

Цепные химические реакции при низких температурах

Д.П.Кирюхин, И.М.Баркалов

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской области, факс (096) 515 – 5420*

Обобщены результаты исследований цепных криохимических реакций полимеризации и сополимеризации, окисления, хлорирования и гидробромирования предельных углеводородов и олефинов в кристаллическом и стеклообразном состояниях. Рассмотрены цепные химические реакции, протекающие при температуре жидкого гелия с измеримой и не зависящей от температуры скоростью, и обсуждены высокоинтенсивные автоволновые режимы низкотемпературных реакций в твердой фазе.

Библиография — 111 ссылок.

Оглавление

I. Введение	245
II. Цепные реакции в кристаллах	246
III. Цепные реакции в стеклах	250
IV. Автоволновые процессы	255
V. Космохимические аспекты низкотемпературных реакций	259
VI. Заключение	259

I. Введение

Цепные химические реакции были обнаружены и стали подробно исследоваться в начале XX века. Термин «цепная реакция» возник в ходе изучения Боденштейном в 1913 г. взаимодействия водорода с хлором. Применение теории цепных реакций оказалось необычайно плодотворным для понимания кинетики и механизма огромного числа процессов, в том числе природных. Цепные процессы, обнаруженные сначала в газовой фазе, в дальнейшем наблюдали в жидкой и твердой фазах. Основополагающий вклад в развитие количественной теории цепных процессов внесли академик Н.Н.Семенов со своими учениками и профессор С.Хиншельвуд (за эти работы Семенов и Хиншельвуд получили Нобелевскую премию по химии в 1956 г.). Были выделены основные типы цепных реакций — неразветвленные, разветвленные и вырожденно-разветвленные, — а также следующие этапы цепного процесса: зарождение, продолжение, разветвление цепи и обрыв цепей. История возникновения и развития учения о цепных реакциях подробно изложена в монографии¹.

Исследования цепных химических реакций в области низких и сверхнизких температур (4,2–77 К) до недавнего времени тормозились традиционной теорией механизма химической реакции. Постулируемая этой теорией необходимость преодоления активационного барьера в каждом эле-

ментарном акте не допускает возможности сколько-нибудь заметного химического превращения вблизи абсолютного нуля температур. Тысячелетний опыт человечества указывал на то, что холод препятствует любым сложным химическим преобразованиям.

Классическая картина элементарного акта химической реакции основана на следующих постулатах: 1) для начала взаимодействия реагентов необходимо преодолеть энергетический барьер активации; 2) энергию для преодоления активационного барьера реагенты получают в результате межмолекулярных взаимодействий; 3) время, необходимое для накопления этой энергии реагентами (характеристическое время элементарного акта), определяется температурой среды. Легко показать, что эти постулаты полностью исключают возможность протекания цепной химической реакции вблизи абсолютного нуля температур. Тем не менее немалая часть веществ во Вселенной существует в условиях космического холода. Трудно предположить, что с момента «большого взрыва» эти вещества разлетались, не претерпевая химической эволюции.

Происходящие в природе химические превращения в твердых телах заметны только в геологическом масштабе времени и протекают не без участия жидкой и газовой фаз, механического разрушения, высоких давлений и температур. Горение твердых топлив, взрывы, процессы спекания всегда рассматривались как реакции, идущие на поверхности раздела между твердым телом и газом или жидкостью. Заметим, что большинство важных промышленных процессов, например синтез аммиака из азота и водорода, термодинамически выгодно проводить при возможно более низких температурах. Переход к низкотемпературному синтезу предпочтителен еще и потому, что в случае сложного химического процесса при понижении температуры из нескольких возможных каналов превращения «выживают» только те реакции, которые имеют наименьшую энергию активации.

В 1930-е годы появились сообщения о полимеризации кристаллических мономеров.^{2–4} Так, было найдено, что прозрачный триоксан в присутствии паров формальдегида поли-

Д.П.Кирюхин. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории криохимии и радиационной химии ИПХФ РАН. Телефон: (096) 522 – 3246, e-mail: kir@icp.ac.ru

И.М.Баркалов. Доктор химических наук, профессор, заведующий той же лабораторией.

Телефон: (096) 522 – 1973, e-mail: barkalov@icp.ac.ru

Область научных интересов авторов: цепные криохимические реакции, радиационная химия, автоволновые процессы.

Дата поступления 18 ноября 2002 г.

меризуется с образованием волокон полиоксиметилена, ориентированных вдоль одной из кристаллографических осей. Авторы работ^{3,4} наблюдали формирование полимеров ацетальдегида (температура плавления 150 К) при его замораживании. Это был шаг к низкотемпературному синтезу. Оказалось, что, несмотря на запреты, цепные реакции могут протекать в твердом теле и при низких температурах.

Концепция о невозможности цепных химических реакций вблизи абсолютного нуля была отклонена после того, как авторы работ^{5–7} при изучении механизма полимеризации твердого формальдегида в диапазоне температур 4–100 К экспериментально установили низкотемпературный предел скорости химической реакции. Впоследствии существование низкотемпературного предела скорости реакции было обнаружено для ряда цепных и нецепных химических процессов.⁸ Оказалось, что некоторые химические реакции способны протекать при температуре жидкого гелия с вполне измеримой скоростью, не зависящей от температуры. Сразу же после открытия низкотемпературного предела скорости реакций было предложено интерпретировать механизм этого явления в рамках концепции молекулярного туннелирования. Позднее эта идея была развита с учетом межмолекулярных колебаний.^{8–12}

Существенное расширение круга исследований цепных криохимических реакций связано с обнаружением автоволновых режимов превращения, вызванных локальным хрупким разрушением предварительно радиолитизованных или фотолитизованных твердых образцов в температурном интервале 4.2–77 К.^{13–15} При локальном хрупком разрушении достаточно протяженного образца химическая реакция начинается на вновь сформированной поверхности. Температурные или плотностные градиенты, возникающие в ходе реакции, создают напряжения, способствующие дальнейшему последовательному разрушению твердого образца. Из-за такой положительной обратной связи автоволна химического превращения распространяется по образцу, т.е. реализуется своеобразная механоэнергетическая цепь.^{13–15} Автоволновой режим наблюдается для большого ряда реакций (хлорирование углеводородов, гидробромирование олефинов, полимеризация) при температурах 4–77 К. Эта концепция позволила нам предложить новые идеи относительно механизмов «холодной» химической эволюции материи во Вселенной.¹⁵

В настоящей работе обобщены экспериментальные данные по исследованию цепных криохимических процессов, которые привели к обнаружению низкотемпературного предела скорости химических реакций, а также автоволновых и автоколебательных режимов низкотемпературного превращения. Рассмотрение общих тенденций развития этой области химии, безусловно, представляется интересным, однако основное внимание в нашем обзоре уделено работам, выполненным в последние годы.

II. Цепные реакции в кристаллах

1. Полимеризация твердого формальдегида

В 1960-х годах исследования твердофазной полимеризации интенсивно развивались. Однако большинство работ имели феноменологический характер, а теоретические заключения и гипотезы были скорее оригинальными, чем экспериментально обоснованными. Сначала высказывалось предположение,¹⁶ что строгая ориентация молекул мономера в кристалле может предопределять регулярность цепей формирующихся макромолекул и, следовательно, «заготовки» реагентов в кристалле будут способствовать реализации необычно быстрых механизмов химического превращения. Уже в 1960 г. Н.Н.Семенов предложил механизм энергетических цепей для процессов полимеризации в твердой фазе.¹⁶ Идея состояла в том, что энергия, выделившаяся в каждом

элементарном акте роста полимерной цепи, не рассеивается, переходя в тепло, а расходуется на преодоление активационного барьера в следующем акте. Одним из вариантов такого коллективного взаимодействия может быть движение экситона по цепи молекул мономера в кристалле. В этом случае рост цепи полимера будет происходить со скоростью распространения экситона.¹⁷

С обширным фактическим материалом, собранным к настоящему времени, читатель может ознакомиться в обзорах^{18–22}. Приведем только главные выводы исследований этого периода. В кристаллической решетке мономера при образовании полимера изменяются средние расстояния между отдельными фрагментами (межмолекулярные расстояния заменяются длинами химических связей). Возможны два крайних случая: 1) структура кристалла мономера определяет структуру возникающего полимера (производные диацетилена, триоксан); 2) полимер образуется как отдельная фаза в протяженных дефектах кристаллической решетки, что ведет к дальнейшему разрушению мономерного кристалла (акриламид). Существует также много промежуточных случаев.

Трудно представить, что в кристалле, где трансляционные перемещения крайне ограничены, гибель растущих макрорадикалов может происходить вследствие рекомбинации или диспропорционирования. Разработанные ранее идеи «полихронной кинетики» оказались применимы и при рассмотрении полимеризации в кристалле.^{23,24} В ходе роста полимерной цепи в твердом теле доступ мономера к активному центру становится все более затрудненным и наблюдается кинетическая остановка процесса, названная «застыванием» полимерной цепи (обратный процесс называется «оживанием» цепи).

Основные результаты исследования радиационной полимеризации твердого формальдегида при 5–150 К приведены в работе²⁵. Изучена зависимость скорости полимеризации формальдегида (температура плавления 155 К) и радиационно-химического выхода полимера ($G(-M)$) от температуры в интервале 4.2–140 К. Найдено, что при понижении температуры эта зависимость уменьшается и в диапазоне 5–20 К практически отсутствует (рис. 1). Так, даже при 5–20 К полимеризация протекает с высоким радиационно-химическим выходом $G(-M) = 1000$, характерным для цепных процессов.[†] Это первое экспериментальное доказательство существования длинных полимерных цепей, образовавшихся в результате превращения вблизи абсолютного нуля температур (~ 1000 мономерных звеньев при 4.2 К). Была исследована нестационарная кинетика процесса и определены элементарные константы скорости реакции полимеризации формальдегида. В температурном интервале 80–140 К время удлинения цепи на одно звено при понижении температуры возрастает по закону Аррениуса с энергией активации ~ 10 кДж·моль⁻¹, а при дальнейшем охлаждении перестает зависеть от температуры, т.е. наблюдается низкотемпературный предел скорости цепной химической реакции.⁷ Полимеризация формальдегида — это типичная химическая реакция: ряд плоских треугольных молекул мономера преобразуется в длинную цепь $-CH_2-O-CH_2-O-$; очевидно, что образование химических связей в формирующихся макромолекулах должно существенно увеличивать плотность вещества.

При исследовании низкотемпературной твердофазной полимеризации формальдегида использовалось также фотоиницирование. Сообщалось^{26,27} об образовании в результате фотовозбуждения при температурах выше 20 К полимерной фазы в кристаллическом и аморфном формаль-

[†] Значение радиационно-химического выхода активных центров (g), инициирующих полимеризацию, обычно равно 1 (на 100 эВ поглощенной энергии); в этом случае $G(-M)$ равен кинетической длине (ν) полимерных цепей: $\nu = G(-M)/g = 1000$.

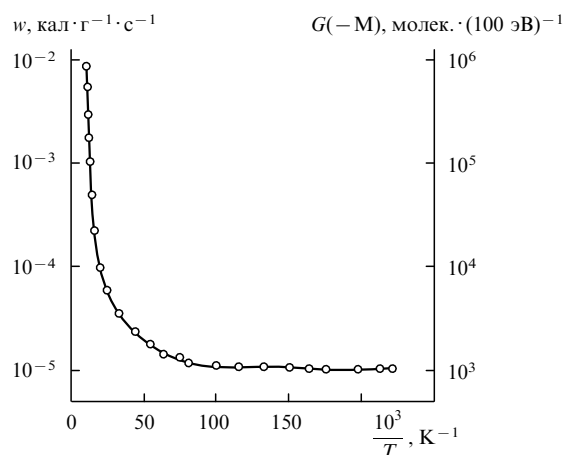


Рис. 1. Температурная зависимость скорости (w) и радиационно-химического выхода ($G(-M)$) полимеризации формальдегида в поле γ -излучения.²⁵

дегиде, содержащем добавку β -нафтола. Изучены низкотемпературные превращения в аморфных смесях формальдегида с хлором.^{28–30} Фотолиз хлора в этих смесях проводили эксимерным лазером ($\lambda = 308$ нм) или светом дуговой ртутной лампы ($\lambda = 365$ нм). В температурном интервале 10–77 К наблюдалось образование олигомеров с длиной цепи 5–7 мономерных звеньев. При температурах выше 90 К длина цепи возрастала вдвое. Эти величины намного меньше, чем у полимера, образующегося при радиоллизе кристаллического формальдегида (содержащего 10^3 – 10^6 мономерных звеньев), что является, по-видимому, следствием молекулярного беспорядка в аморфном веществе.

Ближайший гомолог формальдегида — ацетальдегид — и простейший диальдегид — глиоксаль — в кристаллическом состоянии полимеризуются с гораздо более низкими скоростями, и при $T < 77$ К образование длинных полимерных цепей из этих мономеров уже не наблюдается.^{25,31} Дальнейшие поиски цепных криохимических реакций были связаны с двухкомпонентными поликристаллическими системами.^{32–37}

2. Твердофазное гидробромирование и хлорирование этилена

Фотохимическое гидробромирование олефинов при температуре выше 77 К подробно описано в работах^{32,33}. Детальное исследование кинетики и механизма радиационного гидробромирования этилена в температурном интервале 4.2–90 К привело к обнаружению длинных кинетических цепей превращения в области низких температур ($\nu \approx 300$ звеньев цепи при 20 К).^{34,35} Этот процесс является еще одним примером низкотемпературного предела скорости цепной химической реакции. Проведено сопоставление элементарных актов развития цепей гидробромирования и дейтеробромирования в системах C_2H_4-HBr , C_2H_4-DBr , C_2D_4-HBr и C_2D_4-DBr . Это позволило уточнить механизм роста цепей в реакции гидробромирования этилена при сверхнизких температурах. Оказалось, что стадией, лимитирующей скорость низкотемпературного роста цепей, является сближение тяжелых частиц (с учетом межмолекулярных колебаний), а не туннельный перенос атома водорода.

