

На правах рукописи

Яценко Павел Иванович

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И КИНЕТИЧЕСКИХ  
СВОЙСТВ ЙОДСОДЕРЖАЩИХ ГАЛОГЕНУГЛЕРОДОВ  
ПРОПАНОВОГО РЯДА**

Специальность: 1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки  
Объединенном институте высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН).

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,  
зав. лаб. №19 «Неравновесных процессов»  
ОИВТ РАН  
профессор А.В. Еремин

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
профессор кафедры молекулярных процессов  
и экстремальных состояний вещества  
физического факультета  
МГУ им. М.В. Ломоносова  
Уваров Александр Викторович

доктор физико-математических наук,  
гл.н.с. лаборатории окисления углеводов  
ФГБУН Федерального исследовательского  
центра химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН  
Власов Павел Александрович

Ведущая организация: ФГБУН Институт химической кинетики и  
горения им. В.В. Воеводского  
Сибирского отделения РАН  
г. Новосибирск

Защита состоится «\_\_» \_\_\_\_\_ 202\_\_ г. в \_\_ ч. \_\_ мин. на заседании  
диссертационного совета Д 002.110.02, созданного на базе ФГУБ ОИВТ РАН, по адресу:  
125412, г. Москва, Ижорская ул., д. 13, стр. 2., экспозал

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ОИВТ  
РАН: <http://jiht.ru/science/dissert-council/>.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью, просьба  
направлять по адресу: 125412, г. Москва, Ижорская ул., д. 13, стр. 2, на имя ученого  
секретаря диссертационного совета.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 201\_\_ г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета Д 002.110.02  
доктор физико-математических наук



М.М. Васильев

## **Общая характеристика работы**

### **Актуальность темы исследования**

Хладоны или галогенированные углеводороды и углероды в настоящее время широко используются в различных отраслях промышленности. Немаловажной областью их применения является использование в качестве ингибиторов и флегматизаторов горения. Из-за своих специфических физико-химических свойств они эффективны не только для объемного или поверхностного тушения небольших пожаров, но и для предотвращения образования взрывоопасной атмосферы. Хладоны уже давно используются для противопожарной защиты телекоммуникационных и компьютерных центров, электрооборудования, в нефтегазовой и атомной промышленности, в библиотеках и музеях. Они особенно важны на судах воздушного и морского транспорта, а также в военной и космической технике, где им практически нет альтернативных заменителей.

Тем не менее, необходимость защиты озонового слоя в атмосфере Земли привели мировое сообщество к подписанию Монреальского протокола, согласно которому развитым странам запрещалось производить озоноразрушающие вещества, в том числе почти все хлор- и бромсодержащие хладоны. С недавних пор экологические требования еще больше ужесточились, и с 2016 года Кигалийской поправкой к Монреальскому протоколу дополнительно предусматривалось поэтапное сокращение производства и потребления хладонов, обладающих значительным потенциалом глобального потепления (ПГП). Россия также присоединилась к последнему ограничению с 1 января 2021 года.

Все это стимулировало поиск новых эффективных и в то же время экологически чистых средств пожаротушения. Среди наиболее перспективных химически активных ингибиторов горения можно выделить йодсодержащие хладоны  $CF_3I$  (Хладон 1311) и  $C_3F_7I$  (Хладон 21711). Эти соединения характеризуются подходящими физическими свойствами, полностью безопасны для озонового слоя и обладают нулевым потенциалом глобального потепления. К тому же они относительно безвредны для использования в присутствии человека. В связи с этим изучение кинетических и термодинамических свойств новых йодсодержащих галогенированных углеводородов и углеводородов представляет высокий научный и промышленно значимый интерес.

### **Разработанность темы исследования**

Несмотря на многолетнюю историю практического применения хладонов в качестве ингибиторов и флегматизаторов горения, точного понимания механизма их работоспособности с точки зрения химической кинетики нет. В общем ясно, что исходное вещество сначала испаряется, затем частично диссоциирует с высвобождением

галогеновых атомов, которые, наряду с исходным хладоном, взаимодействуют с различными радикалами в пламени, обрывая цепной механизм горения. Однако, однозначно сказать, какие именно химические реакции являются наиболее значимыми, на данный момент затруднительно. К тому же для некоторых веществ отсутствуют термодинамические сведения и оценить тепловой вклад в суммарной пожаротушающей эффективности хладона так же невозможно.

Несмотря на то, что йодсодержащие галогенуглероды, такие как йодтрифторметан  $\text{CF}_3\text{I}$ , йодгептафторпропан  $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ ,  $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$  и йодпропан  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ ,  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$  давно известны и давно представляют промышленный интерес и как ингибиторы горения, и как сырье фторорганического синтеза, их физико-химические свойства изучены слабо. Анализируя литературные данные, можно сделать вывод об относительно неплохой изученности молекул  $\text{CF}_3\text{I}$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$  и  $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ , так как сначала в 1980-х, а затем в 2010-х годах появился ряд работ, исследующих термодинамические свойства этих веществ, и несколько работ по кинетике первичной и вторичной диссоциации. Однако, начиная с соединений пропанового ряда  $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$  и  $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ , наблюдается явно выраженный дефицит литературных данных по кинетическим и термодинамическим свойствам как исходных молекул, так и их первичных продуктов разложения. Более крупные молекулы, такие как  $\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$ ,  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$ , представлены лишь единичными исследованиями. Учитывая вышесказанное, в качестве основных объектов исследований в данной работе были выбраны молекулы  $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$  и  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$  и их изомеры. Вместе с тем, дополнительно проведены прецизионные измерения молекулы  $\text{CF}_3\text{I}$  с целью уточнения и расширения существующих данных по кинетике ее диссоциации.

### **Цели и задачи работы**

Цель работы – получение новых экспериментальных и теоретических сведений о термодинамических и кинетических свойствах молекул йодтрифторметана  $\text{CF}_3\text{I}$ , изомеров йодгептафторпропана  $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ ,  $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$  и изомеров йодпропана  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ ,  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ .

Задачи работы:

1. Методами квантовой химии определить оптимальную геометрическую конфигурацию, частоты гармонических колебаний, вращательные постоянные и энергетические характеристики указанных выше молекул. Рассчитать энтальпию образования, энтропию и изобарную теплоемкость этих соединений в широком диапазоне температур. Получить зависимость термодинамических свойств от температуры в виде параметрических функций.
2. Определить каналы мономолекулярной диссоциации и изомеризации молекул  $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$  и  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$  и рассчитать тепловой эффект соответствующих реакций.

3. Экспериментально определить константу скорости мономолекулярной диссоциации молекул  $\text{CF}_3\text{I}$ ,  $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$  и  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$  в широком диапазоне температур при различных давлениях. Получить экспериментальное значение энергии активации и вид Аррениусовской функции для каждой молекулы.
4. Теоретически определить величины констант скоростей мономолекулярной диссоциации  $\text{CF}_3\text{I}$ ,  $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$  и  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$  с использованием модели на основе теории РРКМ (Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса). Получить Аррениусовский вид констант скоростей в пределах высокого и низкого давления.
5. На основе новых экспериментальных и теоретических знаний обобщить кинетические закономерности, присущие всем линейным галогенированным углеводородам и углеводам гомологических рядов  $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{I}$  и  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{I}$ .

### **Научная новизна работы**

1. Впервые первопринципными методами рассчитаны термодинамические характеристики молекул  $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$  и  $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$  такие как энтальпия образования, энтропия, изобарная теплоемкость. Получены температурные зависимости этих данных в диапазоне 200–5000 К. Для молекул  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$  и  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$  термодинамические характеристики были уточнены при помощи квантово-химического расчета на более высоком, чем ранее, уровне теории.
2. Определена термохимия реакций диссоциации и изомеризации  $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$  и  $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ , а также впервые рассчитана константа равновесия в реакциях их изомеризации.
3. Расширен диапазон температур и давлений, в котором константа скорости мономолекулярной диссоциации  $\text{CF}_3\text{I}$  определена посредством прямых экспериментальных измерений. Впервые посредством прямых измерений определены константы скорости мономолекулярной диссоциации  $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$  и  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$  в широком диапазоне температур при различном давлении.
4. Для молекулы  $\text{CF}_3\text{I}$  на основе теории РРКМ уточнены значения константы скорости диссоциации в пределе высоких и низких давлений, а также в переходной области. Для молекул  $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$  и  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$  расчеты констант скоростей диссоциации на основе теории РРКМ проведены впервые в широком диапазоне термодинамических параметров.
5. Выявлены общие закономерности рядов  $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{I}$  и  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{I}$  в энергетике С-И связи и поведении констант скоростей диссоциации в зависимости от давления, размера молекул, влиянии замещающих атомов и т.п.

### **Теоретическая и практическая значимость**

Термодинамические и кинетические характеристики молекул  $\text{CF}_3\text{I}$ ,  $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$  и  $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$  являются фундаментальными свойствами данных соединений и могут быть использованы

в качестве справочной информации для широкого класса теоретических и прикладных задач. В частности, знание элементарных констант скоростей, вместе со знанием энтальпии образования, энтропии и теплоемкости требуется для разработки кинетических моделей, необходимых для понимания природы химического ингибирования и точного предсказания процессов взаимодействия хладонов с топливами в очаге возгорания.

