

Индикация и идентификация опасных веществ

УДК 544.421.081.7:544.421.032.76

DOI: 10.25514/CHS.2022.2.23012

Атмосферные процессы с участием токсичных трихлоруксусной и монохлоруксусной кислот

**И. И. Морозов¹✉, Е. С. Васильев¹, П. С. Хомякова^{1,2}, О. С. Морозова¹,
К. О. Синюков^{1,2}, Н. Н. Кузнецова³, С. В. Савилов³**

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: igormrzv@gmail.com

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Поступила в редакцию: 01.10.2022 г. после доработки: 18.11.2022 г. принята в печать: 25.11.2022 г.

Аннотация – В работе рассмотрены процессы, протекающие с токсичными хлоруксусными кислотами в газе и воде. Методом конкурирующих реакций при $T = 293$ К изучена кинетика реакции атомов фтора с токсичной трихлоруксусной кислотой. В качестве конкурирующих реакций были использованы четыре реакции атомов фтора: с трихлорэтаном, этанолом, циклогексаном и 2-фторэтанолом. Рассчитана константа скорости реакции атомов фтора с трихлоруксусной кислотой, $k(293 \text{ К}) = (4,3 \pm 0,8) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Масс-спектр отрицательных ионов водного раствора монохлоруксусной кислоты был получен электрораспылением в вакуум. На распределении по степени гидратации для нераспавшихся ионов обнаружены изломы в области между дважды и трижды гидратированными ионами кислотного остатка. Этот излом трактуется как граница между внутренней и внешней гидратной оболочкой ионов кислотного остатка, содержащих атомы хлора. Показано, что при эмиссии гидратированных ионов из раствора в вакуум первая оболочка сохраняется, а вторая частично разрушается.

Ключевые слова: токсиканты, монохлоруксусная, трихлоруксусная, кислота, константа скорости реакции, масс-спектрометрия, реакции фтора, гидратация,

Indication and identification of hazardous substances

UDC 544.421.081.7:544.421.032.76

DOI: 10.25514/CHS.2022.2.23012

Atmospheric processes with the participation toxic trichloroacetic and monochloroacetic acids

**Igor I. Morozov¹✉, Evgeniy S. Vasiliev¹, Polina S. Khomyakova^{1,2},
Olga S. Morozova¹, Kirill O. Sinyukov^{1,2}, Natalia N. Kuznetsova³,
and Sergey V. Savilov³**

¹N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, igormrzv@gmail.com

²Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

³Lomonosov State University, Moscow, Russia

Abstract – The paper considers the processes occurring with toxic chloroacetic acids in gas and water. The kinetics of the reaction of fluorine atoms with toxic trichloroacetic acid was studied by the method of competing reactions at $T = 293$ K. Four reactions of fluorine atoms: with trichloroethane, ethanol, cyclohexane, and 2-fluoroethanol have been used as competing reactions. The rate constant of the reaction of fluorine atoms with trichloroacetic acid was calculated, $k(293\text{ K}) = (4.3 \pm 0.8) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$. The mass spectrum of the negative ions of an aqueous solution of monochloroacetic acid was obtained by vacuum electrospray. On the distribution by degree of hydration for undecomposed ions, kinks were found in the region between doubly and triple hydrated ions. This kink was interpreted as the boundary between the inner and outer hydration shells of the acidic residue ions containing chlorine atoms. The inner shell was formed by water molecules strongly bound to the ion, while the second shell is formed by weakly bound ones.

Keywords: toxicants, monochloroacetic, trichloroacetic, acid, reaction rate constant, mass spectrometry, fluorine reactions, hydration.

ВВЕДЕНИЕ

Основными источниками попадания галогенсодержащих соединений в окружающую среду является деятельность предприятий органического синтеза, гидролизные, целлюлозно-бумажные, лакокрасочные, коксохимические, деревообрабатывающие, фармацевтические производства. Кроме того, галогенорганические вещества образуются при хлорировании природных вод. Хлоруксусные кислоты (ХК) присутствуют в атмосферном воздухе, дождевой воде, системах поверхностных и сточных вод, в природных водоемах. Эти кислоты представляют опасность для окружающей среды: загрязняют атмосферный воздух, изменяют органолептические показатели воды, губительно действуют на обитателей водоемов, угнетают растительный покров и почву. Благодаря своей устойчивости хлоруксусные кислоты являются активным химическим соединением, негативно воздействующим на природную среду [1–3]. Механизм образования ХК, характеристика их происхождения зависят от многих условий: локального состава атмосферы, почвы, температуры, солнечной радиации, осадков и как далеко находятся источники антропогенного происхождения.

Тенденция последних десятилетий вызывает серьёзную озабоченность общественности растущей загрязненностью окружающей среды. Развитые страны и страны с переходной экономикой договариваются поэтапно отказаться от некоторых токсикантов, наносящих ущерб окружающей среде.

Среди этих веществ находятся и перхлоруглероды. Многочисленные исследования свидетельствуют, что в атмосфере они часто трансформируются в токсичные галогенсодержащие кислоты.

