

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Строкова Наталья Евгеньевна

**Нефотолитические реакции озона с галогенсодержащими
соединениями в конденсированной фазе: лабораторное
моделирование и ИК-спектральное изучение**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2018 г.

Работа выполнена в лаборатории катализа и газовой электрохимии кафедры физической химии Химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научный руководитель - **Савилов Сергей Вячеславович,**
кандидат химических наук, доцент

Официальные оппоненты - **Терентьев Александр Олегович**
доктор химических наук,
член-корр. РАН, заведующий лабораторией исследования
гомолитических реакций Института органической химии
имени Н.Д. Зелинского РАН

Ермаков Александр Николаевич
доктор химических наук,
заведующий лабораторией гетерогенных химических
процессов в атмосфере Института энергетических проблем
химической физики имени В.Л. Тальрозе РАН

Тарасевич Борис Николаевич
кандидат химических наук,
доцент кафедры органической химии химического
факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Защита диссертации состоится 20 апреля 2018 года в 15.00 на заседании диссертационного совета МГУ.02.04 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, МГУ, химический факультет, аудитория 446.

E-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова по адресу: Москва, Ломоносовский проспект, д. 27 и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/102395671/>

Автореферат разослан «19» марта 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук

М. И. Шилина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Озон известен как один из самых сильных в природе окислителей, и уступает в этом отношении лишь фтору. Основными областями его применения являются очистка выбросов производств, водоподготовка, извлечение металлов из руд, окислительные процессы в химической технологии, дезинфекция, производство полупроводников, заживление ран, терапия и стерилизация медицинских инструментов, сельскохозяйственное производство и хранение продуктов.

Известно, что озон может разрушаться различными путями. Фотолиз озона достаточно хорошо изучен и относится к реакциям с нетермическим способом активации. Также в промышленности используются термический и каталитический способы разложения O_3 . Вместе с тем, поведение озона в условиях низких температур рассматривается недостаточно подробно, тем более, при его адсорбции на различных типах поверхностей.

Немаловажна также значимость O_3 для атмосферных процессов, что обуславливает большой интерес к колебаниям его концентрации, связанным с процессами образования и разрушения. Являясь оптически активным газом, стратосферный озон поглощает ультрафиолетовое излучение Солнца с длиной волны порядка 220 нм, что определяет термический режим стратосферы, препятствует проникновению биологически активного ультрафиолета на поверхность планеты и существенно влияет на стратификацию температуры. Фотохимия озона и основных атмосферных компонентов достаточно хорошо изучена и учитывается при построении моделей этой газовой оболочки Земли. Однако, некоторые галогенсодержащие загрязнители могут взаимодействовать с озоном и в конденсированном состоянии. Физико-химические характеристики подобных гетерогенных процессов практически не исследованы. Все это делает данную работу крайне актуальной. Поскольку современные методы определения содержания озона не позволяют корректно отразить трансформацию участников низкотемпературных химических реакций O_3 в конденсированном состоянии, с учетом взрывоопасности возможных продуктов взаимодействия, единственным выходом является лабораторное моделирование химических реакций озона с галогенсодержащими соединениями. Последние представляют особый интерес при изучении промышленных реагентов, а также химии атмосферы, так как являются достаточно распространенными загрязнителями.

Экспериментальное изучение нефотолитических гетерогенных химических реакций осложняется необходимостью целого ряда приближений. Части из них удается избежать благодаря применению технологии регистрации спектров при возбуждении ИК излучением, падающим на исследуемую поверхность под большим углом. Это позволяет нивелировать влияние таких экспериментальных особенностей гетерогенных реакций, как

толщина слоя реагентов и однородность их распределения, открывает путь изучения химической реакции расчетными методами.

В связи с тем, что литературные данные о строении оксидов хлора и брома, а также о положении максимумов поглощений в их ИК-спектрах противоречивы и существенно зависят от условий регистрации, проведены неэмпирические *ab initio* квантово-химические расчеты. На основании полученных данных предложен ряд существенных дополнений к классическим представлениям о разрушении стратосферного озона.

Цели и задачи работы

Целью данной работы являлось лабораторное моделирование гетерогенных химических реакций озона в условиях низких температур с различными классами хлор- и бромсодержащих веществ, представляющих интерес как с точки зрения промышленных реагентов, так и химии атмосферы, а также выявление закономерностей протекания этих процессов. Для достижения поставленной цели сформулированы следующие задачи:

- Определение частот и форм нормальных колебаний оксидов хлора и брома, а также природы возможных интермедиатов, предшествующих их образованию в реакциях галогенсодержащих веществ с озоном.
- Изучение состава продуктов и кинетических особенностей взаимодействия озона с разными типами галогенсодержащих веществ – представителями алифатического и ароматического рядов, а также галогенуксусными кислотами, в условиях низких температур и давлений.
- Изучение влияния азотной кислоты в составе ледяной пленки на характеристики данных процессов.
- Выявление корреляции температур начала превращения, а также состава продуктов взаимодействия с озоном, со свойствами галогенсодержащих соединений.
- На основании данных низкотемпературной ИК-спектроскопии и *ab initio* квантово-химических расчетов предложить схемы взаимодействия озона с галогенсодержащими веществами на ледяной поверхности.

Научная новизна

Научная новизна работы заключается в том, что впервые с использованием комплексного подхода, сочетающего *ab initio* квантово-химические расчеты и низкотемпературную ИК-спектроскопию, системно изучены нефотолитические гетерогенные реакции озона с различными классами хлор- и бромсодержащих соединений, представляющих интерес как с точки зрения промышленных реагентов, так и химии атмосферы, в условиях низких температур и давлений. На основании оригинальных экспериментальных результатов предложены механизмы взаимодействия озона с данными веществами, а для ряда систем – и кинетические закономерности протекания реакций. Впервые обсуждена возможность формирования клатратных гидратов озона в условиях

низких температур и давлений, а также их влияние на взаимодействие O_3 с галогенсодержащими загрязнителями.

Теоретическая и практическая значимость результатов

Полученные результаты значительно расширяют существующие представления о процессах нефотолитического гетерогенного разрушения озона, что актуально как для его промышленного применения, так и с позиций химии атмосферы. Математические модели, скорректированные с учетом дополнительного количества активных в разрушении O_3 оксидов галогенов, позволяют более корректно описать фиксируемые экспериментально тренды концентрации озона в стратосфере. Благодаря выявлению структуры и состава продуктов взаимодействия в изученных системах, при дистанционном анализе состава стратосферы современными лидарными зондами, фактически определяемые атмосферные компоненты смогут указать на источник их появления в атмосфере. Разработанные подходы к исследованию гетерогенных химических процессов при низких температурах могут быть использованы в учебных курсах, лекциях и методических разработках по физической химии, инструментальным методам спектрального анализа, физическим методам исследования в химии, а также найти применение в работах других исследователей.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований и программы №1 Отделения Химии и наук о материалах РАН.

Положения, выносимые на защиту:

- Результаты систематического изучения взаимодействия галогензамещенных алканов с озоном в условиях низких температур и давлений методом низкотемпературной ИК-спектроскопии.
- Результаты систематического ИК-спектрального исследования реакций галогенсодержащих уксусных кислот разной степени замещения с озоном на поверхности льда и в чистом виде.
- Результаты экспериментов по изучению влияния подкисления льда HNO_3 на состав продуктов и температуру начала реакции $CHCl_3$ и $CHBr_3$ с озоном в условиях, приближенных к стратосферным.
- Результаты комплексного исследования реакций галогензамещённых ароматических соединений с озоном при низких температурах и давлении.
- Вероятные схемы протекания гетерогенных нефотолитических реакций озона с галогеналканами, галогенуксусными кислотами и галогензамещёнными бензолами на ледяной поверхности в условиях, приближенных к стратосферным.

Личный вклад автора

В диссертационной работе представлены результаты исследований, полученные за период 2009–2016 гг. в лаборатории Катализа и газовой электрохимии кафедры

физической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова. Личный вклад автора заключается в сборе, анализе и систематизации литературных данных по исследуемой научной тематике, планировании, подготовке и проведении экспериментов, регистрации и интерпретации низкотемпературных ИК-спектров, обработке спектральных данных и систематизации полученных результатов с учетом информации, полученной из квантово-химических расчетов.

Апробация работы

Материалы диссертации в полной мере отражены в 10 печатных работах, из них 3 статьи в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI, 1 статья в журнале из перечня изданий, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России, и 6 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях. Основные результаты работы представлены на международных конференциях «ЛОМОНОСОВ-2013» (Москва), 19-м Международном симпозиуме “Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы.” (Барнаул), «ЛОМОНОСОВ-2015» (Москва), V International Conference "Atmosphere, Ionosphere, Safety" (AIS-2016) (Зеленоградск) и на 34 Всероссийской конференции «Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии» (Москва, 2016). Опубликованные печатные работы полностью отражают содержание диссертации.

Результаты работы представлены и обсуждены в университете Хохай (г. Нанкин, КНР), Институте проблем физической химии имени Н.Н. Семенова РАН, Институте нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, легли в основу программы мероприятий экологического госпиталя, организованного в г. Исин (КНР).

