

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 541.127

ФОТОЛИЗ СМЕСИ $C_2H_2F_2Br_2$ с O_2 В ДИАПАЗОНЕ ДАВЛЕНИЙ
КИСЛОРОДА 1–3.5 Торр

© 2021 г. И. К. Ларин¹, Т. И. Белякова¹, Н. А. Мессинева^{1**},
А. И. Спасский¹, Е. М. Трофимова^{1*}

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

*E-mail: eltrofimova@yandex.ru

**E-mail: nat-messineva@yandex.ru

Поступила в редакцию 08.05.2021;

после доработки 19.05.2021;

принята в печать 20.05.2021

На длине волны $\lambda = 253.7$ нм проведен фотолиз смеси $C_2H_2F_2Br_2$ с кислородом при давлениях последнего от 1 до 3.5 Торр. Показано, что в этих условиях при распаде одной молекулы $C_2H_2F_2Br_2$ образуется только один атом брома. На длинах волн 230, 240 и 250 нм определены сечения поглощения одного из продуктов фотолиза – радикала $C_2F_2BrO_2$.

Ключевые слова: фотолиз, механизм фотолиза, сечения поглощения, тушение пожаров.

DOI: 10.31857/S0207401X21100101

ВВЕДЕНИЕ

Ранее в работе [1] нами был изучен фотолиз $C_2H_2F_2Br_2$ в диапазоне давлений от 4 до 30 Торр в смеси с кислородом при давлениях последнего от 12 до 500 Торр. Интерес к данному углеводороду, содержащему атомы брома, был вызван тем, что он является водородсодержащим аналогом $C_2F_4Br_2$ (галон 2402). Последний все еще применяется при тушении особо сложных пожаров в ряде стран, несмотря на высокие значения озонразрушающего потенциала (ОРП = 8) и потенциала глобального потепления (ПГП = 1860) [2]. Константа скорости реакции $C_2F_4Br_2$ с радикалом OH не превышает величины $1.5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [3], что дает для времени жизни величину, равную около 200 лет.

Данная работа есть продолжение начатого в [1] исследования фотолиза $C_2H_2F_2Br_2$. Преимуществом данного вещества по сравнению с $C_2F_4Br_2$ является то, что его ОРП составляет 0.7–1.5 [2]. Такое низкое значение ОРП объясняется тем, что в его состав входят атомы водорода, обеспечивающие его разрушение в тропосфере в реакции с радикалом OH. Константа скорости этой реакции при температуре 298 К составляет $2.46 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [4], что дает для времени жизни $C_2H_2F_2Br_2$ в атмосфере величину, на два порядка меньшую, чем для $C_2F_4Br_2$.

В отличие от [1], исследование в данной работе проводилось при давлениях кислорода, не превышающих 3.5 Торр, что позволило получить дополнительные результаты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Составление смесей $C_2H_2F_2Br_2$ с O_2 проводили в вакуумной установке из молибденового стекла с запорными вентилями из стеклянных и тефлоновых деталей. Кислород марки “ч” хранили в стеклянной колбе, а жидкий $C_2H_2F_2Br_2$ – в ампулах, изолированных от света.

Оптическая установка состояла из кварцевой кюветы диаметром 4 см и длиной 10 см и ртутной лампы низкого давления мощностью 8 Ватт, служившей источником излучения с $\lambda = 253.7$ нм. Для записи спектров абсорбции исследуемых веществ в ультрафиолетовой и видимой областях использовали спектрофотометр Spexord M-40 фирмы “Carl Zeiss” (Германия). Кинетику фотолиза $C_2H_2F_2Br_2$ изучали путем измерения оптической плотности исследуемой смеси при различных временах облучения в области поглощения исходного вещества и на длине волны 416 нм, соответствующей максимуму поглощения молекулярного брома.