Процесс атмосферной трансформации галогенированных углеводородов приводит к образованию таких загрязнителей, как галогенорганические кислоты и альдегиды. В тропосфере галогенсодержащие кислоты выводятся, в основном, через поглощение атмосферной влагой и выпадением с осадками.

Галогенальдегиды, кроме мокрого осаждения, также вступают в газофазные и фотохимические реакции.

В тропосфере окисление органических веществ инициируется радикалами OH , озоном и атомами галогенов. Было показано [2–4], что хлоруксусные кислоты образуются в атмосфере как результат химических процессов таких хлорорганических соединений, как хлорэтилен, тетрахлорэтилен, хлорэтан, которые окисляются оксидами водорода, азота, углерода и озона.

Широко используемые в производстве трихлорэтан и тетрахлорэтилен разлагаются в атмосфере до хлоруксусных кислот: монохлоруксусной (МХУК), дихлоруксусной (ДХУК) и трихлоруксусной кислот (ТХУК).

Эти кислоты накапливаются в природных водоемах. Из-за чрезвычайной токсичности трихлоруксусной и монохлоруксусной кислот и их стабильности в воде [2] важно установить их структуру и физико-химические преобразования в воде. Информация об механизме их трансформации в водной среде крайне ограничена. Такая же ситуация с реакциями в газовой фазе.

На рисунке 1 представлена схема окисления хлорэтилена в хлоруксусную кислоту. В первом акте радикал $\text{OH}\cdot$ разрывает двойную связь $\text{C}=\text{C}$. Образовавшийся радикал реагирует с кислородом воздуха. В результате дальнейшей перестройки структуры образуется токсичная хлоруксусная кислота.

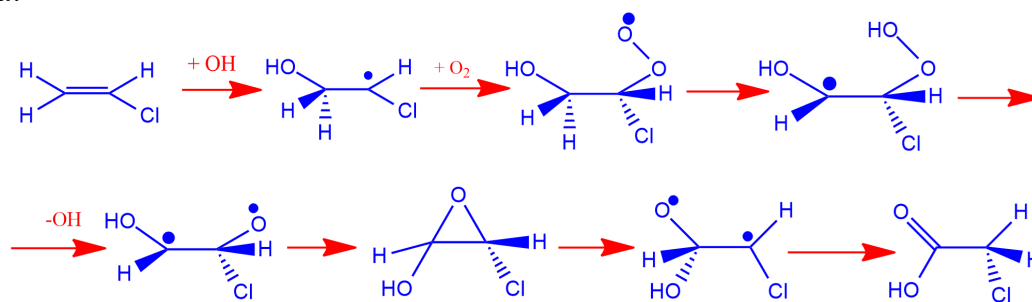


Рис. 1. Окисление хлорэтилена в атмосфере.

Fig. 1. Oxidation of chloroethylene in the atmosphere.

В работе [4] приведены сведения об изучении реакции трифторуксусной кислоты с гидроксильным радикалом в газовой фазе. Было получено значение константы скорости реакции и сделан вывод о том, что эта реакция может обеспечить сток этого соединения в тропосфере. Кинетика реакций радикалов OH с гомологами перфторированных кислот $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{COOH}$ ($n = 1, 2, 3, 4$) была изучена [5] в воздухе при давлении 700 Торр и температуре 296 К. Атмосферное время жизни этих кислот по отношению к реакции с радикалами $\text{OH}\cdot$ было оценено примерно в 230 дней для $n = 1$ и 130 дней для $n > 1$. Это указывает на то, что реакция с радикалами OH играет не самую главную роль в атмосферной судьбе $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{COOH}$. Считается, что основным механизмом удаления $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{COOH}$ из атмосферы является влажное и сухое осаждение, которое, по приблизительным оценкам, происходит в течение нескольких дней.

Для других галогенсодержащих кислот константы скорости реакций с радикалом ОН не определялись. Другими окислителями могут быть атомы галогенов. В нашем исследовании мы использовали атомы фтора.

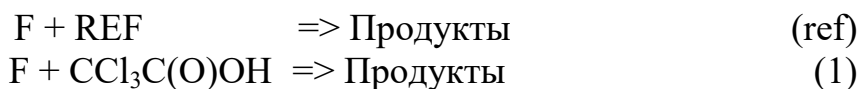
Цель работы. Исследовать методами масс-спектрометрии процессы в газовой фазе и в воде применительно к таким токсическим веществам как хлорсодержащие кислоты. В газовой фазе – реакция атомарного фтора с трихлоруксусной кислотой. В воде – гидратацию монохлоруксусной кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

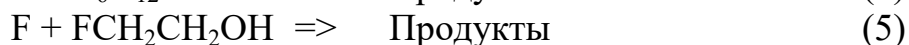
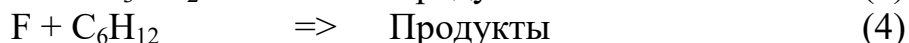
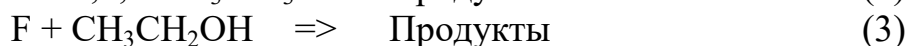
Кинетические измерения

Экспериментальная аппаратура и методика кинетических измерений были подробно описаны ранее [6] и была модернизирована для работы с трихлоруксусной кислотой. Кинетику реакции F-атомов с ТХУК изучали при 293 К с использованием проточного реактора низкого давления. Концентрации реагентов контролировали с помощью масс-спектрометрии в сочетании с отбором проб молекулярным пучком. Константу скорости определяли методом конкурирующих реакций.

