

УДК 523.4-852:544.772:544.4

СООТНОШЕНИЯ "СТРУКТУРА – АКТИВНОСТЬ" ДЛЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛЕТУЧИХ ПРИМЕСЕЙ С КОМПОНЕНТАМИ АТМОСФЕРНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ

В.И. Богилло*, М.С. Базилевская

Институт геологических наук Национальной академии наук Украины
Отдел геологии и геоэкологии Антарктики
ул. Олесь Гончара 55б, Киев 01054, Украина

Получены количественные соотношения "структура – активность", включающие квантово-химические дескрипторы структуры молекул, для равновесных процессов распределения летучих примесей между компонентами атмосферных аэрозолей и газовой фазой. Установлены тенденции возрастания вероятности взаимодействия примесей с компонентами аэрозолей, γ при увеличении индекса глобальной электрофильности примеси, ω . С другой стороны, значения ω по мере снижения величины ω , рассчитанной для компонентов поверхности минеральных аэрозолей. Найденные зависимости между γ и ω могут быть связаны с влиянием индекса ω реагентов на внутренний барьер этих превращений.

ВВЕДЕНИЕ

Основными аэрозолями в атмосфере являются сульфатные (эмиссия 100–230 Тг/год, Тг = 10^{12} г), углеродные (8–11 Тг/год), органические (50–140 Тг/год), минеральные (700–4000 Тг/год) и морские соли (2000–120000 Тг/год) [1]. Частицы этих аэрозолей оказывают значительное влияние на климат нашей планеты, состав ее атмосферы, гидрологические циклы, биогеохимические циклы многих важных элементов и на здоровье человека. В свою очередь, многие летучие примеси атмосферы или ее малые газовые составляющие (МГС) влияют на различные процессы образования, роста и удаления аэрозолей из атмосферы. Например, атмосферные концентрации O_3 и H_2O_2 определяют скорость окисления SO_2 и образование сульфатных аэрозолей. От уровней изопрена, терпенов и атмосферных окислителей (OH , NO_3 , O_3) зависит выход вторичных органических аэрозолей, тогда как распределение HNO_3 между газовой и аэрозольной фазами влияет на уровень нитратных аэрозолей.

Аэрозоли существенно влияют на газофазную химию атмосферы за счет изменения скорости фотолиза многих МГС и их гетерогенных превращений на поверхности и в объеме частиц [2]. Пренебрежение этими превращениями в расчетах с использованием гло-

бальной циркуляционной модели приводит к превышению уровней тропосферного сульфата, нитрата и озона по сравнению с наблюдаемыми на 28%, 50% и 16% соответственно [3]

Взаимодействие летучих примесей с частицами аэрозолей может ограничиваться обратимой адсорбцией примесей на поверхности либо приводить к дальнейшей химической (каталитической и некаталитической) реакции с активными центрами поверхности с образованием продуктов, блокирующих эти активные центры, или газообразных продуктов. Кроме того, возможно также протекание реакций между примесями из газовой фазы с примесями, адсорбированными на поверхности частиц (механизм Или-Ридила), или между двумя адсорбированными примесями (механизм Лэнгмюра-Хиншельвуда).

Константа адсорбционного равновесия (или традиционно в гетерогенной химии атмосферы – коэффициент распределения примеси между аэрозольной и газовой фазами), K_p , и вероятность взаимодействия примеси с частицами аэрозолей, γ , определяют положение адсорбционного равновесия и скорость гетерогенных химических реакций, а также влияют на концентрацию и время существования примеси в атмосфере.

Хотя в настоящее время получено значительное число данных по K_p и γ многих при-

* контактный автор vbog@carrier.kiev.ua

месей с компонентами атмосферных аэрозолей [4, 5], исходя из них, невозможно предсказать положение равновесия и скорость гетерогенных превращений для неизученных примесей и компонентов аэрозолей. Это не позволяет моделировать динамику потоков примесей в атмосфере, их распределение и превращения с участием аэрозолей.

Ранее [6–12] нами были получены различные количественные соотношения "структура – активность" (КССА) для процессов адсорбции и хемосорбции органических соединений из газовой фазы на поверхности оксидов металлов и других материалов, являющихся компонентами атмосферных аэрозолей. Поскольку значения γ известны для гетерогенных превращений только нескольких десятков примесей [5], а их количество в атмосфере исчисляется десятками тысяч [13], то такие КССА могут быть использованы для оценки потенциального вклада гетерогенных превращений неизученных примесей в их удаление из атмосферы.

