

Кислородсодержащие кислоты галогенов HOHal

И.В.Никитин

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

Рассмотрены основные методы синтеза кислот HOF , HOCl , HOBr , HOI . Приведены результаты исследований строения и свойств этих кислот. Обсуждается возможное участие кислот HOHal в реакциях разрушения стратосферного озона.

Библиография — 207 ссылок.

Оглавление

I. Введение	662
II. Фторноватистая кислота	662
III. Хлорноватистая кислота	665
IV. Бромноватистая кислота	668
V. Иодноватистая кислота	669

I. Введение

В данном обзоре сделана попытка охарактеризовать относительно малоизвестные трехатомные соединения HOHal — кислородсодержащие кислоты галогенов. Существует несколько типов кислородсодержащих кислот галогенов, однако лишь трехатомные кислоты HOHal известны для всех галогенов, включая фтор. Последний представлен в этом семействе единственной кислородсодержащей кислотой — фторноватистой. Окончание «ватистая» в названиях кислот HOHal принято здесь как наиболее привычное в химической литературе на русском языке. Иногда эти соединения называют также гидроксидами галогенов.

Все кислоты HOHal неустойчивы и обладают высокой окислительной активностью. «Старшая по возрасту» — хлорноватистая кислота HOCl . Ее соли были известны уже в конце XVIII — начале XIX веков («жавелева вода», «лабар-ракова вода»). Соли хлорноватистой кислоты широко применяются как в промышленности, так и в быту: хлорную (белильную) известь, гипохлорит кальция, гипохлорит натрия используют как окислители, отбеливающие, дегазирующие и дезинфицирующие средства. Химия водных растворов хлорноватистой кислоты и ее солей была довольно хорошо изучена уже к середине прошлого века. После синтеза фторноватистой кислоты и, главным образом, в связи с развитием атмосферной химии кислотам с общей формулой HOHal стало уделяться большое внимание. Возможное участие галогенсодержащих малых молекул[†] в каталитических циклах разрушения стратосферного озона стимулировало изучение их спектроскопических характеристик,

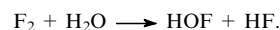
фотохимии и реакционной способности, в частности, в условиях, имитирующих условия стратосферы. Появились также работы, в которых описываются свойства фторноватистой и других кислородсодержащих кислот HOHal . Эти новые данные позволили существенно дополнить скудные сведения об этих кислотах, имеющиеся в курсах неорганической химии и справочной литературе.

II. Фторноватистая кислота

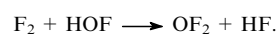
Фторноватистую кислоту долгое время считали «несуществующим» соединением,² хотя для ее синтеза не требуются какие-либо труднодоступные исходные вещества или необычная аппаратура.

Образование фторноватистой кислоты в виде комплекса с HF при фотолизе смеси H_2O и F_2 в низкотемпературной (14 и 20 K) азотной матрице было зафиксировано с помощью ИК-спектроскопии в 1968 г.,³ а первая работа по синтезу HOF появилась в 1971 г.⁴

Для получения HOF используют газообразный фтор и жидкую воду или лед, реакцию проводят при 223–233 K, однократно пропуская фтор через воду. Иногда реакцию фтора с водой проводят в циркуляционных условиях.



Несмотря на то что реакция протекает медленно и характеризуется низким выходом HOF , кислота может быть получена в количестве от нескольких десятков до нескольких сот миллиграммов.² Побочными продуктами реакции являются дифторид кислорода OF_2 и кислород. В работах^{5,6} высказано предположение, что дифторид кислорода образуется по реакции



Впоследствии это предположение получило подтверждение. С использованием меченых атомов (^{18}O и ^{18}F) было пока-

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

Дата поступления 2 октября 2003 г.

[†] В обзоре¹ рассмотрены четырехатомные соединения галогенов Hal_2O_2 , представляющие интерес для атмосферной химии.

зано, что молекула OF_2 содержит один атом фтора из фторноватистой кислоты и один — из молекулярного фтора.⁷ Взаимодействием фтора с D_2O получен дейтероаналог фторноватистой кислоты.

Интересно, что дифторид кислорода не является ангидридом фторноватистой кислоты (он не образует эту кислоту при растворении в воде), в отличие от дихлормоноксида, который при растворении в воде дает хлорноватистую кислоту.

Фотолиз смеси H_2O и F_2 в азотной матрице приводит к образованию NOF в виде комплекса с HF .³ При более детальном исследовании фотолиза смесей H_2O и F_2 в твердом аргоне при 12 К установлено образование комплексов $\text{HF} \cdots \text{NOF}$, $\text{FH} \cdots \text{FOH}$ и $\text{FH} \cdots \text{ONF}$, из которых первый наиболее устойчив.⁸

Фторноватистая кислота устойчива при температуре кипения жидкого азота, но при нагревании разлагается на HF и O_2 (иногда со взрывом). Период полураспада NOF при комнатной температуре составляет ~ 30 мин,² однако в пассивированной кювете для съемки ИК-спектра период полураспада увеличивается до ~ 3 ч.⁹ Кислота NOF плавится при 156 К и кипит при температуре немного ниже комнатной. Давление пара NOF при 194 К не превышает 1 Торр, а при 209 К — ~ 5 Торр (более точные измерения давления пара невозможны вследствие распада соединения).⁴

Молекула NOF представляет собой слегка асимметричный вытянутый волчок с вращательными постоянными $A_0 = 585628.93$, $B_0 = 26757.53$, $C_0 = 25514.10$ МГц (см.^{10,11}) и параметром $\kappa = 2[B - 1/2(A + C)]/(A - C) = -0.9955$. В дальнейшем величины вращательных постоянных неоднократно уточнялись (см. работы^{9,12,13}). В работе¹³ приводятся следующие значения вращательных постоянных для молекулы $\text{N}^{16}\text{O}^{17}\text{F}$ (см⁻¹): $A_e = 19.663796$, $B_e = 0.9003148$, $C_e = 0.8608167$.

Рентгеноструктурное исследование¹⁴ показало, что монокристалл NOF относится к ромбической сингонии: параметры ячейки $a = 4.075$, $b = 5.040$, $c = 5.939$ Å; пространственная группа $P2_12_12_1$. Монокристалл был выращен медленным охлаждением образца NOF до 113 К. В табл. 1 приведены значения длин связей и валентных углов в молекуле NOF , определенные методами РСА,¹⁴ МВ-спектроскопии^{10,11} и расчетным путем.¹⁵

Молекула NOF обладает большим дипольным моментом: $\mu_{\text{эксп}} = 2.23 \pm 0.10$ Д.¹⁶ Неэмпирическим расчетом получены значения 2.18 Д (см.¹⁷) и 2.032–2.182 Д (см.¹⁵).

В газовой фазе фторноватистая кислота не ассоциирована (по крайней мере, при давлении ниже 160 Торр),¹⁸ в то время как в конденсированной фазе молекулы NOF образуют ассоциаты. Первоначально предполагали, что молекулы NOF связываются друг с другом мостиками $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{F}$,^{18,19} однако позже это предположение было отвергнуто.²⁰ Учитывая, что атом кислорода в молекуле NOF в результате оттягивания электронной плотности от атома водорода несет больший отрицательный заряд, чем атом фтора, следовало ожидать образования мостиков $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$.

Таблица 1. Длины связей и валентные углы в молекуле NOF .

Метод	$r(\text{O}-\text{F})$, Å	$r(\text{O}-\text{H})$, Å	Угол NOF , град	Ссылки
РСА	1.442	0.78	101	14
МВ	1.442	0.964	97.2	10
	1.442	0.966	96.78	11
TZP CCSD ^a	1.4356	0.9664	97.72	15

^a Неэмпирический расчет (метод Triple-Zeta-Plus-Polarisation Coupled Cluster Method with Single and Double Excitations).

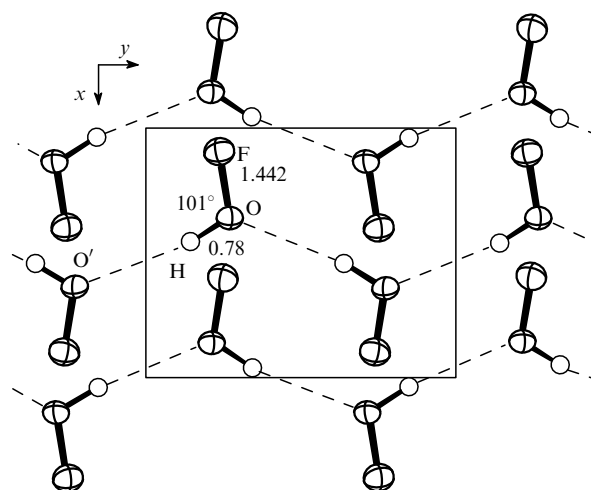


Рис. 1. Кристаллическая структура NOF .¹⁴

В работе²⁰ сообщается, что при самоассоциации фторноватистой кислоты через мостик $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ молекулы NOF образуют зигзагообразные цепочки или большие кольца $(\text{NOF})_n$.²⁰ Рентгеноструктурное исследование¹⁴ подтвердило присутствие почти линейных мостиков $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ ($\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ 163° , $r(\text{H} \cdots \text{O}) = 2.895$ Å) в монокристалле NOF (рис. 1).

При ИК-спектроскопическом исследовании фотохимических реакций фторноватистой кислоты в низкотемпературных матрицах обнаружено образование димеров $(\text{NOF})_2$ и, возможно, других олигомеров NOF .²¹ Авторы работы²¹ пришли к выводу, что молекулы NOF объединяются в димер $(\text{NOF})_2$ посредством мостика $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ (нециклический димер). Неэмпирический расчет²² показал, что мостик $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ в димере прочнее мостика $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{F}$. Согласно неэмпирическому расчету,²³ существуют две стабильные структуры $(\text{NOF})_2$, различающиеся ориентацией молекул NOF : линейная структура (группа симметрии C_1 , молекулы объединяются посредством мостиков $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ и $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{F}$) и циклическая структура (группа симметрии C_2 , молекулы образуют димер за счет двух мостиков $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{F}$). Более стабильной является линейная структура, хотя циклическая структура выше по энергии всего лишь на 0.35 ккал·моль⁻¹.