Исследуемое соединение (ТХУК) и конкурирующее соединение (REF), в качестве которого использовались 1,1,1-трихлорэтан, этанол, циклогексан, и 2-фторэтанол, в определенных концентрациях вводили в реактор, где протекали две параллельные реакции:



Кинетику реакций ТХУК с атомами фтора изучали в серии четырех экспериментов, в которых измеряли отношение k_1/k_{ref} для конкурирующих реакций F-атомов с 1,1,1-трихлорэтаном, этанолом, циклогексаном, и 2-фторэтанолом.



Константы скорости реакций атомов фтора с этими конкурирующими соединениями известны [7–10]. Для контроля концентрации ТХУК и реагентов-конкурентов необходимо определить линии масс-спектра, подходящие для их идентификации.

Эксперименты проводились с использованием проточного реактора низкого давления, соединенного с масс-спектрометром. Отбор проб реагентов и продуктов реакций производился в виде молекулярного пучка. Это позволяло отстроиться от фоновых молекул в ионном источнике.

Цилиндрический реактор 3 из пирекса имел длину 50 см и внутренний диаметр 2,3 см. Через реактор протекал регулируемый поток газа-носителя гелия в смеси с атомами фтора. Инжектор 1 диаметром 1,7 см расположен по оси реактора. Через него подавалась газовая смесь ТХУК и конкурирующего реагента. Скорость потока газа в реакторе составляла 2,7 м/с, а общее давление

в реакторе $\sim 1,0$ мбар. Атомы фтора генерировались в высокочастотном разряде 2, через который пропускалась смесь F_2 с He (He 99%). Концентрацию веществ в зоне реакции оценивали по измерению потока газовых смесей. Степень диссоциации фтора составила 97%. Отбор проб из реакционной зоны в масс-спектрометр осуществлялся в виде модулированного молекулярного пучка. ТХУК и конкурирующий реагент в смеси с избытком газа-носителя гелия поступали в проточный реактор через центральную трубу, где одновременно протекали две реакции.

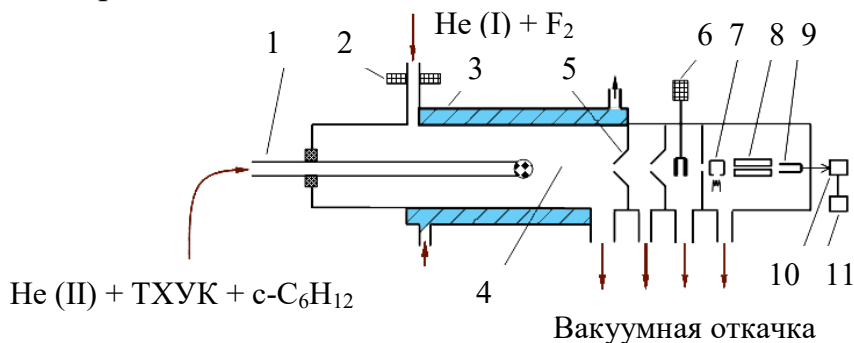


Рис. 2. Проточный реактор с масс-спектрометром. 1 – инжектор, 2 – высокочастотный разряд, 3 – рубашка с теплоносителем, 4 – зона реакции, 5 – входной конус, 6 – модулятор, 7 – источник ионов, 8 – масс-спектрометр, 9 – электронный умножитель, 10, 11 – система регистрации ионного тока.

Fig. 2. Flow reactor with mass spectrometer. 1 – injector, 2 – high-frequency discharge, 3 – jacket with coolant, 4 – reaction zone, 5 – inlet cone, 6 – modulator, 7 – ion source, 8 – mass spectrometer, 9 – electron multiplier, 10 and 11 – system registration of ion current.

По изменению в реакции концентраций обоих веществ определяли соотношение констант скоростей исследуемой реакции (k_1) и конкурирующей реакции (k_{ref}) по уравнению I:

$$\ln([ТХУК]_0/[ТХУК]) / \ln([REF]_0/[REF]) = k_1/k_{\text{ref}}, \quad (I)$$

где $[ТХУК]_0$, $[REF]_0$ и $[ТХУК]$, $[REF]$ – концентрации трихлоруксусной кислоты и реагента конкурирующей реакции до введения в реакционную смесь атомарного фтора и после его подачи.

На рисунке 3 представлены масс-спектры ТХУК, 1,1,1-трихлорэтана, этанола, циклогексана, и 2-фторэтанола. Можно видеть, что наиболее интенсивные линии масс-спектров не перекрываются.

Масс-спектрографический метод электрораспыления растворов в вакуум

В методе водный раствор монохлоруксусной кислоты подаётся в высоковакуумную область масс-спектрографа через капилляр, на который подан высокий потенциал. Ионы эмитируются из раствора и направляются на масс-спектральный анализ. На рисунке 4 показана схема электрораспыления анионов МХУК из капилляра.

