

УДК 544.421.081.7:544.421.032.76

РЕАКЦИИ АТОМОВ ФТОРА С БЕНЗОЛОМ, ФТОРБЕНЗОЛОМ И ХЛОРБЕНЗОЛОМ

© 2024 г. Е. С. Васильев^{1*}, И. И. Морозов¹, Н. Д. Волков¹, С. В. Савилов²,
О. С. Морозова¹, Н. И. Бутковская¹, П. С. Хомякова^{1,3}¹ Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия³ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 09.04.2024;

после доработки 16.04.2024;

принята в печать 22.04.2024

Бензол и его производные — чрезвычайно важные вещества, применяемые в современных химических технологиях. Однако выбросы этих веществ крайне негативно влияют на атмосферу и экологию. Бензол — вещество второго класса опасности, и его воздействие на организм человека чревато тяжелыми последствиями. В случае техногенных катастроф актуальной задачей является превращение бензола в менее токсичные вещества. В настоящей работе с использованием проточного реактора низкого давления установлены кинетические закономерности реакций атомарного фтора с бензолом, фторбензолом и хлорбензолом при температуре $T = 293$ К и давлении 0.8–1.3 Торр. Контроль концентраций реагентов и продуктов осуществлялся методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии. Для определения констант скорости реакций применялся метод конкурирующих реакций. В качестве конкурирующей была выбрана реакция атомов фтора с циклогексаном. В результате проведенного анализа с использованием данных эксперимента и литературных источников получены значения констант скорости исследуемых реакций.

Ключевые слова: атомарный фтор, бензол, фторбензол, хлорбензол, проточный реактор, масс-спектрометрия, константа скорости реакции.

DOI: 10.31857/S0207401X24100035

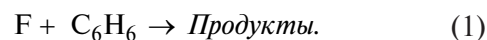
1. ВВЕДЕНИЕ

Бензол и его галоидопроизводные — одни из наиболее применяемых в промышленности и быту реактивов. Необходимость исследования атмосферных процессов с участием бензолов обусловлена не только их широким распространением, но и негативным влиянием на окружающую среду ввиду их повышенной токсичности.

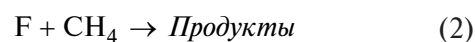
Реакции бензола с галогенами, как правило, протекают по механизму замещения. В основном это связано с высокой энергетической устойчивостью бензольного кольца. Однако реакции атомарного фтора с бензолами могут протекать с разрывом бензольного кольца и, как следствие, с образованием новых продуктов.

В современной литературе число публикаций, содержащих сведения о кинетических закономерностях и механизмах реакций атомов фтора с ароматическими молекулами, невелико [1–6]. В первую очередь эти реакции важны при исследовании непредельных углеводородов, в которых отрыв атома Н атомами F может использоваться как источник ненасыщенных радикалов. При этом необходимо также учитывать присоединение атомов фтора к двойной связи, приводящее к образованию фторированных углеводородов.

В работе [1] методом инфракрасной (ИК) люминесценции в эксперименте с проточной системой исследовалась реакция

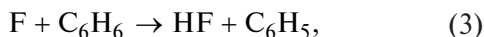


Константа скорости реакции (1) определялась относительно реакции



по спектру ИК-излучения молекулы HF(v). Следует отметить, что для реакции (1) величина пар-

циальной константы скорости канала реакции с отрывом атома водорода, т.е. канала

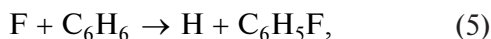


близка к константе скорости реакции (2) при комнатной температуре. Отношение констант составляет 0.97.

Авторы работы [2], используя проточный реактор низкого давления с масс-спектрометрической идентификацией продуктов, провели измерение константы скорости реакции (1) при комнатной температуре и низком давлении. В результате было получено следующее значение:

$$k_1 = (5.0 \pm 1.2) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (4)$$

Кроме того, были определены отношения парциальных констант скорости реакции (1) по каналу с отрывом (3) и каналу с замещением атома водорода:



и полной константы скорости реакции (1). Было установлено, что канал (5) является основным ($k_5/k_1 = 0.8$), а канал (3) — побочным ($k_3/k_1 = 0.08$). В итоге, оценивая значение k_5 по этим данным, можно получить, что

$$k_5 = (4.0 \pm 0.9) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (6)$$

В работе [7] было приведено рекомендуемое экспертами значение константы скорости реакции (2):

$$k_2 = 6.3 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (7)$$

Это позволило с привлечением данных работы [1] рассчитать значение константы скорости k_3 :

$$k_3 = 6.1 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}, \quad (8)$$

которое оказалось в противоречии с результатами исследования из работы [2], где значение скорости k_3 на порядок меньше. Возможно, значение k_1 существенно больше, чем установленное в [2], или же парциальный вклад канала с отрывом атома водорода (3) не является малым. Таким образом, имеющиеся в литературе значения k_1 существенно различаются. Заметим также, что авторами работы [2] непосредственно определялось не значение k_1 , а величина константы скорости реакции первого порядка в условиях реакции псевдопервого порядка:

$$k_{1,0} = k_1 \cdot [\text{F}]_0 \quad (9)$$

Определение абсолютной концентрации атомов фтора, которая входит в выражение (9), представляет собой сложную задачу. В работе [2] концентрацию атомов фтора определяли, подавая в реактор поток метана и измеряя убыль его концентрации. Можно предположить, что это послужило источником ошибки в определении концентрации атомов фтора из-за различия гетерогенной гибели атомов в системах $\text{F}/\text{C}_6\text{H}_6$ ($[\text{F}] \gg [\text{C}_6\text{H}_6]$) и F/CH_4 ($[\text{F}] \ll [\text{CH}_4]$). Авторы оценивали систематическую ошибку в определении концентрации атомов всего в 10–20%. Нельзя отрицать, что такая оценка достаточно спорна. Из сказанного выше следует, что проведение дополнительных исследований для определения величины k_1 является актуальной задачей.

Кроме реакции (1) в работе [2] была исследована реакция атомов фтора с толуолом:



Данные эксперимента и для реакции (10) косвенно подтверждают предположение о вероятно большей систематической погрешности при определении концентрации атомов F. В результате проведенного исследования для реакции (10) было получено следующее значение константы скорости:

$$k_{10} = (6.6 \pm 1.5) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (11)$$

Эта величина оказалась приблизительно в четыре раза меньше, чем

$$k_{10} = (27 \pm 3) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}, \quad (12)$$

полученная в эксперименте из работы [3], где газофазная реакция (10) изучалась методом импульсного радиолиза в сочетании с УФ-спектроскопией. В работе [3] в условиях псевдопервого порядка реакции ($[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3] \gg [\text{F}]$) было исследовано кинетическое поведение одного из продуктов реакции — бензильного радикала. Было определено соотношение между каналом реакции с образованием бензильного радикала и суммой всех каналов, в которую дополнительно входил еще и канал с образованием промежуточного комплекса. Это соотношение было установлено благодаря определению исходной концентрации атомов фтора при помощи титрования метаном. Максимальная концентрация бензильного радикала в реакции была определена по интенсивности поглощения на пиках при 253 и 305.3 нм с учетом известных сечений поглощения.