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы, приложений. Материалы диссертации изложены на 143 страницах, содержат 82 рисунка и 33 таблицы. Список литературы включает 166 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обсуждаются актуальность темы диссертационной работы, ее цели и задачи, а также научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Обзор литературы состоит из 3 частей. **В разделе 2.1** представлена информация о свойствах озона, основных направлениях его применения, строении и химическом составе атмосферы. Начало систематических исследований каталитических циклов, приводящих к уменьшению содержания озона в стратосфере, можно отнести к середине 60-х годов XX века. С тех пор накоплено большое количество фактического материала, но единого мнения по поводу того, что именно – естественные природные процессы или же

хозяйственная деятельность человека – являются основной причиной этого явления, так и не сформировалось. Для предсказания изменения концентрации озона со временем в различных регионах планеты на основании данных большого числа экспериментальных определений состава атмосферы построены различные математические модели. Как правило, они описывают газофазные процессы, кинетика которых поддается изучению современными экспериментальными методами. Наиболее значимые при этом имеют фотохимическую природу и связаны с присутствием активных радикалов галогенов, оксидов азота и HO_2^{\bullet} . Показано, что большое внимание на сегодняшний день уделяется изучению хлорного и бромного циклов разрушения озона. Несмотря на то, что удельная эффективность последнего выше, хлорный цикл, является преобладающим в стратосфере, поскольку концентрация хлорсодержащих примесей значительно больше, чем бромсодержащих. Кроме того, высока вероятность разрушения озона по комбинированному, хлорно-бромному механизму. Экспериментально проверить данные предположения затруднительно, ввиду необходимости моделирования жестких условий, имеющих место в стратосфере (низкие значения давления и температуры). В данной главе также описаны соединения, именуемые в специальной литературе "активным хлором", их высотное распределение, а также корреляции с местами формирования локальных очагов снижения общей концентрации озона (т.н. озоновых дыр); обобщены имеющиеся физико-химические параметры процессов, приводящих к разрушению стратосферного озона, в т.ч. константы скоростей реакций, коэффициенты гибели O_3 на различных поверхностях. В разделе 2.1. обозначены основные классы галогенсодержащих атмосферных загрязнителей, среди которых наиболее важными с точки зрения разрушения стратосферного озона являются эндогенные хлористый и бромистый водород, галогенметаны. Галогенуксусные кислоты и галогеналканы с различными типами замещения могут появляться в атмосфере как естественным путем, так и благодаря деятельности человека. Галогенбензолы являются загрязнителями техногенного характера. Генезис данных соединений в атмосфере также является предметом обсуждения в разделе, наряду с атмосферными процессами, ответственными за перенос воздушных масс из тропосферы в стратосферу.

Экспериментальные особенности изучения состава атмосферы, а также разработанные на их основе математические модели, подробно описаны в разделах 2.2 и 2.3, соответственно. Наибольшее распространение получило прямое исследование газовой оболочки Земли при помощи лидарных зондов, по результатам которого определяют содержание озона на различных высотах, а также кислородных соединений азота и хлора, получают концентрационные тренды компонентов атмосферы во времени. Недостатками прямого зондирования являются низкая чувствительность и относительная локальность полученных данных. Лабораторное моделирование атмосферных процессов в большинстве случаев проводится на установках, позволяющих поддерживать низкие значения

температуры и давления, а продукты взаимодействия изучаются, преимущественно, ИК- и масс-спектрально. Экспериментальное изучение атмосферных гетерогенных химических реакций является достаточно нетривиальной задачей, поскольку требует учета целого ряда параметров при проведении исследования. Части сложностей удается избежать благодаря разработкам специального оборудования. Так, в 1997 году в Великобритании впервые реализована ATR-методика низкотемпературной ИК-спектроскопии применительно к атмосферным реакциям, а в 2002 году на Химическом факультете МГУ разработана низкотемпературная приставка для реализации GAR-технологии с целью получения низкотемпературных ИК-спектров. Описанные подходы позволили нивелировать влияние таких экспериментальных особенностей гетерогенных атмосферных реакций, как толщина слоя реагентов на подложке и однородность их нанесения. На основании сравнения ИК-спектров поглощения, зарегистрированных в низкотемпературной оптической кювете с реализованной GAR-технологией, со спектрами поглощения, полученными ранее, отмечается более высокая чувствительность при их регистрации, а также возможность фиксации в спектре промежуточных продуктов взаимодействия, что невозможно при съемке пленок реагентов на просвет. Таким образом, обеспечена возможность изучения химической реакции непосредственно в процессе ее протекания, что открывает принципиальную перспективу экспериментального расчета фундаментальных параметров исследуемых процессов.

В разделе 2.3. показано, что в современных моделях стратосфера учитываются, в большинстве случаев, фотохимически активные частицы, присутствующие в атмосфере, реагирующие с её компонентами в газовой фазе. Вклад гетерогенных процессов, протекающих на поверхности частиц трёх типов полярных стратосферных облаков (ПСО), которые могут формироваться в зависимости от региона и высоты, прямо не учитывается. Их роль в моделях сводится к локализации т.н. "атмосферных резервуаров" неактивных галогенов в определенные времена года. Учет всех известных газофазных процессов, приводящих так или иначе к разрушению озона, наряду с известными корреляциями содержаний O_3 и CO_2 , эмитируемого планетой, обусловливает наличие одного или нескольких дополнительных путей разрушения озона, которые обычно не принимают во внимание при моделировании. С учетом демонстрируемой сезонности разницы фактического и прогнозируемого содержания O_3 в стратосфере, они могут соответствовать именно гетерогенным процессам с участием галогенов и азотосодержащих соединений. Вклад загрязнителей различной природы, которые могут попадать из тропосферы в стратосферу благодаря турбулентным процессам, учитывается косвенно через эффективную концентрацию ClO и ClO_2 .

Лабораторное моделирование процессов в верхней стратосфере является достаточно сложной экспериментальной задачей, поскольку требует учета целого ряда факторов, основными из которых являются многокомпонентность и гетерофазность изучаемых

систем, определяющие градиент концентраций реагирующих веществ на поверхности, а также низких температур и давлений, цепочки последовательных окислительно-восстановительных реакций. При учете указанных особенностей можно выявить механизм, влияние внешних условий и примесей на протекание того или иного процесса.

В экспериментальной части описана вакуумная электроразрядная установка проточного типа (ПВЭУ, рис. 1а), использованная для моделирования условий в верхней стратосфере. Ввиду универсальной конструкции она позволяла осуществлять синтез озона конденсацией из плазмы тлеющего разряда кислорода, проводить контролируемую подачу реагентов в спектральную ячейку, варьировать температуру и давление в системе, удалять при необходимости продукты взаимодействия из реакционной зоны. Параметры горения разряда кислорода: $p(O_2) = 0,5 - 2$ Торр, $U = 1,5-1,8$ кВ, $I = 200-250$ мА, ~ 50 Гц. Для регулировки потока газа установка оснащена системой вакуумных кранов. Для изучения реакций в тонких слоях методом низкотемпературной ИК-спектроскопии использовали вакуумную GAR-кувету, конструкция которой приведена на рис.1б. Отличительной особенностью кюветы является система трёх золотых зеркал, на поверхности которых происходит конденсация паров исследуемых соединений и озона. Верхняя часть кюветы, на которой закреплена охлаждаемая система зеркал, подвижна и представляет собой притертый шлиф с внутренним стаканом.

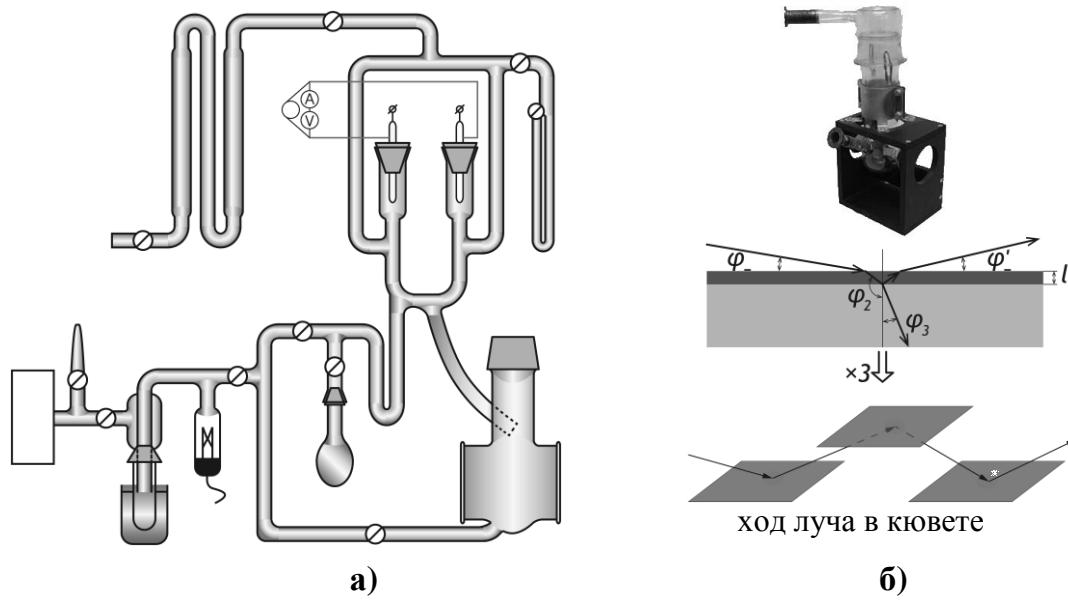


Рисунок 1. Схемы: а) проточной вакуумной электроразрядной установки; б) оптической GAR-куветы.

В ходе эксперимента пучок излучения падает под углом 85° к нормали к первому зеркалу, благодаря чему эллипс освещенности имеет большую площадь, что позволяет нивелировать градиент концентрации реагентов и толщины слоёв. Внутрь подвижной части кюветы заливали жидкий азот или охладительные смеси. Низкотемпературную оптическую кювету помещали в кюветное отделение ИК Фурье – спектрометра ФСМ 1201 (СПб-инструментс, Россия). Регистрацию спектров проводили в диапазоне волновых чисел $500 - 4000 \text{ см}^{-1}$ при спектральном разрешении 1 см^{-1} . Откачку установки производили до

остаточного давления 4×10^{-3} Торр с использованием форвакуумного насоса EDWARDS VP-5 ("BOC Edwards" Ltd., Великобритания), соединенного с низкотемпературной ловушкой, охлаждаемой жидким азотом. Давление в установке измеряли с помощью термопарно-ионизационного вакуумметра ВИТ-2 (НПО "Источник", СССР). За изменением температуры следили при помощи термопары медь-константан, подключенной к индикаторному устройству ИТР -2521 (ЗАО "Дана-Терм", Россия). Высокое напряжение на электроды ПВЭУ для электросинтеза озона подавали с трансформаторного генератора ГВН-12 (ООО "ЗЕВС", Россия), снабженного регулятором мощности и системами индикации тока и напряжения.