Ионы эмитируются двумя способами: 1 – полевым испарением и 2 – электрораспылением. Оба вида эмиссии происходят из вершин множества жидких «иголочек», вытягивающихся в направлении электрического поля из заряженного слоя на поверхности раствора на выходном конце капилляра.

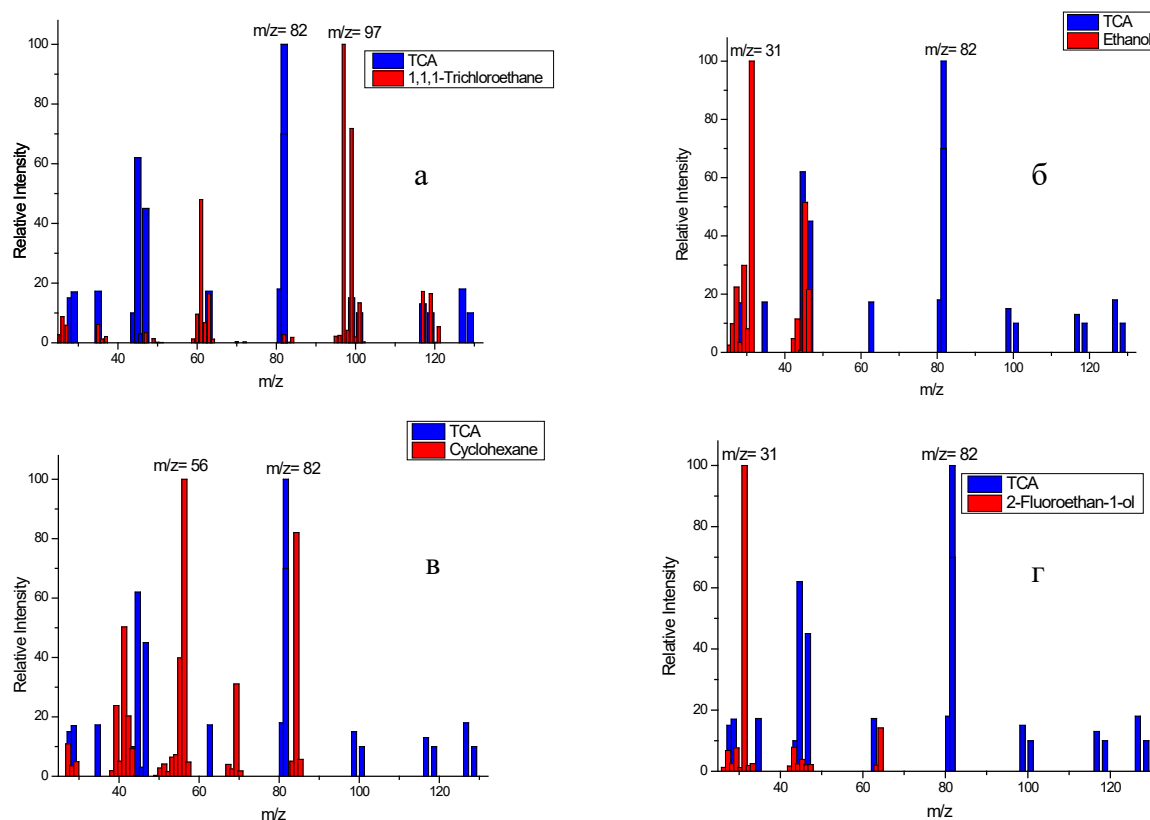


Рис. 3. Масс-спектры электронного удара ТХУК, 1,1,1-трихлорэтана (а), этанола (б), циклогексана (в), и 2-фторэтанола(г) [11].

Fig. 3. Mass spectra of electron impact of TCA, 1,1,1-trichloroethane, ethanol, cyclohexane, and 2-fluoroethanol [11].

Полевое испарение ионов устойчиво и стабильно. При электрораспылении кончик «иглолки» периодически «взрывается», поэтому ионы при «взрыве» имеют дополнительную скорость из-за этого в масс-спектрографе с двойной фокусировкой ионы одной массы, но образованные испарением 1 и 2 практически не перекрываются. Подчеркнем, что при полевом испарении это ионы с поверхности раствора, а при электрораспылении – ионы из объема раствора.

К масс-спектрографу

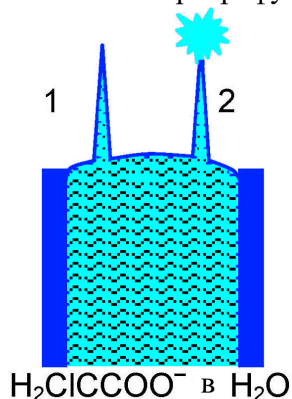


Рис. 4. Схема электрораспыления анионов МХУК из капилляра.

Fig. 4. Scheme of electrospray of monochloroacetic acid anions from a capillary.

