

# Моноксиды галогенов

И.В.Никитин

Институт проблем химической физики Российской академии наук

142432 Черногловка Московской обл., просп. Акад. Семенова, 1, факс (496) 576–4009

Обобщены результаты исследований свойств радикалов OF, ClO, BrO, IO. Рассмотрены способы их генерирования, спектроскопические и термодинамические характеристики, некоторые реакции с их участием. Приведены аналогичные данные для дихлортриоксида.

Библиография — 182 ссылки.

## Оглавление

|                                     |     |
|-------------------------------------|-----|
| I. Введение                         | 787 |
| II. Монофторид кислорода            | 787 |
| III. Моноксид хлора. Дихлортриоксид | 789 |
| IV. Моноксид брома                  | 791 |
| V. Моноксид иода                    | 793 |

## I. Введение

В настоящем обзоре рассмотрена группа радикалов XO (X — галоген), включающая монофторид кислорода OF и оксиды ClO, BrO, IO, обычно называемые общим термином моноксиды галогенов. Интерес исследователей к этим радикалам усилился в конце 1970-х — начале 1980-х гг., главным образом в связи с обсуждением их роли в процессе разрушения стратосферного озона. За последние два десятилетия изучены спектроскопические свойства данных радикалов и кинетика их реакций с другими малыми молекулами, представляющими интерес для химии атмосферы, а также проведен ряд теоретических исследований. Поведение моноксидов галогенов в тропосфере и стратосфере подробно рассмотрено авторами обзора<sup>1</sup>. Четырехатомным (X<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) и трехатомным (HOX) кислородным соединениям галогенов посвящены работы<sup>2,3</sup>. Газофазные реакции неорганических галогенсодержащих молекул, включая моноксиды галогенов, рассмотрены в обзоре<sup>4</sup>.

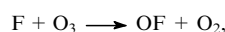
## II. Монофторид кислорода

### 1. Генерирование радикалов OF

Впервые радикалы OF наблюдали в конденсированной фазе.<sup>5</sup> Радикалы генерировали действием излучения ртутной лампы высокого давления на смеси дифторида кислорода с азотом

или аргоном, осажденные на бромид цезия при 4 К. Позже методом лазерного магнитного резонанса такие радикалы были зарегистрированы в газовой фазе.<sup>6</sup> Для генерирования радикалов использовали СВЧ-разряд (10–30 Вт) в тетрафториде углерода; атомы кислорода в этом случае образуются в результате травления стенок кварцевого реактора.<sup>6</sup> Тлеющий разряд постоянного тока в смеси CF<sub>4</sub>–O<sub>2</sub> оказался неэффективным для получения радикалов OF.<sup>7</sup> Кроме матричного фотолиза дифторида кислорода к образованию радикалов OF приводит реакция щелочных металлов или магния с дифторидом кислорода в криогенных условиях.<sup>8</sup>

Как способ генерирования радикалов при 298 К использована<sup>9–11</sup> реакция атомов фтора с озоном



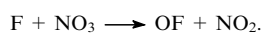
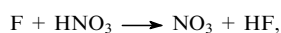
в дальнейшем часто применявшаяся как источник радикалов (см., например,<sup>12–17</sup>). Атомы фтора получают диссоциацией молекулярного фтора в СВЧ-разряде. Данная реакция протекает достаточно быстро: при комнатной температуре  $k_1$  составляет  $1.3 \cdot 10^{-11}$  (при избытке атомов F над O<sub>3</sub>, см.<sup>11</sup>) или  $6.2 \cdot 10^{-12}$  см<sup>3</sup>·молекула<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> (при избытке O<sub>3</sub> над F, см.<sup>17</sup>). Рекомендуются<sup>18</sup> значение  $k_1 = 1.0 \cdot 10^{-11}$  см<sup>3</sup>·молекула<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> (298 К) и температурная зависимость  $k_1 = 2.2 \cdot 10^{-11} \exp(-230/T)$  см<sup>3</sup>·молекула<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> в интервале 250–365 К. Реакция атомов фтора с молекулами озона в аргоновой матрице (15 К) приводит к образованию комплекса FO–O<sub>2</sub>, который при фотолизе распадается, давая изолированные радикалы OF.<sup>19</sup>

Авторы работ<sup>17,20–22</sup> для генерирования радикалов OF использовали гетерогенный термический распад дифторида кислорода при 473–523 К в реакторе из нержавеющей стали. Термическая диссоциация дифторида кислорода исследована в ряде работ (см.<sup>23</sup>). Реакции OF<sub>2</sub> с атомами H, N, O, F протекают медленно и не могут быть использованы в качестве эффективных источников радикалов OF.<sup>24</sup>

**И.В.Никитин.** Кандидат химических наук, научный сотрудник отдела функциональных неорганических материалов ИПХФ РАН. Телефон: (496)522–3570, e-mail: led@icp.ac.ru  
Область научных интересов: тонкий неорганический синтез, плазмохимия.

Дата поступления 13 марта 2008 г.

Авторы работы<sup>25</sup> получали радикалы OF взаимодействием атомарного фтора с парами азотной кислоты в проточном тефлоновом реакторе при избытке атомарного фтора:



Реакцию фтора с кислородом в СВЧ-разряде также можно использовать как источник радикалов OF, однако она оказалась малоэффективной.<sup>25</sup>

## 2. Спектроскопические и термодинамические характеристики

Частоты колебаний (в  $\text{см}^{-1}$ ) двухатомного радикала OF в аргонной матрице при 16 К приведены ниже.

| Частица          | Спектр КР <sup>8</sup> | ИК-Спектр <sup>26</sup> |
|------------------|------------------------|-------------------------|
| <sup>16</sup> OF | 1028.9                 | 1028.6                  |
| <sup>18</sup> OF | 998.4                  | 997.7                   |

Для радикала OF в газовой фазе получены значения частоты  $\nu_0 = 1033.4182 \text{ см}^{-1}$  и вращательной постоянной  $B_e = 1.05955 \text{ см}^{-1}$ , а также найдено равновесное межатомное расстояние  $r_e = 1.35789 \text{ Å}$ .<sup>6</sup> Эти значения уточнены в работе<sup>7</sup>, где наблюдали 14 переходов из основного состояния  $^2\text{P}_{3/2}$ ; полученные величины  $\nu_0 = 1033.4829 \text{ см}^{-1}$  и  $B_e = 1.05289 \text{ см}^{-1}$ . С применением ИК-фурье-спектрометра высокого разрешения зарегистрированы переходы из состояний  $^2\text{P}_{3/2}$  и  $^2\text{P}_{1/2}$  и найдены параметры  $\nu_0 = 1032.9648 \text{ см}^{-1}$  (колебательная постоянная  $\omega_e = 1053.42 \text{ см}^{-1}$ ),  $B_e = 1.05869 \text{ см}^{-1}$ ; получено также более точное значение  $r_e = 1.35412 \text{ Å}$ .<sup>15</sup> В работе<sup>16</sup> с использованием ИК-фурье-спектроскопии изучена хемилюминесценция колебательно-возбужденных радикалов OF в основном электронном состоянии, генерируемых реакцией атомов F с озоном, и найдены величины  $\omega_e = 1052.994 \text{ см}^{-1}$  и  $B_e = 1.0587 \text{ см}^{-1}$ .

Радикалы OF обладают очень малым дипольным моментом, что затрудняет регистрацию их методами спектроскопии ЭПР и микроволновой спектроскопии. В ранней работе<sup>27</sup> для  $r_e = 1.321 \text{ Å}$  рассчитана величина дипольного момента  $-0.361 \text{ Д}$  (полярность  $\text{O}^+\text{F}^-$ ). Впоследствии установлено, что эта величина завышена. Экспериментальное значение дипольного момента OF оказалось наименьшим среди дипольных моментов двухатомных гетерополярных молекул, составляя всего лишь  $-0.0043 \text{ Д}$  для основного состояния OF.<sup>28</sup> Расчетные значения  $-0.0089 \text{ Д}$  (см.<sup>29</sup>) и  $-0.0006 \text{ Д}$  (см.<sup>30</sup>) близки к экспериментальному.

Рассчитанный в работе<sup>27</sup> вертикальный потенциал ионизации радикалов OF равен  $13.1 \pm 0.3 \text{ эВ}$ . Экспериментально вертикальный ( $U_v$ ) и адиабатический ( $U_{ad}$ ) потенциалы ионизации определяли методами фотоэлектронной спектроскопии (вакуумный ультрафиолет, излучение HeI)<sup>13</sup> и фотоионизационной масс-спектрометрии.<sup>25, 31</sup>

| $U_v$ , эВ | $U_{ad}$ , эВ    | Ссылки |
|------------|------------------|--------|
| —          | 12.79            | 31     |
| 13.08      | 12.77            | 13     |
| —          | $12.78 \pm 0.03$ | 25     |

По сравнению с нейтральными радикалами OF ионы  $\text{FO}^+(\text{X}^3\Sigma^-)$  имеют более короткое межатомное расстояние

( $r_e = 1.234 \text{ Å}$ ) и более высокую частоту колебаний ( $\omega_e = 1300 \text{ см}^{-1}$ ).<sup>13</sup>

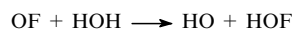
Адиабатическое сродство к электрону радикалов OF составляет  $2.272 \text{ эВ}$  (по данным фотоэлектронной спектроскопии).<sup>32</sup> Анион  $\text{FO}^-(^1\Sigma^+)$  имеет межатомное расстояние  $r_e = 1.516 \text{ Å}$  и колебательную постоянную  $\omega_e = 769 \text{ см}^{-1}$  (см.<sup>32</sup>). Рассчитанная величина адиабатического сродства к электрону радикалов OF составляет  $2.08 \pm 0.2 \text{ эВ}$ .<sup>33</sup> Расчетным путем для аниона  $\text{FO}^-(^1\Sigma^+)$  получены  $r_e = 1.54 \text{ Å}$  и  $\omega_e = 750 \text{ см}^{-1}$  (см.<sup>33</sup>).

Для энергии диссоциации ( $D$ ) связи  $\text{O}-\text{F}$  приводятся следующие экспериментальные оценки:

| $D$ , ккал·моль <sup>-1</sup> | Ссылки |
|-------------------------------|--------|
| $55 \pm 5$                    | 8      |
| $51.5 \pm 4$                  | 9      |
| $51 \pm 3$                    | 27     |
| $58.1 \pm 4.1$                | 34     |
| 52.5                          | 16     |

Расчет с использованием комплекса программ Gaussian-2<sup>30</sup> дал близкие к перечисленным значения энергии диссоциации, равные  $50.5$  и  $51.1 \text{ ккал·моль}^{-1}$ .