Кроме того, в работе [2] для реакции



была определена константа скорости

$$k_{13} = (7.5 \pm 1.0) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (14)$$

В пределах ошибки можно считать, что рост величин в ряду k_1 , k_{10} , k_{13} пропорционален количеству атомов водорода в реагирующей молекуле. Так, в пересчете на один атом Н константы скорости для реакций (1), (10) и (13) составляют:

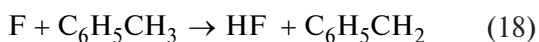
$$k_1^{\text{H}} = (8.3 \pm 2.0) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}, \quad (15)$$

$$k_{10}^{\text{H}} = (8.3 \pm 1.5) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}, \quad (16)$$

$$k_{13}^{\text{H}} = (7.5 \pm 1.0) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (17)$$

Механизм реакций (1), (10) и (13) включает в себя два ведущих канала: отрыв атома водорода с образованием HF и замещение атома водорода атомом фтора (см., например, реакции (3) и (5)). Доля вклада второго канала, которая определяется по выходу стабильных фторированных продуктов, была максимальной и составила 80% для реакции (1), уменьшилась до 50% для реакции (10) и оказалась менее 50% для реакции (13).

Для реакции (10) канал



не является основным, и его вклад составляет 20%. При этом константа скорости

$$k_{18} = (1.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (19)$$

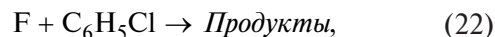
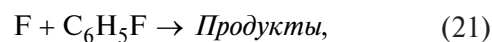
Это значение существенно меньше, чем значение

$$k_{18} = (9 \pm 2) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}, \quad (20)$$

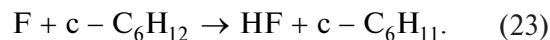
полученное в работе [3]. Вклад дополнительного реакционного канала (18) составляет $(33 \pm 3)\%$ от суммы всех каналов реакции (10). Таким образом, из обеих работ [2, 3] для реакции (10) с участием толуола канал (18) с отрывом атома Н не является доминирующим, но абсолютные величины констант скорости реакции по этому каналу различаются в 6.8 раза. Необходимо отметить, что в работах [2, 3] исследования проводились в различных экспериментальных условиях. Давление гелия в проточном реакторе [2] составляло 2 мбар, тогда как реакционная ячейка [3] была заполнена аргоном при давлении 990 мбар. В работе [3] утверждалось, что образование атомных аддуктов с ароматическими молекулами представляет собой

важный механизм реакции. Несмотря на то, что доказательств образования первичного аддукта представлено не было, авторы предполагали, что это можно объяснить стабилизацией горячего аддукта $(\text{F}-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)^*$ в столкновениях с молекулами газа реакционной ячейки при общем давлении 1 атм. А образование стабильных фторированных продуктов [2] в условиях низкого давления можно объяснить быстрым мономолекулярным распадом горячего аддукта.

Цель данной работы заключалась в определении константы скорости реакции (1), что позволило уточнить и дополнить известные литературные данные. Кроме того, впервые методом конкурирующих реакций определены константы скорости реакций атомов F с галогензамещенными аналогами бензола (фторбензолом и хлорбензолом), т.е. реакций



при комнатной температуре. В качестве конкурирующей реакции во всех случаях использовалась реакция атомов фтора с циклогексаном:



В ходе эксперимента были установлены значения отношений констант скорости k_1/k_{23} , k_{21}/k_{23} и k_{22}/k_{23} . Для определения константы скорости реакции (23) были проанализированы известные литературные данные, с помощью которых был проведен расчет величины константы скорости k_{23} , необходимой для определения значений k_1 , k_{21} и k_{22} .

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Экспериментальная установка

Экспериментальная аппаратура и методика кинетических измерений были подробно описаны в работах [4, 5, 8, 9]. Эксперименты выполнялись на установке, состоящей из проточного реактора и связанного с ним масс-спектрометра, забор пробы в который осуществлялся в виде молекулярного пучка. Цилиндрический реактор из пирекса имел длину 50 см и внутренний диаметр 2.3 см. По трубке реактора протекал поток газа-носителя гелия в смеси с малым количеством атомов и молекул фтора. Вдоль оси реактора распо-

лагалась цилиндрическая трубка-инжектор диаметром 1.7 см. По ней в реактор подавалась газовая смесь, в которую входили два вещества: бензол (фторбензол, хлорбензол) и циклогексан как реагент конкурирующей реакции. Реактор имел рубашку, по которой циркулировала жидкость из термостата. Температурой этой жидкости определялась температура в реакторе, которую можно поддерживать с точностью ± 2 К. Типичная скорость газового потока в реакторе составляла 1–5 м/с. Общее давление в реакторе поддерживалось на уровне 0.8–1.3 Торр.

Атомы F получали в высокочастотном разряде смеси F_2 и He (избыток He был более 99%). Разрядная кварцевая трубка помещалась на расстоянии 40 см от напускного отверстия масс-спектрометра. Внутри разрядной трубки находилась керамическая вставка из синтетического сапфира (Al_2O_3), которая служила для снижения образования атомов кислорода при реакции атомов фтора с материалом разрядной трубки. Бензол (фторбензол, хлорбензол) и циклогексан поступали в реактор из объемных стеклянных колб, в которых они хранились в виде смеси с гелием при давлении 0.5–0.9 бар, и после тонкой регулировки газовых потоков игольчатыми вентилями вещества смешивались уже при низком давлении в области входа трубки-инжектора в реактор. Регулировка и стабилизация потока газа-разбавителя осуществлялись с помощью расходомера Mass Flow Controller 1100 Series (Type 1160 B) производства компании FUJIKIN (Japan). Давление в реакторе измерялось мембранным манометром Baratron (Type 122A) производства компании MKS (Germany).

Отбор пробы из реакционной зоны в масс-спектрометр осуществлялся в форме модулированного молекулярного пучка. Система формирования молекулярного пучка состояла из сопла и сепаратора. Пучок модулировался в камере между сепаратором и входной диафрагмой ионного источника масс-спектрометра. Вакуумная откачка объемов системы между соплом и входной диафрагмой проводилась с помощью паромасляных диффузионных насосов. Ионизация осуществлялась электронным ударом с энергией электронов 70 эВ. В качестве фильтра масс использовался квадрупольный масс-спектрометр MC7303 (Россия). После разделения по массам ионы регистрировались с помощью вторичного электрон-

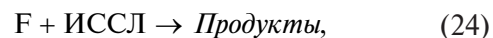
ного умножителя. Система регистрации включала в себя синхронный детектор (Princeton Applied Research, Model 124A) и IBM PC. Предел детектирования бензола (фторбензола, хлорбензола) и циклогексана составлял $\sim 10^{10}$ молекула $\cdot$ см $^{-3}$ при накоплении сигнала в течение 300 с.

2.2. Реактивы

В ходе эксперимента применялись следующие материалы: гелий чистотой 99.9999% (ООО “НИИ КМ”, марка 6.0), бензол чистотой 99.8% (АО “Экос-1”, ХЧ), циклогексан (АО Экос-1, ЧДА), фторбензол чистотой 99% (Acros Organics); хлорбензол (99%, Sigma-Aldrich); и молекулярный фтор чистотой (ОАО “КЧХК”, 5%-ная концентрация в He).