Описан метод получения реакционноспособных криокристаллов, и на примере фотохлорирования этилена изучен безактивационный рост цепей длиной ~ 300 звеньев в области 17–45 К.³⁶ Роль пространственной упаковки реагентов в твердофазных цепных химических реакциях при сверхнизких температурах в подобных процессах рассмотрена в работе³⁷. Обсуждены три предельных случая: 1) рост одномерных

цепей вдоль выделенного направления в смешанном кристалле с чередующимся расположением реагентов; 2) рост цепей в случайной бинарной смеси реагентов; 3) рост цепей с дальней миграцией «горячих» атомов. В первом случае, когда образующиеся в ходе реакции продукты последовательно замещают реагенты в узлах решетки, не вызывая значительных смещений соседних молекул, обеспечивается рост цепей длиной ~ 300 звеньев. Во втором случае средняя длина цепи определяется числом молекул в первой координационной сфере, доступных для каждой активной частицы. Рост цепей заканчивается стабилизацией радикалов, средняя длина цепей составляет 3–7 звеньев. При росте цепей с участием «горячих» атомов последние способны совершать дальнюю миграцию из клетки и тем самым увеличивать эффективное число узлов, разделяющих последовательные звенья цепи.

Итак, на примере радиационно-иницированных реакций полимеризации формальдегида и гидробромирования этилена, а также фотохлорирования этилена в кристаллическом состоянии показана возможность протекания цепных процессов вблизи абсолютного нуля температур. Эти эксперименты стимулировали теоретические работы по развитию представлений об элементарном акте химической реакции в твердом теле.^{8, 12, 36–41}

3. Низкотемпературное окисление

В развитии учения о цепных реакциях заметную роль сыграли исследования газофазного и жидкофазного окисления различных веществ.¹ В частности, была экспериментально показана принципиальная возможность радиационного окисления диоксида серы молекулярным кислородом в условиях низких температур (при 77 К и в режиме пострадационного эффекта — при нагревании предварительно облученной системы).⁴² Радиационное окисление SO_2 представляет интерес в связи с очисткой газообразных промышленных выбросов и возможностью получения серной кислоты. Поэтому важна оценка эффективности нетрадиционного экологически чистого способа синтеза SO_3 при низких температурах, когда можно осуществить вымораживание нежелательных примесей. Исследования низкотемпературного окисления диоксида серы показали, что основной процесс протекает по цепному механизму в ходе γ -облучения при 77 К, при этом начальный радиационно-химический выход равен 30. Оптимальное исходное мольное отношение $SO_2 : O_2$, при котором достигается максимальная конверсия диоксида серы, составляет 1:4. В режиме пострадационного эффекта глубина превращения не превышает 1%.

4. Низкотемпературные радиационно-иницированные превращения циановодорода и бромистого циана

Циановодород (синильная кислота) — достаточно распространенное в космическом пространстве соединение: молекулы HCN обнаружены в кометах, протопланетных образованиях, в гигантских облаках межзвездной пыли и других галактических структурах. В принципе молекулу HCN можно рассматривать как основу предбиологической химической эволюции, поскольку синильная кислота является предшественницей пуринов, пиримидинов и аминокислот.^{43–47} Авторы работы⁴⁸ предложили использовать длину цепи цианополиеновых макромолекул, возникающих при полимеризации HCN, как своеобразные часы для определения возраста межзвездных облаков. Активно развиваются и другие астрофизические направления химических преобразований циановодорода.^{49,50}

Представлялось интересным исследовать химическое поведение этой простой молекулы в условиях, приближенных к космическим (низкие температуры и радиация), и ее роль в «холодной» химической эволюции Вселенной. Ниже приве-

дены результаты экспериментов, выполненных авторами работ^{51–54}.

При охлаждении (до 77 К) жидкий HCN переходит в кристаллическое состояние. При разогреве охлажденного до 77 К циановодорода наблюдается фазовый переход типа «кристалл–кристалл» (248 К) и затем плавление (260 К). Теплота плавления HCN составляет 8.4 ± 0.4 кДж·моль^{–1}.

В результате радиолиза (дозы 1–800 кГр) твердого HCN при 77 К в его кристалле стабилизируются активные центры радикальной и ион-радикальной природы.⁵⁴ В ходе последующего разогрева системы в твердой фазе происходит образование коричневого полимера $-(HC=N)-$, содержащего сопряженные двойные связи, и кристаллов тетрамера — 1,2-диаминомалеинодинитрила. При низких температурах HCN в кристаллическом состоянии полимеризуется с невысокими скоростями, и цепная реакция полимеризации при 77 К в поле γ -излучения не наблюдается. Полимер образуется в температурной области вблизи точки плавления мономера.

Спектр ЭПР полимера представляет собой синглет, характерный для полисопряженных систем. В рамках предложенной радикальной схемы превращения⁵⁴ коричневый цвет полимера можно объяснить образованием цепи сопряжения $-HC=N-HC=N-$. Появление игольчатых кристаллов 1,2-диаминомалеинодинитрила (тетрамера синильной кислоты) может быть связано⁵³ с возникновением промежуточного бирадикала — аминотиокарбена, димеризация которого и приводит к тетрамеру. Факт получения 1,2-диаминомалеинодинитрила в условиях, приближенных к космическим (низкие температуры и радиация), представляется нам весьма важным, так как это соединение может играть ключевую роль в предбиологическом органическом синтезе, поскольку его гидролиз напрямую приводит к образованию аминокислоты.

В кристаллическом бромистом циане отсутствуют водородные связи $N \cdots H$, типичные для кристалла HCN. Представлялось интересным сопоставить способность этого соединения и циановодорода к криополимеризации. Полимеризация BrCN, радиолизованного при 77 К, протекает при размораживании в температурном интервале 220–230 К и в области температуры плавления мономера (324 К).⁵⁵ Определены теплоты плавления (11.6 кДж·моль^{–1}) и полимеризации BrCN (86.0 ± 2.0 кДж·моль^{–1}). Зависимость выхода полимера от дозы предварительного облучения для бромистого циана имеет необычный экстремальный вид. В диапазоне доз 0–900 кГр выход полимера монотонно возрастает и при 900 кГр достигает максимального значения $\sim 9\%$. Дальнейший рост дозы облучения приводит к снижению выхода до $\sim 4\%$ при 1200 кГр, после чего он остается практически постоянным вплоть до дозы 2000 кГр. Предполагается,⁵⁵ что подавление процесса полимеризации бромистого циана при больших дозах предварительного облучения связано с прогрессирующим разрушением структуры матрицы. Такие радиационные разрушения могут способствовать достаточно резкому увеличению молекулярной подвижности в области температуры плавления мономера. Вследствие этого может возрасти скорость обрыва полимерных цепей, что приведет к вырождению цепного процесса и, соответственно, к уменьшению выхода полимера. Таким образом, отсутствие в кристалле бромистого циана межмолекулярных цепей с сильными водородными связями $N \cdots H$ определяет различие в динамике криополимеризации BrCN и HCN, а кроме того, обуславливает пониженную радиационную стойкость BrCN.

5. Криополимеризация кетена

В ходе исследований механизма цепных криохимических реакций была изучена радиационная полимеризация карбонилсодержащих соединений (формальдегида, ацетальдегида, глиоксаля и др.).²⁵ Для выяснения особенностей низкотемпе-

ратурной полимеризации таких соединений значительный интерес представляет кетен $H_2C=C=O$. Поскольку молекула кетена содержит кумулированные гетероцепные двойные связи, процесс его линейной полимеризации может идти по трем различным направлениям: образование поликетона, полиацетата или сложного полиэфира.

Поликетоны получаются в присутствии катионных катализаторов (например, $AlBr_3$) при $-60^\circ C$,⁵⁶ а полиэфиры и полиацетаты — при использовании анионных катализаторов ($AlEt_3$).⁵⁷ Радикальные инициаторы не вызывают полимеризацию кетена.

Наряду с растворимыми линейными макромолекулами в ходе полимеризации могут образоваться сшитые нерастворимые структуры, поскольку молекула кетена содержит две двойные связи.

При охлаждении (до 77 К) кетен полностью переходит в кристаллическое состояние. В ходе нагревания такого образца на калориметрической кривой регистрируется только эндотермический пик плавления кристаллического кетена при 140 К (рис. 2, кривая 1). Теплота плавления кетена, определенная из калориметрических измерений,²⁵ составляет 4.0 ± 0.2 кДж·моль^{–1}.

При нагревании предварительно γ -облученного при 77 К кристаллического кетена полимеризация мономера в твердой фазе начинается вблизи температуры плавления и протекает также в области плавления. Увеличение дозы предварительного облучения приводит к снижению регистрируемой температуры начала полимеризации. Так, при дозе 300 кГр температура начала реакции примерно на 30 К ниже температуры плавления мономера (рис. 2, кривая 2). Выход полимера возрастает с увеличением дозы предварительного облучения и при дозе 350 кГр достигает 17%.

Тепловой эффект полимеризации кетена при таком режиме проведения реакции, определенный из сравнения гравиметрического выхода полимера и данных калориметрических измерений, составляет 18.1 ± 1.8 кДж·моль^{–1}. Образующийся полимер окрашен в желтый цвет и при нагревании до комнатной температуры постепенно приобретает темно-оранжевую окраску; он частично растворим в метилэтилкетене. Соотношение растворимой и нерастворимой фракций полимера зависит от времени выдерживания образца при комнатной температуре. Например, растворимость полимера, полученного после предварительного γ -облучения мономера дозой 350 кГр, составляет 85%. Если запаянную ампулу, содержащую этот полимер и непрореагировавший мономер, выдержать 20–30 мин при $\sim 20^\circ C$, то доля растворимого полимера уменьшится до 60%. Следовательно, в результате постполимеризации кетена образуется частично сшитый полимер, причем при комнатной температуре в присутствии мономера происходит дальнейшее структурирование этого полимера и доля нерастворимой сшитой

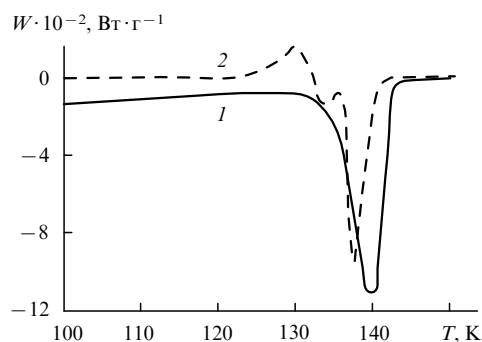


Рис. 2. Калориметрические кривые размораживания кетена.²⁵ 1 — необлученный образец; 2 — образец, подвергнутый γ -облучению дозой 300 кГр (здесь и на рис. 4, 5 W — скорость тепловыделения).

части в нем возрастает. Это свидетельствует о наличии в полимере неизрасходованных двойных связей, участвующих в сшивании макромолекул.

Анализ ИК-спектров выделенного полимера (соотношение интенсивностей полос поглощения, отвечающих связям $C=C$ и $C=O$, в области 1600 и 1720 см^{-1} соответственно) указывает на то, что полимеризация кетена протекает в основном с разрывом связей $C=O$.

Подтверждением преимущественного разрыва связей $C=O$ при пострadiaционной полимеризации кетена является и измеренный тепловой эффект реакции, составляющий $18\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Эта величина близка к тепловому эффекту полимеризации,⁵⁸ протекающей с разрывом двойных связей $C=O$ (экспериментально определенная теплота полимеризации ацетальдегида равна $10.5\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, глиоксали — $21.0\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ (см.²⁵)). Тепловые эффекты полимеризации, протекающей с разрывом связей $C=C$, намного выше и составляют примерно $50\text{--}80\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Сшивание полимера в ходе его выдерживания при комнатной температуре осуществляется, по-видимому, по связям $C=O$, поскольку при этом интенсивность полос валентных колебаний указанных связей в ИК-спектре уменьшается.

Таким образом, низкотемпературная пострadiaционная полимеризация кристаллического кетена протекает в основном с разрывом связей $C=O$ и образованием сложного полиэфира. Наличие неизрасходованных связей $C=O$ приводит к сшиванию полимера.

6. Субоксид углерода

Необычным оказался процесс низкотемпературной полимеризации субоксида углерода (диоксида триуглерода) C_3O_2 (температура плавления 160 К).^{59,60} Калориметрические измерения показали, что в твердой фазе в температурном интервале $77\text{--}160\text{ К}$ не удается зафиксировать протекание радиационной полимеризации C_3O_2 с измеримыми выходами. Полимеризацию не наблюдали и в ходе радиолиза жидкого субоксида углерода. Однако обнаружено, что при нагревании образцов C_3O_2 , предварительно подвергнутых γ -облучению при 77 К , протекает эффективная постполимеризация. На калориметрической кривой размораживания радиолизованного образца тепловыделение, обусловленное полимеризацией C_3O_2 , наблюдается начиная с температуры плавления мономера. В температурном интервале $180\text{--}260\text{ К}$ полимеризация протекает с очень малой скоростью, при дальнейшем нагревании ее скорость резко возрастает, достигает максимума, а затем падает из-за выработки мономера. Видимо, в ходе радиолиза кристаллического субоксида углерода при 77 К и последующего нагревания образуются олигомерные активные центры (содержащие $3\text{--}5$ мономерных звеньев), вероятность гибели которых невелика не только в твердой, но и в жидкой фазе. Именно эти центры и ответственны за эффективное протекание жидкофазной пострadiaционной полимеризации C_3O_2 . Получены данные, свидетельствующие о катионном механизме роста цепи в этой реакции.^{25,60}

Другой интересной особенностью постполимеризации субоксида углерода является автоускорение процесса при постоянной температуре. Было проведено калориметрическое исследование постполимеризации C_3O_2 при 297 К (рис. 3).⁵⁹ При этой температуре скорость процесса сначала возрастает со временем, т.е. наблюдается автоускорение реакции, а затем падает до нуля из-за выработки мономера. Это явление необычно хотя бы потому, что число активных центров, «заготовленных» при предварительном облучении, может только уменьшаться. По-видимому, наиболее вероятной причиной автоускорения может быть разветвление цепной реакции в элементарном акте присоединения мономера. Не конкретизируя механизм разветвления, отметим, что специфика электронной структуры молекулы C_3O_2 позволяет

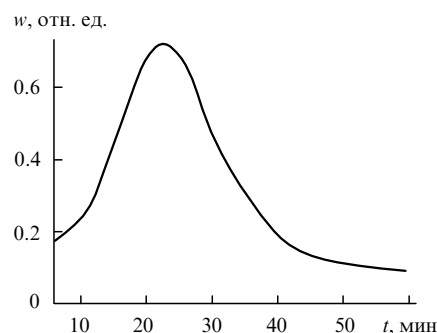


Рис. 3. Изменение во времени скорости (w) постполимеризации C_3O_2 при 297 К ; доза предварительного облучения — 10 кГр .⁵⁹

говорить как о физическом, так и об энергетическом разветвлении. Так или иначе, вопрос о механизме автоускорения пока остается открытым.

