



## Криохимия: холод вместо спички

В.В. Смирнов



Чиркнув спичкой, мы можем зажечь на кухне газ, а затем с помощью огня подвергнуть пищу целой гамме химико-кулинарных превращений. Если же нам нужно сохранить продукты свежими, мы можем убрать их в холодильник.

То, что при нагревании скорость реакций возрастает, а при охлаждении уменьшается, подтверждается и опытом многих поколений химиков-экспериментаторов. Теория же лишь узаконила эти наблюдения: согласно уравнению Аррениуса скорость химического превращения должна резко падать с понижением температуры, так как чем менее интенсивно тепловое движение частиц, тем меньше у них шансов прореагировать при столкновении.

Впрочем, сейчас известны примеры, когда превращения веществ успешно идут и при весьма низких температурах: так происходит, когда замороженная смесь реагентов подвергается радиационной обработке или обработке активными свободными радикалами; иногда реакции идут даже при температуре кипения жидкого гелия, так как в этом случае в дело вступают сложные квантовые эффекты.

Но все это особые случаи. А можно ли привести пример, когда стремление веществ прореагировать между собой действительно бы закономерно возрастало с понижением температуры, как бы вопреки закону Аррениуса?

Еще в начале нынешнего века было замечено, что иногда скорости химических превращений, вопреки всякой логике, возрастают при понижении температуры; так происходит, скажем, при окислении NO кислородом, при переходе от  $-78^{\circ}\text{C}$  к  $-185^{\circ}\text{C}$ . Немало подобных необычных примеров набралось и среди реакций органических соединений, причем иногда понижение температуры приводило не только к ускорению процесса, но даже к образованию новых продуктов.

В нашей стране систематическим изучением этого явления занимаются сотрудники кафедры кинетики химического факультета МГУ под руководством профессора Г.Б. Сергеева. Толчком к работе в этом направлении послужило в общем-то случайное событие. При изучении реакции газообразного этилена с хлором (обычно эта реакция идет с относительно небольшой скоростью), были обнаружены заметные количества продукта, дихлорэтана, как раз в той части установки, которая охлаждалась



жидким азотом, где готовый дихлорэтан никак оказаться не мог. Для проверки смесь этилена с хлором была заморожена до  $-196^{\circ}\text{C}$ , а потом медленно нагрета. И как только температура достигла  $-170^{\circ}\text{C}$ , произошел взрыв! К счастью, этот взрыв не только не причинил вреда экспериментатору, но привел к возникновению нового научного направления.