2.3. Методика кинетических измерений

Для измерения констант скорости была использована стандартная процедура метода конкурирующих реакций (МКР). Этот метод основан на том, что одна и та же активная частица (в нашем случае — атом F) может одновременно участвовать в нескольких реакциях с образованием различных продуктов. В результате применения МКР определяется отношение констант скорости $k_{\text{иссл}}/k_{\text{реф}}$ исследуемой и референсной (эталонной) реакций. Реагент исследуемой реакции, обозначенный как ИССЛ (в нашем случае — бензол, фторбензол или хлорбензол), и конкурирующее вещество, обозначенное как “РЕФ”, в различных концентрациях поступали в реактор, где совместно протекали две реакции:



Измеряя одновременно глубины превращений обоих веществ, можно определить отношение констант скорости $k_{\text{иссл}}/k_{\text{реф}}$ согласно уравнению:

$$\frac{k_{\text{иссл}}}{k_{\text{реф}}} = \ln \left(\frac{[\text{ИССЛ}]_0}{[\text{ИССЛ}]} \right) / \ln \left(\frac{[\text{РЕФ}]_0}{[\text{РЕФ}]} \right), \quad (26)$$

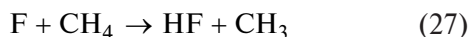
где $[\text{ИССЛ}]_0$, $[\text{РЕФ}]_0$ и $[\text{ИССЛ}]$, $[\text{РЕФ}]$ — концентрации вещества-реагента исследуемой и конкурирующей реакций до и после ввода в реакционную смесь атомарного фтора соответственно. Изменение концентраций бензола/фторбензола/хлорбензола и вещества конкурирующей реакции осуществлялось путем регулировки игольчатыми вентилями газовых потоков веществ из колб в реактор.

Отношения начальной и текущей концентраций $[\text{ИССЛ}]_0/[\text{ИССЛ}]$ и $[\text{РЕФ}]_0/[\text{РЕФ}]$ измерялись как отношения интенсивностей пиков масс-спектров соответствующих реагентов. Следует отметить, что МКР имеет преимущество по сравнению с методами измерения абсолютных констант скорости. Оно заключается в отсутствии необходимости проводить измерения абсолютной концентрации атомов, что само по себе является достаточно сложной задачей. Существенный недостаток метода состоит в том, что в рамках МКР определяется лишь отношение констант скорости двух реакций. При этом на ошибку эксперимента дополнительно накладывается ошибка, с которой определена известная константа скорости конкурирующей реакции. В данной работе была использована конкурирующая реакция, константа скорости которой максимально близка к k_1 . Это позволяет повысить точность определения константы скорости реакции (1).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Реакция атомарного фтора с бензолом

В наших предыдущих работах [4, 5] методом конкурирующих реакций была определена константа скорости реакции атомарного фтора с бензолом. Так, в работе [4] для конкурирующей реакции



было определено отношение констант скорости реакций (1) и (27):

$$k_1/k_{27} = 4.4 \pm 0.3. \quad (28)$$

С привлечением литературных данных была также рассчитана константа скорости реакции атомов фтора с бензолом при комнатной температуре:

$$k_1(293 \text{ K}) = (2.7 \pm 0.5) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (29)$$

В последующей работе [5] при исследовании реакции (1) были проведены дополнительные опыты с конкурирующими реакциями атомов фтора с циклогексаном, трихлоруксусной кислотой (ТХУК) и трифторуксусной кислотой (ТФУК). Были измерены зависимости глубин превращения бензола по отношению к глубинам превращения вещества-конкурента и определены отношения $k_1/k_{\text{реф}}$, которые составили следующий ряд:

$$k_1/k_{\text{реф}} = k_1/k_{23} = 0.99 \pm 0.04 (\text{РЕФ} = c - \text{C}_6\text{H}_{12}). \quad (30)$$

$$k_1/k_{\text{реф}} = 5.4 \pm 0.2 (\text{РЕФ} = \text{ТХУК}), \quad (31)$$

$$k_1/k_{\text{реф}} = 3.5 \pm 0.4 (\text{РЕФ} = \text{ТФУК}). \quad (32)$$

По результатам этих экспериментов и данных работы [4] было рассчитано среднее значение константы скорости реакции (1) при комнатной температуре:

$$k_1(293 \text{ K}) = (2.0 \pm 0.6) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (33)$$

Отметим, что в работе [5] для расчета k_1 было использовано значение

$$k_{23} = (1.3 \pm 0.4) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}, \quad (34)$$

установленное в работе [10] прямым измерением константы скорости реакции (23).

В настоящей работе для расчета k_1 использовано значение

$$k_{23} = (2.31 \pm 0.15) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}, \quad (35)$$

которое определено в результате анализа известных литературных данных экспериментов [1, 10, 11] с непрямыми измерениями k_{23} . Здесь и далее ошибка равна 2σ , если не оговаривается иное. Представляется, что такой подход более полно охватывает имеющиеся кинетические данные, которые находятся в хорошем согласии друг с другом. Процедура такого анализа описана ниже. Ранее было установлено, что глубины превращения бензола и циклогексана в реакциях близки (см. рис. 1а), и отношение констант скорости составляет величину, указанную в (30).

На основании (35) было рассчитано значение k_1 при комнатной температуре:

$$k_1 = (2.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (36)$$

Расчет этого значения проводился путем умножения k_{23} на полученное в эксперименте отношение констант, т.е.

$$k_1 = k_{23} \cdot (k_1/k_{23})_{\text{эксп}}. \quad (37)$$

Таким образом, величина k_1 , установленная в (36), находится внутри интервала представленных нами ранее в работах [4, 5] величин k_1 из (29) и (33). Отметим, что это значение существенно превышает величину k_1 из (4), которая была установ-

