

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 544.421.081.7:544.421.032.76

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ АТОМА
ФТОРА И МОНОХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

© 2022 г. Е. С. Васильев^{1*}, Г. В. Карпов¹, Д. К. Шартава², И. И. Морозов¹,
С. В. Савилов³, О. С. Морозова¹, П. С. Хомякова^{1,4}

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

²Миланский технический университет, Милан, Италия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁴Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

*E-mail: vasiliev@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 10.01.2022;

после доработки 18.01.2022;

принята в печать 20.01.2022

С использованием проточного реактора низкого давления изучены кинетические закономерности реакции атомарного фтора с монохлоруксусной кислотой при температуре $T = 293$ К. Контроль концентраций реагентов осуществляли методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии, детектируя молекулярные пики веществ. С привлечением литературных данных рассчитано значение константы скорости реакции $k = (9.6 \pm 3.8) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, которое представляет собой среднее значение, определенное при сравнении с константами скорости конкурирующих реакций (k_{ref}). Для двух конкурирующих реакций: атома фтора с 2-фторэтанолом и атома фтора с циклогексаном определены отношения констант скорости k/k_{ref} , равные 0.99 ± 0.12 и 0.75 ± 0.04 соответственно. Проведено сравнение константы скорости реакции атомарного фтора с монохлоруксусной кислотой с константами скорости реакций атомарного фтора с хлорзамещенными уксусными кислотами: дихлоруксусной и трихлоруксусной.

Ключевые слова: хлоруксусные кислоты, атом фтора, константа скорости реакции, масс-спектрометрия.

DOI: 10.31857/S0207401X22050119

ВВЕДЕНИЕ

Галогенированные уксусные кислоты широко распространены в окружающей среде и обнаружены в атмосферном воздухе, дождевой воде, почве, поверхностных и грунтовых водах, природных водоемах. Монохлоруксусная кислота (МХУК) представляет собой сильную кислоту с константой кислотности $pK_a(298.15 \text{ K}) = 2.851$ [1].

В работе [2] были измерены константы Генри (K_H) для ряда галогенуксусных кислот (haloacetic acid). Для МХУК при комнатной температуре было установлено значение $\ln(K_H[298.15 \text{ K}], \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}) = 11.59 \pm 0.14$. Проведенный расчет показал, что при высоком значении константы для атмосферных условий распределение между газовой и жидкой фазами таково, что кислота находится в основном в жидкой фазе с характерной для облаков концентрацией, равной $0.05\text{--}1 \text{ г/м}^3$ и удаляется из атмосферы с дождем. В образцах дожде-

вой влаги среди галогенированных органических кислот наиболее распространены хлорированные уксусные кислоты [3]. В дождевой воде обнаружены и монохлоруксусная (МХУК) и дихлоруксусная и трихлоруксусная (ТХК) кислоты с максимальными концентрациями МХУК в летние месяцы масштаба $1\text{--}2 \text{ мкг/л}$ [4]. Дальнейшая судьба кислоты, выпадающей в осадках на поверхность земли и растительный покров, связана с распределением ее между почвой, водами (почвенными, грунтовыми, речными, озерными и т.д.) и растительностью.

Настоящая работа связана с измерением константы скорости реакции атома фтора с монохлоруксусной кислотой (МХУК) при комнатной температуре (293 К). При лабораторном изучении атмосферной химии реакция с атомом фтора представляет собой удобный искусственный источник для формирования радикалов, образующихся в атмосфере в процессе окисления МХУК.

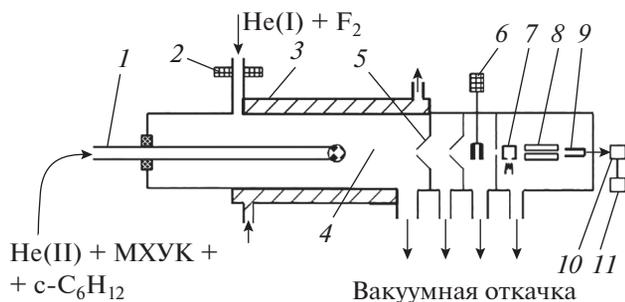


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. Проточный реактор с масс-спектрометром: 1 – подвижный инжектор, 2 – электроды ВЧ-разряда на линии подачи молекулярного фтора в смеси с гелием, 3 – термостатируемая “рубашка”, 4 – зона реакции, 5 – система молекулярного напуска, 6 – модулятор пучка, 7 – ионный источник, 8 – электроды квадрупольного масс-спектрометра, 9 – ВЭУ, 10 – синхронный детектор, 11 – компьютер.