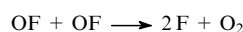
Энтальпия образования радикалов OF близка к  $26 \text{ ккал·моль}^{-1}$ . Расчет *ab initio*<sup>35</sup> с использованием изодесмической реакции



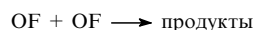
получена величина  $\Delta_f H_0^\circ(\text{OF}) = 27.8 \pm 1 \text{ ккал·моль}^{-1}$ . Методом масс-спектрометрии определены величины  $\Delta_f H_0^\circ(\text{OF}) = 26.1 \pm 2.3 \text{ ккал·моль}^{-1}$  (см.<sup>31</sup>) и  $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{OF}) = 26.1 \pm 1.9 \text{ ккал·моль}^{-1}$  (см.<sup>25</sup>); рекомендовано<sup>18</sup> значение  $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{OF}) = 26 \text{ ккал·моль}^{-1}$ . Для ионов  $\text{OF}^+$  соответствующая расчетная величина составляет<sup>25</sup>  $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{OF}^+) = 320 \text{ ккал·моль}^{-1}$ .

## 3. Реакции с участием радикалов OF

Авторами работы<sup>9</sup> высказано предположение, что распад радикалов OF в результате диспропорционирования происходит с образованием атомов фтора и молекул кислорода

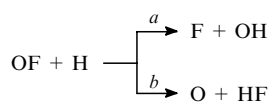


с константой скорости в пределах от  $2 \cdot 10^{-12}$  до  $2 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  (298 К). При масс-спектрометрическом исследовании реакций двухатомных радикалов те же авторы нашли  $k_2 = (8.5 \pm 2.8) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  (298 К).<sup>12</sup> В работе<sup>20</sup> сделан вывод, что эта реакция является основным каналом диспропорционирования, а вклад других каналов, дающих в качестве продуктов  $\text{F} + \text{O}_2\text{F}$ ,  $\text{F}_2 + \text{O}_2$  или  $\text{O}_2\text{F}_2$ , незначителен. Константа скорости реакции



в температурном интервале 300–435 К возрастает от  $(1.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-11}$  до  $(1.4 \pm 0.4) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .<sup>20</sup>

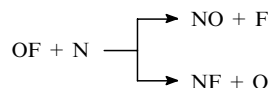
Реакция радикалов OF с атомами водорода исследована при 300 К в проточных условиях с использованием электрического разряда.<sup>36</sup> Оба возможных канала реакции



экзотермичны. Найдены константа скорости реакции  $k = k_a + k_b = (2.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  и доля кана-

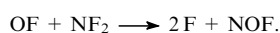
ла  $b = k_b/(k_a + k_b) = 0.34 \pm 0.02$ . Однако константа скорости реакции радикалов OF с молекулярным водородом не превышает  $1.0 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при 300 К.<sup>22</sup> Расчет<sup>37</sup> показывает, что эта реакция имеет высокий активационный барьер, оцениваемый в  $17.5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Реакция отрыва атома водорода радикалом OF от радикала  $\text{HO}_2$  с образованием  $\text{HOF}$  и  $\text{O}_2$  также имеет достаточно высокую энергию активации ( $9.3$  или  $8.5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ ).<sup>38</sup>

Реакции радикалов OF с атомами кислорода или азота при комнатной температуре протекают с той же скоростью, что и реакция с атомами водорода.<sup>21</sup> Из двух экзотермичных каналов реакции с атомами азота



предпочтителен первый.

Радикалы OF с высокой скоростью ( $k = 3.8 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при 300 К) реагируют с радикалами  $\text{NF}_2$ , получающимися термическим разложением тетрафторгидраза:<sup>39</sup>

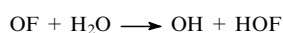


Обнаружена отрицательная температурная зависимость константы скорости реакции



в области 300–845 К, что указывает на образование возбужденного промежуточного комплекса  $\text{FONO}$  и последующий его распад на фрагменты.<sup>22</sup> Расчет<sup>40</sup> показывает, что при взаимодействии радикалов OF с гидроксильными радикалами возможно образование пероксида  $\text{HOOF}$  в качестве промежуточного продукта.

Активационную энергию реакции



авторы работы<sup>41</sup> оценивают в  $25.7 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ , а для реакции радикалов OF с метаном при 300 К рассчитана величина энергии активации  $12.1 \pm 2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ .<sup>42</sup> Радикалы OF очень медленно реагируют с молекулами озона. При температуре стратосферы (220 К) константа скорости этой реакции не превышает  $4 \cdot 10^{-19} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .<sup>43</sup> По сравнению с атомарным фтором или гидроксильными радикалами монофторид кислорода обладает меньшей реакционной способностью.<sup>37</sup>

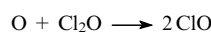
### III. Монооксид хлора. Дихлортриоксид

Монооксиду хлора посвящено большое число работ; некоторые ранее полученные результаты рассмотрены в обзорах<sup>23,44</sup>. В 1930-е гг. исследователи рассматривали радикалы ClO как промежуточный продукт распада  $\text{Cl}_2\text{O}$ . Впервые полосы радикалов ClO в эмиссионном спектре пламени наблюдали авторы работы<sup>45</sup>.

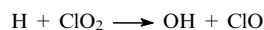
#### 1. Генерирование радикалов ClO

Для получения радикалов можно воспользоваться фотохимическим или плазмохимическим методом, подвергая, например, фотолизу дихлормонооксид, диоксид хлора, смеси хлора с кислородом или озоном либо пропуская через СВЧ-разряд смесь хлора с кислородом. Генерировать радикалы ClO можно реакцией атомов хлора, получаемых в СВЧ-разряде, с дихлормонооксидом, диоксидом хлора, озоном,

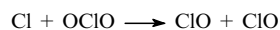
кислородом. Реакция атомов кислорода с хлором или диоксидом хлора также дает радикалы ClO. Авторы работы<sup>46</sup> пришли к выводу, что реакции атомов хлора с озоном или диоксидом хлора обеспечивают хороший выход радикалов ClO, тогда как реакции



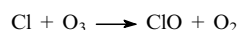
и



дают очень низкие выходы монооксида хлора. Рекомендуемое<sup>18</sup> значение константы скорости реакции



при 298 К составляет  $5.8 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Быстрая реакция



происходит в результате прямой атаки атома хлора по концевому атому кислорода молекулы озона без образования асимметричного комплекса  $\text{ClO}_3$ .<sup>47</sup> Зависимость константы скорости этой реакции от температуры описывается двумя уравнениями Аррениуса:<sup>48</sup>

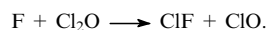
$$k_3 = 1.19 \cdot 10^{-11} \exp\left(\frac{-33}{T}\right) \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}, \\ T = 189 - 269 \text{ К};$$

$$k_3 = 2.49 \cdot 10^{-11} \exp\left(\frac{-233}{T}\right) \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}, \\ T = 269 - 385 \text{ К}.^{48}$$

Однако радикалы ClO, подобно монофториду кислорода, реагируют с озоном очень медленно: верхнее значение константы скорости этой реакции по порядку величины находится в пределах  $10^{-15} - 10^{-18} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .<sup>49,50</sup>

При фотолизе ( $\lambda = 308 \text{ нм}$ ) нитрата хлора образуются колебательно-возбужденные радикалы ClO.<sup>51</sup> Фотолиз дихлормонооксида приводит к разрыву связи  $\text{Cl}-\text{O}$  с образованием радикалов ClO и атомов Cl.<sup>52</sup> Этот канал — единственный при  $\lambda = 308 \text{ нм}$  и главный при  $\lambda = 248 \text{ нм}$ . Часть образующихся радикалов при  $\lambda = 248 \text{ нм}$  диссоциирует, а при  $\lambda = 193 \text{ нм}$  происходит согласованная диссоциация  $\text{Cl}_2\text{O}$ , дающая  $\text{Cl}_2$  и атомы O.

Для получения радикалов ClO использована<sup>53</sup> также реакция атомов фтора с дихлормонооксидом



#### 2. Спектроскопические и термодинамические характеристики

Электронное состояние  $^2\text{P}_{3/2}$  двухатомного радикала ClO приблизительно на  $320 \text{ см}^{-1}$  ниже по энергии, чем состояние  $^2\text{P}_{1/2}$ . При комнатной температуре в состоянии  $^2\text{P}_{1/2}$  находится  $\sim 15\%$  радикалов.<sup>54</sup>

Максимум поглощения монооксида хлора в УФ-области наблюдается при  $275.1 \text{ нм}$  (полоса 12,0) с сечением  $\sigma = 6.81 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ .<sup>55</sup> В континууме сечение уменьшается от  $5.04 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$  при  $260 \text{ нм}$  до  $2.22 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$  при  $240 \text{ нм}$ . Сечение поглощения при  $275.2 \text{ нм}$  уменьшается с ростом температуры от  $9.70 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$  при  $220 \text{ К}$  до  $7.84 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$  при  $400 \text{ К}$ .<sup>56</sup>

По микроволновому спектру ClO рассчитана колебательная постоянная  $\omega_e = 854.1 \text{ см}^{-1}$ .<sup>57</sup> На основе ИК-фурье-спектра высокого разрешения для  $^{35}\text{ClO}$  и  $^{37}\text{ClO}$  определены

значения  $\omega_e$ , равные 853.72446 и 846.45538  $\text{см}^{-1}$  соответственно.<sup>58</sup> Вращательные постоянные  $B_e$  для  $^{35}\text{ClO}$  и  $^{37}\text{ClO}$  равны 0.623459 и 0.6129003  $\text{см}^{-1}$  соответственно.<sup>54</sup>

Величины межъядерного расстояния  $r_e(\text{Cl}-\text{O})$ , найденные авторами разных исследований, почти не отличаются друг от друга.

| $r_e(\text{Cl}-\text{O}), \text{\AA}$ | Ссылки |
|---------------------------------------|--------|
| 1.56965                               | 59     |
| 1.56954                               | 60     |
| 1.56959                               | 57     |

В возбужденном состоянии  $A^2\Pi$  межъядерное расстояние увеличивается до 1.858  $\text{\AA}$ .<sup>59</sup> Дипольный момент радикалов  $\text{ClO}(^2\Pi_{3/2})$  в основном колебательном состоянии равен 1.2974 Д.<sup>61</sup>