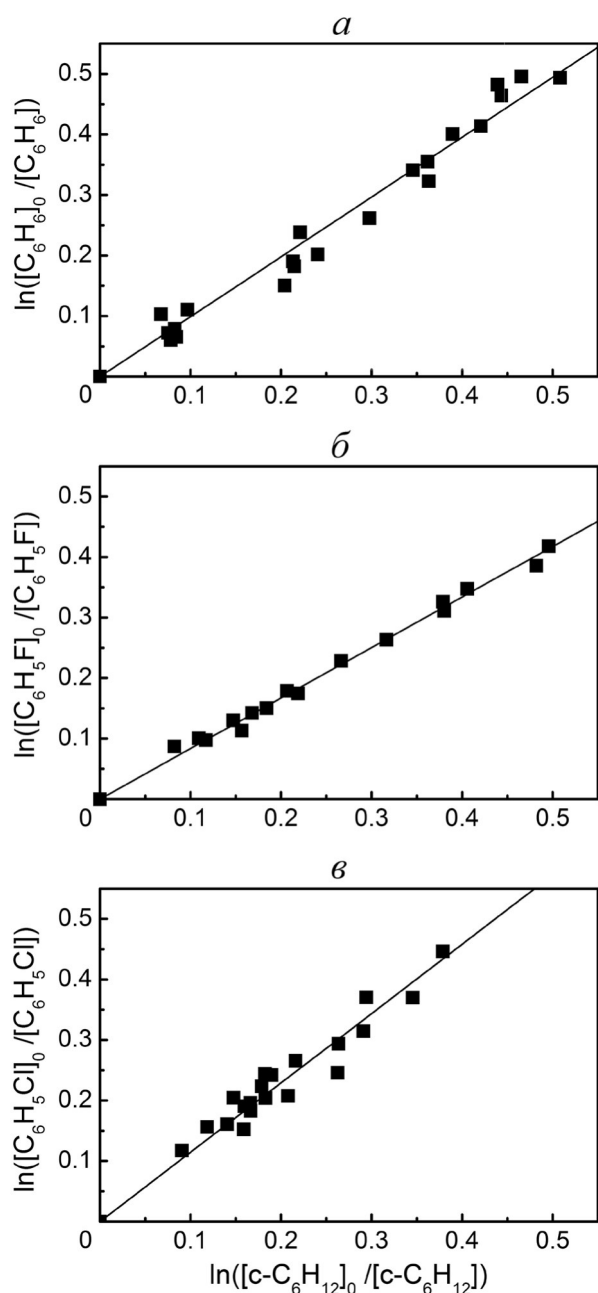


Рис. 1. Зависимости глубин превращения реагентов исследуемых реакций с атомарным фтором от глубины превращения циклогексана в реакции (23): *a* — для бензола в реакции (1); *б* — для фторбензола в реакции (21); *в* — для хлорбензола в реакции (22).

лена в эксперименте [2] с прямым измерением этой константы скорости.

3.2. Реакция атомарного фтора с фторбензолом

При исследовании реакции бензола с атомом фтора было определено, что константы скорости реакций (1) и (23) практически совпадают. Поэтому исследование кинетики газофазной реакции

(21) атомов фтора с фторбензолом при комнатной температуре проводилось в системе $F + C_6H_5F + c-C_6H_{12}$, т.е. реакция (23) выступала в роли конкурирующей. Это позволило провести эксперимент в благоприятных условиях, когда глубины превращений веществ C_6H_5F и $c-C_6H_{12}$, вероятно, близки, что происходит в том случае, когда при переходе от C_6H_6 к C_6H_5F влияние на реакционную способность атома F при взаимодействии с молекулой невелико.

Перед началом кинетического эксперимента было проведено измерение масс-спектра при ионизации фторбензола ($M = 96$ а.е.м.) электронным ударом. Энергия электронов составляла 70 эВ. Сравнение измеренного спектра со спектром, известным из базы данных NIST [12] (см. рис. 2), показало, что спектры в значительной степени подобны. Важно отметить два обстоятельства. Во-первых, в масс-спектре присутствует интенсивный молекулярный пик при $m/z = 96$, который является основным. Во-вторых, в спектре практически отсутствует осколочный молекулярный пик циклогексана $m/z = 84$. По крайней мере его высота по данным нашего эксперимента составляет менее 0.5% от высоты основного пика спектра. Заметим, что сам масс-спектр циклогексана имеет молекулярный пик при $m/z = 84$, который является достаточно интенсивным и составляет 80% от высоты основного пика. Такой характер спектров показывает, что независимый контроль за изменениями концентраций фторбензола и циклогексана можно осуществлять, измеряя в ходе реакции интенсивности пиков при $m/z = 96$ и 84 соответственно.

Как отмечалось выше, согласно литературным данным [2] основным каналом реакции (1) является замещение атома водорода атомом фтора (5). Соответственно, основным продуктом реакции (1) является фторбензол. По аналогии с реакцией (1) можно предположить, что главными первичными продуктами реакции (21) являются дифторбензолы. Эксперимент проводился в таких условиях, чтобы по возможности минимизировать количество продуктов реакции и глубины превращения реагентов. Важно отметить, что дифторбензолы имеют масс-спектры, не пересекающиеся с молекулярными пиками фторбензола ($m/z = 96$) и циклогексана ($m/z = 84$) соответственно (см. рис. 2).

На рис. 1б представлены результаты измерений глубины превращения фторбензола по отноше-

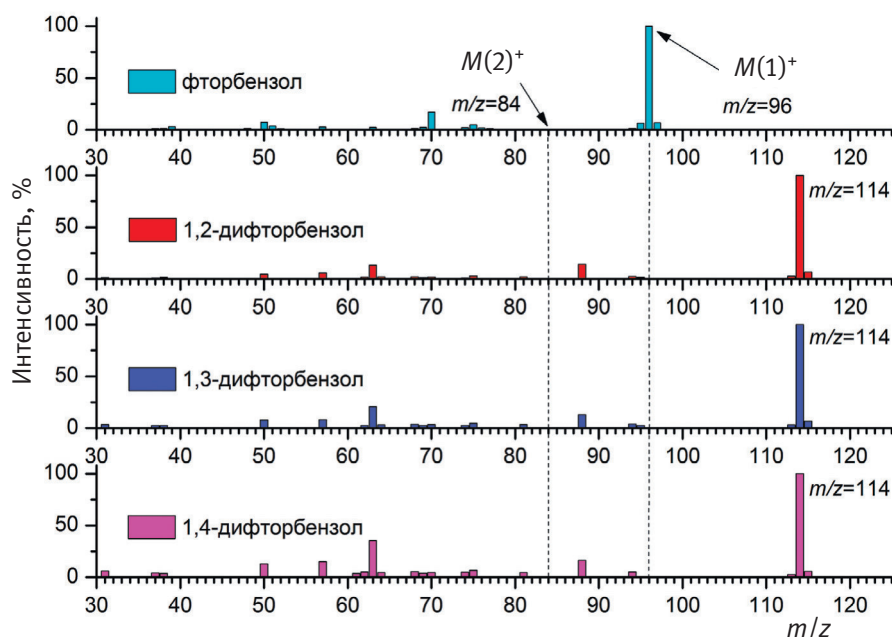


Рис. 2. Масс-спектры фторбензола и дифторбензолов по данным [12], полученные в результате ионизации электронным ударом при энергии электронов 70 эВ. Штриховыми линиями показаны места расположения молекулярных пиков фторбензола ($M(1)^+$, $m/z = 96$) и циклогексана ($M(2)^+$, $m/z = 84$).

нию к глубине превращения циклогексана. Данные получены при изменении в реакционной смеси концентраций как фторбензола, так и циклогексана. Отношение констант $k_{21}/k_{23} = (k_{21}/k_{23})_{\text{эксп}}$ определено согласно соотношению (26) по наклону прямой линии, полученной в результате линейного регрессионного анализа:

$$\left(\frac{k_{21}}{k_{23}}\right)_{\text{эксп}} = \ln\left(\frac{[C_6H_5F]_0}{[C_6H_5F]}\right) / \ln\left(\frac{[c-C_6H_{12}]_0}{[c-C_6H_{12}]}\right) = 0.84 \pm 0.02. \quad (38)$$

Здесь $[C_6H_5F]_0$, $[c-C_6H_{12}]_0$ и $[C_6H_5F]$, $[c-C_6H_{12}]$ — концентрации фторбензола и циклогексана до и после ввода в реакционную смесь атомарного фтора соответственно.