Знание точных кинетических параметров реакций позволяет планировать эксперимент. Для измерения константы скорости был применен метод конкурирующих реакций, для контроля концентрации реагентов использовали масс-спектральную методику.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

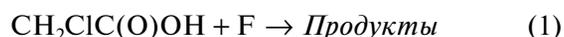
Экспериментальная аппаратура и методика кинетических измерений подробно описаны в ранней публикации авторов [5]. Там же приведены данные кинетической реакции атомарного фтора и трихлоруксусной кислоты. Эксперименты выполняли, используя проточный реактор низкого давления 1–4 (рис. 1), соединенный с масс-спектрометром 7–9. Вдоль оси реактора располагалась трубка-инжектор 1, по которой в реактор подавали газовую смесь, состоящую из МХУК и реагента конкурирующей реакции – 2-фторэтанола или циклогексана. МХУК вводили в реактор, пропуская поток гелия через U-образную трубку, имевшую фритту из спекшегося измельченного стекла, на которую насыпали кристаллы МХУК. 2-Фторэтанол или циклогексан подавали из колб, содержащих смеси 1.5 и 3.2% вещества с гелием, соответственно, при давлении 0.5–0.9 бар. Поток смеси реагента конкурирующей реакции с гелием смешивали с потоком гелия, содержащим МХУК, при низком давлении в области входа в реактор трубки-инжектора. По трубке реактора 4 протекал регулируемый поток инертного газа-носителя гелия в смеси с атомами фтора. Атомы фтора получали при пропускании через высокочастотный разряд 2 газовой смеси F₂ и He (избыток He более 99%). Типичная скорость газового потока в реакторе составляла ~3 м/с, общее давление в реакторе – 1.0 мбар.

Концентрации веществ в реакторе рассчитывали по результатам измерений потоков газовых смесей 2-фторэтанола, циклогексана и молекулярного фтора и сравнения этих потоков с потоком газа-носителя. Массовый расход газа в потоках смесей определяли по скорости падения давления при истечении газов из калиброванного объема. В опыте концентрации фторэтанола и циклогексана в реакторе меняли в диапазоне от 10 до 30 и молекулярного фтора – от 10 до 15 ед. (1 ед. = 10¹² молекул · см⁻³). Степень диссоциации фтора составляла 97%, что для концентрации атомов дает верхнюю границу – 3 · 10¹³ атом · см⁻³. Регулировку и стабилизацию потока газа-носителя осуществляли с помощью расходомера Mass Flow Controller, тип 1160 В (MKS Instruments, США). Давление в реакторе измеряли мембранным манометром Varatron, тип 122А (MKS Instruments, США). Отбор пробы из реакционной зоны в масс-спектрометр осуществляли в форме модулированного молекулярного пучка. Система формирования молекулярного пучка состояла из сопла и сепаратора 5. Пучок модулировали в камере между сепаратором и входной диафрагмой ионного источника масс-спектрометра 6. Для достижения вакуума между соплом и входной диафрагмой использовали паромасляные диффузионные насосы. Для ионизации применили метод электронного удара с энергией ионизирующих электронов 70 эВ.

В качестве фильтра масс использовался квадрупольный масс-спектрометр (7, 8) МС7303 (Россия). После разделения по массам ионы регистрировали с помощью вторичного электронного умножителя 9. Система регистрации включала в себя синхронный детектор 10 модели 124А (Princeton Applied Research, США) и компьютер 11. Предел детектирования фторэтанола и циклогексана составлял ~10¹⁰ молекул · см⁻³ при накоплении сигнала в течение 300 с. В опытах использовали: гелий высокой чистоты марки “Б” (99.99%), монохлоруксусную кислоту (99%; Sigma-Aldrich), циклогексан (99%; Sigma-Aldrich), 2-фторэтанол (95%; Sigma-Aldrich); F₂ (98%; 5% в He).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование реакции CH₂ClC(O)OH с атомарным фтором



