

МОДЕЛЮВАННЯ ГОМОЛІЗУ МЕТИЛПЕРОКСИНІТРАТУ – КОМПОНЕНТА ФОТОХІМІЧНОГО СМОГУ

Пастернак О. М., *Сербін В. С.*

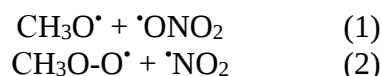
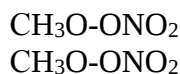
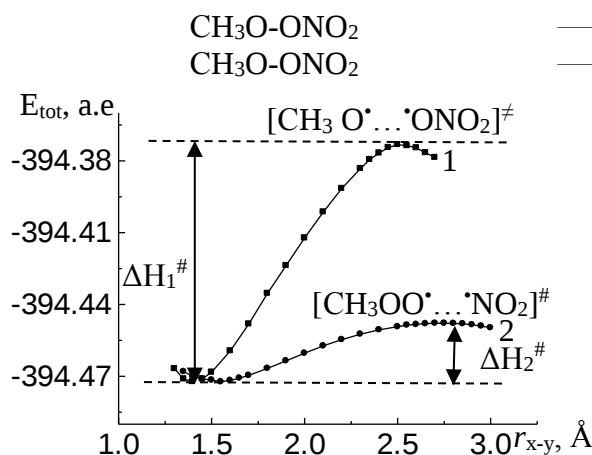
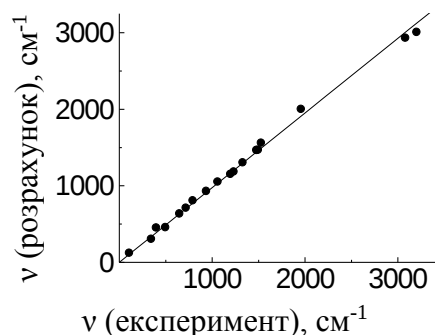
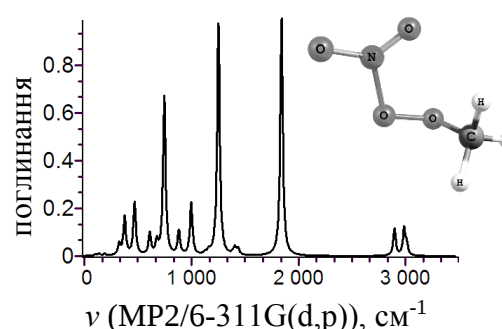
Маріупольський державний університет

o.pasternak@mdu.in.ua

Хімія атмосфери охоплює величезну кількість реакцій, від перебігу яких залежить склад атмосферного повітря. Пероксидні радикали є важливими компонентами тропосфери та нижньої стратосфери, які беруть участь у окисненні та утворенні багатьох інших атмосферних сполук, нітроген оксиди впливають на утворення тропосферного озону. Метилпероксинітрат є важливим інтермедіатом у атмосферному окисненні різноманітних органічних сполук, найпростішим гомологом алкілпероксинітратної групи. В стратосфері час життя контролюється фотодисоціацією, в нижній стратосфері метилпероксинітрат впливає на вміст нітроген оксидів. Алкілпероксинітрати це джерело перокси-радикалів та нітроген оксидів.

Проведено квантово-хімічне моделювання молекулярної структури пероксиметилнітрату (CH_3OONO_2), який можна розглядати як один із продуктів фотохімічного циклу реакцій метану в атмосфері. Квантово-хімічні розрахунки виконані з використанням комплексу програм структурної хімії «Gaussian 09». Структурні параметри, частоти гармонійних коливань одержували після повної оптимізації методом EF. Повну електронну енергію розраховували в наближенні MP2/6-311G(d,p). Частоти розрахованого і експериментально отриманого ІЧ-спектра задовільно узгоджуються.

На шляху мінімальної енергії реакцій гомолітичного розпаду CH_3OONO_2 локалізовано перехідний стан реакції (1) та реакції (2) при видовженні -O-O- зв'язку від 1.4 Å до 2.5 Å і -N-O- зв'язку від 1.55 Å до 2.7 Å.



Величина ентальпії активації гомолізу CH_3OONO_2 шляхом реакції (1) складає 259 кДж·моль⁻¹, а шляхом реакції (2) всього лише 64 кДж·моль⁻¹. Ентропія активації реакцій (1) і (2) складає 26 і 25 Дж/(моль·К) відповідно.

Дослідження є частиною обґрунтування структурно-хімічної концепції альтернативних неізодемічних реакцій пероксинітратів – компонентів атмосферного фотохімічного смогу.