Для определения интенсивности лампы (I) при данных условиях облучения были проведены опыты с HBr, для которого квантовый выход фо-

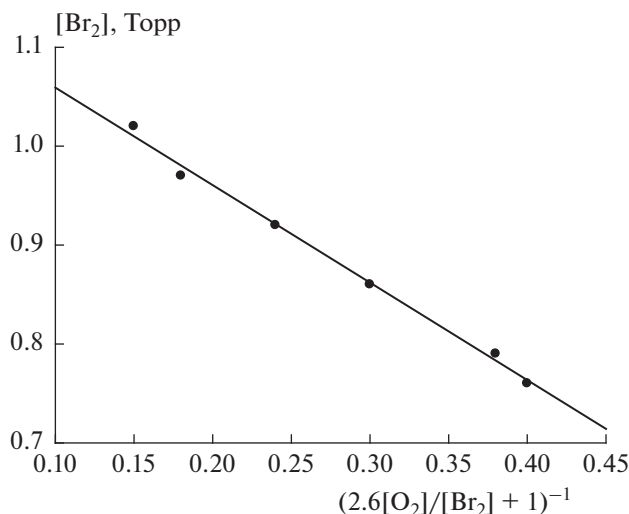
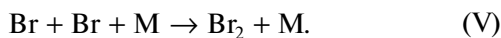
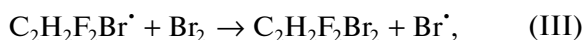
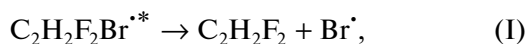
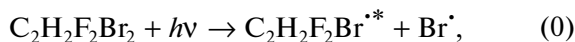


Рис. 1. График зависимости $d[Br_2]$ от $(2.6[O_2]/[Br_2] + 1)^{-1}$ при давлении хладона 20 Торр и времени облучения 1800 с.

толиза (φ) при облучении светом с $\lambda = 253.7$ нм как по атомам водорода, так и по атомам брома равен единице. Интенсивность лампы оказалась равной $(1.9 \pm 0.2) \cdot 10^{15}$ квантов/см² · с. Более подробно установка для изучения фотолиза хладонов и методика эксперимента описана в работе [5].

Ранее для интерпретации экспериментальных данных, полученных нами при фотолизе C₂H₂F₂Br₂ в смеси с кислородом при давлениях кислорода, превышающих 12 Торр, мы предложили следующую схему фотолиза C₂H₂F₂Br₂ на длине волны 253.7 нм [1]:



Метод полустационарных концентраций, разработанный академиком Н.Н. Семёновым [6], позволяет получить следующее выражение для скорости образования молекулярного брома:

$$d[Br_2]/dt = \sigma_d I [C_2H_2F_2Br_2] \times (1 - \alpha k_{III}[Br_2]/(k_{IV}[O_2] + k_{III}[Br_2])), \quad (1)$$

где $\alpha = k_{II}[O_2]/(k_I + k_{II}[O_2])$, а σ_d – сечение диссоциации.

Ранее было нами показано [1], что при достаточно больших давлениях кислорода квантовый

выход фотолиза C₂H₂F₂Br₂ равен единице, т.е. образования второго атома брома в реакции (I) не происходит. В данном исследовании мы провели фотолиз при давлениях кислорода в диапазоне 1–3.5 Торр в предположении, что, возможно, в этих условиях реакция (I) будет конкурировать с реакцией (II).

В работе [1] определено, что отношение констант k_{IV}/k_{III} равно 2.6, поэтому выражение (1) можно представить в следующем виде:

$$d[Br_2]/dt = \sigma_d I [C_2H_2F_2Br_2] (1 - \alpha\beta), \quad (2)$$

где $\beta = (2.6[O_2]/[Br_2] + 1)^{-1}$.

При времени облучения 1800 с выражение (2) будет иметь следующий вид:

$$d[Br_2] = \sigma_d I [C_2H_2F_2Br_2] \cdot 1.8 \cdot 10^3 [1 - \alpha/(2.6[O_2]/[Br_2] + 1)]. \quad (3)$$

На рис. 1 представлена зависимость $d[Br_2]$ от $(2.6[O_2]/[Br_2] + 1)^{-1}$ при давлении C₂H₂F₂Br₂, равном 20 Торр, и времени облучения 1800 с. Из тангенса угла наклона этого графика был рассчитан коэффициент $\alpha = k_{II}[O_2]/(k_I + k_{II}[O_2])$. Он составил величину, равную 0.98 ± 0.3 .