Перед началом всех экспериментов установку откачивали до остаточного давления 4×10^{-3} Торр и регистрировали ИК-спектр кюветы, использовавшийся далее в качестве спектра сравнения. Юстировку прибора осуществляли оптимизацией хода луча по падению максимальной интенсивности на интерферограмме до 80-85% от исходного значения. Затем на охлаждаемые жидким азотом зеркала кюветы последовательно напыляли реагенты из резервуаров поворотом капиллярного крана-испарителя ПВЭУ. Количество введенного вещества определяли по убыли массы в колбе-резервуаре. После их конденсации на зеркалах систему откачивали вновь, после чего приводили в контакт с озоном, полученным предварительно из плазмы тлеющего разряда кислорода в U-образной трубке, охлаждаемой жидким азотом. Количество озона определяли при помощи масляного манометра по его давлению в закрытой трубке, соединенной с резервуаром O_3 . Для всех исследованных соединений также регистрировали ИК-спектры конденсированных состояний. Применение описанного подхода позволяло наблюдать образование продуктов реакций и промежуточных соединений в условиях низких значений температур и давлений на границе раздела фаз. ИК-спектры регистрировали последовательно с интервалом 0,5-2,0 минуты до тех пор, пока в них наблюдались изменения. При отсутствии изменений контролируемо повышали температуру на зеркалах кюветы, проводя вакуумирование, поэтому газообразные продукты удалялись из кюветы и конденсировались в низкотемпературной ловушке, расположенной перед форвакуумным насосом, что качественно позволяло фиксировать наличие химических превращений. Нагревание оптической кюветы вели до комнатной температуры. Испарение продуктов также фиксировали по интенсивности полос поглощения в спектре и показаниям вакуумметра. В разделе 3.5 описана методика квантово-химических расчетов, проведенных с помощью комплекса программ Gaussian 03 (Версия Е. 01) в рамках теории функционала плотности с использованием функционалов B3LYP, BVP86, MO62X с рядом базисных наборов различной полноты (6-31G*, 6-31+G**, 6-311 ++ G**, Aug-CC-pVDZ, и др.). Сравнение результатов расчетов с известными экспериментальными данными для O_3 и ряда оксидов хлора и брома позволило выделить уровни расчета наиболее эффективные для описания O_3 , Cl_2O , ClO_2 , Br_2O , BrO_2 (B3LYP/6-311++G**) и Br_2O_3 , Cl_2O_3 , Br_2O_4 , Cl_2O_4 .

(B3LYP/Aug-CC-pVDZ), которые и использовали в дальнейшем. Преобразование квантово-химических матриц силовых постоянных из декартовых координат в зависимые внутренние координаты и расчет распределения потенциальной функции по колебаниям выполнены с помощью комплекса программ СПЕКТР. Для визуализации оптимизированных структур оксидов хлора и брома использовали программное обеспечение Chemcraft (Version 1.5).

Главу 4 - Обсуждение результатов предваряет постановка задачи исследования. В разделе 4.1. в соответствии с данными обзора литературы, обосновывается выбор галогенсодержащих соединений, использованных для реакций с озоном в условиях, приближенных к стратосферным. Среди них HCl и HBr, имеющие различные значения констант диссоциации, давления паров и геометрические параметры; галогеналканы с различной энергией связи C-Cl и длиной углеродного скелета; галогензамещенные бензолы и галогенуксусные кислоты различной силы и геометрии. Раздел 4.2 посвящен расчету строения и колебательных спектров оксидов хлора и брома, которые могут образовываться при взаимодействии озона с вышеуказанными загрязнителями атмосферы. Стоит отметить, что достаточно часто приводимые в литературе экспериментальные значения частот колебаний кислородсодержащих соединений галогенов, получаемые методом матричной изоляции, могут существенно отличаться от расчетных и экспериментальных значений, полученных в данной работе. В связи с этим определены равновесные геометрии ClO, Cl₂O, Br₂O, BrBrO, ClO₂, BrO₂, ClOO, Cl₂O₂, Cl₂O₃, Br₂O₃, Cl₂O₄, Br₂O₄, частоты их нормальных колебаний. Сравнение полученных результатов с литературными данными, полосы поглощения, использованные в работе для идентификации соответствующих соединений (**выделены** в тексте), а также их отнесение приведены в табл. 1. С использованием описанного подхода определены также геометрии вероятных интермедиатов и переходных состояний, отраженные в схемах взаимодействия озона с галогенсодержащими веществами, расположенных в соответствующих разделах автореферата.

Таблица 1. Частоты нормальных колебаний оксидов хлора и брома

	Br ₂ O			Cl ₂ O			BrO ₂			ClO ₂		
v теор	173	509	572	292	657	667	302	789	830	438	934	1068
v лит ^{a,b}	197	504	587	296	639	686	317	796	846	447	945	1110
отнесение	δ	v _s	v _{as}	δ	v _s	v _{as}	δ	v _s	v _{as}	δ	v _s	v _a
	BrBrO			ClOO			ClOOCl					
v теор	176	255	827	111	324	1477	114	278	414	544	649	757
v лит ^{c,d}	<200	236	804	201	414	1443	н/д	н/д	419	558	647	750
отнесение	δ	v	v	δ	v	vOO	ρ OO	δ as ClOO	δ s ClOO	v s ClO	vas ClO	v OO

	Br_2O_3						Cl_2O_3									
ν теор	52	125	203	282	343	391	56, 179, 368, 420	552	754	1021	1174					
ν лит ^{e,f}	46	117	214	285	331	388	н/д	560	750	1028	1200					
отнесение	ρ_t BrO	δ $\text{Br}-$ OBr	сост. $\rho_t + \delta$	δ BrO OO	$\delta \text{O-BrO}$ (O_2Br)- (OBr)	ν $\text{(O}_2\text{Br)}$	$\rho + \delta$	$\delta \text{O-Cl-O}$ $\text{Cl}_{\text{term}}\text{O}$	ν ClO_2	ν_s ClO_2	ν_{as} ClO_2					
ν теор	640		862		912											
ν лит ^{e,f}	649		911		966											
отнесение	$\nu \text{ Br(term)O}$		$\nu_s \text{ BrO}_2$		$\nu_{\text{as}} \text{ BrO}_2$											
	Br_2O_4						Cl_2O_4									
ν теор	70, 77, 90, 147, 183, 230, 307, 328			782			82, 93, 112, 176	275	309	419						
ν лит ^{e,f}	н/д			789			н/д	355	414	487						
отнесение	$\rho + \delta$			$\nu \text{ BrBr}$			$\rho + \delta$	$\delta \text{ OClOCl}$	$\delta \text{ OClO}$	$\delta \text{ ClO}_3$						
ν теор	852			855			433	862	1040	1137						
ν лит ^{e,f}	840			880			646	847	1040	1132						
отнесение	$\nu_s \text{ BrO}_2$			$\nu_{\text{as}} \text{ BrO}_2$			$\delta \text{ OCIO}$	$\nu \text{ ClCl}$	$\nu_s \text{ ClO}_2$	$\nu_{\text{as}} \text{ ClO}_2$						

Примечания: ^a Campbell C. et al. // Chem. Commun. – 1968. № 15. – С. 888-889. ^b Jacox M. E. // J.

Phys. Chem. Ref. Data, . – 2003. – Т. 32, № 1. – С. 1-441. ^c Chase M. W. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1996. – Т. 25, № 4. – С. 1069-1111. ^d Kopitzky R. et al. // Chem. Eur. J. – 2002. – Т. 8, № 24. – С. 5601-5621. ^e Guha S. et al. // The Journal of Physical Chemistry A. – 1998. – Т. 102, № 33. – С. 6702-6705. ^f Gálvez O. et al. // The Journal of Physical Chemistry A. – 2006. – Т. 110, № 20. – С. 6472-6481.

Раздел 4.4 посвящен ИК-спектральному исследованию моделируемых гетерогенных нефотолитических процессов разрушения стратосферного озона. Ввиду того, что концентрационные тренды озона коррелируют с наличием в стратосфере полярных стратосферных облаков двух типов, содержащих ледяные и азотнокислые ледяные частицы, каждый из рассматриваемых процессов изучали в двух вариантах.

Взаимодействие озона с галогеноводородами

Реакции озона с HCl и HBr на поверхности льда уже описаны в литературе. Полученные результаты хорошо согласовались с опубликованными: взаимодействие протекало уже при 77К, а его продуктами явились оксиды ClO_2 и BrO_2 , зафиксированные на фоне убывающих по интенсивности полос поглощения озона. Влияние азотной кислоты на данные процессы изучали, последовательно напыляя на зеркала оптической кюветы воду, раствор HNO_3 , озон и соответствующий галогеноводород. Показано, что в присутствии пленки азотнокислого льда температура начала взаимодействия озона с HCl

осталась без изменений, составив 80 К. В случае же HBr значение этой величины увеличилось до 160 К, конечные продукты остались теми же.

Стоит отметить, что быстротечный характер реакции при столь низких температурах может указывать на то, что, во-первых, в реакции участвует молекула озона, поскольку распад озона в этих условиях маловероятен, во-вторых - на туннельный механизм протекания, так как при 77 К реакция с преодолением термического барьера маловероятна. Известно, что HCl со льдом образует ионные гидраты разного состава, чаще всего $\text{H}_3\text{O}^+\text{-Cl}^-$. Ввиду контактов ионогенных групп в системе, энергия связи электрона в ионе хлора (3,8 эВ), может уменьшаться и приближаться к величине энергии сродства к электрону молекулы озона (2,89 эВ). Поэтому коэффициент туннелирования может оказаться существенным, в соответствии с чем вероятность протекания реакции по туннельному механизму окажется высокой. Значение величины сродства к электрону атома кислорода (1,4 эВ) существенно ниже, чем молекулы озона. Это служит дополнительным аргументом в пользу предположения о том, что в реакции с гидратированной молекулой HCl участвует непосредственно озон, а не продукты его распада. Об этом свидетельствуют и корреляции интенсивности полос поглощения O_3 в ИК-спектрах. Предложена следующая схема взаимодействия галогенводородов с озоном в условиях стрatosферы (рис. 2).