Было определено, что глубина превращения фторбензола на 16% меньше, чем для циклогексана. Пересчитывая величину (38) на один атом водорода в молекуле фторбензола, получим $k_{21,1H}/k_{23} = 0.17$. Из установленного ранее отношения констант скорости реакций (30) пересчет величины на один атом водорода в молекуле бензола дает: $k_{1,1H}/k_{23} = 0.17$. Из полученных данных можно сделать вывод, что константы скорости реакций атомов F с бензолом и фторбензолом пропорциональны количеству атомов водорода в этих молекулах.

В результате, на основе определенного в экспериментах отношения (38) и установленного в результате анализа значения (36) была рассчитана константа скорости реакции (21) при комнатной температуре:

$$k_{21} = k_{23} \cdot (k_{21}/k_{23})_{\text{эксп}} = (1.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (39)$$

3.3. Реакция атомарного фтора с хлорбензолом

3.3.1. Конкурирующая реакция F + *c*-C₆H₁₂

Перед тем как проводить масс-спектральное детектирование хлорбензола в системе F + C_6H_5Cl + *c*-C₆H₁₂ предварительно был измерен масс-спектр хлорбензола. Напуск хлорбензола осуществлялся в ионный источник масс-спектрометра в виде молекулярного пучка непосредственно из объема проточного реактора. Спектр, полученный в результате измерения, имел пересечение с молекулярным пиком циклогексана, однако содержал осколочный пик при $m/z = 84$ с интенсивностью, которая составляет лишь 0.7% от высоты основного пика при $m/z = 112$. Вкладом такой малой величины от хлорбензола в интенсивность сигнала молекулярного пика циклогексана ($m/z = 84$) можно пренебречь.

Кроме того, были проанализированы масс-спектры термодинамически возможных продуктов

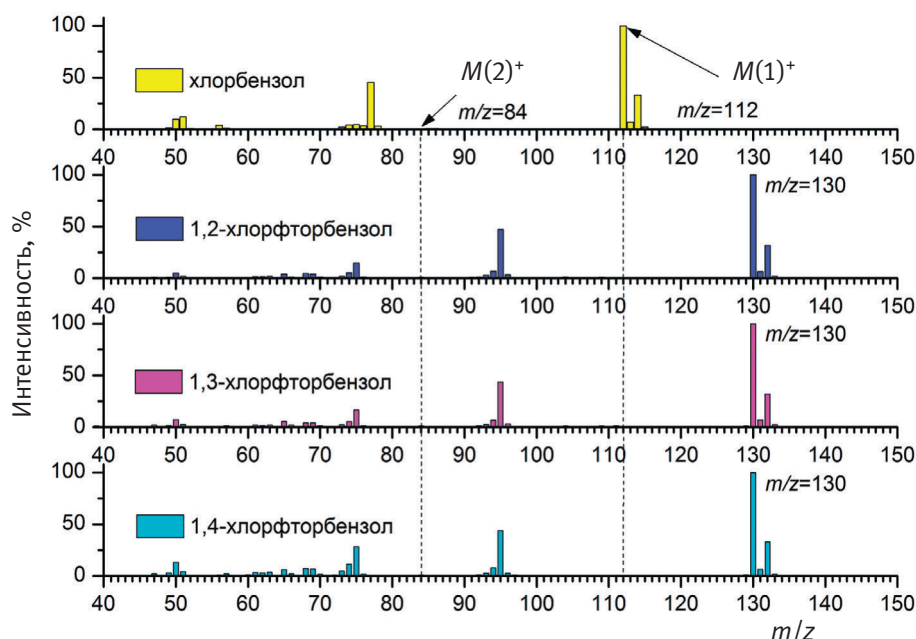


Рис. 3. Масс-спектры хлорбензола и хлорфторбензолов по данным [12], полученные в результате ионизации электронным ударом при энергии электронов 70 эВ. Штриховыми линиями показаны места расположения молекулярных пиков хлорбензола ($M(1)^+$, $m/z = 112$) и циклогексана ($M(2)^+$, $m/z = 84$).

реакции (22): фторбензола и хлорфторбензолов. Из рис. 2 видно, что спектр фторбензола не содержит осколочного пика при $m/z = 84$. Для различных изомеров хлорфторбензола (1-хлор-2-фторбензола, 1-хлор-3-фторбензола и 1-хлор-4-фторбензола) были проанализированы масс-спектры по данным NIST [12], представленные на рис. 3. В спектрах хлорфторбензолов отсутствуют пересечения с молекулярными пиками, как циклогексана ($m/z = 84$) так и хлорбензола ($m/z = 112$). В кинетических экспериментах для регистрации были использованы молекулярные ионы с массами $m/z = 112$ для хлорбензола и $m/z = 84$ для циклогексана.

На рисунке 1в представлены результаты измерений глубины превращения хлорбензола по отношению к глубине превращения циклогексана, которые получены при изменении в реакционной смеси концентраций хлорбензола и циклогексана. Отношение констант $k_{22}/k_{23} = (k_{22}/k_{23})_{\text{эксп}}$ было определено по наклону прямой линии, полученной в результате линейного регрессионного анализа, и составляет

$$k_{22}/k_{23} = (k_{22}/k_{23})_{\text{эксп}} = 1.15 \pm 0.05. \quad (40)$$

Было определено, что глубины превращения хлорбензола на 15% больше, чем таковые для ци-

клогексана. Для экспериментального отношения (40) и установленного в результате анализа значения k_{23} (см. (35)) расчет дает следующую величину:

$$k_{22} = k_{23} \cdot (k_{22}/k_{23})_{\text{эксп}} = (2.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (41)$$

3.3.2. Конкурирующая реакция $F + C_6H_6$

Ранее при определении констант скорости реакций (1) и (22) в качестве конкурирующей использовалась реакция (23). Были определены отношения констант скорости (30) и (40) реакций атома фтора с бензолом и хлорбензолом. Сравнивая эти отношения, можно утверждать, что k_{22} больше k_1 на 16%. Однако величина k_{22}/k_1 , которая может быть рассчитана из этих отношений, получается с заметной погрешностью (6%), что побудило нас провести прямое сравнение констант скорости. Эксперимент проводился непосредственно в системе $F + C_6H_6 + C_6H_5Cl$. На рис. 4 представлены совместно масс-спектры C_6H_5Cl , C_6H_6 и C_6H_5F , которые были получены при напуске индивидуальных веществ в ионный источник масс-спектрометра в виде молекулярного пучка. Видно, что молекулярный пик хлорбензола ($m/z = 112$) не имеет пересечений с осколочными пиками спектра бензола и фторбензола. Молеку-