### **Методология и методы исследования**

В качестве экспериментального реактора для создания требуемых температур и давлений использована высокочистая кинетическая ударная труба, лаборатории «Неравновесных процессов» ОИВТ РАН. Измерения концентрации атомарного йода, необходимые для экспериментального определения констант скоростей диссоциации, выполнены с помощью прецизионного метода атомной резонансной абсорбционной спектроскопии (АРАС), реализованного на длине волны 180.0 нм, соответствующей резонансному переходу атомарного йода. Квантово-химические вычисления проведены с использованием программного пакета «Gaussian09». Термодинамические характеристики, такие как энтальпия, энтропия, теплоемкость и др. рассчитаны в программах «KiSTheP» и «GPOP». Теоретические расчеты констант скоростей мономолекулярной диссоциации, проведенные на основе модели РПКМ, выполнены в программах «ChemRate» и «MESS». Кинетическое моделирование концентрационных профилей проведено в программном пакете «Chemkin».

### **Научные положения, выносимые на защиту**

1. Результаты расчетов термодинамических свойств молекул  $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ ,  $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$  и  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ ,  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ , выполненные на основе квантово-химических вычислений.
2. Результаты экспериментальных измерений констант скоростей диссоциации молекул  $\text{CF}_3\text{I}$ ,  $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$  и  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$  в широком диапазоне температур при различном давлении.
3. Результаты теоретических расчетов констант скоростей диссоциации молекул  $\text{CF}_3\text{I}$ ,  $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$  и  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ , выполненные на основе модели РПКМ в широком диапазоне температур и давлений. Результаты расчета констант скоростей в пределе высоких, низких давлений и в переходной области по давлению.
4. Термохимические данные реакций диссоциации и изомеризации молекул  $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$  и  $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$  и величины расчетных констант равновесия процессов изомеризации реакций  $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}=i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$  и  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}=i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$  при нормальных условиях.

### **Степень достоверности результатов**

Достоверность представленных результатов обеспечивается использованием прецизионного экспериментального метода АРАС и квантово-химических расчетных

процедур на высоком уровне теории с использованием необходимых поправочных коэффициентов, рекомендованных базой данных вычислительной химии NIST. Достоверность результатов дополнительно подтверждается хорошим соответствием экспериментальных и теоретических данных, а также согласием с имеющимися литературными сведениями. Значимость обсуждений и выводов в работе была признана мировым научным сообществом, что подтверждается публикациями в рецензируемых международных журналах и высокими оценками на российских и международных конференциях. Данные по кинетике диссоциации  $\text{CF}_3\text{I}$  также включены в базу данных химической кинетики Национального института стандартов и технологий США (NIST).

### **Личный вклад автора**

Личный вклад автора в работы, вошедшие в диссертацию, является определяющим. Автором осуществлена постановка целей, задач и планирование исследований. Он принимал непосредственное участие в проведении экспериментальных работ и теоретических расчетов, в обработке и анализе полученных данных, в подготовке публикаций по теме диссертации.

### **Апробация результатов**

Результаты по материалам диссертации докладывались лично на различных международных и российских научных конференциях: XXXII International Conference on Interaction of intense energy fluxes with matter (Эльбрус, Россия, 2017), 8th European Combustion Meeting (Дубровник, Хорватия, 2017), XXXIII International Conference on Equations of State for Matter (Эльбрус, Россия, 2018), International Conference on Combustion Physics and Chemistry (Самара, Россия, 2018), XXXIV International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter (Эльбрус, Россия, 2019), 14-ой Научной конференции отдела горения и взрыва ФИЦ ХФ РАН (Москва, Россия, 2021 г), XXXVI International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter (Эльбрус, Россия, 2021).

### **Публикации**

По материалам диссертации опубликовано 11 печатных работ, включая 5 статей в рецензируемых журналах из перечня ВАК. (Список публикаций приведен в конце автореферата).

### **Соответствие специальности 1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника.**

Диссертационная работа соответствует п. 1 "Фундаментальные, теоретические и экспериментальные исследования молекулярных и макросвойств веществ в твердом, жидком и газообразном состоянии для более глубокого понимания явлений, протекающих при тепловых процессах и агрегатных изменениях в физических системах» и п. 2

«Аналитические и численные исследования теплофизических свойств веществ в различных агрегатных состояниях» паспорта специальности 1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация включает введение, 3 главы, заключение, список литературы (179 наименований) и приложение. Работа изложена на 135 страницах машинописного текста, содержит 31 рисунок и 23 таблицы с учетом приложения.

### **Основное содержание работы**

**Во введении** дано обоснование актуальности темы диссертации, освещена степень разработанности темы, сформулированы цели и задачи исследования, отражена научная новизна и практическая значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** выполнен всесторонний обзор пожаротушающих характеристик и физических свойств различных галогенированных углеродов, используемых как современные экологически чистые химически активные средства ингибирования горения и аварийного взрывоподавления. Заключено, что несмотря на долгие поиски новых пожаротушающих агентов, невозможно выделить одно вещество, полностью удовлетворяющее всем современным требованиям по безопасности, эффективности, экологичности и экономичности. Проанализировав литературные сведения, было показано, что существующая база данных кинетических и термодинамических свойств йодсодержащих галогенуглеродов, таких как  $\text{CF}_3\text{I}$ ,  $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$  и  $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$  практически полностью отсутствует и нуждается в расширении и уточнении.

**Вторая глава** посвящена исследованию термодинамических параметров галогенированных углеродов методами квантовой химии. *Раздел 2.1* содержит описание приближенных методов неэмпирического решения уравнения Шредингера и уравнения электронной плотности. В этом разделе также представлена взаимосвязь рассчитанных в ходе квантово-химических вычислений данных по полной электронной энергии, частотам гармонических колебаний, вращательным постоянным и т. п. с термодинамическими функциями, выраженными языком статистической и феноменологической термодинамики. *Раздел 2.2* содержит описание подходов, основанных на моделях теории переходного состояния и теории РРKM, используемой в данной диссертационной работе для расчета констант скоростей элементарных химических реакций.

В *разделе 2.3* представлены результаты расчета в диапазоне температур 200–5000 К таких термодинамических функций веществ  $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$  и  $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ , как энтальпия, энтропия и



изобарная теплоемкость (рисунок 1, 2), а также необходимые для этого расчета детали *ab initio* вычислений. Все квантово-химические вычисления, как исходных молекул, так их переходных комплексов и первичных продуктов реакций диссоциации и изомеризации были выполнены в программе Gaussian09. Поиск оптимизированной геометрии, расчет полной электронной энергии, вращательных постоянных, колебательных частот и некоторых других параметров проводился на основе теории функционала электронной плотности. Для этого использовался B3LYP DFT функционал в сочетании с корреляционно-согласованным валентным поляризационным базисным набором для атомов йода, включающим псевдопотенциал для учета влияния остовных электронов в тяжелых атомах *cc-pVTZ-PP* и валентным базисным набором, дополненным поляризационными функциями *p*-типа для атомов водорода и *d*-типа для атомов углерода и фтора *6-311G\*\**. Чтобы учесть эффекты ангармоничности колебаний и приблизиться к так называемой «кинетической точности», все колебательные частоты были нормированы на величину  $f_{\text{vib}} = 0.97$ .

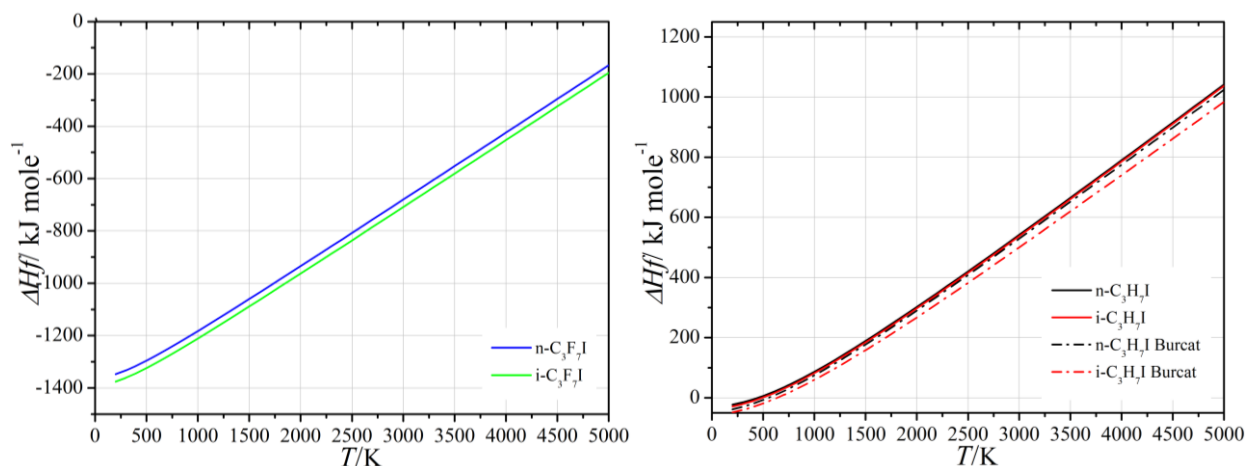


Рисунок 1. Температурная зависимость энтальпии образования молекул  $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$  (слева) и  $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$  (справа). Пунктирные кривые – расчетные данные Бурката [1].