7. Криосополимеризация диенов и α -олефинов с диоксидом серы

Ряд диенов, например бутадиен, изопрен, 2,3-диметилбутадиен, эффективно сополимеризуются с диоксидом серы, образуя сополимеры состава $1:1$ (см.⁶¹). В таких двухкомпонентных системах возможны два основных механизма формирования чередующихся сополимеров. Первый основан на предположении о последовательном присоединении двух мономеров. Чередование мономерных звеньев обусловлено существенно более высокими значениями констант скоростей перекрестного роста цепей по сравнению с константами присоединения для каждого из мономеров. Вторым механизмом предполагается образование сополимера в результате присоединения друг к другу бинарных комплексов с переносом заряда, которые возникают при смешении мономеров. Результаты исследования чередующейся сополимеризации для большого круга подобных систем изложены в работе⁶².

Отличительной чертой процесса чередующейся сополимеризации является образование сополимеров состава $1:1$ независимо от состава исходной смеси мономеров. Однако проведение реакции при низких температурах имеет специфические особенности, которые не всегда укладываются в рамки обычных представлений о жидкофазных процессах. Действительно, химические твердофазные превращения и особенно реакции сополимеризации существенно зависят от сложного фазового состояния твердой смеси реагентов, а порой и направляются им.²² Радиолиз твердых органических смесей при 77 К , как правило, приводит лишь к накоплению стабилизированных активных центров, которые в ходе последующего разогрева системы в отсутствие облучения выбрасываются из ловушек и инициируют цепное химическое превращение. При плавлении системы обычно все растущие активные центры погибают и полимеризационные процессы прекращаются. Таким образом, в интервале от 77 К до области температуры плавления многокомпонентной системы протекают и фазовые превращения, и цепная сополимеризация.²¹

Экспериментальные результаты, полученные в работе⁶³, свидетельствуют о том, что фазовое состояние системы изопрен– SO_2 влияет как на состав сополимера, так и на динамику процесса пострadiaционной сополимеризации. При достаточно быстром охлаждении жидкого раствора этих мономеров до 77 К система стеклется, но она может быть получена и в поликристаллическом состоянии (в результате «отжига»). Образующаяся в системе эвтектическая смесь не является эквимольной. Если проводить сополимеризацию изопрена с SO_2 в режиме пострadiaционного эффекта при столь низких температурах, то при избытке

одного из мономеров молекулы изопрена и SO_2 будут входить в цепь не строго по очереди, а с нарушением чередования звеньев в сополимере, о чем свидетельствуют результаты элементного анализа и измеренные теплоты полимеризации.

Проведено сопоставление процессов пострадиационной сополимеризации ряда диенов и олефинов (этилен, бут-1-ен, циклопентен, гекс-1-ен, окт-1-ен и др.) с диоксидом серы, протекающей как при разогреве облученных при 77 К образцов, так и спонтанно, при взаимном растворении веществ.⁶⁴ Сделан вывод, что возможность образования донорно-акцепторных комплексов SO_2 с мономером не является достаточным условием, — необходимо, чтобы структура и состав возникающего комплекса благоприятствовали последующей полимеризации. Наглядным примером здесь служит сопоставление двухкомпонентных систем циклопентен– SO_2 и циклогексен– SO_2 . Спонтанная полимеризация наблюдается лишь при смешении циклопентена с SO_2 , в случае циклогексена ни спонтанной, ни радиационной полимеризации не зафиксировано.

8. Закаленные фазы высокого давления

Радиационная полимеризация кристаллического акриламида начинается в областях протяженных дефектов и протекает на границе раздела между аморфным полимером и кристаллическим мономером. Для эвтектической смеси акриламид–вода обнаружено сильнейшее подавление цепной реакции полимеризации в закаленной фазе высокого давления при разогреве радиолитованных при 77 К образцов.⁶⁵ Наиболее вероятной причиной такого подавления процесса может быть малый размер эвтектических кристаллов акриламида, контакты между которыми нарушаются в результате перехода метастабильной фазы льда в равновесную, что сопровождается резким увеличением объема образца и его сильным диспергированием. Действительно, если исследуемый образец представляет собой микрокристаллы мономера, практически не контактирующие друг с другом (что сильно затрудняет передачу растущей цепи полимера от одного кристалла к другому), и линейный размер таких кристаллов не превышает 100 молекул (длина полимерных цепей составляет ~ 100 звеньев), то в подобном образце процесс полимеризации будет сильно подавлен по сравнению с монолитным (при одной и той же концентрации активных центров). Оценка размера таких кристаллов дает величину ~ 0.1 мкм.

III. Цепные реакции в стеклах

Аморфные тела характеризуются только ближним порядком, при котором скоррелировано взаимное расположение лишь нескольких молекул. Из-за отсутствия дальнего порядка аморфные тела изотропны — их макроскопические свойства не зависят от направления. При температурах выше температуры плавления вещество находится в термодинамически равновесном жидком состоянии, а при охлаждении ниже температуры плавления переходит в другое равновесное состояние — кристалл. Однако при достаточно быстром охлаждении может быть достигнуто состояние неравновесной переохлажденной жидкости, которая при дальнейшем охлаждении ниже температуры стеклования (T_g) переходит в также неравновесное твердое аморфное состояние, часто называемое стеклом. В действительности переход из переохлажденного жидкого в стеклообразное состояние происходит обычно в узком температурном интервале. Температура стеклования не является термодинамической характеристикой вещества и, в зависимости от условий приготовления образца и используемой методики измерения, может варьироваться в достаточно широком интервале. В стеклах частицы способны лишь к колебательным и мелкомасштабным вращательным движениям. Трансляционная подвиж-

ность, характерная для жидкости, практически полностью утрачивается.

Для дальнейшего обсуждения весьма важен тот факт, что переход из состояния переохлажденной жидкости в стеклообразное состояние или обратный переход (он называется расстекловыванием) сопровождается резким изменением свойств вещества: вязкости, модуля упругости, температурного коэффициента расширения и т.д. Наиболее впечатляющим, конечно, является гигантский скачок вязкости (на $10-12$ порядков) в узкой температурной области стеклования.⁶⁶ С химической точки зрения это означает, что молекулярная подвижность, определяющая динамику химического превращения, в этой области резко изменяется. Характер химического процесса при прохождении области размягчения стекла должен весьма существенно меняться из-за резкого изменения подвижности реагентов (причем подвижность молекул скачкообразно меняется при повышении или понижении температуры всего на несколько градусов).

В результате радиолитованных стеклообразных матриц образуются активные частицы радикальной и ионной природы, которые стабилизируются в более или менее глубоких ловушках и могут весьма долго сохранять свою активность. Отсутствие молекулярной подвижности в стекле препятствует взаимной рекомбинации таких стабилизированных радикалов. При разогреве матрицы и переходе стекла в состояние переохлажденной жидкости (расстекловывание) трансляционная подвижность резко возрастает и, как следствие, происходит рекомбинация накопленных радикалов. В системах, в которых высвобождающиеся при расстекловывании радикалы способны инициировать цепную реакцию, реализуются (как будет показано ниже) эффективные цепные химические процессы.

Реакции полимеризации (радикальные, ионные, сополимеризация, прививочная полимеризация), весьма активно протекающие при расстекловывании радиолитованных при 77 К стеклообразных матриц, подробно рассмотрены в обзоре⁶⁶.

1. Хлорирование при расстекловывании матрицы

Особенности низкотемпературного радиационного хлорирования в застеклованных матрицах исследованы на примере системы бутилхлорид–молекулярный хлор ($T_g = 100$ К). Реакция изучена непосредственно в поле γ -излучения и в режиме пострадиационного эффекта при нагревании предварительно облученных образцов.^{67, 68}

Реакция радиационного хлорирования бутилхлорида как в стеклообразном, так и в переохлажденном жидком состоянии вблизи области расстекловывания (98–107 К) характеризуется большим временем жизни (τ) активных центров (~ 1500 с). При повышении температуры скорость роста цепи в переохлажденной жидкости достигает максимума при 114 К, а когда система переходит в термодинамически стабильную жидкость и вязкость среды уменьшается, возрастает вероятность обрыва цепи ($\tau < 100$ с). Это приводит к снижению общей скорости процесса в температурном интервале 115–150 К.

При нагревании в калориметре стеклообразных растворов хлора в бутилхлориде, предварительно подвергнутых γ -облучению при 77 К, наблюдается выделение тепла, связанное с протеканием реакции хлорирования. С ростом дозы предварительного облучения выделение тепла, обусловленное хлорированием, регистрируется при все более низких температурах. После облучения дозой 100 кГр реакция начинается уже при 80 К.

В ходе облучения системы при 77 К в спектрах ЭПР регистрируются парамагнитные центры двух типов: алкильные радикалы ($\text{R}\dot{\text{A}}$) и частицы Cl_2^- . Наиболее вероятным механизмом образования радикала $\text{R}\dot{\text{A}}$ является диссоциативный захват медленного электрона:



Образование частиц Cl_2^- связано, по-видимому, с прямым присоединением электрона:



Цепное хлорирование в диапазоне температур 90–110 К протекает по классическому механизму:



Поведение частиц Cl_2^- , образующихся в результате радиолиза, весьма своеобразно: их наличие приводит к перехвату атомов хлора из цепи при температурах 80–100 К по реакции



Соответственно, при этом снижается эффективность низкотемпературного радиационного хлорирования. В этом состоит отличие радиационного хлорирования от фотохимического. Действительно, при фотолизе частицы Cl_2^- не образуются, и при равных концентрациях активных алкильных центров $\text{R}_A^\bullet$ процесс в фотолизированных образцах протекает более интенсивно.

Измерения скорости процесса непосредственно в ходе γ -облучения и в режиме постэффекта при нагревании предварительно облученных образцов дали следующее значение константы скорости лимитирующей стадии роста цепи (реакции (4)) для температурного интервала 98–114 К:^{67,68}

$$k_4 = 10^{12} \exp\left(-\frac{25000}{RT}\right) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}.$$

Таким образом, цепная реакция хлорирования хлорпарафинов и в стеклообразном, и в переохлажденном жидком состоянии вблизи области расстекловывания характеризуется большим временем жизни активных центров. При повышении температуры скорость роста цепи в переохлажденной жидкости достигает максимума, а когда система переходит в термодинамически стабильное жидкое состояние и вязкость среды уменьшается, возрастает вероятность обрыва цепи. Следовательно, так же как и в случае полимеризационных процессов,⁶⁶ подавление реакций обрыва цепей при одновременном обеспечении их эффективного роста — режим, который автоматически реализуется вблизи области расстекловывания системы, — позволяет существенно повысить общую скорость реакции.

2. Гидробромирование олефинов

Реакция твердофазного гидробромирования этилена протекает в эквимольном кристаллическом комплексе. В работе⁶⁹ на примере аллилхлорида изучено низкотемпературное радиационное гидробромирование олефинов в стеклообразном состоянии.

Система аллилхлорид–НВг при всех исследованных отношениях реагентов (1:1, 10:1 и 60:1) при охлаждении до 77 К переходит в стеклообразное состояние ($T_g = 88$ К). Спонтанная реакция гидробромирования протекает в этой системе лишь в жидком состоянии в области температур 182–220 К, причем при отношении аллилхлорид:НВг, равном 1:1, конверсия в указанном интервале температур составляет 50%. Глубину превращения определяли калориметрически. Полная конверсия НВг при термоактивированном гидробромировании происходит лишь при избытке аллилхлорида. Так, в системе аллилхлорид–НВг состава 10:1 наблюдается уже полная конверсия бромистого водорода. Тепловой эффект реакции (ΔH), определенный в серии экспериментов, составляет 71.4 ± 2.0 кДж·моль⁻¹. Эта величина хорошо согласуется с тепловым эффектом реакции

гидробромирования этилена и величиной ΔH , рассчитанной в работе³⁴.

Гидробромирование в системе аллилхлорид–НВг может привести к образованию либо 1-хлор-2-бромпропана (присоединение по правилу Марковникова), либо 1-хлор-3-бромпропана (присоединение против правила Марковникова). Различие в тепловых эффектах этих двух каналов реакции обусловлено разной прочностью связей С–Н в метильной и метиленовой группах. Действительно, прочность связи С–Вг в 1-бромпропане и 2-бромпропане одинакова,⁶⁹ а энергия связи С–Н в пропане при атомах углерода в положениях 1 и 2 составляет 412 и 395 кДж·моль⁻¹ соответственно.

Таким образом, тепловой эффект реакции присоединения брома по правилу Марковникова на 17 кДж·моль⁻¹ больше, чем в случае присоединения против правила Марковникова. Следовательно, измеренный экспериментально тепловой эффект спонтанного гидробромирования аллилхлорида (совпадающий с тепловым эффектом гидробромирования этилена) соответствует присоединению НВг по правилу Марковникова с образованием 1-хлор-2-бромпропана.

В ходе радиолиза γ -лучами ⁶⁰Со системы аллилхлорид–НВг при 77 К в твердой матрице стабилизируются активные центры, которые при размораживании образца инициируют эффективную цепную реакцию гидробромирования. Эта реакция происходит при резком увеличении молекулярной подвижности в области расстекловывания системы в температурном интервале 87–95 К. Глубина превращения зависит от дозы предварительного облучения; так, при увеличении дозы от 1.5 до 20 кГр глубина возрастает с 12 до 25%. При уменьшении концентрации НВг в исходной смеси глубина превращения НВг увеличивается. В системах аллилхлорид–НВг состава 20:1 и 60:1, предварительно подвергнутых γ -облучению дозой 10 кГр, наблюдается уже полная конверсия НВг. Естественно, что при нагревании таких образцов до 200 К никакой спонтанной реакции присоединения не происходит. Тепловой эффект ΔH пострадиационной реакции, определенный в серии экспериментов,⁶⁹ составил 55.4 ± 2.0 кДж·моль⁻¹. Следовательно, пострадиационное присоединение НВг к аллилхлориду приводит к образованию 1-хлор-3-бромпропана (против правила Марковникова), при этом тепловой эффект реакции совпадает с рассчитанной величиной ΔH .⁶⁹

3. Гидробромирование аллена

Цепные реакции присоединения при низких температурах исследованы также для первого представителя углеводородов, содержащих кумулированные двойные углерод-углеродные связи, — аллена ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$).⁷⁰

После перемешивания эквимольной смеси аллен–НВг при температуре ≤ 190 К и замораживания до 77 К система переходит в стеклообразное состояние ($T_g \approx 80$ К). В отличие от эквимольной смеси, образцы с исходными мольными отношениями аллен:НВг, равными 1:5, 1:2 и 5:1, после перемешивания и охлаждения до 77 К переходят в кристаллическое состояние. При этом в случае мольного отношения аллен:НВг = 1:2 образуется эвтектическая смесь и на калориметрической кривой размораживания регистрируется только плавление эвтектики в области ~ 120 К. Для других реакционных смесей, в которых один из компонентов находится в большом избытке, наблюдается также плавление избыточного компонента. При дальнейшем разогреве образцов протекает спонтанная реакция гидробромирования; на калориметрических кривых фиксируется экзотермическая реакция при температуре ≥ 170 К, причем с увеличением содержания НВг в смеси скорость процесса гидробромирования возрастает. Максимальное значение скорости реакции для смесей с мольными отношениями аллен:НВг = 1:2 и 1:5 наблюдается при 260 и 230 К соответственно.

