

Кислородные соединения галогенов X_2O_2 (X — атом галогена)

И.В.Никитин

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черногловка Московской области, факс (096) 576–4009

Рассмотрены результаты исследований строения и свойств O_2F_2 , Cl_2O_2 , Br_2O_2 , I_2O_2 , а также радикалов FOO , $ClOO$, $BrOO$, выполненных в основном в последнее десятилетие.

Библиография — 173 ссылки.

Оглавление

I. Введение	99
II. Диоксидифторид и родственные ему соединения	99
III. Оксиды хлора Cl_2O_2	102
IV. Оксиды брома и иода	107

I. Введение

Соединения с общей формулой X_2O_2 относятся к классу энергоемких веществ. Представители этого класса соединений термически неустойчивы, они характеризуются низкой энергией связи. Некоторые из них — сильнейшие неорганические окислители.

В изданной в 1986 г. монографии¹, посвященной кислородным соединениям галогенов, соединения с общей формулой X_2O_2 были представлены только диоксидифторидом[†] O_2F_2 . Более того, в ней отмечалось, что O_2F_2 не имеет Cl-, Br- и I-аналогов. Такой вывод был сделан в связи с тем, что к середине 1980-х годов были известны лишь отдельные работы, в которых высказывалось предположение о возможности существования Cl_2O_2 и практически не было работ, посвященных Br_2O_2 и I_2O_2 . Однако в последнее время появились работы по атмосферной химии, в которых сообщалось об участии оксидов галогенов X_2O_2 (а также атомов галогенов, особенно хлора и брома) в процессе разрушения стратосферного озона, что привлекло внимание исследователей к этим соединениям. Появились новые данные об этом классе соединений, что позволило более полно охарактеризовать оксиды X_2O_2 . Таким образом, настоящий обзор является дополнением к монографии¹.

Следует отметить, что в строении и свойствах оксидов X_2O_2 , как и других кислородных соединений галогенов, имеется гораздо больше различий, чем сходства.

[†] В химической литературе на русском языке для O_2F_2 чаще применяется термин «диоксидифторид», чем термин «дискислороддифторид», рекомендованный IUPAC.

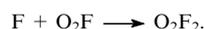
И.В.Никитин. Кандидат химических наук, научный сотрудник отдела функциональных неорганических материалов ИПХФЧ РАН. Телефон: (096)522–3570, e-mail: led@icp.ac.ru
Область научных интересов: тонкий неорганический синтез, плазмохимия.

Дата поступления 7 июня 2001 г.

II. Диоксидифторид и родственные ему соединения

1. Диоксидифторид

Диоксидифторид существует лишь при низких температурах ($T_{пл} = 119$ К, $T_{кип} = 216$ К). Впервые он был получен в 1933 г. Руффом и Менцелем² в электрическом разряде из смеси фтора и кислорода. Наиболее вероятный механизм образования O_2F_2 из элементов следующий:



Синтез O_2F_2 подробно описан в монографии¹, поэтому здесь этот вопрос не рассматривается.

Строение молекулы O_2F_2 было установлено в 1962 г. Джексоном³ с помощью метода микроволновой спектроскопии (МВ). Оказалось, что молекула диоксидифторида представляет собой изогнутую в пространстве цепочку из атомов F–O–O–F и имеет симметрию C_2 . Впоследствии эта структура была подтверждена электронографическим методом (ЭГ).⁴ Значения длин связей (r), валентных и торсионных углов в молекуле O_2F_2 приведены в табл. 1.

Таблица 1. Геометрические параметры молекулы O_2F_2 .

Параметр	Экспериментальные данные		Квантово-химический расчет	
	МВ ³	ЭГ ⁴	LDF ⁵	V3PW91 ⁶
$r(O-O)$, Å	1.217(3)	1.216	1.215 ^a	1.222
$r(O-F)$, Å	1.575(3)	1.586	1.562 ^a	1.523
F–O–O, град	109.5	109.2	110.5 ^a	109.2
FOO/OOF, град	87.5	88.1	88.4 ^a	88.1
Барьер вращения, ккал·моль ⁻¹	30		36–42	

^a Приведено среднее значение (из девяти значений, рассчитанных с использованием разных гауссианов).

Формально молекулярная структура диоксидфторида аналогична структуре пероксида водорода, однако в деталях структуры этих соединений сильно различаются. Так, расстояние $r(\text{O}-\text{O})$ в молекуле H_2O_2 равно 1.48 Å, что близко к длине одинарной связи, в то время как длина связи $r(\text{O}-\text{O})$ в молекуле O_2F_2 указывает на ее двоевязный характер и близка к длине связи в молекуле O_2 (1.208 Å по данным работы ⁷) и в катионе O_2^+ (1.12 Å по данным работы ⁷). На этом основании для молекулы O_2F_2 была предложена следующая резонансная структура:



Расчет молекулярной структуры O_2F_2 методом функционала плотности (local density functional, LDF)⁵ дает очень хорошее согласие с экспериментальными ³ данными: рассчитанные длины связей $\text{O}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{F}$ отличаются от экспериментальных не более чем на 0.01 и 0.015 Å соответственно (см. табл. 1). Геометрические параметры молекулы FOOF, рассчитанные с использованием функционала B3PW91 (Becke-Perdew-Wang),⁶ хуже совпадают с экспериментальными, а обычно применяемая для расчета геометрических параметров молекул теория Хартри-Фока в случае диоксидфторида дает плохие результаты (см. работу ⁵).

Барьер внутреннего вращения в молекуле O_2F_2 , согласно расчетам,⁵ составляет $\sim 36 \div 42$ ккал·моль⁻¹, что существенно превышает значение 30 ккал·моль⁻¹, предложенное Джексоном,³ величину 20.83 ккал·моль⁻¹, определенную методом ППДП/2 (см.¹), и энергию диссоциации связи $\text{O}-\text{F}$, равную 20 ккал·моль⁻¹ (см. работу ⁸).

В монографии¹ описаны колебательные спектры (ИК и КР) образцов диоксидфторида, находящихся в твердом состоянии и в растворе, а в работе ⁹ — ИК-спектр газообразного O_2F_2 , снятый на ИК-фурье-спектрометре в многоходовой кювете, термостатируемой при 175 К. Молекула O_2F_2 характеризуется шестью нормальными колебаниями, активными в ИК-спектре: $\text{O}-\text{O}$ валентным (ν_1), $\text{O}-\text{F}$ валентным симметричным (ν_2) и антисимметричным (ν_3), $\text{O}-\text{O}-\text{F}$ деформационным симметричным (ν_4) и антисимметричным (ν_6), а также торсионным (ν_5). Наиболее интенсивные полосы поглощения зарегистрированы при 1210 (ν_1) и 615 см⁻¹ (комбинация $\nu_2 + \nu_3$). Частота ν_1 в спектре газообразного O_2F_2 на 100 см⁻¹ ниже полученной в спектре O_2F_2 , изолированного в матрице. Наблюдаемая в ИК-спектре газообразного O_2F_2 полоса при 1490 см⁻¹ отнесена к валентному колебанию $\text{O}-\text{O}$ радикала O_2F , находящегося в равновесии с O_2F_2 . Авторы работы⁹ отметили, что при температуре ниже 180 К период полураспада O_2F_2 в кювете превышает 2 ч.

Экспериментальное значение энтальпии образования диоксидфторида $\Delta H_{298}^\circ(\text{O}_2\text{F}_2) = 4.73 \pm 0.30$ ккал·моль⁻¹ впервые было определено в 1959 г.¹⁰ и в дальнейшем не уточнялось. В то же время существует большое число работ (см., например, работы ^{6, 11-15}), в которых эта величина рассчитывалась различными методами (табл. 2). В 1996 г. Чейзом¹¹ на основании спектроскопических и термодинамических данных, опубликованных по 1994 г. включительно, была составлена сводная таблица термодинамических констант оксидов галогенов (NIST-JANAF), рекомендуемых к использованию, где для энтальпии образования диоксидфторида предложено значение 4.6 ± 0.2 ккал·моль⁻¹. Позже эта величина была поставлена под сомнение авторами работы ⁶, выполнившими расчеты термодинамических свойств фторидов кислорода методом функционала плотности. С использованием функционала B3PW91 ими получено хорошее совпадение экспериментальных и расчетных величин энтальпии образования молекул OF, O_2F , OF_2 (наибольшее расхождение

Таблица 2. Значения энтальпии образования молекулы FOOF, рассчитанные различными методами

T, K	$\Delta H^\circ, \text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$	Ссылки
298.15	4.6 ^a	11
	4.5	12
	5.0	13
	7.3	6
0	9.0	6
	8.2	14
	8.7	15

^a Данное значение вошло в таблицу рекомендованных к использованию термодинамических констант (NIST-JANAF).

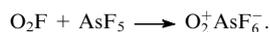
ние наблюдалось для молекулы OF и составляло ~ 0.6 ккал·моль⁻¹ при 0 К). Однако этот же метод расчета дал сильно завышенные по сравнению с экспериментальными значения энтальпии образования O_2F_2 , равные 7.3 ккал·моль⁻¹ (при 298 К) и 9.0 ккал·моль⁻¹ (при 0 К).⁶ Полученное при 298 К значение превышает рекомендованную в работе ¹¹ величину на 64%. В то же время высокое значение 9.0 ккал·моль⁻¹ не сильно отличается от значения $\Delta H_0^\circ(\text{O}_2\text{F}_2) = 8.2$ ккал·моль⁻¹, рассчитанного в работе ¹⁴ с использованием функционала B3LYP, и значения $\Delta H_0^\circ(\text{O}_2\text{F}_2) = 8.7 \pm 2.0$ ккал·моль⁻¹, полученного в работе ¹⁵. Хотя расхождения в величинах экспериментальной и рассчитанных различными методами энтальпий образования молекулы FOOF нельзя назвать драматическими, тем не менее желательно проведение новых исследований с целью уточнения экспериментального значения энтальпии образования FOOF.

Диоксидфторид является мощным окислительно-фторирующим агентом, способным реагировать в широком диапазоне низких температур.

Так, фторирование ClF_3 с помощью O_2F_2 протекает при 195 К и приводит с количественным выходом к пентафториду хлора.¹⁶ Все прочие способы получения ClF_5 требуют более высоких температур и давлений.¹⁷ Ксенон фторируется избытком O_2F_2 до смеси XeF_2 и XeF_4 при 153–195 К, а при повторной обработке образуется чистый тетрафторид ксенона.¹⁸ Фторирование актинидов с помощью O_2F_2 можно осуществить при комнатной и более низкой температуре.¹⁹

Вследствие малых величин энергий связей $\text{O}-\text{F}$ молекулы диоксидфторида и радикалы O_2F проявляют себя как более мощные источники атомарного фтора, чем молекулярный фтор, уступая в этом отношении лишь дифториду криптона.²⁰

Одна из наиболее важных в препаративном отношении реакций диоксидфторида — синтез диоксигенильных солей взаимодействием O_2F_2 с фторсодержащими кислотами Льюиса.¹ В данном случае диоксидфторид служит источником радикалов O_2F , реагирующих с кислотой Льюиса с образованием соли, например $\text{O}_2^+\text{AsF}_6^-$.



Радикалы O_2F могут быть извлечены из этой соли термическим разложением



и использованы, например, для получения электронно-возбужденных и колебательно-возбужденных молекул ClF , BrF , IF в основном электронном состоянии, которые применяются в различных спектроскопических исследованиях (см. монографию ¹⁷ и ссылки в ней).

2. Радикалы O₂F

Радикалы O₂F образуются при низкотемпературном воздействии (фотолизе, радиолизе или другом) на системы, содержащие фтор и кислород. После стабилизации в низкотемпературных матрицах их можно изучать различными спектральными методами.

Недавно Бартлетт и соавт.²⁰ сообщили о возможности регенерации радикалов O₂F из диоксигенильных солей при низкой температуре. Сольватированные радикалы O₂F образуются из растворенных в безводном HF солей (O₂⁺AsF₆⁻, O₂⁺SbF₆⁻) в присутствии фторида щелочного металла по реакции



Нелинейный радикал O₂F представляет собой вытянутый асимметричный волчок^{21,22} с вращательными постоянными $A = 78.4301$, $B = 10.013935$, $C = 8.855247$ ГГц. Основным состоянием радикала O₂F является X²A''; энергия состояния ²A' выше энергии основного состояния на ~1.07 эВ (8630 см⁻¹).²³ Несимметричный изомер OOF на 100 ккал·моль⁻¹ (по данным работы²³) или на 85 ккал·моль⁻¹ (по данным работы²⁴) стабильнее, чем симметричный изомер OFO. Радикал OFO, в отличие от OOF, не наблюдали экспериментально.^{23,25} Катион FOO⁺ также более энергетически выгоден, чем OFO⁺. Ион FOO⁺ представляет собой комплекс с переносом заряда F(2P)–O₂⁺(2P_g), легко диссоциирующий на F и O₂⁺ (см. работу²⁶).