Экспериментальная установка была описана в [12] и модернизирована для ввода токсической монохлоруксусной кислоты. На рисунке 5 показана схема ввода раствора кислоты в вакуум. Анализируемый раствор из пробирки 3 подаётся в высоковакуумную область масс-спектрографа через капилляр 6 под потенциалом 10 кВ. Эмитированные из раствора ионы направляются на масс-спектральный анализ 9. Для регистрации масс-спектров используется масс-спектрограф ЭМАЛ-2. Эмиссия ионов происходит импульсами, поэтому регистрация ионного тока осуществляется на фотопластинку.

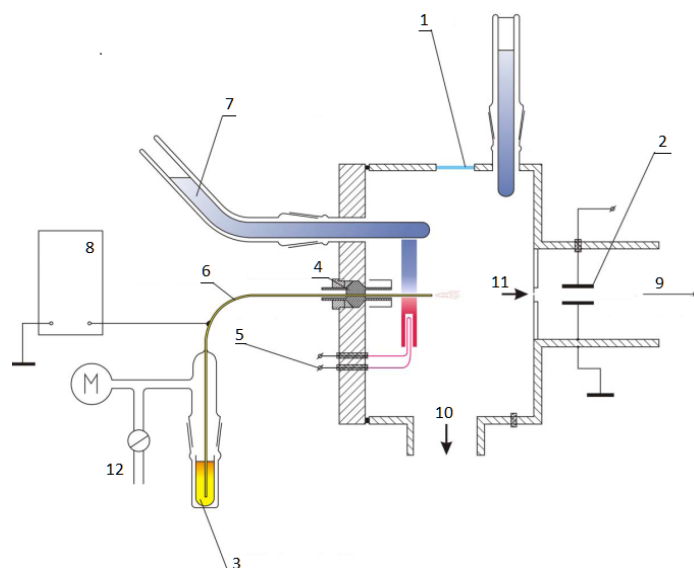


Рис. 5. Ввод раствора кислоты в вакуум. 1 – смотровое окно, 2 – конденсатор, 3 – пробирка с раствором, 4 – изолятор, 5 – подогреватель 6 – капилляр, 7 – ловушка с жидким азотом, 8 – блок питания, 9 – в масс-спектрограф, 10 – откачка, 11 – диафрагма МС, 12 – регулировка подачи раствора.

Fig. 5. Introduction of acid solution into vacuum. 1 – window, 2 – condenser, 3 – test tube with solution, 4 – insulator, 5 – heater, 6 – capillary, 7 – trap with liquid nitrogen, 8 – power supply, 9 – into the mass spectrograph, 10 – pumping out, 11 – diaphragm MS, 12 – adjustment of the solution supply.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реакции в газовой фазе. Кинетика реакции атомов фтора с ТХУК экспериментально исследована при комнатной температуре $T = 293$ К. Для определения константы скорости реакции применялся метод конкурирующих реакций.

Результат измерений глубины конверсии ТХУК по отношению к глубине конверсии: с 1,1,1-трихлорэтаном (А), с этанолом (Б), с циклогексаном (С), и с 2-фторэтанолом (Д), показаны на рисунке 6. Полученная константа скорости реакции составила:

$$k_1 = (4,3 \pm 0,8) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$$

Это среднее значение, определенное относительным методом с использованием четырех эталонных реакций атомов F: с 1,1,1-трихлорэтаном, этанолом,

циклогексаном и 2-фторэтанолом, для которых отношения констант скоростей $k_1/k_{\text{ref}} = 7,4 \pm 1,2$, $0,24 \pm 0,02$, $0,28 \pm 0,02$ и $0,34 \pm 0,04$.

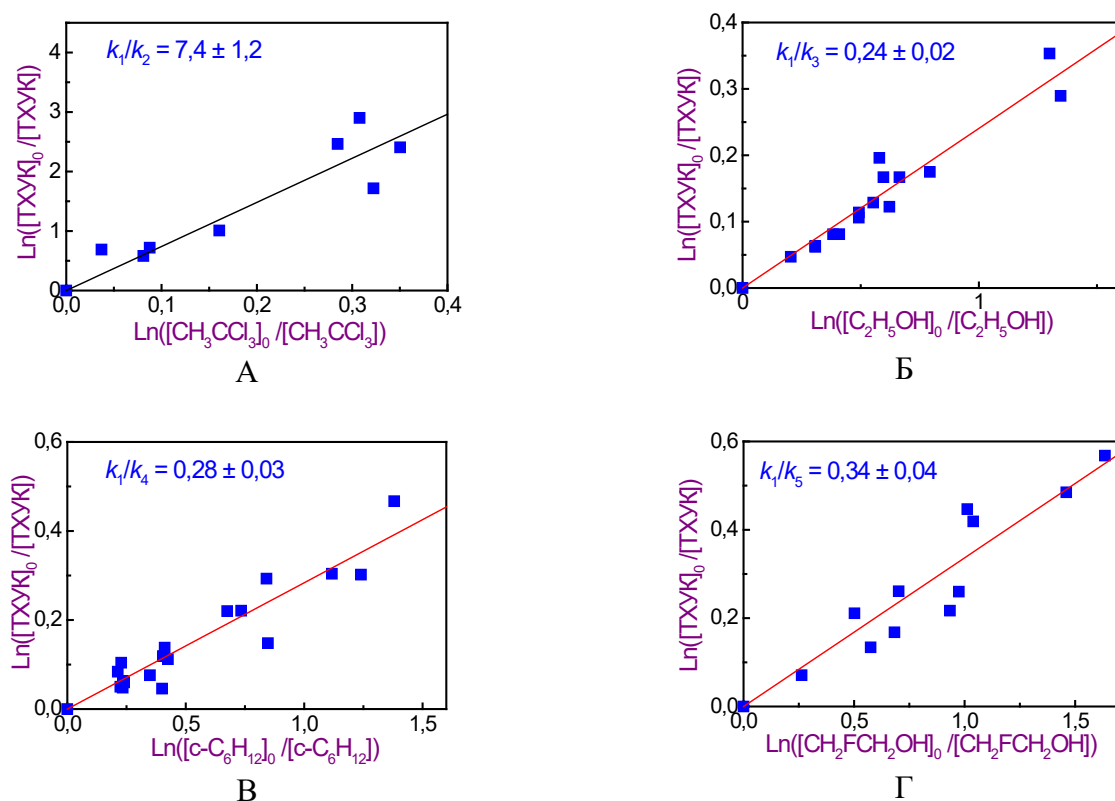
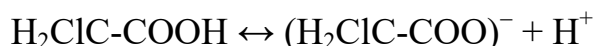