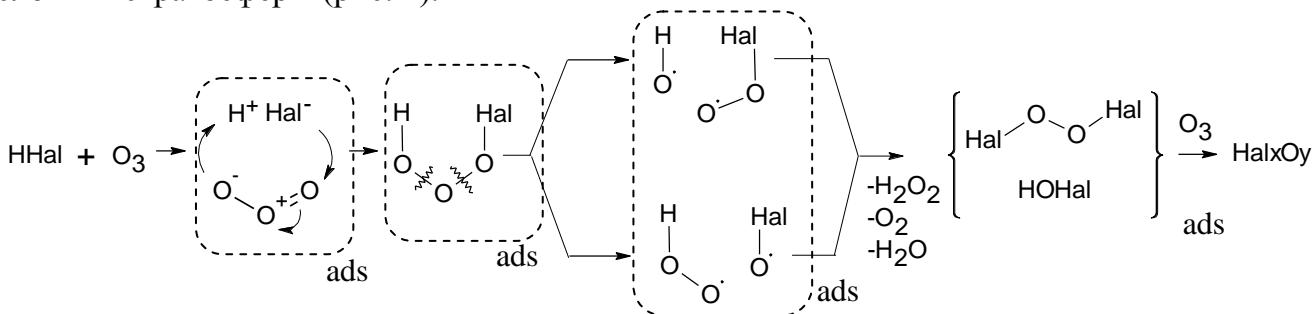


Рисунок 2. Схема взаимодействия озона с галогеноводородами

Взаимодействие озона с галогенуксусными кислотами

В работе изучены галогенуксусные кислоты, $\text{CH}_{(3-x)}\text{Cl}_x\text{COOH}$, $x = 1-3$, а также монобромуксусная кислота. Значения их констант диссоциации увеличиваются при увеличении количества заместителей от 1.3×10^{-3} до 2.2×10^{-1} . Однако, кислотный остаток сам является полярным. Можно ожидать донорно-акцепторных взаимодействий между ним и протонированной ледяной пленкой. Это должно привести к изменениям длин связей C-Cl и C-O и характера взаимодействия с озоном, по сравнению с системами, содержащими хлористый и бромистый водород.

Действительно, взаимодействие трихлоруксусной кислоты с озоном начиналось уже при температуре 80 К (рис. 3 а), о чем свидетельствовало появление в ИК-спектре полос поглощения, соответствующих оксидам хлора Cl_2O_2 , ClO_2 ; полоса, отвечающая $\delta(\text{COH})$ в CCl_3COOH , смешается от 1264 cm^{-1} до 1268 cm^{-1} . Помимо этого в спектре появилась новая

полоса 1317 см^{-1} , отвечающая $\delta(\text{OOH})$ в надкислотах, и 1754 см^{-1} , отвечающая колебанию связи C=O во фрагменте (CO)- OOH . Интенсивность полос поглощения озона с течением времени уменьшается в связи с его расходованием в реакции и частичной десорбцией с поверхности зеркал. С течением времени (15 мин) при 77 К спектр изучаемой системы продолжал изменяться, росла его общая интенсивность, происходило смещение полос, отвечающих связям C=O и C-O-H . Интенсивность полосы поглощения 818 см^{-1} , отвечающей колебанию связи C-Cl в трихлоруксусной кислоте, уменьшалась, а полосы 760 см^{-1} , отвечающей ClO_2 , - постепенно росла. При этом интенсивность полос поглощения хлорсодержащих соединений Cl_2O , Cl_2O_2 и ClHCl^- (о чём судили по максимумам поглощения 760 , 778 , 668 см^{-1}) сначала увеличивалась, а затем уменьшалась, вплоть до полного исчезновения. Из этого можно сделать вывод, данные продукты являлись промежуточными, в то время, как ClO_2 – конечным.

Поэтому протекающие при избытке озона процессы можно описать следующим образом:

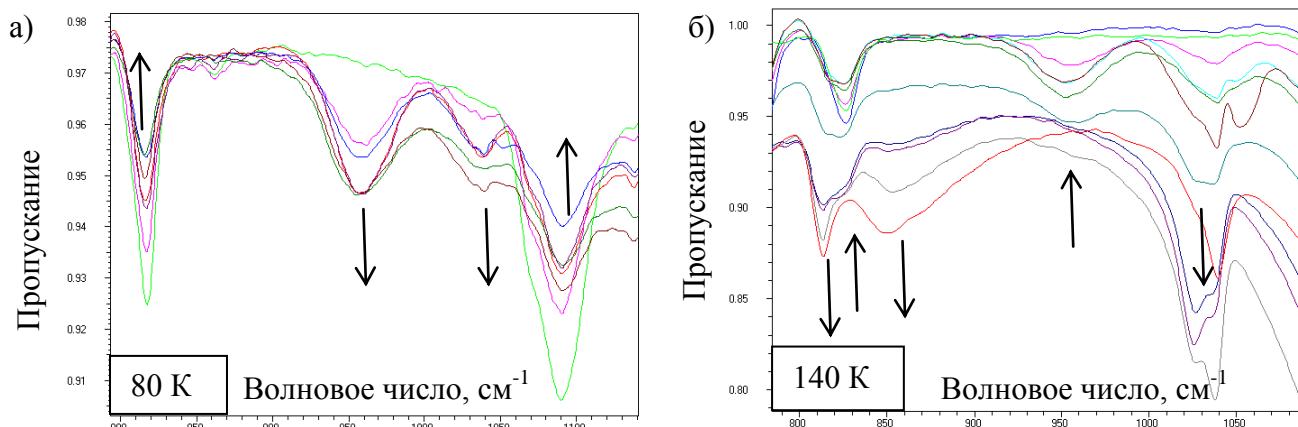
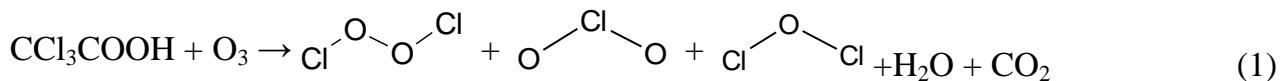
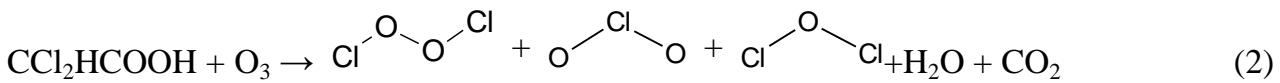


Рисунок 3. ИК-спектры систем $\text{CCl}_3\text{COOH} + \text{O}_3$ (a) и $\text{CCl}_2\text{HCOOH} + \text{O}_3$ (б)

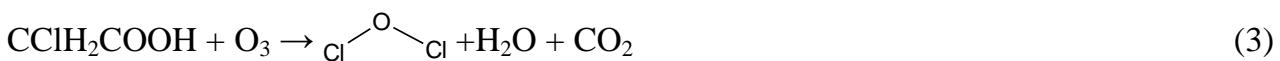
При контакте с озоном ди- иmonoхлоруксусных кислот в аналогичных условиях не появлялось новых полос поглощения, что свидетельствовало об отсутствии реакции. Её начала удалось достичь лишь при повышении температуры. При контакте озона с дихлоруксусной кислотой (рис. 3 б) взаимодействие началось при 140 K : наблюдалось увеличение, а затем уменьшение интенсивности полосы 1038 см^{-1} , отвечающей $\nu_{as}\text{O}_3$, и появление новых полос поглощения 669 , 740 , 779 , 954 , 1723 и 1750 см^{-1} , отвечающих, соответственно, колебаниям $\delta\text{ ClHCl}$ ν_{as} и $\nu_s\text{ClOCl}$, ClO_2 и (CO)- OOH групп продуктов реакции. В начальный момент времени фиксировалось образование Cl_2O и небольшое количество ClHCl . Затем, как и в предыдущем случае, наблюдался рост интенсивности полос, соответствующих ClO_2 . Также как и в случае CCl_3COOH , в спектре последовательно появлялись максимумы поглощения, соответствующие $\nu\text{ C-O-C}$ в

простом эфире; ν O-O в перокислотах либо перекисях; ν C-OH в спиртах и ν C=O характерное для хлоральгидрата.

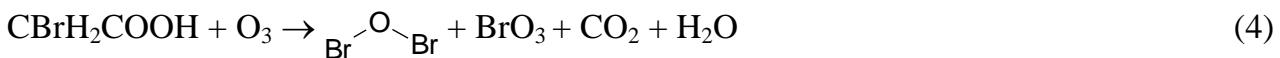
Таким образом, при достаточном количестве озона реакция протекала по схеме:



Взаимодействие CCl_2HCOOH с озоном началось лишь при 220 К, что отразилось в появлении полос поглощения, отвечающих Cl_2O , и уширения в области 3000-3500 cm^{-1} , вызванного образованием дополнительных связей O-H в продуктах реакции. В интервале 220-240 К наблюдалось резкое уширение и увеличение интенсивности полосы 800 cm^{-1} , отвечающей колебаниям связей O-O в перекисных органических соединениях и озонидах, а также появление широких полос: 2238, 3077, 3469 cm^{-1} за счет образования дополнительных связей O-H и C-H. В соответствии с этим, при учете десорбции озона с ледяной пленки при повышении температуры взаимодействие можно описать следующим образом:



Среди бромуксусных кислот стабильна только монобромуксусная кислота. Константа диссоциации CBrH_2COOH составляет 1.3×10^{-3} , что близко к значению для CCl_2HCOOH , однако, её реакция с озоном начинается уже при температуре жидкого азота, о чем свидетельствует появление полос поглощения 549 и 1033 cm^{-1} , отвечающих ν_{S} Br_2O и ν_{S} O_3 , соответственно. Такая особенность взаимодействия характерна для реакций нуклеофильного замещения, где бром является лучшей уходящей группой по сравнению с хлором. Через 2.5 мин после начала взаимодействия параллельно с ростом общей интенсивности спектра уширяются полосы 3030-3075 cm^{-1} и 3280-3300 cm^{-1} , отвечающие колебаниям связей C-H оксиранов и O-H связям в пероксикислотах. Затем увеличивалась интенсивность полос 1300 и 1430 cm^{-1} , которые являются составными частотами колебаний OH и CO в спиртах, и полосы 1700 cm^{-1} , которая отвечает колебанию C=O в ненасыщенных кетонах. В это же время полоса 3280 cm^{-1} смешалась в сторону меньших волновых чисел. Первым из галогенсодержащих продуктов зафиксирован Br_2O , через 10 мин после начала реакции фиксировали значительное увеличение его концентрации и затем - резкое падение. Поглощение другого продукта - BrO_3 - долгое время оставалось низким, но через 12 мин после начала реакции возросло. По всей видимости, BrO_3 при избытке озона является конечным продуктом в соответствии со схемой:



Различие в продуктах окисления, по сравнению с хлорсодержащим аналогом, может быть связано с разницей в размере атома галогена. В общем виде механизм окисления озоном галогенуксусных кислот представлен на рис. 4. Первой стадией в условиях стрatosферы будет адсорбция кислоты на поверхности ПСО с последующей частичной

гидратацией. Молекула озона, в свою очередь, присоединяется к атому углерода карбоксильной группы. Это подтверждается уменьшением температуры начала взаимодействия в ряду $\text{CClH}_2\text{COOH} < \text{CCl}_2\text{HCOOH} < \text{CCl}_3\text{COOH}$, положительный заряд на атоме углерода в этих случаях увеличивается ($0,33 - 0,34 - 0,35$ эВ). После присоединения озона, образуется оксиран с двумя атомами углерода, при этом атом галогена соединяется с кислородом озона. Так как температура начала взаимодействия озона с CBrH_2COOH значительно ниже, чем с CClH_2COOH , возможно, стадия образования оксирана является лимитирующей в процессе взаимодействия галогенуксусных кислот с озоном. После перегруппировки карбоксильная группа элиминирует CO_2 и галоген в виде HOHal , который в атмосферных условиях может разложиться на пероксидный радикал и легко димеризующийся HalO . Для указанного процесса можно предложить следующие варианты геометрии переходного состояния (табл.2) и интермедиатов.

Таблица 2. Частоты нормальных колебаний функциональных фрагментов участников реакции $\text{O}_3 + \text{CCl}_3\text{COOH}^*$

CCl_3COOH	A	[Б]	B	$\text{COCl}_2, \text{ClOOH}$
679 ($\nu_{as}\text{CCl}_2$)	671, 859 (ν_s и	682 (CCl_2), 798	745 (Cl-O),	1827 (C=O),
819 ($\nu_{as}\text{CCl}_3$)	ν_{as} CCl_2), 757	(ClO), 1251	1014 (O-O),	576, 862 (CCl);
1173 (C-O),	(Cl-O), 1253	(COC epoxy),	1754 (C=O) в	374 (δClOO), 524
1828 (C=O)	(COC epoxy)	1840 (COO)	(CO)OOCl	(νClO), 1027 (O-O)

* по данным расчета; использованные для подтверждения значения **выделены**

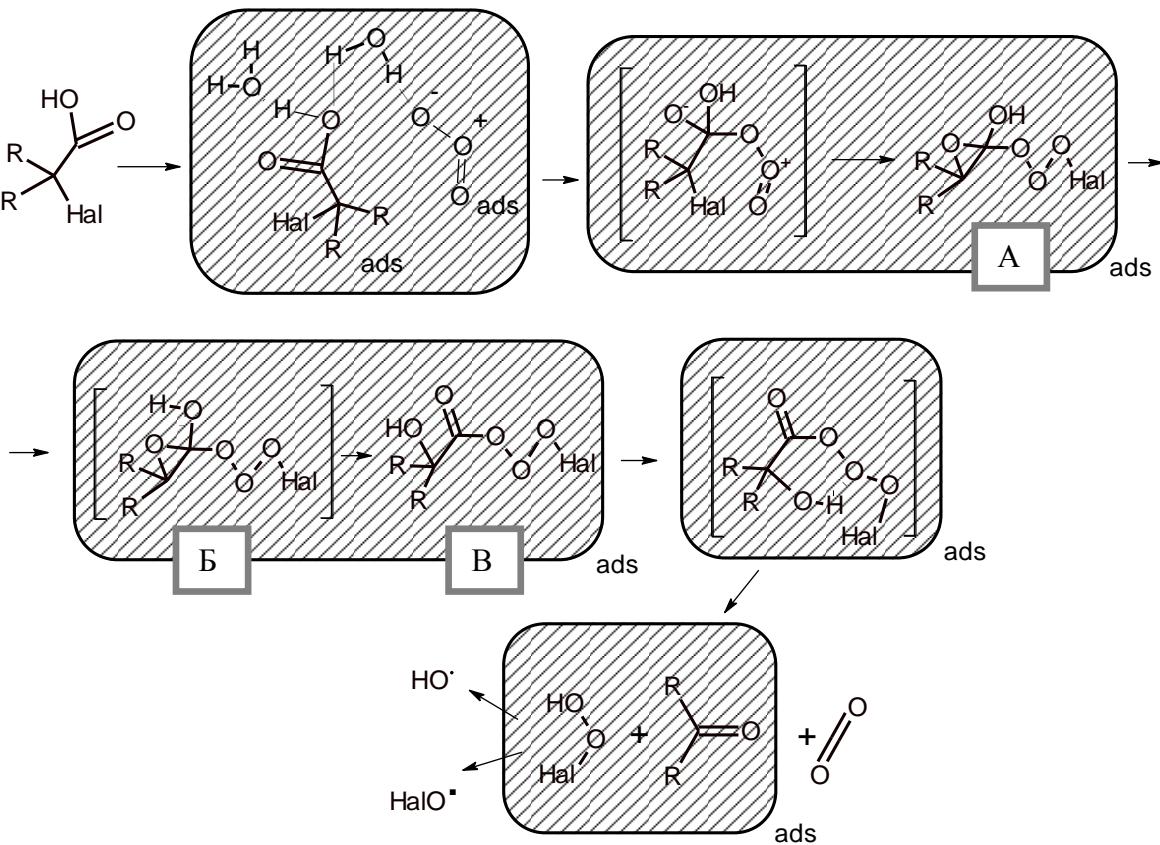


Рисунок 4. Схема взаимодействия озона с галогензамещенными уксусными кислотами

Для изучения трансформации галогенуксусных кислот в условиях, близких к стратосферным, проведена их адсорбция на поверхности льда с последующим приведением в контакт с озоном. В отличие от галогенводородов, при этом не образуется Hal^- , ввиду чего нельзя ожидать их взаимодействия с озоном при температуре жидкого азота. Температура начала превращения в случае CCl_3COOH составила 190 К, что можно объяснить образованием гидратов $\text{CCl}_3\text{COO}-\text{H}_3\text{O}^+$, где энергия связи С-С выше, чем в исходной трихлоруксусной кислоте, что препятствует эффективному окислению. При приведении системы $\text{H}_2\text{O}-\text{CCl}_2\text{HCOOH}$ в контакт с озоном сразу фиксировали появление полосы 1845 см^{-1} , отвечающей $\delta(\text{OOH})$. Далее, в течение 40 минут никаких изменений в спектре не наблюдали. При 190 К появилась полоса поглощения 1361 см^{-1} , отвечающая колебаниям связи О-О в перекисных соединениях, а также наблюдали образование Cl_2O и ClO_2 . При повышении температуры до 245 К зафиксировано образование Cl_2O_2 .

Основные изменения в спектре при взаимодействии озона с CClH_2COOH , адсорбированной на льде, начинают проявляться только в интервале температур 220-240 К. До 235 К проявляется тенденция к уменьшению интенсивности полос 1800, 2530 и 2710 см^{-1} , что можно связать с частичной десорбцией ледяной пленки и озона. При повышении температуры до 245 К проявляется новая полоса 660 см^{-1} (Cl_2O_2). При этом интенсивность полос поглощения озона в спектре была низка, что предопределило отсутствие оксидов хлора в более высоких степенях окисления в составе продуктов реакции.

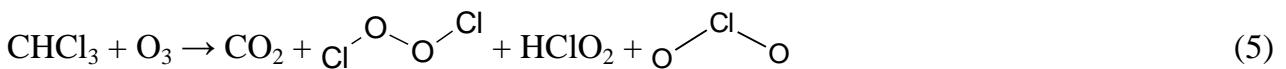
Если сопоставить взаимодействие озона с хлоруксусными кислотами в присутствии ледяной плёнки и без неё, то необходимо отметить повышение температуры начала взаимодействия, причём если в ряду CCl_3COOH - CCl_2HCOOH - CClH_2COOH без ледяной плёнки мы наблюдаем увеличение индукционного периода, что свидетельствует об увеличении потенциального барьера с уменьшением количества атомов хлора и увеличением энергии связи С-Cl, то в присутствии льда лимитирующей стадией, по-видимому, является высвобождение озона из ледяной пленки. Это указывает на возможность образования в данных условиях клатратных гидратов озона. При адсорбции кислот на поверхности льда температура начала взаимодействия повышалась до 200 К, при этом разница между температурой начала взаимодействия в ряду три-, ди- и монохлоуксусных кислот нивелировалась.