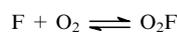
Межъядерные расстояния в радикале O₂F равны соответственно $r(\text{O}–\text{O}) = 1.200$ и $r(\text{O}–\text{F}) = 1.649$ Å, а величина валентного угла F–O–O = 111.2°, что несколько больше,²⁵ чем в молекуле FOOF. Увеличение длины связи O–F в радикале O₂F по сравнению с длиной этой связи в молекуле O₂F₂ хорошо согласуется с уменьшением прочности связи O–F при переходе от O₂F₂ к O₂F. В молекуле диоксидифторида прочность связи F–O₂F составляет ~19.6 ккал·моль⁻¹ при 0 К.²⁷ В радикале O₂F атом фтора связан с кислородом менее прочно: энергия диссоциации связи F–O₂, по данным работы²⁸, равна 11.7 ± 0.5 ккал·моль⁻¹ (0 К). Практически такая же величина, 11.9 ± 0.2 ккал·моль⁻¹ (0 К), получена расчетом²⁷ по третьему закону термодинамики при исследовании термодинамических свойств реакционной системы F + O₂.

Диоксимонофторид, подобно пероксирадикалам,²⁹ сильно поглощает в УФ-области (200–300 нм). Максимум поглощения радикала O₂F, по данным работы³⁰, приходится на 206.5 нм (сечение поглощения $\sigma = 1.35 \cdot 10^{-17}$ см²). В работах^{27,28,31} максимум поглощения наблюдали при 215 и 220 нм. Так, при изучении поведения радикалов O₂F при 298 К зарегистрировано³¹ сильное поглощение при 215 нм, при этом сечение поглощения $\sigma = 1.15 \cdot 10^{-17}$ см² (для молекулы O₂F₂ — $\sigma = 4.2 \cdot 10^{-18}$ см²). При 300 К максимум поглощения приходится на 220 нм; сечение поглощения равно $1.3 \cdot 10^{-17}$ (по данным работы²⁸) и $1.6 \cdot 10^{-17}$ см² (по данным работы²⁷).

В работах^{21,26,32,33} изучен ИК-спектр радикалов O₂F в газовой фазе. С применением ИК-фурье-спектрометра (разрешение 0.003 см⁻¹) и кювет с длиной оптического пути 100 м получен колебательный спектр радикала O₂F, в котором наиболее интенсивные полосы поглощения зарегистрированы при 579.32 (ν_3), 940.22 ($\nu_2 + \nu_3$), 1142.46 ($2\nu_3$), 1486.93 (ν_1), 1495.60 ($\nu_2 + 2\nu_3$) и 2948.09 см⁻¹ ($2\nu_1$).²¹ Все частоты колебаний газообразного O₂F оказались ниже частот колебаний матрично-изолированного O₂F. Частота деформационного колебания ν_2 находится в области 365–370 см⁻¹. Авторам работы⁹ не удалось добиться разрешения вращательной структуры полосы валентных колебаний O–O, но это смогли сделать авторы работы²¹. Из приведенных дан-

ных видно, что отрыв атома фтора от молекулы O₂F₂ приводит к значительному повышению частоты валентных колебаний O–O, приближающейся к частоте колебаний молекулы O₂ (1580 см⁻¹).

В результате спектрокинетического изучения²⁸ равновесия реакции



в газовой фазе в температурном интервале 295–359 К найдена величина энтальпии образования радикала O₂F, которая оказалась равной $\Delta H_{298}^\circ(\text{O}_2\text{F}) = 6.24 \pm 0.50$ ккал·моль⁻¹ (радикалы генерировали импульсным облучением газовой смеси электронами с энергией 2 МэВ). В то же время авторы работы³¹ при исследовании кинетики реакции атомарного фтора с кислородом получили величину 5.49 ± 0.40 ккал·моль⁻¹ (298 К). В более поздней работе²⁷ приводятся близкие значения энтальпий (табл. 3). Рассчитанные значения $\Delta H^\circ(\text{O}_2\text{F})$, полученные с использованием функционалов B3LYP,¹⁴ B3PW91⁶ и методом QCISD(T)/6-31G(d,p) (QCI — quadratic configuration interaction),³⁴ приведены в табл. 3.

В целом радикал O₂F ведет себя как простой источник атомарного фтора, но не как пероксирадикал. Его относительно низкая реакционная способность объясняется тем, что для отрыва атома F, который является активной частью радикала, необходима энергия активации ~12.6 ккал·моль⁻¹ (см. работу³⁵). Радикал O₂F устойчив по отношению к другим пероксирадикалам,³⁵ в то время как радикал HO₂ быстро реагирует при комнатной температуре с RO₂ с константами скорости в пределах $(4 \div 12) \cdot 10^{-12}$ см³·молекула⁻¹·с⁻¹ (см.²⁹).

Растворы, содержащие радикалы O₂F, устойчивы при температуре ≤ 223 К. Они могут быть использованы для проведения реакций окислительного фторирования. Так, Au(III) окисляется до Au(V):



Аналогично, ион Ag(II) окисляется до Ag(III), Ni(II) — до Ni(IV), Pt(IV) — до Pt(V).

Контролируемый гидролиз диоксигенильной соли в среде HF при 195 К представляет собой одну из немногих реакций химического синтеза озона.³⁶



Такой же результат получен с фторантимонатами O₂⁺SbF₆⁻ и O₂⁺Sb₂F₁₁⁻ — другими доступными и удобными в обращении солями диоксигенила. Авторы работы³⁶ предполагают, что реакция диоксигенила O₂⁺ с молекулой воды дает

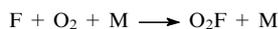
Таблица 3. Значения энтальпии образования радикала O₂F.

T, K	$\Delta H_{\text{эксп}}^\circ$, ккал·моль ⁻¹	$\Delta H_{\text{теор}}^\circ$, ккал·моль ⁻¹	Ссылки
298	6.24 ± 0.50	—	28
	5.49 ± 0.40	—	31
	6.132	—	27
	—	5.93	34
	—	6.0	6
0	—	6.1 ± 0.5 ^a	11
	6.571	—	27
—	—	7.2 ± 2.0	14
	—	8.9 ± 3.0	34
	—	6.5 ± 0.5 ^a	11

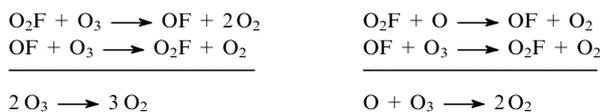
^a Данное значение вошло в таблицу рекомендованных к использованию термодинамических констант (NIST-JANAF).

молекулу O_2 и катион H_2O^+ , который распадается с отщеплением H^+ . Гидроксил, образовавшийся в результате распада H_2O^+ , реагирует с O_2^+ , давая протонированный озон OOH^+ , который после отщепления H^+ превращается в озон.

Интенсивное изучение свойств диоксидфторида и радикалов O_2F в последние годы отчасти связано с опасностью загрязнения атмосферы галогенсодержащими хладагентами и пропеллентами, при фотолизе которых образуются атомы галогенов. Реакции атомарного фтора с метаном, водой и другими водородсодержащими соединениями, присутствующими в земной атмосфере, имеют низкие активационные барьеры³⁷ и приводят к образованию HF — стабильных резервуарных молекул, вымываемых из атмосферы. Однако главным каналом превращения атомарного фтора в атмосфере является реакция



(здесь и далее M — любая частица), в результате которой образуются радикалы O_2F , причем благодаря высокой концентрации кислорода и большой скорости реакции атомов фтора с кислородом отношение равновесных концентраций $[O_2F]:[F]$ в стратосфере может превышать 10^4 (см. работы^{35, 38, 39}). Радикалы O_2F , в свою очередь, могут участвовать в каталитических циклах разрушения озона:^{35, 38–41}



Эффективность взаимодействия кислорода, воды и метана с атомами F в атмосфере зависит от расстояния от земной поверхности: на высотах 4–42 км доминирует реакция с кислородом, приводящая к O_2F ; ниже 4 км и выше 42 км преимущественно идут реакции с H_2O и CH_4 , в результате которых образуется HF .⁴² На высоте, превышающей 28 км, активно протекает фотолиз O_2F , подавляющий накопление радикалов.³⁹

Взаимодействие атомов F с молекулами кислорода — не единственный источник радикалов O_2F . В работе⁴³ высказано предположение о возможном протекании реакции



которая, впрочем, не может играть заметной роли вследствие значительно более низкого содержания диоксида хлора в атмосфере по сравнению с кислородом.

Изучая некоторые реакции радикалов O_2F при 295 К с использованием импульсного радиолиза в сочетании с абсорбционной УФ-спектроскопией, авторы работы³⁵ пришли к выводу о сравнительно невысокой реакционной способности радикалов O_2F . Верхние пределы констант скоростей реакций O_2F с O_3 , CH_4 и CO составляют $3.4 \cdot 10^{-16}$, $4.1 \cdot 10^{-15}$ и $5.1 \cdot 10^{-16}$ $см^3 \cdot молекула^{-1} \cdot с^{-1}$ соответственно.³⁵ Отсюда следует, что радикалы O_2F не представляют особой опасности для озонового слоя.

Реакция



протекает практически полностью по каналу



вероятно, через образование промежуточного комплекса $ON-FO_2$. Константа скорости реакции (1) равна $(1.47 \pm 0.08) \cdot 10^{-12}$ $см^3 \cdot молекула^{-1} \cdot с^{-1}$. Реакция



протекает при 295 К с константой скорости $k_2 = (1.05 \pm 0.15) \cdot 10^{-13}$ $см^3 \cdot молекула^{-1} \cdot с^{-1}$ (см.⁴⁰). При исследовании кинетики реакций (1) и (2) в проточных условиях с применением СВЧ электрического разряда и масс-спектрометрии был подтвержден их бимолекулярный механизм.³⁹ При общем давлении 1 Торр получены следующие значения констант скоростей (в $см^3 \cdot молекула^{-1} \cdot с^{-1}$):

$$k_1 = (7.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-12} \exp\left(\frac{-688 \pm 377}{T}\right) \text{ при } 190 \text{ K} < T < 298 \text{ K}$$

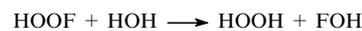
и

$$k_2 = (3.8 \pm 0.8) \cdot 10^{-11} \exp\left(\frac{-2042 \pm 456}{T}\right) \text{ при } 260 \text{ K} < T < 315 \text{ K}.$$

При комнатной температуре верхние пределы констант скоростей реакций O_2F с O_3 и CH_4 , по данным авторов работы³⁹, составляют соответственно $3 \cdot 10^{-15}$ и $2 \cdot 10^{-16}$ $см^3 \cdot молекула^{-1} \cdot с^{-1}$.

3. Соединения $HOOF$ и $ClOOF$

Определенный интерес для химии атмосферы представляют молекулы $HOOF$ и $ClOOF$. При взаимодействии радикалов OF и OH может образоваться соединение $HOOF$ — нечто «среднее» между пероксидом водорода и диоксидфторидом. Выполненный в работе⁴⁰ неэмпирический расчет показал, что в изогнутой молекуле $HOOF$ (точная группа симметрии C_1) двугранный угол HOO/OOF равен $\sim 83^\circ$, а межъядерное расстояние $r(O-O) = 1.339 \text{ \AA}$; эти значения являются промежуточными между таковыми в молекулах H_2O_2 и O_2F_2 . Молекула $HOOF$ может быть достаточно стабильной и давать при распаде частицы F и HO_2 . Энтальпия образования $HOOF$ рассчитана с использованием изодесмической реакции



и найдена равной 0.4 ± 2 $ккал \cdot моль^{-1}$ (при 0 К).

Фторхлорпероксид $ClOOF$ может быть промежуточным продуктом реакции радикалов ClO и OF . Расчет⁴³ дает для изогнутой молекулы $ClOOF$ величину двугранного угла 85.1° . Энтальпия образования $ClOOF$ при 300 К оценивается в 36.8 ± 2 $ккал \cdot моль^{-1}$ (см.⁴³) или в 18.5 $ккал \cdot моль^{-1}$ (см.¹³). Наличие более прочной связи $F-O$ в молекуле $ClOOF$ по сравнению с $HOOF$ позволяет предположить возможность распада $ClOOF$ на Cl и O_2F . Диссоциация $ClOOF$ на F и ClO_2 энергетически менее выгодна.^{13, 43} Пероксид $ClOOF$ на 18 $ккал \cdot моль^{-1}$ энергетически выгоднее, чем хлорит $FOClO$.¹³

III. Оксиды хлора Cl_2O_2

В случае хлора наблюдается большее разнообразие оксидов состава X_2O_2 , чем в случае фтора, который образует единственное соединение — диоксидфторид.