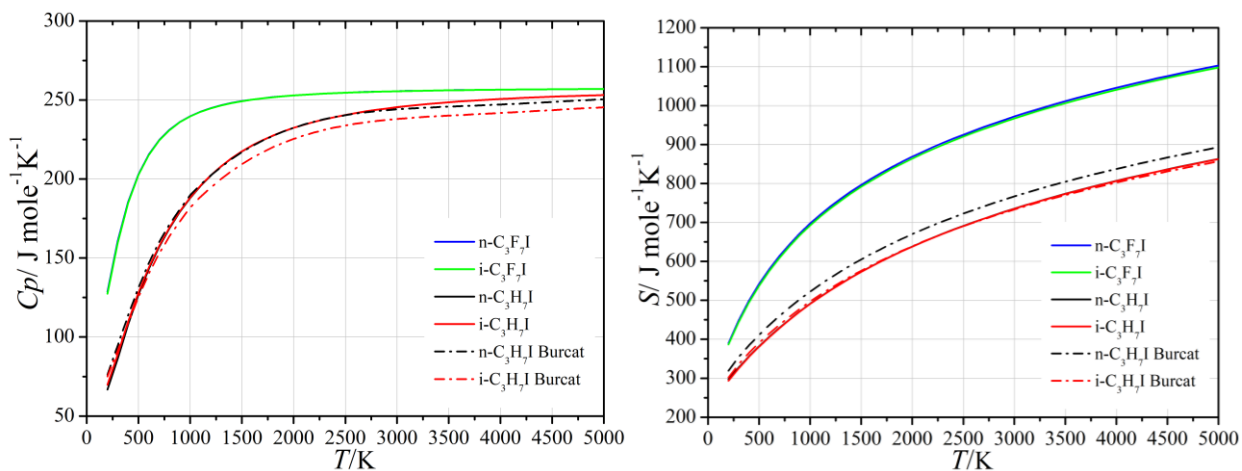


Рисунок 2. Температурная зависимость изобарной теплоемкости (слева) и энтропии (справа) молекул  $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$  и  $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ . Пунктирные кривые – расчетные данные Бурката [1].

В *разделе 2.3* также проанализирована точность расчетов энтальпий образования и энтальпий реакций, проведенных на уровне теории B3LYP/cc-pVTZ-PP. По результатам этого анализа максимальная величина абсолютной погрешности в данной работе была оценена как не превышающая  $\pm 12-16$  кДж/моль. Учитывая вышесказанное, было выполнено сопоставление собственных расчетов с литературными сведениями как расчетного, так и экспериментального характера. Результаты сравнений показывают хорошее соответствие с имеющимися для молекулы  $C_3H_7I$  экспериментальными данными. И, как результат, в конце *раздела* была проведена процедура аппроксимации полученных термодинамических данных в виде стандартного семи-параметрического полинома NASA с единым набором коэффициентов  $a_i$ :

$$\frac{C_p(T)}{R} = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4T^4 \quad (1)$$

$$\frac{H(T)}{RT} = a_0 + \frac{a_1T}{2} + \frac{a_2T^2}{3} + \frac{a_3T^3}{4} + \frac{a_4T^4}{5} + \frac{a_5}{T} \quad (2)$$

$$\frac{S(T)}{R} = a_0 \ln T + a_1T + \frac{a_2T^2}{2} + \frac{a_3T^3}{3} + \frac{a_4T^4}{4} + a_6 \quad (3)$$

Такая форма представления является очень удобной, поэтому часто используется в современных расчетных программных комплексах (н-р «Chemkin», «OpenSMOKE»).

После расчетов электронной плотности стало возможным построение схематической диаграммы поверхностей потенциальной энергии и анализ возможных путей реакций диссоциации и изомеризации молекул  $C_3F_7I$  и  $C_3H_7I$ , что было проведено в начале *раздела 2.4*. Из графика 3 видно, что энергетически наиболее выгодным являются состояния обоих веществ в виде изо-молекул  $i-C_3F_7I$  и  $i-C_3H_7I$ .

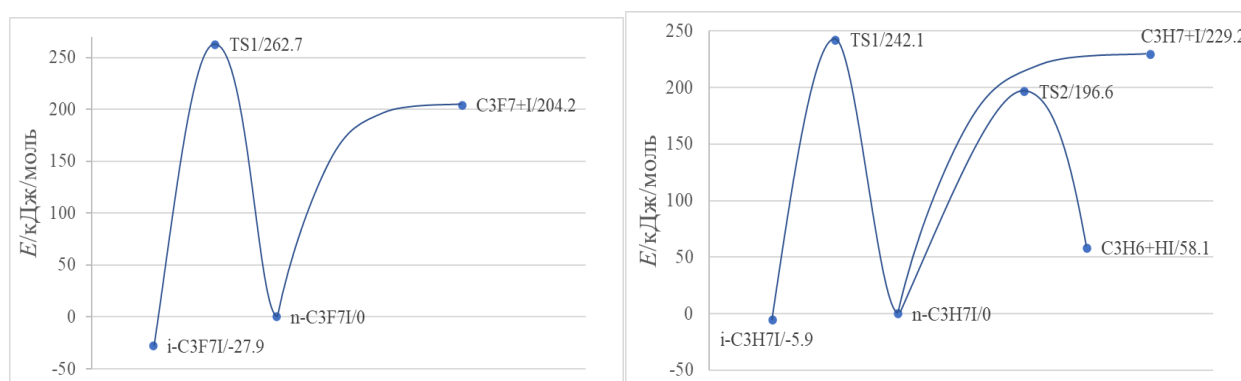


Рисунок 3. Схематическая диаграмма ППЭ реакций диссоциации и изомеризации молекул  $C_3F_7I$  (сверху) и  $C_3H_7I$  (снизу) с указанием относительной энергии реагентов, продуктов и переходных состояний (в кДж/моль).

Также было продемонстрировано, что реакция радикальной диссоциации является безбарьерной, но в молекуле  $n-C_3H_7I$  присутствует дополнительный канал диссоциации,

Таблица 1. Стандартная энтальпия реакций  $\Delta H_r^0$ , кДж/моль, рассчитанная на уровне теории B3LYP/cc-pVTZ-PP и сравнение ее с имеющимися литературными данными.

Реакция	B3LYP/cc-pVTZ-PP	Литературные данные/метод
$n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I} = i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$	-28.1±12	Нет данных
$n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I} = n\text{-C}_3\text{F}_7+\text{I}$	206.5±12	215±2.9/эксп. [2] 212±2/эксп. [3]
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I} = i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$	-5.7±12	-8.6/эксп. [4] -12. ± 4.2/эксп-теор. оценка [5]
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I} = n\text{-C}_3\text{H}_7+\text{I}$	233.9±12	209,4/эксп. [6] 236.8±4,2/эксп. [7] 234.9/эксп. [8] 238.0/эксп. [9] 229.1/оценка из РРKM расчета [10]
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I} = n\text{-C}_3\text{H}_6+\text{HI}$	62.9±12	нет данных

$n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}=i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ ,  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}=i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$  при стандартных условиях.

**Третья глава** диссертации посвящена результатам экспериментального и теоретического исследования кинетики мономолекулярной диссоциации йодсодержащих хладонов  $\text{CF}_3\text{I}$ ,  $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$  и  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ .

Сначала, в *разделах 3.1.1 и 3.1.2* изложены теоретические основы проведения ударно-трубного эксперимента и теоретические основы метода атомно резонансной абсорбционной спектроскопии (АРАС). Затем, в *разделе 3.1.3* подробно описана реализация экспериментальных измерений на установки «НЕФРИТ» ОИВТ РАН. Установка состоит из высоковакуумной ударной трубы стандартной конструкции, системы откачки, системы смешения и диагностирующего оборудования. Эксперименты проводились как за падающей, так и за отраженной ударной волной. Откачка камеры низкого давления осуществлялась не менее чем до  $\sim 5 \cdot 10^{-7}$  мбар. Исследуемые смеси готовились вакуумметрическим или шприцевым методом также в предварительно откачанном и выдержанном не менее 3 часов стальном баке. В качестве исходных соединений использовались только сверхчистые газовые компоненты. Строгая методика подготовки эксперимента позволяла практически полностью исключить протекание нежелательных химических реакций. Метод АРАС (рисунок 4), основанный на регистрации проходящего

Протекающий через переходный комплекс TS2, в результате чего образуются первичные продукты HI и  $\text{C}_3\text{H}_6$ . Этот канал не наблюдается во фторсодержащих соединениях. В конце *раздела 2.4* представлен расчет энтальпии реакций диссоциации и изомеризации молекул  $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$  и  $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$  (таблица 1) и проведено сопоставление с имеющимися литературными сведениями. Вместе с этим, на основании рассчитанной энергии Гиббса была получена величина константы равновесия для реакций изомеризации

через исследуемое вещество излучения, реализован на длине волны 183.0 нм, соответствующей резонансному переходу атомарного йода ( $^4P_{5/2} - ^2P_{3/2}$ ). Эта линия, как одна из наиболее интенсивных, использовалась во всех дальнейших экспериментальных измерениях.

В разделе 3.1.4 подробно описана собственная калибровочная процедура АРАС измерений на линии атомарного йода, необходимая для возможности правильного перевода измеряемых абсорбционных профилей исследуемого вещества в

соответствующие время-разрешенные концентрационные профили. Калибровочные эксперименты выполнены преимущественно в смеси  $CF_3I$  в  $Ar$  за падающей и отраженной ударными волнами в диапазоне температур 1300–2000 К. Давление варьировалось от 0.27 до 3.2 бар, а относительная концентрация  $CF_3I$  от 0.063 ppm до 8 ppm. Полученная зависимость между измеренным поглощением и концентрацией приведена на рисунке 5.