Эти КССА могут быть представлены как

$$Q_j = Q_0 + \sum_{i=1}^n x_{ij} \times a_i,$$

где Q_j – функция активности j -той МГС в процессе адсорбции (например, $\log K_p$, свободная энергия и энтальпия адсорбции) или в реакции (энергия активации, логарифмы вероятности взаимодействия и константы скорости), x_{ij} – i -тый дескриптор структуры молекулы j -ой МГС, a_i – первая производная функции Q по дескриптору x_i для серии МГС с различающимися x_{ij} , Q_0 – постоянная для данной серии МГС, которая может зависеть от выбранного стандартного состояния адсорбции, единиц измерения Q , площади удельной поверхности частиц и энтропийного вклада в свободную энергию адсорбции и реакции.

Общая классификация дескрипторов x_i , используемых в КССА для адсорбционных равновесий и реакций хемосорбции, приведена в [8]. В качестве x_i могут быть использованы экспериментально измеренные физико-химические параметры МГС, такие как логарифм давления их насыщенных паров, $\log p_L$, дипольный момент, потенциал ионизации и сродство к электрону. Следующую группу дескрипторов МГС представляют экспериментальные термодинамические или спектральные характеристики их взаимодействия со стандартными суб-

стратами в газовой фазе или в растворах. К таким характеристикам относятся логарифм коэффициента распределения МГС между n -октанолом и воздухом, $\log K_{OA}$, донорные и акцепторные числа Гутмана и другие. Третью большую группу дескрипторов составляют теоретические параметры для молекул МГС, рассчитанные методами теории графов (топологические дескрипторы) и квантовой химии (квантовохимические дескрипторы). Недостатком первых двух групп дескрипторов является отсутствие их значений для многих МГС.

КССА, включающие в качестве дескрипторов МГС их значения $\log K_{OA}$ или $\log p_L$, широко используются в органической химии окружающей среды для описания распределения МГС между атмосферными частицами, почвами, растительностью и воздухом [13]. Дальнейший прогресс этих КССА связан с включением в них дескрипторов МГС, отражающих их способность к образованию водородных связей с центрами поверхности раздела фаз [11]. Что же касается кинетики реакций МГС с компонентами атмосферных аэрозолей, то сведения о КССА для этих процессов в литературе практически отсутствуют. Только недавно нами установлено КССА между $\ln \gamma$ для таких реакций и "химическим индексом" аэрозолей, I_C , рассчитываемым для оксидов металлов на основе экспериментальных величин изоэлектрической точки их водных суспензий [12]. Однако для многих компонентов аэрозолей такой индекс рассчитать нельзя.

Целью настоящей работы является установление КССА для процессов распределения примесей между компонентами аэрозолей и газовой фазой и кинетики взаимодействия в этих системах с использованием квантовохимических дескрипторов структуры примесей и компонентов аэрозолей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Распределение примесей между поверхностью аэрозолей и газовой фазой. В [10, 11] предложено следующее КССА для равновесия распределения примесей между поверхностью частиц аэрозолей и газовой фазой

$$-\Delta G_A = K_G \times \alpha_e + \alpha_{s(G)} \times \sum \beta_2^H + \beta_{s(G)} \times \sum \alpha_2^H + \zeta_G, \quad (1)$$

где $\Delta G_A = -RT \times \ln(K_p)$ – изменение свободной энергии примеси при ее распределении между

аэрозольной и газовой фазами, R – универсальная газовая постоянная, T – температура процесса в К, α_e – молекулярная деформационная поляризуемость примеси, $\Sigma\alpha_2^H$ и $\Sigma\beta_2^H$ – эффективные кислотность и основность примеси при образовании водородной связи, определенные из данных газо-жидкостной хроматографии (шкала Абрахама [14]), константа K_G характеризует среднюю поляризуемость адсорбционных центров поверхности частиц аэрозолей, константы $\alpha_{S(G)}$ и $\beta_{S(G)}$ определяют средние кислотность и основность центров поверхности в водородной связи с адсорбируемой примесью, а величина ζ_G зависит от выбранного термодинамического стандартного состояния процесса распределения и размерности K_p .

Уравнение (1) удовлетворительно описывает адсорбционные равновесия многих летучих полярных и неполярных органических соединений (ЛОС) на поверхности углеродных, органических материалов, чистых и смешанных оксидов металлов, неорганических солей, растительности, почв, снега и воды в области Генри и позволяет предсказывать положение адсорбционного равновесия для неизученных ЛОС. Однако для многих важных для экологии и химии атмосферы примесей, таких, например, как стойкие органические загрязнители (СОЗ), к которым относятся полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), полихлор-, полибромдифенилы/нафталины (ПХБ, ПХН, ПББ, ПБН), полихлордибензодоксины/фураны (ПХДД, ПХДФ) и хлорорганические пестициды (ХП), экспериментальные значения дескрипторов α_e , $\Sigma\alpha_2^H$ и $\Sigma\beta_2^H$ в литературе отсутствуют. Это же касается и летучих F, Cl, Br и I-содержащих углеводородов, оказывающих существенное влияние на уровень стратосферного озона, химию атмосферы морского пограничного слоя и климат над океанами.