Нами также был проведен фотолиз смеси 1 Торр кислорода и 18 Торр C₂H₂F₂Br₂. Полученные нами кинетические кривые изменения оптической плотности на длинах волн от 230 до 245 нм имели необычную форму (см. рис. 2а и б).

Мы предположили, что такое изменение оптической плотности связано с тем, что сечение поглощения радикала C₂H₂F₂BrO₂[·], образующегося в реакции (IV), значительно превосходит сечение поглощения исходного вещества. В точках перегиба на этих графиках оптическая плотность, обусловленная присутствием в оптической кювете исходного вещества (D_R , где R = C₂H₂F₂Br₂), становится равной оптической плотности, обусловленной образовавшимся в реакции (IV) перекисным радикалом ($D_{R'}$, где R' = C₂H₂F₂BrO₂[·]).

Закон Ламберта–Бера позволяет получить следующее выражение:

$$[C_2H_2F_2Br_2]\sigma_R = [C_2H_2F_2BrO_2^{\cdot}]\sigma_{R'}, \quad (4)$$

где $\sigma_{R, R'}$ – сечение поглощения на соответствующей длине волны.

Зная концентрации хладона и перекисного радикала в точках перегиба кинетических кривых, представленных на рис. 2а и б, можно найти отношение сечений поглощения $\sigma_{R'}/\sigma_R$ в этом диапазоне длин волн.

Выше мы показали, что при низких давлениях кислорода, так же как и при давлениях выше 12 Торр [1], реакцию (I) можно исключить из схемы фотолиза. В этом случае изменение концен-

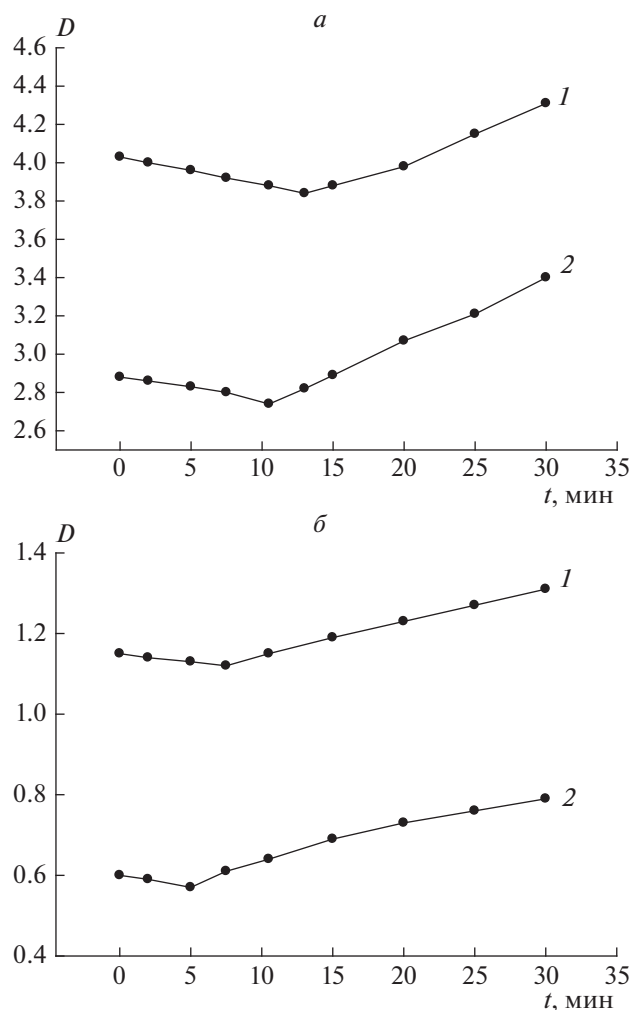


Рис. 2. *a* – График изменения оптической плотности смеси 1 Торр кислорода и 18 Торр $C_2H_2F_2Br_2$ на длинах волн 231 (1) и 235 нм (2) при облучении ее светом с длиной волны 257.3 нм; *б* – то же, что и в случае *a*, но на длинах волн 240 (1) и 245 нм (2).