Взаимодействие озона с галогензамещенными алканами

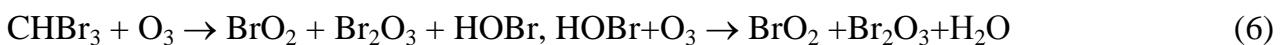
Энергия связи углерод-галоген в недиссоциирующих галогеналканах уменьшается по мере удлинения углеродного скелета, а дипольный момент возрастает от C_1 до C_3 . Поэтому, если эффективность взаимодействия с озоном обусловлена растущим зарядом на атоме углерода, то с увеличением длины цепи оно будет начинаться при меньшей температуре. С учетом литературных данных о низкотемпературных реакциях галогенметанов с озоном, для подтверждения этого предположения, помимо

распространенных загрязнителей - хлороформа и бромоформа, изучили также замещённые этиан и пропан. После приведения CHCl_3 в контакт с озоном, адсорбированным ледяной пленкой, при 77К в спектре присутствовали лишь полосы поглощения озона и льда. Повышение температуры реакции до 160 К привело к увеличению интенсивности первых, что связано с обогащением поверхности озоном. При 190 К в спектрах продуктов взаимодействия появились интенсивные полосы поглощения: широкая при $770\text{-}900 \text{ см}^{-1}$, отвечающая колебанию O-O в озонидах, 750 см^{-1} , ($\text{Cl}-\text{O}$ в ClOOCl), 1266 см^{-1} и 1300 см^{-1} (колебания связей C-O и $\delta(\text{O-H})$ в оксиранах), 1730 см^{-1} и 3250 см^{-1} (C=O и O-H в пероксикислотах), а также малоинтенсивные максимумы $\nu_{\text{as}}\text{Cl-O}$ (Cl_2O). Систему выдерживали при 190 К до конца взаимодействия, следя за изменением во времени интенсивностей полос поглощения, отвечающих CHCl_3 и оксидам хлора. Это позволило изучить кинетические особенности процесса. При повышении температуры до 230 К часть компонентов перешла в газовую фазу, а в спектре остались лишь полосы поглощения, отвечающие деформационным колебаниям $[\text{OCIO}]^-$ и $\nu_{\text{as}}\text{Cl-O}_2$ в молекуле Cl_2O_2 . ClOOCl является первичным продуктом реакции, впоследствии окисляясь до ClO_2 избытком O_3 .

Можно предложить схему окисления хлороформа:



Так же, как и в предыдущем случае, при 77 К бромоформ не взаимодействует с озоном, а спектр системы отвечает суперпозиции полос поглощения исходных веществ и водородных связей, возникающих в результате адсорбции. Повышение температуры до 160 К привело к смещению полосы 660 см^{-1} $\nu(\text{C-Br})$ в сторону меньших волновых чисел (в связи с образованием связи C-O); появлению максимума 782 см^{-1} (OBrO) на фоне широкой полосы $770\text{-}900 \text{ см}^{-1}$. Кроме того, наблюдали полосу поглощения 1280 см^{-1} (ν C-O в озонидах) переходящую в 1780 см^{-1} (ν C=O в бромидах карбоновых кислот). Систему также выдерживали при 160 К, регистрируя изменение интенсивностей полос поглощения во времени. Первым из бромсодержащих продуктов появляется HOBr ($630, 1160 \text{ см}^{-1}$), затем - BrO_2 и только через 200 с - Br_2O_3 . При этом содержание HOBr снижается. Можно предложить следующую схему взаимодействия:



Взаимодействие хлорэтана с озоном началось при 110 К (рис. 7 а): исчезли полосы поглощения в областях $763\text{-}785 \text{ см}^{-1}$, отвечающие маятниковым колебаниям в группе CH_2Cl , и уменьшилась интенсивность полосы 663 см^{-1} , отвечающей валентным колебаниям C-Cl. При 655 см^{-1} появился максимум, который, по различным данным, можно отнести к $\nu\text{Cl-O}$ в оксиде Cl_2O_2 (ClOOCl), либо к $\nu_s \text{ ClOCl}$. Однако, так как одновременно в спектре присутствует интенсивная полоса при 750 см^{-1} (ν O-O в Cl_2O_2), можно заключить, что первой стадией взаимодействия озона с хлорэтаном является образование Cl_2O_2 .

В результате реакции хлорпропана (рис. 7 б) с озоном на поверхности льда уже при 100 К появляются новые полосы поглощения при 750 см^{-1} (Cl_2O_2) и 900 см^{-1} , по-видимому Cl-O во фрагменте ClO_3 . Появление последней может указывать на формирование описанного в литературе комплекса озона с атомом хлора, $[\text{ClO}_3]^-$, координированного с пропильным фрагментом.

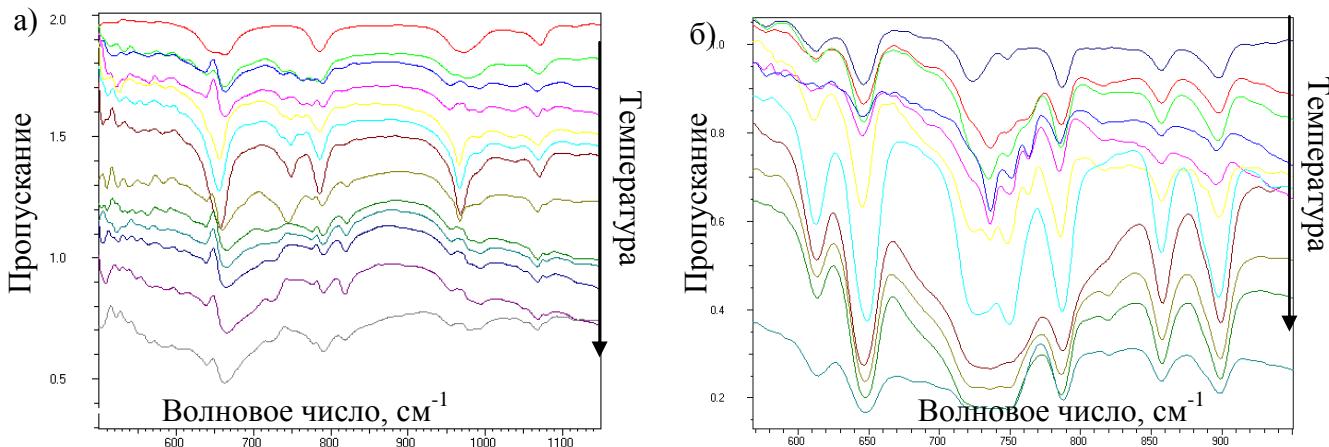


Рисунок 5. ИК-спектры систем $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{O}_3$ (а) и $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl} + \text{O}_3$ (б) в интервале 77-200 К

При увеличении температуры до 140 К для систем « $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{O}_3$ » и « $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl} + \text{O}_3$ » в спектре появляется максимум поглощения в области 1850 см^{-1} , который исчезает при 220 К и может принадлежать $\nu(\text{C=O})$ в фрагменте -CO-O-O-CO- органических перекисей, или же $\nu_{as} \text{ C=O}$ в ангидридах -CO-O-CO-. Прочие изменения в ИК-спектре связаны с увеличением интенсивности уже описанных полос. При температурах выше 160 К в спектрах также детектированы полосы 1740 см^{-1} , отвечающие колебанию связи C=O в карбонильных, ангидридных или карбоксильных фрагментах. Необходимо отметить, что на плече полосы 1740 см^{-1} проявляется максимум 1760 см^{-1} , который также относится к колебанию связи C=O в пероксикислотной группе. Очень интенсивно проявляются колебания связи O-H ($3400-3500 \text{ см}^{-1}$), из чего сделан вывод об окислении хлоралканов до соответствующих кислотных производных через последовательность превращений озонид – перекись – кислота, как это описано в литературе для окисления олефинов.

Бромэтан взаимодействует с озоном более активно. Интенсивность полос поглощения, соответствующих исходному веществу, постепенно снижается, при этом интенсивность полосы, соответствующей $\nu_{as}\text{OBrO}$, проходит через максимум при 1600 с момента контакта с O_3 . Конечным продуктом реакции является HBrO_3 , о чем можно судить по полосам поглощения $815, 3600 \text{ см}^{-1}$. Можно предложить следующую схему реакции:

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HBrO}_3 + \text{Br}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2, \text{Br}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HBrO}_3 + \text{O}_2. \quad (7)$$

С бромпропаном озон взаимодействует уже при 80 К. При контакте озона с ним появляются полосы поглощения, характерные для Br_2O_3 , BrO_2 , и альдегидной группы COH (1738 см^{-1}). Через 1 мин их интенсивность сильно увеличивается, наряду с появлением полос 3280 и 3560 см^{-1} (O-H). Через 4 мин интенсивность всех полос резко возрастает и

появляется максимум 813 см^{-1} ($\nu(\text{O}-\text{O})$ в пероксидах). При повышении температуры спектр не претерпевает далее никаких изменений вплоть до интенсивного выделения сорбированного озона. Общее поглощение при этом возрастает с появлением полос поглощения Br_2O_3 и COOH -групп (2695 и 3751 см^{-1}).

При контакте озона с $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ в спектре наблюдалось увеличение интенсивности полос в интервале $650 - 900\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует об их реакции и образовании связей $\text{Cl}-\text{O}$. В интервале температур $130 - 210\text{ K}$ в спектре происходят лишь незначительные изменения, а при 215 K - резко увеличивается интенсивность полос, отвечающих Cl_2O_3 и ClO_3 , а также 1395 , 1421 см^{-1} , отвечающих колебаниям связи $\text{O}-\text{O}$ в органических перекисях, и 1748 см^{-1} , соответствующей $\delta(\text{HOH})$ в H_2O , что говорит о постепенном окислении первоначально образующихся соединений. Интенсивности полос, отвечающих ClO_2 , ClO_3 , Cl_2O и Cl_2O_3 , в свою очередь, уменьшаются. Появилась также полоса при 3432 см^{-1} , отвечающая $\nu_s(\text{OH})$. При достижении 230 K резко увеличилась интенсивность полос поглощения Cl_2O_3 .

Таким образом, можно предложить схему окисления озоном галогеналканов (рис.6).