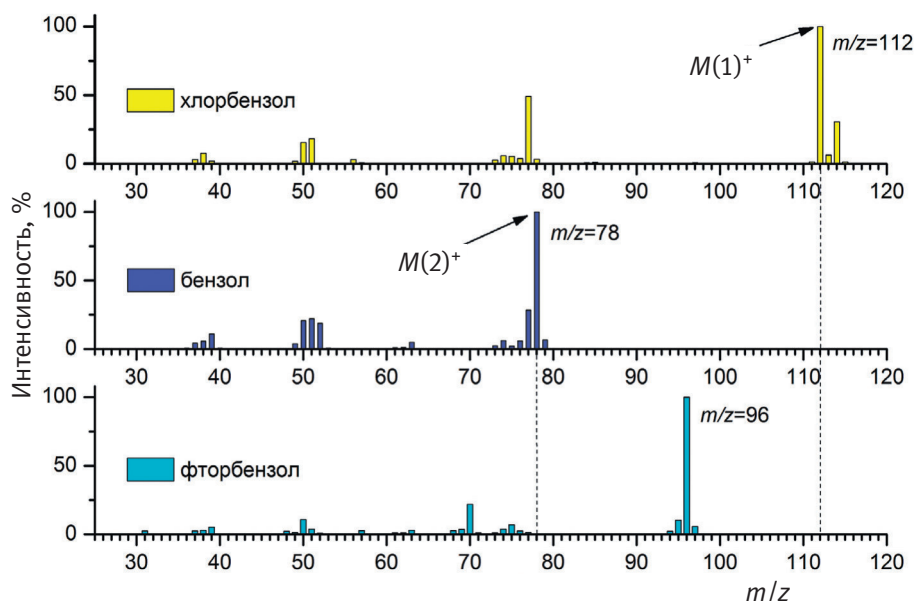


Рис. 4. Масс-спектры C_6H_5Cl , C_6H_6 и C_6H_5F , нормированные для C_6H_5Cl и C_6H_6 на 100% по наиболее интенсивным молекулярным пикам спектров при $m/z = 112$ и $m/z = 78$ соответственно. Штриховыми линиями показаны места расположения молекулярных пиков хлорбензола ($M(1)^+$, $m/z = 112$) и бензола ($M(2)^+$, $m/z = 78$).

лярный пик бензола ($m/z = 78$) не имеет пересечения с пиками спектра фторбензола, но имеет вклад от осколочного пика спектра хлорбензола. Однако интенсивность осколочного пика при $m/z = 78$ в спектре хлорбензола невелика и составляет около 3% от интенсивности основного молекулярного пика при $m/z = 112$. По этой причине мы пренебрегали вкладом хлорбензола в молекулярный пик бензола ($m/z = 78$) при регистрации изменений концентрации бензола в ходе реакции. Отметим, что спектры хлорфторбензолов [12] (как возможных продуктов реакции с участием хлорбензола) имеют чрезвычайно слабые осколочные пики при $m/z = 112$ и $m/z = 78$ (соответственно менее 0.3% и 0.1% от интенсивности молекулярных пиков при $m/z = 130$). Возможными вкладами такого типа мы также пренебрегали.

При изменении в реакционной смеси концентраций как бензола, так и хлорбензола были проведены измерения глубины превращения хлорбензола по отношению к глубине превращения бензола. По наклону прямой линии, полученной в результате линейного регрессионного анализа, согласно соотношению (26), было определено отношение констант:

$$\left(\frac{k_{22}}{k_1}\right)_{\text{эксп}} = \ln\left(\frac{[C_6H_5Cl]_0}{[C_6H_5Cl]}\right) / \ln\left(\frac{[C_6H_6]_0}{[C_6H_6]}\right) = 1.10 \pm 0.04. \quad (42)$$

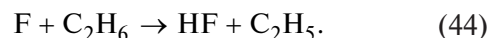
Установлено, что глубины превращения хлорбензола на 10% превосходят таковые для бензола. Величина (42) в пределах погрешностей хорошо согласуется с рассчитанным в опытах с циклогексаном значением 1.16 ± 0.06 .

3.4. Расчет константы скорости реакции атомов фтора с циклогексаном

В более ранних работах, где непрямым методом определялись константы скорости реакций с участием атома фтора, в качестве конкурирующих реакций обычно использовалась реакция (27) или реакции



и



Так, например, в работе [5] было установлено, что при комнатной температуре константа скорости реакции (1) в пределах точности эксперимента практически совпадает с константой скорости реакции (23). Это позволяет использовать реакцию (23) в качестве удобного стандарта сравнения в предположении небольшой разницы констант скоростей реакций (1), (21) и (22). В большинстве работ, когда при комнатной температуре определялась константа скорости k_{23} , проводилось сравнение кинетических данных, полученных для реакции (23) и реакций (27), (43), (44).

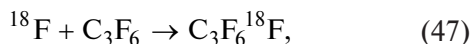
Из доступной сегодня литературы хорошо известны работы [1, 10, 11, 13], в которых при комнатной температуре определялись константы скорости реакции (23). В работе [10] в результате прямых измерений была установлена величина k_{23} (см. (34)), а также были измерены константы скорости реакций (27) и (44):

$$k_{27} = 4.32 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}, \quad (45)$$

$$k_{44} = 9.96 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}, \quad (46)$$

что позволяет, определив реакцию (27) в качестве референсной, рассчитать отношения: $k_{23}/k_{27} = 3.04$ и $k_{44}/k_{27} = 2.31$. Следует отметить, что указанные в (45) и (46) величины k_{27} и k_{44} существенно меньше, чем значения, рекомендуемые в настоящее время [7] и представленные в недавних публикациях. При этом ранее мы отмечали [14], что отношение $k_{44}/k_{27} = 2.34$ лежит близко к средней величине, полученной на основании данных других работ.

В более позднем исследовании [11] для температуры, близкой к комнатной ($T = 303 \text{ K}$), были получены данные с использованием термализованных атомов ^{18}F и референсной реакции



которые позволили установить отношения

$$k_{23}/k_{27} = 4.3 \pm 0.4, k_{44}/k_{27} = 2.86 \pm 0.15. \quad (48)$$

В дальнейшем с использованием метода ИК-хемилюминесценции авторы работы [1] сравнивали интенсивности эмиссии молекул HF из реакций (23), (27), (43) и (44) и определяли значения k_{23}/k_{27} , k_{43}/k_{27} , k_{44}/k_{27} . Референсной реакцией выступала реакция (27). Можно отметить, что для отношения k_{23}/k_{27} было получено значение 4.3, которое практически совпало с установленным ранее в работе [11]. Для отношения k_{44}/k_{27} было представлено два значения: 2.1 и 3.0, полученные при различных условиях эксперимента. В публикации [1] отмечен тот факт, что установленные величины k_{43}/k_{27} (0.37, 0.36) хорошо соответствовали известным в то время литературным данным (0.39, 0.34, 0.42 и 0.41).

Рекомендуемые в настоящее время значения [5, 15] равны

$$k_{27} = 6.3 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \quad (49)$$

и

$$k_{43} = 2.4 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (50)$$

Соответственно, отношение рекомендуемых констант — $(k_{43}/k_{27})_{\text{рек}} = 0.38$. Хорошее соответствие величин k_{43}/k_{27} и $(k_{43}/k_{27})_{\text{рек}}$ косвенно указывает и на надежность данных, полученных для k_{23}/k_{27} и k_{44}/k_{27} . То же самое можно отметить и для результатов работы [11], где также было определено близкое к $(k_{43}/k_{27})_{\text{рек}}$ отношение $k_{43}/k_{27} = 0.39 \pm 0.01$.