при комнатной температуре состояло из двух этапов, в которых было проведено сравнение скорости исследуемой реакции со скоростями двух конкурирующих реакций, у которых известны данные кинетики. Для сравнения реакционной способности хлоруксусных кислот были выбраны те же конкурирующие реакции, что и при исследовании реакций атома фтора с дихлоруксусной и

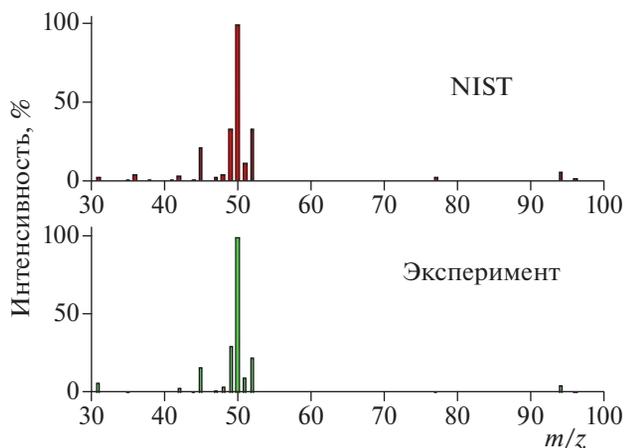


Рис. 2. Масс-спектры интенсивных пиков МХУК (с интенсивностью более 1% от высоты пика при $m/z = 50$) в диапазоне $m/z = 30-100$: эксперимент – спектр, полученный в настоящей работе; NIST – спектр из базы данных NIST.

трихлоруксусной кислотами [5, 6], а именно: $F + CH_2FCH_2OH$, $F + c-C_6H_{12}$.

1. Измерение масс-спектра МХУК

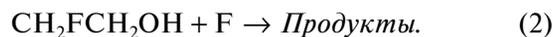
В предварительных опытах перед началом кинетического эксперимента проведено измерение масс-спектра МХУК, полученного с помощью метода электронного удара ($M = 94$ а.е.м.), а также выполнено сравнение полученного спектра со спектром, известным по базе данных NIST [7]. Спектр получен при энергии ионизации электронов 70 эВ. Напуск вещества в смеси с гелием в ионный источник масс-спектрометра осуществляли из реактора в форме молекулярного пучка, что обеспечивало минимальное влияние гетерогенных процессов на стенках электродов ионного источника на характер спектра. Вещество при комнатной температуре представляло собой не крупные кристаллы (размером 1–2 мм) с достаточно низким давлением паровой фазы (~0.1 Торр). Вещество подавали в проточный реактор, пропуская гелий через U-образную трубку, имевшую стеклянную фритту, на которую насыпали кристаллы МХУК, предварительно измельчив их в фарфоровой ступке. Масс-спектр представлен в графическом виде на рис. 2 для диапазона $m/z = 30-100$, в котором расположена основная часть интенсивных пиков. Представлены спектры наиболее интенсивных пиков (с интенсивностью более 1% от высоты основного пика при $m/z = 50$).

Отметим, что в спектре имеется молекулярный пик при $m/z = 94$ с существенной интенсив-

ностью, которая по данным нашего эксперимента составляет 5.9% от высоты основного пика. Это позволило в ходе эксперимента осуществлять контроль концентрации МХУК по молекулярному пику. Спектры в области $m/z = 45-52$, в которой располагаются пики с интенсивностью более 10%, имеют небольшие отличия: спектр, измеренный нами, отличается от спектра по данным NIST не более чем на 30%. Также заметим, что слабые по интенсивности пики спектра при $m/z = 36$ (HCl^+) и $m/z = 38$ ($H^{37}Cl^+$) существенно отличаются. Как и в случаях с трихлоруксусной и дихлоруксусной кислотами, масс-спектр МХУК по данным NIST имеет заметно более интенсивный пик при $m/z = 36$, рост которого можно объяснить пиролизом МХУК на поверхности электродов ионного источника масс-спектрометра. Последующая ионизация вероятного продукта пиролиза HCl приводит к росту интенсивности пика при $m/z = 36$.