Адиабатический и вертикальный потенциалы ионизации радикала  $\text{ClO}$  определяли методами фотоэлектронной спектроскопии<sup>62</sup> и фотоионизационной масс-спектрометрии.<sup>53, 63</sup>

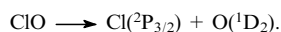
| Исходное состояние | $U_{\text{ад}}$ | $U_{\text{в}}$ | Ссылки |
|--------------------|-----------------|----------------|--------|
| $^2\Pi_{3/2}$      | 10.87           | 11.0           | 62     |
| $^2\Pi_{1/2}$      | 10.83           | 10.96          | 62     |
| $^2\Pi_{3/2}$      | 10.88           | —              | 53     |
| $^2\Pi_{3/2}$      | 10.85           | —              | 63     |

Равновесное межъядерное расстояние в ионе  $\text{ClO}^+$  ( $X^3\Sigma^-$ ) оценено в 1.480  $\text{\AA}$ .<sup>62</sup> Радикалы  $\text{ClO}$  обладают высоким сродством к электрону (2.276 эВ).<sup>64</sup>

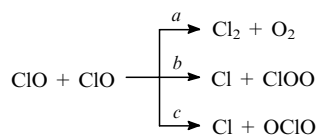
Энтальпия образования монооксида хлора  $\Delta_f H_{300}^\circ(\text{ClO}) = 24.4 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ .<sup>65</sup> Полуэмпирическим расчетом<sup>30</sup> получена величина  $\Delta_f H_0^\circ(\text{ClO}) = 24.72 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Энергия диссоциации связи в радикале  $^{35}\text{ClO}$  составляет 63.427  $\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ .<sup>66</sup>

### 3. Реакции с участием радикалов $\text{ClO}$

Фотодиссоциация радикалов  $\text{ClO}$  при  $\lambda = 248 \text{ нм}$  происходит по доминирующему (97%) каналу<sup>67</sup>

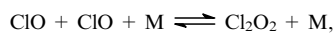


При комнатной температуре бимолекулярная реакция  $\text{ClO} + \text{ClO}$  протекает по трем каналам<sup>55</sup>



с константой скорости  $k = k_a + k_b + k_c = (2.2 \pm 0.6) \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ; соотношение каналов  $k_a : k_b : k_c = 0.29 : 0.50 : 0.21$ .<sup>18</sup>

При низкой температуре стратосферы преобладает три-молекулярная реакция

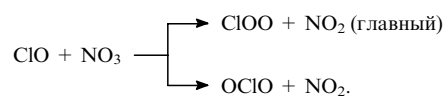


приводящая к димеру  $\text{Cl}_2\text{O}_2$ .<sup>55, 68, 69</sup> Константы скорости некоторых реакций с участием радикалов  $\text{ClO}$  приведены в табл. 1.

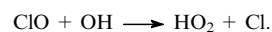
**Таблица 1.** Константы скорости реакций с участием радикалов  $\text{ClO}$  (298 К).

| Реакция                                                          | $k \cdot 10^{11}, \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ | Ссылки |
|------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|--------|
| $\text{ClO} + \text{O} \longrightarrow \text{Cl} + \text{O}_2$   | 3.90                                                                           | 70     |
| $\text{ClO} + \text{SO} \longrightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}$ | 3.22                                                                           | 71     |
| $\text{ClO} + \text{NO}_3 \longrightarrow \text{продукты}$       | 0.05                                                                           | 72     |
| $\text{ClO} + \text{BrO} \longrightarrow \text{продукты}$        | 1.29                                                                           | 56     |
| $\text{ClO} + \text{OH} \longrightarrow \text{продукты}$         | 1.46                                                                           | 73     |
|                                                                  | 2.44                                                                           | 74     |
| $\text{ClO} + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{продукты}$       | 0.6                                                                            | 75     |
|                                                                  | 0.7                                                                            | 76     |

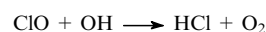
Скорость реакции  $\text{ClO}$  с  $\text{NO}_3$  не зависит от температуры в интервале 210–353 К. Реакция протекает по двум каналам:<sup>72</sup>



При взаимодействии радикалов  $\text{ClO}$  и  $\text{OH}$  образуются радикалы  $\text{HO}_2$  в качестве основного продукта.

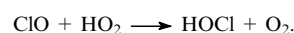


Вклад канала

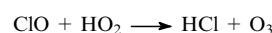


составляет  $7 \pm 3\%$  при 207–298 К.<sup>73</sup>

Реакция радикалов  $\text{ClO}$  и  $\text{HO}_2$  протекает почти полностью по единственному каналу



Вклад канала

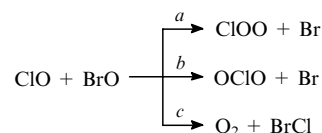


не превышает 1–5%.<sup>76–78</sup> В температурном интервале 215–298 К константа скорости реакции  $\text{ClO} + \text{HO}_2$  описывается выражением<sup>76</sup>

$$k = (7.1 \pm 0.4) \cdot 10^{-12} \exp\left(\frac{-16 \pm 17}{T}\right) \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Расчеты *ab initio* показывают,<sup>79</sup> что реакция может протекать как по многостадийному механизму, так и через прямой отрыв атома водорода. Малая вероятность образования  $\text{HCl}$  и озона при взаимодействии радикалов  $\text{ClO}$  и  $\text{HO}_2$  также подтверждена расчетом.<sup>80</sup>

Для реакции радикалов  $\text{ClO}$  и  $\text{BrO}$



при 298 К найдены<sup>81</sup> соотношения констант  $k_b : k = 0.48$  и  $k_{a+c} : k = 0.48$  ( $k = k_a + k_b + k_c$ ).

### 4. Дихлортриоксид

Реакция радикалов  $\text{ClO}$  с диоксидом хлора приводит к дихлортриоксиду (сесквиоксиду хлора):



Константа скорости этой тримолекулярной реакции при 226 К составляет  $(2.8 \pm 2.2) \cdot 10^{-31} \text{ см}^6 \cdot \text{молекула}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ .<sup>82</sup>

Первое упоминание о возможности существования данного оксида относится к 1936 г. (см.<sup>83</sup>). В 1967 г. был описан<sup>84</sup> синтез соединения с эмпирической формулой  $\text{ClO}_{1.5 \pm 0.1}$ , или  $\text{Cl}_2\text{O}_3$ . Дихлортриоксид был получен УФ-облучением газообразного диоксида хлора в колбе, нижнюю половину которой термостатировали при 228 К. Через два десятилетия последовал ряд исследований, посвященных изучению свойств этого соединения.

Авторы работы<sup>85</sup> получили УФ-спектр поглощения  $\text{Cl}_2\text{O}_3$ , образующегося при низкотемпературном фотолизе ( $\lambda = 350 \text{ нм}$ ) газовых смесей, содержащих  $\text{OClO}$ , и пришли к выводу, что  $\text{Cl}_2\text{O}_3$  менее стабилен, чем димер монооксида хлора  $\text{Cl}_2\text{O}_2$ . Газофазный фотолиз смесей диоксида хлора с кислородом и азотом при 249–300 К дает  $\text{Cl}_2\text{O}_3$ , или перхлорат хлора  $\text{Cl}_2\text{O}_4$ , или смесь  $\text{Cl}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cl}_2\text{O}_4$  в зависимости от условий проведения экспериментов.<sup>86</sup> Дихлортриоксид образуется также при фотолизе димера  $\text{OClO}$ , изолированного в аргоновой матрице.<sup>87</sup> Образование  $\text{Cl}_2\text{O}_3$  при импульсном фотолизе раствора диоксида хлора в  $\text{CCl}_3\text{F}$  отмечено в работе<sup>88</sup>.

В ИК-спектре  $\text{Cl}_2\text{O}_3$  наблюдаются<sup>89</sup> полосы поглощения при 1225 (наиболее интенсивная), 1057, 740 и 560  $\text{см}^{-1}$ . Максимум поглощения в УФ-спектре  $\text{Cl}_2\text{O}_3$  зарегистрирован при 265 нм (см.<sup>85</sup>) или 267 нм (см.<sup>89</sup>). Для сечения поглощения получены следующие оценки:

| $\sigma \cdot 10^{17}, \text{см}^2$ | Ссылки |
|-------------------------------------|--------|
| 1.86                                | 85     |
| 1.80                                | 89     |
| 1.60                                | 90     |
| 1.76                                | 91     |

Дихлортриоксид представляет собой хлорат хлора  $\text{ClOCl(O)O}$ . Неплоская молекула  $\text{Cl}_2\text{O}_3$  имеет вращательные постоянные  $A = 8629.1968$ ,  $B = 2106.40979$ ,  $C = 1776.12211 \text{ МГц}$  (для изотопа  $^{35}\text{Cl}$ ) и большое межъядерное расстояние  $\text{ClO} - \text{ClO}_2$  (1.775 Å)<sup>92</sup> (расчетное<sup>93</sup> значение 1.815 Å). Результаты расчетов<sup>93–97</sup> подтверждают, что наиболее стабильный изомер  $\text{Cl}_2\text{O}_3$  имеет строение хлората хлора. Согласно расчету с использованием комплекса программ Gaussian-2,<sup>97</sup> изомеры  $\text{Cl}_2\text{O}_3$  располагаются в следующий ряд по относительной стабильности (в скобках указана симметрия частиц):  $\text{ClOCl(O)O} > \text{ClOOOCl} (C_2) > \text{ClOOOC} (C_s) > \text{ClClO}_3 (C_{3v}) > \text{cyclo-ClOOC} (O) > \text{ClOOC} (O)$ .

Величина энтальпии образования  $\text{Cl}_2\text{O}_3$ , по различным экспериментальным<sup>85,90,98</sup> и расчетным<sup>93,95,97</sup> данным, находится в пределах 32.3–38.2  $\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$  (0 К). Дихлортриоксид — нестабильная молекула: энергия диссоциации связи  $\text{ClO} - \text{ClO}_2 \sim 11 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$  (см.<sup>90</sup>) (согласно результатам расчетов,<sup>99</sup> 8.59  $\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ ). По оценкам авторов работы<sup>82</sup>, период полураспада  $\text{Cl}_2\text{O}_3$  в условиях антарктической стратосферы составляет 50 с, причем время жизни  $\text{Cl}_2\text{O}_3$  определяется в основном скоростью его термического распада, а не скоростью фотолиза.<sup>91</sup> По другим данным,<sup>100</sup> время жизни  $\text{Cl}_2\text{O}_3$  при температуре нижней стратосферы порядка  $10^3 \text{ с}$ .