Первое упоминание в литературе о соединении, имеющем формулу Cl_2O_2 , относится к 1949 г. Исследуя с помощью радиоактивной метки ^{38}Cl механизм реакций хлора с хлорноватистой кислотой, хлорид-иона с хлорат-ионом и диспропорционирования хлористой кислоты, авторы работы⁴⁴ предположили существование во всех этих реакциях интермедиата, имеющего несимметричное строение $ClClO_2$ или $ClOClO$ и распадающегося с образованием ClO_2 .

Из всех возможных структур, построенных из двух атомов хлора и двух атомов кислорода, включая циклические трех- и четырехчленные, реально могут существовать лишь

хлорилхлорид ClClO_2 (симметрия C_s), дихлорпероксид ClOOCl (симметрия C_2) и хлорит хлора ClOClO (симметрия C_1). Среди этих изомеров наиболее стабилен ClOOCl . Хлорилхлорид выше по энергии дихлорпероксида на $0.9-5$ ккал·моль⁻¹ (по разным оценкам⁴⁵⁻⁴⁸), а хлорит хлора — на $7-10$ ккал·моль⁻¹ (см.⁴⁵⁻⁴⁹).

Расчет⁵⁰ энергии Гиббса для равновесной смеси всех изомеров Cl_2O_2 , находящихся в состоянии идеального газа, показал, что при низких температурах преобладает изомер ClOOCl , а с повышением температуры возрастает доля ClClO_2 .

Температура, К	100	200	300
Доля ClClO_2 в смеси изомеров Cl_2O_2 , %	0.4	8.8	21.6

Выход хлорита хлора при $T \leq 590$ К не превышает 1%, однако по мере дальнейшего увеличения температуры его содержание в смеси заметно возрастает.

1. Хлорилхлорид

Попытки получения хлорилхлорида в реакциях хлорилфторида ClO_2F или перхлората хлорила ClO_2ClO_4 с некоторыми хлорсодержащими соединениями (NOCl , NO_2Cl , AlCl_3 , BCl_3 , HCl) предпринимались еще в 1950-е годы (см., например, работу⁵¹), но приводили к образованию продуктов распада хлорилхлорида — ClO_2 и Cl_2 в соотношении 2:1. Только в 1992 г. удалось осуществить обмен атома фтора в ClO_2F на атом хлора из AlCl_3 , BCl_3 или HCl и получить хлорилхлорид в количествах, достаточных для спектроскопических исследований, однако попытка выделить ClClO_2 в чистом виде не привела к успеху.⁵² Хлорилхлорид синтезировали пропуская ClO_2F при давлении 0.1–1 мбар над AlCl_3 со сбором продукта при 77 К.⁵² Реакции ClO_2F с BCl_3 или HCl также приводят к ClClO_2 , а реакция ClO_2F с NOCl дает преимущественно NO_2Cl .

В работе⁵³ для получения ClClO_2 из ClO_2F и HCl стехиометрические количества реагентов вводили в реактор, а затем впускали смесь в поглотительную кювету, поддерживая в реакторе и кювете температуру ниже 255 К.⁵³ Хлорилхлорид образуется также при взаимодействии фотохимически генерируемых атомов хлора с диоксидом хлора или при рекомбинации радикалов ClO на льду.⁵⁴ При комнатной температуре, парциальном давлении ClClO_2 1 мбар и общем давлении газов 4 мбар период полураспада ClClO_2 равен 1 мин. В стратосферных условиях хлорилхлорид более устойчив, но легко подвергается фотолизу.

УФ-Спектр поглощения ClClO_2 в неоновой матрице имеет две бесструктурные полосы с максимумами при 236 и 296 нм и полушириной ~ 40 и ~ 45 нм соответственно.⁵² Максимумы поглощения в спектре газообразного ClClO_2 находятся при 231 ($\sigma = 1.3 \cdot 10^{-17}$ см²) и 296 нм ($\sigma = 1.5 \cdot 10^{-17}$ см²).

В ИК-спектрах матрично-изолированного и газообразного ClClO_2 наблюдаются шесть основных колебаний $\nu_1 - \nu_6$. В табл. 4 приведены частоты колебаний для матрично-изолированного $^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_2$ (неоновая матрица).⁵² Здесь же для сравнения даны частоты колебаний, рассчитанные методом $\text{CCSD}/\text{TZ2P}$ ($\text{CCSD} - \text{singles and doubles coupled-cluster}$).⁴⁷ Геометрические параметры молекулы ClClO_2 , найденные в работе⁵², впоследствии были уточнены по данным вращательных спектров^{53,54} хлорилхлорида (табл. 5). Для сравнения в табл. 5 приведены геометрические параметры, рассчитанные методом MP2 с использованием базисов 6-31G* (см.⁴⁶) и TZ2P .⁴⁷ Межъядерное расстояние $\text{Cl}-\text{Cl}$ в молекуле ClClO_2 почти на 0.21 Å превышает таковое в молекуле Cl_2 . Молекула хлорилхлорида представляет собой асимметричный вытянутый волчок с вращательными постоян-

Таблица 4. Частоты колебаний в спектре молекулы ClClO_2 .

Частота	Экспериментальные данные ⁵²	Расчет ^a методом $\text{CCSD}/\text{TZ2P}$ ⁴⁷	Отнесение
ν_1	1041.20	1039	$\text{Cl}-\text{O}$ валентное, симметричное
ν_2	522.50	524	OClO деформационное
ν_3	440.43	459	ClClO деформационное, симметричное
ν_4	271.37	285	$\text{Cl}-\text{Cl}$ валентное
ν_5	1216.37	1205	$\text{Cl}-\text{O}$ валентное, антисимметричное
ν_6	251.40	254	ClClO деформационное, антисимметричное

^a Из всех значений, рассчитанных методами MP2 , CCSD и $\text{CCSD}(\text{T})$ с базисами TZ2P и TZ2P , метод $\text{CCSD}/\text{TZ2P}$ дает наилучшее согласие с экспериментальными данными.

Таблица 5. Геометрические параметры и дипольный момент (μ) молекулы ClClO_2 .

Параметр	Экспериментальные данные			Квантово-химический расчет	
	ИК ⁵²	МВ ⁵³	МВ ⁵⁴	$\text{MP2}/6-31\text{G}^*$ (см. ⁴⁶)	$\text{MP2}/\text{TZ2P}$ (см. ⁴⁷)
$r(\text{Cl}-\text{Cl})$, Å	2.22	2.1966	2.1978	2.459	2.269 ^a
$r(\text{Cl}-\text{O})$, Å	1.44	1.4367	1.4360	1.469	1.442 ^a
$\text{Cl}-\text{Cl}-\text{O}$, град	103.5	104.14	104.06	104.2	103.8 ^a
$\text{O}-\text{Cl}-\text{O}$, град	116.0	114.96	115.05	116.7	115.0 ^a
μ , Д		1.570		3.378	2.20

^a Приведены значения, рассчитанные методом $\text{MP2}/\text{TZ2P}$, который дает наилучшее согласие с экспериментальными данными.

ными $A = 9450.9218$, $B = 3588.0617$, $C = 2787.9468$ МГц (для $^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_2$).

Неэмпирический квантово-химический расчет⁴⁶ методом MP2 с использованием базисов 6-31 + G(3d,2p) и 6-31G* величины энтальпии образования с применением изодесмической реакции



дал значения $\Delta H_0^\circ(\text{ClClO}_2) = 33.8$ ($\text{MP2}/6-31 + \text{G}(3d,2p)$) и 34.6 ккал·моль⁻¹ ($\text{MP2}/6-31\text{G}^*$). В работе⁴⁷ энтальпию образования ClClO_2 рассчитывали с использованием теории возмущения Меллера–Плессета второго порядка и методов CCSD и $\text{CCSD}(\text{T})$ в базисах TZ2P и TZ2P . Методом $\text{CCSD}(\text{T})/\text{TZ2P}$ получено значение 35.1 ккал·моль⁻¹, которое наиболее близко к экспериментальному.

Фотолиз изолированного в матрице ClClO_2 вызывает его перегруппировку в ClOClO и ClOOCl .⁵⁵ Более детальное исследование⁵⁶ показало, что действие света с пороговой длиной волны 610 нм на изолированный в аргоновой матрице хлорилхлорид ClClO_2 приводит к незамедлительному превращению его в хлорит хлора ClOClO без образования какого-либо долгоживущего интермедиа. Образующийся при диссоциации ClClO_2 атом хлора может атаковать остаток ClO_2 либо по атому хлора, давая ClClO_2 , либо по атому кислорода, давая ClOClO . При действии света с пороговой длиной волны 665 нм на ClOClO происходит его диссоциация на Cl и OClO (с последующей регенерацией ClClO_2) или на два радикала ClO (с последующей регенерацией ClOOCl). В работе⁵⁶ описана схема фотолиза ClClO_2 , изолированного в

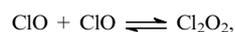
ного в аргоновой матрице. Для молекулы изотопного состава $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{35}\text{Cl}$ найдены значения частот 753.97 (ν_1), 543.0 (ν_2), 647.67 (ν_3) и 418.5 cm^{-1} (ν_6) и рассчитаны значения 310 (ν_3) и 127 cm^{-1} (ν_4).

В УФ-спектре поглощения ClOOCCl , полученном в работе⁶⁸, максимум поглощения приходится на 245 нм, сечение поглощения $\sigma = 6.4 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ (при 350 нм сечение поглощения $< 1 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$). В работе⁶⁰ максимум поглощения также найден при 245 нм ($\sigma = 6.5 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$), причем измеримые величины сечения можно было получать до 410 нм. Принадлежность этого УФ-спектра дихлорпероксиду подтверждена расчетом.⁴⁸ В более поздней работе⁶⁹ изучен УФ-спектр поглощения ClOOCCl , полученного фотолизом ($\lambda = 254 \text{ nm}$) монооксида хлора; максимум поглощения найден при 244 нм ($\sigma = 6.4 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$). Измерения проводили при 195 К в области 200–400 нм.

В ряде работ рассчитаны энтальпия образования ClOOCCl и энергии диссоциации связей, и хотя нет полного совпадения результатов, эти значения не сильно различаются между собой. Энтальпия реакции димеризации ClO , найденная в работе⁶⁸ по температурной зависимости константы равновесия

$$K_p = \exp\left(\frac{\Delta S_1^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_1^\circ}{RT}\right)$$

реакции



равна $-17.3 \pm 0.7 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$. Экспериментальное значение энтальпии образования ClOOCCl (ΔH_{298}°) составляет $31.3 \pm 0.7 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$. Неэмпирический расчет⁴⁶ с использованием теории возмущения Меллера–Плессета второго порядка в базисах 6-31+G(3d) и 6-31G* энтальпии образования ClOOCCl дал значения $\Delta H_0^\circ(\text{ClOOC}\text{Cl}) = 35.7$ (MP2/6-31+G(3d)) и 32.6 $\text{kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ (MP2/6-31G*), а расчет⁴⁷ методом CCSD — $\Delta H_0^\circ(\text{ClOOC}\text{Cl}) = 34.2 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$. В работе⁴⁷ с использованием экспериментального значения теплоты образования ClO и вычисленного значения $\Delta H_0^\circ(\text{ClOOC}\text{Cl})$ с поправкой на $T = 298 \text{ K}$ была определена энергия диссоциации ClOOCCl



которая оказалась равной $D(\text{ClO}-\text{OCl}) = 14.9 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$. Авторы работы⁴⁷ считают, что отличие рассчитанного с применением изодесмической реакции



значения энтальпии образования 34.2 $\text{kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ от экспериментальной величины может быть связано с ошибкой в определении теплоты образования Cl_2O . Используя другое значение для теплоты образования Cl_2O , они получили следующие параметры: $\Delta H_0^\circ(\text{ClOOC}\text{Cl}) = 32.7 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ и $D(\text{ClO}-\text{OCl}) = 16.4 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$, которые лучше согласуются с экспериментальными данными.