2. Измерение константы скорости реакции атома фтора с МХУК. Конкурирующая реакция – реакция атомов фтора с 2-фторэтанолом

Константу скорости k_1 определяли в экспериментах, где конкурирующей реакцией выступала реакция



Для определения масс-спектральных пиков, пригодных для мониторинга концентраций реагентов, были проанализированы спектры МХУК и CH_2FCH_2OH . На рис. 3а представлены масс-спектры в диапазоне масс 30–100 а.е.м., каждый из которых нормирован на 100% по наиболее интенсивному пику спектра – при $m/z = 50$ и 31 для МХУК и CH_2FCH_2OH соответственно. Видно, что молекулярный пик каждого реагента (кислоты при $m/z = 94$ и спирта при $m/z = 64$) имеет достаточную интенсивность (высота пика при $m/z = 94$ составляет 5.9%, а пика при $m/z = 64$ – 14.2%) и не имеет пересечения с осколочными пиками спектра другого реагента. Это позволило проводить контроль концентрации реагентов по их молекулярным пикам.

Результат измерений глубины превращения реагента МХУК по отношению к глубине превращения 2-фторэтанола представлен на рис. 4. Результаты получены при изменении концентрации 2-фторэтанола в реакционной смеси. Отношение констант $k_1/k_2 = (k_1/k_{ref})_{exp}$ определено из наклона прямой линии, полученного в результате линейного регрессионного анализа:

$$\ln([MXUK]_0/[MXUK])/\ln([REF]_0/[REF]) = (k_1/k_{ref})_{exp}, \quad (3)$$

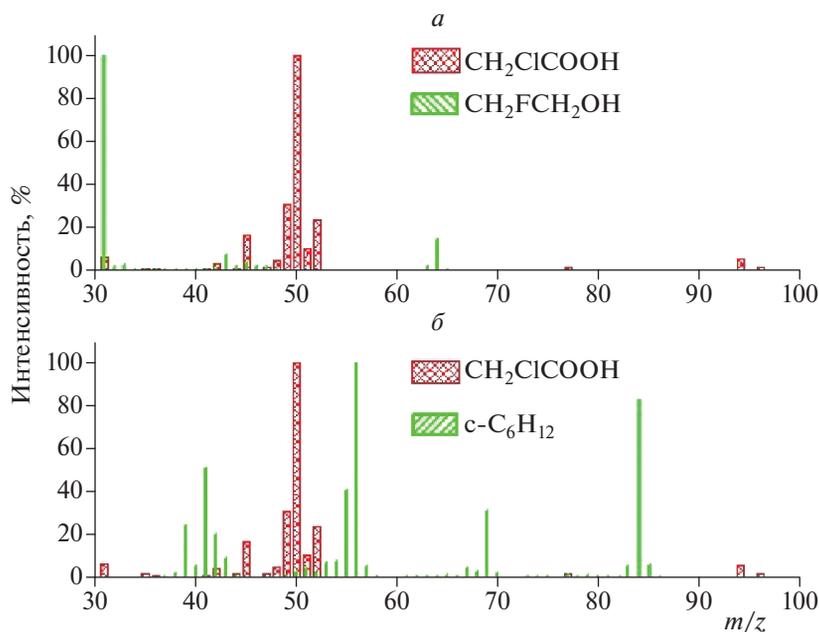


Рис. 3. Масс-спектры в диапазоне масс 30–100 а.е.м., нормированные на 100% по наиболее интенсивным пикам спектров: *a* – МХУК и $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH}$ нормированы по $m/z = 50$ и $m/z = 31$ соответственно; *б* – для МХУК и циклогексана нормированы по $m/z = 50$ и $m/z = 56$ соответственно. Масс-спектры кислоты и циклогексана – согласно нашим данным, спектр спирта $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH}$ – согласно данным NIST.

где $[\text{МХУК}]$, $[\text{REF}]$ и $[\text{МХУК}]_0$, $[\text{REF}]_0$ – концентрации исследуемого вещества и вещества-реагента конкурирующей реакции в присутствии атомарного фтора и в его отсутствии. Величина $(k_1/k_{ref})_{exp}$ – экспериментально определенное отношение константы скорости реакции МХУК с атомарным фтором к константе скорости реакции конкурирующего вещества с атомарным фтором. Константа скорости k_1 рассчитывается как

$$k_1 = (k_1/k_{ref})_{exp} k_{ref}. \quad (4)$$

В нашем случае $[\text{REF}]_0 = [\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH}]_0$ и $[\text{REF}] = [\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH}]$, $k_{ref} = k_2$. Показано, что глубины превращения реагентов и, следовательно, константы скорости реакций (1) и (2) практически равны. Отношение $k_1/k_2 = 0.99 \pm 0.12$.

