

МОЛЕКУЛЯРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ ДИМЕТИЛСУЛЬФІДУ ПЕРОКСОМЕТАКРЕМНІСОВОЮ КИСЛОТОЮ

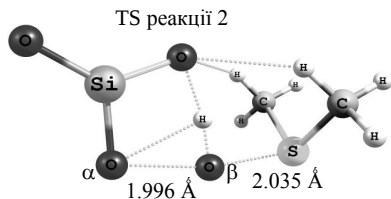
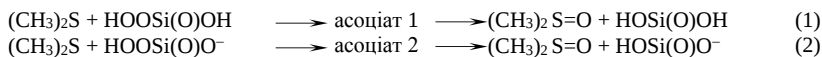
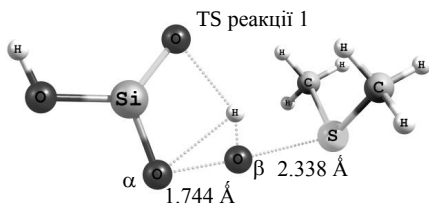
Пастернак О. М., Христенко Л. О.

Маріупольський державний університет, м. Маріуполь, Україна

o.pasternak@mdu.in.ua

Важливу роль у біохімічних перетвореннях, хімії атмосфери та природних вод відіграють реакції окиснення органічних сульфідів. Генерований океанським фітопланктоном диметилсульфід (DMS) - одне з основних джерел газоподібних сполук сірки в атмосфері.

В присутності Na_2SiO_3 швидкість окиснення DMS пероксидом водню збільшується на два порядки, що очевидно обумовлено утворенням у водному середовищі пероксометакремнієвої кислоти та $\text{HOOSi}(\text{O})\text{O}^-$, які потенційно здатні окиснювати DMS. З метою обґрунтування механізму дії пероксосполук в процесі окиснення DMS проведено квантовохімічне моделювання реакцій 1 і 2.



Структурні параметри, частоти гармонічних коливань реактантів, проміжних асоціатів, перехідного стану (TS) та продуктів реакцій 1 і 2 отримували після повної оптимізації геометрії хімічних частинок. Енергію розраховували методом Кона-Шема з функціоналом B3LYP, який описує обмінно-кореляційні ефекти та з використанням валентно-розщепленого базисного набору 6-31+G(d,p).

У розрахованих коливальних спектрах TS як реакції 1 так і реакції 2 спостерігається лише одна від'ємна частота ($\nu_{\text{O} \dots \text{O} \dots \text{S}}$), яка відповідає координаті реакції $-\text{O} \alpha \dots \text{O} \beta \dots \text{S} <$.

Субстрат	Окиснювач	$\Delta H_{\text{асоц.}}$, ккал/моль	$\Delta H^\ddagger$, ккал/моль	$\Delta H_{\text{реакції}}$, ккал/моль	$\nu_{\text{O} \dots \text{O} \dots \text{S}}$ (TS), cm^{-1}
$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	$\text{HOSi}(\text{O})\text{OOH}$	-3.4	6.4	-45.6	-265.9
$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	$^-\text{OSi}(\text{O})\text{OOH}$	-5.6	27.4	-29.3	-427.1

В доповіді обґрунтовується двостадійний процес окиснення DMS пероксосполуками, обговорюються квантовохімічні аспекти реакції пероксометакремнієвої кислоти з DMS.