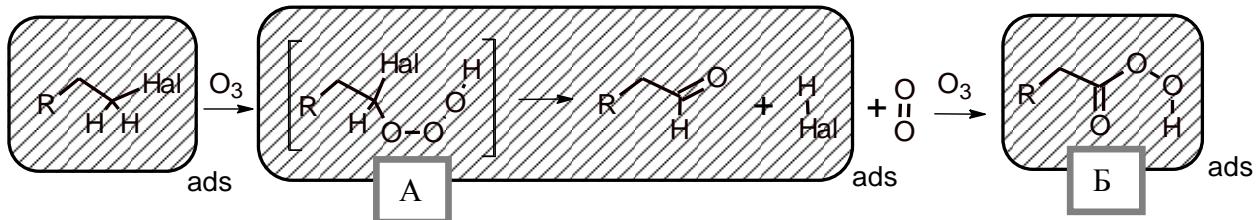


Рисунок 6. Схема взаимодействия озона с галогензамещенными алканами

После адсорбции галогеналкана на поверхности ПСО озон атакует атом углерода, связанный с галогеном, внедряясь по $\text{C}-\text{H}$ связи с образованием $\text{C}-\text{OOO}-\text{H}$. Так как в спектрах взаимодействия $\text{O}_3 + \text{C}_3\text{H}_7\text{X}$ не детектировано образования связи $\text{C}=\text{O}$ в кетонах, озон, очевидно, не присоединяется ко второму атому углерода. После образования переходного состояния с незамкнутым циклом атом галогена отделяется в виде галогеноводорода, а алкильный фрагмент в виде альдегида, окисляющегося избытком озона. Равновесные геометрии интермедиатов и переходных состояний, а также частоты их нормальных колебаний рассчитаны для случая $\text{O}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (табл. 3).

Таблица 3. Частоты нормальных колебаний функциональных фрагментов участников реакции $\text{O}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}^*$

$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	A	CH_3COH	Б
650, 746 (δ и ν CCl), 1338, 1465 (δ CH_2 и CH_3) 2985 ($\nu\text{C-H}$)	635, 757 (δ и ν C-Cl), 1310, 1424 (δ CH_2 и CH_3), 3071 ($\nu\text{C-H}$), 1026, 1280 ($\nu\text{O-O}$, $\nu\text{C-OO}$), 3713 (νOH)	1824 (C=O), 1375 (δCH_3), 3022 ($\nu\text{O-O}$, $\nu\text{C-OO}$)	1350, 1430 (δCH_3), 3078 ($\nu\text{C-H}$), 1047, 1287 ($\nu\text{O-O}$, $\nu\text{C-OO}$), 3643 (νOH)

* по данным расчета; использованные для подтверждения выделены

В случае галогензамещенных метанов взаимодействие с озоном, скорее всего, идет через атаку связи C-Hal (рис. 7), что подтверждается повышением температуры начала взаимодействия в ряду $\text{CH}_3\text{Cl} < \text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{CHCl}_3 < \text{CCl}_4$, в котором также уменьшается дипольный момент. После атаки галогена и перегруппировки образуются органические перекиси, атом галогена выделяется в виде $\text{HalO}\bullet$, активного в фотохимическом разрушении озона.

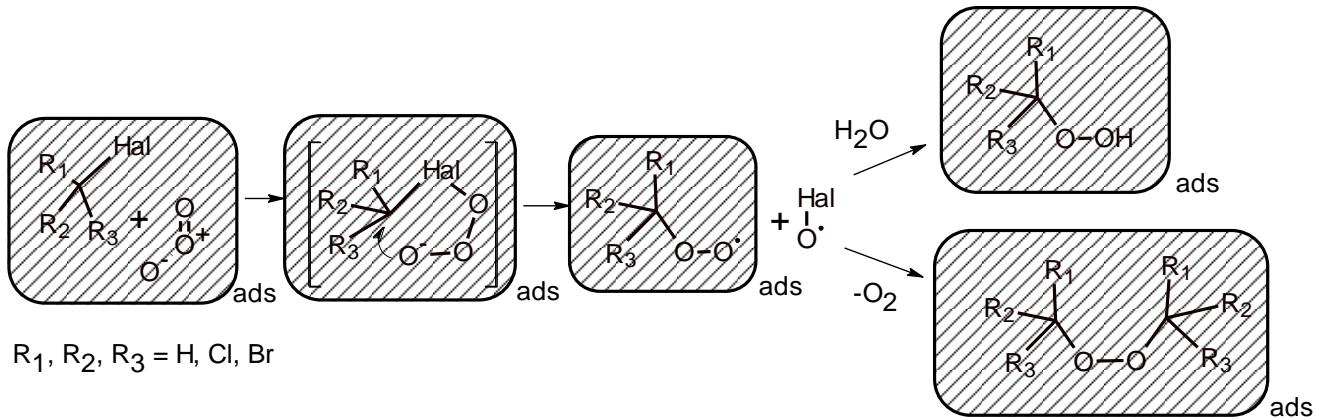


Рисунок 7. Схема взаимодействия озона с галогензамещенными метанами

Изучение влияния ледяной и подкисленной ледяной пленки изучали на примере реакций хлороформа и бромоформа с озоном. По-видимому, в глубь сформированной ледяной пленки может проникать только озон, т.к. радиус молекулы хлороформа (3,2 Å), а, тем более, бромоформа, существенно выше. Взаимодействие O₃ с CHCl₃ и CHBr₃ без ледяной подложки начинается при 190 и 160 К, соответственно. Её наличие, также, как и в случае с хлоруксусными кислотами, нивелирует разницу в температуре начала взаимодействия галоформов с озоном до 220 К. Влияния подкисления на данный процесс не зафиксировано.

Взаимодействие озона с галогенбензолами

Энергия связи углерод-галоген в галогензамещённых бензолах увеличивается за счёт сопряжения с ароматической системой, поэтому она, как и положение заместителей оказывает влияние на их взаимодействие с O₃. Взаимодействие озона с хлорбензолом в условиях, приближенных к стратосферным, по литературным данным, начинается при 77 К с образованием оксидов хлора, фенолов и озонидов.

В данной работе изучали реакцию озона с C₆H₅Br. При его контакте с озоном при 77 К в спектре появились лишь полосы поглощения, отвечающие озону и O-H связям. При увеличении температуры до 110 К зафиксировано образование BrO₂, Br₂O и Br₂O₄, при 130 К появилась полоса поглощения 1100 см⁻¹, которую можно отнести к ν(O-O) в ароматических перекисях. При постепенном окислении углеродного скелета в спектре детектируются полосы, отвечающие связям O-O в озонидах (820 и 1276 см⁻¹), составные колебания связей OH и CO в фенолах (1276 и 1433 см⁻¹), колебания C=O в хинонах (1703

cm^{-1}). В соответствии с этим можно предложить схему окисления:



Реакция озона с 1,2- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ начинается только при повышении температуры до 160 К. Наряду с ростом общей интенсивности спектра, интенсивность полос озона уменьшается, что можно связать с его расходованием и частичным испарением, так как при этом появляются полосы поглощения Cl_2O и Cl_2O_2 , а также 1280 и 1440 cm^{-1} (составные колебания OH+CO в фенолах). При 200 К фиксируется Cl_2O_6 .

Взаимодействие с 1,3,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$ начинается выше 190 К с появлением полосы 1440 cm^{-1} (составные колебания OH+CO в фенолах) и 1606 cm^{-1} , соответствующей $\nu(\text{COH})$ в спиртах. При 230 К фиксировали образование Cl_2O_2 . При 240 К полосы поглощения уширялись и сливались, образуя широкие максимумы поглощения при 1140 cm^{-1} ($\nu\text{O-O}$ в ароматических пероксидах), 1270, 1443 (составные колебания OH+CO в фенолах), 1692 cm^{-1} (C=O связь в хинонах). Таким образом, для взаимодействия O_3 с галогенбензолами можно предложить схему (рис. 8), в которой первым этапом будет присоединение озона к ненасыщенной системе. При этом можно предложить два варианта развития, так как присоединение краевых атомов кислорода происходит не одновременно. Так же, как и в предыдущих схемах, атом галогена отделяется в виде HHal , который окисляется озоном. Частоты колебаний интермедиатов и переходных состояний, фиксирующихся при взаимодействии O_3 с хлорбензолом, приведены в табл. 4.

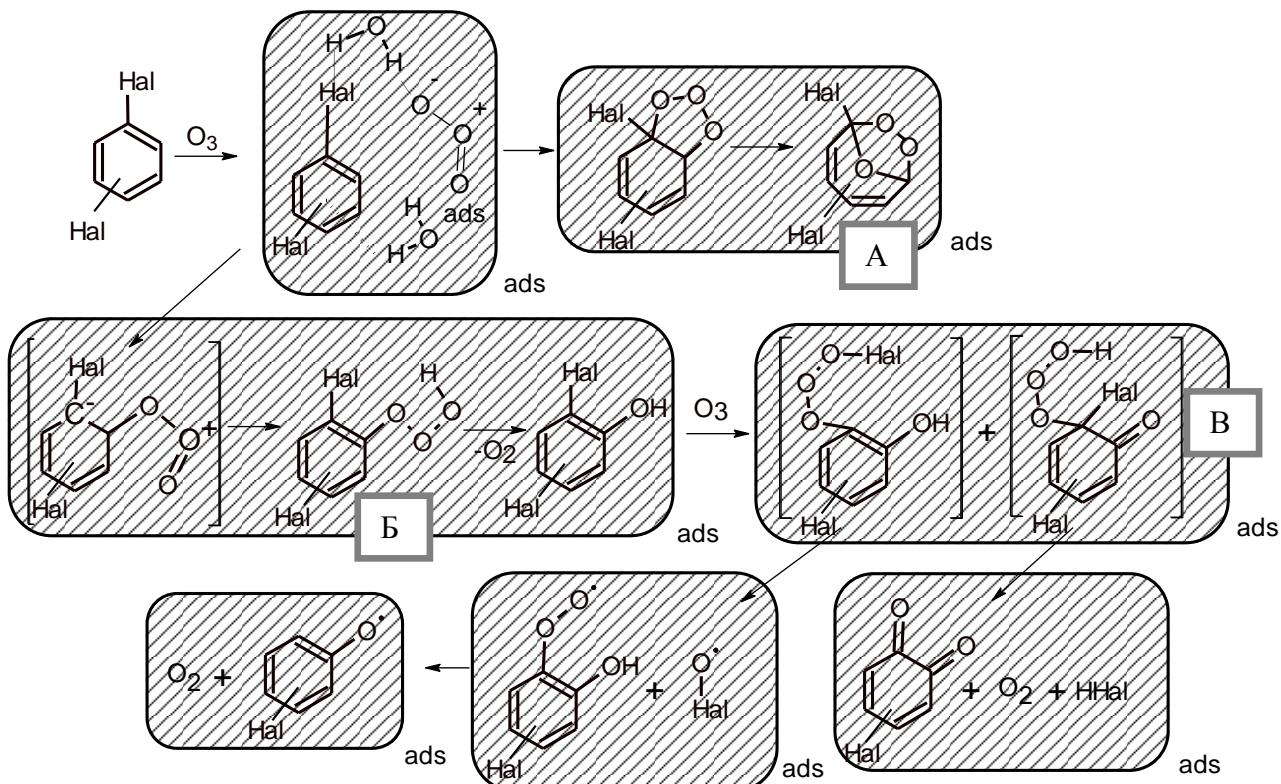


Рисунок 8. Схема взаимодействия озона с галогензамещенными бензолами

Таблица 4. Частоты нормальных колебаний функциональных фрагментов участников реакции $O_3 + C_6H_5Cl^*$