Реакция спонтанного гидробромирования аллена в указанной области температур протекает по правилу Марковникова. Во всех исследованных системах основным ее продуктом независимо от исходного соотношения реагентов является 2-бромпропен ($\text{MeC}(\text{Br})=\text{CH}_2$). Анализ ИК-спектров поглощения продуктов реакции позволяет сделать два вывода. Во-первых, в результате спонтанного гидробромирования аллена происходит разрыв только одной двойной связи $\text{C}=\text{C}$, так как в ИК-спектре продукта реакции наблюдаются полосы поглощения в области 1650 см^{-1} , отвечающие валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{C}$. Во-вторых, в ИК-спектрах поглощения 2-бромпропена, в отличие от спектра аллилбромида, присутствуют полосы, обусловленные наличием метильной группы: в области 800 см^{-1} (колебания скелета $\text{C}-\text{Me}$) и $\sim 1380\text{ см}^{-1}$ (деформационные симметричные колебания связи $\text{C}-\text{H}$ метильной группы).

Выход продукта реакции спонтанного гидробромирования аллена в зависимости от исходного мольного отношения реагентов (реакция протекает в темноте, скорость нагревания равна $\sim 1\text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$) составляет $\sim 25\%$ (аллен : $\text{HBr} = 1:1$) или $\sim 60\%$ (аллен : $\text{HBr} = 1:2$ и $1:5$). Теплота реакции, измеренная в серии экспериментов,⁷⁰ составила $70.0 \pm 0.7\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Следует отметить, что вывод о разрыве только одной связи $\text{C}=\text{C}$ в молекуле аллена при спонтанном гидробромировании в указанных условиях реакции подтверждается экспериментально. Изучение взаимодействия аллилбромида (3-бромпропена) и 2-бромпропена с HBr показало, что в интервале температур $77\text{--}290\text{ К}$ спонтанного гидробромирования этих соединений не происходит.⁷⁰

Исследование радиационно-инициированного гидробромирования аллена проводили для тех же систем (с мольными отношениями аллен : $\text{HBr} = 1:1, 1:2$ и $5:1$), которые использовались для изучения спонтанной реакции. В ходе нагревания эквимольной смеси аллен– HBr , предварительно подвергнутой γ -облучению дозой 2 кГр при 77 К , интенсивное выделение тепла, связанное с протеканием гидробромирования, наблюдалось в температурной области расстекловывания системы ($82\text{--}90\text{ К}$).

При нагревании γ -облученной при 77 К системы аллен– HBr с мольным соотношением реагентов, равным $1:2$, гидробромирование регистрируется в области температур $85\text{--}95$ и $105\text{--}110\text{ К}$. Дальнейшее нагревание приводит к плавлению непрореагировавшей эвтектической смеси.

При первоначальном избытке аллена в системе (мольное отношение аллен : $\text{HBr} = 5:1$) пострadiационное гидробромирование наблюдается в температурном интервале $90\text{--}115\text{ К}$. При дальнейшем нагревании образца происходит плавление избыточного аллена. Отметим, что теплота плавления избыточного аллена как в необлученной, так и в радиолитизованной системах остается постоянной. Следовательно, в реакцию гидробромирования вовлекается только то количество аллена, которое соответствует его содержанию в эвтектической смеси.

Таким образом, пострadiационная реакция гидробромирования аллена, в отличие от спонтанной, протекает при существенно более низких температурах ($80\text{--}120\text{ К}$). Анализ продуктов реакции гидробромирования в системах аллен– HBr (при исходных мольных соотношениях реагентов, равных $1:1, 1:2$ и $5:1$) позволяет сделать вывод, что на первой стадии разрывается одна связь $\text{C}=\text{C}$ аллена, а затем происходит дальнейшее гидробромирование с разрывом второй связи $\text{C}=\text{C}$. Пострадиационная реакция гидробромирования аллена при низких температурах протекает против правила Марковникова, при этом образуются аллилбромид и продукт более глубокого гидробромирования аллена — 1,3-дибромпропан. ИК-спектр поглощения продуктов реакции представляет собой суперпозицию двух спектров — аллилбромида и 1,3-дибромпропана.

Поскольку температуры кипения аллилбромида и 1,3-дибромпропана существенно различаются (344 и 439 К соответственно), эти продукты можно легко разделить. Оказалось, что если исходная реакционная смесь имеет состав $1:1$, то общий выход продукта составляет $\sim 50\%$, а выход 1,3-дибромпропана — $\sim 14\%$; при отношении аллен : HBr , равном $1:2$, общий выход составляет 70% , а выход 1,3-дибромпропана $\sim 50\%$. ИК-Спектры выделенных продуктов полностью соответствуют полученным ранее спектрам аллилбромида и 1,3-дибромпропана.

Итак, при размораживании предварительно радиолитизованной при 77 К системы аллен– HBr независимо от исходного соотношения реагентов в области температур $80\text{--}120\text{ К}$ реакция гидробромирования аллена протекает против правила Марковникова. Сначала образуется аллилбромид, который подвергается дальнейшему гидробромированию до 1,3-дибромпропана. Содержание аллилбромида и 1,3-дибромпропана в продуктах реакции зависит от состава исходной реакционной смеси и дозы предварительного облучения.

4. Криополимеризация эпихлоргидрина (ЭХГ)

При охлаждении до 77 К со скоростью $50\text{--}100\text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$ эпихлоргидрин переходит в стеклообразное состояние. На калориметрической кривой нагревания ЭХГ (рис. 4, кривая 1) наблюдается переход из стеклообразного в переохлажденное жидкое состояние ($T_g = 130\text{ К}$), кристаллизация в температурном интервале $150\text{--}170\text{ К}$ и плавление мономера (при 210 К).⁷¹ Теплота плавления ЭХГ, определенная в ходе этих калориметрических измерений, составляет $10.0 \pm 0.5\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

При предварительном γ -облучении ЭХГ при 77 К и последующем нагревании протекает полимеризация мономера.⁷¹ Основной полимеризационный процесс наблюдается в области расстекловывания (см. рис. 4, кривые 2, 3). С увеличением дозы предварительного облучения постполимеризация ЭХГ в ходе нагревания калориметрически регистрируется при все более низких температурах. При этом в случае достаточно больших доз предварительного облучения ($> 300\text{ кГр}$) на калориметрической кривой при повышении температуры сначала наблюдается возрастание скорости полимеризации, затем происходит ее небольшой спад и потом — резкий подъем в области размягчения стекла (см. рис. 4, кривая 3). По-видимому, такой характер процесса является следствием кинетической неоднородности растущих активных центров. «Застывание» и «оживление» растущих полимерных цепей при твердофазной полимеризации,²³ гибель стабилизированных активных центров и ряд других процессов можно трактовать в рамках представлений о «полихронной кинетике».²⁴ В температурной области размягчения стекла, когда резко возрастает молекулярная подвижность, постполимеризация ЭХГ, как и большинства других мономеров, протекает эффективно.

С целью выяснения особенностей механизма реакции было исследовано влияние некоторых добавок (пиридин, гидрохинон, этанол) на процесс постполимеризации ЭХГ.⁷¹ Добавление в систему $\sim 4\%$ пиридина (типичного ингибитора катионной полимеризации) приводит к полному подавлению постполимеризации ЭХГ. Вместе с тем добавление типичного ингибитора радикальной полимеризации — гидрохинона — не влияет на протекание постполимеризации ЭХГ. Выход полимера в образцах с добавками гидрохинона почти такой же, как и в случае чистого ЭХГ. Следовательно, пострadiационная полимеризация ЭХГ в температурном интервале $85\text{--}150\text{ К}$ протекает по катионному механизму. Отметим, что при радиационной полимеризации ЭХГ в стеклообразной матрице из хлористого метилена (который является типичным растворителем для проведения катионной полимеризации) также наблюдается образование полимера в области расстекловывания системы.

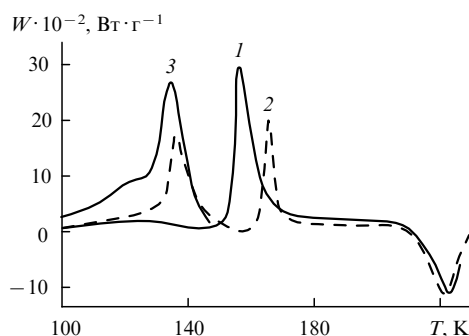


Рис. 4. Калориметрические кривые нагревания эпихлоргидрина.⁷¹ 1 — необлученный образец; 2, 3 — образцы, подвергнутые γ -облучению дозой 57 (2) и 310 кГр (3). Температура облучения — 77 К.

Необычным оказалось влияние добавок этанола на процесс пострадиационной полимеризации ЭХГ. Введение этанола (в концентрации 5%) практически не сказывается на протекании постполимеризации в температурном интервале 77–120 К и резко подавляет полимеризацию в области расстекловывания (130–150 К). Этанол является более слабым ингибитором катионной полимеризации, чем пиридин. С этим, вероятно, и связан такой характер подавления полимеризации ЭХГ. При низких температурах, вдали от области расстекловывания, когда матрица является достаточно жесткой, этанол не влияет на полимеризацию. В области расстекловывания, где происходит размягчение матрицы, сопровождаемое резким уменьшением вязкости и, соответственно, увеличением молекулярной подвижности, этанол вызывает подавление катионной полимеризации ЭХГ. Выход полимера в данном случае составляет 5% при дозе облучения 150 кГр (для чистого мономера при той же дозе облучения выход полимера равен 12%).

Динамика пострадиационной полимеризации кристаллического ЭХГ существенно отличается от таковой стеклообразного мономера. Кристаллический ЭХГ получают, проводя «отжиг» образца в калориметре: нагревают стеклообразный ЭХГ вплоть до области предплавления, после чего замораживают до 77 К.⁷¹ В отличие от стеклообразного мономера, в кристаллическом радиолитованном образце незначительное тепловыделение, связанное с полимеризацией, наблюдается лишь в области предплавления. При одинаковых дозах предварительного облучения при 77 К, равных 170 кГр, выход полимера, полученного из кристаллического ЭХГ, составляет 3%, а из стеклообразного — 12%.

Как известно, эпиксидный цикл весьма устойчив к действию ионизирующих излучений высокой энергии.^{72, 73} Эффективный цепной процесс полимеризации этиленоксида удалось осуществить лишь при нагревании радиолитованного при 77 К стеклообразного раствора мономера в бутилхлориде.⁷⁴ В случае ЭХГ метод постполимеризации при расстекловывании системы позволяет провести реакцию без использования стеклообразующих растворителей, поскольку сам мономер при охлаждении до 77 К легко переходит в стеклообразное состояние. Эта аналогия может быть продолжена. Ранее было показано,⁷⁵ что в ходе нагревания предварительно облученного стеклообразного раствора смеси этиленоксида и циановодорода происходит их сополимеризация. Оказалось, что раствор HCN в ЭХГ (в мольном отношении 1:3) при охлаждении до 77 К переходит в стеклообразное состояние (область размягчения стекла ~ 130 К). При нагревании такого предварительно радиолитованного раствора в области размягчения стекла ЭХГ сополимеризуется с HCN. Образующийся продукт окрашен в коричневый цвет, растворим в ЭХГ, а в его ИК-спектре наблюдается полоса в области 1680 см^{-1} , характерная для валентных

колебаний связи C=N, которая свидетельствует о вхождении молекул HCN в сополимер.

5. Полимеризация кетена в стеклообразных матрицах

Раствор кетена (25 мол.%) в бутилхлориде при охлаждении до 77 К переходит в стеклообразное состояние (рис. 5, а, кривая 1).⁷⁶ Нагревание этой стеклообразной системы, предварительно подвергнутой γ -облучению при 77 К, приводит к полимеризации кетена в температурной области расстекловывания ($T_g = 95$ К) (см. рис. 5, а, кривая 2). При дальнейшем нагревании наблюдается кристаллизация, которая из-за наличия полимера смещается в область более высоких температур по сравнению с кристаллизацией необлученного образца, а также происходит плавление исследуемой смеси (см. рис. 5, а).

Зависимость выхода полимера от дозы предварительного облучения представлена на рис. 6. В случае полимеризации кетена в стеклообразной матрице бутилхлорида выход полимера достигает предельного значения $\sim 20\%$ уже при дозе 50 кГр (см. рис. 6, кривая 2). Полученный полимер окрашен в желтый цвет и частично растворим в метилэтилкетоне. Его растворимость возрастает с увеличением дозы предварительного облучения: так, при дозе 10 кГр доля растворимого полимера составляет 10%, а при 250 кГр — уже 75%. Полимер был выделен без выдерживания при комнатной температуре.⁷⁶

Удельная теплота полимеризации кетена в стеклообразной матрице бутилхлорида существенно отличается от теплоты полимеризации кристаллического кетена. Определенное в серии экспериментов среднее значение удельной теплоты полимеризации кетена в области расстекловывания системы составило $74 \pm 3\text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, что почти в 4 раза превышает значение удельной теплоты полимеризации, полученное для кристаллического кетена.

ИК-Спектр поликетена, образующегося при проведении реакции в системе кетен–бутилхлорид, также существенно отличается от ИК-спектра продукта полимеризации кристаллического кетена. В спектре наблюдается интенсивная полоса поглощения, характерная для валентных колебаний связи C=O, и слабая полоса, относящаяся к связи C=C. ИК-Спектры поглощения и величина удельной теплоты полимеризации кетена (близкая к теплоте разрыва связи C=C) свидетельствуют о том, что криополимеризация стеклообразного раствора кетена в бутилхлориде протекает преимущественно с разрывом связей C=C.