Значение константы скорости конкурирующей реакции (2) представлено нами ранее в работе [8], где методом конкурирующих реакций были установлены отношения констант скорости реакции (2) и реакций



и



Так, эти отношения составили $k_2/k_5 = 2.37$ и $k_2/k_6 = 0.69$ соответственно. Величина $k_2 = (1.38 \pm 0.48) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Других данных о значении k_2 в доступной авторам литературе не найдено. Нами была проведена “ревизия” величины k_2 , основанная на современных данных констант скорости реакций (5) и (6). В настоящее время рекомендуемое значение $k_5 = 6.3 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [9], а оценка погрешности, нами в работе [5], составила 18%. На основании этих данных и установленного отношения k_2/k_5 можно рассчитать значение $k_2 = (1.49 \pm 0.27) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

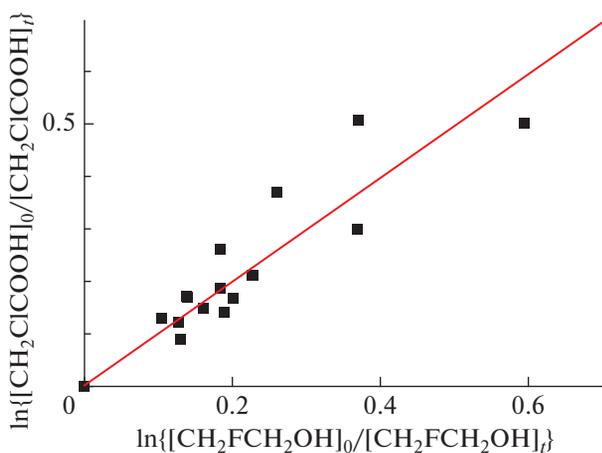


Рис. 4. Зависимость глубины превращения МХУК по отношению к глубине превращения 2-фторэтанола в реакциях с атомом фтора, полученная в эксперименте при комнатной температуре; $k_1/k_4 = 0.99 \pm 0.12$.

Значение константы скорости k_6 рассчитывали как среднюю величину по доступным литературным данным, которые не имеют существенных расхождений. Как будет показано ниже, $k_6 = (1.16 \pm 0.21) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Соответственно комбинирование значений $k_2/k_6 = 0.69$ и k_6 дает в результате $k_2 = (8.02 \pm 1.44) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Скорректированное значение k_2 представляет собой среднее значение, которое составляет $k_2 = (1.15 \pm 0.49) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Комбинируя полученное в опытах отношение $k_1/k_2 = 0.99 \pm 0.12$ с величиной константы скорости конкурирующей реакции k_2 , получаем k_1 (293 К) = $(1.14 \pm 0.5) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Значение k_1 получено со значительной погрешностью, что связано с существенной ошибкой константы скорости конкурирующей реакции. Это послужило одной из причин дальнейшей работы, в которой использовалась другая конкурирующая реакция.

3. Измерение константы скорости реакции атома фтора с МХУК. Конкурирующая реакция – реакция атомов фтора с циклогексаном

Константу скорости k_1 определяли также в эксперименте, где конкурирующей реакцией выступала реакция (6). Были проанализированы масс-спектры. На рис. 3б представлены спектры МХУК и циклогексана в диапазоне масс 30–100 а.е.м., каждый из которых нормирован на 100% по наиболее интенсивному пику соответствующего спектра. В этом случае молекулярный пик каждого реагента также имеет достаточную интенсивность (интенсивность пика кислоты при m/z 94 – 5.9%, а циклогексана при m/z 84 – 82.1%) и не имеет пересечения с осколочными пиками спектра другого реагента, что позволило контролировать концентрации реагентов по их молекулярным пикам.