траций исходного вещества и продуктов фотолиза в зависимости от времени облучения описывается следующей системой дифференциальных уравнений:

$$d[C_2H_2F_2Br_2]/dt = -k_0[C_2H_2F_2Br_2] + k_3[C_2H_2F_2Br^\cdot][Br_2],$$

$$d[C_2H_2F_2Br^\cdot]/dt = k_2[C_2H_2F_2Br^{*\cdot}] - k_4[C_2H_2F_2Br^\cdot][O_2] - k_3[C_2H_2F_2Br^\cdot][Br_2],$$

$$d[C_2H_2F_2Br^{*\cdot}]/dt = k_0[C_2H_2F_2Br_2] - k_2[C_2H_2F_2Br^{*\cdot}],$$

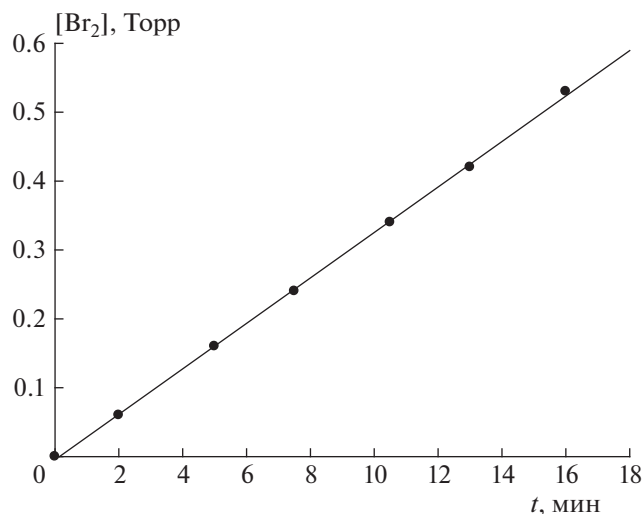


Рис. 3. График зависимости концентрации молекулярного брома от времени облучения смеси 1 Торр кислорода и 18 Торр $C_2H_2F_2Br_2$ светом с длиной волны 257.3 нм.

$$d[C_2H_2F_2BrO_2^\cdot]/dt = k_4[C_2H_2F_2Br^\cdot][O_2].$$

Используя метод полустационарных концентраций, разработанный академиком Н.Н. Семёновым [6], мы получили следующее выражение для концентрации радикала $C_2H_2F_2BrO_2^\cdot$, позволяющее вычислить эту величину в каждый момент времени облучения:

$$[C_2H_2F_2BrO_2^\cdot] = k_0[C_2H_2F_2Br_2]t(1 + k_3[Br_2]/k_4[O_2])^{-1}. \quad (5)$$

Отношение k_3/k_4 , равное 0.38, было определено в работе [1]. Концентрация молекулярного брома определялась из значения оптической плотности на длине волны 416 нм. Зависимость этой величины от времени облучения представлена на рис. 3.

Данные, полученные при фотолизе смеси 18 Торр $C_2H_2F_2Br_2$ и 1 Торр кислорода в момент времени, соответствующий точке перегиба ($t_{пер}$) кривых на рис. 2*a* и *б*, приведены в табл. 1. Парциальное давление молекулярного брома взято из графика на рис. 3, парциальное давление израсходованного $C_2H_2F_2Br_2$ считалось равным удвоенному давлению образовавшегося молекулярного брома.

Парциальное давление $C_2H_2F_2BrO_2^\cdot$ рассчитывали по формуле (5), сечения поглощения радикала $C_2H_2F_2BrO_2^\cdot$ – по формуле (4).