Отметим, что проведенные ранее исследования низкотемпературной пострадиационной полимеризации различных мономеров (циклопентадиен,⁷⁷ этиленоксид,⁷⁸ ацетальдегид⁷⁹) с использованием стеклообразующей матрицы бутилхлорида указывают на катионный механизм реакции. Видимо, криополимеризация кетена в бутилхлориде также протекает по катионному механизму с разрывом связей C=C.

Исследована пострадиационная криополимеризация раствора кетена (33 мол.%) в диэтиловом эфире.⁷⁶ При охлаждении до 77 К этот раствор, так же как и система кетен–бутилхлорид, переходит в стеклообразное состояние. На калориметрической кривой нагревания наблюдаются расстекловывание системы ($T_g = 100$ К), кристаллизация (110–120 К) и плавление смеси (150 К) (см. рис. 5, б, кривая 1').

После γ -облучения при 77 К и нагревания облученного образца, как и в случае системы кетен–бутилхлорид, на калориметрической кривой в температурной области расстекловывания регистрируется полимеризация кетена (см. рис. 5, б, кривая 2'). Однако, в отличие от системы кетен–бутилхлорид, образование полимера в области расстекловывания в системе кетен–диэтиловый эфир приводит к тому, что кристаллизация системы наблюдается при более низких температурах (105–110 К). При этом постполимеризация кетена происходит не только в области расстекловывания,

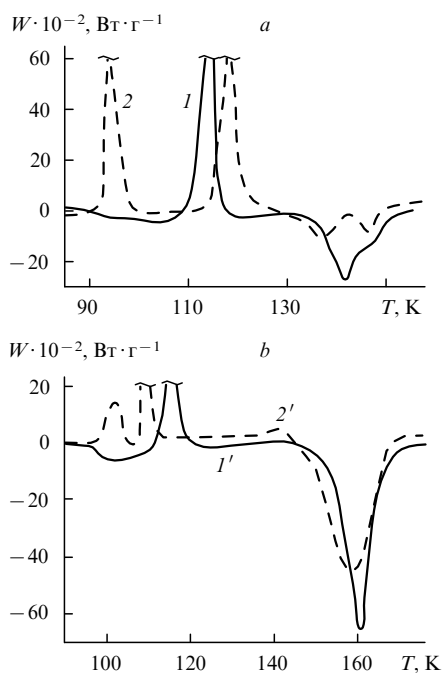


Рис. 5. Калориметрические кривые размораживания растворов кетена в бутилхлориде (25 мол.%) (а) и в диэтиловом эфире (33 мол.%) (б).⁷⁶
1, 1' — необлученные растворы; 2, 2' — растворы, подвергнутые γ -облучению дозой 250 (2) и 330 кГр (2').

но и в ходе дальнейшего нагревания вблизи температуры плавления системы (см. рис. 5, б, кривая 2').

С увеличением дозы предварительного облучения до 200 кГр выход полимера возрастает почти линейно и при дозе 400 кГр составляет $\sim 35\%$ (см. рис. 6, кривая 3). Выделенный полимер имеет желтый цвет и полностью растворим в метилэтилкетоне.

ИК-Спектр продукта полимеризации кетена в данной системе практически полностью совпадает со спектром полимера, полученного криополимеризацией кристаллического кетена. Измеренная в серии экспериментов удельная теплота полимеризации кетена в стеклообразной матрице диэтилового эфира составляет 21 ± 2 кДж · моль⁻¹, что близко к значению удельной теплоты полимеризации чистого кетена. Эти данные свидетельствуют о том, что, как и в случае

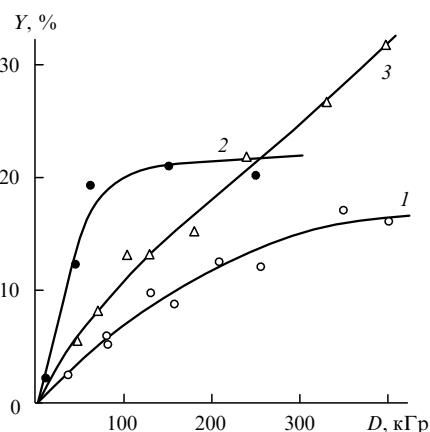


Рис. 6. Зависимость выхода (Y) продукта полимеризации кетена от дозы (D) предварительного γ -облучения.⁷⁶
1 — кетен, 2 — раствор кетена (25 мол.%) в бутилхлориде, 3 — раствор кетена (33 мол.%) в диэтиловом эфире.

индивидуального кетена, его полимеризация в матрице диэтилового эфира протекает, по-видимому, по анионному механизму с преимущественным разрывом связей C=O и образованием полиэфира.

Анализ экспериментальных результатов⁷⁶ наглядно демонстрирует возможность низкотемпературной пострадиационной полимеризации кетена как по анионному, так и по катионному механизму в зависимости от условий проведения процесса. Использование в качестве стеклующейся матрицы растворителей, типичных для катионной (бутилхлорид) или анионной (диэтиловый эфир) полимеризации, позволяет выбрать преимущественный путь протекания реакции.

6. Криоозонлиз перфторолефинов

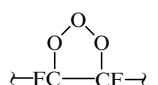
Благодаря использованию криохимических методов был достигнут существенный прогресс в исследовании озонлиза перфторолефинов. Во-первых, удалось перейти к экспериментам с чистым озоном (выделен низкотемпературной ректификацией). Во-вторых, применение низкотемпературной кинетической калориметрии⁸⁰ позволило проследить за температурными и скоростными параметрами химических процессов криоозонлиза перфторолефинов.

Исследован низкотемпературный озонлиз тетрафторэтилена (ТФЭ) и гексафторпропилена (ГФП) в отсутствие растворителей и кислорода.^{81,82} Оказалось, что в случае эквимольного соотношения перфторолефин:O₃ при низких температурах (140–230 К) озон количественно присоединяется по двойной связи с образованием соответствующих озонидов. Продукты криоозонлиза устойчивы до температур 250–290 К. При более высоких температурах наблюдается их разложение, причем озонид ТФЭ стабильнее, чем озонид ГФП. Образующиеся продукты распада озонидов ТФЭ и ГФП инициируют полимеризацию ТФЭ и ряда других мономеров.⁸³

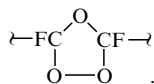
Разработанная ранее методика приготовления образцов и проведения экспериментов, исключающая неконтролируемый взрывной режим протекания реакции, позволила исследовать низкотемпературный озонлиз и таких перфторолефинов, как перфтор-4-метилпент-2-ен (димер ГФП — ДГФП) и перфтор-2,4-диметил-3-этилпент-2-ен (тример ГФП — ТГФП).^{83,84}

Димер ГФП при охлаждении до 77 К переходит в стеклообразное состояние ($T_g = 110$ К). При нагревании образца, содержащего эквимольные количества ДГФП и O₃, начиная с температуры ~ 210 К имеет место экзотермическая реакция озона с ДГФП. Скорость криоозонлиза возрастает при повышении температуры, достигая максимума в области ~ 240 –250 К. Общая энергия активации реакции в температурном интервале 210–240 К составляет 90 ± 5 кДж · моль⁻¹. При дальнейшем повышении температуры скорость процесса уменьшается в связи с выработкой реагентов. Тепловой эффект озонлиза ДГФП, определенный из серии калориметрических измерений, составляет 505 ± 5 кДж · моль⁻¹.

Как и в случае ТФЭ и ГФП, в результате озонлиза ДГФП при низких температурах по известному трехстадийному механизму Криге⁸⁵ образуются соответствующие карбонилсодержащие соединения и озонид ДГФП. Первичным продуктом реакции озона с ДГФП является так называемый молозонид



Этот озонид неустойчив и быстро распадается на биполярный ион $\text{—FC}^+ \text{—O—O}^-$ и карбонильное соединение —FC=O . Образующиеся интермедиаты легко соединяются вновь в иной последовательности, давая более устойчивый озонид



Озонид ДГФП, также как и озониды ТФЭ и ГФП, инициирует полимеризацию ряда мономеров, например ТФЭ, метилметакрилата, акрилонитрила, а также сополимеризацию тетрафторэтилена и гексафторпропилена. Отметим, что использование полученных озонидов для инициирования полимеризации фторомономеров имеет важные преимущества по сравнению с применением других инициаторов.⁸⁶ Озонид ДГФП невзрывоопасен и устойчив при хранении. Применение перфторозонидов дает возможность проводить полимеризацию ТФЭ при атмосферном давлении и комнатной температуре с технологически приемлемой скоростью. Указанные инициаторы позволяют в принципе осуществить непрерывный процесс полимеризации фторомономеров в газовой фазе. Благодаря использованию газообразного ТФЭ при нормальном давлении значительно упрощается аппаратное оформление процесса, а отказ от применения эмульсий и воды существенно улучшает экологическую чистоту синтеза.

IV. Автоволновые процессы

Обсуждая механизм элементарного акта химической реакции вблизи абсолютного нуля температур (радиационная и фотополимеризация формальдегида, фотохлорирование этилена в пространственно упорядоченной кристаллической структуре, радиационное гидробромирование этилена и др.^{25–33}), мы не касались механизма цепи химических превращений. Между тем, помимо невыясненного вопроса о механизме преодоления активационного барьера низкотемпературных реакций, оставался открытым важный вопрос о механизме смещения реагентов в элементарном акте присоединения мономерного звена. Напомним, что при образовании макромолекулы каждое ван-дер-ваальсово расстояние между мономерами в кристалле в результате реакции уменьшается до длины химической связи.

Толчком к рассмотрению механохимического аспекта радиационной криохимии твердого тела послужило обнаружение возбуждения цепной реакции посредством локального разрушения образца.⁸⁷

Механическая энергия упругой деформации твердого тела в момент его разрушения концентрируется в области, прилегающей к возникающей новой поверхности. Известно, что в результате такой трансформации энергии свойства вещества на свежесформированной поверхности существенно изменяются по сравнению с его свойствами в объеме.^{88,89} Хрупкое разрушение сопровождается рядом физико-химических явлений: эмиссией электронов и ионов, люминесценцией, генерированием радикалов, резким ускорением процессов переноса на сколах.^{90–92} Представлялось логичным, что перевод реакции из гомогенного режима в существенно гетерогенный посредством хрупкого разрушения образца будет «включать» неравновесный механизм передачи энергии к ранее стабилизированным в твердой матрице активным центрам и инициировать химические превращения при низких температурах.

Отметим еще одно обстоятельство, побудившее исследователей пересмотреть сложившиеся представления. В работах, выполненных ранее, и сами кинетические модели, описывающие твердофазные радиационно-химические превращения, и экспериментальные методики основывались на допущениях об однородности системы и гомогенности химической реакции. Этот этап был вполне естественным, так как с помощью калориметрических и спектральных методик, оперирующих с интегральными сигналами, трудно выявить и изучить особенности неоднородных режимов химического превращения. Сомнения в допустимости применения нуль-

мерных кинетических моделей в радиационной химии твердого тела существовали всегда, поскольку хорошо известно, что облученный образец никогда не бывает однородным в микромасштабе. Основные итоги первого этапа этих исследований обобщены в обзорах^{13–15}.

Интереснейшими процессами, в ходе которых можно наблюдать автоволны низкотемпературного превращения, являются реакции полимеризации и сополимеризации. Их принципиальное отличие от исследованных ранее цепных реакций хлорирования и гидробромирования углеводородов заключается в том, что в процессе полимеризации образуются длинные материальные цепи. Естественно ожидать, что это обуславливает некоторые особенности протекания реакции — например, увеличение времени жизни активных центров полимеризации из-за ограниченности молекулярной подвижности в сетке высокомолекулярного продукта. Образование длинных полимерных цепей в условиях низких и сверхнизких температур представляет несомненный интерес и в плане объяснения процессов «холодной» химической эволюции материи во Вселенной.

1. Автоволна полимеризации кристаллического ацетальдегида

Распространение фронта полимеризации в твердом радиолитованном ацетальдегиде при относительно высоких температурах (117–147 К), близких к температуре плавления мономера (150 К), наблюдали с помощью термографии и киносъемки.⁹³ Это явление интерпретировали в рамках классического теплового механизма горения. Скорость распространения фронта реакции при указанных температурах и предварительном облучении дозами 5–100 кГр составляла 1–3 см·с^{–1}. Ограничившись одним уравнением теплопроводности и сделав ряд предположений, авторы работы⁹³ вычислили время присоединения одного мономерного звена к полимерной цепи (10^{–8} с). Кинетика этой реакции подробно исследована калориметрическим методом в режиме медленного сканирования по температуре и непосредственно в поле γ -излучения в отсутствие заметных перегревов образца.²⁵ Определена константа скорости роста цепи в кристаллическом мономере (при 130–140 К):

$$k \approx 3 \cdot 10^{17} \exp \left(-\frac{46000}{RT} \right) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1};$$

найден, что время присоединения одного мономерного звена составляет всего 0.1–0.01 с. В связи с этим, естественно, возник вопрос о правомерности применения в работе⁹³ аппарата теории горения для описания процесса послойного распространения фронта реакции полимеризации.

Развитие представлений об автоволновых процессах побудило авторов работы⁹⁴ проанализировать особенности полимеризации кристаллического ацетальдегида на новом качественном уровне. Эта реакция представляет особый интерес в связи с двумя факторами. Во-первых, обнаружение автоволнового режима при полимеризации ацетальдегида дало бы основание говорить о возможности криохимической волны в однокомпонентной системе. Во-вторых, указанная реакция характеризуется почти на порядок меньшим тепловым эффектом, чем ранее изученные системы.

Основные представления о механохимической обратной связи в автоволновом процессе^{13–15} подтвердились и при исследовании этой системы. Волну полимеризации, возникающую в результате локального хрупкого разрушения кристаллического предварительно радиолитованного ацетальдегида в температурном интервале 4.2–77 К, наблюдали в массивных (цилиндрических) и тонкопленочных образцах, погруженных как в азотную, так и в гелиевую ванну.⁹⁴

Основные особенности структуры бегущих фронтов полимеризации в ацетальдегиде аналогичны особенностям, найденным для других криохимических реакций (рис. 7). Это

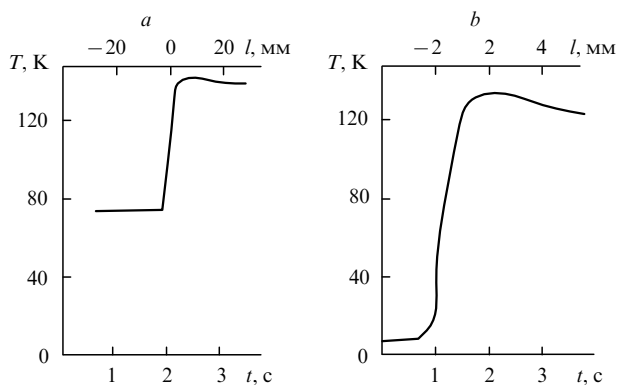


Рис. 7. Временная и пространственная развертка характерных температурных профилей волн распространения реакции полимеризации ацетальдегида при 77 (а) и 4.2 К (б).⁹⁴ Доза γ -облучения — 700 кГр, скорость распространения волны — 26 (а) и 4 мм·с⁻¹ (б).