Колебательный спектр молекул NOF исследован в работах^{9,13,18,19,21,24,25} (табл. 2).

Газообразная фторноватистая кислота интенсивно поглощает излучение с длиной волны короче 300 нм, при этом не наблюдается появления явно выраженного максимума.²¹ Расчет²⁶ показал, что в спектре поглощения NOF присутствуют два максимума: один — в области ниже 200 нм, второй — в области выше 200 нм.

Спектры ЯМР ^1H и ^{19}F фторноватистой кислоты были зарегистрированы²⁷ вскоре после сообщения о синтезе этой кислоты. Химический сдвиг атома фтора составляет 403 м.д. (171 К) или 402 м.д. (193 К) по отношению к газообразному фтору при 298 К, сдвиг протона равен –16.0 м.д. (193 К) или –12.1 м.д. (293 К) по отношению к газообразному метану при 298 К. Отмечено, что в жидкой фазе NOF быстро обменивается протонами с HF , присутствующим в образце.

В масс-спектре NOF наблюдается пик молекулярного иона.⁴ При фотоионизации фторноватистой кислоты светом с длиной волны $\lambda = 77.5$ нм образуются ионы NOF^+ , OH^+ и O^+ с относительными интенсивностями 100, 37 и 44 соответственно.²⁸ Первый ионизационный потенциал молекулы NOF равен 12.71 ± 0.01 эВ,²⁸ эта величина практически совпадает с величиной адиабатического ионизационного потенциала 12.69 ± 0.03 эВ, найденной из фотоэлектронного спектра фторноватистой кислоты (резонансная лампа

Таблица 2. Частоты основных колебаний в молекуле HOF.

Метод	Условия получения спектра	ν , см ⁻¹			Ссылки
		ν_1 (O—H, валентное колебание)	ν_2 (деформационное колебание)	ν_3 (O—F, валентное колебание)	
ИК	Газовая фаза	3578.5	1354.8	889.0	24
	Низкотемпературная матрица	3537.1	1359.0	886.0	25
	То же	3572	1350	888	21
	Пленка HOF, 78 K	3370	1397	885	19
ИК-Фурье (высокого разрешения)	H ¹⁶ OF	3577.92580	1353.40466	889.07974	9, 13
KP	77 K	3359	—	884	18

HeI).²⁹ Расчет³⁰ методом GAUSSIAN-2 (G2)[‡] энергии адиабатической ионизации HOF дает величину 12.71 эВ.

Энтальпия образования фторноватистой кислоты, определенная в процессе фотоионизации HOF, равна -22.8 ± 1 (0 K) или -23.5 ± 1 ккал·моль⁻¹ (298 K).²⁸ В качестве более точной величины в работе³² приводится значение $\Delta H^\circ(\text{HOF}) = -19.9$ ккал·моль⁻¹ (0 K), которое впоследствии было уточнено другими авторами (см. работу³³). Согласно этим уточненным данным, энтальпия образования HOF составляет -19.5 ккал·моль⁻¹ (0 K).³³ Некоторые расчетные значения энтальпии образования HOF очень близки к экспериментальным (табл. 3).

В работе²⁸ найдена адиабатическая энергия диссоциации связи HO—F, равная 50.4 ккал·моль⁻¹, которая была затем пересчитана. После уточнения значение $D_0(\text{HO—F})$ составило 47.5 ккал·моль⁻¹ (см.³²). В табл. 3 приведены энергии диссоциации связей, полученные в разных работах. Расчетная величина энергии атомизации HOF составляет 149.7 ккал·моль⁻¹ (G2).³¹

Расчеты сродства к протону молекулы HOF, выполненные для двух процессов (протонирование по атому кислорода (1) и протонирование по атому фтора (2)),



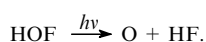
и



показали, что протонирование по атому кислорода предпочтительнее (табл. 4).^{30,36–39} Межатомное расстояние O—F в молекуле HOHN⁺ больше, чем в молекуле HOF, а в H₂OF⁺ оно короче.^{30,36} По расчету методом G2 протонирование HOF по атому кислорода на 18 ккал·моль⁻¹ более выгодно, чем протонирование по атому F.³⁴ (Протонирование других кислот HONaI по атому кислорода также более предпочтительно.³⁰)

Возможность использования фторноватистой кислоты в качестве исходного реагента в синтезе других соединений была исследована Аппельманом и соавт.^{2, 5, 6, 40–42} вскоре после ее синтеза. Фторноватистая кислота оказалась отличным донором атомов кислорода, однако ее широкому применению препятствует короткое время жизни при температурах, близких к комнатной.

Фотолиз HOF в низкотемпературных матрицах протекает, по-видимому, как согласованное элиминирование HF с образованием O(¹D) или O(³P).²¹



Если матрица не инертная, то атомы кислорода вступают в реакцию с молекулами матрицы или с допированным в нее

Таблица 3. Энтальпии образования (ккал·моль⁻¹) молекулы HOF и энергии диссоциации (ккал·моль⁻¹) связей в молекуле HOF.

Метод расчета	$\Delta H^\circ(\text{HOF})$ (T, K)	$D_0(\text{HO—F})$	$D_0(\text{H—OF})$	Ссылки
GAUSSIAN 1 (G1) ^a	−19.9 (0)	47.5	—	32
По уточненным данным	−19.5 (0)	47.3	97.0	33
G2	−21.1 (298)	48.1	—	30
Квантово-химические расчеты				
B3LYP	−20.43±1.92 (298.15)	45.91	95.00	34
B3PW91	−20.35±1.34 (298.15)	46.20	115.05	34
CCSD(T)		45.77	98.17	34

^a О расчете методом G1 см. в работе³⁵.

Таблица 4. Сродство к протону молекулы HOF (298 K).

Метод расчета	Сродство к протону, ккал·моль ⁻¹		Ссылки
	протонирование по атому O	протонирование по атому F	
G2	135.2	116.8	30
	133.8	115.9	37
DFT/PW91 ^a	141.5	122.6	39

^a Неэмпирический расчет методом теории функционала плотности с использованием функционала Пердюю—Ванга (PW91).

реагентом. Так, при фотолизе HOF в аргоновых матрицах, содержащих добавки PF₃, AsF₃ или H₂O, образуются OPF₃, OAsF₃ или H₂O₂.

Перспективы использования фторноватистой кислоты как окислителя рассмотрены в работах Розена и соавт.^{43–58} Так, было найдено, что при пропускании газообразного фтора, разбавленного азотом, через энергично перемешиваемую смесь ацетонитрила с дистиллированной водой (обычно 10:1 или 20:1 по объему) при 263 или 258 K образуется окисляющий раствор с концентрацией окисляющего реагента > 1 моль·л⁻¹. Вскоре было установлено, что активным компонентом является комплекс MeCN·HOF. Период полураспада данного комплекса превышает 10 ч при 273 K или 3–4 ч при комнатной температуре. Этот факт свидетельствует о стабилизации ацетонитрилом образующейся при

[‡] О расчете методом G2 см. в работе³¹.

взаимодействии фтора с водой фторноватистой кислоты, при этом HOFl не утрачивает своих свойств как окислитель.

Методами ЯМР ^{19}F и ИК-спектроскопии подтверждено, что HOFl и ацетонитрил образуют достаточно стабильный комплекс состава 1:1.⁵⁹ Рентгеноструктурное исследование⁶⁰ комплекса $\text{MeCN} \cdot \text{HOFl}$ при температуре 143 К показало, что молекулы HOFl и MeCN связываются с помощью линейного водородного мостика $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{N}$ длиной 2.81 Å (межатомное расстояние $\text{H} \cdots \text{N}$ — 1.71 Å).

Реакции с участием комплекса $\text{MeCN} \cdot \text{HOFl}$ протекают в мягких условиях при температуре от 273 К до комнатной и отличаются высокой скоростью (от нескольких секунд до нескольких минут). Выход продуктов во многих случаях достигает 90–100%. Соединения, полученные с использованием данного комплекса, часто не удается синтезировать другими методами.⁵⁴ Образующийся в качестве побочного продукта HF может быть легко нейтрализован гидроксидом кальция.⁵⁶

Комплекс $\text{MeCN} \cdot \text{HOFl}$ используется для быстрого и эффективного эпексидирования различных олефинов.^{43, 45, 47, 49} Циклооктен при взаимодействии с комплексом $\text{MeCN} \cdot \text{HOFl}$ при 273 К превращается в эпексидициклооктан менее чем за 1 мин, столь же быстро завершается эпексидирование *транс*-стильбена.⁴⁵ Эпексидирование фторсодержащего олефина $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}=\text{CH}_2$ протекает медленнее, а стерически затрудненный $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}=\text{CHC}_4\text{F}_9$ не вступает в реакцию.⁴⁷ Поскольку кислород окисанового цикла берется из молекулы HOFl , то, применив меченую воду для синтеза HOFl , можно получать эпексиды, меченные изотопами ^{17}O или ^{18}O . Этим способом можно вводить изотопы кислорода и в другие соединения.^{44–46, 48}

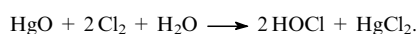
Антрацен и фенантрен под действием $\text{MeCN} \cdot \text{HOFl}$ превращаются в хиноны,⁵⁰ а пирен, 2-ацетил- и 9-ацетилфенантрен — в эпексиды.⁵⁷ Комплекс $\text{MeCN} \cdot \text{HOFl}$ используется для окисления ароматических⁴⁶ и алифатических⁴⁸ аминов до соответствующих нитросоединений, а эфиров аминокислот — до нитроэфиров.⁵¹ Окисление простых эфиров типа AlkOMe протекает с отщеплением метилового спирта, причем эфиры с $\text{Alk} = n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}$ окисляются до кислот (через альдегиды), а с $\text{Alk} = \text{sec-C}_n\text{H}_{2n+1}$ — до кетонов и лактонов.⁵⁴

Алифатические и ароматические сульфиды быстро окисляются $\text{MeCN} \cdot \text{HOFl}$ до сульфонов,⁵⁶ при этом реакция при 198 К протекает с промежуточным образованием сульфоксидов, которые могут быть выделены с хорошим выходом.⁵⁶ Тиофены в этих условиях превращаются в соответствующие *S*-диоксиды.⁵²

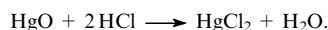
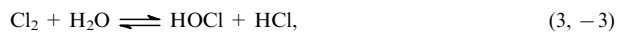
Таким образом, комплекс $\text{MeCN} \cdot \text{HOFl}$ является эффективным переносчиком кислорода. Реакции окисления с его участием протекают в мягких условиях и в ряде случаев с очень высокой скоростью. Важное достоинство комплекса как реагента состоит также в том, что он не требует выделения, очистки или иных операций при его применении.