Результат измерений глубины превращения МХУК по отношению к глубине превращения циклогексана представлен на рис. 5. Результаты получены при изменении в реакционной смеси концентрации циклогексана. Отношение констант k_1/k_6 определено из наклона прямой линии, полученной в результате линейной регрессии, при подгонке согласно уравнению (3). В этом случае $[\text{REF}]_0 = [\text{с-С}_6\text{H}_{12}]_0$ и $[\text{REF}] = [\text{с-С}_6\text{H}_{12}]$, $k_{\text{ref}} = k_6$. В опытах было установлено, что глубина превращения МХУК меньше глубины превращения циклогексана. Отношение $k_1/k_6 = 0.75 \pm 0.04$.

Для кинетики реакции (6) в литературе имеется сравнительно небольшое количество экспериментальных данных, и все они получены при комнатной температуре. В работе [10] были получены данные прямых измерений $k_6 = (1.31 \pm 0.39) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Позднее в работах [11, 12] были определены величины k_6 в экспериментах с

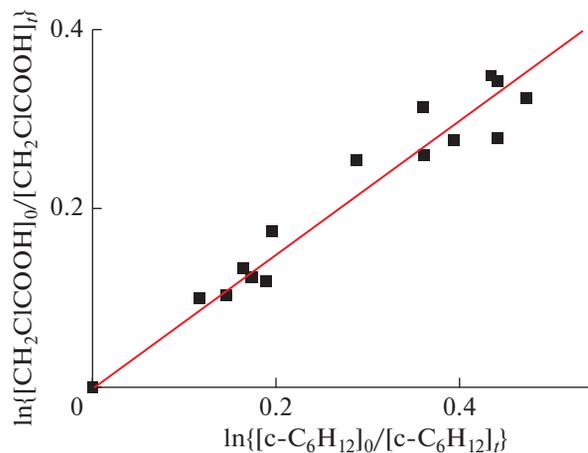


Рис. 5. Зависимость глубины превращения МХУК по отношению к глубине превращения циклогексана в реакциях с атомом фтора, полученная в эксперименте при комнатной температуре; $k_1/k_4 = 0.75 \pm 0.04$.

непрямым измерением константы скорости, где исследовалась реакция



В результате были получены отношения: $k_6/k_5 = 4.3 \pm 0.6$ и $k_6/k_7 = 0.71 \pm 0.07$.

В работе [5] проведен анализ известных данных для реакций (5) и (7) и предложены следующие значения констант: $k_5 = (6.3 \pm 1.1) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $k_7 = (1.43 \pm 0.72) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. На основании этих данных можно рассчитать значения k_6 : $(2.7 \pm 0.6) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $(1.02 \pm 0.52) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно. Видно, что имеющиеся данные существенно различаются, поэтому для расчета k_1 были использованы лишь два значения k_6 , различие между которыми не превышает величину суммарной погрешности. Первое значение получено по данным прямых измерений: $(1.31 \pm 0.39) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [10], а второе, $(1.02 \pm 0.52) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, рассчитано на основании данных измерения отношения констант скорости k_6/k_7 [12].

Комбинируя значение k_1/k_6 из опыта с двумя известными величинами k_6 , полученными при анализе имеющихся литературных данных, получаем для k_1 два рассчитанных значения: $(9.8 \pm 3.0) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $(7.6 \pm 3.9) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Значение k_1 определено со значительной погрешностью, которая связана с низкой точностью известных констант скорости основных референсных реакций (6) и (7).

В экспериментах с 2-фторэтанолом и циклогексаном определены три независимых значения

Таблица 1. Константы скорости реакций атомов фтора с хлоруксусными кислотами (CCl₃COOH, CHCl₂COOH, CH₂ClCOOH), полученные в экспериментах с рядом конкурирующих реакций; указаны пики масс-спектров, на которых регистрировались изменения концентраций веществ в ходе реакций