слабо выраженная стадия инертного разогрева и резкое «включение» реакции при существенно более низких температурах, чем в случае термоактивированного процесса. Однако, в отличие от ранее исследованных систем, для спада температуры после прохождения фронта полимеризации требуется больше времени. Характеристическое время этого спада превышает тепловую инерционность образца в 2–3 раза. Следовательно, реакция полимеризации не «выключается» после прохождения фронта волны, и часть полимера образуется уже за фронтом.

При прохождении автоволны по образцу, погруженному в гелиевую ванну, максимальная температура во фронте полимеризации не превышает 130 К, что существенно ниже температуры плавления мономера (150 К). Таким образом, эту систему можно использовать для анализа изменений структуры и фазового состояния кристаллического образца, вызванных прохождением по нему механохимической волны криополимеризации. Согласно развиваемым в работах^{13–15} представлениям, фронт химической реакции представляет собой движущуюся по твердому реагенту зону механического диспергирования. Из полученных авторами работы⁹⁴ кинограмм полимеризации ацетальдегида видно, что после прохождения волны непрозрачный поликристаллический образец становится прозрачным. В связи с этим можно предположить, что в результате прохождения волны полимеризации поликристаллический ацетальдегид аморфизуется как из-за образования аморфной фазы полимера, так и вследствие механического диспергирования.⁹⁴

Это предположение было проверено калориметрическим методом, позволяющим по изменению теплового эффекта плавления определить соотношение аморфной и стеклообразной фаз в твердой матрице. Для проведения такого анализа цилиндрический образец ацетальдегида, по которому прошла автоволна в жидком гелии, переносили в ванну с жидким азотом и затем разрезали по высоте на несколько частей. Каждую часть отдельно помещали в калориметр при 77 К и регистрировали для нее калориметрическую кривую размораживания. Оказалось, что во всем образце после прохождения волны кристаллическая фаза отсутствовала. В калориметрических экспериментах фиксировали только скачок теплоемкости, сопровождающий расстекловывание, а теплового эффекта плавления не наблюдали. Однако если проводить процесс не в автоволновом режиме, а при медленном прогреве всего образца в калориметре (без хрупкого разрушения, инициирующего автоволну), то непрореагировавший мономер сохраняет свою кристалличность. Это подтверждает, что прохождение меха-

нохимической волны по кристаллическому образцу приводит к его аморфизации.

Скорость распространения автоволны зависит от дозы предварительного γ -облучения. Для образцов, погруженных в жидкий азот, скорость распространения волны полимеризации линейно возрастает при увеличении дозы облучения вплоть до 1200 кГр. Логично было предположить, что повышение скорости распространения волны с увеличением дозы связано с ростом концентрации активных центров. Однако накопление парамагнитных центров (ион-радикалов и радикалов) в ходе радиолиза поликристаллического ацетальдегида при 77 К происходит линейно при увеличении дозы облучения до 50 кГр, затем этот процесс замедляется и при дозах больших 650 кГр вообще прекращается.

Увеличение скорости распространения волны с ростом дозы облучения может быть объяснено следующим образом. В процессе низкотемпературного радиолиза ацетальдегида возникают метан и монооксид углерода, которые при 77 К находятся в конденсированном состоянии. При прохождении фронта реакции эти продукты радиолиза газифицируются (температуры кипения CH_4 и CO равны 111 и 81 К соответственно). Выделяющиеся газы могут облегчить хрупкое диспергирование образца и ускорить движение бегущего фронта превращения.⁹⁴

2. Автоволна полимеризации ацетальдегида в стеклующейся матрице

Чистый ацетальдегид даже при быстром охлаждении не удается перевести в стеклообразное состояние. Растворы ацетальдегида (до 30 мас.%) в бутилхлориде при охлаждении полностью переходят в стеклообразное состояние. Увеличение содержания ацетальдегида в исходном растворе (> 30 мас.%) приводит к появлению кристаллической фазы в охлажденных до 77 К образцах (скорость охлаждения — $\sim 150 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$). Такие образцы представляют собой смесь стеклообразной и кристаллической фаз.

При медленном нагревании в калориметре системы ацетальдегид–бутилхлорид, радиолизованной при 77 К, в области расстекловывания происходит эффективная полимеризация мономера. Получены убедительные доказательства катионного механизма постполимеризации ацетальдегида в стеклообразной матрице бутилхлорида.²⁵

В стеклообразной системе ацетальдегид–бутилхлорид, предварительно облученной при 77 К, реализован автоволновой режим полимеризации, инициированный локальным хрупким разрушением.⁹⁵ Интересно сопоставить характеристики волны криополимеризации для кристаллического и стеклообразного образцов ацетальдегида. Качественно основные параметры процесса автоволновой полимеризации в поликристаллической и в стеклообразной матрицах совпадают, однако имеются и различия.

Максимальная температура во фронте бегущей волны в стеклообразной системе составляет 110–130 К, а в случае кристаллического ацетальдегида достигает 150 К. Критическая доза предварительного γ -облучения, т.е. доза, начиная с которой обеспечивается автоволновое распространение процесса, составляет для стеклообразной системы 60 кГр, а в кристаллическом мономере превышает 300 кГр.⁷⁹

Существует предельная минимальная концентрация ацетальдегида в исходном растворе, при которой может быть реализован автоволновой режим. Так, для образцов, содержащих менее 20 мас.% ацетальдегида, даже при дозе предварительного облучения 300 кГр не удастся осуществить автоволновое распространение реакции.

Наблюдаемые различия волн криополимеризации кристаллического и стеклообразного ацетальдегида естественно связать с различными механизмами реакции (ионный в стекле, радикальный в кристалле) и прочностными характеристиками исследуемых систем. Напомним, что температура

расстекловывания системы ацетальдегид–бутилхлорид ($T_g = 95$ K) намного ниже температуры плавления кристаллического ацетальдегида (150 K).

Таким образом, если ранее автоволновые режимы распространения наблюдали для реакций, развитие которых связывали с радикальными процессами, то в системе ацетальдегид–бутилхлорид обнаружена автоволна полимеризации, протекающей по катионному механизму.

3. Автоволна криополимеризации циклопентадиена

Ранее было показано,⁷⁷ что пострadiационная полимеризация циклопентадиена, застеклованного в матрице бутилхлорида, протекает по катионному механизму в температурной области расстекловывания системы ($T_g = 97$ K). Эти результаты послужили основанием для поиска автоволновых режимов в данной системе. Локальное хрупкое разрушение предварительно радиолитизированной при 77 K стеклообразной матрицы бутилхлорида, содержащей циклопентадиен, инициирует полимеризацию циклопентадиена, которая распространяется по образцу в виде автоволны.⁹⁶ Как и в других автоволновых процессах, указанная реакция «включается» при 77 K, и температура во фронте волны быстро достигает максимального значения. Однако для спада температуры после прохождения фронта, также как и в случае волны криополимеризации ацетальдегида, требуется значительное время. Реакция полимеризации не «выключается» после прохождения фронта волны, и часть полимера образуется уже за фронтом. Глубина превращения, рассчитанная по адиабатическому разогреву во фронте волны реакции, в среднем равна ~25%, в то время как определенный гравиметрически выход полимера составляет ~55%.

Таким образом, в отличие от автоволновых процессов, протекающих с образованием низкомолекулярных продуктов (хлорирование и гидробромирование), при полимеризации существенное превращение происходит и за фронтом волны. Можно предположить, что малая конверсия, например в системе бутилхлорид–хлор, связана с разогревом фронта волны до температуры расстекловывания, при которой резко возрастает молекулярная подвижность, что и приводит к эффективной гибели активных центров в результате рекомбинации. При полимеризации, напротив, из-за ограниченности молекулярной подвижности активных центров время их жизни увеличивается и, следовательно, достигается более высокая конверсия.

Скорость движения автоволны полимеризации циклопентадиена линейно возрастает с увеличением дозы предварительного облучения вплоть до 1200 кГр. Такой характер зависимости скорости волны, скорее всего, не связан с динамикой накопления активных центров катионной природы, поскольку рост их концентрации прекращается при гораздо меньших дозах. В специальных экспериментах показано, что в ходе радиолитизации системы циклопентадиен–бутилхлорид при 77 K образуется смесь газов с общим радиационным выходом ~1 молек. на 100 эВ поглощенной энергии.⁹⁶ На долю водорода в этой смеси приходится ~75%. В результате прохождения по образцу волны полимеризации (во фронте волны происходит разогрев до 110–130 K) растворенные и замороженные газы интенсивно выделяются из стекла и выходят в газовую фазу. При этом давление микропузырьков газа может облегчить хрупкое разрушение системы. С увеличением дозы предварительного облучения количество образующихся газов почти линейно возрастает и, следовательно, должно облегчаться хрупкое разрушение. Анализ кинограмм распространения реакции по образцу качественно подтверждает это предположение.

При больших дозах предварительного облучения в результате прохождения волны полимеризации наблюдается сильное вспучивание образца, так что после завершения процесса его объем увеличивается почти вдвое. При малых

дозах предварительного облучения и, соответственно, меньшем количестве газообразных продуктов радиолитизации вспучивания образца в результате прохождения волны не происходит.

В зависимости от условий «запуска» автоволны характер автоволнового процесса существенно различается. При одинаковых дозах предварительного облучения скорость распространения волны полимеризации, инициированной в нижней части образца, значительно выше, чем при инициировании волны в верхней части. Отметим, что если волна инициирована в нижней части образца, то температурный профиль бегущей волны круче. Этот факт также может быть объяснен с учетом роли радиолитических газов. При пробегании волны полимеризации сверху вниз по образцу газообразные продукты могут выходить в вакуумированное пространство над образцом, а при инициировании реакции в нижней части образца выделяющиеся во фронте волны газы не имеют свободного выхода, благодаря чему возрастает расклинивающее давление газов, которое ускоряет движение фронта.

Возможна и другая причина линейного роста скорости распространения волны с увеличением дозы предварительного облучения.⁹⁷ При низкотемпературном радиолитизе твердых тел часть поглощенной энергии излучения может аккумулироваться за счет деформаций решетки и образования метастабильных фаз. Эта накопленная энергия при определенных условиях будет облегчать хрупкое разрушение системы. При запуске волны в верхней части образца существуют условия для ее «разгрузки», а при запуске волны со «дна» «разгрузка» существенно затруднена из-за постоянно действующей твердой «пробки» образца в верхней части. В последнем случае обеспечивается более эффективное использование накопленной в ходе радиолитизации энергии деформации в процессе хрупкого разрушения, что и ускоряет продвижение волны.

ИК-Спектры полимера, выделенного после прохождения автоволны полимеризации, полностью совпадают со спектрами продукта, полученного в режиме пострadiационной полимеризации при расстекловывании. Однако конверсия мономера при проведении полимеризации в автоволновом режиме существенно больше. Для постполимеризации при расстекловывании предельный выход полимера составляет 20% (при дозе предварительного облучения 50–500 кГр), в то время как в автоволновом режиме конверсия мономера возрастает от 30% при дозе 100 кГр до 55% при дозе 1200 кГр. Молекулярная масса полициклопентадиена, полученного в автоволновом режиме, с ростом дозы предварительного облучения снижается от 10^6 до 10^4 , однако она почти на порядок превышает молекулярную массу полимера, образовавшегося в режиме пострadiационной полимеризации при расстекловывании.⁷⁷ Такие различия могут быть связаны с тем, что полимеризация в автоволновом режиме начинается при более низких температурах (практически при 77 K), чем термоактивированная постполимеризация ($T_g = 97$ K).

Следует отметить, что «взрывную» реакцию полимеризации циклопентадиена наблюдали в пленках, полученных из молекулярных пучков мономера и катализатора $TiCl_4$, после укола пленки металлической иглой при 77 K.^{98,99} При этом реакция распространялась по образцу с высокой скоростью. Рекордные скорости распространения криохимических превращений, инициированных локальным хрупким разрушением предварительно радиолитизированных при 77 K образцов, были достигнуты в работе¹⁰⁰. Эти факты свидетельствуют о возможности детонационного механизма таких криохимических процессов. Возможно, что в данном случае реализуется механизм «безгазовой детонации», в соответствии с которым ударная волна возникает и поддерживается системой за счет изменения плотности твердого вещества в ходе превращения.¹⁰⁰ Рассчитана модель автоволнового процесса,

обусловленного возникновением в реагирующем слое градиента плотностей при образовании продуктов реакции.^{101–103} Эти расчеты позволили оценить величину зерна дробления матрицы реагентов. Полученное значение (~ 10 мкм) хорошо согласуется с экспериментальными данными для автоволновых режимов криохимического превращения в тонких пленках образцов.

4. Автоволна криосополимеризации ацетальдегида с HCN

Автоволновой режим был реализован и для реакции криосополимеризации.¹⁰⁴ При охлаждении до 77 К смесь HCN–ацетальдегид, содержащая 25 мол.% циановодорода, переходит в стеклообразное состояние. Ее температура расстекловывания (переход в переохлажденное жидкое состояние) составляет 90 К, температура кристаллизации — 110–115 К и плавления — 140 К. Локальное хрупкое разрушение такого образца, предварительно радиолитизованного при 77 К, приводит к возникновению автоволны сополимеризации ацетальдегида с HCN. Фронт волны сополимеризации быстро распространяется сверху вниз по всему образцу (это прослеживается визуально по изменению цвета образца). Максимальная температура во фронте волны повышается от 125 К при дозе облучения 15 кГр до 148 К при дозе 140 кГр; симбатно с ней возрастает выход сополимера.