III. Хлорноватистая кислота

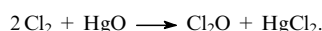
Традиционный лабораторный метод синтеза хлорноватистой кислоты основан на реакции хлора с водной суспензией желтого (красного) оксида ртути или с влажным порошком оксида ртути



Образующаяся при взаимодействии хлора с водой (о кинетике гидролиза хлора см. в работе⁶¹) соляная кислота реагирует с оксидом ртути, смещая равновесие реакции (3) вправо, в результате чего получается водный раствор хлорноватистой кислоты.



Реакция хлора с оксидом ртути в отсутствие воды известна как способ получения дихлормоноксида. Данная реакция приближенно описывается уравнением



Будучи ангидридом хлорноватистой кислоты, Cl_2O очень хорошо растворяется в воде, давая HOCl



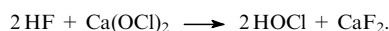
Равновесная смесь $\text{H}_2\text{O} - \text{Cl}_2\text{O} - \text{HOCl}$ при комнатной температуре устойчива в течение нескольких часов.^{62, 63} Вычисленное в ранней работе⁶² при изучении УФ-спектра HOCl значение константы равновесия реакции гидролиза Cl_2O в газовой фазе (4, –4) при комнатной температуре ($K = 0.25$) оказалось завышенным по сравнению со значениями, полученными в более поздних работах^{63–66}.

<i>T</i> , К	<i>K</i>	Метод	Ссылки
298	0.25	УФ	62
298	0.082	УФ	63
295 ± 3	0.068	ИК	64
298	0.092 ± 0.011	LPMS-DFS ^a	65
298	0.10 ± 0.01	УФ	66

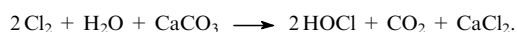
^a LPMS-DFS — масс-спектрометрия низкого давления (Low-Pressure Mass Spectrometry – Discharge Flow System).

Для синтеза хлорноватистой кислоты применяется также реакция водного раствора гипохлорита натрия с водными растворами гептагидрата сульфата магния или безводного MgSO_4 .^{67–70}

Авторы работы⁷¹ получали кислоту HOHl по реакции хлорида водорода с порошком гипохлорита кальция. При взаимодействии фторида водорода, разбавленного азотом, с порошком гипохлорита кальция также образуется хлорноватистая кислота.^{72, 73}

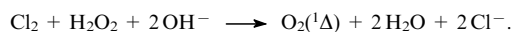


Газообразную HOCl получают, пропуская газообразный хлор, разбавленный гелием, через водную суспензию CaCO_3 (см.⁶⁵).



Образующуюся кислоту незамедлительно извлекают в газовую фазу, чтобы предотвратить ее распад на Cl_2O и H_2O . Вместо карбоната кальция можно использовать гидрокарбонат натрия, в этом случае реакция идет с большей скоростью.⁷⁴

При взаимодействии хлора с концентрированным раствором пероксида водорода в щелочной среде образуется возбужденный молекулярный кислород с выходом 100%.^{75–77}



Проводимые в последние два десятилетия исследования свойств кислот HOHl ориентированы главным образом на изучение их поведения в условиях земной атмосферы и на оценку их роли в процессе разрушения стратосферного озона.

Реакции образования и распада HOCl в стратосфере стали предметом исследования, начиная с 1980-х годов. Наибольшее число работ посвящено изучению радикал-радикальной реакции $\text{ClO}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet$ и гидролизу нитрата хлора, в результате которых может образоваться HClO .

В бимолекулярной реакции $\text{ClO}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet$ предположительно образуются следующие продукты:^{78, 79}

вращательными постоянными (для HO^{35}Cl) $A_e = 20.49760$, $B_e = 0.50735$, $C_e = 0.49509 \text{ см}^{-1}$ (см.¹³³). Методом CCSD(T) с базисом TZ2P найдена величина дипольного момента молекулы HOCl , равная 1.56 Д .⁹³

В табл. 6 приведены частоты основных колебаний, зарегистрированные в ИК-спектрах высокого разрешения хлорноватистой кислоты в газовой фазе.

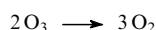
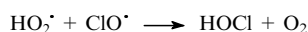
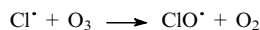
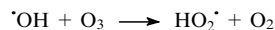
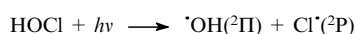
Таблица 6. Частоты колебаний в ИК-спектре молекулы HO^{35}Cl .

Частота	Значение, см^{-1}	Отнесение	Ссылки
ν_1	3609.48013	Валентное O—H	120
ν_2	1238.62460	Деформационное	125
ν_3	724.35807	Валентное Cl—O	125

Большое число работ (см., например,^{26, 62, 63, 66, 74, 137, 139–146}) посвящено изучению УФ-спектра поглощения и фотолиза газообразной HOCl . Спектр поглощения молекулы HOCl при комнатной температуре в области 200–380 нм имеет два максимума при 242 и 304 нм с сечениями поглощения $\sigma = (2.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-19}$ и $0.61 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$ соответственно.⁶⁶ Слабый пик обнаружен также при 380 нм ($\sigma = 4 \cdot 10^{-21} \text{ см}^2$), поглощение в длинноволновой области простирается до 480 нм ($\sigma = 5.52 \cdot 10^{-23} \text{ см}^2$).¹⁴⁶

При фотолизе HOCl образуются в основном радикалы $\cdot\text{OH}$ и $\cdot\text{Cl}$. Распад по другим направлениям ($\text{O} + \text{HCl}$ или $\text{H} + \cdot\text{OCl}$) весьма незначителен или отсутствует.^{140, 141, 144}

Фотодиссоциация HOCl ведет к разрушению стратосферного озона



Время жизни хлорноватистой кислоты в стратосфере в условиях фотолиза не превышает 30 мин.^{140, 146} Время жизни HOCl в средней стратосфере (в отсутствие фотолиза) составило бы $\sim 600 \text{ ч}$.⁶⁵

В масс-спектре HOCl , полученном обычным способом с ионизацией электронным ударом, наблюдаются пики молекулярных ионов при m/e 52 и 54 (изотопы ^{35}Cl и ^{37}Cl).⁷⁰ Из фотоэлектронного спектра (лампа HeI) хлорноватистой кислоты найдены величины энергий адиабатической и вертикальной ионизации, которые составили 11.12 ± 0.01 и $11.22 \pm 0.01 \text{ эВ}$ соответственно.¹⁴⁷ Фотоионизационное масс-спектрометрическое исследование¹⁴⁸ дало величину энергии адиабатической ионизации HOCl , равную $11.12 \pm 0.01 \text{ эВ}$. Это значение совпадает с полученным в работе¹⁴⁷. Используя данное значение, Торн и соавт.¹⁴⁸ вычислили энтальпию образования HOCl^+ ($\Delta H_{298}^\circ(\text{HOCl}^+) = 238.2 \pm 0.9 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$) и сродство к протону ClO ($P A_{298}(\text{ClO}) = 151.8 \pm 0.9 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$).

Найденные в работах разных лет значения энтальпии образования HOCl почти не отличаются друг от друга (в скобках приведены значения ΔH_0°).

$\Delta H_{298}(\text{HOCl})$, -17.9 -18.0 -18.0 -18.4 -19.0 (-16.7) (-17.2)
ккал $\cdot \text{моль}^{-1}$

Ссылки 64 63 65 149 67 150 32

Расчет¹⁵¹ методом QCISD(T)/6-311 + G(3df,3pd)//QCISD(T)/6-311G(2d,2p) дал величину $\Delta H_{298}^\circ(\text{HOCl}) =$

$-19.9 \pm 2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Позже с использованием других методов были получены величины -18.2 (298 К, метод G2)³⁰ и $-17.5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (MP4/6-311 + G(d,p)).¹³⁸

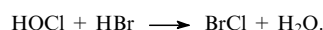
Точно измеренная энергия диссоциации связи $D_0(^{35}\text{Cl}-\text{OH})$ составляет $55.15 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ ($19290.3 \pm 0.6 \text{ см}^{-1}$).^{152, 153} Неэмпирическим расчетом по методу G2 получены величины $D_0(\text{HO}-\text{Cl}) = 55.2$ (см.³⁰) и $55.25 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.¹³⁸). Близкое к экспериментальному значение $55.24 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ получено также расчетом по методу теории функционала плотности в приближении B3LYP/6-31G(d).¹³⁸ Связь $\text{H}-\text{OCl}$ является более прочной, чем связь $\text{HO}-\text{Cl}$; ее энергия диссоциации $D_0(\text{H}-\text{OCl})$ составляет $93.8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (по оценке авторов работы³³) или $92.9 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (по данными авторов¹⁵⁴).