В работе [13] реакция (23) исследовалась в проточном реакторе при низком давлении (~ 1 мбар) при комнатной температуре 290–300 K с детектированием реагентов методом масс-спектрометрии. В эксперименте было определено отношение k_{23}/k_{44} и представлено значение

$$k_{23} = 9.47 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}, \quad (51)$$

которое было рассчитано на основании анализа литературных данных для величины k_{44} .

В экспериментальных работах [1, 10, 11] при исследовании реакции (23) было определено отношение k_{44}/k_{27} . Среднее расчетное значение, полученное по данным этих работ составляет величину

$$(k_{44}/k_{27})_{\text{cp}} = 2.6 \pm 0.4 (\sigma). \quad (52)$$

В работе [14] нами было получено среднее значение отношения k_{44}/k_{27} для более широкого ряда экспериментов:

$$(k_{44}/k_{27})_{\text{cp2}} = 2.3 \pm 1.0. \quad (53)$$

Очевидно, что различие величин (52) и (53) не превышает 12%. Такое хорошее соответствие позволяет сделать предположение, что и для величин k_{23}/k_{27} , k_{23}/k_{44} результаты, приведенные в работах [1, 10, 11], являются достоверными.

Было проанализировано также значение отношения k_{23}/k_{44} , представленное в работах [1, 10, 11, 13]. Среднее значение, рассчитанное по данным работ [1, 10, 11], составляет

$$(k_{23}/k_{44})_{\text{cp}} = 1.6 \pm 0.7. \quad (54)$$

Однако имеются данные работы [13], которые существенно отличаются от остальных. В [13] было получено значение

$$k_{23}/k_{44} = 0.71 \pm 0.07, \quad (55)$$

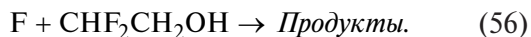
которое заметно меньше средней величины (54) и даже не укладывается в доверительный интервал $\pm 2\sigma$ от средней величины. Кроме того, можно отметить расхождение с результатами, полученными нами ранее. В работе [5] мы установили, что при комнатной температуре выполняется соотношение (30), т.е. константа скорости k_{23} практически совпадает с величиной k_1 , представленной в (33). При этом величина k_1 из (33) более чем в два раза превосходит значение k_4 , полученное в [13] (см. (51)). Эти противоречия послужили основанием для исключения данных работы [13] при расчете $(k_{23}/k_{44})_{\text{cp}}$ — см. табл. 1.

Таблица 1. Относительные величины констант скорости k реакций (23), (27) и (44) при комнатной температуре, полученные из литературных источников

Литературный источник	Отношения констант скорости реакций	
	k_{23}/k_{27}	k_{23}/k_{44}
[1]	4.3	1.43
[1]	—	2.05
[10]	3.04	1.32
[11]	4.3 ± 0.4	1.48 ± 0.15
[13]	—	0.71 ± 0.07
Среднее значение*	$3.9 \pm 0.7 (\sigma)$	$1.6 \pm 0.3 (\sigma)$

* Усреднение проводится по данным работ [1, 10, 11].

В отмеченный выше ряд работ, где были получены кинетические данные для реакции (23), можно включить и нашу работу [16], в которой при комнатной температуре была определена константа скорости реакции



В этом исследовании основная реакция (56) протекала совместно с конкурирующей реакцией, которой в одном случае была реакция (27), а в другом — (23). В результате были получены следующие отношения констант скорости:

$$k_{56}/k_{27} = 2.37, \quad (57)$$

$$k_{56}/k_{23} = 0.69, \quad (58)$$

что позволяет установить еще одно значение, а именно

$$k_{23}/k_{27} = 3.43, \quad (59)$$

которое можно добавить к ряду известных значений (см. табл. 1). Полагаем, что такая операция справедлива, так как установленная величина (59) располагается внутри доверительного интервала средней величины (см. табл. 1):

$$(k_{23}/k_{27})_{\text{cp}} = 3.9 \pm 0.7 (\sigma). \quad (60)$$

Учитывая значение k_{23}/k_{27} из работы [16], величина $(k_4/k_6)_{\text{cp2}}$ окончательно составит

$$(k_{23}/k_{27})_{\text{cp2}} = 3.8 \pm 0.6 (\sigma). \quad (61)$$

Представленный подход с использованием (61) и (54) дает возможность рассчитать независимо два значения константы скорости реакции (23):

$$\begin{aligned} k_{23}(1) &= (k_{23}/k_{27})_{\text{cp2}} \cdot k_{27} = \\ &= (2.4 \pm 0.9) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}. \end{aligned} \quad (62)$$

$$\begin{aligned} k_{23}(2) &= (k_{23}/k_{44})_{\text{cp}} \cdot k_{44} = \\ &= (2.3 \pm 1.0) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}. \end{aligned} \quad (63)$$

В пределах погрешностей имеется хорошее совпадение результатов (62) и (63). Можно предположить, что оба значения в нашем расчете равнозначны. Тогда, используя среднее значение, окончательно для константы скорости реакции (23) получим значение (35). Полагаем, что подобный подход определения величины k_{23} обеспечивает более объективный результат, так как основывается на анализе большинства имеющихся в литературе экспериментальных данных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе с использованием проточного реактора низкого давления установлены кинетические закономерности реакций атомарного фтора с бензолом, фторбензолом и хлорбензолом при температуре $T = 293 \text{ K}$ и давлении 0.8–1.3 Торр. Контроль концентраций реагентов и продуктов осуществлялся методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии. Масс-спектры были получены в результате ионизации реагентов электронным ударом при энергии электронов 70 эВ.

Для определения констант скорости реакций применялся метод конкурирующих реакций. В качестве конкурирующей реакции была выбрана реакция атомов фтора с циклогексаном. По измеренным зависимостям глубин превращения бензола, фторбензола и хлорбензола от глубины

превращения циклогексана были определены отношения констант скорости исследуемых и конкурирующей реакций. Константа скорости конкурирующей реакции

$$k(\text{F} + c\text{-C}_6\text{H}_{12}) = (2.31 \pm 0.15) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

рассчитана на основе имеющихся литературных данных экспериментов с непрямыми измерениями. В результате расчетов получены следующие значения констант скорости исследуемых реакций:

$$k(\text{F} + \text{C}_6\text{H}_6) = (2.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1},$$

$$k(\text{F} + \text{C}_6\text{H}_5\text{F}) = (1.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1},$$

$$k(\text{F} + \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}) = (2.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Проведено сравнение величины $k(\text{F} + \text{C}_6\text{H}_6)$ с имеющимися литературными данными. Величины $k(\text{F} + \text{C}_6\text{H}_5\text{F})$ и $k(\text{F} + \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})$ получены впервые.

Настоящая работа является продолжением систематических исследований, связанных с изучением реакционной способности ряда органических загрязнителей окружающей среды в тропосфере [4–6, 8, 9, 16–19].