Поскольку формы спектральных линий в смесях ПКТ и ударной трубы слишком различны из-за процессов уширения, самопоглощения и самообращения, аппроксимация калибровочной кривой выполнена с использованием модифицированного закона Бугера-Ламберта-Бэра:

$$\frac{I}{I_0} = 1 - \exp(\sigma L [I]^n) \quad (4),$$

где  $I/I_0$  – отношение интенсивности прошедшего через исследуемую смесь излучения к первоначальному,  $\sigma$  – приведенное сечение поглощения,  $L=10.7$  см – толщина оптического слоя (диаметр ударной трубы),  $[I]$  – концентрация атомарного йода в исследуемой смеси,  $n$  – показатель степени при концентрации. Наилучшее соответствие достигнуто при следующих значениях параметров  $n = 0.906$  и  $\sigma = 3.50 \cdot 10^{-14} \text{ см}^{1.718}$

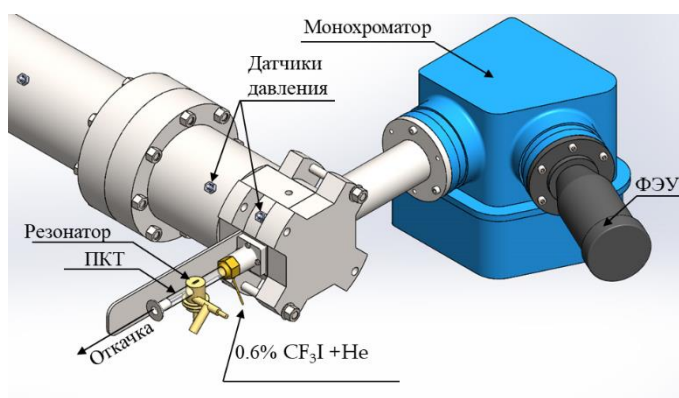


Рисунок 4. Схема реализации метода АРАС на установке «НЕФРИТ». ПКТ – проточная кварцевая трубка. ФЭУ – фотоэлектронный умножитель.

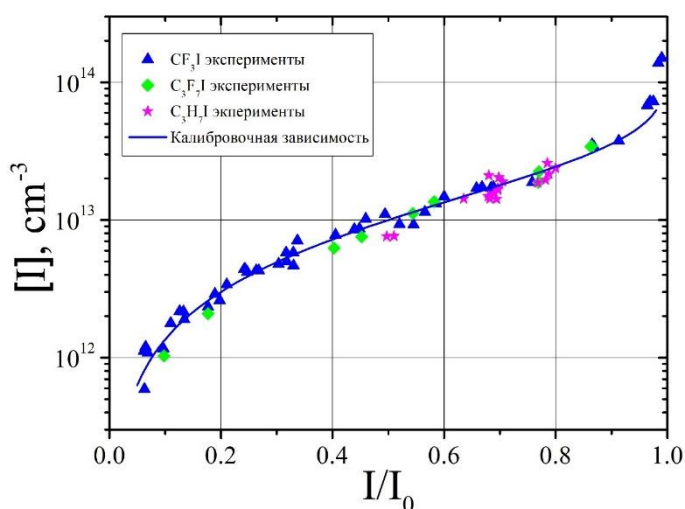


Рисунок 5. Зависимость концентрации атомарного йода от величины поглощения на длине волны 183.0 нм в различных смесях  $CF_3I$ ,  $n-C_2F_7I$  и  $n-C_3H_7I$  в  $Ar$ .

В разделе 3.1.4 подробно рассмотрены и проанализированы все возможные экспериментальные неопределенности, которые могли возникнуть как в ходе подготовки проведения экспериментов, так и в ходе непосредственных измерений абсорбционных профилей атомарного йода и последующего их пересчета в соответствующие концентрационные профили. По результатам анализа было установлено, что максимальная суммарная погрешность концентрационных профилей и, соответственно, констант скоростей, рассчитанных на их основе, составляла порядка 20%, но обычно эта величина не превышала 12–15%.

В разделе 3.2 представлены результаты определения константы скорости мономолекулярной диссоциации  $\text{CF}_3\text{I}$ . Экспериментальные данные получены за падающими и отраженными ударными волнами в диапазоне температур 950–1200 К при давлениях 2.0–3.0 бар и относительной концентрации  $\text{CF}_3\text{I}$  в аргоне от 1 до 4 ppm. Типичный абсорбционный профиль атомарного йода представлен на рисунке 6.

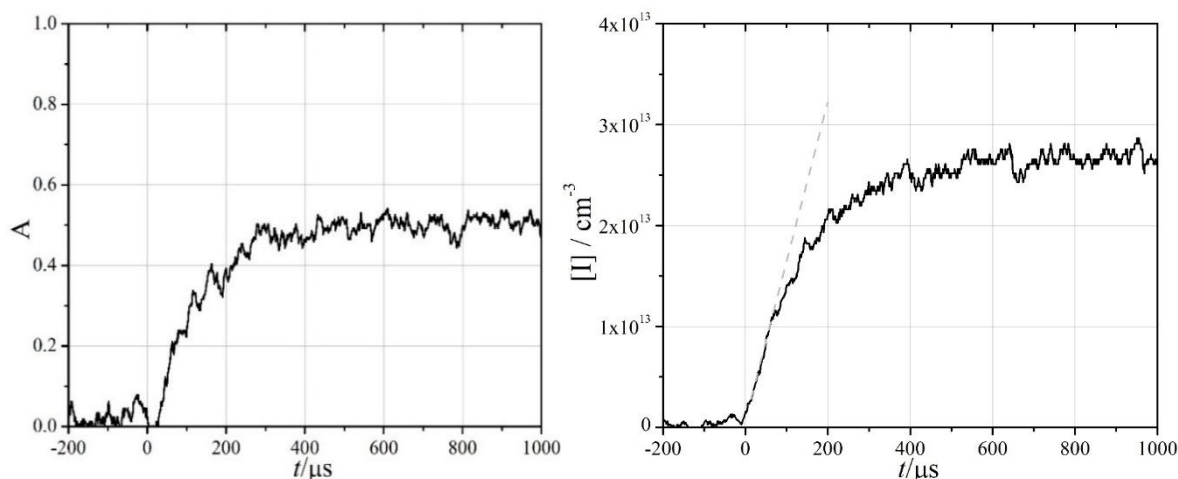


Рисунок 6. Слева – типичный профиль поглощения атомарного йода на длине волны 183.0 нм:  $T_5 = 1153$  К,  $p_5 = 2.66$  бар при 1 ppm  $\text{CF}_3\text{I}$  в Ar. Справа – типичный профиль концентрации атомарного йода:  $T_5 = 1095$  К,  $P_5 = 2.66$  бар при 4 ppm  $\text{CF}_3\text{I}$  в Ar. Серая пунктирная линия – первоначальный наклон экспериментального профиля концентрации, величина которого используется в уравнениях (5) и (6).

Сначала, используя полученную ранее калибровочную зависимость (4), воспроизводился концентрационный профиль атомарного йода (рисунок 6, справа), а затем, применив закон действующих масс и пренебрегая вторичными и обратными реакциями, для каждого эксперимента на основе указанных ниже выражений рассчитывалась константа скорости диссоциации в предположении первого ( $k_{1st}$ ) и второго порядка ( $k_{2nd}$ ):

$$d[I]/dt = k_{1st}[\text{CF}_3\text{I}] \quad (5)$$

$$d[I]/dt = k_{2nd}[\text{CF}_3\text{I}][\text{Ar}] \quad (6)$$

Определение производных  $d[I]/dt$ , необходимых для решения уравнений (5) и (6) осуществлялось графически с использованием метода первоначального наклона. В этом случае  $d[I]/dt$  – это угол между профилем концентрации и осью  $t$  в начальный момент времени (серая пунктирная линия на рисунке 6). Концентрация  $[CF_3I]$  в тех же выражениях в начальный момент времени стремится к начальной концентрации  $[CF_3I]_0$ , величина которой известна. Далее все экспериментальные данные были обобщены в Аррениусовских координатах в приближении как первого, так и второго порядка (рисунок 7), что позволило аппроксимировать константу скорости в виде уравнения Аррениуса:

$$k_{1st,2nd} = A \cdot T^n \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (7)$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель (размерность –  $c^{-1}$  для константы первого порядка и  $молекул \cdot см^{-3} \cdot c^{-1}$  для константы второго порядка),  $n$  – показатель степени,  $E_a$  – энергия активации (Дж/моль),  $R$  – универсальная газовая постоянная (Дж/моль·К), и получить следующие температурные зависимости:

$$k_{1st} = 8.44 \cdot 10^{11} \exp(-182.2/RT) \quad (8)$$

$$k_{2nd} = 8.37 \cdot 10^{16} \exp(-192.0/RT) \quad (9)$$

На рисунках 7 дополнительно представлены все имеющиеся по кинетике распада  $CF_3I$  литературные данные, некоторые из которых указывают на то, что константа скорости в экспериментальном диапазоне температур и давлений находится в переходной области по давлению. В этом случае уравнения (8), (9) справедливы лишь в узком диапазоне термодинамических параметров. Чтобы полностью описать кинетику диссоциации  $CF_3I$  в широком интервале температур и давлений, были проведены теоретические РПКМ расчеты констант скоростей в пределах низкого и высокого давления.