По расчету⁵⁸ для диссоциации дихлорпероксида ClOOCCl на $\text{ClO} + \text{ClO}$ необходимо $\sim 16.7 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$, а на $\text{Cl} + \text{ClOO}$ — более 19 $\text{kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$. Авторы работы⁷⁰ рассчитали значение $\Delta H_{300}^\circ(\text{ClOOC}\text{Cl})$, которое составило $33 \pm 2 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$. В работе⁷¹, посвященной кинетическому исследованию реакций термического распада ClOOCCl и димеризации ClO , вычислена энергия диссоциации связи $\text{O}-\text{O}$ (18.1 $\text{kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$) и определена энтальпия образования ClOOCCl ($30.5 \pm 0.7 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$). По-видимому, без большой ошибки можно принять энергии диссоциации связей $\text{Cl}-\text{OOC}\text{Cl}$ и $\text{ClO}-\text{OCl}$ равными 21 и 18 $\text{kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ соответственно.^{69, 72}

Таким образом, молекула дихлорпероксида по прочности связей резко отличается от молекулы FOOF: связь

$\text{O}-\text{O}$ в ClOOCCl намного слабее связи $\text{O}-\text{O}$ в FOOF. Ионизация ClOOCCl приводит к дальнейшему ослаблению этой связи: для ионного димера ClOOCCl^+ найдены значения⁷³ $D_{298}(\text{ClO}-\text{ClO}^+) = \sim 11.5 \pm 4.3 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ и $\Delta H_{298}^\circ(\text{ClOOC}\text{Cl}^+) = 287.5 \pm 2.9 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$.

3. Радикалы ClOO и OClO

В работе⁵⁸ было высказано предположение, что фотолиз ClOOCCl в полярной стратосфере приводит к образованию атомов Cl и радикалов ClOO . Исследование⁷⁴ подтвердило правильность этого предположения. Найдено, что лазерный импульсный фотолиз дихлорпероксида ($\lambda = 308 \text{ nm}$, 235 К) приводит именно к этим продуктам с первичным квантовым выходом 1.03 ± 0.12 . На фотодиссоциацию ClOOCCl на атомы Cl и радикалы ClOO указывали также авторы работы⁶⁸, однако нельзя исключить возможность существования другого канала диссоциации, дающего два радикала ClO .⁵⁶ Радикалы ClO , в отличие от атомов Cl , не катализируют разложение озона, поэтому соотношение количеств продуктов распада $[\text{Cl}]:[\text{ClO}]$ важно при оценке озоноразрушающего действия ClOOCCl . Эксперименты⁷⁵ по фотолизу ClOOCCl ($\lambda = 248$ и 308 нм) показали, что при облучении происходит в основном разрыв более прочной связи $\text{Cl}-\text{O}$, в результате соотношение $[\text{Cl}]:[\text{ClO}]$ составляет 0.88:0.12 (248 нм) или 0.90:0.10 (308 нм). Образующийся при разрыве связи $\text{Cl}-\text{O}$ промежуточный продукт ClOO не удалось зафиксировать масс-спектрометрически вследствие его быстрой диссоциации. По данным работы⁷⁶, фотолиз дихлорпероксида при $\lambda = 308 \text{ nm}$ приводит к его диссоциации на атомы Cl и молекулы O_2 , а фотолиз при 248 нм дает дополнительно ClO , O и ClOO .

При отрыве атома Cl от молекулы ClOOCCl образуется радикал ClOO — изомер хорошо известного диоксида хлора OClO . О возможности существования радикала ClOO в качестве промежуточного продукта импульсного фотолиза хлор-кислородных смесей сообщалось еще в начале 1950-х годов Портером и Райтом.⁷⁷ Радикал ClOO примерно на 3–4 $\text{kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ более выгоден энергетически, чем радикал OClO , однако ClOO весьма реакционноспособен. Диоксид хлора, напротив, устойчив при комнатной температуре и может неопределенно долго существовать в виде радикала без признаков димеризации. Ассоциация OClO с образованием слабосвязанных димеров наблюдается лишь в твердом состоянии.^{78, 79} Оба изомера ClO_2 могут принимать участие в процессе разрушения стратосферного озона, в связи с чем в последние годы им уделяется много внимания (фотохимии диоксида хлора посвящены, например, работы^{80–111}). В экспериментах по фотолизу OClO чаще всего используют излучение с длинами волн 355–368 нм; поглощение OClO начинается при $\sim 510 \text{ nm}$.

При фотолизе OClO возможны как диссоциация молекулы, так и ее фотохимическая изомеризация. В работе⁸⁰ предложена модель согласованной изомеризации молекулы OClO , протекающей через образование изомера ClOO в низколежащем возбужденном состоянии ${}^2A'$. Из этого состояния радикал ClOO либо переходит после эмиссии фотона в основное состояние ${}^2A''$ с энергией на 25–30 $\text{kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ ниже энергии состояния ${}^2A'$, либо диссоциирует. Основное состояние ${}^2A''$ радикалов ClOO , полученных в результате фотоизомеризации диоксида хлора и стабилизированных в алюмосиликатной матрице при 77 К, подтверждено исследованием спектра ЭПР.⁸¹

При распаде фотовозбужденных молекул OClO образуются атомы Cl и молекулы O_2 . Атомы хлора обладают озоноразрушающим действием. Распад OClO может идти и по другому пути — с образованием ClO и O . Последние могут регенерировать озон, однако более предпочтительна

димеризация радикалов ClO. Димеризация ClO и фотоизомеризация OClO ведут к образованию ClOOCi или ClOO, разрушающих озон. Направленность реакций OClO в сторону изомеризации или диссоциации и механизм этих реакций сильно зависят от условий фотолиза. В низкотемпературных инертных матрицах диоксид хлора практически полностью переходит в изомер ClOO. Радикал ClOO в качестве единственного фотопродукта образуется и при фотолизе OClO в матрице из аморфного льда (360 нм, 80 К).¹⁰⁰ Фотолиз OClO при температуре около 150 К также дает ClOO и, кроме того, ClClO₂. Последний образуется при взаимодействии атомов Cl с диоксидом хлора.^{97, 103} Хлорилхлорид был обнаружен и среди продуктов фотолиза тонких пленок OClO, сконденсированных при 100 К (до 70 монослоев) или адсорбированных на льду (0.5–2 монослоя).¹⁰⁵

Фотолиз водных и иных растворов диоксида хлора приводит к образованию атомов хлора. Величина квантового выхода и механизм образования атомов Cl были предметом дискуссии. Так, авторы работы⁹⁷ предполагают, что диоксид хлора сначала изомеризуется в ClOO, который распадается на Cl и O₂, а авторы работы⁸⁹ считают, что в водном растворе при комнатной температуре и $\lambda = 365$ нм около 90% возбужденных молекул OClO диссоциируют на O и ClO и только 10% — изомеризуются в ClOO, распадающийся на Cl и O₂ (константа скорости $\sim 6.7 \cdot 10^9$ с⁻¹). Однако не исключалась и возможность образования атомов хлора в качестве первичного фотопродукта:



По данным работы⁹⁸, 10%-ный выход атомов Cl складывается из 9.5% Cl, получающегося в результате распада ClOO, и 0.5% Cl, образующегося в результате прямой фотодиссоциации. К аналогичному выводу пришли и авторы работ^{110, 111}, изучавших фотолиз водного раствора диоксида хлора при $\lambda = 400$ нм. Ими было найдено, что около 90% возбужденных молекул OClO диссоциируют на ClO и O с последующей рекомбинацией этих фрагментов. Квантовый выход атомов Cl в этом случае составляет примерно 10%, причем 2% Cl образуется при распаде ClOO и 8% — при диссоциации. Им удалось зафиксировать радикалы ClOO с временем жизни ~ 0.4 нс.

Авторы работы¹⁰⁴ полагают, что образующийся при фотолизе OClO «горячий» изомер ClOO претерпевает релаксацию в течение 9 пс, а затем диссоциирует. Облучение ClOO светом с длиной волны ниже 365 нм приводит к возрастанию выхода атомов Cl вследствие фотолиза колебательно-возбужденных радикалов ClO, образующихся по доминирующему каналу фотодиссоциации¹⁰⁸



Изучение фотолиза водного раствора OClO с помощью фемтосекундной спектроскопии показало, что фрагменты ClO и O быстро рекомбинируют, давая колебательно-возбужденный OClO, релаксирующий в основное состояние в течение 10 пс. При облучении OClO светом с $\lambda = 400$ нм в качестве продуктов фотолиза образуются лишь Cl и O₂ с квантовым выходом 0.07 ± 0.03 .^{106, 107}

Фотоизомеризация молекул OClO в газовой фазе представляется крайне маловероятной.^{90, 101}

В УФ-спектре максимум поглощения радикала ClOO, по данным работы¹¹², находится при 248 нм ($\sigma = (3.4 \pm 0.3) \cdot 10^{-17}$ см², 298 К), а по данным работы¹¹³, — при 246 нм ($\sigma = (2.98 \pm 0.23) \cdot 10^{-17}$ см², 191 К).

В ИК-спектре радикала ClOO, полученного фотоизомеризацией OClO в аргоновой матрице или реакцией атомов Cl с молекулами кислорода при 17 К, наблюдаются частоты колебаний 1442.8 (ν_1), 408.3 (ν_2), 192.4 см⁻¹ (ν_3) и обертоны

Таблица 7. Длины связей и валентный угол в радикале ClOO.

Параметр	Экспериментальные данные ИК ¹¹⁴	Квантово-химический расчет		
		CMRCI ¹¹⁶	MP2 ¹¹⁷	DFT ¹¹⁸
$r(\text{O}-\text{O})$, Å	1.23	1.201	1.174–1.247	1.2154
$r(\text{Cl}-\text{O})$, Å	1.83	2.139	1.923–2.203	1.9286
$\text{Cl}-\text{O}-\text{O}$, град	110	115.7	114.1–118.6	115.74

375.6 см⁻¹ (ν_3) (точная группа симметрии C_s).⁹⁵ В ИК-фурье-спектрах восьми радикалов ClOO разного изотопного состава, изолированных в неоновой матрице, присутствуют все основные частоты, четыре обертона и пять составных частот.⁷⁹ Например, для радикала ³⁵Cl¹⁶O¹⁶O наблюдались частоты 1438.56 (ν_1), 413.73 (ν_2), 201.38 см⁻¹ (ν_3) (частоты, исправленные на ангармоничность — 1477.8, 432.4, 214.8 см⁻¹). Частота валентного колебания O—O радикала ClOO (1477.8 см⁻¹) близка к таковой для радикала O₂F (1487 см⁻¹).

Точные значения геометрических параметров для радикала ClOO не известны. В работе¹¹⁴ на основании ИК-спектров, зарегистрированных в ходе фотолиза смеси Cl₂ + O₂ при 4 К, были оценены значения длин связей и валентных углов в радикале ClOO (табл. 7). В работе¹¹⁵ для этого радикала были предложены значения $r(\text{O}-\text{O}) = 1.31$ Å и $r(\text{O}-\text{Cl}) = 1.835$ Å. Геометрические параметры радикала ClOO, рассчитанные на высоком неэмпирическом уровне CMRCI (contracted multireference configuration interaction),¹¹⁶ а также с использованием теории MP2 в разных базисах¹¹⁷ и метода функционала плотности (DFT),¹¹⁸ заметно различаются (см. табл. 7). Согласно расчету,¹¹⁶ дипольный момент ClOO равен 1.113 Д.

При изучении кинетики реакции атомов Cl с молекулами O₂ и равновесия



(181–200 К, давление кислорода 15–40 Торр) найдена константа скорости реакции ассоциации Cl + O₂ — $(8.9 \pm 2.9) \cdot 10^{-33}$ см⁶·молекула⁻²·с⁻¹ (186.5 ± 5.5 К).¹¹⁵ По данным¹¹⁵, константа равновесия (K_p) реакции Cl + O₂ равна 18.9 атм⁻¹ (185.4 К). Близкая величина $K_p = 20.4$ атм⁻¹ при той же температуре получена в работе¹¹². Энтальпия образования радикала ClOO, по данным работы¹¹², составляет $\Delta H_{298}^\circ(\text{ClOO}) = 23.4 \pm 0.5$ ккал·моль⁻¹; расчет¹¹⁹ дает величину 24.2 ± 2 ккал·моль⁻¹. В экспериментальных работах^{112, 115} расчетом по третьему закону термодинамики получены следующие значения энергии диссоциации $D_0(\text{Cl}-\text{OO})$: 4.76 ± 0.49 (см.¹¹⁵) и 4.83 ± 0.05 ккал·моль⁻¹ (см.¹¹²). Рассчитанная величина $D_0(\text{Cl}-\text{OO})$ составляет 4.0 ± 2 ккал·моль⁻¹ (см.¹¹⁹). Квантово-химический расчет методом функционала плотности дает энергию диссоциации связи Cl—O, равную 62.4 ккал·моль⁻¹. Таким образом, видно, что радикал ClOO имеет прочную связь O—O и слабую Cl—OO, в этом отношении он подобен радикалу FOO. Весьма малая прочность связи Cl—O позволяет рассматривать радикал ClOO как молекулу O₂ со «спутником» — атомом хлора.¹²⁰

4. Соединение HOOCI

Замена одного атома хлора в дихлорпероксиде атомом водорода дает HOOCI. Соединение HOOCI не выделено, но оно представляет интерес для химии атмосферы. К образованию HOOCI могут привести реакции Cl + HO₂ или ClO + OH. Реакция Cl с HO₂, возможно, дает возбужденную молекулу HOOCI, время жизни которой при 298 К оцени-

ваеет в 1 нс.¹²¹ Молекула HOOCI может распадаться по трем направлениям: на Cl + HO₂, на HCl + O₂ и на OH + ClO. Исследование¹²² реакции Cl + HO₂ в проточных условиях при 250–420 К и давлении 0.9–1.5 Торр показало, что в этом температурном интервале ее константа скорости мало зависит от температуры и равна $(4.2 \pm 0.7) \cdot 10^{-11}$ см³·молекула⁻¹·с⁻¹. При 298 К реакция примерно на 20% идет по каналу



Реакция радикалов OH и ClO при 243–298 К идет в основном по пути



по-видимому, через образование возбужденного интермедиата HOOCI.¹²³ Другой канал реакции,



реализуется в малой степени из-за высокого энергетического барьера, связанного с перегруппировкой интермедиата.