Реакция	Реагент конкурирующей реакции	k/k_{ref}	$k, 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	Пики масс-спектров*
F + CCl ₃ COOH	CH ₃ CCl ₃	7.4 ± 1.2	5.0 ± 1.4	$m/z = 45 (\text{COOH}^+)$; $m/z = 97 (\text{CH}_3\text{CCl}_2^+)$
	C ₂ H ₅ OH	0.24 ± 0.02	3.7 ± 1.9	$m/z = 83 (\text{CHCl}_2^+)$; $m/z = 46 (\text{M}^+)$
	CH ₂ FCH ₂ OH	0.34 ± 0.04	5.1 ± 1.9	$m/z = 45 (\text{COOH}^+)$; $m/z = 64 (\text{M}^+)$
	c-C ₆ H ₁₂	0.28 ± 0.02	3.7 ± 1.1 4.6 ± 2.6	$m/z = 45 (\text{COOH}^+)$; $m/z = 84 (\text{M}^+)$
			4.3 ± 0.8	
F + CHCl ₂ COOH	CH ₂ FCH ₂ OH	0.72 ± 0.11	8.3 ± 3.7	$m/z = 84 (\text{CH}_2\text{Cl}_2^+)$; $m/z = 64 (\text{M}^+)$
	c-C ₆ H ₁₂	0.60 ± 0.12	7.9 ± 2.8 6.1 ± 3.3	$m/z = 49 (\text{CH}_2\text{Cl}^+)$; $m/z = 84 (\text{M}^+)$
	CH ₃ CCl ₃	11.9 ± 1.8	8.2 ± 2.1	$m/z = 51 (\text{CH}_2^{37}\text{Cl}^+)$; $m/z = 97 (\text{CH}_3\text{CCl}_2^+)$
			8.3 ± 3.9	
F + CH ₂ ClCOOH	CH ₂ FCH ₂ OH	0.99 ± 0.12	11.4 ± 5.0	$m/z = 94 (\text{M}^+)$; $m/z = 64 (\text{M}^+)$
	c-C ₆ H ₁₂	0.75 ± 0.04	9.8 ± 3.0 7.6 ± 3.9	$m/z = 94 (\text{M}^+)$; $m/z = 84 (\text{M}^+)$
			9.6 ± 3.8	

* Первый пик относится к реагенту основной реакции, второй – к реагенту конкурирующей реакции.

$k_1(293 \text{ K})$: $(11.4 \pm 5.0) \cdot 10^{-11}$, $(9.8 \pm 3.0) \cdot 10^{-11}$ и $(7.6 \pm 3.9) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Минимальное значение от максимального отличается на 33%. В результате была рассчитана средняя величина, которая составила $(9.6 \pm 3.8) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Константы скорости, полученные в опытах с 2-фторэтанолом и циклогексаном, можно представить в виде отношения 1 : 0.86 ($k_1(\text{REF} = \text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH})$: $k_1(\text{REF} = \text{c-C}_6\text{H}_{12})$). Значительная погрешность средней величины связана как с различием значений константы скорости конкурирующей реакции (6), так и с систематическими ошибками при определении констант скорости конкурирующих реакций (2) и (6). Последнее подтверждается тем, что ранее при исследовании реакций атомарного фтора с другими хлоруксусными кислотами в реакционных схемах с 2-фторэтанолом и циклогексаном (см. табл. 1) для констант скорости были получены отношения 1 : 0.95 и 1 : 0.73 для дихлоруксусной и трихлоруксусной кислоты соответственно. Таким образом, получен-

ные при сравнении константы скорости в реакции с участием c-C₆H₁₂ систематически меньше тех, которые получены в реакции с участием CH₂FCH₂OH.

По данным наших экспериментов можно несколькими способами провести сравнение реакционной способности атомов фтора с рядом хлоруксусных кислот: трихлоруксусной, дихлоруксусной и монохлоруксусной. В случае, когда для каждой из трех реакций в качестве конкурирующей выступала реакция (2), сравнение констант скорости реакций приводит к следующему результату: $k(\text{F} + \text{CCl}_3\text{COOH})$: $k(\text{F} + \text{CHCl}_2\text{COOH})$: $k(\text{F} + \text{CH}_2\text{ClCOOH}) = 0.34$: 0.72 : 0.99 в единицах k_2 . Или 1 : 2.1 : 2.9, если нормировать на $k(\text{F} + \text{CCl}_3\text{COOH})$. Аналогичное сравнение возможно для случая, когда конкурирующей реакцией выступала реакция (6). Тогда соотношения представляются как 1 : 2.1 : 2.7 (или 0.28 : 0.60 : 0.75 в единицах k_6). Кроме того, можно провести сравнение констант скорости этих реакций, полученных при усреднении по всем полученным данным для

различных конкурирующих реакций. В этом случае $k(\text{F} + \text{CCl}_3\text{COOH}) : k(\text{F} + \text{CHCl}_2\text{COOH}) : k(\text{F} + \text{CH}_2\text{ClCOOH}) = 1 : 1.9 : 2.2$ в единицах $k(\text{F} + \text{CCl}_3\text{COOH})$.