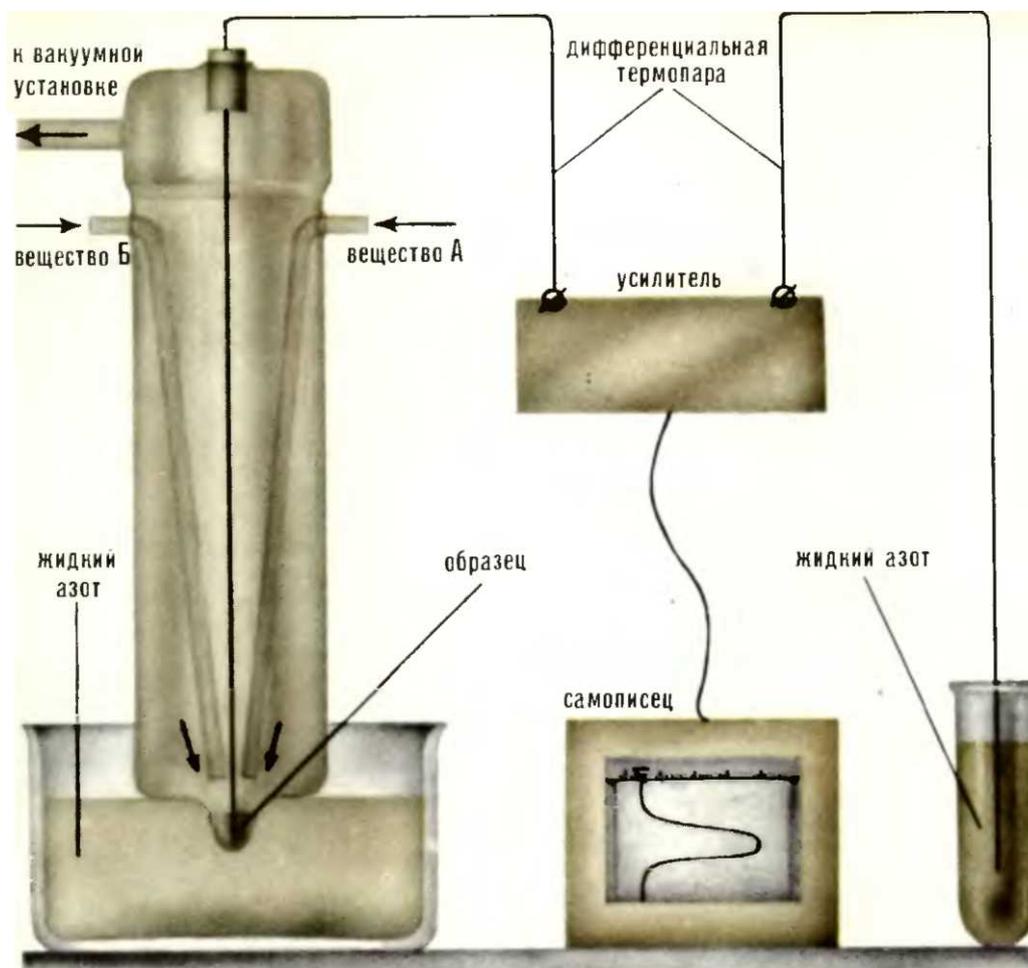


Схема простейшего прибора для исследования низкотемпературных реакций

Схема прибора, используемого для изучения быстрых процессов, протекающих при температуре кипения жидкого азота, изображена на рис. Он представляет собой стеклянный сосуд, в котором поддерживается вакуум; к нижней части сосуда, охлаждаемой жидким азотом, подводятся газообразные реагенты, которые намораживаются на дне. Затем сосуду дают очень медленно нагреваться (со скоростью около  $0,01$  град./с), регистрируя температуру термодарой, один конец которой находится при температуре образца, а другой — при температуре кипения жидкого азота. Как только реакция начинается, температура резко возрастает, и этот скачок регистрируется на ленте самописца. И хотя теперь коварные свойства низких температур хорошо известны, приходится принимать особые меры предосторожности

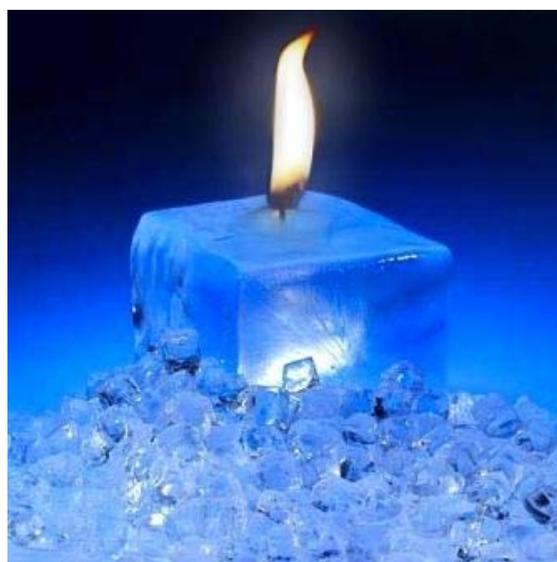
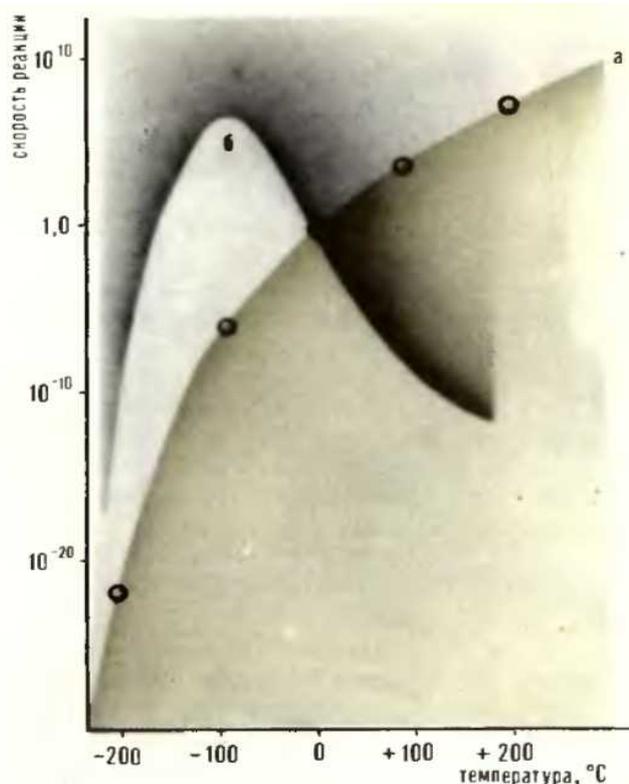


для того, чтобы вслед за очередным скачком пера самописца не произошел взрыв...