Вероятность стабилизации возбужденных молекул HOOCI незначительна как в атмосферных, так и в лабораторных условиях.¹²⁴ Вместе с тем неэмпирический расчет с использованием метода CCSD(T)/TZ2P показал,¹²⁵ что термическая стабильность HOOCI даже превышает стабильность ClOOCI, поэтому при изучении атмосферных процессов следует учитывать возможность существования HOOCI. В работе¹²⁵ рассчитаны геометрические параметры молекулы HOOCI ($r(\text{O}-\text{O}) = 1.443$ Å, $r(\text{Cl}-\text{O}) = 1.746$ Å, $r(\text{H}-\text{O}) = 0.968$ Å, валентные углы Cl–O–O и O–O–H — 108.6° и 100.6° соответственно, двугранный угол ClOO/OOH — 89.1°) и дипольный момент (1.74 Д). Энтальпия образования HOOCI равна 1.5 ± 1 или 0.2 ± 1 ккал·моль⁻¹. Рассчитанные значения частот гармонических колебаний HOOCI $\omega_1-\omega_6$ равны соответственно 3744, 1399, 835, 633, 392 и 361 см⁻¹. Об изогнутом строении HOOCI свидетельствуют и расчеты¹²⁶. Авторы работы¹²⁶ установили, что изомер HOOCI является наиболее стабильным среди изомеров, имеющих общую формулу HClO₂, причем разветвленная Y-образная форма HClO₂ на 51.0, а цепная HOClO (хлористая кислота) на 8.3 ккал·моль⁻¹ выше по энергии, чем форма HOOCI. Рассчитанные в работе¹²⁶ энтальпии образования молекул HOOCI, HOClO и HClO₂ составляют 1.6, 11.9 и 56.2 ккал·моль⁻¹ соответственно (по оценке авторов работы¹³, $\Delta H_{300}^\circ(\text{HOOCI}) = -0.1$ ккал·моль⁻¹). Рассчитанные с использованием метода MP2/6-31G(d,p) геометрические параметры молекулы HOOCI ($r(\text{O}-\text{O}) = 1.408$ Å, $r(\text{O}-\text{Cl}) = 1.751$ Å)¹¹⁶ близки к полученным в работе¹²⁵.

5. Хлорит хлора и катион Cl₂O₂⁺

При изучении реакции диспропорционирования хлорсодержащих соединений было высказано предположение, что одним из интермедиатов в этих реакциях может быть хлорит хлора ClOClO.¹²⁷ Хлорит хлора, по-видимому, является промежуточным продуктом¹²⁸ реакции



Масс-спектрометрическое исследование⁷³ димеров ClO показало, что существует несколько изомеров Cl₂O₂, из которых наименее стабильным является ClOClO. Энтальпия образования ClOClO по разным оценкам^{13,46,47} составляет 40.8–44.3 ккал·моль⁻¹. Результаты квантово-химических расчетов^{46,47} геометрических параметров изомера ClOClO приведены в табл. 8.

В работе¹²⁹ сообщается о синтезе солей, содержащих в качестве катиона Cl₂O₂⁺. Реакция гексафторантимоната

Таблица 8. Рассчитанные значения длин связей, валентных и торсионных углов в молекуле ClOCl'O'.

Параметр	Квантово-химический расчет	
	MP2/6-31G* (см. ⁴⁶)	CCSD/TZ2P (см. ⁴⁷)
$r(\text{Cl}-\text{O}), \text{Å}$	1.713	1.717
$r(\text{O}-\text{Cl}'), \text{Å}$	1.909	1.739
$r(\text{Cl}'-\text{O}'), \text{Å}$	1.512	1.517
$\text{Cl}-\text{O}-\text{Cl}', \text{град}$	109.7	111.6
$\text{O}-\text{Cl}'-\text{O}', \text{град}$	116.8	112.4
$\text{ClOCl}'/\text{OCl}'\text{O}', \text{град}$	67.1	76.6

$\text{O}_2^+\text{SbF}_6^-$ с хлором в безводном HF при 195–233 К дает Cl₂O₂⁺SbF₆⁻; при добавлении к тем же реагентам пентафторида сурьмы образуется Cl₂O₂⁺Sb₂F₁₁⁻. Окрашенные в черно-фиолетовый цвет кристаллы обеих солей выпадают при охлаждении растворов до 193 К. Как показали структурные исследования, соли содержат катион Cl₂O₂⁺, имеющий вид плоской трапеции, в которой «хлорная часть» находится на расстоянии 2.425 Å от «кислородной», что составляет ~75% от суммы ван-дер-ваальсовых радиусов Cl и O. Межъядерные расстояния Cl–Cl и O–O равны 1.916 и 1.185 Å соответственно. В спектре КР соли Cl₂O₂⁺Sb₂F₁₁⁻ зарегистрировано валентное колебание O–O при 1534 см⁻¹ и колебания Cl–Cl — при 586 и 593 см⁻¹. Несмотря на кажущуюся непрочность конструкции катиона, соли достаточно стабильны: Cl₂O₂⁺SbF₆⁻ разлагается при температуре 273 К, а Cl₂O₂⁺Sb₂F₁₁⁻ устойчива до 313 К. Энергия диссоциации катиона Cl₂O₂⁺



равна 12.8 ккал·моль⁻¹. Образование катиона Cl₂O₂⁺ происходит в результате окисления хлора диоксигенильным катионом.



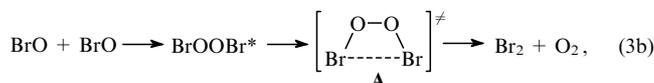
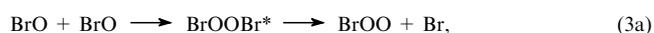
IV. Оксиды брома и иода

1. Оксиды брома

Оксиды брома до сих пор остаются недостаточно изученными соединениями, несмотря на возросший интерес к ним.¹³⁰ Вероятно, это связано с их низкой устойчивостью. Наиболее полно охарактеризованы лишь монооксид брома Br₂O, бромат брома BrOBrO₂ и бромоватый ангидрид O₂BrOBrO₂. Известный с 1930-х годов BrO₂, вероятно, так никогда и не был получен в чистом виде. Более того, имеются данные,^{130,131} что вещество с такой эмпирической формулой может быть смесью Br₂O₃ и Br₂O₅ (см.¹³⁰) или перброматом брома BrOBrO₃ (см.¹³¹).

Оксид Br₂O₂ также не выделен, однако его, по-видимому, наблюдали¹³² при исследовании ИК-спектров продуктов атомно-молекулярных реакций брома и кислорода в твердом аргоне. Кроме того, вполне вероятно, что он является интермедиатом в реакции рекомбинации радикалов BrO.

Изучение реакции диспропорционирования радикалов BrO, получаемых фотолизом смесей брома с озоном или бром-кислородных смесей,



показало,¹³³ что реакция (3) имеет второй порядок. Отношение констант скоростей реакций (3a) и (3) равно

Таблица 9. Геометрические параметры молекулы BrOOBr, рассчитанные разными методами.

Параметр	Квантово-химический расчет		
	BLYP, SVWN и B3LYP ¹³⁹	MP2, CCSD(T), B3LYP ¹⁴⁰	MP2/6-31 + G(2d) ¹⁴¹
$r(\text{O}-\text{O}), \text{Å}$	1.264–1.335	1.359–1.410	1.4068
$r(\text{Br}-\text{O}), \text{Å}$	1.922–2.082	1.861–1.900	1.8861
$\text{Br}-\text{O}-\text{O}, \text{град}$	113.3–115.6	109.6–112.6	111.46
$\text{BrOO}/\text{OOBr}, \text{град}$	79.2–85.6	82.2–84.6	84.75

$k_{3a}/k_3 = 0.84 \pm 0.03$ (при 298 К). В работе¹³⁴ найдено отношение $k_{3b}/k_3 = 0.12 \pm 0.04$. Образующийся колебательно-возбужденный интермедиат BrOOBr* распадается на BrOO и Br или переходит в более стабильное состояние и через четырехцентровый комплекс А диссоциирует на Br₂ и O₂.

Изучая кинетику и механизм реакции ассоциации радикалов BrO, генерируемых импульсным фотолизом смесей брома с озоном при 220 и 298 К и давлении различных газов 75–600 Торр, авторы работы¹³⁵ обнаружили поглощение при 312 нм, о котором ранее не сообщалось. Это поглощение, наблюдаемое при 220 К, было приписано ими димеру Br₂O₂. Константа скорости реакции (3) при 298 К независимо от давления составляет $(2.75 \pm 0.50) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, а при 220 К меняется от $(2.00 \pm 0.41) \cdot 10^{-12}$ (100 Торр) до $(3.10 \pm 0.30) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (400 Торр). В этой же работе найдены отношения $k_{3a}/k_3 = 0.84$ (298 К) и 0.68 (220 К), не зависящие от давления. По оценке авторов работы¹³⁵, время жизни Br₂O₂ в стратосфере при 195 К не превышает 1 мин.

В кинетическом исследовании¹³⁶ реакции BrO + BrO отмечено отсутствие радикала OBrO в продуктах реакции. По-видимому, метастабильный интермедиат BrOBrO, распад которого привел бы к OBrO, не образуется вовсе или быстро изомеризуется в BrOOBr. Для реакции (3) в работе¹³⁶ найдены следующие константы скорости (в $\text{см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$): $k_3 = (2.98 \pm 0.42) \cdot 10^{-12}$, $k_{3a} = (2.49 \pm 0.42) \cdot 10^{-12}$, $k_{3b} = (4.69 \pm 0.68) \cdot 10^{-13}$ при 298 К и 760 Торр (буферный газ — кислород). Эти значения весьма близки к полученным в работе¹³⁵. По данным работы¹³⁷, в интервале температур 204–388 К константа скорости реакции (3) зависит от температуры следующим образом:

$$k_3 = (1.70 \pm 0.45) \cdot 10^{-12} \exp\left(\frac{215 \pm 50}{T}\right).$$

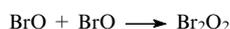
При 298 К $k_3 = (3.51 \pm 0.35) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. При моделировании атмосферных процессов рекомендовано (с учетом результатов предыдущих работ) использовать величину

$$k_3 = (1.50 \pm 0.46) \cdot 10^{-12} \exp\left(\frac{230 \pm 100}{T}\right) \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Детальное исследование¹³⁸ кинетики и механизма реакции ассоциации радикалов BrO в температурном интервале 222–298 К показало, что при $T < 250$ К появляется новый канал реакции



При 222 К константы скорости k_{3c} и k_{-3c} равны соответственно $8.2 \cdot 10^{-32} \text{ см}^6 \cdot \text{молекула}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и $2.5 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Константа равновесия равна $1.937 \cdot 10^5$ (235 К) или $1.126 \cdot 10^6 \text{ атм}^{-1}$ (222 К). Изменение энтальпии реакции



оценивается в $-14.0 \pm 0.02 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Максимум поглощения в УФ-спектре димера Br₂O₂ приходится на 305 нм, сечение $\sigma = 1.4 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$ (при 320 нм сечение составляет $1.28 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$).¹³⁸

Соединение Br₂O₂, как и Cl₂O₂, может существовать в нескольких изомерных формах. Среди трех возможных изомеров Br₂O₂ наиболее устойчив дибромпероксид BrOOBr.^{139,140} Расчет¹³⁹ с помощью функционалов плотности BLYP, SVWN и B3LYP показал, что изомер BrBrO₂ на 8.4, а BrOBrO на 11.3 ккал·моль⁻¹ выше по энергии, чем изомер BrOOBr. Результаты квантово-химических расчетов^{139–141} геометрических параметров молекулы дибромпероксида представлены в табл. 9. В зависимости от метода расчета межъядерное расстояние $r(\text{O}-\text{O})$ колеблется в пределах от 1.264 до 1.410 Å, $r(\text{Br}-\text{O})$ — от 1.861 до 2.082 Å, валентный угол Br–O–O — от 109.6 до 115.6° и торсионный угол BrOO/OOBr — от 79.2 до 85.6°. Рассчитан также колебательный спектр молекулы BrOOBr.^{139–141} Частоты валентных колебаний O–O (1103, 1046 и 878 см⁻¹), полученные в работе¹³⁹ тремя методами, сильно отличаются от частот 746 и 737 см⁻¹, вычисленных в работах^{140,141} соответственно.