Молекулярная деформационная поляризуемость, α_e , для таких неизученных соединений может быть рассчитана с помощью современных неэмпирических и полуэмпирических методов квантовой химии либо вычислена суммированием поляризуемостей атомов, составляющих молекулу [15]. В отличие от этого дескриптора, применение для расчета параметров $\Sigma\alpha_2^H$ и $\Sigma\beta_2^H$ аддитивных схем, предложенных в [16], не приводит к положи-

тельным результатам. Об этом свидетельствуют полученные нами низкие коэффициенты корреляции ($R < 0,2$) между экспериментальными и рассчитанными по этим схемам кислотно-основными дескрипторами для 32 F-, Cl-, Br- и I-содержащих углеводородов C₁–C₂. Вероятно, эти дескрипторы существенно неаддитивны и при их расчете необходимо учитывать влияние электроотрицательности атомов галогенов на распределение электронной плотности в молекулах галогенуглеводородов.

Другим путем оценки параметров $\Sigma\alpha_2^H$ and $\Sigma\beta_2^H$ может быть использование количественных соотношений между ними и теоретическими дескрипторами, рассчитанными квантовохимическими методами. Такими дескрипторами являются электростатические кислотность и основность (q^+_{max} и q^-_{max}), а также ковалентные кислотность (ϵ_α) и основность (ϵ_β) соединения [17]

$$\epsilon_\beta = 0,30 - 0,01(E_{LUMO(w)} - E_{HOMO(x)}), \quad (2)$$

$$\epsilon_\alpha = 0,30 - 0,01(E_{LUMO(x)} - E_{HOMO(w)}), \quad (3)$$

где q^+_{max} и q^-_{max} максимальный положительный парциальный заряд на атоме водорода в молекуле и максимальный отрицательный парциальный заряд в молекуле, $E_{HOMO(x)}$ и $E_{HOMO(w)}$ – энергии высшей заполненной орбитали соединения X и стандартного соединения (вода) ($E_{HOMO(w)} = -12,19$ эВ), и $E_{LUMO(x)}$, $E_{LUMO(w)}$ – энергии низших вакантных орбиталей соединения X и воды ($E_{LUMO(w)} = 5,44$ эВ).

Дескрипторы q^+_{max} , q^-_{max} , ϵ_α и ϵ_β являются теоретическими аналогами электростатических (E) и ковалентных (C) параметров кислоты (A) и основания (B), E_A , E_B , C_A и C_B в известном E&C уравнении Драго-Вейланда, количественно описывающим принцип "жестких и мягких кислот и оснований" Пирсона при образовании межмолекулярных комплексов. Поэтому, анализируя соотношения между параметрами $\Sigma\alpha_2^H$, $\Sigma\beta_2^H$ и этими теоретическими дескрипторами, можно сделать вывод о преимущественном вкладе электростатического (жесткого) либо ковалентного (мягкого) взаимодействий в величины кислотно-основных параметров данных молекул X в водородной связи в шкале Абрахама.

Известные из литературы параметры $\Sigma\alpha_2^H$ ($0 \leq \Sigma\alpha_2^H \leq 0,82$) и $\Sigma\beta_2^H$ ($0 \leq \Sigma\beta_2^H \leq 0,88$) для 52 ЛОС, содержащих атомы H, C, Cl, O и N [14],

мы сопоставили с рассчитанными полуэмпирическим квантовохимическим методом MNDO (HyperChem 6.0) дескрипторами q^+_{max} , q^-_{max} , ε_α , ε_β и нашли следующие линейные соотношения между ними

$$\Sigma\alpha_2^H = 1,0 \pm 0,2 - (5,5 \pm 1,4) \times \varepsilon_\alpha; R = 0,494,$$

$$\Sigma\alpha_2^H = -0,11 \pm 0,03 + (2,7 \pm 0,3) \times q^+_{max}; R = 0,820,$$

$$\Sigma\alpha_2^H = 0,3 \pm 0,2 - (2,5 \pm 0,9) \times \varepsilon_\alpha + (2,5 \pm 0,3) \times q^+_{max}; R = 0,849,$$

$$\Sigma\beta_2^H = -0,6 \pm 0,4 + (6,8 \pm 2,8) \times \varepsilon_\beta; R = 0,322,$$

$$\Sigma\beta_2^H = -0,04 \pm 0,04 + (1,5 \pm 0,2) \times q^-_{max}; R = 0,827,$$

$$\Sigma\beta_2^H = -0,8 \pm 0,2 + (5,3 \pm 1,5) \times \varepsilon_\beta + (1,5 \pm 0,1) \times q^-_{max}; R = 0,864.$$

На основании полученных соотношений и коэффициентов корреляции для них можно сделать вывод о преимущественном электростатическом вкладе в наблюдаемые значения кислотно-основных параметров органических соединений в водородной связи. Он согласуется с доминирующим вкладом электростатического взаимодействия между протоном кислоты *A-H* и наиболее отрицательно заряженным атомом в молекуле основания *B* (в отсутствие стерических затруднений) в энергию образования межмолекулярной водородной связи.