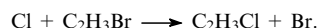
#### IV. Монооксид брома

Радикалы  $\text{BrO}$  обнаружены в 1938 г. по спектру пламени этилбромиды, а затем по спектрам пламени метилбромиды

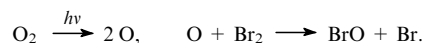
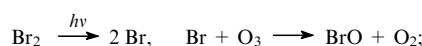
(см.<sup>101</sup>). Впоследствии эти радикалы были зарегистрированы методами ЭПР<sup>102</sup> и масс-спектрометрии.<sup>103</sup>

#### 1. Генерирование радикалов $\text{BrO}$

Радикалы монооксида брома генерируют реакцией атомов брома с озоном или атомов кислорода с молекулярным бромом. Атомы брома обычно получают диссоциацией молекул брома в СВЧ-разряде (см., например,<sup>104–107</sup>), однако для получения радикалов  $\text{BrO}$  пригоден и тлеющий разряд (60 Гц) в смеси брома с кислородом.<sup>108</sup> В качестве источников атомарного брома использовали также термическую диссоциацию молекулярного брома<sup>109</sup> и реакцию<sup>107</sup>

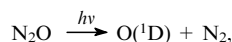


Атомарный кислород для последующей его реакции с молекулами брома генерируют в СВЧ-разряде, или получают радикалы  $\text{BrO}$  непосредственно в смеси брома с кислородом (см., например,<sup>110–116</sup>). Атомарный кислород может быть получен фотолизом молекул  $\text{O}_2$ .<sup>105</sup> Фотолиз смесей  $\text{Br}_2 + \text{O}_3$  или  $\text{Br}_2 + \text{O}_2$  также дает радикалы  $\text{BrO}$ .<sup>106, 117–119</sup>

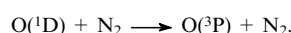


В продуктах реакции в СВЧ-разряде брома с кислородом, стабилизированных при 6.5 К, обнаружен дибромтриоксид  $\text{Br}_2\text{O}_3$ .<sup>120</sup>

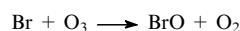
Радикалы  $\text{BrO}$  образуются при действии излучения лазера ( $\lambda = 193 \text{ нм}$ ) на смеси  $\text{Br}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$  с буферным газом (азотом).<sup>121</sup> Источником атомов кислорода в этом случае служит  $\text{N}_2\text{O}$ :



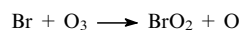
Электронно-возбужденные атомы  $\text{O}(^1\text{D})$  дезактивируются при соударениях с молекулами буферного газа:



Источниками атомарного брома в стратосфере могут быть бромсодержащие соединения, например  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CHBr}_3$ ,  $\text{CF}_3\text{Br}$ , тетрабромбисфенол А, миновавшие тропосферу и подвергающиеся фотолизу в стратосфере. Реакция атомов брома с озоном



протекает быстро, ее константа скорости при 298 К равна  $1.2 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .<sup>122</sup> Атом брома отрывает концевой атом кислорода в молекуле озона с образованием  $\text{BrO}$  и молекулы кислорода.<sup>123</sup> Вклад другого возможного канала этой реакции



весьма незначителен.<sup>123</sup> Сильно экзотермическая реакция атомов брома с озоном ( $\Delta H = -30.8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) приводит к образованию колебательно-возбужденных радикалов  $\text{BrO}$ , время жизни которых в стратосфере на высоте 40 км оценивается в 43 мкс.<sup>122</sup>

#### 2. Спектроскопические и термодинамические характеристики

В ИК-спектре радикалов  $\text{BrO}$  в аргоновой матрице (10 К) зарегистрирована частота колебаний  $\nu_0 = 729.9 \text{ см}^{-1}$ .<sup>104</sup> Для

радикалов  $^{81}\text{BrO}$  в газовой фазе найдены колебательные постоянные  $\omega_e$ , равные 724 ( $\text{см}^{-1}$ )<sup>111</sup> и 722.1 ( $\text{см}^{-1}$ )<sup>124</sup>. В более поздней работе<sup>125</sup> получена частота колебаний радикала  $\text{BrO}$  в газовой фазе 723.4  $\text{см}^{-1}$ . Из колебательно-вращательного спектра радикалов  $\text{BrO}$  в основном электронном состоянии  $^2\text{P}_{3/2}$  определены  $\omega_e = 725.69$  ( $^{79}\text{BrO}$ ) и 724.18  $\text{см}^{-1}$  ( $^{81}\text{BrO}$ ).<sup>108</sup> Методом ИК-фурье-спектроскопии высокого разрешения для радикалов  $^{79}\text{BrO}$  и  $^{81}\text{BrO}$  найдены величины  $\nu_0$ , равные 723.41420 и 721.92715  $\text{см}^{-1}$  соответственно.<sup>126</sup> Вращательная постоянная  $B_0$  радикалов  $^{81}\text{BrO}$  составляет 12726.5 ( $\text{см}^{-1}$ )<sup>127</sup> или 12771.513 МГц.<sup>108</sup> Для постоянной  $B_e$  приводятся значения 12833 ( $\text{см}^{-1}$ )<sup>110</sup> и 12825.723 МГц.<sup>111</sup> Дипольный момент  $\text{BrO}$  ( $^2\text{P}_{3/2}$ ) равен 1.765 Д для  $^{79}\text{BrO}$  и 1.794 Д для  $^{81}\text{BrO}$  (метод Штарка).<sup>110</sup> По микроволновому спектру  $\text{BrO}$  найдено межъядерное расстояние  $r_e = 1.717 \text{ \AA}$ .<sup>110</sup> В более поздних работах получены  $r_e = 1.717263$  ( $\text{см}^{-1}$ )<sup>111</sup> и 1.72072  $\text{ \AA}$ .<sup>108</sup>

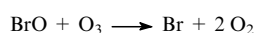
Радикалы  $\text{BrO}$  поглощают в области 290–355 нм (переход  $\text{A}^2\text{P}_{3/2} \leftarrow \text{X}^2\text{P}_{3/2}$ ), возбужденные радикалы диссоциируют на  $\text{Br}(^2\text{P}_{3/2})$  и  $\text{O}(^1\text{D})$ .<sup>128</sup> При 338.4 нм (полоса 7,0) сечение поглощения составляет  $1.58 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$  при 298 К или  $1.97 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$  при 228 К.<sup>129</sup>

Методом фотоэлектронной спектроскопии найден первый вертикальный ионизационный потенциал  $\text{BrO}$ , равный  $10.29 \pm 0.01 \text{ эВ}$ .<sup>130</sup> По оценке авторов этой работы, ионы  $\text{BrO}^+(\text{X}^3\Sigma^-)$  имеют межъядерное расстояние  $r_e = 1.66 \pm 0.01 \text{ \AA}$  и прочность связи  $3.97 \pm 0.03 \text{ эВ}$ . Адиабатический потенциал ионизации как радикалов  $^{79}\text{BrO}$ , так и радикалов  $^{81}\text{BrO}$  равен  $10.46 \pm 0.02 \text{ эВ}$ .<sup>113</sup> В более поздней работе<sup>131</sup> измерен потенциал ионизации  $\text{BrO}$ , равный  $10.48 \pm 0.02 \text{ эВ}$ . Адиабатическое сродство к электрону радикалов  $\text{BrO}$  составляет 2.353 эВ.<sup>32</sup> Межъядерное расстояние в ионе  $\text{BrO}^-(^1\Sigma^+)$  равно 1.814  $\text{ \AA}$ , колебательная постоянная  $\omega_e = 575 \text{ см}^{-1}$ .<sup>32</sup>

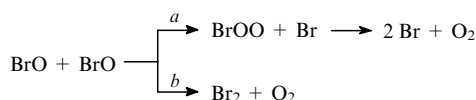
Для энтальпии образования радикалов  $\text{BrO}$  найдена величина  $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{BrO}) = 30.4 \pm 0.5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ .<sup>109</sup> Исследуя кинетику реакций  $\text{Br} + \text{IO}$  и  $\text{I} + \text{BrO}$ , авторы работы<sup>107</sup> вычислили  $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{BrO}) = 28.6 \pm 1.4 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ . По данным авторов работы<sup>129</sup>,  $\Delta_f H_0^\circ(\text{BrO}) = 32.0 \pm 0.4$  и  $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{BrO}) = 30.2 \pm 0.4 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ . В ранней работе<sup>128</sup> найдена энергия диссоциации из основного состояния  $D_0(\text{Br}-\text{O}) = 55.2 \pm 0.6 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ ; такая же величина,  $55.2 \pm 0.4 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ , получена позже.<sup>129</sup>

### 3. Реакции с участием радикалов $\text{BrO}$

С озоном радикалы  $\text{BrO}$  реагируют очень медленно:<sup>132</sup> при 343 К константа скорости реакции



равна  $1.3 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Однако взаимодействие радикалов  $\text{BrO}$  друг с другом протекает быстро:



При 298 К измерены<sup>133</sup> константы скорости  $k_{a+b} = (3.2 \pm 0.5) \cdot 10^{-12}$  и  $k_b = (4.7 \pm 1.5) \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . По данным авторов работы<sup>118</sup>, при 298 К константа  $k_{a+b}$  не зависит от давления буферного газа и составляет  $(2.75 \pm 0.50) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , но при 220 К она возрастает от  $(2.00 \pm 0.41) \cdot 10^{-12}$  (100 Торр) до  $(3.10 \pm 0.30) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  (400 Торр). Отно-

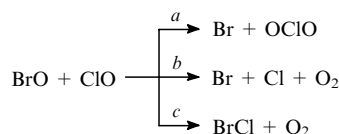
**Таблица 2.** Константы скорости реакций с участием радикалов  $\text{BrO}$  (298 К).

| Реакция                                                             | $k \cdot 10^{11}$ ,<br>$\text{см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ | Ссыл-<br>ки |
|---------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| $\text{BrO} + \text{ClO} \longrightarrow \text{продукты}$           | 1.13                                                                                | 139         |
|                                                                     | 1.08                                                                                | 140         |
| $\text{BrO} + \text{IO} \longrightarrow \text{продукты}$            | 6.9                                                                                 | 121         |
|                                                                     | 8.5                                                                                 | 137         |
| $\text{BrO} + \text{I} \longrightarrow \text{IO} + \text{Br}$       | 1.2                                                                                 | 121         |
| $\text{BrO} + \text{OH} \longrightarrow \text{продукты}$            | 7.5                                                                                 | 115         |
|                                                                     | 3.8                                                                                 | 141         |
| $\text{BrO} + \text{OD} \longrightarrow \text{продукты}$            | 3.7                                                                                 | 141         |
| $\text{BrO} + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{HOBr} + \text{O}_2$ | 1.78                                                                                | 142         |
|                                                                     | 2.0                                                                                 | 143         |
|                                                                     | 3.1                                                                                 | 144         |

шение  $k_a:k_{a+b}$  изменяется от 0.84 при 298 К до 0.68 при 220 К. Близкие к указанным выше значения константы  $k_{a+b}$  получены и в других исследованиях.<sup>134–136</sup> Авторы работы<sup>137</sup> рекомендуют величину константы  $(2.75 \pm 0.35) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  (298 К).