Энтальпию образования BrOOBr авторы работы¹³ оценивают в 41 ккал·моль⁻¹ (300 К). Рассчитанные с помощью различных приближений значения энтальпий образования BrOOBr, BrBrO₂ и BrOBrO при 0 К составляют соответственно 46.1, 52.9 и 54.8 ккал·моль⁻¹ (см.¹³⁹) или 44 ± 1 , 57 ± 6 и $56 \pm 4 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.¹⁴⁰).

В работе¹⁴² было показано, что реакция атомов брома с молекулами O₂ в аргоновой матрице при 10 К дает радикалы BrOO. Частота 1487.0 см⁻¹ в ИК-спектре радикалов BrOO была отнесена авторами к частоте валентного колебания O–O. В недавнем исследовании¹⁴³ ИК-спектра радикалов BrOO разного изотопного состава, изолированных в аргоновой матрице при 17 К, частоты 1485.1, 1444.0 и 1402.3 см⁻¹ отнесены к частотам валентного колебания O–O в изотопах Br¹⁶O¹⁶O, Br¹⁶O¹⁸O и Br¹⁸O¹⁸O соответственно. Неэмпирическим расчетом с использованием метода QCISD(T)¹⁴⁴ найдены значения частот валентных колебаний Br–O (450 см⁻¹) и деформационных колебаний Br–O–O (261 см⁻¹).

Радикал BrOO, подобно хлорному аналогу, стабильнее своего симметричного изомера OBrO примерно на 5 ккал·моль⁻¹ (см.¹⁴⁵) или на 17–18 ккал·моль⁻¹ (см.¹⁴⁶).

В работе¹⁴⁶ с использованием пяти различных функционалов плотности рассчитаны межъядерные расстояния Br–O и O–O, а также валентный угол Br–O–O в радикале BrOO, находящемся в основном состоянии ²A'' (табл. 10). В работах^{144,145} для длин связей Br–O получены более высокие значения, а для длин связей O–O — более низкие.

Прочность связи Br–O, по оценке авторов работы¹⁴⁷, составляет ~1 ккал·моль⁻¹. Более поздний расчет¹⁴⁵ дал практически такое же значение: 1.2–1.7 ккал·моль⁻¹. Диссоциация радикала BrOO на BrO и O требует более 50 ккал·моль⁻¹ (см.¹⁴⁵). Энтальпия образования BrOO равна 35.1 ккал·моль⁻¹ (300 К).¹³

Под действием излучения с длиной волны 275 нм радикалы BrOO, находящиеся в матрице из твердого аргона, претерпевают обратимую фотоизомеризацию в OBrO.¹⁴³

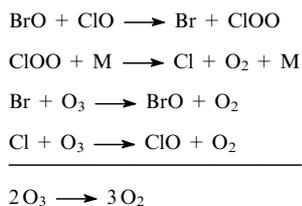
Таблица 10. Геометрические параметры радикала BrOO.

Параметр	Квантово-химический расчет			
	BHLYP ¹⁴⁶	BP86 ¹⁴⁶	QCISD(T) ¹⁴⁴	[UMP/2, CCSD(T)] ¹⁴⁵
$r(\text{Br}-\text{O}), \text{Å}$	2.178	2.150	2.302	2.291
$r(\text{O}-\text{O}), \text{Å}$	1.253	1.242	1.232	1.214
$\text{Br}-\text{O}-\text{O}, \text{град}$	118	118		116.4

Если в матрице присутствует также кислород, то при фотолизе BrOO образуются O₃ и BrO. По-видимому, в этом случае протекает реакция возбужденных радикалов BrOO с молекулами кислорода.¹⁴⁸

Загрязнение земной атмосферы бромсодержащими соединениями происходит как естественным путем, так и в результате человеческой деятельности. Главный источник стратосферного брома — метилбромид, содержание которого в атмосфере несколько лет тому назад оценивалось в ~10 ppt (1 ppt = 10⁻¹²).¹⁴⁹ Продолжительность жизни CH₃Br в атмосфере составляет менее двух лет, он легко фотолизуется в нижней стратосфере. Авторы работы¹⁵⁰ пришли к выводу, что из всех возможных каталитических циклов разрушения озона с участием брома наиболее эффективен цикл, в котором определяющей скоростью стадий служит реакция BrO + ClO (схема 4).

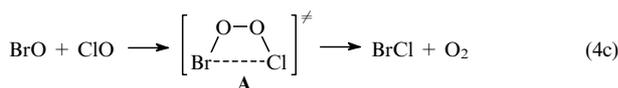
Схема 4



Этот цикл примечателен, в частности, тем, что в нем гибель двух неактивных по отношению к озону радикалов BrO и ClO влечет за собой появление весьма активных атомов брома и хлора.¹⁵¹ Вклад такого цикла в контролируруемую галогенами потерю озона может достигать 20–25%.¹⁵² Изучению реакции BrO + ClO посвящены многочисленные работы (см., например, работы^{153–161} и ссылки в них).

2. Соединения BrOOCi, BrOClO и HOBr

К классу соединений, рассматриваемых в настоящем обзоре, относятся также BrOOCi или BrOClO. Они могут образовываться в качестве промежуточных продуктов реакции BrO + ClO



Авторы работ^{154,156} нашли, что константа скорости реакции (4) равна $(8.2 \pm 1.0) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и не зависит от температуры в области 241–408 К. Ими получены следующие отношения констант: $k_{4a}/k_4 = 0.45 \pm 0.10$, $k_{4b}/k_4 = 0.55 \pm 0.10$, $k_{4c}/k_4 < 0.02$. Вывод о наличии канала (4c) содержится в работе¹⁵⁵, а в экспериментальных работах^{157,158,160,161} зафиксировано образование BrCl в значительных количествах, что свидетельствует о заметном вкладе этого канала в реакцию (4). Используя электро-разрядную технику и масс-спектрометрию, а также метод

импульсного фотолиза в сочетании с абсорбционной УФ-спектроскопией, авторы работ^{158,159} определили значение $k_4 = (1.29 \pm 0.16) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (298 К) и отношение $k_{4c}/k_4 = 0.08 \pm 0.03$. Как и многие другие бимолекулярные радикал-радикальные реакции, реакция (4) характеризуется обратной температурной зависимостью. Так, в температурном интервале 220–400 К для константы скорости реакции (4) получены следующие значения (в см³·молекула⁻¹·с⁻¹):

$$k_4 = (4.70 \pm 0.50) \cdot 10^{-12} \exp\left(\frac{320 \pm 40}{T}\right) \text{ (см.}^{158}\text{)}$$

и

$$k_4 = (6.1 \pm 1.2) \cdot 10^{-12} \exp\left(\frac{240 \pm 60}{T}\right) \text{ (см.}^{159}\text{)}$$

Близкие к указанным в работах^{158,159} значения констант скорости реакции (4) найдены при исследовании кинетики этой реакции с масс-спектрометрической регистрацией продуктов:¹⁶⁰ $k_4 = (1.13 \pm 0.15) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $k_{4b}/k_4 = 0.43 \pm 0.10$, $k_{4c}/k_4 = 0.12 \pm 0.04$ (298 К). Таким образом, реакция BrO + ClO протекает с образованием двух интермедиатов — BrOClO, дающего OClO (канал (4b)), и BrOOCi, распадающегося на Br, Cl и O₂ (канал (4a)) или претерпевающего перегруппировку в четырехцентровое состояние A с последующим элиминированием BrCl (канал (4c)).

Расчет¹⁴⁰ показал, что и в случае смешанных оксидов XX'O₂ (X = Br и X' = Cl) наиболее стабилен пероксид BrOOCi, энтальпия образования которого равна $39 \pm 2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (0 К) (расчет¹⁴⁰) или $38.9 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (0 К) (расчет¹³⁹). В ранней работе¹⁵⁵ проведена оценка геометрических параметров молекулы BrOOCi: $r(\text{Br}-\text{O}) = 1.8 \text{ Å}$, $r(\text{Cl}-\text{O}) = 1.7 \text{ Å}$, $r(\text{O}-\text{O}) = 1.2 \text{ Å}$, двугранный угол BrOO/OOCi ~ 70°. Расчет¹⁴⁰ с использованием теории возмущений MP2 дал следующие значения: $r(\text{Br}-\text{O}) = 1.859 \text{ Å}$, $r(\text{Cl}-\text{O}) = 1.710 \text{ Å}$, $r(\text{O}-\text{O}) = 1.412 \text{ Å}$, валентные углы Br-O-O и Cl-O-O имеют одинаковое значение 109°, двугранный угол — 84.5°. Близкие к указанным величины получены и в расчете с применением функционала плотности B3LYP.

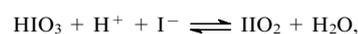
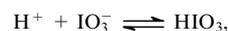
Предполагается,¹⁶² что реакция радикала BrO с гидроксидом протекает с образованием короткоживущего колебательно-возбужденного комплекса HOBr. Ее главным и, возможно, единственным каналом является



Константа скорости этой реакции равна $(7.5 \pm 4.2) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при 300 К и 1 Торр.¹⁶² Энтальпия образования HOBr оценивается в $5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (298 К),¹⁶² что близко к значению $4.2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (300 К), полученному в работе¹³, или к $8.6 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (0 К) (расчет¹³⁹). Не исключено также образование в реакции BrO + OH интермедиата HOBrO, однако изомеризация HOBr в HOBrO затруднена из-за высокого энергетического барьера.¹⁶³

3. Оксиды иода

Предположение о существовании I₂O₂ и его гидрата H₂I₂O₃ в качестве интермедиатов реакции иодат-ионов с иодид-ионами в кислой среде было высказано еще в 1930 г. (см. об этом в работе¹⁶⁴). Исследовав механизм реакции, авторы работы¹⁶⁴ предложили следующую схему образования I₂O₂ (в виде IO₂):





По аналогии с рекомбинацией радикалов ClO и BrO можно допустить, что реакция IO + IO также протекает с образованием димеров I₂O₂ в качестве промежуточных продуктов, хотя доказательств существования таких димеров пока недостаточно.

При исследовании рекомбинации радикалов IO, полученных фотолизом CH₃I в присутствии озона при 303 К и атмосферном давлении (газы-разбавители N₂ и O₂), наблюдали образование аэрозоля I₄O₉, осаждавшегося на стенках реактора в виде желтовато-белой пленки.¹⁶⁵ Высказано предположение,^{165,166} что сначала происходит бимолекулярная ассоциация радикалов IO



Образовавшийся I₂O₂ реагирует с I, давая IO₂



который превращается в аморфный I₄O₉.

Реакция IO + IO изучена с помощью импульсного фотолиза в комбинации с абсорбционной УФ-спектроскопией в температурной области 250–373 К при давлении 20–650 Торр (газ-разбавитель — азот).¹⁶⁷ Константа скорости этой реакции не зависит от давления и имеет вид

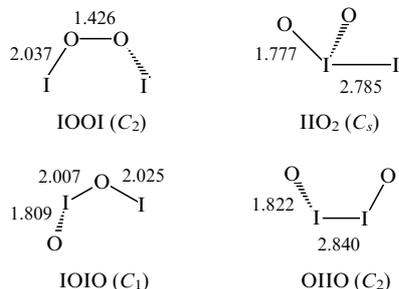
$$k = 1.73 \cdot 10^{-12} \exp\left(\frac{1020 \pm 200}{T}\right).$$

При 298 К она равна $(5.6 \pm 1.2) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Измеренная в работе¹⁶⁸ при 300 К константа скорости равна $(6.6 \pm 2) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. В более поздней работе¹⁶⁹ при комнатной температуре и давлении 60–600 Торр получена константа $k = (8.0 \pm 1.7) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Вывод о возможном образовании димера I₂O₂ в ходе реакции ассоциации радикалов IO сделали авторы работы¹⁷⁰, хотя спектроскопического подтверждения этой возможности не получено. По данным работы¹⁷⁰, в области 250–320 К константа скорости реакции не зависит от температуры и составляет $(9.9 \pm 1.5) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Неэмпирический расчет с использованием базиса QCISD(T)/6-311 + G(3df)¹⁷¹ показывает, что все изомеры I₂O₂ нестабильны по отношению к элементам при 298 К.