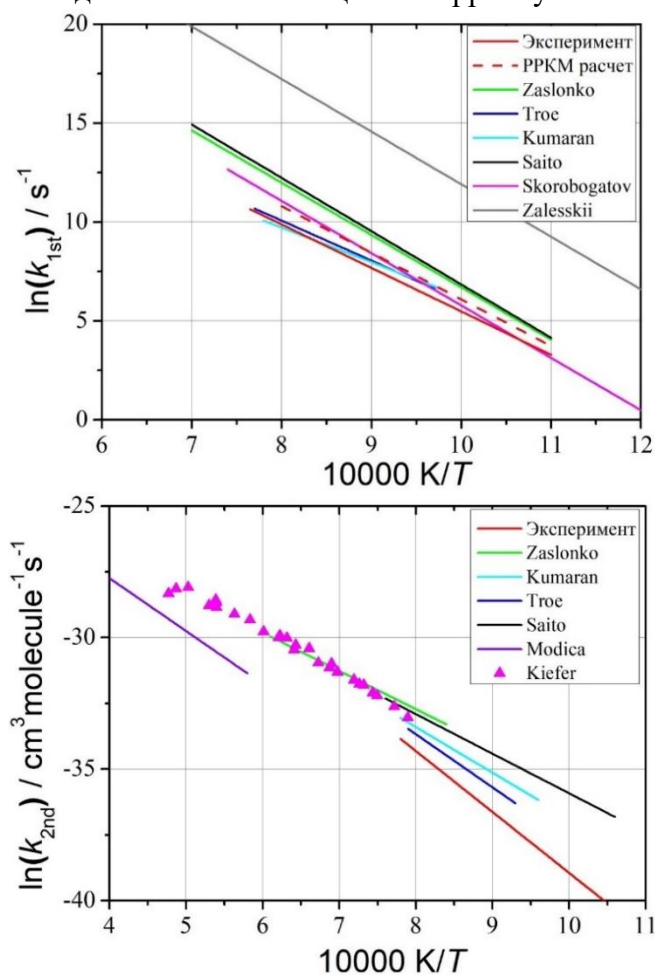


Рисунок 7. Представленная в Аррениусовских координатах температурная зависимость измеренной константы скорости первого (сверху) и второго (снизу) порядка для реакции  $CF_3I+(Ar)=CF_3+I+(Ar)$  и имеющиеся литературные данные: Zaslanko – [11], Kumaran – [12], Troe – [13], Saito – [14], Skorobogatov – [15], Zalesskii – [16], Modica – [17], Kiefer – [18].

Все необходимые для расчета энергетические характеристики продуктов, реагентов и переходных состояний, их частоты гармонических колебаний, вращательные постоянные были определены ранее в главе 2 в ходе квантово-химических вычислений. Непосредственно РПКМ расчет осуществлен в программах ChemRate и MESS. Поскольку в подобных молекулах энергия С-І связи равна энтальпии реакции диссоциации (или, что эквивалентно, обратная реакция не имеет барьера активации), константа скорости определялась с использованием процедуры варьирования длины связи С-І в мнимом переходном состоянии. Для оценки величины средней энергии, передаваемой при столкновительной дезактивации, использована экспоненциально падающая модель. Число всех соударений определено по модели на основе потенциала Леннарда-Джонса. Требуемые для указанных выше моделей параметры молекул взяты либо из литературы (при наличии), либо оценены самостоятельно. Результаты теоретического РПКМ расчета, проведенного в диапазоне температур от 300 до 3000 К и давлении от  $10^{-4}$  до  $10^2$  бар, представлены на рисунке 8. Константы скорости в пределе низкого ( $k_0$ ) и высокого ( $k_\infty$ ) давления были также аппроксимированы уравнением Аррениуса (7):

$$k_0(\text{CF}_3\text{I}) = 1.99 \cdot 10^{14} \exp(-104.5/RT) \quad (10)$$

$$k_\infty(\text{CF}_3\text{I}) = 1.70 \cdot 10^{15} \exp(-232.5/RT) \quad (11),$$

а константа скорости в переходной области по давлению аппроксимирована с использованием модели Трое в симметричном представлении [19]:

$$k(T, p) = k_\infty \frac{x \cdot F(x)}{1 + x} \quad (12)$$

$$x = \frac{k_0}{k_\infty} \cdot \frac{p}{kT} \quad (13)$$

$$F(x) = F_c = \text{const} \quad (14)$$

Рассчитанный коэффициент центрального уширения равен  $F_c = 0.188 \pm 0.010$ .

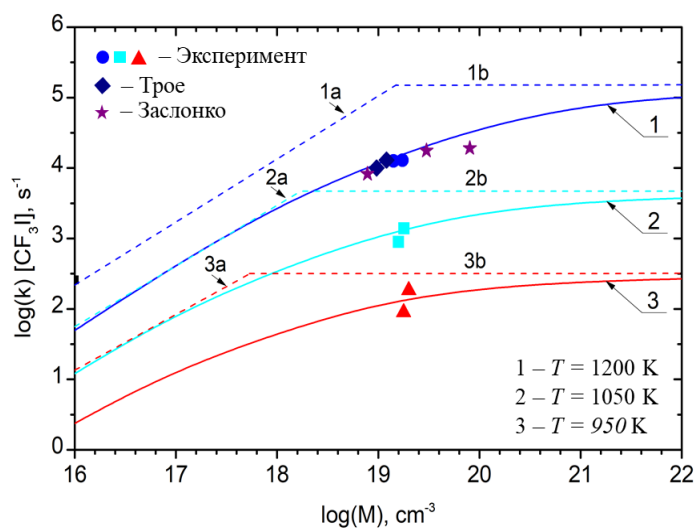


Рисунок 8. Измеренная и расчетная константа скорости реакции  $\text{CF}_3\text{I} + \text{Ar} = \text{CF}_3 + \text{I} + \text{Ar}$  в зависимости от общей концентрации. Числа 1, 2, 3 – аппроксимированные на основе РПКМ расчеты константы скорости по модели Трое [19] при температурах  $T = 1200, 1050$  и  $950$  К, соответственно. Пунктирные линии – константы скорости в пределе низкого и высокого давления при тех же температурах. Литературные данные: Трое – [13], Заслонко – [11,20].

Результаты сравнения на рисунке 8 демонстрируют прекрасное совпадение расчетных значений как с собственными экспериментальными данными, так и с данными из литературы [11,13,20]. Вместе с тем, достоверно подтверждено, что константа скорости диссоциации  $\text{CF}_3\text{I}$  действительно лежит в переходной области по давлению во всем исследованном диапазоне температур.

В разделе 3.3 представлены результаты исследования кинетики мономолекулярной диссоциации  $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ . Абсорбционные сигналы регистрировались как за падающими, так и за отраженными ударными волнами при температурах от 800 до 1200 К. Давление покрывало диапазон от 0.6 до 8.3 бар, а относительная концентрация  $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$  в аргоне варьировалась от 0.13 до 10 ppm. Времяразрешенные концентрационные профили и константы скоростей первого и второго порядка получены с помощью единой калибровочной зависимости (4) и подобных уравнениям (5), (6) соотношений. Экспериментальные результаты обобщены на рисунке 9.

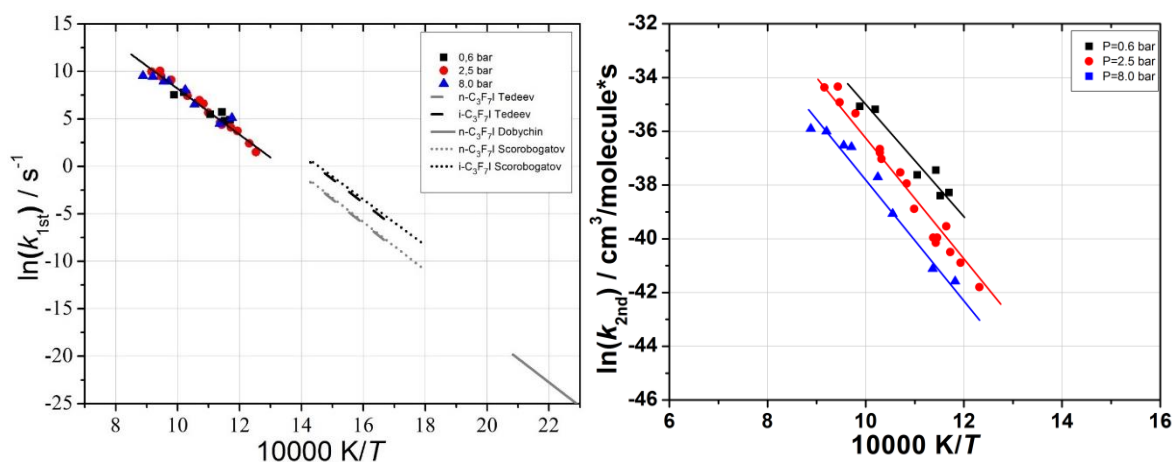


Рисунок 9. Представленная в Аррениусовских координатах температурная зависимость измеренной константы скорости первого (слева) и второго (справа) порядка для реакции  $\text{C}_3\text{F}_7\text{I} + (\text{Ar}) = \text{C}_3\text{F}_7 + \text{I} + (\text{Ar})$  и имеющиеся литературные данные: Tedeev – [21], Dobychin – [22], Scorobogotov – [23]. Сплошные линии – аппроксимация экспериментальных данных методом наименьших квадратов.

Из графика 9 видно, что константа скорости диссоциации  $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$  явно расслаивается по давлению в приближении второго порядка и практически сливается в приближении первого порядка. Эти факты указывают на то, что в экспериментальных условиях ее величина близка к пределу высоких давлений. На левом графике также нанесены единственные имеющиеся литературные данные в области низких температур. Определив графически энергию активации и предэкспоненциальный множитель, константа скорости представлена в Аррениусовой форме (7):

$$k_{1st} = 1.05 \cdot 10^{14} \exp(-200.4/RT) \quad (15)$$



Тем не менее, проведенный далее (рисунок 10) детальный теоретический РРКМ расчет показал, что при повышенных температурах и пониженных давлениях зависимость от давления все еще остается существенной и пренебрегать ей нельзя. Так же, как и для  $\text{CF}_3\text{I}$ , все необходимые для расчета квантово-химические вычисления проведены ранее (и представлены в главе 2 диссертации), а параметры используемой в РРКМ экспоненциально падающей модели и модели на основе потенциала Леннарда-Джонса взяты либо из литературы, либо оценены самостоятельно.