### НИЖЕ ТОЧКИ ЗАМЕРЗАНИЯ

Как уже говорилось, в замороженных системах реакции могут вызываться ионизирующими излучениями и свободными радикалами, причем, иногда на скорости процесса могут сказываться квантовые эффекты. Однако в чем заключается механизм явления, если система находится при температуре, когда квантовые эффекты еще никак не могут проявиться, а излучение на нее не действует?

Чтобы молекулы могли прореагировать, они должны столкнуться, и энергии этого столкновения должно хватить для того, чтобы перевести их в активное состояние, после чего и становится возможной химическая перестройка. При замерзании жидкости подвижность составляющих ее частиц резко уменьшается, и дальнейшее охлаждение должно вроде бы сделать еще менее вероятными активные столкновения. Но, уже говорилось, с понижением температуры замерзшего раствора скорость очень многих процессов растет, достигает максимума при температуре на 10—20°C ниже точки замерзания (в этот момент скорость реакции может быть в 100—10000 раз выше скорости в жидкой фазе!) и лишь затем вновь начинает уменьшаться (рис.). Попробуйте после этого сказать, что хранить продукты в холодильнике (как раз при температуре от -10 до -20°C) — лучший способ предохранить их от порчи...



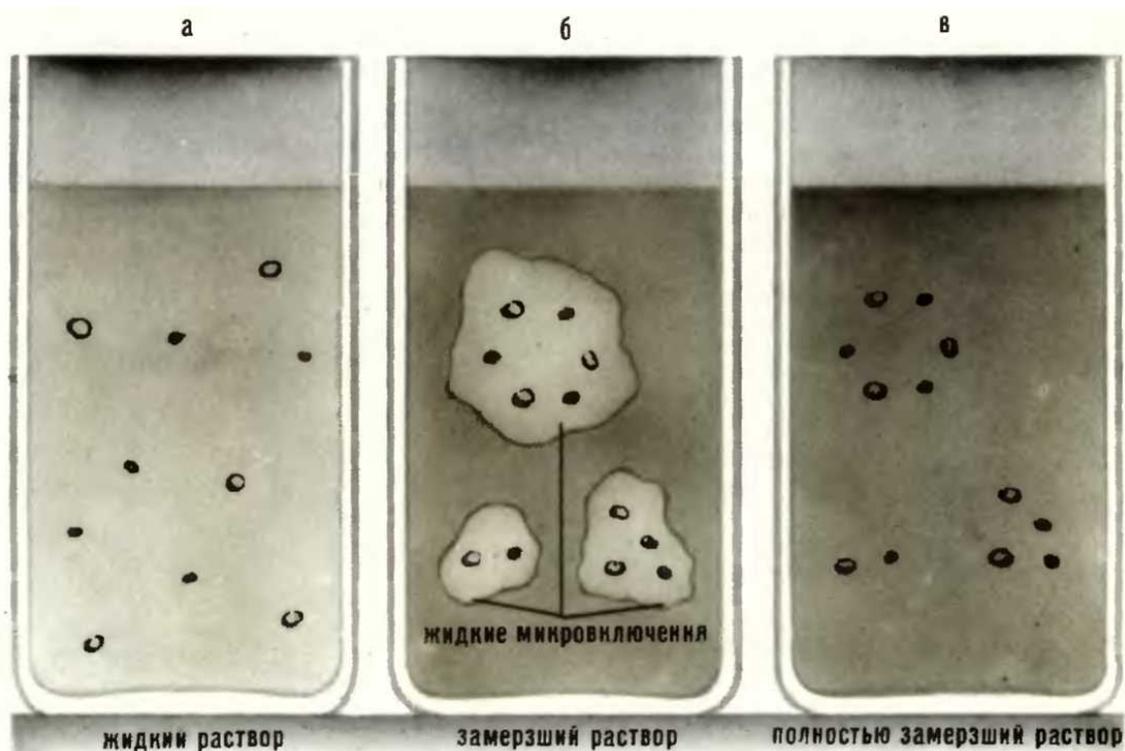
[media.photobucket.com](http://media.photobucket.com)

Скорость реакции, подчиняющейся закону Аррениуса, монотонно растет с повышением температуры (а); в некоторых случаях скорость процесса имеет максимум ниже температуры замерзания системы (б)



Но как бы то ни было, можно высказать, например, такую гипотезу о причине наблюдаемого явления. Когда смесь реагентов затвердевает, то в нем остаются области с высокой подвижностью молекул — эти области часто называют жидкими микровключениями. В этих микровключениях концентрация растворенных веществ оказывается повышенной (причем есть основания полагать, что свойства вещества, находящегося в жидких микровключениях, отличаются от свойств обычных жидкостей), число соударений между частицами возрастает и скорость реакции увеличивается; поэтому эффект ускорения реакций в замороженных системах более заметен в разбавленных растворах. И только при дальнейшем понижении температуры, когда замерзают и микровключения, скорость реакции начинает резко снижаться (рис.).