Расчеты показывают, что изомер HOCl стабильнее изомера HClO на $51.6 \pm 1.2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (0 К).¹⁵⁵ Молекула HOCl обладает малым сродством к электрону, равным 0.27 эВ ($6.23 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$).⁷⁰ Протонирование HOCl по атому кислорода ($\text{HOCl} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{OCl}^+$) энергетически более выгодно, чем протонирование по атому хлора ($\text{HOCl} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{HOClH}^+$). Вычисленное сродство к протону в первом случае составляет $153.4 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, во втором — $139 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (298 К, метод G2).³⁰ Расчет методом теории функционала плотности в приближении PW91 дает значения 157.7 (298 К) и $140.1 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (0 К) соответственно.³⁹ Расчеты авторов работы¹⁵⁶ также показали, что протонирование по атому кислорода энергетически более выгодно на $16.2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Методом B3LYP/6-311 + G(d,p) рассчитаны¹¹⁰ геометрические параметры иона H_2OCl^+ : $r(\text{O}-\text{Cl}) = 1.772 \text{ \AA}$,[†] $r(\text{O}-\text{H}) = 0.984 \text{ \AA}$, $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 123.9° , $\text{H}-\text{O}-\text{Cl}$ 111.0° . В работе¹⁵⁷ для длины связи $\text{O}-\text{Cl}$ приводится значение $1.78 \text{ \AA}$.

Реакция хлорноватистой кислоты с хлоридом водорода, протекающая на поверхности льда или в сульфатных аэрозолях, может стать источником активного хлора в стратосфере.^{68, 71–73, 94, 96, 108, 158}



Предполагается,⁷³ что сначала происходит протонирование HOCl , а затем ион H_2OCl^+ реагирует с Cl^- , давая Cl_2 и H_2O . Кроме того, HOCl может участвовать в образовании активного монохлорида брома по реакции



Однако эта реакция не существенна, так как содержание брома в атмосфере не превышает 2 ppt (1 ppt = 10^{-12}).⁶⁹

В табл. 7 приведены значения констант скоростей некоторых реакций с участием HOCl , вычисленные с использованием электрического разряда и масс-спектрометрии.

Таблица 7. Константы скорости некоторых реакций с участием HOCl (298 К).

Реакция	k , $\text{см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	Ссылки
$\text{HOCl} + \text{NO} \rightarrow \text{продукты}$	$1.0 \cdot 10^{-17}$ (см. ^а)	159
$\text{HOCl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{продукты}$	$4.0 \cdot 10^{-16}$ (см. ^а)	159
$\text{HOCl} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{ClO}$	$(1.7-9.5) \cdot 10^{-13}$	160
$\text{HOCl} + \text{H} \rightarrow \text{продукты}$	$(5.0 \pm 1.4) \cdot 10^{-12}$	160
$\text{HOCl} + \text{H} \rightarrow \text{продукты}$	$(3.5 \pm 0.7) \cdot 10^{-12}$	67
$\text{HOCl} + \text{H} \rightarrow \text{HCl} + \text{OH}$	$(6.7 \pm 2.1) \cdot 10^{-13}$ (см. ^а)	67
$\text{HOCl} + \text{Cl} \rightarrow \text{продукты}$	$(1.4 \pm 0.37) \cdot 10^{-12}$	67
$\text{HOCl} + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{OH}$	$(3.4 \pm 1.5) \cdot 10^{-13}$	67
$\text{HOCl} + \text{F} \rightarrow \text{продукты}$	$(4.9 \pm 0.6) \cdot 10^{-11}$	67
$\text{HOCl} + \text{F} \rightarrow \text{ClF} + \text{OH}$	$(1.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-11}$	67

^а Приведено верхнее значение.

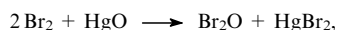
IV. Бромноватистая кислота

Первые упоминания о синтезе растворов бромноватистой кислоты относятся к 1860-м годам (цит. по ^{161,162}). Водные растворы NOBr получают, медленно добавляя жидкий бром к водному раствору нитрата серебра при комнатной температуре.^{161,162} После перегонки под вакуумом получают растворы с концентрацией NOBr ~ 0.2 моль · л⁻¹. Бромноватистая кислота образуется также при взаимодействии брома с водной суспензией желтого оксида ртути (о гидролизе брома см. в работе ¹⁶³). Реакцию осуществляют, пропуская водяной пар и бром через колонку с оксидом ртути, нанесенным на стеклянные бусы.^{164,165} Еще один способ получения бромноватистой кислоты заключается в длительном перемешивании брома в избытке воды с добавлением порошка Ag₂O.³³ По мнению авторов работы ³³ реакция лучше идет в присутствии Ag₂O, чем в присутствии оксида ртути. В работе ¹⁶⁶ для получения раствора NOBr использовали реакцию брома с 0.5 N раствором серной кислоты в присутствии сульфата серебра.

По аналогии с HOCl бромноватистую кислоту можно получить реакцией Br₂O с водой



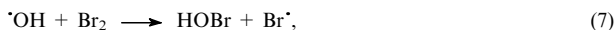
Однако в отличие от вполне устойчивого при комнатной температуре Cl₂O, диброммонооксид устойчив лишь при температуре ниже 233 К. Его получают по реакции



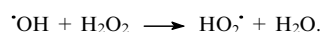
причем выход Br₂O не превышает 1–2%.^{167,168}

Константа равновесия реакции (6, –6) при 298 К равна 0.02 (по данным ¹⁶⁷) или 0.037 ± 0.004 (по данным ¹⁶⁸).

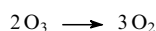
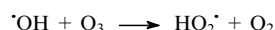
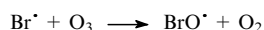
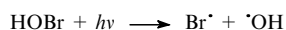
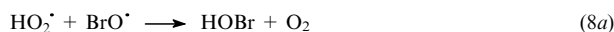
При спектроскопических исследованиях используют кислоту NOBr, полученную в результате быстрой экзотермической реакции радикалов ·OH с молекулярным бромом



Константа скорости реакции (7) при 298 К составляет $k_7 = (4.2 \pm 0.7) \cdot 10^{-11}$ см³ · молекула⁻¹ · с⁻¹ (см.¹⁶⁹). Реакция (7) в температурной области 262–303 К протекает без энергии активации или с очень малой энергией активации (~ 1 ккал · моль⁻¹).¹¹⁵ При исследовании УФ-спектра поглощения газообразной NOBr найдено,¹⁷⁰ что более 97% радикалов ·OH, генерируемых фотолизом H₂O₂, при комнатной температуре расходуется по реакции (7) и менее 3% — по реакции



Радикал-радикальную реакцию HO₂· + BrO· (реакция (8)), приводящую к образованию бромноватистой кислоты (так же, как реакцию HO₂· + ClO·), следует учитывать при моделировании процессов, происходящих в атмосфере и приводящих к разрушению стратосферного озона.



Реакция (8) идет преимущественно по направлению (a), вклад реакции (8b)

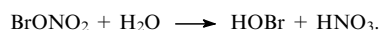


незначителен: отношение констант скоростей $k_{8b} : k_{8a}$ не превышает 0.015 (при 233–298 К, данные ¹⁷¹) или 0.004 (при

298 К, данные ¹⁷²). Энергия активации реакции (8) по разным данным составляет ~ –1 ккал · моль⁻¹, однако константы скорости, полученные при 298 К разными авторами, несколько различаются, находясь в пределах $(1.4–3.4) \cdot 10^{-11}$ см³ · молекула⁻¹ · с⁻¹ (см.¹⁷³).

$k_8 \cdot 10^{11}$, см ³ · молекула ⁻¹ · с ⁻¹	3.4 ± 1.0	3.3 ± 0.5	1.4 ± 0.3	2.0 ± 0.6	3.1 ± 0.8
Ссылки	174	171	175	173	172

Образование NOBr в тропосфере и нижней стратосфере может происходить в результате гетерогенной реакции гидролиза нитрата брома на частицах сульфатных аэрозолей и полярных стратосферных облаков^{176,177}



Гидролиз BrONO₂ в ночное время приводит к накоплению NOBr, но при солнечном освещении NOBr претерпевает быстрый фотолиз, вследствие которого время жизни NOBr составляет ~ 15 мин (в нижней стратосфере) и несколько секунд (в верхней стратосфере).¹⁷⁷ В качестве вторичного продукта гидролиза BrONO₂ на льду образуется Br₂O^{162,178}



Молекула NOBr представляет собой почти симметричный вытянутый волчок (параметр $\kappa = -0.99936$). Дипольный момент молекулы NOBr равен 1.384 Д.¹⁷⁹

Из чисто вращательного спектра NOBr получены следующие геометрические параметры:¹⁷⁹ $r(\text{O}–\text{Br}) = 1.834$ Å, $r(\text{O}–\text{H}) = 0.961$ Å, $\text{H}–\text{O}–\text{Br} = 102.3^\circ$. Вращательные постоянные (для NO⁷⁹Br) составляют $A = 613677.34$, $B = 10576.60290$, $C = 10383.05728$ МГц.

Частоты колебаний в ИК-спектре молекулы NOBr приведены в табл. 8.^{180,181}

Спектр поглощения газообразной NOBr в области 200–420 нм впервые был изучен в работе ¹⁶⁷. Обнаружены две бесструктурные полосы с максимумами около 280 нм (сечение $\sigma = (3.1 \pm 0.4) \cdot 10^{-19}$ см²) и около 350 нм ($\sigma = (6.1 \pm 1.0) \cdot 10^{-20}$ см²). Позже была найдена третья полоса около 440 нм ($\sigma \approx 9 \cdot 10^{-21}$ см²).¹⁶⁴ Неэмпирический расчет¹⁸² подтвердил возможность поглощения NOBr в видимой области с максимумом при 477 нм. Согласно данным ¹⁷⁰, спектр NOBr при 295 К имеет три широкие полосы с максимумами при 284, 351 и 457 нм и сечениями σ $(25.0 \pm 1.2) \cdot 10^{-20}$, $(12.4 \pm 0.6) \cdot 10^{-20}$ и $(2.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-20}$ см² соответственно. Поглощение NOBr в длинноволновой области должно оказывать существенное влияние на скорость фотолиза кислоты.¹⁸³ Фотолиз NOBr лазерным излучением (363 нм) дает атомы Br(²P_{3/2}) с квантовым выходом больше 0.95.¹⁶¹ Образование HBr в качестве продукта фотолиза не наблюдалось.