Работа выполнена в рамках (госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 122040500060-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Smith D.J., Setser D.W., Kim K.C. et al. // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. № 9. P. 898; <https://doi.org/10.1021/j100524a019>
2. Ebrecht J., Hack W., Wagner H.G. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 5. P. 619; <https://doi.org/10.1002/bbpc.19890930520>
3. Markert F., Pagsberg P. // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 209. № 5-6. P. 445; [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(93\)80115-6](https://doi.org/10.1016/0009-2614(93)80115-6)
4. Васильев Е.С., Волков Н.Д., Карпов Г.В. и др. // ЖФХ. 2020. Т. 94. № 10. С. 1484; <https://doi.org/10.31857/S0044453720100295>
5. Васильев Е.С., Волков Н.Д., Карпов Г.В. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 10. С. 30; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21100125>
6. Adamson S.O., Kharlampidi D.D., Shtyrkova A.S. et al. // Atoms. 2023. V. 11. № 10. 132; <https://doi.org/10.3390/atoms11100132>
7. Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A. et al. // Atmos. Chem. Phys. 2006. V. 6. № 11. P. 3625; <https://doi.org/10.5194/acp-6-3625-2006>
8. Васильев Е.С., Карпов Г.В., Шартава Д.К. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 5. С. 10; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22050119>
9. Морозов И.И., Васильев Е.С., Бутковская Н.И. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 10. С. 26; <https://doi.org/10.31857/S0207401X23100114>
10. Pearson R., Cowles J., Hermann G. et al. // IEEE J. Quantum Electron. 1973. V. 9. № 9. P. 879; <https://doi.org/10.1109/JQE.1973.1077761>
11. Manning R.G., Grant E.R., Merrill J.C. et al. // Intern. J. Chem. Kinet. 1975. V. 7. № 1. P. 39; <https://doi.org/10.1002/kin.550070106>
12. NIST Standard Reference Database. Number 69 / Eds. Linstrom P.J., Mallard W.G. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2018.
13. Heinemann-Fiedler P., Hoyer mann K., Rohde G. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 11. P. 1400; <https://doi.org/10.1002/bbpc.199000042>
14. Vasiliev E.S., Morozov I.I., Karpov G.V. // Intern. J. Chem. Kinet. 2019. V. 51. № 12. P. 909; <https://doi.org/10.1002/kin.21319>
15. Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A. et al. // Atmos. Chem. Phys. 2007. V. 7. № 4. P. 981; <https://doi.org/10.5194/acp-7-981-2007>
16. Васильев Е.С., Морозов И.И., Хак В. и др. // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 6. С. 859.
17. Адамсон С.О., Харлампи́ди Д.Д., Штыркова А.С. и др. // Хим. физика. 2024. Т. 43. № 6. С.
18. Морозов И.И., Васильев Е.С., Волков Н.Д. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 10. С. 16; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22100089>
19. Голяк Ил.С., Анфимов Д.Р., Винтайкин И.Б. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 4. С. 3; <https://doi.org/10.31857/S0207401X23040088>

REACTIONS OF FLUORINE ATOMS WITH BENZENE, FLUOROBENZENE AND CHLOROBENZENE

E. S. Vasiliev^{1, *}, I. I. Morozov¹, N. D. Volkov¹, S. V. Savilov², O. S. Morozova¹,
N. I. Butkovskaya¹, P. S. Khomyakova^{1, 3}

¹ *Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

² *Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

³ *Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia*

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

Benzene and its derivatives are extremely important substances in modern chemical technologies. However, emissions of these substances have an extremely negative impact on the atmosphere and ecology. Benzene is a substance of the second class of danger and its effect on the human body is fraught with serious consequences. In the event of man-made disasters, an urgent task is to convert benzene into less toxic substances. In this work, using a low-pressure flow reactor, the kinetic patterns of the reactions of atomic fluorine with benzene, fluorobenzene, and chlorobenzene at a temperature $T = 293$ K and a pressure of 0.8–1.3 Torr were established. The concentrations of reagents and products were controlled by molecular beam mass spectrometry. To determine reaction rate constants, the method of competing reactions was used. The reaction of fluorine atoms with cyclohexane was chosen as a competitor. As a result of the analysis using experimental and literature data, the following values of the rate constants of the studied reactions were obtained.

Keywords: atomic fluorine, benzene, fluorobenzene, chlorobenzene, flow reactor, mass spectrometry, reaction rate constant.

REFERENCES

1. D. J. Smith, D. W. Setser, K. C. Kim, and D. J. Bogan, *J. Phys. Chem.* **81**, 898 (1977).
<https://doi.org/10.1021/j100524a019>
2. J. Ebrecht, W. Hack, and H. G. Wagner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **93**, 619 (1989).
<https://doi.org/10.1002/bbpc.19890930520>
3. F. Markert and P. Pagsberg, *Chem. Phys. Lett.* **209**, 445 (1993).
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(93\)80115-6](https://doi.org/10.1016/0009-2614(93)80115-6)
4. E. S. Vasiliev, N. D. Volkov, G. V. Karpov, et al., *Russ. J. Phys. Chem. A* **94**, 2004 (2020).
<https://doi.org/10.1134/S0036024420100295>
5. E. S. Vasiliev, N. D. Volkov, G. V. Karpov, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **15**, 789 (2021);
<https://doi.org/10.1134/S1990793121050213>
6. S. O. Adamson, D. D. Kharlampidi, A. S. Shtyrkova, et al., *Atoms* **11**, 132 (2023).
<https://doi.org/10.3390/atoms11100132>
7. R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, et al., *Atmos. Chem. Phys.* **6**, 3625 (2006).
<https://doi.org/10.5194/acp-6-3625-2006>
8. E. S. Vasiliev, G. V. Karpov, D. K. Shartava, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 388 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122030113>
9. I. I. Morozov, E. S. Vasiliev, N. I. Butkovskaya, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **17**, 1091 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123050251>
10. R. Pearson, J. Cowles, G. Hermann, D. Gregg, and J. Creighton, *IEEE J. Quantum Electron.* **9**, 879 (1973).
<https://doi.org/10.1109/JQE.1973.1077761>
11. R. G. Manning, E. R. Grant, J. C. Merrill, N. J. Parks, and J. W. Root, *Int. J. Chem. Kinet.* **7**, 39 (1975).
<https://doi.org/10.1002/kin.550070106>
12. NIST Chemistry WebBook. <https://webbook.nist.gov/chemistry/>
13. P. Heinemann-Fiedler, K. Hoyer mann, and G. Rohde, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **94**, 1400 (1990).
<https://doi.org/10.1002/bbpc.199000042>
14. E. S. Vasiliev, I. I. Morozov, and G. V. Karpov, *Int. J. Chem. Kinet.* **51**, 909 (2019).
<https://doi.org/10.1002/kin.21319>
15. R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, et al., *Atmos. Chem. Phys.* **7**, 981 (2007).
<https://doi.org/10.5194/acp-7-981-2007>
16. E. S. Vasiliev, I. I. Morozov, W. Hack, K.-H. Hoyer mann, and M. Hold, *Kinet. Catal.* **47**, 834 (2006).
<https://doi.org/10.1134/S0023158406060048>
17. S. O. Adamson, D. D. Kharlampidi, A. S. Shtyrkova, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **18**, 627 (2024).
<https://doi.org/10.1134/S1990793124700192>
18. I. I. Morozov, E. S. Vasiliev, N. D. Volkov, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 877 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122050220>
19. I. S. Golyak, D. R. Anfimov, I. B. Vintaykin, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **17**, 320 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123020264>