Рис. 6. График относительной скорости реакции атомов F с ТХУК с использованием в качестве реагентов сравнения 1,1,1-трихлорэтана (А), этанола (Б), циклогексана (В) и 2-фторэтанола (Г).

Fig. 6. Plot of the relative rate of the reaction of F atoms with TCA using 1,1,1-trichloroethane (A), ethanol (B), cyclohexane (C) and 2-fluoroethanol (D) as reference reagents.

Процессы в воде. Монохлоруксусная кислота при растворении в воде диссоциирует на анионы кислотного остатка (КО) и ионы водорода.



Затем следует гидратация ионов:



Был зарегистрирован масс-спектр отрицательных ионов водного раствора монохлоруксусной кислоты с концентрацией 0,001 моль/литр при 20°C. На рисунке 7 показана обработка полученных результатов. Для этого из масс-спектра были выбраны ионы, состоящие из аниона кислоты и молекул воды. На графике показана зависимость ионного тока от количества молекул воды в нем. Видны максимумы ионного тока между дважды и трижды гидратированными ионами. На рис. верхняя кривая содержит ионы с изотопом хлора ^{35}Cl , нижняя кривая с изотопом ^{37}Cl .

Это можно объяснить тем, что гидратные оболочки ионов состоят из двух структур. В первой оболочке ионы кислотного остатка сильно связаны с

молекулами воды. Во второй эта связь слабая. При эмиссии этих ионов из раствора первая структура сохраняется, а вторая частично разрушается.

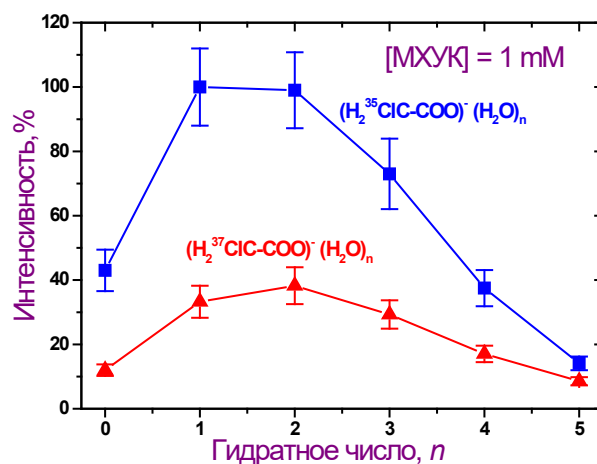


Рис. 7. Распределение ионов кислотного остатка по степени гидратации. МХУК (0,001 моль/л) верхняя кривая – кислотный остаток с изотопом ^{35}Cl , нижняя – кислотный остаток с изотопом ^{37}Cl .

Fig. 7. Distribution of ions of the acid residue according to the degree of hydration. MCC (0.001 mol/l) the upper curve is the acid residue with the isotope ^{35}Cl , the lower curve is the acid residue with the isotope ^{37}Cl .

На рисунке 8 представлена фотография общего вида экспериментальной установки для изучения распыления электролитов в вакуум под действием сильного электрического поля.