C_6H_5Cl	A	Б	В	$C_6H_4O_2$
697, 735 (νCCl), 1479, 1513 ($\nu C=C$ аром.), 3107 (νCH)	691, 760 (νCCl), 1407, 1451 (ν $C=C$ аром.), 1294 (νCO), 821, 1110 (νOO , νCOO), 3124 , 3237 ($\nu_s, \nu_{as} CH$)	689, 740 (νCCl), 1473, 1497 ($\nu C=C$ аром.), 1278 (νCO), 825, 1143 (νOO , νCOO), 3194 , 3222 ($\nu_s, \nu_{as} CH$), 3695 (ν OH)	693, 733 (νCCl), 1438, 1470 ($\nu C=C$ аром.), 1263 (νCO), 1677 ($\nu C=O$), 835, 1147 ($\nu OO, \nu COO$), 3158, 3222 (ν_s, ν_{as} CH), 3695 (νOH)	1673 ($\nu C=O$), 1386 ($\nu C=C$), 3083, 3214 ($\nu_s, \nu_{as} CH$)

* по данным расчета; использованные для подтверждения значения выделены

Ввиду того, что результаты, описанные в разделах 4.4.3 и 4.4.5, указывают на возможность образования клатратных гидратов озона, представлялось интересным экспериментально проверить данное предположение. В работе смоделировано формирование гидратов O_3 во льду с содержанием азотной кислоты и без неё. Стабильность систем O_3 – лед, конденсированных при 77 К, тестировали, выдерживая их до 3 часов при постоянной регистрации ИК-спектров. Затем проводили нагрев кюветы до 260 К и повторное охлаждение до 80 К.

В ИК-спектре системы озон-лёд наблюдали значительные отличия от суперпозиции спектров чистого льда и озона, выражавшиеся в дополнительных полосах поглощения при 744, 922, 1090, 1302, 1415, 1606, 1835, 2348, 2986 cm^{-1} . Согласно литературным данным, появление таких максимумов поглощения может отвечать колебаниям O-H связей в искаженных гидратных структурах с увеличенным размером полостей (по сравнению со льдом Ih). При повышении температуры системы лёд- O_3 наблюдаются два этапа выделения озона, при 160 и 200 К, которым соответствует резкое увеличение интенсивностей полос газообразного озона ($1090, 1260, 1800 \text{ cm}^{-1}$), что также подтверждает формирование структур включения при контакте озона с ледяной плёнкой. При 160 К наблюдается удаление слабо связанного адсорбированного озона, а при 200 К - разрушение самих кратратных структур.

В случае азотокислого льда также наблюдаются два этапа выделения озона. Таким образом, можно заключить, что при адсорбции озона при 77 К на поверхности как чисто ледяных, так и азотокислых плёнок часть озона встраивается в поверхностный псевдожидкий слой и образует структуры включения. Другая часть озона остается адсорбированной на поверхности и при незначительном нагревании десорбируется. Разрушение структуры кратрата можно описать следующей реакцией



ВЫВОДЫ

1. Впервые проведено экспериментальное моделирование гетерогенных химических реакций озона с представителями наиболее распространенных классов галогенсодержащих веществ (алканов, бензолов, уксусных кислот), активно применяемых в промышленности и известных, как загрязнители атмосферы. Показано, что все они могут вступать в реакцию с O_3 с образованием фотохимически нестойких оксидов галогенов, впоследствии генерирующих активные радикалы активного хлора и брома. Продукты реакций и образующиеся интермедиаты идентифицированы с помощью метода низкотемпературной ИК-спектроскопии.
2. Установлено, что продуктами реакции HCl , HBr и галогенуксусных кислот с озоном в конденсированном состоянии являются ClO_2 и BrO_3 . В реакциях с галогенуксусными кислотами по мере протекания процесса образуются также Cl_2O , Br_2O , Cl_2O_2 , эпоксидные соединения и пероксикислоты. Показано, что температура начала превращения уменьшается с увеличением количества заместителей в молекуле. $CBrH_2COOH$ взаимодействует с озоном при пониженной температуре, что обусловлено свойствами брома как уходящей группы в реакциях нуклеофильного замещения. Присутствие льда приводит к повышению температуры превращения до 200-220 К в т.ч. за счет возможности формирования в рассматриваемых условиях клатратных гидратов озона.
3. Показано, что галогензамещенные алканы, реагируя с озоном в условиях низких температур и давлений, образуют ClO_2 , $HClO_2$, BrO_2 , $HOBr$. В ходе реакции фиксируется также образование Cl_2O_2 , Br_2O_3 , соответствующих альдегидов, карбоновых кислот и надкислот. Увеличение углеводородной цепи приводит к снижению температуры начала взаимодействия, что связано с увеличением индуктивного эффекта углеводородной цепи. Бромзамещенные производные реагируют с озоном при более низких температурах, чем хлорсодержащие. Присутствие азотной кислоты в составе ледяной пленки не приводит к изменению состава продуктов и температур начала реакции.
4. Установлено, что галогенбензолы взаимодействуют с озоном в условиях, приближенных к стратосферным, через стадию формирования Cl_2O_2 , Br_2O_3 , фенолов и озонидов с образованием Cl_2O_6 , $HBrO_3$, BrO_2 . При увеличении количества галогенов-заместителей температура начала взаимодействия повышается.
5. С использованием *ab initio* квантово-химических расчетов в идентичных условиях изучены частоты и формы нормальных колебаний оксидов галогенов, а также изучены геометрии возможных переходных состояний и интермедиатов, образующихся в ходе протекания процессов. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными и собственными экспериментальными данными; предложены схемы протекания изучаемых процессов.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю к.х.н., в.н.с. Савилову С.В. также к.х.н. Иванову А.С. за помощь в обсуждении результатов, к.х.н. Ягодовской Т.В. за неоценимую поддержку в проведении экспериментальных исследований и воспитании автора как научного сотрудника, д.х.н. Курамшиной Г.М. - за обсуждение результатов квантово-химических расчетов. Особую признательность автор выражает своим родным и близким за постоянную моральную поддержку и внимание.

Автор также выражает огромную благодарность всему коллективу лаборатории катализа и газовой электрохимии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова за поддержку при работе над диссертацией и, особенно, заведующему – академику РАН В.В. Лунину.

Список публикаций в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI.

1. Strokova N.E., Yagodovskaya T.V., Savilov S.V., Lukhovitskaya E.E., Vasil'ev E.S., Morozov I.I., Lunin V.V. Modeling the interaction of ozone with chloroform and bromoform under conditions close to stratospheric // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2013. – V. 87. – № 2. – P. 170-176.
2. Karpov G.V., Morozov I.I., Vasilieva E.S., Strokova N.E., Savilov S.V., Lunin V.V. Hydration of negative ions of trichloroacetic acid in aqueous solutions // Chemical Physics Letters. – 2013. – T. 586. - № 24. - C. 40-43.
3. Karpov G.V., Vasiliev E.S., Morozov I.I., Savilov S.V., Strokova N.E., Lunin V.V. Hydration of bromine ions in water // International Journal of Chemical Kinetics. – 2016. – T. 48. - № 8. - C. 442-448.

Список публикаций, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России.

1. Строкова Н.Е., Савилов С.В., Морозов И.И., Ягодовская Т.В., Лунин В.В. Лабораторное моделирование взаимодействия озона с хлоруксусными кислотами в условиях, приближенных к стратосферным // Журнал физической химии. – 2015. – Т. 89. - № 1. – С. 33-42.

Список публикаций в сборниках материалов и тезисов конференций.

1. Строкова Н.Е., Иванов А.С., Савилов С.В. Гетерогенные реакции озона в условиях, приближенных к стратосферным // Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии: сборник статей 34-й Всероссийской конференции с международным участием. Москва, химический факультет МГУ 29-30 июня 2016 - М.: МАКС Пресс, 2016. – с. 258-265.
2. Strokova Natalia E., Savilov Serguei V., Ivanov Anthon S., Lunin Valery V. Heterogeneous destruction of stratospheric ozone: IR spectral investigation // Proceedings of V International Conference "Atmosphere, Ionosphere, Safety" (AIS-2016) - Калининград.: Изд-во БФУ им. Канта, 2016. – с.272-273.
3. Капитонова М. А., Строкова Н. Е. Моделирование взаимодействия озона с хлорпропаном, бромбензолом и хлорэтаном в условиях, приближенных к стратосферным // Материалы XXII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», Электронный ресурс МГУ, 2015 - с. 96.
4. Строкова Н.Е., Савилов С.В. Моделирование взаимодействия озона с хлоруксусными кислотами в условиях, приближенных к стратосферным // Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы: Тезисы докладов XIX международного симпозиума. – Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2013. – с. 72.

5. Строкова Н.Е., Ильин П.А., Соколова Д.А. Низкотемпературное взаимодействие озона с хлоруксусными кислотами // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2013». Секция «Химия» — М.: МАКС Пресс, 2013. – с. 302
6. Строкова Н.Е., Ильин П.А., Соколова Д.А., Ягодовская Т.В., Савилов С.В. Низкотемпературное взаимодействие озона с моно- и трихлоруксусными кислотами // Международная молодежная школа «Синтез, структура и динамика молекулярных систем» в рамках Фестиваля Науки ИФХЭ РАН, 15-16 октября 2012. – с. 152