Таким образом, однозначно следует, что реакционная способность кислот в ряду растет. Ранее было отмечено, что рассчитанные значения k_1 имеют значительную погрешность. Это также справедливо и для констант скорости реакций $\text{F} + \text{CCl}_3\text{COOH}$ и $\text{F} + \text{CHCl}_2\text{COOH}$. Игнорируя погрешность, с которой получены экспериментальные данные, можно утверждать, что константы линейно связаны с количеством атомов водорода, содержащихся в молекулах, при переходе от трихлоруксусной кислоты к дихлоруксусной кислоте. При переходе к МХУК также происходит существенный рост константы скорости реакции, однако линейная зависимость от числа атомов водорода в молекулах искажается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые установлены кинетические закономерности реакции атомарного фтора с монохлоруксусной кислотой при комнатной температуре $T = 293 \text{ K}$. На основе имеющихся литературных данных [8, 10, 12] определена константа скорости реакции $k_1 = (9.6 \pm 3.8) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, которая представляет собой среднее значение, полученное из сопоставления с константами скорости конкурирующих реакций (k_{ref}): атома фтора с 2-фторэтанолом и атома фтора с циклогексаном. Определены отношения констант скорости $k/k_{ref} = 0.99 \pm 0.12$ и 0.75 ± 0.04 соответственно. Проведено сравнение константы скорости реакции атомарного фтора с монохлоруксусной кислотой и с хлорзамещенными уксусными кислотами: дихлоруксусной и трихлоруксусной. Показано, что для комнатных температур они относятся как $k(\text{F} + \text{CCl}_3\text{COOH}) : k(\text{F} + \text{CHCl}_2\text{COOH}) : k(\text{F} + \text{CH}_2\text{ClCOOH}) = 1 : 1.9 : 2.2$. Таким образом, настоящая работа является продолжением систематических исследований ФИЦ ХФ РАН, посвя-

щенных влиянию органических загрязнителей на окружающую среду в водной [13–15] и газовой [16] средах.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (регистрационный номер 122040500060-4) и поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 19-05-50076 (Микромир).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *McDougall A.O., Long F.A.* // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. № 3. P. 429.
2. *Bowden D.J., Clegg S.L., Brimblecombe P.* // J. Atmos. Chem. 1998. V. 29. № 1. P. 85.
3. *Laniewski K., Borén H., Grimvall A.* // Chemosphere. 1999. V. 38. № 2. P. 393.
4. *Reimann S., Grob K., Frank H.* // Environ. Sci. Technol. 1996. V. 30. № 7. P. 2340.
5. *Vasiliev E.S., Morozov I.I., Karpov G.V.* // Intern. J. Chem. Kinet. 2019. V. 51. № 12. P. 909.
6. *Васильев Е.С., Сыромятников А.Г., Шартава Д.К. и др.* // Хим. безопасность. 2018. Т. 2. № 1. С. 206.
7. NIST Standard Reference Database. Number 69 / Eds. Linstrom P.J., Mallard W.G. Gaithersburg, USA: Natl. Inst. Stand. Technol., 2018.
8. *Васильев Е.С., Морозов И.И., Хак В. и др.* // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 6. С. 859.
9. *Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A. et al.* // Atmos. Chem. Phys. 2006. V. 6. № 11. P. 3625.
10. *Pearson R.K., Cowles J.O., Hermann G.L. et al.* // IEEE J. Quantum Electron. 1973. V. 9. № 9. P. 879.
11. *Smith D.J., Setser D.W., Kim K.C. et al.* // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. № 9. P. 898.
12. *Heinemann-Fiedler P., Hoyer mann K., Rohde G.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 11. P. 1400.
13. *Штамм Е.В., Скурлатов Ю.И., Роцин А.В. и др.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 11. С. 16.
14. *Скурлатов Ю.И., Штамм Е.В., Роцин А.В. и др.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 11. С. 65.
15. *Васильев Е.С., Карпов Г.В., Волков Н.Д. и др.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 3. С. 17.
16. *Васильев Е.С., Волков Н.Д., Карпов Г.В. и др.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 10. С. 30.