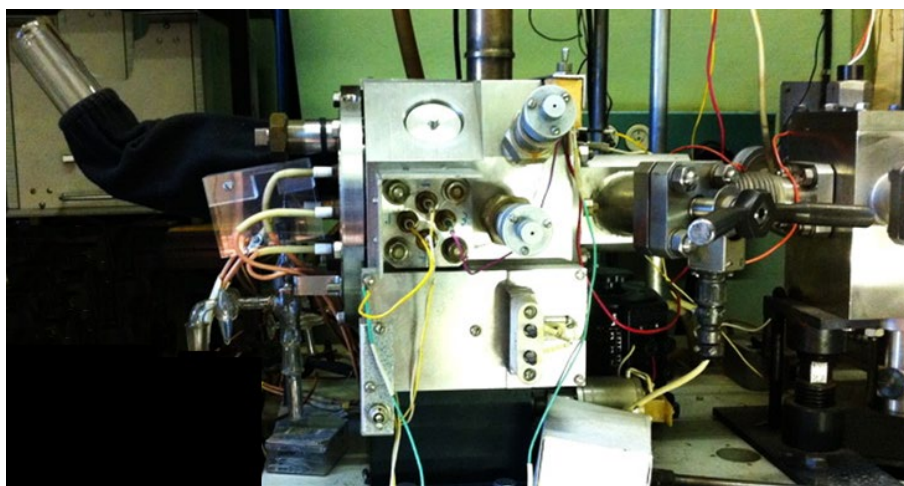


Рис. 8. Общий вид экспериментальной установки для изучения распыления электролитов в вакуум под действием сильного электрического поля.

Fig. 8. General view of the experimental setup for studying the spraying of electrolytes into vacuum under the action of a strong electric field. The electrolyte injection system into vacuum.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Масс-спектрометрическим методом изучена кинетика реакции атомов фтора с трихлоруксусной кислотой методом конкурирующих реакций при $T = 293\text{ K}$. В качестве конкурирующих реакций были использованы четыре

реакции атомов фтора: с трихлорэтаном, этиловым спиртом, циклогексаном и 2-фторэтанолом. Рассчитана константа скорости реакции атомов фтора с трихлоруксусной кислотой, $k(293\text{ K}) = (4,3 \pm 0,8) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Результаты не находятся в противоречии с данными, полученными для аналогичных реакций хлоруксусных кислот с атомами фтора [13–15].

2. Масс-спектр отрицательных ионов водного раствора монохлоруксусной кислоты был получен электрораспылением в вакуум. Показано, что отрицательные ионы состоят из аниона кислотного остатка и гидратной оболочки, которая состоит из двух структур. В первой – ионы кислотного остатка сильно связаны с молекулами воды, во второй эта связь слабая. При эмиссии этих ионов из раствора первая структура сохраняется, а вторая частично разрушается.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования (регистрационные номера тем №122040500060-4 и АААА-А21-121011990019-4) и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 19-05-50076 (МИКРОМИР).

ACKNOWLEDGEMENT

The work was supported by the grant of Russian Foundation for Basic Research (Project № 19-05-50076 (MICROMIR) and within the framework of the state task of Russia (№122040500060-4 and АААА-А21-121011990019-4).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Lewis T.E., Wolfinger T.F., Barta M.L. (2004). The ecological effects of trichloroacetic acid in the environment. *Environ Int.*, 30, 1119–1150. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.04.003>
2. Hoekstra E.J. (2003). Review of concentrations and chemistry of trichloroacetate in the environment. *Chemosphere*, 52, 355–369. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00213-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00213-3)
3. Weissflog L., Krueger G., Elansky N. et al. (2003). Input of trichloroacetic acid into the vegetation of various climate zones – Measurements on several continents. *Chemosphere*, 52, 443–449. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00209-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00209-1)
4. Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A. et al. (1997). Summary of Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 26, 521–1011.
5. Hurley M.D., Sulbaek Andersen M.P., Wallington T.J., et al. (2004). Atmospheric chemistry of perfluorinated carboxylic acids: Reaction with OH radicals and atmospheric lifetimes. *J. Phys. Chem. A*, 108, 615–620. <https://doi.org/10.1021/jp036343b>
6. Васильев Е.С., Морозов И.И., Хак В., Хоерман К-Х., Хольд М. (2001). Атмосферные реакции 2,2,2-трифторэтанола. *Доклады РАН*, 381(4), 509–514.
7. Platz J., Nielsen O.J., Sehested J., Wallington T.J. (1995). Atmospheric chemistry of 1,1,1-trichloroethane: uv spectra and self-reaction kinetics of CCl_3CH_2 and $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{O}_2$ radicals,

kinetics of the reactions of the $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{O}_2$ radical with NO and NO_2 , and the fate of the alkoxy radical $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{O}$. *J. Phys. Chem.*, 99(17), 6570–6579.