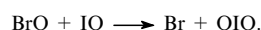
Расчеты *ab initio* показывают,<sup>138</sup> что реакция рекомбинации радикалов  $\text{BrO}$  может быть экзотермической (от 6.8 до 22.0  $\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ ). Константы скорости некоторых реакций с участием монооксида брома приведены в табл. 2.

Взаимодействие радикалов  $\text{BrO}$  и  $\text{ClO}$  протекает преимущественно по каналам *a* и *b*.



Образование  $\text{BrCl}$  (канал *c*) происходит через возбужденный интермедиат  $\text{BrOOC}\text{Cl}$ , элиминирующий  $\text{BrCl}$ .<sup>139</sup> Измерения<sup>140</sup> в области 234–406 К показывают, что при более низкой температуре преобладает канал *a*, вклад канала *c* при комнатной температуре составляет 9%.

С более высокой скоростью монооксид брома взаимодействует с радикалами  $\text{IO}$  в основном по реакции



Возможны другие пути, приводящие к образованию  $\text{Br} + \text{I} + \text{O}_2$ ,  $\text{I} + \text{OBrO}$ ,  $\text{IBr} + \text{O}_2$ .<sup>137</sup>

Реакция радикалов  $\text{BrO}$  и  $\text{OH}$  происходит, вероятно, с образованием короткоживущего колебательно-возбужденного комплекса  $\text{HOOb}\text{r}$ , распад которого дает  $\text{HO}_2$  и атом  $\text{Br}$ .<sup>115</sup>



Протеканию реакции

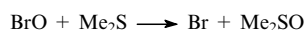


препятствует высокая энергия активации.<sup>115</sup>

В ходе реакции монооксида брома с радикалами  $\text{HO}_2$  энергетически выгодно образование интермедиата  $\text{HOOb}\text{rO}$  с последующей его диссоциацией на  $\text{HOBr}$  и  $\text{O}_2$ . Энергетический барьер реакции составляет 2.8  $\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ .<sup>145</sup>

Реакция радикалов  $\text{BrO}$ , образующихся при импульсном фотолизе озона в присутствии брома и диметилсульфида, дает диметилсульфоксид с выходом, близким к единице.<sup>146</sup>

Константа скорости реакции



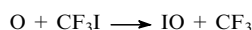
при 300 К равна  $4.6 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .<sup>119</sup>

## V. Монооксид иода

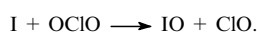
Эмиссионный спектр радикалов IO, образующихся в пламени метилиодида, смешанного с кислородом, впервые наблюдали в 1937 г. (см.<sup>128</sup>). Спектр поглощения радикалов, генерируемых импульсным фотолизом смесей иода с кислородом, получен в 1957 г.<sup>128</sup> Масс-спектрометрически с применением анализатора молекулярного пучка радикалы IO зарегистрированы авторами работы<sup>103</sup>.

### 1. Генерирование радикалов IO

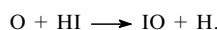
Радикалы IO могут быть получены несколькими способами, например: реакцией атомов кислорода  $\text{O}(^3\text{P})$  с иодом,<sup>147–150</sup> лазерным импульсным фотолизом озона в присутствии иода<sup>151</sup> или импульсным фотолизом смесей  $\text{N}_2\text{O}$  с иодом и азотом.<sup>152</sup> Добавление озона в проточный реактор при получении радикалов IO из кислорода и иода в СВЧ-разряде существенно повышает концентрацию радикалов, вероятно, в результате реакции озона с атомами иода.<sup>150</sup> Источником иода при генерировании радикалов IO может служить метилиодид<sup>101</sup> или  $\text{CF}_3\text{I}$ .<sup>149, 153, 154</sup> Энергия диссоциации связи  $\text{C—I}$  в  $\text{CF}_3\text{I}$  составляет  $53.8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ .<sup>155</sup> При 295 К константа скорости реакции



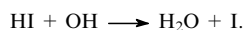
равна  $(5.8 \pm 1.5) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .<sup>156</sup> Взаимодействие атомов иода с диоксидом хлора протекает по единственному каналу и приводит к двум радикалам.<sup>148</sup>



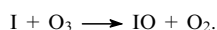
Возбужденные атомы кислорода  $\text{O}(^1\text{D})$ , образующиеся при фотолизе озона, реагируют с HI, давая радикалы IO:<sup>157, 158</sup>



Главный источник иода в атмосфере — выделения фитопланктона и морских водорослей. Иодсодержащие соединения подвергаются фотолизу солнечным излучением, проникающим до земной поверхности, с образованием атомарного иода. Наиболее устойчивым резервуарным соединением иода в тропосфере может быть HI (время жизни  $\sim 1-2$  ч), однако его реакция с гидроксильными радикалами дает атомы иода.<sup>158, 159</sup>



Реакции атомов иода с водородсодержащими молекулами эндотермичны и не протекают при низких температурах. В то же время взаимодействие с озоном ведет к разрушению последнего в тропосфере.<sup>160</sup>



Константа скорости этой реакции в температурном интервале 240–370 К описывается уравнением

$$k = (2.3 \pm 0.7) \cdot 10^{-11} \exp\left(\frac{-860 \pm 100}{T}\right) \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

и не зависит от давления в диапазоне 30–200 Торр.<sup>161</sup> В работе<sup>162</sup> получено значение константы  $(1.20 \pm 0.10) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при 298 К. Это значение рекомендовано также авторами работы<sup>161</sup>.

Концентрацию радикалов IO можно определить титрованием смеси оксидом азота



с последующей масс-спектрометрической регистрацией образующегося  $\text{NO}_2$ .<sup>149</sup>

### 2. Спектроскопические и термодинамические характеристики

Колебательная постоянная  $\omega_e$  радикалов IO в аргоновой матрице при 20 К равна  $688 \text{ см}^{-1}$ .<sup>101</sup> Из колебательно-вращательного спектра радикалов в основном состоянии  $\text{X}^2\Pi_{3/2}$  найдены величины  $\omega_e = 681.6 \text{ см}^{-1}$ ,  $B_e = 0.34021 \text{ см}^{-1}$  и  $r_e = 1.8877 \text{ Å}$ .<sup>147</sup> Такая же величина  $r_e$  ранее получена в работе<sup>163</sup> из микроволнового спектра. Более высокое по энергии состояние радикалов  $\text{X}^2\Pi_{1/2}$  характеризуется значениями  $\omega_e = 658 \text{ см}^{-1}$  и  $r_e = 1.887 \text{ Å}$ .<sup>164</sup> Расчетom *ab initio*<sup>165</sup> для радикалов IO( $\text{X}^2\Pi$ ) определены величины  $\omega_e = 664 \text{ см}^{-1}$  и  $r_e = 1.894 \text{ Å}$ .

Спектр поглощения монооксида иода в УФ-области наблюдается в диапазоне 340–470 нм с ярко выраженной колебательной структурой в интервале 400–470 нм. Сечение поглощения радикалов IO при 427.2 нм (полоса 4,0) составляет  $3.1 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$  (см.<sup>151</sup>) или  $2.8 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$  (см.<sup>152</sup>). По данным авторов работы<sup>166</sup>, сечение не зависит от температуры и равно  $3.6 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$  в интервале 203–373 К. При 435.6 нм (полоса 3,0)  $\sigma = 5.9 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$  (см.<sup>167</sup>), при 445.0 нм (полоса 2,0)  $\sigma = 7.3 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$  (см.<sup>156</sup>).

Среди всех монооксидов галогенов радикалы IO имеют наибольший дипольный момент (2.45 Д).<sup>30</sup>

Монооксид иода, как и остальные монооксиды галогенов, обладает высоким сродством к электрону, составляющим 2.378 эВ.<sup>64, 164</sup> Колебательная постоянная  $\omega_e$  для анионов IO<sup>−</sup> равна  $581 \text{ см}^{-1}$ , равновесное межъядерное расстояние составляет  $1.929 \text{ Å}$ .<sup>64, 164</sup>

Адиабатический потенциал ионизации IO измерен<sup>163</sup> методом масс-спектрометрии и оценен<sup>30, 165</sup> расчетами *ab initio*.

| $U_{\text{ад}}$ , эВ | Ссылки |
|----------------------|--------|
| 9.735                | 168    |
| 9.8                  | 30     |
| 9.60                 | 165    |

Для ионов IO<sup>+</sup> в основном состоянии, образующихся в результате перехода  $\text{IO}^+(\text{X}^3\Sigma^-) \leftarrow \text{IO}(\text{X}^2\Pi_{3/2})$ , рассчитаны постоянные  $\omega_e = 764 \text{ см}^{-1}$  и  $B_e = 0.357 \text{ см}^{-1}$ , а также межъядерное расстояние  $r_e = 1.824 \text{ Å}$ .<sup>165</sup> Сродство к протону радикалов IO авторы работы<sup>168</sup> оценили в  $180 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Энергию диссоциации связи I—O определяли в ряде исследований:

| $D_0(\text{I—O})$ , ккал · моль <sup>−1</sup> | Ссылки |
|-----------------------------------------------|--------|
| 42 ± 5                                        | 128    |
| 53 ± 3                                        | 169    |
| 54                                            | 168    |
| 50                                            | 170    |

Оценка авторов работы<sup>128</sup> представляется заниженной. Расчетное<sup>30</sup> значение энергии диссоциации составляет  $53.6 \pm 1.0$  ккал·моль<sup>-1</sup>. По сравнению с нейтральным радикалом прочность связи в анионе  $\text{IO}^-$  уменьшается до  $37.9$  ккал·моль<sup>-1</sup>, а в катионе  $\text{IO}^+$  возрастает до  $68.7$  ккал·моль<sup>-1</sup> (см.<sup>30</sup>). В работе<sup>171</sup> рекомендованы значения  $D_0(\text{I}-\text{O}^-) = 39.9$  и  $D_0(\text{I}-\text{O}^+) = 72.3$  ккал·моль<sup>-1</sup>.