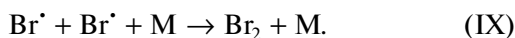
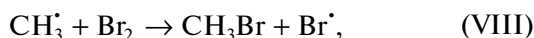
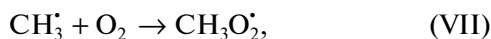
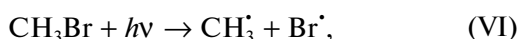
Мы не обнаружили литературных данных по сечениям поглощения радикала $C_2H_2F_2BrO_2^\cdot$ в ультрафиолетовой области спектра [7], с которыми мы могли бы сравнить полученные нами значе-

Таблица 1. Сечения поглощения (см²) радикала R' = C₂H₂F₂BrO₂ на длинах волн 231, 235, 240 и 245 нм

λ, нм	P _{Br₂} , Торр	t _{пер} , мин	P _R , Торр	P _{R'} , Торр	σ _{R'} /σ _R	10 ²⁰ σ _R , см ²	10 ¹⁹ σ _{R'} , см ²
231	0.42	13	17.16 ± 0.02	0.36 ± 0.02	47.7	70 ± 3	334 ± 17
235	0.33	10.5	17.34 ± 0.02	0.29 ± 0.01	59.8	51 ± 2.5	305 ± 15
240	0.24	7.5	17.52 ± 0.03	0.22 ± 0.01	79.6	23 ± 1.2	183 ± 9
245	0.165	5.0	17.67 ± 0.03	0.13 ± 0.01	134	10.5 ± 0.6	141 ± 7

ния. Поэтому мы проверили правильность нашего подхода, исследовав зависимость оптической плотности смеси бромметана (CH₃Br) с кислородом на длине волны 240 нм от времени облучения светом с длиной волны 257.3 нм. Бромметан был выбран потому, что как для этого вещества, так и для радикала CH₃O₂[•], образующегося при его фотолизе, надежно измерены сечения поглощения в диапазоне длин волн 190–300 нм [8].

Фотолиз CH₃Br можно представить следующими уравнениями:



Для приведенной выше схемы фотолиза можно записать следующую систему дифференциальных уравнений:

$$d[\text{CH}_3\text{Br}]/dt = -k_{\text{VI}}[\text{CH}_3\text{Br}] + k_{\text{VIII}}[\text{CH}_3^{\bullet}][\text{Br}_2],$$

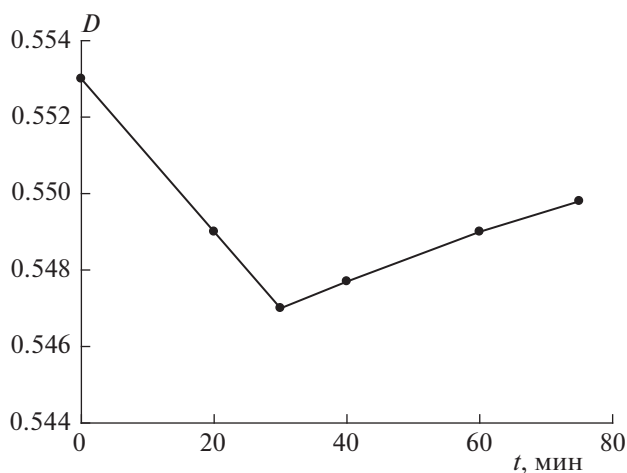


Рис. 4. График зависимости оптической плотности на длине волны 240 нм от времени облучения светом с длиной волны 257.3 нм смеси 40 Торр CH₃Br и 2.4 Торр кислорода.

$$d[\text{CH}_3^{\bullet}]/dt = k_{\text{VI}}[\text{CH}_3\text{Br}] - k_{\text{VII}}[\text{CH}_3^{\bullet}][\text{O}_2] - k_{\text{VIII}}[\text{CH}_3^{\bullet}][\text{Br}_2],$$

$$d[\text{CH}_3\text{O}_2^{\bullet}]/dt = k_{\text{VII}}[\text{CH}_3^{\bullet}][\text{O}_2].$$

На основании этой системы дифференциальных уравнений можно рассчитать концентрацию перекисного радикала CH₃O₂[•]:

$$[\text{CH}_3\text{O}_2^{\bullet}] = k_{\text{VI}}[\text{CH}_3\text{Br}] \times t (k_{\text{VII}}[\text{O}_2]/k_{\text{VII}}[\text{O}_2] + k_{\text{VIII}}[\text{Br}_2]). \quad (6)$$

Это выражение может быть преобразовано к виду

$$[\text{CH}_3\text{O}_2^{\bullet}] = k_{\text{VI}}[\text{CH}_3\text{Br}] \times t (1 + k_{\text{VIII}}[\text{Br}_2]/k_{\text{VII}}[\text{O}_2])^{-1}. \quad (7)$$

Отношение k_{VI}/k_{VII}, равное величине 26, было определено нами ранее [5], а концентрация Br₂ была определена из графика зависимости оптической плотности на длине волны 416 нм от времени облучения.