Зависимость скорости распространения фронта автоволны криосополимеризации от дозы предварительного облучения оказалась необычной (рис. 8, кривая 2). Прежде всего отметим, что, как и для ранее изученных систем, в которых был реализован автоволновой режим низкотемпературного превращения, для системы ацетальдегид–HCN существует критическая доза предварительного γ -облучения, при дозах ниже которой автоволновой процесс криосополимеризации не возбуждается. Пороговое значение дозы γ -облучения в данном случае составляет ~ 15 кГр. Скорость распространения фронта волны сополимеризации ацетальдегида с HCN возрастает с увеличением дозы предварительного облучения и достигает ~ 8 см $\cdot$ с^{–1} при 100 кГр. При дальнейшем повышении дозы облучения скорость распространения фронта волны сополимеризации уменьшается.¹⁰⁴

Основу модели исследованных автоволновых явлений составляют представления о наличии положительной обратной связи между теплотой, выделяемой в экзотермической реакции, и хрупким разрушением матрицы. Из этих представлений следует, что химическая активность радиолитизованной системы определяется не только концентрацией активных центров, но и потенциальной механической энер-

гией, накопленной в образце, а также прочностными характеристиками матрицы. Действительно, автоволновые режимы превращения реализованы при 4.2 К, в то время как в обычном термоактивированном режиме эти же реакции протекают при существенно более высоких температурах (вблизи температуры плавления или расстекловывания систем). Линейная зависимость между скоростью распространения волны превращения и концентрацией накопленных при радиолитизе активных центров сильно нарушается. Высказано предположение,¹⁰⁴ что уменьшение скорости распространения волны сополимеризации ацетальдегида с HCN при дозах предварительного облучения, превышающих 100 кГр, связано с изменениями аккумулирующих свойств данной матрицы в ходе радиолитиза.

После прохождения волны сополимеризации при 77 К образец размораживали до комнатной температуры и определяли выход сополимера.^{105, 106} При увеличении дозы предварительного облучения выход сополимера возрастает, достигая предельного значения 45–50% (см. рис. 8, кривая 1). На этом же рисунке для сравнения представлены зависимости выхода сополимера от дозы облучения при термоактивированной постполимеризации.^{105, 106} При медленном размораживании в калориметре предварительно облученной стеклообразной системы ацетальдегид–HCN постполимеризация протекает в области температуры расстекловывания системы. Для этих двух способов проведения реакции зависимости выхода сополимера от дозы облучения имеют аналогичный вид.

Полученный в режиме автоволны сополимер — бесцветный, он полностью растворим в метиэтилкетоне, его молекулярная масса уменьшается с ростом дозы предварительного облучения.¹⁰⁵ Содержание азота в сополимере, напротив, возрастает с увеличением дозы предварительного облучения (табл. 1). На основании этих экспериментальных результатов и данных по выходу сополимера при различных дозах облучения можно рассчитать среднее число молекул HCN и ацетальдегида в одной полимерной макромолекуле и концентрацию полимерных цепей в системе в ходе реакции. Вычисленные величины приведены в табл. 1.¹⁰⁴ Обращает на себя внимание монотонный рост числа образующихся макромолекул при увеличении дозы предварительного облучения, которое, особенно при больших дозах, превышает количество иницирующих активных центров, накопленных при предварительном радиолитизе.^{107–109} Эти данные свидетельствуют о наличии передачи цепи.

Описанный выше автоволновой режим сополимеризации принципиально отличается от классического жидкофазного процесса тем, что во фронте волны скорость иницирования реакции быстро (приблизительно за 0.1 с) достигает максимального значения и в дальнейшем лишь уменьшается (накопленные при облучении активные центры расходуются в ходе процесса). С этой особенностью кинетики процесса,

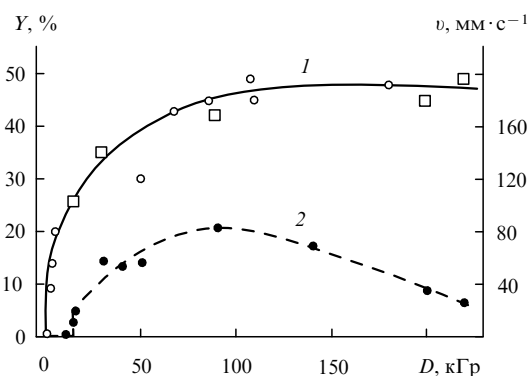


Рис. 8. Зависимость выхода (Y) сополимера (1) и скорости (v) распространения фронта волны сополимеризации (2) от дозы (D) предварительного облучения.¹⁰⁴ Светлыми квадратами показаны значения для реакции в режиме термоактивированного пострадиационного эффекта.¹⁰⁵

Таблица 1. Характеристики сополимеров ацетальдегида и циановодорода.¹⁰⁴

Доза предва- рительного облучения, кГр	Молеку- лярная масса	Содер- жание азота, мол.%	Среднее число звеньев в макромолекуле		Число макро- молекул, $A \cdot 10^{-19}$, г ^{–1}
			звенья HCN	звенья MeCHO	
15	13 500	0.8	2.4	306	1.2
40	9 000	1.28	2.6	204	2.6
50	7 800	1.59	2.8	176	3.2
90	5 000	3.95	4.5	111	5.6
140	4 000	—	—	—	7.8
200	2 200	—	—	—	13.3
220	2 200	18.6	9.1	34	14.8

видимо, и связаны наблюдаемые характеристики сополимеризации.

Отметим, что в автоволновом процессе сополимеризации не образуются сшитые нерастворимые фракции, которые получались в результате термоактивированной реакции (медленное нагревание предварительно облученных образцов) при других исходных соотношениях ацетальдегида и HCN.

Предложена схема протекания термоактивированной сополимеризации ацетальдегида и HCN, включающая комбинацию двух механизмов — катионного и радикального.¹⁰⁶ При малых дозах предварительного облучения образование сополимера происходит в основном по катионному механизму. При увеличении дозы предварительного облучения постепенно начинает преобладать радикальный механизм и доля HCN в сополимере возрастает. Принимая во внимание близость характеристик сополимеров, полученных при различных режимах проведения реакции (автоволновом и термоактивированном), можно предположить, что и в автоволновом процессе криосополимеризации ацетальдегида и HCN реализуется аналогичный механизм.

V. Космохимические аспекты низкотемпературных реакций

Возникновению живой материи и ее дальнейшей биологической эволюции, по-видимому, должен был предшествовать весьма длительный процесс химической эволюции веществ. Результатом такого предбиологического развития явилось образование «строительного материала» для создания и развития живого вещества: возникновение и накопление все более сложных молекулярных структур — аминокислот, нуклеотидов, углеводов и других, из которых в дальнейшем при биологической эволюции могут формироваться основные элементы живой клетки.

Исходя из общепринятых представлений о динамике химических превращений, трудно представить, что за время существования благоприятных физических условий на Земле (температура 250–450 К, давление 1–1000 бар и практически отсутствие радиационных полей) могло образоваться достаточное количество «строительного материала» в нужном месте. Главным препятствием являлось, видимо, отсутствие временного интервала, в течение которого сохранялись бы необходимые условия. Ранее была высказана идея использования временных и пространственных рамок космоса для описания процесса предбиологической эволюции (см., например, монографию¹¹⁰). Однако общепринятые представления о динамике химического превращения препятствовали развитию этой идеи. Невозможность осуществления химических реакций вблизи абсолютного нуля температур пришлось поставить под сомнение после того, как было экспериментально установлено протекание цепной реакции полимеризации твердого формальдегида в диапазоне температур 4–100 К. Впоследствии низкотемпературные цепные процессы наблюдались и для ряда других химических превращений.

Рассмотренные выше автоволновые процессы криополимеризации демонстрируют возможность образования макромолекул в условиях, близких к космическим — при низких температурах и слабых радиационных полях. Развиваемые в настоящем обзоре положения вполне правомерно привлечь для объяснения процессов «холодной» химической эволюции материи во Вселенной, т.е. образования все более сложных молекул из элементов в условиях межзвездной пыли и холодных планет.

С момента зарождения в «большом взрыве»^{110, 111} в ходе физической эволюции вещества во Вселенной могли проходить через ряд циклов сильных разогревов. Конец любого из них мог послужить отправной точкой для последующей химической эволюции материи. Естественно, что в течение

цикла разогрева материя находилась и эволюционировала лишь в виде химических элементов. Дальнейшие космические процессы приводили к более или менее быстрому понижению температур почти до абсолютного нуля. Образование из элементов молекул и их последующее усложнение могли осуществляться лишь в ходе такого охлаждения. Так образовались молекулярные газы — водород, кислород, азот, монооксид углерода. Если эти газы вымерзли на зернышках межзвездной пыли или на холодных планетах, то, согласно классическим представлениям, их дальнейшие химические превращения были весьма проблематичными, даже несмотря на космические масштабы времени. Между тем на ряде внешних планет и их спутниках обнаружены «океаны» аммиака и метана. Большие количества этих газов и воды содержатся и в межзвездном пространстве.

Процесс образования соединений, таких как аммиак и метан, из замороженной смеси элементов, первоначально находившихся на поверхности холодных планет и их спутников, можно попытаться описать так. Возникающие термические напряжения в твердом покрове планеты являлись инструментом его непрерывного разрушения. Многократно повторяющееся хрупкое разрушение замороженной смеси элементов, предварительно активированных радиацией, могло привести к химическому связыванию компонентов. Подобный сценарий мог разыгрываться и в межзвездных облаках — гигантских суспензиях зерен пыли в газе. Считается,^{8, 48} что в космических пылинках имеются ядра из кремнезема или графита, которые окружены «шубой» из «грязного льда» — смеси замороженных газов.

Вполне правдоподобной представляется и следующая стадия химической эволюции, в ходе которой твердый аммиак и углеводороды в результате действия положительной обратной связи между хрупким разрушением и химической реакцией на свежесформированной поверхности превращались в простейшие амины. Факт образования длинных полимерных цепочек при хрупком разрушении в условиях космического холода можно считать экспериментально доказанным на примерах полимеризации формальдегида и ацетальдегида.

Изложенный выше материал интересен и в связи с другими космохимическими проблемами. В космическом пространстве — гигантских облаках межзвездной пыли, кометах и других галактических структурах — весьма распространенным молекулярным образованием является циановодород. Вообще молекулу HCN принято рассматривать как основу дальнейшей химической эволюции, поскольку ее превращения — это прямой путь к протеинам и другим сложным молекулам. Химическое поведение этой простой молекулы в условиях, приближенных к космическим (низкие температуры и радиация), а также ее роль в «холодной» химической эволюции Вселенной представляет значительный интерес для исследователей.

VI. Заключение

Исследование криохимических реакций в кристаллах позволило экспериментально наблюдать цепные процессы вблизи абсолютного нуля температур. Эти результаты, не укладывающиеся в рамки классических представлений химической кинетики, стимулировали изучение механизмов «неаррениусовского» протекания элементарных актов химического превращения.^{8, 12, 35–41} Однако число реакций, протекающих по цепному механизму при $T < 77$ К, невелико: радиационная полимеризация и фотополимеризация формальдегида,^{5, 25, 27, 30} ацетальдегида,^{25, 31} фотохлорирование этилена в пространственно упорядоченной структуре,³⁶ радиационное гидробромирование этилена^{34, 35} и др.^{20–22, 26}

Следующим принципиально важным шагом, способствовавшим расширению круга исследований в области низких температур, явилось обнаружение и изучение автоволновых

режимов химического превращения, инициированных локальным хрупким разрушением твердых образцов при 4.2–77 К.^{13–15,87} Результаты недавних работ свидетельствуют о достаточно большом распространении автоволновых процессов в криохимических превращениях твердого тела. Автоволновые режимы криохимических превращений наблюдались для реакций полимеризации и сополимеризации, хлорирования и гидробромирования предельных и непредельных углеводов.²⁵ Весьма привлекательной представляется реализация при таких низких температурах высоких скоростей химического превращения.¹⁰⁰ Полученные результаты открывают новые подходы к объяснению механизма цепных криохимических реакций с учетом потенциальной энергии, аккумулированной твердым телом, и высокой активности поверхностей, образующихся при хрупком разрушении в автоволновом режиме превращений.

Проведение химической реакции при расстекловывании матрицы дает возможность изучать превращения реагентов при температурах существенно ниже их температуры плавления.²⁵ Очевидно, что в кристаллической решетке протекание цепной реакции затруднено вследствие низкой трансляционной подвижности реагентов и необходимости ломки самой решетки. Между тем подбор соответствующей стеклующейся матрицы позволяет провести цепную реакцию при весьма низких температурах.^{22,66} Интерес к таким низкотемпературным химическим процессам связан с тем, что при понижении температуры происходит отбор среди различных возможных каналов протекания реакции: «выживают» только реакции, имеющие наименьшую энергию активации.

Таким образом, понижение температуры реакции должно способствовать повышению селективности процесса. Кроме того, при низких температурах все меньшую роль играют столь важные в термодинамике химических реакций энтропийные факторы, и поэтому равновесие превращений смещается в сторону протекания экзотермических реакций, даже тех, продуктами которых являются высокоупорядоченные системы.

Данные, приведенные в обзоре, представляют интерес в связи с возможностью объяснения «холодной» химической эволюции материи во Вселенной.