Ниже приведены четыре возможных изомера I₂O₂ и рассчитанные длины связей (в Å) в каждом из них:



В этом семействе наиболее устойчив изомер IO₂ (в отличие от соответствующих хлорного и бромного аналогов). Стабильность изомеров I₂O₂ падает в следующем ряду:¹⁷¹ IO₂ > IOIO > IOOI > OIO. В молекуле IO₂ межъядерное расстояние $r(I-O) = 1.777 \text{ Å}$ (расчет методом MP2/6-311 + G(3df)) — наикратчайшее среди таковых у прочих изомеров I₂O₂, а частота валентных колебаний I—O — наивысшая (около 960 см⁻¹). Время жизни IO₂ по отношению к распаду на I и OIO при комнатной температуре оценивается в ~4 с. В работе¹⁷¹ оценены также геометрические параметры молекулы диодпероксида IOOI:

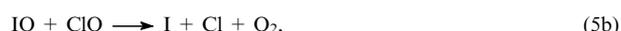
$r(I-O) = 2.037 \text{ Å}$, $r(O-O) = 1.426 \text{ Å}$, валентный угол I—O—O и торсионный угол IOO/OOI равны соответственно 110° и 86°. Частота валентных колебаний I—O ~ 510 см⁻¹. С использованием изодесмической реакции



рассчитана энтальпия образования IOOI, которая оказалась равной 37.5 ккал·моль⁻¹ (при 298 К).¹⁷¹ По мнению авторов работы¹⁷¹, одним из продуктов реакции IO + IO может быть OIO.

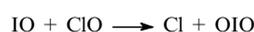
Радикал IOO, по-видимому, еще менее устойчив, чем радикал ClOO.^{171,172}

Реакция радикалов IO и ClO при 298 К и общем давлении 1 Торр изучена масс-спектрометрическим методом.¹⁷³



Авторами работы¹⁷³ найдены константа скорости реакции (5) $k_5 = (1.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и отношения констант $k_{5a}/k_5 = 0.55 \pm 0.03$, $k_{5b}/k_5 = 0.25 \pm 0.02$ и $k_{5c}/k_5 = 0.20 \pm 0.02$. В работе¹⁷² получено значение $k_5 = (1.29 \pm 0.27) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (298 К).

Канал



признан маловероятным.

Наиболее важный источник иода в атмосфере — метил-йодид, выделяемый водорослями и фитопланктоном океана и быстро фотолизуемый в тропосфере. В результате конвекции соединения иода способны проникать в стратосферу. Источником загрязнения атмосферы иодом может быть ядерная энергетика. Активность иода в атмосфере обусловлена, в частности, отсутствием фотолитически устойчивых резервуарных иодсодержащих молекул.

* * *

Кислородные соединения галогенов X₂O₂, за исключением диоксидафторида, до недавнего времени по вполне понятным причинам были обойдены вниманием исследователей. Возникший к этим и родственным им соединениям интерес связан с проблемой разрушения стратосферного озона. Использование традиционных и усовершенствованных методов исследования свойств нестабильных соединений, а также теоретических расчетов разного уровня позволило получить некоторые характеристики как существующих, так и воображаемых соединений с общей формулой X₂O₂. В настоящем обзоре сделана попытка нарисовать их «портреты» по данным, почерпнутым из литературных источников, в которых эти соединения рассматриваются. За рамками данного обзора остались работы, посвященные другим кислородным соединениям галогенов.

Литература

- И.В.Никитин. *Химия кислородных соединений галогенов*. Наука, Москва, 1986
- O. Ruff, W. Menzel. *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **211**, 204 (1933)
- R.H. Jackson. *J. Chem. Soc.*, 4585 (1962)
- L. Hedberg, K. Hedberg, P.G. Eller, R.R. Ryan. *Inorg. Chem.*, **27**, 232 (1988)
- D.A. Dixon, J. Andzelm, G. Fitzgerald, E. Wimmer. *J. Phys. Chem.*, **95**, 9197 (1991)
- M. Kieninger, M. Segovia, O.N. Ventura. *Chem. Phys. Lett.*, **287**, 597 (1998)

7. K.P.Huber, G.Herzberg. *Constant of Diatomic Molecules*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1979
8. J.L.Lyman. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **18**, 799 (1989)
9. K.C.Kim, G.M.Campbell. *J. Mol. Struct.*, **129**, 263 (1985)
10. A.D.Kirshenbaum, A.V.Grosse, J.G.Aston. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6398 (1959)
11. M.W.Chase. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **25**, 551 (1996)
12. G.M.Campbell. *J. Fluor. Chem.*, **46**, 357 (1990)
13. M.A.Grela, A.J.Colussi. *J. Phys. Chem.*, **100**, 10150 (1996)
14. O.N.Ventura, M.Kieninger. *Chem. Phys. Lett.*, **245**, 488 (1995)
15. T.J.Lee, J.E.Rice, C.E.Dateo. *Mol. Phys.*, **89**, 1350 (1996)
16. S.A.Kinthead, L.B.Asprey, P.G.Eller. *J. Fluor. Chem.*, **29**, 459 (1985)
17. И.В.НИКИТИН. *Фториды и оксифториды галогенов*. Наука, Москва, 1989
18. J.V.Nielsen, S.A.Kinthead, J.D.Purson, P.G.Eller. *Inorg. Chem.*, **29**, 1779 (1990)
19. L.B.Asprey, P.G.Eller, S.A.Kinthead. *Inorg. Chem.*, **25**, 670 (1986)
20. G.M.Lucier, C.Shen, S.H.Elder, N.Bartlett. *Inorg. Chem.*, **37**, 3829 (1998)
21. A.R.W.McKellar, J.B.Burkholder, A.Sinha, C.J.Howard. *J. Mol. Spectrosc.*, **125**, 288 (1987)
22. M.Bogey, P.Davies, C.Demuyck, J.L.Destombes, T.Sears. *Mol. Phys.*, **67**, 1033 (1989)
23. R.K.Gosavi, P.Raghunathan, O.P.Strausz. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **133**, 25 (1985)
24. J.L.Gole, E.F.Hayes. *Int. J. Quantum. Chem.*, **IIIS**, 519 (1970)
25. C.Yamada, E.Hirota. *J. Chem. Phys.*, **80**, 4694 (1984)
26. M.Alcamí, O.Mó, M.Yáñez, T.L.Cooper. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 2793 (1999)
27. P.Campuzano-Jost, A.E.Croce, H.Hippler, M.Siefke, J.Troe. *J. Chem. Phys.*, **102**, 5317 (1995)
28. P.Pagsberg, E.Ratajczak, A.Sillescu, J.T.Jodkowski. *Chem. Phys. Lett.*, **141**, 88 (1987)
29. T.J.Wallington, P.Dagaut, M.J.Kurylo. *Chem. Rev.*, **92**, 667 (1992)
30. M.M.Maricq, J.J.Szente. *J. Phys. Chem.*, **96**, 4925 (1992)
31. J.L.Lyman, R.Holland. *J. Phys. Chem.*, **92**, 7232 (1988)
32. K.C.Kim, G.M.Campbell. *Chem. Phys. Lett.*, **116**, 236 (1985)
33. G.M.Campbell. *J. Mol. Struct.*, **189**, 301 (1988)
34. J.S.Francisco, Y.Zhao, W.A.Lester Jr, I.H.Williams. *J. Chem. Phys.*, **96**, 2861 (1992)
35. J.Sehested, K.Sehested, O.J.Nielsen, T.J.Wallington. *J. Phys. Chem.*, **98**, 6731 (1994)
36. A.Dimitrov, K.Seppelt, D.Scheffler, H.Willner. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 8711 (1998)
37. J.S.Francisco. *J. Chem. Phys.*, **100**, 2896 (1992)
38. Ю.Р.Беджанян, Е.М.Маркин, Ю.М.Гершензон. *Кинетика и катализ*, **33**, 744 (1992)
39. Z.Li, R.R.Friedl, S.P.Sander. *J. Phys. Chem.*, **99**, 13445 (1995)
40. J.S.Francisco. *J. Chem. Phys.*, **98**, 2198 (1993)
41. J.S.Francisco. *Chem. Phys. Lett.*, **215**, 58 (1993)
42. T.J.Wallington, W.F.Schneider, J.J.Szente, M.M.Maricq, O.J.Nielsen, J.Sehested. *J. Phys. Chem.*, **99**, 984 (1995)
43. J.S.Francisco. *J. Phys. Chem.*, **98**, 5650 (1994)
44. H.Taube, H.Dodgen. *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3330 (1949)
45. J.F.Stanton, C.M.L.Rittby, R.J.Bartlett, D.W.Toohy. *J. Phys. Chem.*, **95**, 2107 (1991)
46. M.P.McGrath, K.C.Clemithshaw, F.S.Rowland, W.J.Hehre. *J. Phys. Chem.*, **94**, 6126 (1990)
47. T.J.Lee, C.McM. Rohlfling, J.E.Rice. *J. Chem. Phys.*, **97**, 6593 (1992)
48. J.F.Stanton, R.J.Bartlett. *J. Chem. Phys.*, **98**, 9335 (1993)
49. T.Fängström, D.Edvardsson, M.Ericsson, S.Lunell, C.Enkvist. *Int. J. Quantum. Chem.*, **66**, 203 (1998)
50. Z.Slanina, F.Uhlík. *J. Phys. Chem.*, **95**, 5432 (1991)
51. M.Schmeisser, W.Fink. *Angew. Chem.*, **69**, 780 (1957)
52. H.S.P.Müller, H.Willner. *Inorg. Chem.*, **31**, 2527 (1992)
53. H.S.P.Müller, E.A.Cohen, D.Christen. *J. Chem. Phys.*, **110**, 11865 (1999)
54. H.S.P.Müller, E.A.Cohen. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 3049 (1997)
55. B.-M.Cheng, Y.-P.Lee. *J. Chem. Phys.*, **90**, 5930 (1989)
56. J.Jacobs, M.Kronberg, H.S.P.Müller, H.Willner. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 1106 (1994)
57. K.Johnsson, A.Engdahl, J.Kölm, J.Nieminen, B.Nelander. *J. Phys. Chem.*, **99**, 3902 (1995)
58. L.T.Molina, M.J.Molina. *J. Phys. Chem.*, **91**, 433 (1987)
59. G.D.Hayman, R.A.Cox. *Chem. Phys. Lett.*, **155**, 1 (1989)
60. J.B.Burkholder, J.J.Orlando, C.J.Howard. *J. Phys. Chem.*, **94**, 687 (1990)
61. F.Jensen, J.Oddershede. *J. Phys. Chem.*, **94**, 2235 (1990)
62. W.B.DeMore, E.Tschuikow-Roux. *J. Phys. Chem.*, **94**, 5856 (1990)
63. M.Birk, R.R.Friedl, E.A.Cohen, H.M.Pickett, S.P.Sander. *J. Chem. Phys.*, **91**, 6588 (1989)
64. M.P.McGrath, K.C.Clemithshaw, F.S.Rowland, W.J.Hehre. *Geophys. Res. Lett.*, **15**, 883 (1988)
65. D.Christen, H.-G.Mack, H.S.P.Müller. *J. Mol. Struct.*, **509**, 137 (1999)
66. J.S.Francisco. *J. Chem. Phys.*, **103**, 8921 (1995)
67. P.C.Gómez, L.F.Pacios. *J. Phys. Chem.*, **100**, 8731 (1996)
68. R.A.Cox, G.D.Hayman. *Nature (London)*, **332**, 796 (1988)
69. K.J.Huder, W.B.DeMore. *J. Phys. Chem.*, **99**, 3905 (1995)
70. A.J.Colussi, M.A.Grela. *J. Phys. Chem.*, **97**, 3775 (1993)
71. S.L.Nickolaissen, R.R.Friedl, S.P.Sander. *J. Phys. Chem.*, **98**, 155 (1994)
72. R.Atkinson, D.L.Baulch, R.A.Cox, R.F.Hampson, J.A.Kerr, M.J.Rossi, J.Troe. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **26**, 521 (1997)
73. M.Schwell, H.-W.Jochims, B.Wassermann, U.Rockland, R.Flesch, E.Rühl. *J. Phys. Chem.*, **100**, 10070 (1996)
74. M.J.Molina, A.J.Colussi, L.T.Molina, R.N.Schindler, T.-L.Tso. *Chem. Phys. Lett.*, **173**, 310 (1990)
75. T.A.Moore, M.Okumura, J.W.Seale, T.K.Minton. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 1691 (1999)
76. A.L.Kaledin, K.Morokuma. *J. Chem. Phys.*, **113**, 5750 (2000)
77. G.Porter, F.J.Wright. *Discuss. Faraday Soc.*, **14**, 23 (1953)
78. A.Rehr, M.Jansen. *Inorg. Chem.*, **31**, 4740 (1992)
79. H.S.P.Müller, H.Willner. *J. Phys. Chem.*, **97**, 10589 (1993)
80. J.L.Cole. *J. Phys. Chem.*, **84**, 1333 (1980)
81. P.Raghunathan, S.K.Sur. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 8014 (1984)
82. R.A.Barton, R.A.Cox, T.J.Wallington. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **80**, 2737 (1984)
83. F.J.Adrian, J.Bohandy, B.F.Kim. *J. Chem. Phys.*, **85**, 2692 (1986)
84. V.Vaida, S.Solomon, E.C.Richard, E.Rühl, A.Jefferson. *Nature (London)*, **342**, 405 (1989)
85. E.Rühl, A.Jefferson, V.Vaida. *J. Phys. Chem.*, **94**, 2990 (1990)
86. A.J.Colussi. *J. Phys. Chem.*, **94**, 8922 (1990)
87. E.Bishenden, J.Haddock, D.J.Donaldson. *J. Phys. Chem.*, **95**, 2113 (1991)
88. R.C.Dunn, E.C.Richard, V.Vaida, J.D.Simon. *J. Phys. Chem.*, **95**, 6060 (1991)
89. R.C.Dunn, J.D.Simon. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 4856 (1992)
90. H.F.Davis, Y.T.Lee. *J. Phys. Chem.*, **96**, 5681 (1992)
91. E.Bishenden, J.Haddock, D.J.Donaldson. *J. Phys. Chem.*, **96**, 6513 (1992)
92. E.Bishenden, D.J.Donaldson. *J. Chem. Phys.*, **99**, 3129 (1993)
93. T.Baumert, J.L.Herek, A.H.Zewail. *J. Chem. Phys.*, **99**, 4430 (1993)
94. R.C.Dunn, J.L.Anderson, C.S.Foote, J.D.Simon. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 5307 (1993)
95. K.Johnsson, A.Engdahl, B.Nelander. *J. Phys. Chem.*, **97**, 9603 (1993)
96. E.Bishenden, D.J.Donaldson. *J. Chem. Phys.*, **101**, 9565 (1994)
97. V.Vaida, J.D.Simon. *Science*, **268**, 1443 (1995)
98. R.C.Dunn, B.N.Flanders, J.D.Simon. *J. Phys. Chem.*, **99**, 7360 (1995)
99. J.R.Byberg. *J. Phys. Chem.*, **99**, 13392 (1995)
100. C.J.Pursell, J.Conyers, P.Alapat, R.Parveen. *J. Phys. Chem.*, **99**, 10433 (1995)
101. R.F.Delmdahl, S.Baumgärtel, K.-H.Gericke. *J. Chem. Phys.*, **104**, 2883 (1996)
102. J.D.Graham, J.T.Roberts, L.A.Brown, V.Vaida. *J. Phys. Chem.*, **100**, 3115 (1996)
103. L.A.Brown, V.Vaida, D.R.Hanson, J.D.Graham, J.T.Roberts. *J. Phys. Chem.*, **100**, 3121 (1996)
104. Y.J.Chang, J.D.Simon. *J. Phys. Chem.*, **100**, 6406 (1996)