График зависимости оптической плотности на длине волны 240 нм, D₂₄₀, от времени облучения при начальном давлении CH₃Br, равном 40 Торр, и давлении кислорода, равном 2.4 Торр, приведен на рис. 4. Оптическая плотность D₂₄₀ до начала облучения соответствовала начальному давлению CH₃Br, равному 40 Торр. Облучение смеси приводило к расходованию CH₃Br и образованию молекулярного брома. В начале облучения D₂₄₀ уменьшалась. При времени облучения 30 мин уменьшение оптической плотности прекращалось, а затем она увеличивалась. Это объяснялось тем, что радикал CH₃O₂[•], образующийся в стадии (VII), обладает сечениями поглощения в области длин волн 220–250 нм, значительно превышающими сечения поглощения исходного CH₃Br [7]. Поэтому уменьшение оптической плотности на этих длинах волн за счет расходования CH₃Br компенсировалось ее увеличением за счет накопления радикала CH₃O₂[•].

Парциальное давление образовавшегося к этому времени Br₂, вычисленное из значения оптической плотности на длине волны 416 нм, равнялось

(0.25 ± 0.01) Торр. Это означало, что было израсходовано (0.5 ± 0.02) Торр CH_3Br , т.е. в кювете осталось (39.5 ± 0.04) Торр исходного хладона, а парциальное давление CH_3O_2^* , образовавшегося к этому времени в реакции (VII), вычисленное по формуле (7), составило (0.41 ± 0.02) Торр.

В момент времени, равный 30 мин, оптическая плотность за счет присутствия в кювете 39.5 Торр CH_3Br сравнивалась с оптической плотностью за счет образовавшегося CH_3O_2^* (0.41 Торр). Это означало, что

$$\sigma_{\text{CH}_3\text{O}_2^*} / \sigma_{\text{CH}_3\text{Br}} = P_{\text{CH}_3\text{Br}} / P_{\text{CH}_3\text{O}_2^*} = 39.5 / 0.41 = 96 \pm 4.$$

Эта величина хорошо согласуется с отношением $\sigma_{\text{CH}_3\text{O}_2^*} / \sigma_{\text{CH}_3\text{Br}}$ на длине волны 240 нм, равным 96, которое можно вычислить из значений этих сечений для данной длины волны, приведенных в работе [7]. Нам представляется, что такое хорошее совпадение значения $\sigma_{\text{CH}_3\text{O}_2^*} / \sigma_{\text{CH}_3\text{Br}}$, полученного нами, с высокондежными данными, приведенными в работе [7], является доказательством правомочности применения такого подхода и в случае фотолиза $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2\text{Br}_2$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В данной работе фотолиз $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2\text{Br}_2$ был проведен нами в диапазоне парциальных давлений кислорода от 1 до 3.5 Торр. Этот диапазон давлений кислорода соответствует атмосферному давлению последнего на высотах от 23 до 31 км над уровнем моря, т.е. в тех областях стратосферы, в которых концентрация озона близка к максимальной [9, стр. 146]. На этих высотах вклад бромного цикла в разрушение озонового слоя составляет от 10 до 25% [9, стр. 124]. В состав молекулы $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2\text{Br}_2$ входят два атома водорода, а именно такие соединения, которые содержат в своем составе атомы водорода, рассматриваются в качестве заместителей CF_3Br и $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ при тушении пожаров [10].