Литература

1. Н.М.Эмануэль, Г.Е.Зайков, В.А.Крицман. *Цепные реакции. Исторический аспект*. Наука, Москва, 1989
2. H.W.Kolschutter, L.Sprenger. *Z. Phys. Chem.*, **16**, 282 (1932)
3. M.S.Travers. *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 246 (1936)
4. M.Letort. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **202**, 767 (1936)
5. Д.П.Кириухин, А.М.Каплан, И.М.Баркалов, В.И.Гольдманский. *Высокомолекулярные соединения*, **14A**, 2115 (1972)
6. В.И.Гольдманский, М.Д.Франк-Каменецкий, И.М.Баркалов. *Докл. АН СССР*, **211**, 632 (1973)
7. В.И.Гольдманский, И.М.Баркалов, А.М.Каплан, Д.П.Кириухин, А.Д.Абкин, М.А.Брук, Г.Н.Герасимов, В.И.Муромцев, Е.И.Финкельштейн. *Вестн. АН СССР*, (7), 141 (1978)
8. В.И.Гольдманский, Л.И.Трахтенберг, В.Н.Флеров. *Туннельные явления в химической физике*. Наука, Москва, 1986
9. M.Ya.Ovchinnikova. *Chem. Phys.*, **36**, 85 (1979)
10. V.A.Benderskii, V.I.Goldanskii, A.A.Ovchinnikov. *Chem. Phys. Lett.*, **73**, 492 (1980)
11. L.I.Trakhtenberg, V.L.Klochikhin, S.Ya.Pshezhetsky. *Chem. Phys.*, **69**, 121 (1982)
12. V.A.Benderskii, D.E.Makarov, C.A.Wight. *Chemical Dynamics at Low Temperature*. Wiley-Interscience, New York, 1994
13. V.V.Barelko, I.M.Barkalov, V.I.Goldanskii, D.P.Kiryukhin, A.M.Zanin. *Adv. Chem. Phys.*, **74**, 339 (1988)
14. В.В.Барелко, И.М.Баркалов, В.И.Гольдманский, А.М.Занин, Д.П.Кириухин. *Успехи химии*, **59**, 353 (1990)
15. Д.П.Кириухин, В.В.Барелко, И.М.Баркалов. *Химия высоких энергий*, **33**, 165 (1999)
16. Н.Н.Семенов. *Химия и технология полимеров*, (7–8), 196 (1960)
17. Е.И.Адилович. *Докл. АН СССР*, **136**, 117 (1961)
18. В.С.Иванов. *Радиационная полимеризация*. Химия, Москва, 1967
19. В.И.Гольдманский. *Успехи химии*, **44**, 2121 (1975)
20. Д.П.Кириухин, И.М.Баркалов. *Хим. физика*, **12**, 774 (1993)
21. И.М.Баркалов, Д.П.Кириухин. *Успехи химии*, **63**, 514 (1994)
22. I.M.Barkalov, D.P.Kiryukhin. *Int. Rev. Phys. Chem.*, **19**, 1 (2000)
23. А.М.Каплан, Д.П.Кириухин, И.М.Баркалов, В.И.Гольдманский. *Докл. АН СССР*, **190**, 1387 (1970)
24. A.I.Mikhailov, S.I.Kuzina. *Eur. Polym. J.*, **26**, 105 (1990)
25. Д.П.Кириухин. Дис. д-ра хим. наук. ИПХФ РАН, Черноголовка, 1999
26. Г.Н.Герасимов, А.Д.Абкин. *Хим. физика*, **3**, 176 (1984)
27. С.М.Долотов, О.А.Южакова, Г.Н.Герасимов, А.Д.Абкин. *Высокомолекулярные соединения*, **22B**, 575 (1980)
28. E.S.Mansueto, C.Y.Ju, C.A.Wight. *J. Phys. Chem.*, **93**, 2143 (1989)
29. E.S.Mansueto, C.A.Wight. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 1900 (1989)
30. Е.Я.Мисочко, В.А.Бендерский, В.И.Гольдманский, Е.В.Кононихина. *Докл. АН СССР*, **316**, 403 (1991)
31. E.S.Mansueto, C.A.Wight. *J. Phys. Chem.*, **96**, 1502 (1992)
32. Г.Б.Сергеев, В.А.Батюк. *Криохимия*. Химия, Москва, 1978
33. Г.Б.Сергеев, В.В.Смирнов. *Молекулярное галогенирование олефинов*. Изд-во МГУ, Москва, 1985
34. Д.П.Кириухин, И.М.Баркалов, В.И.Гольдманский. *Докл. АН СССР*, **238**, 388 (1978)
35. D.P.Kiryukhin, I.M.Barkalov, V.I.Goldanskii. *J. Chim. Phys.*, **76**, 1013 (1979)
36. Е.Я.Мисочко, Ч.А.Уайт, Е.В.Ветошкин, В.А.Бендерский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 687 (1993)
37. Е.Я.Мисочко. *Химия высоких энергий*, **29**, 429 (1995)
38. М.В.Базилевский, Г.Н.Герасимов, С.И.Петроченко. *Хим. физика*, **3**, 162 (1984)
39. Л.И.Трахтенберг. Дис. д-ра физ.-мат. наук. НИФХИ им. Л.Я.Карпова, Москва, 1986
40. С.Ф.Тимашев, Л.И.Трахтенберг. *Журн. физ. химии*, **67**, 448 (1993)
41. Л.И.Трахтенберг. *Хим. физика*, **14**, 96 (1995)
42. Д.П.Кириухин, А.М.Занин. *Химия высоких энергий*, **27**, 59 (1993)
43. M.Calvin. *Chemical Evolution*. Oxford University Press, Oxford, 1969
44. M.A.Sanchez, J.P.Ferris, L.E.Orgel. *Science*, **154**, 784 (1966)
45. J.P.Ferris, E.H.Edelson. *J. Org. Chem.*, **43**, 3989 (1978)
46. J.P.Ferris, P.C.Joshi, E.H.Edelson, J.G.Lawless. *J. Mol. Evol.*, **11**, 293 (1978)
47. J.P.Ferris, W.J.Hagan. *Tetrahedron*, **40**, 1093 (1984)
48. S.W.Stahler. *Astrophys. J.*, **281**, 209 (1984)
49. C.Meisse, E.T.Arakawa, B.N.Khare, W.R.Thompson, C.Sagan. *Bull. Am. Astron. Soc.*, **23**, 1189 (1991)
50. C.Sagan, C.F.Cyba. *Bull. Am. Astron. Soc.*, **23**, 1211 (1991)
51. P.S.Mozhaev, D.P.Kiryukhin, G.A.Kichigina, I.M.Barkalov. *Mendelev Comm.*, 17 (1994)
52. П.С.Можаяев, Г.А.Кичигина, Д.П.Кириухин, И.М.Баркалов. *Химия высоких энергий*, **29**, 19 (1995)
53. П.С.Можаяев, Г.А.Кичигина, З.Г.Алиев, Д.П.Кириухин, Л.О.Атовмян, И.М.Баркалов. *Докл. АН*, **335**, 747 (1994)
54. С.И.Кузина, А.П.Пивоваров, Д.П.Кириухин, П.С.Можаяев, А.И.Михайлов, И.М.Баркалов. *Химия высоких энергий*, **36**, 19 (2002)
55. G.A.Kichigina, P.S.Mozhaev, D.P.Kiryukhin, I.M.Barkalov. *Mendelev Comm.*, 159 (1998)
56. G.Natta, G.Mazzanti, G.Pregalia, M.Binaghi, M.Peraldo. *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4742 (1960)
57. G.Natta, G.Mazzanti, P.Corradini, I.W.Bassi. *Makromol. Chem.*, **B37**, 156 (1960)
58. Дж.Фурукава, Т.Саегуса. *Полимеризация альдегидов и окисей*. Мир, Москва, 1965
59. Д.П.Кириухин, И.М.Баркалов, В.И.Гольдманский. *Высокомолекулярные соединения*, **18A**, 759 (1976)
60. I.M.Barkalov, I.P.Kim, A.I.Mikhailov, D.P.Kiryukhin. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 1551 (1980)
61. В.А.Кабанов, В.П.Зубов, Ю.Д.Семчилов. *Комплексно-радикальная полимеризация*. Химия, Москва, 1987
62. В.Б.Голубев. *Высокомолекулярные соединения*, **36A**, 298 (1994)

63. Г.А.Кичигина, Д.П.Кириухин, И.М.Баркалов. *Высокомол. соединения*, **42А**, 1275 (2000)
64. И.П.Ким, Г.А.Кичигина, Д.П.Кириухин, И.М.Баркалов. *Химия высоких энергий*, **35**, 368 (2001)
65. Д.П.Кириухин, О.И.Баркалов, И.М.Баркалов. *Химия высоких энергий*, **29**, 271 (1995)
66. I.M.Barkalov, D.P.Kiryukhin. *Int. Rev. Phys. Chem.*, **11**, 263 (1992)
67. Д.П.Кириухин, И.М.Баркалов, В.И.Гольдандский. *Химия высоких энергий*, **11**, 438 (1977)
68. С.В.Демидов, А.М.Занин, Д.П.Кириухин, А.И.Михайлов, И.М.Баркалов. *Докл. АН СССР*, **277**, 394 (1984)
69. P.S.Mozhaev, G.A.Kichigina, D.P.Kiryukhin, I.M.Barkalov. *Mendeleev Commun.*, 64 (1993)
70. Г.А.Кичигина, Д.П.Кириухин, И.М.Баркалов. *Химия высоких энергий*, **37**, (2003) (в печати)
71. Г.А.Кичигина, Д.П.Кириухин, П.С.Можаев, И.М.Баркалов. *Химия высоких энергий*, **35**, 109 (2001)
72. А.А.Козлов, В.Н.Дорошенко, А.П.Мелешевич. *Высокомол. соединения*, **25А**, 1505 (1983)
73. А.П.Мелешевич, А.А.Козлов, В.Н.Дорошенко. *Теорет. эксперим. химия*, **20**, 492 (1984)
74. М.Р.Муйдинов, Г.А.Кичигина, Д.П.Кириухин, И.М.Баркалов. *Химия высоких энергий*, **17**, 249 (1983)
75. Д.П.Кириухин, Г.А.Кичигина, И.М.Баркалов. *Высокомол. соединения*, **40Б**, 1044 (1998)
76. Г.А.Кичигина, Д.П.Кириухин, И.М.Баркалов. *Высокомол. соединения*, **44А**, 1069 (2002)
77. М.Р.Муйдинов, Г.А.Кичигина, Д.П.Кириухин, И.М.Баркалов. *Высокомол. соединения*, **25А**, 818 (1983)
78. I.M.Barkalov, D.P.Kiryukhin, G.A.Kichigina. *Eur. Polym. J.*, **20**, 1013 (1984)
79. Г.А.Кичигина, А.М.Занин, Д.П.Кириухин, И.М.Баркалов. *Высокомол. соединения*, **30Б**, 672 (1988)
80. I.M.Barkalov, D.P.Kiryukhin. *Int. Rev. Phys. Chem.*, **13**, 337 (1994)
81. И.Л.Исmoilов, Ш.Б.Атакулов, М.Р.Муйдинов, Д.П.Кириухин, И.М.Баркалов. *Докл. АН СССР*, **295**, 1159 (1987)
82. И.Л.Исmoilов, Д.П.Кириухин, И.М.Баркалов, С.Т.Тешабаев. *Хим. физика*, **8**, 98 (1989)
83. Д.П.Кириухин, И.М.Баркалов, И.Л.Исmoilов. *Журн. прикл. химии*, **74**, 682 (2001)
84. Д.П.Кириухин, И.М.Баркалов, И.Л.Исmoilов. *Журн. прикл. химии*, **74**, 1688 (2001)
85. R.Criegee. *Angew. Chem.*, **14**, 596 (1975)
86. Ю.А.Паншин, С.Г.Малкевич, Ц.Г.Дунаевская. *Фторопласты*. Химия, Ленинград, 1978
87. А.М.Занин, Д.П.Кириухин, И.М.Баркалов, В.И.Гольдандский. *Письма в ЖЭТФ*, **33**, 336 (1981)
88. В.Р.Регель, А.И.Слущер, Э.Е.Томашевский. *Кинетическая природа прочности твердых тел*. Наука, Москва, 1974
89. Н.К.Барамбойм. *Механохимия высокомолекулярных соединений*. Химия, Москва, 1978
90. Д.Брок. *Основы механики разрушения*. Высшая школа, Москва, 1980
91. Н.Хайнике. *Трибохимия*. Мир, Москва, 1987
92. П.Ю.Бутягин. *Успехи химии*, **63**, 1031 (1994)
93. В.С.Пшежецкий, В.И.Тупиков. *Гетероцепные высокомолекулярные соединения*. Наука, Москва, 1964
94. Г.А.Кичигина, А.М.Занин, Д.П.Кириухин, И.М.Баркалов, В.И.Гольдандский. *Хим. физика*, **7**, 543 (1988)
95. Д.П.Кириухин, И.М.Баркалов. *Высокомол. соединения*, **42Б**, 1604 (2000)
96. Г.А.Кичигина, Д.П.Кириухин, А.М.Занин, И.М.Баркалов. *Высокомол. соединения*, **32А**, 1094 (1990)
97. Д.П.Кириухин, В.В.Барелко, И.М.Баркалов. *Докл. АН СССР*, **306**, 654 (1989)
98. В.А.Кабанов, В.Г.Сергеев, Г.М.Луковкин, В.Д.Барановский. *Докл. АН СССР*, **266**, 1410 (1982)
99. Г.Б.Сергеев, В.С.Комаров, В.Н.Бехтерев. *Высокомол. соединения*, **24А**, 2589 (1982)
100. Д.П.Кириухин, П.С.Можаев, В.В.Барелко. *Хим. физика*, **11**, 264 (1992)
101. A.Pumir, V.V.Barelko. *Eur. Phys. J. B*, **10**, 379 (1999)
102. A.Pumir, V.V.Barelko. *Eur. Phys. J. B*, **16**, 137 (2000)
103. A.Pumir, V.V.Barelko. *Eur. Phys. J. B*, **22**, 71 (2001)
104. Д.П.Кириухин, Г.А.Кичигина, П.С.Можаев, И.М.Баркалов. *Высокомол. соединения*, **40А**, 236 (1998)
105. Д.П.Кириухин, Г.А.Кичигина, П.С.Можаев, И.М.Баркалов. *Высокомол. соединения*, **39А**, 1109 (1997)
106. D.P.Kiryukhin, G.A.Kichigina, P.S.Mozhaev, I.M.Barkalov. *Eur. Polym. J.*, **33**, 1685 (1997)
107. С.И.Кузина, П.С.Можаев, Д.П.Кириухин, А.И.Михайлов, И.М.Баркалов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 859 (1996)
108. S.I.Kuzina, H.S.Mozhaev, D.P.Kiryukhin, A.I.Mikhailov, I.M.Barkalov. *Mendeleev Commun.*, 34 (1996)
109. С.И.Кузина, Д.П.Кириухин, А.П.Пивоваров, А.И.Михайлов. *Химия высоких энергий*, **32**, 330 (1998)
110. Ф.Ю.Зигель. *Вещество Вселенной*. Химия, Москва, 1982
111. Я.Б.Зельдович, И.Д.Новиков. *Строение и эволюция Вселенной*. Наука, Москва, 1975

CHAIN CHEMICAL REACTIONS AT LOW TEMPERATURES

D.P.Kiryukhin, I.M.Barkalov

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

142432 Chernogolovka Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(096)515-5420

The results research into chain cryochemical polymerisation and copolymerisation, oxidation, chlorination and hydrobromination of saturated hydrocarbons and olefins in the crystalline and glassy states are generalised. Chain chemical reactions proceeding at liquid-helium temperature with a measurable temperature-independent rate are considered and highly intensive autowave regimes of low-temperature reaction in the solid phase are discussed.

Bibliography — 111 references.

Received 18th November 2002