Энергия адиабатической ионизации NOBr составляет 10.62 ± 0.04 (по данным ¹⁸⁴), 10.638 ± 0.03 эВ (по данным фотоионизационной масс-спектрометрии³³) и 10.642 ± 0.005 эВ (по данным фотоэлектронной спектроскопии¹⁸⁵). Расчет методом G2 дает практически такое же значение энергии ионизации — 10.65 эВ.¹⁸⁶

В ранних работах для энтальпии образования NOBr приводилось значение -19 ± 2 ккал · моль⁻¹, которое оказалось существенно завышенным по сравнению со значениями,

Таблица 8. Частоты колебаний в ИК-спектре молекулы NOBr.

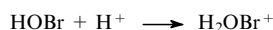
Частота	Значение, см ⁻¹	Отнесение	Ссылки
ν_1	3614.903	Валентное O–H	180
ν_2	1162.570	Деформационное	181
ν_3	620.18	Валентное O–Br	181

полученными позже. Так, в экспериментальной работе¹⁸⁴ для энтальпии образования NOBr приводится значение $\Delta H_{298}^\circ = -9 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, а в работе³³ — значения $\Delta H_0^\circ \geq -10.93 \pm 0.42$ и $\Delta H_{298}^\circ \geq -13.43 \pm 0.42 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Согласно спектроскопическим исследованиям $\Delta H_{298}^\circ = -11$ (см.¹⁶⁷) и $-14.3 \pm 0.9 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.¹⁸⁷). Расчет по методу G2 получены значения $\Delta H_{300}^\circ = -14.2 \pm 1.6$ (см.¹⁸⁸) и $\Delta H_{298}^\circ = -13.9 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.³⁰). Более поздний расчет¹³⁸ по методу теории функционала плотности в приближении B3LYP/6-311G(3df,3pd) дал значение $\Delta H_{298}^\circ = -14.8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. В работе¹⁵⁴ в качестве величины энтальпии образования NOBr рекомендовано использовать значения -11.9 ± 0.3 (0 K) и $-14.5 \pm 0.3 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (298 K).

Изомер NOBr стабильнее «гипервалентного» изомера HBrO (энтальпия перехода $\text{NOBr} \rightarrow \text{HBrO}$ составляет $56.3 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 0 K).¹⁸⁹

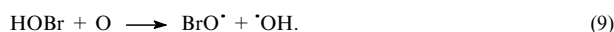
В работе³³ найдены энергии диссоциации связей в молекуле бромноватистой кислоты: $D_0(\text{HO}-\text{Br}) = 48.45 \pm 0.42 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $D_0(\text{H}-\text{OBr}) = 94.2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Расчет по методу G2 получены следующие значения: $D_0(\text{HO}-\text{Br}) = 48.8$ (см.³⁰) и $49.5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.¹⁵⁴), $D_0(\text{H}-\text{OBr}) = 95.5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.¹⁵⁴).

Сродство к протону NOBr при протонировании по атому кислорода



оценивается в 162.0 (298 K)³⁰ или в $161.5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (по данным¹⁹⁰).

Распад бромноватистой кислоты в атмосфере происходит как в результате ее фотолиза, так и при взаимодействии с атомарным кислородом в основном состоянии $\text{O}(^3\text{P})$ ¹⁹¹

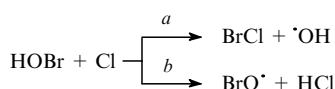


Эксперимент с использованием изотопов ^{18}O и масс-спектрометрического анализа продуктов показал, что с атомарным кислородом взаимодействует атом брома молекулы NOBr ($\text{NOBr} + ^{18}\text{O} \rightarrow \text{Br}^{18}\text{O}^\bullet + \text{}^\bullet\text{OH}$).¹⁶¹ При 298 K константа скорости реакции (9) составляет $(2.5 \pm 0.4) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, что почти в 200 раз превышает константу скорости аналогичной реакции с участием HOCl .¹⁹¹ В температурном интервале 233–423 K константа скорости может быть вычислена по уравнению¹⁹²

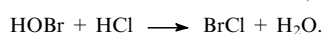
$$k_9 = (1.4 \pm 0.5) \cdot 10^{-10} \exp\left(-\frac{430 \pm 260}{T}\right) \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Еще быстрее протекают реакции NOBr с атомами $\text{F}(^2\text{P})$ и $\text{Cl}(^2\text{P})$. Константы скоростей этих реакций при 298 K равны $k(\text{F}) = (2.0 \pm 0.7) \cdot 10^{-10}$ и $k(\text{Cl}) = (1.1 \pm 0.7) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (см.¹⁹¹).

При титровании NOBr в газовой фазе атомами хлора было установлено, что из двух возможных направлений этой реакции реализуется лишь направление *a*.¹⁶¹



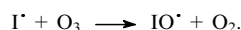
В атмосфере на поверхности льда (при $T < 228 \text{ K}$) могут также протекать гетерогенные реакции



В результате этих реакций образуются фотохимически активные формы Br_2 и BrCl .^{166, 193} При взаимодействии NOBr с поверхностью льда, полученного замораживанием водных растворов NaBr , при 233 или 248 K наблюдается образование Br_2 ; если лед содержит NaCl , то образуется BrCl . При совместном присутствии NaBr и NaCl при 233 K единственным газообразным продуктом становится BrCl , но с повышением температуры до 248 K образуются Br_2 и BrCl .¹⁹⁴

V. Иодноватистая кислота

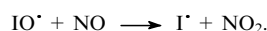
Главный источник иода в атмосфере — метилиодид, выделяемый водорослями и фитопланктоном, в меньших количествах присутствует также этилиодид.¹⁹⁵ В результате фотолиза иодидов образуется атомарный иод, реагирующий с озоном



Радикал $\text{IO}^\bullet$ может реагировать с радикалом $\text{HO}_2^\bullet$, давая иодноватистую кислоту



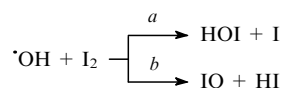
которая при фотолизе регенерирует атомы иода или вступает в реакцию с оксидом азота, также регенерируя атомарный иод¹⁹⁶



Иодноватистая кислота — доминирующее неорганическое соединение иода в тропосфере на высоте ниже 8 км, играющее важную роль в тропосферной химии, особенно в морских областях.¹⁹⁷ Однако нельзя исключить присутствие HOI в стратосфере и ее активное участие в каталитическом цикле разрушения озона.¹⁹⁸

Иодноватистую кислоту, в отличие от HOCl , HOBr и NOBr , образующихся при взаимодействии соответствующих галогенов с водой, трудно получить в заметных количествах реакцией иода с водой. Для спектроскопических исследований HOI обычно синтезируют *in situ*, используя для этого иные реакции.

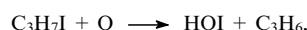
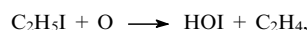
Авторы работы¹⁹⁹ предложили получать иодноватистую кислоту действием гидроксильных радикалов на иод (в качестве источника радикалов $^\bullet\text{OH}$ можно использовать HONO). Константа скорости реакции $^\bullet\text{OH} + \text{I}_2$ равна $(2.1 \pm 1.0) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (294 K).¹⁹⁹ Быструю реакцию



предложено использовать как возможный источник HOI и в работе²⁰⁰. Константа скорости этой реакции равна $1.6 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (298 K). Следует отметить, что роль канала (*b*) незначительна: $k_b:k_a < 0.01$.²⁰⁰

Иодноватистая кислота образуется при фотолизе (254 нм) газообразных смесей $\text{I}_2-\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{CH}_3\text{I}-\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{CH}_2\text{I}_2-\text{H}_2\text{O}_2$.¹⁹⁷ В ИК-спектрах всех этих систем наблюдаются полосы поглощения с центрами при 3620 и 1068 см^{-1} , отнесенные к валентному ($\text{O}-\text{H}$) и деформационному колебаниям молекулы HOI соответственно.¹⁹⁷ Фотолиз H_2O_2 с последующим взаимодействием радикалов $^\bullet\text{OH}$ с иодом применен для получения HOI и авторами работ^{201, 202}.

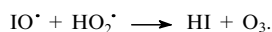
Для синтеза HOI применяются также реакции гидроксильных радикалов, генерируемых в СВЧ-разряде, с иодом или CF_3I , а также атомов $\text{O}(^3\text{P})$ с $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$.¹⁹⁸ При взаимодействии атомарного кислорода $\text{O}(^3\text{P})$ с алкилиодидами, имеющими два и более атома углерода, например,



образуется возбужденная HOI .²⁰³ Исследование механизма этих реакций с применением дейтерированных этилиодидов $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{I}$ и $\text{CD}_3\text{CH}_2\text{I}$ показало, что к образованию HOI ведет атака атома $\text{O}(^3\text{P})$ по атому иода с последующим отрывом атома водорода от метильной группы.²⁰⁴ Метилиодид, имеющий лишь один атом углерода, не дает иодноватистую кислоту по этой реакции.

Иодноватистую кислоту, подобно HOCl и NOBr , можно получать по радикал-радикальной реакции (10). В 1991 г.

появилась первая работа,²⁰⁵ посвященная исследованию кинетики этой реакции. В ней приводится следующее значение константы скорости реакции: $k_{10} = (6.4 \pm 0.7) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (при 298 К). В работе²⁰⁶ для k_{10} приводится значение $(1.03 \pm 0.13) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (298 К). Авторы отмечают отсутствие в продуктах реакции озона, что свидетельствует о незначительном вкладе в реакцию направления



В недавнем исследовании²⁰⁷ кинетики реакции (10) получена температурная зависимость константы скорости в интервале $T = 274\text{--}373 \text{ К}$

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

При 298 К значение k_{10} составляет $(9.7 \pm 2.9) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Обратная температурная зависимость ($T = 273\text{--}353 \text{ К}$) константы скорости реакции (10) была отмечена в работе¹⁹⁷

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

Авторы этой работы пришли к выводу, что радикалы $\text{IO}^\bullet$ и $\text{NO}_2^\bullet$ реагируют по единственному пути с образованием NOI и O_2 .