Для энтальпии образования монооксида иода рассчитана<sup>170</sup> величина  $\Delta_f H_0^\circ(\text{IO}) = 34.6$  ккал·моль<sup>-1</sup>. В экспериментальной работе<sup>168</sup> найдена  $\Delta_f H_0^\circ(\text{IO}) = 30.6 \pm 1.0$  ккал·моль<sup>-1</sup>. Почти такое же значение ( $\Delta_f H_0^\circ(\text{IO}) = 31.0 \pm 1.0$  ккал·моль<sup>-1</sup>) получено авторами работы<sup>30</sup>. При исследовании кинетики реакций  $\text{IO}$  найдена величина энтальпии образования  $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{IO}) = 27.7 \pm 1.2$  ккал·моль<sup>-1</sup> (см.<sup>148, 149</sup>).

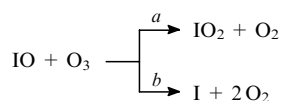
### 3. Реакции с участием радикалов $\text{IO}$

Фотолиз монооксида иода в дневное время под действием солнечного излучения (410–470 нм) представляет собой главный процесс потери тропосферного  $\text{IO}$ .<sup>151, 152</sup> При фотолизе  $\text{IO}$  образуются атомы кислорода  $\text{O}(^3\text{P})$  с квантовым выходом  $0.91 \pm 0.19$ .<sup>172</sup>

Радикалы  $\text{IO}$  быстро реагируют друг с другом. Исследованию кинетики этой реакции посвящен целый ряд работ (см., например, <sup>151, 152, 154, 156, 166, 173, 174</sup>). В работе<sup>166</sup> найдено, что скорость реакции при 250–320 К не зависит от температуры и характеризуется константой  $(9.9 \pm 1.5) \cdot 10^{-11}$  см<sup>3</sup>·молекула<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>.

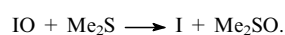
Почти такую же величину константы при 295 К нашли авторы работ<sup>154, 156</sup>: соответственно  $(8.2 \pm 1.3) \cdot 10^{-11}$  и  $(1.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-10}$  см<sup>3</sup>·молекула<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. Разные авторы, исследуя рекомбинацию радикалов  $\text{IO}$ , получаемых в разных реакционных системах при разных давлениях, находили величины константы скорости при 295–298 К в пределах от  $(5.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-11}$  до  $(10 \pm 3) \cdot 10^{-11}$  см<sup>3</sup>·молекула<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> (см.<sup>175</sup>). При исследовании импульсного фотолиза смесей иода с озоном найдена константа скорости рекомбинации радикалов  $\text{IO}$ , равная  $(7.6 \pm 1.1) \cdot 10^{-11}$  см<sup>3</sup>·молекула<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> (298 К).<sup>175</sup> Главные продукты этой реакции —  $\text{OIO}$  и димер  $\text{I}_2\text{O}_2$ , причем в условиях тропосферы преобладает димер.<sup>154, 175</sup>

Монооксид иода, как и прочие монооксиды галогенов, очень медленно реагирует с озоном. В работе<sup>176</sup> оценены отдельно скорости двух каналов реакции:



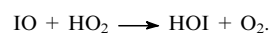
$$k_a \leq 2.3 \cdot 10^{-16} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \quad (323 \text{ К}) \quad \text{и} \quad k_b \leq 1.2 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \quad (292 \text{ К}).$$

С водородсодержащими молекулами монооксид иода также реагирует медленно. При комнатной температуре константы скорости реакций  $\text{IO}$  с этиленом или пропиленом ниже  $2 \cdot 10^{-16}$  см<sup>3</sup>·молекула<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>, для реакции с метантиолом найдена константа скорости  $6.6 \cdot 10^{-16}$  см<sup>3</sup>·молекула<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> (см.<sup>177</sup>). Диметилсульфид, попадающий в тропосферу в результате выброса из океана, под действием  $\text{IO}$  медленно окисляется до диметилсульфоксида:



По разным данным,<sup>167, 177–179</sup> при 298 К константа скорости этой реакции находится в пределах от  $2.5 \cdot 10^{-13}$  до

$8.8 \cdot 10^{-15}$  см<sup>3</sup>·молекула<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. Однако с гидропероксильными радикалами монооксид иода реагирует быстро, давая  $\text{NOI}$  в качестве единственного иодсодержащего продукта:



Реакция имеет отрицательную энергию активации:

$$k = 9.3 \cdot 10^{-12} \exp\left(\frac{680}{T}\right) \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1},$$

$$T = 274 - 373 \text{ К}^{180}$$

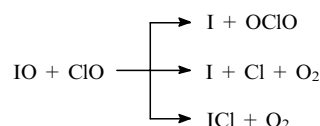
или

$$k = (2.2 \pm 0.6) \cdot 10^{-11} \exp\left(\frac{400 \pm 80}{T}\right) \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1},$$

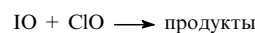
$$T = 273 - 353 \text{ К}^{179}$$

Важным источником атомарного иода кроме фотодиссоциации радикалов  $\text{IO}$  служит их реакция с оксидом азота  $\text{NO}$ , протекающая по единственному каналу, который дает  $\text{I}$  и  $\text{NO}_2$ . Реакция имеет малую отрицательную энергию активации (табл. 3).

Реакция монооксида иода с монооксидом хлора может приводить к нескольким продуктам. Методом масс-спектрометрии показано,<sup>149</sup> что наиболее важный канал реакции — образование диоксида хлора.



В температурном интервале 200–362 К константа скорости реакции



описывается уравнением

$$k = (5.1 \pm 1.7) \cdot 10^{-12} \exp\left(\frac{280 \pm 80}{T}\right) \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

и составляет  $(1.29 \pm 0.27) \cdot 10^{-11}$  см<sup>3</sup>·молекула<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> при 298 К.<sup>153</sup> Более высокое значение константы —  $(2.62 \pm 0.57) \cdot 10^{-11}$  см<sup>3</sup>·молекула<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> при 295 К — найдено в работе<sup>182</sup>.

**Таблица 3.** Температурная зависимость константы скорости реакции  $\text{IO} + \text{NO} \longrightarrow \text{I} + \text{NO}_2$ .

| $k$ , см <sup>3</sup> ·молекула <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>         | $T$ , К | Ссылки |
|------------------------------------------------------------------------|---------|--------|
| $(6.9 \pm 1.7) \cdot 10^{-12} \exp\left(\frac{328 \pm 71}{T}\right)$   | 242–359 | 159    |
| $(1.02 \pm 0.31) \cdot 10^{-11} \exp\left(\frac{185 \pm 70}{T}\right)$ | 240–370 | 161    |
| $(1.03 \pm 0.09) \cdot 10^{-11} \exp\left(\frac{210 \pm 80}{T}\right)$ | 293–366 | 181    |
| $(8.3 \pm 2.3) \cdot 10^{-12} \exp\left(\frac{269 \pm 85}{T}\right)$   | 273–353 | 179    |



\* \* \*

Представленный в обзоре материал подтверждает интерес исследователей к монооксидам галогенов — простейшим кислородным соединениям галогенов. Сведения об этих радикалах помогут пролить свет на многие химические процессы, происходящие в атмосфере, в частности на механизм разрушения стратосферного озона, а также будут полезны для установления механизмов реакций окисления и галогенирования.