Фотолиз $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ (это вещество все еще применяется для ликвидации возгораний [11], несмотря на опасность его для озонового слоя [12]) изучался как теоретически [13], так и экспериментально [14, 15], в то время как литературных данных о фотолизе или пиролизе $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2\text{Br}_2$ мы не обнаружили. В последнее время интенсивно изучается вопрос о применении углеводородов, содержащих атомы брома (хладонов) и атомы водорода, для ликвидации возгораний. Существенным их недостатком является более высокая горючесть по сравнению с хладонами, не содержащими атомов водорода. Поэтому для этих веществ разрабатываются особые приемы тушения пожаров. Например, в работе [16] предложено метать контейнеры, со-

держащие хладоны и инертные разбавители, непосредственно в зону пожара.

Гашение пламени хладонами происходит за счет обрыва цепей химической реакции горения. Это позволяет использовать малое количество хладона, уменьшая тем самым количество ядовитых продуктов его разложения.

В отличие от величины квантового выхода атомов брома при фотолизе $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$, превышающей единицу даже при облучении светом с длиной волны 266 нм [15], квантовый выход атомов брома при фотолизе $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2\text{Br}_2$ на длине волны 253.7 нм при давлениях кислорода от 12 Торр и выше не превышал единицы [1]. В данной работе фотолиз был проведен при давлениях кислорода от 1 до 3.5 Торр. Можно было ожидать, что при низких давлениях кислорода реакция распада возбужденного радикала $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2\text{Br}^*$, приводящая к образованию дополнительного атома брома, будет конкурировать с процессом его дезактивации на молекулах кислорода. Однако и при этих давлениях квантовый выход атомов брома не превышал единицы. Это является дополнительным преимуществом хладона $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2\text{Br}_2$ перед хладоном $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ в случае, если эти вещества будут использованы для ликвидации возгорания. Кроме того, снижение квантового выхода атомов брома является важным фактором и для сохранения озонового слоя, так как известно, что длина цепей бромного цикла разрушения озона в нижней стратосфере в десятки раз превышает длину цепей с участием атомов хлора [17].

Можно высказать предположение, что уменьшение квантового выхода атомов брома при фотолизе $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2\text{Br}_2$ по сравнению с $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ объясняется тем, что в соответствии с работами [18, 19] прочность связи $\text{C}-\text{Br}$ увеличивается при замене атомов галогенов в молекуле углеводорода, содержащего атомы брома, на атомы водорода. В данной работе мы также определили сечения поглощения радикала $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2\text{BrO}_2^*$ на длинах волн 231, 235, 240 и 245 нм.

В течение последних тридцати лет образование перекисных радикалов в результате фотолиза или пиролиза различных органических соединений и последующих реакций этих радикалов с молекулярным кислородом интенсивно изучалось [20–22]. Эти радикалы играют огромную роль в атмосферной химии, участвуя в процессах образования и разрушения различных загрязнителей в тропосфере. Они также влияют на процессы, приводящие к изменению климата, и на времена жизни соединений, разрушающих озоновый слой [23].

Что касается перекисных радикалов, содержащих атомы брома, то мы обнаружили в литературе только одну работу, посвященную исследованию таких реакций [24]. Сечения поглощения пе-

реактивных радикалов, содержащих атомы брома в области длин волн 230–245 нм, по-видимому, были измерены нами впервые.

Если $C_2H_2F_2Br_2$ будет применяться для тушения пожаров, то пиролиз этого соединения, так же как и фотолиз, будет приводить к образованию атомов брома, радикалов $C_2H_2F_2Br^*$ и продукта взаимодействия последнего с кислородом – перекисного радикала $C_2H_2F_2BrO_2^*$. Та часть молекул $C_2H_2F_2Br_2$, которая сможет достичь нижней стратосферы, будет распадаться под действием УФ-излучения, что также будет приводить к образованию $C_2H_2F_2BrO_2^*$.

Обращает на себя внимание тот факт, что определенные нами сечения поглощения этого радикала в диапазоне длин волн 231–245 нм в несколько раз превышают сечения поглощения озона на этих длинах волн [25].

ВЫВОДЫ

1. Показано, что при давлениях кислорода от 1 до 3.5 Торр константа скорости реакции распада возбужденного радикала $C_2H_2F_2Br^*$ с образованием атома брома пренебрежимо мала по сравнению с константой скорости его дезактивации на молекулах кислорода.