Отсутствие простого метода синтеза NOI и неустойчивость кислоты (ее время жизни в кювете для съемки ИК-спектра при комнатной температуре составляет всего лишь 1–2 мин¹⁹⁷) сильно затрудняют исследование строения и химических свойств этой кислоты.

По данным работы²⁰³, молекула NOI представляет собой симметричный вытянутый волчок с вращательными постоянными $A_0 = 20.935$, $B_0 = 0.27894$, $C_0 = 0.27507 \text{ см}^{-1}$ (параметр $\kappa = -0.9996$). Для колебательных частот NOI в работе²⁰³ приводятся значения $\nu_1 = 3625.84$, $\nu_2 = 1068$, $\nu_3 = 575 \text{ см}^{-1}$. Межъядерное расстояние $r(\text{O} - \text{I}) = 1.991 \text{ \AA}$, расстояние $r(\text{O} - \text{N})$ предполагается равным $0.9643 \text{ \AA}$ (по аналогии с такими же расстояниями в молекулах HOCl и NOBr), угол $\text{N} - \text{O} - \text{I}$ составляет 105.4° . По оценке авторов работы³³ геометрическая конфигурация молекулы NOI характеризуется параметрами $r(\text{O} - \text{N}) \approx 0.96 \text{ \AA}$, $r(\text{O} - \text{I}) \approx 1.959\text{--}1.995 \text{ \AA}$, $\text{N} - \text{O} - \text{I} 102.4^\circ$. Расчет по методу MCSCF (Multi-Configuration Self-Consistent Field)¹³⁷ дает значения $r(\text{O} - \text{N}) = 1.0078 \text{ \AA}$, $r(\text{O} - \text{I}) = 2.1044 \text{ \AA}$ и $\text{N} - \text{O} - \text{I} 103.73^\circ$.

В работах^{201, 202} изучен спектр поглощения газообразной NOI в области 278–494 нм при 298 К. В спектре наблюдаются две широкие полосы с максимумами поглощения при 340.4 и 406.4 нм (сечения σ составляют $(3.85 \pm 0.4) \cdot 10^{-19}$ и $(3.30 \pm 0.3) \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$ соответственно)²⁰¹ или при 338.4 и 404.8 нм ($\sigma = 3.99 \cdot 10^{-19}$ и $2.85 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$ (см.²⁰²)). По сравнению с HOCl и NOBr полосы поглощения газообразной NOI более интенсивны и смещены в длинноволновую область.²⁰² При использовании реакции $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ в качестве источника NOI авторы работы²⁰² получили свидетельство образования оксида I_2O , который может быть продуктом реакции $2\text{NOI} \rightarrow \text{I}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$.

При фотолизе NOI (355 нм, 295 К) образуются радикалы $\text{OH}^\bullet$ с квантовым выходом, близким к единице.²⁰¹ Время жизни NOI при солнечном освещении в тропосфере оценивается в несколько минут.^{201, 202}

Величина энергии адиабатической ионизации NOI , предсказанная в работе³³ на основании анализа тенденций в изменении свойств OHal и NOHal ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$), самая низкая среди NOHal и составляет 9.71–9.80 эВ. Экспериментальное значение энергии ионизации ($9.81 \pm 0.02 \text{ эВ}$)¹⁹⁸ оказалось близким к предсказанному в работе³³. Расчет методом G2 дает величину 9.89 эВ.³⁰

По оценке авторов ранней работы¹⁹⁹, величина энтальпии образования NOI находится в пределах от -18.4 до $-24.4 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (позже²⁰⁶ было принято среднее значение $-21.4 \pm 3.0 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$). Эта величина была пересмотрена в работе³³, авторы которой предсказали существенно иную величину энтальпии (от -8 до $-9 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$). Расчет³⁰ по методу G2 дает следующие значения энтальпии образования NOI : $\Delta H_0^\circ = -10.7$ и $\Delta H_{298}^\circ = -11.7 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. В работе¹⁵⁴ рекомендовано использовать значения $\Delta H_0^\circ = -13.2$ и $\Delta H_{298}^\circ = -14.3 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$.

В работе³³ вычислены энергии диссоциации связей $D_0(\text{HO} - \text{I}) = 43\text{--}44$ и $D_0(\text{H} - \text{OI}) = 94.5\text{--}95.2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Расчет³⁰ по методу G2 дает значение $D_0(\text{HO} - \text{I}) = 45.3 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Рекомендованные в работе¹⁵⁴ величины энергии диссоциации связей $D_0(\text{HO} - \text{I}) = 48.2$ и $D_0(\text{H} - \text{OI}) = 93.7 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ мало отличаются от приведенных выше.

* * *

Исследования свойств газообразных хлорноватистой, бромноватистой и иодноватистой кислот проводятся в основном с целью установления их роли в процессе разрушения стратосферного озона. Фторноватистая кислота, относящаяся к этой группе кислот галогенов, не играет сколько-нибудь заметной роли в атмосферных процессах, однако представляет интерес для препаративной химии.

Литература

- И.В.Никитин. *Успехи химии*, **71**, 99 (2002)
- E.H.Appelman. *Acc. Chem. Res.*, **6**, 113 (1973)
- P.N.Noble, G.C.Pimentel. *Spectrochim. Acta, Part A*, **24**, 797 (1968)
- M.H.Studier, E.H.Appelman. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2349 (1971)
- R.C.Thompson, E.H.Appelman, J.C.Sullivan. *Inorg. Chem.*, **16**, 2921 (1977)
- E.H.Appelman, R.C.Thompson. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4167 (1984)
- E.H.Appelman, A.W.Jache. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1754 (1987)
- T.C.McInnis, L.Andrews. *J. Phys. Chem.*, **96**, 2051 (1992)
- H.Bürger, G.Pawelke, A.Rahner, E.H.Appelman, I.M.Mills. *J. Mol. Spectrosc.*, **128**, 278 (1988)
- H.Kim, E.F.Pearson, E.H.Appelman. *J. Chem. Phys.*, **56**, 1 (1972)
- E.F.Pearson, H.Kim. *J. Chem. Phys.*, **57**, 4230 (1972)
- H.Bürger, G.Pawelke, S.Sommer, A.Rahner, E.H.Appelman, I.M.Mills. *J. Mol. Spectrosc.*, **136**, 197 (1989)
- H.Bürger, G.Pawelke, A.Rahner, E.H.Appelman, L.Halonen. *J. Mol. Spectrosc.*, **138**, 346 (1989)
- W.Poll, G.Pawelke, D.Mootz, E.H.Appelman. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27**, 392 (1988)
- W.Thiel, G.Scuseria, H.F.Schaefer III, W.D.Allen. *J. Chem. Phys.*, **89**, 4965 (1988)
- S.L.Rock, E.F.Pearson, E.H.Appelman, C.L.Norris, W.H.Flygare. *J. Chem. Phys.*, **59**, 3940 (1973)
- H.Kim, J.R.Sabin. *Chem. Phys. Lett.*, **20**, 215 (1973)
- H.Kim, E.H.Appelman. *J. Chem. Phys.*, **76**, 1664 (1982)
- E.H.Appelman, W.W.Wilson. *Spectrochim. Acta, Part A*, **37**, 385 (1981)
- K.O.Christe. *J. Fluor. Chem.*, **35**, 621 (1987)
- E.H.Appelman, A.J.Downs, C.J.Gardner. *J. Phys. Chem.*, **93**, 598 (1989)
- N.J.S.Peters. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 7001 (1998)
- S.Berski, J.Lundell, Z.Latajka, J.Leszczynski. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 10768 (1998)
- E.H.Appelman, H.Kim. *J. Chem. Phys.*, **57**, 3272 (1972)
- J.A.Goleb, H.H.Claassen, M.H.Studier, E.H.Appelman. *Spectrochim. Acta, Part A*, **28**, 65 (1972)
- S.Nambu, K.Nakata, S.Iwata. *Chem. Phys.*, **135**, 75 (1989)
- J.C.Hindman, A.Svirnickas, E.H.Appelman. *J. Chem. Phys.*, **57**, 4542 (1972)
- J.Berkowitz, E.H.Appelman, W.A.Chupka. *J. Chem. Phys.*, **58**, 1950 (1973)