8. Khatoon T., Edelbuttel-Einhaus J., Hoyer mann K., Wagner H. Gg. (1989). Rates and mechanisms of the reactions of ethanol and propanol with fluorine and chlorine atoms. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 93, 626–632. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19890930521>
9. Pearson R.K., Cowles J.O., Hermann G.L., Gregg D.W., Creighton J. R. (1973). Relative performance of a variety of NF_3 + hydrogen-donor transverse-discharge HF chemical-laser systems. *IEEE J. Quantum Electron.*, 9, 879–889. <https://doi.org/10.1109/JQE.1973.1077761>
10. Васильев Е.С., Морозов И.И., Хак В., Хоерман К-Х, Хольд М. (2006). Кинетика и механизм атмосферных реакций частично фторированных спиртов. *Кинетика и катализ*, 47(6), 859–870.
11. NIST Standard Reference Database Number 69, (2022). <https://doi.org/10.18434/T4D303>
12. Васильев Е.С., Карпов Г.В., Волков Н.Д., Морозов И.И., Савилов С.В. (2021). Общность процессов гидратации хлоруксусных кислот. *Химическая физика*, 40(3), 17–22. <https://doi.org/10.31857/S0207401X20120171>
13. Васильев Е.С., Волков Н.Д., Карпов Г.В., Савилов С.В., Морозов И.И., Лунин В.В. (2020). Масс-спектрометрическое исследование реакции атомов фтора с бензолом. *Журнал физической химии*, 94(10), 1484–1489.
14. Vasiliev E.S., Knyazev V.D., Karpov G.V., Morozov I.I. (2014). Kinetics and Mechanism of the Reaction of Fluorine Atoms with Pentafluoropropionic Acid. *J. Phys. Chem. A*, 118, 4013–4018. <https://doi.org/10.1021/jp5029382>
15. Vasiliev E.S., Knyazev V.D., Savelieva E.S., Morozov I.I. (2011). Kinetics and mechanism of the reaction of fluorine atoms with trifluoroacetic acid. *Chem. Phys. Lett.*, 512, 172–177. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.07.023>

References:

1. Lewis, T.E., Wolfinger, T.F., Barta, M.L. (2004). The ecological effects of trichloroacetic acid in the environment. *Environ Int.*, 30, 1119–1150. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.04.003>
2. Hoekstra, E.J. (2003). Review of concentrations and chemistry of trichloroacetate in the environment. *Chemosphere*, 52, 355–369. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00213-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00213-3)
3. Weissflog, L., Krueger, G., Elansky, N. et al. (2003). Input of trichloroacetic acid into the vegetation of various climate zones – Measurements on several continents. *Chemosphere*, 52, 443–449. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00209-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00209-1)
4. Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A. et al. (1997). Summary of Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 26, 521–1011.
5. Hurley, M.D., Sulbaek, Andersen M.P., Wflington, T.J., et al. (2004). Atmospheric chemistry of perfluorinated carboxylic acids: Reaction with OH radicals and atmospheric lifetimes. *J. Phys. Chem. A*, 108, 615–620.
6. Vasil'ev, E.S., Morozov, I.I., Hack, W. et al. (2001). Atmospheric reactions of 2,2,2-trifluoroethanol. *Doklady RAN*, 381, 293–297. <https://doi.org/10.1023/A:1013274429311>
7. Platz, J., Nielsen, O.J., Sehested, J., Wallington, T.J. (1995). Atmospheric chemistry of 1,1,1-trichloroethane: uv spectra and self-reaction kinetics of CCl_3CH_2 and $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{O}_2$ radicals, kinetics of the reactions of the $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{O}_2$ radical with NO and NO_2 , and the fate of the alkoxy radical $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{O}$. *J. Phys. Chem.*, 99(17), 6570–6579.
8. Khatoon, T., Edelbuttel-Einhaus, J., Hoyer mann, K., Wagner, H. Gg. (1989). Rates and mechanisms of the reactions of ethanol and propanol with fluorine and chlorine atoms. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 93, 626–632. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19890930521>
9. Pearson, R.K., Cowles, J.O., Hermann, G.L., Gregg, D.W., Creighton, J. R. (1973). Relative performance of a variety of NF_3 + hydrogen-donor transverse-discharge HF chemical-laser systems. *IEEE J. Quantum Electron.*, 9, 879–889.

10. Vasil'ev, E.S., Morozov, I.I., Hack, W., Hoyer mann, K.H., Hold, M. (2006). Kinetics and mechanism of atmospheric reactions of partially fluorinated alcohols. *Kinet. Catal.* **47**(6), 834–845. <https://doi.org/10.1134/S0023158406060048>
11. NIST Standard Reference Database Number 69, (2022). <https://doi.org/10.18434/T4D303>
12. Vasiliev, E.S., Karpov, G.V., Volkov, N.D., et al. (2021). Common processes of the hydration of chloroacetic acids. *Russ. J. Phys. Chem. B*, **15**(2), 228–232.
13. Vasiliev, E.S., Volkov, N.D., Karpov, G.V., et al. (2020). Mass Spectrometry Study of the Reaction of Fluorine Atoms with Benzene. *Russ. J. Phys. Chem.*, **94**, 2004–2009. <https://doi.org/10.1134/S0036024420100295>
14. Vasiliev, E.S., Knyazev, V.D., Karpov, G.V., Morozov, I.I. (2014). Kinetics and Mechanism of the Reaction of Fluorine Atoms with Pentafluoropropionic Acid. *J. Phys. Chem. A*, **118**, 4013–4018. <https://doi.org/10.1021/jp5029382>
15. Vasiliev, E.S., Knyazev, V.D., Savelieva, E.S., Morozov, I.I. (2011). Kinetics and mechanism of the reaction of fluorine atoms with trifluoroacetic acid. *Chem. Phys. Lett.*, **512**, 172–177. <http://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.07.023>