## Литература

1. R.P.Wayne, G.Poulet, P.Biggs, J.P.Burrows, R.A.Cox, P.J.Crutzen, G.D.Hayman, M.E.Jenkin, G.Le Bras, G.K.Moortgat, U.Platt, R.N.Schindler. *Atmos. Environ.*, **29**, 2677 (1995)
2. И.В.Никитин. *Успехи химии*, **71**, 99 (2002)
3. И.В.Никитин. *Успехи химии*, **73**, 662 (2004)
4. R.Atkinson, D.L.Baulch, R.A.Cox, J.N.Crowley, R.F.Hampson, R.G.Hynes, M.E.Jenkin, M.J.Rossi, J.Troe. *Atmos. Chem. Phys.*, **7**, 981 (2007)
5. A.Arkell, R.R.Reinhard, L.P.Larson. *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1016 (1965)
6. A.R.W.McKellar. *Can. J. Phys.*, **57**, 2106 (1979)
7. A.R.W.McKellar, C.Yamada, E.Hirota. *J. Mol. Spectrosc.*, **97**, 425 (1983)
8. L.Andrews, J.I.Raymond. *J. Chem. Phys.*, **55**, 3078 (1971)
9. M.A.A.Clyne, R.T.Watson. *Chem. Phys. Lett.*, **12**, 344 (1971)
10. H.G.Wagner, J.Warnatz, C.Zetzsch. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **10**, 564 (1972)
11. H.G.Wagner, C.Zetzsch, J.Warnatz. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **76**, 526 (1972)
12. M.A.A.Clyne, R.T.Watson. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **70**, 1109 (1974)
13. J.M.Dyke, N.Jonathan, J.D.Mills, A.Morris. *Mol. Phys.*, **40**, 1177 (1980)
14. G.W.Ray, R.T.Watson. *J. Phys. Chem.*, **85**, 2955 (1981)
15. J.B.Burkholder, P.D.Hammer, C.J.Howard, A.R.W.McKellar. *J. Mol. Spectrosc.*, **118**, 471 (1986)
16. P.D.Hammer, A.Sinha, J.B.Burkholder, C.J.Howard. *J. Mol. Spectrosc.*, **129**, 99 (1988)
17. Ю.Р.Беджанян, Е.М.Маркин, Ю.М.Гершензон. *Кинетика и катализ*, **33**, 744 (1992)
18. R.Atkinson, D.L.Baulch, R.A.Cox, R.F.Hampson Jr., J.A.Kerr, M.J.Rossi, J.Troe. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **26**, 521 (1997)
19. Е.Я.Мисочко, А.В.Акимов, С.А.Вайт. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 7972 (1999)
20. Ю.Р.Беджанян, Е.М.Маркин, Ю.М.Гершензон. *Кинетика и катализ*, **33**, 753 (1992)
21. Ю.Р.Беджанян, Е.М.Маркин, Г.Г.Политенкова, Ю.М.Гершензон. *Кинетика и катализ*, **33**, 998 (1992)
22. Ю.Р.Беджанян, Е.М.Маркин, Ю.М.Гершензон. *Кинетика и катализ*, **34**, 7 (1993)
23. И.В.Никитин. *Химия кислородных соединений галогенов*. Наука, Москва, 1986
24. Ю.Р.Беджанян, Е.М.Маркин, Э.О.Киракосян, Ю.М.Гершензон. *Кинетика и катализ*, **34**, 788 (1993)
25. Z.Y.Zhang, S.-C.Kuo, R.B.Klemm, P.S.Monks, L.J.Stief. *Chem. Phys. Lett.*, **229**, 377 (1994)
26. L.Andrews. *J. Chem. Phys.*, **57**, 51 (1972)
27. P.A.G.O'Hare, A.C.Wahl. *J. Chem. Phys.*, **53**, 2469 (1970)
28. A.R.W.McKellar. *J. Mol. Spectrosc.*, **101**, 186 (1983)
29. S.R.Langhoff, C.W.Bauschlicher Jr., H.Partridge. *Chem. Phys. Lett.*, **102**, 292 (1983)
30. M.P.McGrath, F.S.Rowland. *J. Phys. Chem.*, **100**, 4815 (1996)
31. J.Berkowitz, P.M.Dehermer, W.A.Chupka. *J. Chem. Phys.*, **59**, 925 (1973)
32. M.K.Gilles, M.L.Polak, W.C.Lineberger. *J. Chem. Phys.*, **96**, 8012 (1992)
33. P.Haaland. *Chem. Phys. Lett.*, **176**, 287 (1991)
34. D.H.Levy. *J. Chem. Phys.*, **56**, 1415 (1972)
35. Y.Zhao, J.S.Francisco. *Chem. Phys. Lett.*, **167**, 285 (1990)
36. Ю.Р.Беджанян, Е.М.Маркин, Ю.М.Гершензон. *Кинетика и катализ*, **33**, 1004 (1992)
37. J.S.Francisco. *J. Chem. Phys.*, **100**, 2896 (1994)
38. J.S.Francisco. *J. Chem. Phys.*, **96**, 3348 (1992)
39. Ю.Р.Беджанян, Ю.М.Гершензон, В.Б.Розенштейн. *Кинетика и катализ*, **31**, 1474 (1990)
40. J.S.Francisco. *J. Chem. Phys.*, **98**, 2198 (1993)
41. J.S.Francisco, Y.Su. *Chem. Phys. Lett.*, **215**, 58 (1993)
42. J.S.Francisco, Y.Su. *Chem. Phys. Lett.*, **215**, 417 (1993)
43. Ю.Р.Беджанян, Е.М.Маркин, С.Д.Ильин, Ю.М.Гершензон. *Хим. физика*, **16** (5), 84 (1997)
44. J.J.Renard, H.I.Bolker. *Chem. Rev.*, **76**, 487 (1976)
45. G.Pannetier, A.G.Gaydon. *Nature (London)*, **161**, 242 (1948)
46. D.K.Bulgin, J.M.Dyke, N.Jonathan, A.Morris. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **75**, 456 (1979)
47. J.Zhang, Y.T.Lee. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 6485 (1997)
48. J.M.Nikovich, K.D.Kreutter, P.H.Wine. *Int. J. Chem. Kinet.*, **22**, 399 (1990)
49. M.S.Zahniser, F.Kaufman, J.G.Anderson. *Chem. Phys. Lett.*, **37**, 226 (1976)
50. M.Trainer, M.Helten, D.Knapska. *J. Chem. Phys.*, **79**, 3648 (1983)
51. G.S.Tyndall, C.S.Kegley-Owen, J.J.Orlando, J.G.Calvert. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 2675 (1997)
52. C.M.Nelson, T.A.Moore, M.Okumura, T.K.Minton. *J. Chem. Phys.*, **100**, 8055 (1994)
53. R.P.Thorn Jr., L.J.Stief, S.-C.Kuo, R.B.Klemm. *J. Phys. Chem.*, **100**, 14178 (1996)
54. A.G.Maki, F.J.Lovas, W.B.Olson. *J. Mol. Spectrosc.*, **92**, 410 (1982)
55. F.G.Simon, W.Schneider, G.K.Moortgat, J.P.Burrows. *J. Photochem. Photobiol. A*, **55**, 1 (1990)
56. S.P.Sander, R.R.Fiedl. *J. Phys. Chem.*, **93**, 4764 (1989)
57. R.K.Kakar, E.A.Cohen, M.Geller. *J. Mol. Spectrosc.*, **70**, 243 (1978)
58. J.B.Burkholder, P.D.Hammer, C.J.Howard, A.G.Maki, G.Thompson, C.Chackerian Jr. *J. Mol. Spectrosc.*, **124**, 139 (1987)
59. J.A.Coxon, W.E.Jones, E.G.Skolnik. *Can. J. Phys.*, **54**, 1043 (1976)
60. T.Amano, E.Hirota. *J. Mol. Spectrosc.*, **66**, 185 (1977)
61. D.Yaron, K.Peterson, W.Klemperer. *J. Chem. Phys.*, **88**, 4702 (1988)
62. D.K.Bulgin, J.M.Dyke, N.Jonathan, A.Morris. *Mol. Phys.*, **32**, 1487 (1976)
63. M.Schwel, H.-W.Jochims, B.Wassermann, U.Rockland, R.Flesch, E.Rühl. *J. Phys. Chem.*, **100**, 10070 (1996)
64. M.K.Gilles, M.L.Polak, W.C.Lineberger. *J. Chem. Phys.*, **96**, 8012 (1992)
65. M.A.Grela, A.J.Colussi. *J. Phys. Chem.*, **100**, 10150 (1996)
66. J.A.Coxon, D.A.Ramsay. *Can. J. Phys.*, **54**, 1034 (1976)
67. H.F.Davis, Y.T.Lee. *J. Phys. Chem.*, **100**, 30 (1996)
68. M.Trolier, R.L.Mauldin III, A.R.Ravishankara. *J. Phys. Chem.*, **94**, 4896 (1990)
69. A.Horowitz, J.N.Crowley, G.K.Moortgat. *J. Phys. Chem.*, **98**, 11924 (1994)
70. L.Goldfarb, J.B.Burkholder, A.R.Ravishankara. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 5402 (2001)
71. J.Brunning, L.J.Stief. *J. Chem. Phys.*, **84**, 4371 (1986)
72. P.Biggs, M.H.Harwood, A.D.Parr, R.P.Wayne. *J. Phys. Chem.*, **95**, 7746 (1991)