29. J.Berkowitz, J.L.Deher, E.H.Appelman. *Chem. Phys. Lett.*, **19**, 334 (1973)
30. M.N.Glukhovtsev, A.Pross, L.Radom. *J. Phys. Chem.*, **100**, 3498 (1996)
31. L.A.Curtiss, K.Raghavachari, G.W.Trucks, J.A.Pople. *J. Chem. Phys.*, **94**, 7221 (1991)
32. J.A.Pople, L.A.Curtiss. *J. Chem. Phys.*, **90**, 2833 (1989)
33. B.Ruscic, J.Berkowitz. *J. Chem. Phys.*, **101**, 7795 (1994)
34. O.N.Ventura, M.Kieninger, R.E.Cachau. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 147 (1999)
35. J.A.Pople, M.Head-Gordon, D.J.Fox, K.Raghavachari, L.A.Curtiss. *J. Chem. Phys.*, **90**, 5622 (1989)
36. M.Alcamí, O.Mó, M.Yañez, J.-L.M.Abboud, J.Elguero. *Chem. Phys. Lett.*, **172**, 471 (1990)
37. A.Luna, M.Manuel, O.Mó, M.Yañez. *J. Phys. Chem.*, **98**, 6980 (1994)
38. P.Burk, I.A.Koppel, A.Rummel, A.Trummal. *J. Phys. Chem.*, **99**, 1432 (1995)
39. T.K.Ghanty, S.K.Ghosh. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 5022 (1997)
40. R.Bonnett, R.J.Ridge, E.H.Appelman. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 310 (1978)
41. E.H.Appelman, R.C.Thompson, A.G.Engelkeimer. *Inorg. Chem.*, **18**, 909 (1979)
42. K.G.Migliorese, E.H.Appelman, M.N.Tsangaris. *J. Org. Chem.*, **44**, 1711 (1979)
43. S.Rozen, M.Brand. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **25**, 554 (1986)
44. S.Rozen, M.Brand, M.Kol. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8325 (1989)
45. S.Rozen, M.Kol. *J. Org. Chem.*, **55**, 5155 (1990)
46. M.Kol, S.Rozen. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 567 (1991)
47. M.H.Hung, B.E.Smart, A.E.Feiring, S.Rozen. *J. Org. Chem.*, **56**, 3187 (1991)
48. S.Rozen, M.Kol. *J. Org. Chem.*, **57**, 7342 (1992)
49. M.-H.Hung, S.Rozen, A.E.Feiring, P.R.Resnick. *J. Org. Chem.*, **58**, 972 (1993)
50. M.Kol, S.Rozen. *J. Org. Chem.*, **58**, 1593 (1993)
51. S.Rozen, A.Bar-Haim, E.Mishani. *J. Org. Chem.*, **59**, 1208 (1994)
52. S.Rozen, Y.Bareket. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1959 (1994)
53. R.Beckerbauer, B.E.Smart, Y.Bareket, S.Rozen. *J. Org. Chem.*, **60**, 6186 (1995)
54. S.Rozen, S.Dayan, Y.Bareket. *J. Org. Chem.*, **60**, 8267 (1995)
55. S.Rozen. *Chem. Rev.*, **96**, 1717 (1996)
56. S.Rozen, Y.Bareket. *J. Org. Chem.*, **62**, 1457 (1997)
57. S.Rozen, Y.Bareket, J.Blum. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 2333 (1997)
58. S.Dayan, Y.Bareket, S.Rozen. *Tetrahedron*, **55**, 3657 (1999)
59. E.H.Appelman, O.Dunkelberg, M.Kol. *J. Fluorine Chem.*, **56**, 199 (1992)
60. O.Dunkelberg, A.Haas, M.F.Klapdor, D.Mootz, W.Pool, E.H.Appelman. *Chem. Ber.*, **127**, 1871 (1994)
61. T.X.Wang, D.W.Margerum. *Inorg. Chem.*, **33**, 1050 (1994)
62. L.T.Molina, M.J.Molina. *J. Phys. Chem.*, **82**, 2410 (1978)
63. H.-D.Knauth, H.Alberti, H.Clausen. *J. Phys. Chem.*, **83**, 1604 (1979)
64. H.Niki, P.D.Maker, C.M.Savage, L.R.Breitenbach. *Chem. Phys. Lett.*, **66**, 325 (1979)
65. C.A.Ennis, J.W.Birks. *J. Phys. Chem.*, **89**, 186 (1985)
66. J.B.Burkholder. *J. Geophys. Res. D*, **98**, 2963 (1993)
67. R.Vogt, R.N.Schindler. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **97**, 819 (1993)
68. L.T.Chu, M.-T.Leu, L.F.Keyser. *J. Phys. Chem.*, **97**, 12798 (1993)
69. L.Chu, L.T.Chu. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 691 (1999)
70. T.E.Caldwell, K.L.Foster, T.Benter, S.Langer, J.C.Hemminger, B.J.Finlayson-Pitts. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 8231 (1999)
71. D.R.Hanson, A.R.Ravishankara. *J. Phys. Chem.*, **96**, 2682 (1992)
72. D.R.Hanson, E.R.Lovejoy. *J. Phys. Chem.*, **100**, 6397 (1996)
73. D.J.Donaldson, A.R.Ravishankara, D.R.Hanson. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 4717 (1997)
74. E.A.Mishalanie, C.J.Rutkowski, R.S.Hutte, J.W.Birks. *J. Phys. Chem.*, **90**, 5578 (1986)
75. A.M.Held, D.J.Halko, J.K.Hurst. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5732 (1978)
76. D.M.Storch, C.J.Dymek, L.P.Davis. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1765 (1983)
77. И.М.Бытева, В.С.Черников. *Журн. физ. химии*, **63**, 1208 (1989)
78. D.Buttar, D.M.Hirst. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **90**, 1811 (1994)
79. M.Finkbeier, J.N.Crowley, O.Horie, R.Müller, G.K.Moortgat, P.J.Crutzen. *J. Phys. Chem.*, **99**, 16264 (1995)
80. N.Kaltsoyannis, D.M.Rowley. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 419 (2002)
81. G.P.Knight, T.Beiderhase, F.Helleis, G.K.Moortgat, J.N.Crowley. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 1674 (2000)
82. R.M.Stimpfle, R.A.Perry, C.J.Howard. *J. Chem. Phys.*, **71**, 5183 (1979)
83. J.P.Burrows, R.A.Cox. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **77**, 2465 (1981)
84. M.Mozurkewich. *J. Phys. Chem.*, **90**, 2216 (1986)
85. F.C.Cattell, R.A.Cox. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **82**, 1413 (1986)
86. D.W.Toohy, J.G.Anderson. *J. Phys. Chem.*, **93**, 1049 (1989)
87. S.Solomon, R.R.Garcia, F.S.Rowland, D.J.Wuebbles. *Nature (London)*, **321**, 755 (1986)
88. F.S.Rowland, H.Sato, H.Khwaja, S.M.Elliott. *J. Phys. Chem.*, **90**, 1985 (1986)
89. J.R.Sodeau, A.B.Horn, S.F.Banham, T.G.Koch. *J. Phys. Chem.*, **99**, 6258 (1995)
90. M.-T.Leu, S.B.Moore, L.F.Keyser. *J. Phys. Chem.*, **95**, 7763 (1991)
91. C.M.Nelson, M.Okumura. *J. Phys. Chem.*, **96**, 6112 (1992)
92. J.P.D.Abbatt, M.J.Molina. *J. Phys. Chem.*, **96**, 7674 (1992)
93. J.T.Lee, J.E.Rice. *J. Phys. Chem.*, **97**, 6637 (1993)
94. R.Zhang, J.T.Jayne, M.J.Molina. *J. Phys. Chem.*, **98**, 867 (1994)
95. J.M.Van Doren, A.A.Viggiano, R.A.Morris. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 6957 (1994)
96. R.Zhang, M.-T.Leu, L.F.Keyser. *J. Phys. Chem.*, **98**, 13563 (1994)
97. S.F.Banham, A.B.Horn, T.G.Koch, J.R.Sodeau. *Faraday Discuss.*, **100**, 321 (1995)
98. D.R.Hanson. *J. Phys. Chem.*, **99**, 13059 (1995)
99. T.Schindler, C.Berg, G.Niedner-Schattenburg, V.E.Bondybey. *J. Chem. Phys.*, **104**, 3998 (1996)
100. G.N.Robinson, D.R.Worsnop, J.T.Jayne, C.E.Kolb, P.Davidovits. *J. Geophys. Res. D*, **102**, 3583 (1997)
101. R.Opplinger, A.Allanic, M.J.Rossi. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 1903 (1997)
102. L.Ying, X.Zhao. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 6807 (1997)
103. A.Robinson Brown, D.J.Doren. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 6308 (1997)
104. S.B.Barone, M.A.Zondlo, M.A.Tolbert. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 8643 (1997)
105. B.S.Berland, M.A.Tolbert, S.M.George. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 9954 (1997)
106. T.G.Koch, S.F.Banham, J.R.Sodeau, A.B.Horn, M.R.S.McCoustra, M.A.Chesters. *J. Geophys. Res. D*, **102**, 1513 (1997)
107. R.Bianco, J.T.Hynes. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 309 (1998)
108. A.B.Horn, J.R.Sodeau, T.B.Roddiss, N.A.Williams. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 6107 (1998)
109. S.C.Xu, X.S.Zhao. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 2100 (1999)
110. J.P.McNamara, I.H.Hillier. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 7310 (1999)
111. R.Bianco, W.H.Thompson, A.Morita, J.T.Hynes. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 3132 (2001)
112. J.Harnett, S.Haq, A.Hodson. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 9226 (2002)
113. K.Johnsson, A.Engdahl, P.Ouis, B.Nelander. *J. Phys. Chem.*, **96**, 5778 (1992)
114. L.M.Loewenstein, J.G.Anderson. *J. Phys. Chem.*, **88**, 6277 (1984)
115. R.B.Boodaghians, I.W.Hall, R.P.Wayne. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **83**, 529 (1987)
116. P.S.Stevens, J.G.Anderson. *J. Phys. Chem.*, **96**, 1708 (1992)
117. Z.-F.Xu, R.Zhu, M.C.Lin. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 1040 (2003)
118. D.C.Lindsey, D.G.Lister, D.J.Millen. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 950 (1969)
119. A.M.Mirri, F.Scappini, G.Cazzoli. *J. Mol. Spectrosc.*, **38**, 218 (1971)
120. J.S.Wells, R.L.Sams, W.J.Lafferty. *J. Mol. Spectrosc.*, **77**, 349 (1979)
121. R.L.Sams, W.B.Olson. *J. Mol. Spectrosc.*, **84**, 113 (1980)
122. H.E.G.Singbeil, W.D.Anderson, R.W.Davis, M.C.L.Gerry, E.A.Cohen, H.M.Pickett, F.J.Lovas, R.D.Suenram. *J. Mol. Spectrosc.*, **103**, 466 (1984)
123. C.M.Deeley, I.M.Mills. *J. Mol. Spectrosc.*, **114**, 368 (1985)
124. W.D.Anderson, M.C.L.Gerry, R.W.Davis. *J. Mol. Spectrosc.*, **115**, 117 (1986)
125. W.J.Lafferty, W.B.Olson. *J. Mol. Spectrosc.*, **120**, 359 (1986)
126. C.M.Deeley. *J. Mol. Spectrosc.*, **122**, 481 (1987)
127. L.Halonen, T.-K.Ha. *J. Chem. Phys.*, **88**, 3775 (1988)
128. M.Carloti, G.Di Lonardo, L.Fusina, A.Trombetti, B.Carli. *J. Mol. Spectrosc.*, **141**, 29 (1990)
129. M.-L.Junttila, W.J.Lafferty, J.B.Burkholder. *J. Mol. Spectrosc.*, **164**, 583 (1994)