105. J.D.Graham, J.T.Roberts, L.D.Anderson, V.H.Grassian. *J. Phys. Chem.*, **100**, 19551 (1996)
106. J.Thøgersen, P.U.Jepsen, C.L.Thomsen, J.Aa.Poulsen, J.R.Byberg, S.R.Keiding. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 3317 (1997)
107. J.Thøgersen, C.L.Thomsen, J.Aa.Poulsen, S.R.Keiding. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 4186 (1998)
108. R.F.Delmdahl, S.Ullrich, K.-H.Gericke. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 7680 (1998)
109. S.C.Hayes, M.P.Philpott, S.G.Mayer, P.J.Reid. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 5534 (1999)
110. C.L.Thomsen, M.P.Philpott, S.C.Hayes, P.J.Reid. *J. Chem. Phys.*, **112**, 505 (2000)
111. C.L.Thomsen, P.J.Reid, S.R.Keiding. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12795 (2000)
112. S.Baer, H.Hippler, R.Rahn, M.Siefke, N.Seitzinger, J.Troe. *J. Chem. Phys.*, **95**, 6463 (1991)
113. R.L.Mauldin III, J.B.Burkholder, A.R.Ravishankara. *J. Phys. Chem.*, **96**, 2582 (1992)
114. A.Arkell, I.Schwager. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5999 (1967)
115. J.M.Nicovich, K.D.Kreutter, C.J.Shackelford, P.H.Wine. *Chem. Phys. Lett.*, **179**, 367 (1991)
116. K.A.Peterson, H.-J.Werner. *J. Chem. Phys.*, **96**, 8948 (1992)
117. V.R.Morris, S.C.Bhatia, T.S.Dibble, J.S.Francisco. *J. Chem. Phys.*, **104**, 5345 (1996)
118. A.Beltrán, J.Andrés, S.Noury, B.Silvi. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 3078 (1999)
119. J.S.Francisco, S.P.Sander. *J. Chem. Phys.*, **99**, 2897 (1993)
120. J.A.Jafri, B.H.Lengsfeld, C.W.Bauschlicher, D.H.Phillips. *J. Chem. Phys.*, **83**, 1693 (1985)
121. M.Weissman, L.G.S.Shum, S.P.Henegham, S.W.Benson. *J. Phys. Chem.*, **89**, 2863 (1981)
122. Y.-P.Lee, C.J.Howard. *J. Chem. Phys.*, **77**, 756 (1982)
123. J.P.Burrows, T.J.Wallington, R.P.Wayne. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **80**, 957 (1984)
124. M.K.Dubey, M.P.McGrath, G.P.Smith, F.S.Rowland. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 3127 (1998)
125. T.J.Lee, A.P.Rendell. *J. Phys. Chem.*, **97**, 6999 (1993)
126. J.S.Francisco, S.P.Sander, T.J.Lee, A.P.Rendell. *J. Phys. Chem.*, **98**, 5644 (1994)
127. G.Gordon, R.G.Kieffer, D.H.Rosenblatt. *Prog. Inorg. Chem.*, **15**, 201 (1972)
128. P.S.Stevens, J.G.Anderson. *J. Phys. Chem.*, **96**, 1708 (1992)
129. T.Drews, W.Koch, K.Seppelt. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 4379 (1999)
130. K.Seppelt. *Acc. Chem. Res.*, **30**, 111 (1997)
131. T.R.Gilson, W.Levason, J.S.Ogden, M.D.Spicer, N.A.Young. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5469 (1992)
132. D.E.Tevault, N.Walker, R.R.Smardzewski, W.B.Fox. *J. Phys. Chem.*, **82**, 2733 (1978)
133. S.P.Sander, R.T.Watson. *J. Phys. Chem.*, **85**, 4000 (1981)
134. A.A.Turnipseed, J.W.Birks, J.G.Calvert. *J. Phys. Chem.*, **94**, 7477 (1990)
135. R.L.Mauldin III, A.Wahner, A.R.Ravishankara. *J. Phys. Chem.*, **97**, 7585 (1993)
136. D.M.Rowley, M.H.Harwood, R.A.Freshwater, R.L.Jones. *J. Phys. Chem.*, **100**, 3020 (1996)
137. M.K.Gilles, A.A.Turnipseed, J.B.Burkholder, A.R.Ravishankara, S.Solomon. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 5526 (1997)
138. M.H.Harwood, D.M.Rowley, R.A.Cox, R.L.Jones. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 1790 (1998)
139. S.Guha, J.S.Francisco. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 5347 (1997)
140. P.C.Gómez, L.F.Pacios. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 739 (1999)
141. D.Papayannis, A.M.Kosmas, V.S.Melissas. *Chem. Phys.*, **243**, 249 (1999)
142. D.E.Tevault, R.R.Smardzewski. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3955 (1978)
143. J.Kölm, A.Engdahl, O.Schrems, B.Nelander. *Chem. Phys.*, **214**, 313 (1997)
144. M.Alcamí, I.L.Cooper. *J. Chem. Phys.*, **108**, 9414 (1998)
145. L.F.Pacios, P.C.Gómez. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 1767 (1997)
146. Y.Xie, H.F.Schaefer III, Y.Wang, X.-Y.Fu, R.-Z.Liu. *Mol. Phys.*, **98**, 879 (2000)
147. J.A.Blake, R.J.Browne, G.Burns. *J. Chem. Phys.*, **53**, 3320 (1970)
148. G.Maier, A.Bothur. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621**, 743 (1995)
149. J.H.Butler. *Nature (London)*, **376**, 469 (1995)
150. Y.L.Yung, J.P.Pinto, R.T.Watson, S.P.Sander. *J. Atmos. Sci.*, **37**, 339 (1980)
151. O.V.Rattigan, R.A.Cox, R.L.Jones. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **91**, 4189 (1995)
152. P.O.Wennberg, R.C.Cohen, R.M.Stimpfle, J.P.Koplow, J.G.Anderson, R.J.Salawitch, D.W.Fahey, E.L.Woodbridge, E.R.Keim, R.S.Gao, C.R.Webster, R.D.May, D.W.Toohy, L.M.Avallone, M.H.Proffitt, M.Loewenstein, J.R.Podolske, K.K.Chan, S.C.Wofsy. *Science*, **266**, 398 (1994)
153. M.B.McElroy, R.J.Salawitch, S.C.Wofsy, J.A.Logan. *Nature (London)*, **321**, 759 (1986)
154. A.J.Hills, R.J.Cicerone, J.G.Calvert, J.W.Birks. *Nature (London)*, **328**, 405 (1987)
155. D.W.Toohy, J.G.Anderson. *J. Phys. Chem.*, **92**, 1705 (1988)
156. A.J.Hills, R.J.Cicerone, J.G.Calvert, J.W.Birks. *J. Phys. Chem.*, **92**, 1853 (1988)
157. S.P.Sander, R.R.Friedl, Y.L.Yung. *Science*, **245**, 1095 (1989)
158. R.R.Friedl, S.P.Sander. *J. Phys. Chem.*, **93**, 4756 (1989)
159. S.P.Sander, R.R.Friedl. *J. Phys. Chem.*, **93**, 4764 (1989)
160. G.Poulet, I.T.Lancar, G.Laverdet, G.LeBras. *J. Phys. Chem.*, **94**, 278 (1990)
161. A.A.Turnipseed, J.W.Birks, J.G.Calvert. *J. Phys. Chem.*, **95**, 4356 (1991)
162. D.J.Bogan, R.P.Thorn, F.L.Nesbitt, L.J.Stief. *J. Phys. Chem.*, **100**, 14383 (1996)
163. S.Guha, J.S.Francisco. *Phys. Chem. Lett.*, **319**, 650 (2000)
164. Y.Xie, M.R.McDonald, D.W.Margerum. *Inorg. Chem.*, **38**, 3938 (1999)
165. R.A.Cox, G.B.Coker. *J. Phys. Chem.*, **87**, 4478 (1983)
166. M.E.Jenkin, R.A.Cox. *J. Phys. Chem.*, **89**, 192 (1985)
167. S.P.Sander. *J. Phys. Chem.*, **90**, 2194 (1986)
168. R.E.Stickel, A.J.Hynes, J.D.Bradshaw, W.L.Chameides, D.D.Davis. *J. Phys. Chem.*, **92**, 1862 (1988)
169. B.Laszlo, M.J.Kurylo, R.E.Huie. *J. Phys. Chem.*, **99**, 11701 (1995)
170. M.H.Harwood, J.B.Burkholder, M.Hunter, R.W.Fox, A.R.Ravishankara. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 853 (1997)
171. A.Misra, P.Marshall. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 9056 (1998)
172. A.A.Turnipseed, M.K.Gilles, J.B.Burkholder, A.R.Ravishankara. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 5517 (1997)
173. Y.Bedjanian, G.Le Bras, G.Poulet. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 4088 (1997)

OXYGEN COMPOUNDS OF HALOGENS X₂O₂ (X IS A HALOGEN ATOM)

I.V.Nikitin

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(096)576-4009

The results of studies of the structures and properties of O₂F₂, Cl₂O₂, Br₂O₂ and I₂O₂ molecules and of OOF, ClOO and BrOO radicals carried out mainly in the last decade are considered.

Bibliography — 173 references.

Received 7th June 2001