

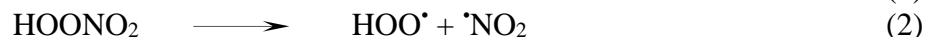
## КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ГОМОЛІЗУ HOONO<sub>2</sub> – КОМПОНЕНТА ФОТОХІМІЧНОГО СМОГУ

Пастернак О. М., Сербін В. С.

Маріупольський державний університет  
o.pasternak@mdu.in.ua

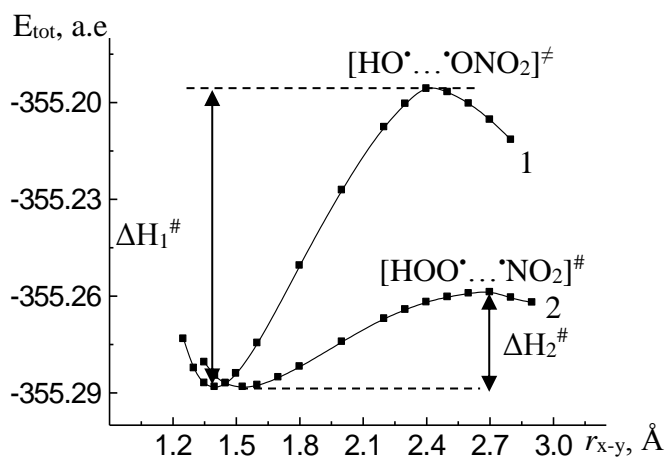
Дослідження фотохімічного смогу та механізму радикальних реакцій, що протікають в атмосфері, стимулювали розвиток хімії пероксинітратів, які виявлені в атмосфері навіть екологічно чистих районів. Вони є природними компонентами атмосфери і беруть участь у хімічних процесах у якості «постачальників» нітроген оксидів – джерела вільних радикалів. Одержання даних про відносну активність органічних сполук у процесах смогуутворення, визначення кінетичних констант швидкості окремих елементарних реакцій, детального механізму радикальних реакцій, що протікають в атмосфері і побудова на цій основі математичних та молекулярних моделей фотохімічного смогу дозволяють прогнозувати цей процес і управляти його ходом, зокрема утворенням і розпадом пероксинітратів.

Проведено квантово-хімічне моделювання неізодесмічних реакцій (1, 2) розпаду пероксиазотної кислоти HOONO<sub>2</sub> (ПАК), яку можна розглядати як перший член гомологічного ряду пероксинітратів ROONO<sub>2</sub> (R = H).



Всі обчислення виконані з використанням комплексу програм структурної хімії «Gaussian 09». Структурні параметри, частоти гармонійних коливань і коливальний внесок в енергію нульових коливань одержували після повної оптимізації методом EF. Повну електронну енергію розраховували в наближенні MP2/6-311G(d,p).

Шлях мінімальної енергії гомолітичного розриву пероксидного зв'язку ПАК проходить крізь максимум. Локалізований максимум відповідає видовженню



пероксидного зв'язку від 1.4 Å до 2.4 Å на шляху реакції 1 і відповідно від 1.4 Å до 2.7 Å на шляху реакції 2. Допускаємо, що критична конфігурація ПАК з максимальною енергією відповідає перехідному стану реакції. Величина ентальпії активації гомолізу ПАК шляхом реакції (1) складає 243 кДж·моль<sup>-1</sup>, а шляхом реакції (2) всього лише 77,1 кДж·моль<sup>-1</sup>. Ентропія активації реакцій 1 і 2 має значення 21 і 19 Дж/(моль·К) відповідно.

Видовження пероксидного зв'язку супроводжується структурними змінами реакційного центру молекули. Відбувається поступове збільшення величини торсійного гідропероксидного фрагмента від 88° до 180° у перехідному стані реакції 1. Вздовж координати реакції 1 помітно змінюється довжина O–N зв'язку гідропероксидного фрагменту ПАК від 1.532 Å в рівноважному стані до 1.324 Å в перехідному стані.

Обрунтовується структурно-хімічна концепція альтернативних неізодесмічних реакцій пероксинітратів – компонентів атмосферного фотохімічного смогу.