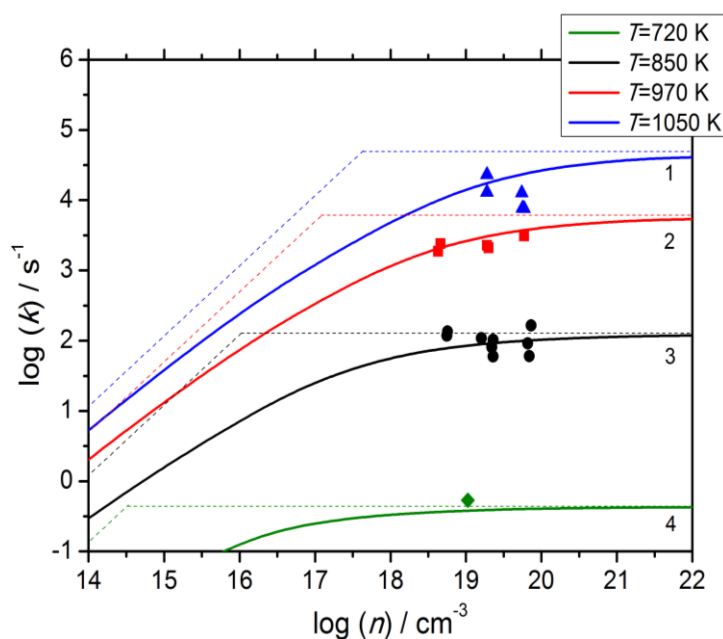


Рисунок 10. Измеренная и расчетная константа скорости реакции  $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I} + \text{Ar} = n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I} + \text{Ar}$  в зависимости от общей концентрации. Числа 1, 2, 3, 4 – аппроксимированные на основе РРКМ расчеты константы скорости по модели Трое [19] при  $T=1050, 970, 850$  и  $720$  К, соответственно. Пунктирные линии – константы скорости в пределе низкого и высокого давления. Символами указан эксперимент: треугольник –  $T=1050$  К, квадрат –  $T=970$  К, круг –  $T=850$  К, ромб – данные Тедеева [21] при  $T=720$  К.

Можно отметить, что сравнение теоретических результатов с имеющимися экспериментальными данными демонстрирует очень хорошее соответствие. И как итог, результаты РРКМ расчетов в широком диапазоне температур и давлений ( $300 - 3000$  К и  $10^{-4} - 10^2$  бар, соответственно) были представлены в форме Аррениуса (7):

$$k_0(n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}) = 8.85 \times 10^{19} T^{-1.44} \exp(-95.2/RT) \quad (16)$$

$$k_\infty(n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}) = 9.68 \times 10^{16} T^{-0.38} \exp(-224.1/RT) \quad (17)$$

и аппроксимированны по модели Трое [19] (уравнения 12-14) для получения фактора центрального уширения  $F_c = 0.119 \pm 0.050$ .

В разделе 3.4 представлены результаты исследования кинетики мономолекулярной диссоциации  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ . Эксперименты были проведены исключительно за отраженными ударными волнами в диапазоне температур от  $830$  до  $1230$  К. Давление варьировалось от  $2.6$  до  $4$  бар, а относительная концентрация  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$  в аргоне составляла  $0.8$  или  $1.1$  ppm. Также как и ранее для всех молекул, сначала, по единой методике проведен расчет константы скорости диссоциации  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$  на основе экспериментально полученных концентрационных профилей атомарного йода, а затем, выполнен теоретический РРКМ расчет в диапазоне температур  $300\text{-}3000$  К и диапазоне давлений от  $10^{-4}$  до  $10^2$  бар. Как

было показано ранее, распад  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ , в отличие от  $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ , протекает через две конкурирующие реакции ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{I} = \text{C}_3\text{H}_7 + \text{I}$  и  $\text{C}_3\text{H}_7\text{I} = \text{C}_3\text{H}_6 + \text{HI}$ ), поэтому в данном случае взаимное влияние этих каналов было учтено с помощью мультисканального решения основного РРКМ уравнения на микроканоническом уровне. Данный подход по умолчанию реализован в программе MESS. В итоге, все результаты обобщены в Аррениусовских координатах и представлены на рисунке 11. На этом графике также показаны имеющиеся

литературные данные, в том числе и недавняя работа Миоши и соавторов [10] в схожем, хотя и существенно более узком, диапазоне температур. Отчетливо видно прекрасное соответствие экспериментальных результатов как между собой, так и с выполненным РРКМ расчетом. Так же однозначно

продемонстрировано, что, как и для молекулы  $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ , константа скорости лежит близко к пределу высоких давлений, однако при повышенной температуре (более 900 К) зависимость от давления все еще существенна. А вот эффект взаимного учета обоих каналов распада  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$  в диапазоне 3-4 бар проявляется незначительно.

Как и ранее для молекул  $\text{CF}_3\text{I}$  и  $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ , экспериментальная константа скорости диссоциации  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$  была приведена в Аррениусовской форме (7):

$$k_{1st} = 1.97 \cdot 10^{13} \exp(-193.6/RT) \quad (18)$$

РРКМ расчеты аппроксимированы по форме Трое [19] с помощью уравнений (12) – (14). Как итог, полученные значения констант скоростей в пределах низкого и высокого давления, а также коэффициент центрального уширения приведены ниже:

$$k_0(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I} + \text{Ar}) = 1.87 \times 10^{15} T^{-0.31} \exp(-78.3/RT) \text{ (cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)} \quad (19)$$

$$k_\infty(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}) = 5.54 \times 10^{16} \exp(-27495.8/T) \text{ (s}^{-1}\text{)} \quad (20)$$

$$F_c = 0.173 \pm 0.082 \quad (21)$$

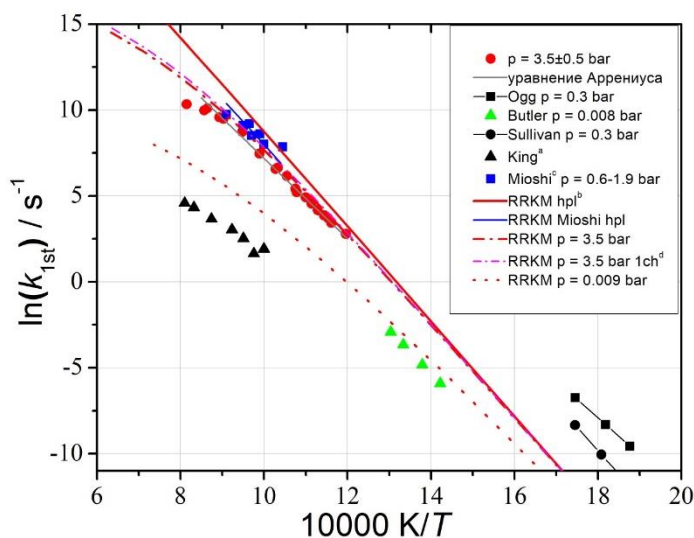


Рисунок 11. Представленная в Аррениусовских координатах температурная зависимость измеренной константы скорости первого для реакции  $\text{C}_3\text{F}_7\text{I} + (\text{Ar}) = \text{C}_3\text{F}_7 + \text{I} + (\text{Ar})$  и имеющиеся литературные данные: Ogg – [24], Butler – [6], Sullivan – [25], King – [26], Miyoshi – [10]. Серая линия – аппроксимация экспериментальных данных уравнением Аррениуса.

В конце *раздела 3.4*, опираясь на полученные данные, было проведено сравнение экспериментальных профилей атомарного йода с расчетными при тех же термодинамических параметрах (рисунок 12). Показано хорошее соответствие результатов моделирования с экспериментом как при использовании теоретических значений константы скорости (красная линия), так и при использовании константы скорости из экспериментальной аппроксимации (серая линия). Можно видеть, что равновесная концентрация атомарного йода не достигает 100% величины первоначальной концентрации йодпропана. Проведенное кинетическое моделирование позволило однозначно заключить, что причина этого расхождения – влияние второго канала диссоциации  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$  ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{I} = \text{C}_3\text{H}_6 + \text{HI}$ ) (салатовая линия).

И наконец, в *разделе 3.5* проведено обобщение полученных в диссертационной работе кинетических свойства йодсодержащих хладонов с имеющимися литературными данными по константам скорости диссоциации подобных молекул. Для базового сравнения были выбраны все линейные молекулы гомологических рядов  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{I}$  и  $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{I}$  в широком интервале температур (650–1450 К). Причем галогенированные углеводы и углеводороды анализировались не только между собой или внутри одного гомологического ряда, но также и непосредственно между рядами. На рисунке 13 приведено сопоставление этих результатов в Аррениусовских координатах.