2. Сделан вывод, что и при этих давлениях, так же как и при давлениях кислорода 12 Торр и выше, образования второго атома брома в реакции распада радикала $C_2H_2F_2Br^*$ не происходит, и квантовый выход фотолиза $C_2H_2F_2Br_2$ с хорошей точностью равен единице.

3. Рассчитаны сечения поглощения радикала $C_2H_2F_2BrO_2^*$ на длинах волн 231–245 нм с использованием координат точек перегиба на графиках изменения оптической плотности смеси $C_2H_2F_2Br_2$ с кислородом при облучении этой смеси светом с длиной волны 253.7 нм.

4. Аналогичным способом с использованием координат точки перегиба на графике изменения оптической плотности смеси CH_3Br с кислородом при облучении этой смеси ($\lambda = 253.7$ нм) рассчитано отношение сечения поглощения радикала $CH_3O_2^*$ к сечению поглощения CH_3Br на длине волн 240 нм. Полученный результат прекрасно согласуется с литературными данными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ларин И.К., Белякова Т.И., Мессинева Н.А., Спасский А.И., Трофимова Е.М. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 12. С. 1.

2. Halocarbons: Ozone Depletion and Global Warming Overview. NASA, 2006.

3. Burkholder J.B., Wilson R.R., Gierczak T. et al. // J. Geophys. Res. 1991. V. 96. P. 5025.

4. Chiorboli C., Piazza R., Tosato M.L., Carassiti V. // Coord. Chem. Rev. 1993. V. 125. P. 241.

5. Белякова Т.И., Ларин И.К., Мессинева Н.А., Спасский А.И., Трофимова Е.М. // Хим. физика. 2018. Т. 37. С. 78.

6. Семёнов Н.Н. Цепные реакции. М.: Наука, 1986.

7. Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies. № 19-5. Pasadena, CA: JPL Publ., 2015.

8. Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling. Evaluat. № 15. Pasadena, CA: California Institute of Technology, 2006.

9. Ларин И.К. Химическая физика озонового слоя. М.: ГЕОС, 2018.

10. Noto T., Babushok V., Hamins A., Tsang W. // Combust. and Flame. 1998. V. 112. P. 147.

11. Шебеко Ю.Н. Флегматизация и ингибирование процессов горения. Юбилейный сборник трудов ВНИИПО. М.: ВНИИПО, 1997. С. 69.

12. Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer. United Nations Environment Programme (UNEP). Montreal, Canada: Halons Technical Options Committee (НТОС), 2006.

13. Aqeel A-Hussein, Abbas A-Ali Drea // Basrah J. Sci. (C). 2012. V. 30. P. 132.

14. Ларин И.К., Белякова Т.И., Мессинева Н.А., Спасский А.И., Трофимова Е.М. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. С. 1.

15. Zou P., McGivern W.S., Sokhabi O., Suits A.G., North S.W. // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 7149.

16. Царёв А.М., Жуёков Д.А. Механика действия перспективных огнетушащих составов в установках пожаротушения стволового типа контейнерной доставки методом метания. Тольятти: Тольяттинский ГУ, 2007. С. 777.

17. Ларин И.К. // Хим. физика. 2019. Т. 38. С. 81.

18. Yu-Ran Luom. Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds. CRC Press, 2002. P. 158.

19. Szwarc M., Sehon A.H. // J. Chem. Phys. 1951. V. 19. P. 656.

20. Ларин И.К. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 1. С. 90.

21. Nielsen O.J., Johnson M.S., Wallington T.J., Christensen L.K. // Intern. J. Chem. Kin. 2002. V. 34. P. 283.

22. Orlando J.J., Tyndalla G.S. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 6294.

23. Tyndall G.S., Cox R.A., Granier C. et al. // J. Geophys. Res. 2001. V. 106. P. 12157.

24. Villenave E., Moisan S., Lesclaux R. // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. P. 2470.

25. Ларин И.К. Химическая физика озонового слоя. М.: ГЕОС, 2018. С. 39.