73. J.B.Lipson, M.J.Elrod, T.W.Beiderhase, L.T.Molina, M.J.Molina. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 2665 (1997)
74. C.S.Kegley-Owen, M.K.Gilles, J.B.Burkholder, A.R.Ravishankara. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 5040 (1999)
75. F.C.Cattell, R.A.Cox. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **82**, 1413 (1986)
76. G.P.Knight, T.Beiderhase, F.Helleis, G.K.Moortgat, J.N.Crowley. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 1674 (2000)
77. T.J.Leck, J.-E.L.Cook, J.W.Birks. *J. Chem. Phys.*, **72**, 2364 (1980)
78. M.Finkbeiner, J.N.Crowley, O.Horie, R.Müller, G.K.Moortgat, P.J.Cutzen. *J. Phys. Chem.*, **99**, 16264 (1995)
79. D.Buttar, D.M.Hirst. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **90**, 1811 (1994)
80. N.Kaltsayannis, D.M.Rowley. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 419 (2002)
81. R.R.Friedl, S.P.Sander. *J. Phys. Chem.*, **93**, 4756 (1989)
82. A.D.Parr, R.P.Wayne, G.D.Hayman, M.E.Jenkin, R.A.Cox. *Geophys. Res. Lett.*, **17**, 2357 (1990)
83. F.H.C.Edgecombe, R.G.W.Norrish, B.A.Thrush. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **233**, 24 (1957)
84. E.T.McHale, G.von Elbe. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2795 (1967)
85. G.D.Hayman, R.A.Cox. *Chem. Phys. Lett.*, **155**, 1 (1989)
86. F.Zabel. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **95**, 893 (1991)
87. H.S.P.Müller, H.Willner. *J. Phys. Chem.*, **97**, 10589 (1993)
88. A.J.Colussi, R.W.Redmond, J.C.Scaiano. *J. Phys. Chem.*, **93**, 4783 (1989)
89. J.B.Burkholder, J.J.Orlando, C.J.Howard. *J. Phys. Chem.*, **94**, 687 (1990)
90. J.B.Burkholder, R.L.Mauldin III, R.J.Yokelson, S.Solomon, A.R.Ravishankara. *J. Phys. Chem.*, **97**, 7597 (1993)
91. M.H.Harwood, D.M.Rowley, R.A.Freshwater, R.A.Cox, R.L.Jones. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91**, 3027 (1995)
92. R.R.Friedl, M.Birk, J.J.Oh, E.A.Cohen. *J. Mol. Spectrosc.*, **170**, 383 (1995)
93. W.-K.Li, K.-C.Lau, C.Y.Ng, H.Baumgärtel, K.-M.Weitzel. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 3197 (2000)
94. R.Flesh, B.Wassermann, B.Rothmund, E.Rühl. *J. Phys. Chem.*, **98**, 6263 (1994)
95. J.Clark, J.S.Francisco. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 7145 (1997)
96. K.H.Kim, Y.K.Han, Y.S.Lee. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **460**, 19 (1999)
97. R.S.Zhu, M.C.Lin. *J. Chem. Phys.*, **118**, 8645 (2003)
98. S.Abramowitz, M.W.Chase Jr. *Pure Appl. Chem.*, **63**, 1449 (1991)
99. A.Beltrán, J.Andrés, S.Noury, B.Silvi. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 3078 (1999)
100. S.P.Sander, R.R.Friedl, Y.L.Yung. *Science*, **245**, 1095 (1989)
101. A.Loewenschuss, J.C.Miller, L.Andrews. *J. Mol. Spectrosc.*, **80**, 351 (1980)
102. A.Carrington, D.H.Levy. *J. Phys. Chem.*, **71**, 2 (1967)
103. M.Kaufman, C.E.Kolb. *Chem. Instrum.*, **3**, 175 (1971)
104. D.E.Tevault, N.Walker, R.R.Smardzewski, W.B.Fox. *J. Phys. Chem.*, **82**, 2733 (1978)
105. S.P.Sander, G.W.Ray, R.T.Watson. *J. Phys. Chem.*, **85**, 199 (1981)
106. A.Wahner, A.R.Ravishankara, S.P.Sander, R.R.Friedl. *Chem. Phys. Lett.*, **152**, 507 (1988)
107. Y.Bedjanian, G.Le Bras, G.Poulet. *Chem. Phys. Lett.*, **266**, 233 (1997)
108. J.E.Butler, K.Kawaguchi, E.Hirota. *J. Mol. Spectrosc.*, **104**, 372 (1984)
109. D.W.Toohey, J.G.Anderson. *J. Phys. Chem.*, **92**, 1705 (1988)
110. T.Amano, A.Yoshinaga, E.Hirota. *J. Mol. Spectrosc.*, **44**, 594 (1972)
111. E.A.Cohen, H.M.Pickett, M.Geller. *J. Mol. Spectrosc.*, **87**, 459 (1981)
112. G.Poulet, M.Pirre, F.Maguin, R.Ramaroson, G.Le Bras. *Geophys. Res. Lett.*, **19**, 2305 (1992)
113. P.S.Monks, L.J.Stief, M.Krauss, S.C.Kuo, B.B.Klemm. *Chem. Phys. Lett.*, **211**, 416 (1993)
114. M.J.Elrod, R.F.Meads, J.B.Lipson, J.V.Seeley, M.J.Molina. *J. Phys. Chem.*, **100**, 5808 (1996)
115. D.J.Bogan, R.P.Thorn, F.L.Nesbitt, L.J.Stief. *J. Phys. Chem.*, **100**, 14383 (1996)
116. J.C.Hansen, Y.Li, J.S.Francisco, Z.Li. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 8543 (1999)
117. F.Danis, F.Caralp, J.Masanet, R.Lesclaux. *Chem. Phys. Lett.*, **167**, 450 (1990)
118. R.L.Mauldin III, A.Wahner, A.R.Ravishankara. *J. Phys. Chem.*, **97**, 7585 (1993)
119. Y.Nakano, M.Goto, S.Hashimoto, M.Kawasaki, T.J.Wallington. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 11045 (2001)
120. O.Gálvez, A.Zoermer, A.Loewenschuss, H.Grothe. *J. Phys. Chem. A*, **110**, 6472 (2006)
121. B.Laszlo, R.E.Huie, M.J.Kurylo, A.W.Miziolek. *J. Geophys. Res. D*, **102**, 1523 (1997)
122. Y.Ninomiya, S.Hashimoto, M.Kawasaki, T.J.Wallington. *Int. J. Chem. Kinet.*, **32**, 125 (2000)
123. J.Zhang, T.-T.Miau, Y.T.Lee. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 6922 (1997)
124. M.Barnett, E.A.Cohen, D.A.Ramsay. *Can. J. Phys.*, **59**, 1908 (1981)
125. B.J.Drouin, C.E.Miller, H.S.P.Müller, E.A.Cohen. *J. Mol. Spectrosc.*, **205**, 128 (2001)
126. J.J.Orlando, J.B.Burkholder, A.M.R.P.Bopegedera, C.J.Howard. *J. Mol. Spectrosc.*, **145**, 278 (1991)
127. A.R.W.McKellar. *J. Mol. Spectrosc.*, **86**, 43 (1981)
128. R.A.Durie, D.A.Ramsay. *Can. J. Phys.*, **36**, 35 (1958)
129. D.M.Wilmouth, T.F.Hanisco, N.M.Donahue, J.G.Anderson. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 8935 (1999)
130. S.J.Dunlavey, J.M.Dyke, A.Morris. *Chem. Phys. Lett.*, **53**, 382 (1978)
131. R.P.Thorn Jr., L.J.Stief, T.J.Buckley, R.D.Johnson III, P.S.Monks, R.B.Klemm. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 8384 (1999)
132. O.V.Rattigan, R.A.Cox, R.L.Jones. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91**, 4189 (1995)
133. I.T.Lançar, G.Laverdet, G.Le Bras, G.Poulet. *Int. J. Chem. Kinet.*, **23**, 37 (1991)
134. I.Bridier, B.Veyret, R.Lesclaux. *Chem. Phys. Lett.*, **201**, 563 (1993)
135. D.M.Rowley, M.H.Harwood, R.A.Freshwater, R.L.Jones. *J. Phys. Chem.*, **100**, 3020 (1996)
136. M.H.Harwood, D.M.Rowley, R.A.Cox, R.L.Jones. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 1790 (1998)
137. Y.Bedjanian, G.Le Bras, G.Poulet. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 10501 (1998)
138. Z.Li, G.-R.Jeong. *Chem. Phys. Lett.*, **340**, 194 (2001)
139. G.Poulet, I.T.Lançar, G.Laverdet, G.Le Bras. *J. Phys. Chem.*, **94**, 278 (1990)
140. A.A.Turnipseed, J.W.Birks, J.G.Calvert. *J. Phys. Chem.*, **95**, 4356 (1991)
141. Y.Bedjanian, V.Riffault, G.Le Bras, G.Poulet. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 6154 (2001)
142. Z.Li, R.R.Friedl, S.P.Sander. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 2683 (1997)
143. J.M.Cronkhite, R.E.Stickel, J.M.Nikovich, P.H.Wine. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 6651 (1998)
144. Y.Bedjanian, V.Riffault, G.Poulet. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 3167 (2001)
145. S.Guha, J.S.Francisco. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 8000 (1999)
146. T.Ingham, D.Bauer, R.Sander, P.J.Cutzen, J.N.Crowley. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 7199 (1999)
147. J.P.Bekooy, W.L.Meerts, A.Dymanus. *J. Mol. Spectrosc.*, **102**, 320 (1983)
148. Y.Bedjanian, G.Le Bras, G.Poulet. *J. Phys. Chem.*, **100**, 15130 (1996)

149. Y.Bedjanian, G.Le Bras, G.Poulet. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 4088 (1997)
150. P.O.Wennberg, J.W.Brault, T.F.Hanisco, R.J.Salawitch, G.H.Mount. *J. Geophys. Res. D*, **102**, 8887 (1997)
151. R.E.Stickel, A.J.Hynes, J.D.Bradshaw, W.L.Chameides, D.D.Davis. *J. Phys. Chem.*, **92**, 1862 (1988)
152. B.Laszlo, M.J.Kurylo, R.E.Huie. *J. Phys. Chem.*, **99**, 11701 (1995)
153. A.A.Turnipseed, M.K.Gilles, J.B.Burkholder, A.R.Ravishankara. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 5517 (1997)
154. W.J.Bloss, D.M.Rowley, R.A.Cox, R.L.Jones. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 7840 (2001)
155. X.Wang, Z.Tian, T.Shi, X.Shi, D.Yang, Q.Zhu. *Chem. Phys. Lett.*, **380**, 600 (2003)
156. D.B.Atkinson, J.W.Hudgens, A.J.Orr-Ewing. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 6173 (1999)
157. G.Inoue, M.Suzuki, N.Washida. *J. Chem. Phys.*, **79**, 4730 (1983)
158. M.Alagia, N.Balucani, P.Casavecchia, G.G.Volpi. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 6455 (1997)
159. E.P.Daykin, P.H.Wine. *J. Phys. Chem.*, **94**, 4528 (1990)
160. D.Davis, J.Crawford, S.Liu, S.McKeen, A.Bandy, D.Thornton, F.Rowland, D.Blake. *J. Geophys. Res. D*, **101**, 2135 (1996)
161. A.A.Turnipseed, M.K.Gilles, J.B.Burkholder, A.R.Ravishankara. *Chem. Phys. Lett.*, **242**, 427 (1995)
162. С.Н.Бубен, И.К.Ларин, Н.А.Мессинева, Е.М.Трофимова. *Хим. физика*, **9**, 116 (1990)
163. S.Saito. *J. Mol. Spectrosc.*, **48**, 530 (1973)
164. M.K.Gilles, M.L.Polak, W.C.Lineberger. *J. Chem. Phys.*, **95**, 4723 (1991)
165. P.Hassanzadeh, K.K.Irikura, R.D.Johnson III. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 6897 (1997)
166. M.H.Harwood, J.B.Burkholder, M.Hunter, R.W.Fox, A.R.Ravishankara. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 853 (1997)
167. Y.Nakano, S.Enami, S.Nakamichi, S.Aloisio, S.Hashimoto, M.Kawasaki. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 6381 (2003)
168. Z.Zhang, P.S.Monks, L.J.Stief, J.F.Liebman, R.E.Huie, S.-C.Kuo, R.B.Klemm. *J. Phys. Chem.*, **100**, 63 (1996)
169. D.S.A.G.Radlein, J.C.Whitehead, R.Grice. *Nature (London)*, **253**, 37 (1975)
170. B.Ruscic, J.Berkowitz. *J. Chem. Phys.*, **101**, 7795 (1994)
171. P.Hassanzadeh, K.K.Irikura. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 1580 (1997)
172. T.Ingham, M.Cameron, J.N.Crowley. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 8001 (2000)
173. M.E.Jenkin, R.A.Cox. *J. Phys. Chem.*, **89**, 192 (1985)
174. S.P.Sander. *J. Phys. Chem.*, **90**, 2194 (1986)
175. J.C.Gómez Martín, P.Spietz, J.P.Burrows. *J. Phys. Chem. A*, **111**, 306 (2007)
176. И.К.Ларин, Д.В.Невожай, А.И.Спасский, Е.М.Трофимова, Л.Е.Туркин. *Кинетика и катализ*, **40**, 487 (1999)
177. F.Maguin, A.Mellouki, G.Laverdet, G.Poulet, G.Le Bras. *Int. J. Chem. Kinet.*, **23**, 237 (1991)
178. I.Barnes, V.Bastian, K.H.Becker, R.D.Overath. *Int. J. Chem. Kinet.*, **23**, 579 (1991)
179. G.P.Knight, J.N.Crowley. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 393 (2001)
180. J.M.Cronkhite, R.E.Stickel, J.M.Nikovich, P.N.Wine. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 3228 (1999)
181. С.Н.Бубен, И.К.Ларин, Н.А.Мессинева, Е.М.Трофимова. *Хим. физика*, **15** (5), 116 (1996)
182. И.К.Ларин, Н.А.Мессинева, Д.В.Невожай, А.И.Спасский, Е.М.Трофимова. *Кинетика и катализ*, **41**, 346 (2000)

## HALOGEN MONOXIDES

I.V.Nikitin

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences*

*1, Prosp. Akad. Semenova, 142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation*

*Fax +7(496)576-4009*

The results of studies of the properties of OF, ClO, BrO and IO radicals are generalised. The methods of radical generation, spectroscopic and thermodynamic properties and some reactions involving these radicals are considered. Similar data for dichlorine trioxide are given.

Bibliography — 182 references.

*Received 13th March 2008*