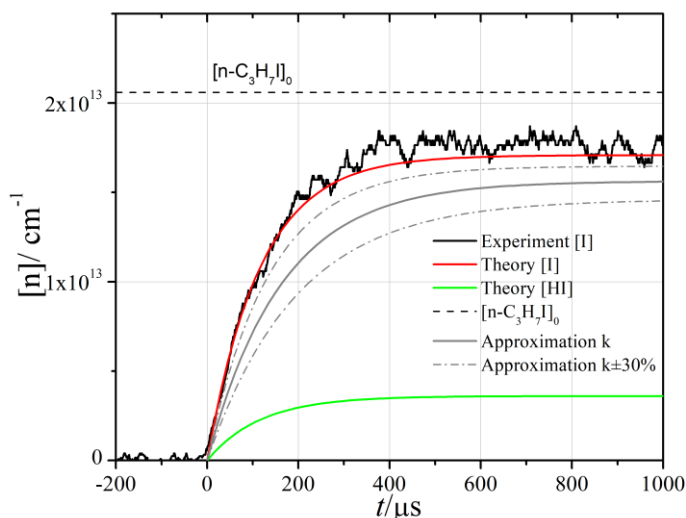


Рисунок 12. Пример сравнения концентрационных профилей, полученных с помощью экспериментально и теоретически определенной константы скорости реакции  $\text{C}_3\text{H}_7\text{I} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7 + \text{I}$  и теоретически опеределённой константы скорости реакции  $\text{C}_3\text{H}_7\text{I} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{HI}$ . Черная кривая – профиль концентрации атомарного йода при  $T_5 = 1055 \text{ K}$ ,  $P_5 = 3.71 \text{ бар}$  в  $0.8 \text{ ppm } n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$  in Ar. Серая линия – профиль концентрации атомарного йода, полученный на основе уравнения (18). Пунктирные линии – профили атомарного йода, полученные на основе константы скорости, отличающейся от величины из уравнения (18) на  $\pm 30\%$ . Сплошная красная и салатовая линия – профили I и HI, соответственно, полученные на основе теоретически рассчитанной величины константы скорости диссоциации  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ .

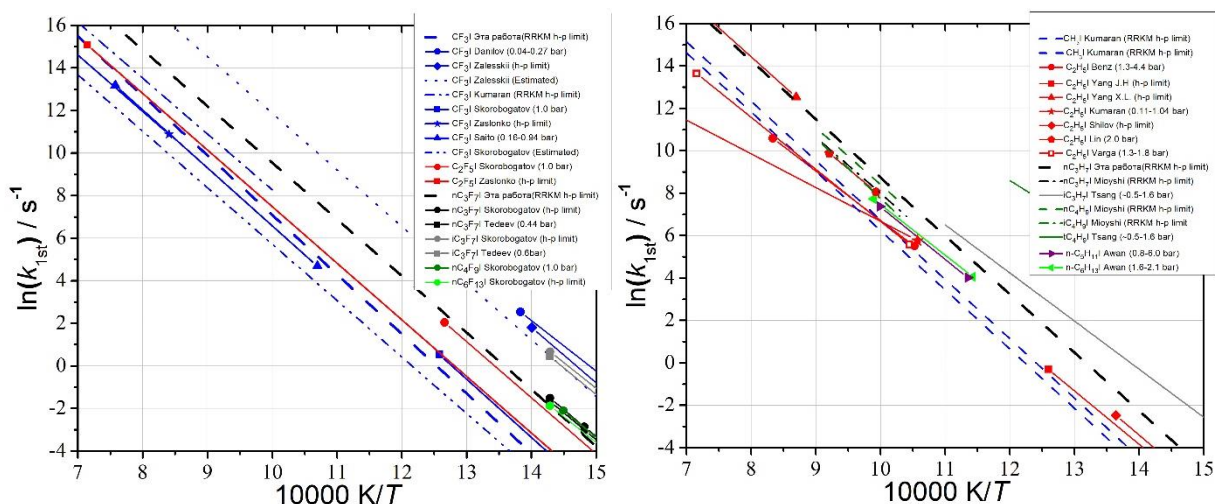


Рисунок 13. Аррениусовская зависимость константы скорости разрыва С-І связи в приближении первого порядка для некоторых йодсодержащих галогенированных углеродов гомологических рядов  $C_nF_{2n+1}I$  и  $C_nH_{2n+1}I$ . Литературные данные: Danilov-[27], Zalesskiï – [16,28], Kumaran – [12], Skorobogatov – [23,29,15], Zaslanko – [30,11,20], Saito – [14], Tedeev – [21], Kumaran – [31,32], Benz – [33], Yang J.H. – [34], Yang X.L. – [35], Shilov – [36], Lin – [37], Varga – [38], Miyoshi – [10], Tsang – [39], Awan – [40].

В результате сопоставления были выявлены некоторые закономерности, что позволило сделать ряд заключений:

- Константы скорости диссоциации обоих гомологических рядов показывают очень близкие значения скорости их радикального распада, т. е. наличие конкурирующего канала  $HI$  элиминации ( $C_nH_{2n+1}I = C_nH_{2n} + HI$ ) в водородсодержащих хладагонах практически не влияет на скорость разрыва С-І связи.
- С ростом числа атомов в молекуле, константа скорости разрыва С-І связи незначительно возрастает, а энергия активации снижается. Это общая тенденция в обоих гомологических рядах, причем в молекулах одного размера энергия активации всегда выше у водородсодержащих соединений.
- С ростом размера молекулы оба гомологических ряда находятся все ближе к пределу высоких давлений.
- В веществах с равным количеством атомов молекулы ряда  $C_nH_{2n+1}I$  всегда лежат дальше от предела высоких давлений, чем молекулы ряда  $C_nF_{2n+1}I$ .

**В заключении** сформулированы основные результаты и выводы работы.

### Основные результаты и выводы

1. Выполнен всесторонний обзор пожаротушающих характеристик и физических свойств галогенированных углеродов, используемых как современные экологически чистые средства ингибирования горения. Показано, что существующая база данных кинетических

и термодинамических свойств йодсодержащих галогенуглеродов пропанового ряда, таких как  $C_3F_7I$  и  $C_3H_7I$ , практически отсутствует и нуждается в расширении и уточнении.

2. На основании полученных концентрационных профилей атомарного йода была экспериментально исследована кинетика диссоциации йодтрифторметана  $CF_3I$ , йодгексафторпропана  $n-C_3F_7I$  и йодпропана  $n-C_3H_7I$ . Определена абсолютная величина констант скоростей их первичного разложения в диапазоне температур 800–1200 К и давлений от 0.6 до 8.3 бар. Для  $CF_3I$  и  $n-C_3H_7I$  диапазоны температур и давлений по сравнению с предыдущими исследованиями были значительно расширены. Для  $n-C_3F_7I$  прямое измерение константы скорости диссоциации выполнено впервые.

3. Используя современные методы *ab initio* вычислений, были определены индивидуальные характеристики (частоты гармонических колебаний, вращательные постоянные и т. п.) исходных молекул  $n-C_3F_7I$ ,  $i-C_3F_7I$ ,  $n-C_3H_7I$ ,  $i-C_3H_7I$ , их продуктов и переходных комплексов. На основании этих данных построена диаграмма поверхностей потенциальных энергий (ППЭ), исследованы возможные каналы первичной диссоциации  $C_3F_7I$  и  $C_3H_7I$  и определена стандартная энтальпия реакций их диссоциации и изомеризации.

4. Энтальпия образования, энтропия и теплоемкость  $n-C_3F_7I$ ,  $i-C_3F_7I$  и  $n-C_3H_7I$ ,  $i-C_3H_7I$  рассчитаны в широком диапазоне температур от 200 до 5000 К. Для молекул  $n-C_3F_7I$ ,  $i-C_3F_7I$  подобные расчеты выполнены впервые. Для молекул  $n-C_3H_7I$  и  $i-C_3H_7I$  термодинамические характеристики были уточнены на более высоком, чем ранее, уровне теории. Все термодинамические функции были также аппроксимированы в виде стандартных семи-параметрических полиномов NASA.

5. Выполнен теоретический расчет констант скоростей диссоциации  $CF_3I$ ,  $n-C_3F_7I$  и  $n-C_3H_7I$  по модели РРКМ в широком диапазоне термодинамических параметров ( $T = 300$ – $3000$  К,  $p = 10^{-4}$ – $10^2$  бар). Для всех веществ представлены Аррениусовские зависимости констант скоростей в пределе высокого и низкого давления, а также фактор центрального уширения. РРКМ расчеты позволили заключить, что в исследованных условиях константа скорости  $CF_3I$  лежит в переходной области по давлению, а константы скорости  $n-C_3F_7I$  и  $n-C_3H_7I$  находятся близко к пределу высоких давлений. Тем не менее, при повышенных температурах (более 900 К) влияние давления все еще значимо.

6. На основе анализа собственных данных и всех имеющихся литературных сведений по кинетике молекул гомологических рядов  $C_nF_{2n+1}I$  и  $C_nH_{2n+1}I$  выявлены общие закономерности в энергетике С-И связи и поведении констант скоростей диссоциации в зависимости от давления, размера молекул, влиянии замещающих атомов водорода или фтора и т.п.