130. C.Azzolini, F.Cavazza, G.Grovetti, G.Di Lonardo, R.Frulla, R.Escribano, L.Fusina. *J. Mol. Spectrosc.*, **168**, 494 (1994)
131. M.Bellini, P.De Natale, L.Fusina, G.Modugno. *J. Mol. Spectrosc.*, **172**, 559 (1995)
132. T.S.Dibble, J.S.Francisco. *J. Phys. Chem.*, **99**, 1919 (1995)
133. R.M.Escribano, G.Di Lonardo, L.Fusina. *Chem. Phys. Lett.*, **259**, 614 (1996)
134. B.Abel, H.H.Hamann, A.A.Kachanov, J.Troe. *J. Chem. Phys.*, **104**, 3189 (1996)
135. J.Koput, K.A.Peterson. *Chem. Phys. Lett.*, **283**, 139 (1998)
136. S.Skovov, K.A.Peterson, J.M.Bowman. *J. Chem. Phys.*, **109**, 2662 (1998)
137. B.F.Minaev. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 7294 (1999)
138. B.S.Jursic. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **467**, 173 (1999)
139. M.J.Molina, T.Ishiwata, L.T.Molina. *J. Phys. Chem.*, **84**, 821 (1980)
140. P.J.D.Butler, L.F.Phillips. *J. Phys. Chem.*, **84**, 183 (1983)
141. A.J.Bell, P.R.Pardon, C.G.Hickman, J.G.Frey. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **86**, 3831 (1990)
142. S.Nambu, S.Iwata. *J. Phys. Chem.*, **96**, 2103 (1992)
143. H.Guo. *J. Phys. Chem.*, **97**, 2602 (1993)
144. C.G.Hickman, N.Shaw, M.J.Crawford, A.J.Bell, J.G.Frey. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **89**, 1623 (1993)
145. A.R.Offier, G.G.Balint-Kurti. *J. Chem. Phys.*, **101**, 10416 (1994)
146. R.J.Barnes, A.Sinha, H.A.Michelsen. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 8855 (1998)
147. D.Colbourne, D.C.Frost, C.A.McDowell, N.P.C.Westwood. *J. Chem. Phys.*, **68**, 3574 (1978)
148. R.P.Thorn Jr., L.J.Stief, S.-C.Kuo, R.B.Klemm. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 812 (1999)
149. R.P.Thorn Jr., L.J.Stief, S.-C.Kuo, R.B.Klemm. *J. Phys. Chem.*, **100**, 14178 (1996)
150. R.J.Barnes, A.Sinha. *J. Chem. Phys.*, **107**, 3730 (1997)
151. J.S.Francisco, S.P.Sander. *J. Chem. Phys.*, **99**, 6219 (1993)
152. R.J.Barnes, G.Dutton, A.Sinha. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 8374 (1997)
153. M.R.Wedlock, R.Jost, T.R.Rizzo. *J. Chem. Phys.*, **107**, 10344 (1997)
154. P.Hassanzadeh, K.K.Irikura. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 1580 (1997)
155. T.J.Lee. *J. Phys. Chem.*, **98**, 3697 (1994)
156. J.S.Francisco, S.P.Sander. *J. Chem. Phys.*, **102**, 9615 (1995)
157. H.Egsgaard, L.Carlsen. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **113**, 233 (1992)
158. J.P.D.Abbatt, J.B.Nowak. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 2131 (1997)
159. J.-E.L.Cook, C.A.Ennis, T.J.Leck, J.W.Birks. *J. Chem. Phys.*, **74**, 545 (1981)
160. C.A.Ennis, J.W.Birks. *J. Phys. Chem.*, **92**, 1119 (1989)
161. T.Benter, C.Feldmann, U.Kirchner, M.Schmidt, S.Schmidt, R.N.Schindler. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **99**, 1144 (1995)
162. A.Allanic, P.Opplinger, M.J.Rossi. *J. Geophys. Res. D*, **102**, 23529 (1997)
163. R.C.Beckwith, T.X.Wang, D.W.Margerum. *Inorg. Chem.*, **35**, 995 (1996)
164. R.J.Barnes, M.Look, J.Coleman, A.Sinha. *J. Phys. Chem.*, **100**, 453 (1996)
165. J.P.D.Abbatt, G.C.G.Waschewsky. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 3719 (1998)
166. L.Chu, L.T.Chu. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 8640 (1999)
167. J.J.Orlando, J.B.Burkholder. *J. Phys. Chem.*, **99**, 1143 (1995)
168. O.V.Rattigan, D.J.Lary, R.L.Jones, R.A.Cox. *J. Geophys. Res. D*, **101**, 23021 (1996)
169. G.Poulet, G.Laverdet, G.Le Bras. *Chem. Phys. Lett.*, **94**, 129 (1983)
170. T.Ingham, D.Bauer, J.Landgraf, J.N.Crowley. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 3293 (1998)
171. M.Larichev, F.Maguin, G.Le Bras, G.Poulet. *J. Phys. Chem.*, **99**, 15911 (1995)
172. Y.Bedjanian, V.Riffault, G.Poulet. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 3167 (2001)
173. J.M.Cronkhite, R.E.Stickel, J.M.Nicovich, P.H.Wine. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 6651 (1998)
174. I.Bridier, B.Veyret, R.Lesclaux. *Chem. Phys. Lett.*, **201**, 563 (1993)
175. M.J.Elrod, R.F.Meads, J.B.Lipson, J.V.Seeley, M.J.Molina. *J. Phys. Chem.*, **100**, 5808 (1996)
176. D.J.Lary, M.P.Chipperfield, R.Toumi, T.Lenton. *J. Geophys. Res. D*, **101**, 1489 (1996)
177. D.J.Lary. *J. Geophys. Res. D*, **101**, 1505 (1996)
178. A.Aguzzi, M.J.Rossi. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 5891 (2002)
179. Y.Koga, H.Takeo, S.Kondo, M.Sugie, C.Matsumura, G.A.McRae, E.A.Cohen. *J. Mol. Spectrosc.*, **138**, 467 (1989)
180. E.A.Cohen, G.A.McRae, T.L.Tan, R.R.Fiedl, J.W.C.Johns, M.Noël. *J. Mol. Spectrosc.*, **173**, 55 (1995)
181. G.A.McRae, E.A.Cohen. *J. Mol. Spectrosc.*, **139**, 369 (1990)
182. J.S.Francisco, M.R.Hand, I.H.Williams. *J. Phys. Chem.*, **100**, 9250 (1996)
183. B.F.Minaev, H.Ågren. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **492**, 53 (1999)
184. P.S.Monks, L.J.Stief, M.Krauss, S.C.Kuo, R.B.Klemm. *J. Chem. Phys.*, **100**, 1902 (1994)
185. B.Ruscic, J.Berkowitz. *J. Chem. Phys.*, **101**, 9215 (1994)
186. L.A.Curtiss, M.P.McGrath, J.-P.Blaudeau, N.E.Davis, R.C.Binning Jr., L.Radom. *J. Chem. Phys.*, **103**, 6104 (1995)
187. M.Lock, R.J.Barnes, A.Sinha. *J. Phys. Chem.*, **100**, 7972 (1996)
188. M.P.McGrath, F.S.Rowland. *J. Phys. Chem.*, **98**, 4773 (1994)
189. T.J.Lee. *J. Phys. Chem.*, **99**, 15074 (1995)
190. T.J.Lee, J.S.Francisco. *Chem. Phys. Lett.*, **251**, 400 (1996)
191. P.S.Monks, F.L.Nesbitt, M.Scalon, L.J.Stief. *J. Phys. Chem.*, **97**, 11699 (1993)
192. F.L.Nesbitt, P.S.Monks, W.A.Payne, L.J.Stief. *Geophys. Res. Lett.*, **22**, 827 (1995)
193. J.P.D.Abbatt. *Geophys. Res. Lett.*, **21**, 665 (1994)
194. A.K.Huff, J.P.D.Abbatt. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 5279 (2002)
195. Y.Yokouchi, H.Mukai, H.Yamamoto, A.Otsuki, C.Saitoh, Y.Nojiri. *J. Geophys. Res. D*, **102**, 8805 (1997)
196. G.P.Knight, J.N.Crowley. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 393 (2001)
197. I.Barnes, K.H.Becker, J.Starcke. *Chem. Phys. Lett.*, **196**, 578 (1992)
198. P.S.Monks, L.J.Stief, D.C.Tardy, J.F.Liebman, Z.Zhang, S.-C.Kuo, R.B.Klemm. *J. Phys. Chem.*, **99**, 16566 (1995)
199. M.E.Jenkin, K.C.Clemmitshaw, R.A.Cox. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **80**, 1633 (1984)
200. L.M.Loewenstein, J.G.Anderson. *J. Phys. Chem.*, **89**, 5371 (1985)
201. D.Bauer, T.Ingham, S.A.Carl, G.K.Moortgat, J.N.Crowley. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 2857 (1998)
202. D.M.Rowley, J.C.Mössinger, R.A.Cox, R.L.Jones. *J. Atmos. Chem.*, **34**, 137 (1999)
203. J.J.Klaassen, J.Lindner, S.R.Leone. *J. Chem. Phys.*, **104**, 7403 (1996)
204. R.A.Loomis, J.J.Klaassen, J.Lindner, P.G.Christopher, S.R.Leone. *J. Chem. Phys.*, **106**, 3934 (1997)
205. M.E.Jenkin, R.A.Cox, G.D.Hayman. *Chem. Phys. Lett.*, **177**, 272 (1991)
206. F.Maguin, G.Laverdet, G.Le Bras, G.Poulet. *J. Phys. Chem.*, **96**, 1775 (1992)
207. J.M.Cronkhite, R.E.Stickel, J.M.Nicovich, P.H.Wine. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 3228 (1999)

OXYGEN-CONTAINING HALOGEN ACIDS HOHal

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 key methods for the synthesis of acids HOF, HOCl, HOBr and HOI are considered. The results of investigations of the structures and properties of these acids are described. The possible participation of HOHal in the destruction of stratospheric ozone is discussed.

Bibliography — 207 references.

Received 2nd October 2003