Так почему же все-таки холодильники для продуктов делают свое полезное дело? А очень просто: в них резко уменьшается активность микроорганизмов. Если же задача заключается в том, чтобы существенно уменьшить скорость нежелательных реакций (в том числе и биохимических, протекающих под действием ферментов), можно рекомендовать либо глубокое охлаждение, либо хранение при температуре чуть выше точки замерзания растворителя.



В жидкофазной системе скорость обычных, реакций определяется столкновениями молекул по всему объему раствора (а); немного ниже точки замерзания реакция может идти только внутри жидких микровключений, где подвижность молекул оказывается повышенной (б); лишь при дальнейшем понижении температуры жидкие микровключения замерзают, тоже, и скорость реакции начинает падать (в)



ОТ КОЛБЫ ДО КОСМОСА

Исследование реакций, протекающих при низких температурах, способствовало серьезному прогрессу в понимании закономерностей, лежащих в основе многих практически важных процессов, в частности процессов полимеризации. А возможность идентификации и, нередко, выделения в чистом виде нестабильных в обычных условиях частиц делает низкотемпературную химию уникальным методом изучения механизмов химических реакций.

Химия низких температур в своем развитии тесно смыкается с другой новой областью естествознания — криобиологией. Создание научных представлений о воздействии холода на живые организмы и их структуры невозможно без выяснения влияния низких температур на совокупность биохимических превращений, особенно ферментативных, происходящих в живых клетках и тканях. Поэтому можно предполагать, что в ближайшее время начнет бурно развиваться еще одно новое научное направление — криобиохимия. Перед этой наукой стоят такие важнейшие задачи, как исследование закономерностей адаптации живых организмов к низким температурам, решение проблемы консервации различных тканей, изучение влияния замораживания и размораживания на жизнеспособность клеток и структуру клеточных мембран и т. д. Одна из крупнейших задач, стоящих перед криобиохимией,— это разработка способов длительного анабиоза высших организмов и человека.



astronet.ru

Криохимия открывает новые пути и к познанию химии космического пространства. Значительная доля массы нашей Вселенной находится в виде холодных газовых облаков, космической пыли, так называемых черных туч и других объектов с температурой ниже  $-100^{\circ}\text{C}$ . В этих

образованиях наряду с инертными газами и водородом содержатся  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  и т. д., а также достаточно сложные органические молекулы. Поэтому нет сомнений, что в космосе происходят разнообразные криохимические превращения, особенно



если учесть, что в межзвездном пространстве нет недостатка в излучениях высоких энергий. Можно даже предположить, что органические соединения, возникающие в результате низкотемпературных реакций, служат основой, на которой во Вселенной рождается жизнь. В пределах же Солнечной системы низкотемпературные реакции несомненно идут в атмосферах планет-гигантов; они способны также играть заметную роль в эволюции комет. Важной задачей химии низких температур служит также исследование газофазных процессов, происходящих в стратосфере Земли.



Широкие перспективы открывает химия низких температур в области химического синтеза. Сочетание высокой скорости с высокой селективностью делает многие низкотемпературные процессы перспективными в смысле возможности создания на их основе безотходных процессов химической технологии.

В качестве примера можно привести получение дихлорэтана из этилена и хлора. В обычных условиях эта реакция наряду с основным продуктом дает заметные количества полихлорэтанов и других примесей. Но если вести процесс при низких температурах, выход дихлорэтана достигает 99,9% и выше, а его чистота ограничивается лишь наличием примесей в исходных веществах

Конечно, вряд ли стоит использовать низкотемпературную технологию для получения и без того доступного растворителя. Однако в тонком органическом синтезе, где чистота и выход продукта имеют особое значение, криохимические процессы могут оказаться весьма эффективными. Уже сейчас в разных странах действуют установки для низкотемпературной полимеризации, дающие полимеры высочайшего качества.

Конечно, это только начало. Но нет сомнений, что низкотемпературный синтез в недалеком будущем займет достойное место среди процессов химической технологии.

(Химия и жизнь)