## Список литературы

1. Extended Third Millennium Ideal Gas Thermochemical Database with updates from Active Thermochemical Tables URL: <http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/burcat.html> (accessed: 25.01.2021)
2. Okafo E. N., Whittle E. Competitive study of the reactions  $\text{Br} + \text{R}_F\text{I} \rightarrow \text{IBr} + \text{R}_F$  and determination of bond dissociation energies  $D(\text{R}_F\text{-I})$  where  $\text{R}_F = \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5, n\text{-C}_3\text{F}_7, i\text{-C}_3\text{F}_7,$  and  $n\text{-C}_4\text{F}_9$  // *Int. J. Chem. Kinet.* 1975. V. 7. p. 287.
3. Ahonkai S. I., Whittle E. Kinetics of the Competitive Chlorinations of Some Perfluoroalkyl Iodides Determination of the Bond Dissociation Energies  $D(\text{CF}_3\text{-I}), D(\text{C}_2\text{F}_5\text{-I}),$  and  $D(i\text{-C}_3\text{F}_7\text{-I})$  // *International Journal of Chemical Kinetics.* 1984. V. 16. p. 543-558.
4. Furuyama S. et al. Thermochemistry of the gas phase equilibria  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I} = \text{C}_3\text{H}_6 + \text{HI}, n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I} = i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I},$  and  $\text{C}_3\text{H}_6 + 2\text{HI} = \text{C}_3\text{H}_8 + \text{I}_2$  // *J. Chem. Thermodyn.* 1969. V. 1. p. 363-375.
5. Andreevskii D. N., Rozhnov A. M. The thermodynamics of alkyl halides. The isomerization of propyl iodide // *Neftekhimiya.* 1962. V. 2. p. 378.
6. Butler E. T., Polanyi M. Rates of pyrolysis and bond energies of substituted organic iodides (Part I) // *Trans. Faraday Soc.* 1943. V. 39. p. 19.
7. Pedley J. B. et al. *Thermochemical Data of Organic Compounds.* 2nd ed., Chapman and Hall, New York, 1986.
8. Stein, S. E. *NIST Structure and Properties, version 2.0;* National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, 1994.
9. Denosov E. T., Tumanov V. E. Estimation of the bond dissociation energies of kinetic characteristics of liquid-phase radical reactions // *Russ. Chem. Rev.* 2005. V. 74. p. 825 – 858.
10. Miyoshi A. et al. Two-Channel Thermal Unimolecular Decomposition of Alkyl Iodides // *Phys. Chem. A.* 1999. V. 103. p. 46-53.
11. Zaslanko I. S. et al. Parameters of the thermal dissociation of gaseous  $\text{CF}_3\text{I}$  // *Kinet. Catal.* 1986. V. 27. p. 734.
12. Kumaran S. S. et al. Thermal decomposition of  $\text{CF}_3\text{I}$  using I-atom absorption // *Chem. Phys. Lett.* 1995. V. 243 p. 59–63.
13. Brouwer L., Troe J. Shock wave study of the UV spectrum of  $\text{CF}_3\text{I}$  // *Chem. Phys. Lett.* 1981. V. 82 p. 1–4.
14. Saito K. et al. The thermal decomposition of  $\text{CF}_3\text{I}$  in Ar // *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1984. V. 57. P. 2661.
15. Skorobogatov G. A. Rate constant of thermal dissociation of gaseous trifluoromethyl iodide // *Kinet. Catal.* 1982. V. 23. p. 18–21.
16. Zalesskii V. Yu. Determination of the rate constant for thermal dissociation of molecules by the shock-tube method // *Kinet. Catal.* 1988. V. 29. p. 453.
17. Modica A. P., Sillers S. J. Experimental and theoretical kinetics of high-temperature fluorocarbon chemistry // *J. Chem. Phys.* 1968. V. 48 p. 3283.

18. Kiefer J.H., Sathyanarayana R. Vibrational relaxation and dissociation in the perfluoromethyl halides,  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_3\text{Br}$ , and  $\text{CF}_3\text{I}$  // *Int. J. Chem. Kinet.* 1997. V. 29. p. 705-716.
19. Gilbert R. G., Luther K., Troe J. Theory of thermal unimolecular reactions in the fall-off range. II. Weak collision rate constants // *Ber Bunsenges Phys Chem.* 1983. V. 87. p. 168.
20. Zaslanko I. S. et al. Measurement of the rate constant for the thermal dissociation of gaseous  $\text{CF}_3\text{I}$  in a shock tube // *Kinet. Catal.* 1990. V. 31 p. 1046.
21. Tedeev R. S. et al. Measurement of the equilibrium constant for reactions  $\text{RI} = \text{R} + \text{I}$  // *Vestn Leningr Univ.* 1989. V. 1, № 4 Fiz, Khim. p. 37–42.
22. Dobychnin S. L. et al. Kinetics of thermal decomposition of perfluoroalkyl iodides and  $\text{D}(\text{R}-\text{I})$  binding energy,  $\text{R} = \text{CF}_3$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5$ ,  $n\text{-C}_3\text{F}_7$ ,  $\text{iso-C}_3\text{F}_7$ ,  $n\text{-C}_4\text{F}_9$ ,  $\text{tert-C}_4\text{F}_9$  // *Dokl Phys Chem (Engl Transl).* 1990. V. 312. p. 494–496.
23. Skorobogatov G. A. et al. Determination of rate constants and equilibrium constants of  $\text{RI} = \text{R} + \text{I}$  and  $\text{I} + \text{RI} = \text{I}_2 + \text{R}$  for  $\text{R} = \text{CF}_3$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5$ , or  $\text{C}_4\text{F}_9$  // *Kinet Catal.* 1991. V. 32 p. 220–227.
24. Jones J. L. Ogg, R. A. Kinetics of the Thermal Decomposition of Isopropyl Iodide // *J. Am. Chem. Soc.* 1937. V. 59, p. 1939-1942.
25. Sullivan J. The Thermal Reactions of Hydrogen iodine with Alkyl Iodides // *J. Phys. Chem.* 1961. V. 65. p. 722.
26. King K.D. et al. Very low-pressure pyrolysis. IV. The decomposition of i-propyl iodide and n-propyl iodide // *Int. J. Chem. Kinet.* 1971. V. 3. p. 411-426.
27. Danilov O.B. et al. Thermal dissociation of trifluoriodomethane // *Kinet. Catal.* 1975. V. 16. p. 257-260.
28. Zalesskii V. Yu. et al. Once more on the thermal dissociation of iodine trifluoromethane // *Kinet. Catal.* 1980. V. 21.
29. Skorobogatov G.A. et al. Equilibrium constants and rate constants of  $\text{CX}_3\text{I} = \text{CX}_3 + \text{I}$ ,  $\text{CX}_3\text{I} = \text{I}_2 + \text{CX}_3$  where  $(\text{X}=\text{H},\text{D})$  reactions in 300-800K temperature range // *Zh. Org. Khim.* 1994. V. 64. p. 956-965.
30. Zaslanko I. S. et al. Rate constant of thermal dissociation of gaseous  $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$  // *Kinet Catal.* 1991. V. 32. p. 468–473.
31. Kumaran S. S. et al. Thermal decomposition of  $\text{CH}_3\text{I}$  using I-atom absorption // *Int. J. Chem. Kinet.* 1997. V. 29. p. 535-543.
32. Kumaran S. S. et al. The thermal decomposition of  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  // *Proc. Symp. (Int.) Combust.* 1996. V. 26. p. 605-611
33. Bentz T. et al. Pyrolysis of Ethyl Iodide as Hydrogen Atom Source: Kinetics and Mechanism in the Temperature Range 950–1200 K // *Z. Phys. Chem.* 2011. V. 225. p. 1117–1128.
34. Yang J-H., Conway D.C. Pyrolysis of ethyl iodide by the toluene-carrier flow technique // *J. Chem. Phys.* 1965. V. 43. p. 1296.
35. Yang X. L., Tranter R. S. High-temperature dissociation of ethyl radicals and ethyl iodide // *Int J Chem Kinet.* 2012. V. 44. p. 433–443.

36. Shilov A.E., Sabirova R.D. The mechanism of the thermal decomposition of ethyl and vinyl iodides and the simultaneous occurrence of two types of primary decomposition of alkyl halides // *Kinet. Catal.* 1964. V. 5. p. 32-39.
37. Lin C. C. et al. Direct measurement of site-specific rates of reactions of H with C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, and n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>// *J. Chem. Phys.* 2017. V. 147. 064304.
38. Varga T. et al. Kinetic Analysis of Ethyl Iodide Pyrolysis Based on Shock Tube Measurements // *Int. J. Chem. Kinet.* 2014. V. 46. p. 295–304.
39. Tsang W. Thermal decomposition of some alkyl halides by a shock-tube method // *J. Chem. Phys.* 1964. V. 41. p. 2487-2494.
40. Awan I. A. et al. Pressure dependence and branching ratios in the decomposition of 1-pentyl radicals: shock tube experiments and master equation modeling // *J Phys Chem A.* 2012. V. 116. p. 2895–2910.

### **Публикации автора по теме диссертации**

1. Bystrov N.S., Emelianov A.V., Eremin A.V., Yatsenko P.I. ARAS monitoring of various halogen atoms formation in pyrolysis reactions behind shock waves//*J. Phys. Conf. Ser.* 2018. V. 946. 012069.
2. Bystrov N.S., Emelianov A.V., Eremin A.V., Yatsenko P.I. Direct measurements of rate coefficients for thermal decomposition of CF<sub>3</sub>I using shock – tube ARAS technique//*J. Phys. D: Appl. Phys.* 2018. V. 51. 184004
3. Bystrov N, Emelianov A, Eremin A, Loukhovitski B, Sharipov A, Yatsenko P. Direct measurements of n-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>I dissociation rate constants using a shock tube ARAS technique//*Int J Chem Kinet.* 2019. V. 51. p. 206–214.
4. N.S. Bystrov, A.V. Emelianov, A.V. Eremin, B.I. Loukhovitski, A.S. Sharipov, P.I. Yatsenko. Monomolecular decomposition of C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>I and CF<sub>3</sub>I: Theory meets experiment// *J. Phys. Conf. Ser.* 2020. V. 1556. 012037.
5. Н.С. Быстров, А.В. Емельянов, А.В. Еремин, Б.И. Луховицкий, А.С. Шарипов, П.И. Яценко. Термодинамические свойства n-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>I и его мономолекулярная диссоциация в условиях ударно-трубного нагрева // *Горение и взрыв.* 2020. Т. 13, №3. стр. 43-49.

Основные положения работы, относящиеся к константе скорости мономолекулярной диссоциации CF<sub>3</sub>I также включены в базу данных Национального института стандартов и технологий США (NIST).