Для F, Cl, Br и I-содержащих углеводородов C₁-C₂ (ГУ), которые могут выступать только как слабые C-H протонодоноры (кислоты) и σ -электронодоноры (основания) при образовании комплексов с водородной связью, наблюдается значительно более узкий диапазон вариации параметров $\Sigma\alpha_2^H$ ($0 \leq \Sigma\alpha_2^H \leq 0,20$) и $\Sigma\beta_2^H$ ($0 \leq \Sigma\beta_2^H \leq 0,25$). Мы рассчитали величины q^+_{max} , q^-_{max} , ε_α и ε_β для 66 ГУ с использованием неэмпирического (базис HF/6-311+ G(2d, p)) и полуэмпирических (PM3, AM1 и MNDO) методов квантовой химии. Нами найдено, что, как и для изученных ЛОС, для ГУ в линейных соотношениях между $\Sigma\alpha_2^H$ и ε_α или $\Sigma\beta_2^H$ и ε_β наблюдаются очень низкие коэффициенты корреляции, $R < 0,2$. Для соотношений $\Sigma\alpha_2^H$ с q^+_{max} и $\Sigma\beta_2^H$ с q^-_{max} коэффициенты корреляции возрастают (0,415–0,613) и (0,297–0,654) соответственно. Применение неэмпирического метода не приводит к существенным улучшениям величины R по сравнению с полуэмпирическими методами. Наилучшие линейные соотношения наблюдаются при использовании метода AM1:

$$\Sigma\alpha_2^H = 0,08 \pm 0,02 + (0,21 \pm 0,08) \times q^+_{max}; R = 0,570, N = 18,$$

$$\Sigma\beta_2^H = 0,04 \pm 0,01 + (0,26 \pm 0,06) \times q^-_{max}; R = 0,654, N = 27.$$

Мы также сопоставили рассчитанные методом AM1 значения q^-_{max} в молекулах ГУ с другими экспериментальными данными для

этих соединений, характеризующими их электронодонорную способность при образовании комплексов с водородной связью. Так, при низкотемпературной адсорбции F, Cl, Br и I-содержащих метанов на поверхности D₂O-льда происходит сдвиг частоты максимума полосы валентных колебаний одиночной (*dangling*) группы O-D поверхности в область более низких частот, $\Delta\nu_{OD}$, характерный для образования комплекса с водородной связью между этой группой и ГУ [18]. Мы нашли, что величина $\Delta\nu_{OD}$ возрастает при увеличении дескриптора q^-_{max} молекулы галогенметана:

$$\Delta\nu_{OD}(\text{см}^{-1}) = 21 \pm 6 + (89 \pm 31) \times q^-_{max}; R = 0,524, N = 23.$$

Аналогичную зависимость мы установили между сдвигом частоты максимума полосы валентных колебаний OH-группы 4-фторфенола в растворе CCl₄ при добавлении в него Cl, Br и I-содержащих углеводородов C₁-C₂ [19] и величиной q^-_{max} в молекулах этих соединений, но с более низким значением R : $\Delta\nu_{OH}(\text{см}^{-1}) = 28 \pm 18 + (57 \pm 60) \times q^-_{max}; R = 0,302, N = 11.$

Одним из параметров молекулы, характеризующим ее электронодонорную способность при образовании комплекса с водородной связью, может служить ее сродство к протону в газовой фазе, *PA*. Мы нашли, что экспериментальное значение *PA* для шести F- и Cl-содержащих метанов [20] возрастает при увеличении величины q^-_{max} в молекулах этих соединений: PA (кДж моль⁻¹) = $359 \pm 110 + (1457 \pm 669) \times q^-_{max}; R = 0,736, N = 6.$

Приведенные соотношения подтверждают вывод о доминирующем вкладе электростатического взаимодействия при образовании H-комплексов с участием ГУ, и с их помощью можно оценить дескрипторы $\Sigma\alpha_2^H$ и $\Sigma\beta_2^H$ для неизученных ГУ.

Так как для процессов адсорбции летучих органических соединений различной природы коэффициент распределения K_p является функцией деформационной поляризуемости и максимального положительного и отрицательного зарядов в молекуле, то аналогичную зависимость между K_p и этими параметрами можно ожидать и для адсорбции CO₂ из воздуха на поверхности частиц аэрозолей. Поскольку подавляющее большинство CO₂, таких как ПАУ, ПХБ, ПХН, ПХДД, ПХДФ и ХП, не имеют в составе молекул атомов водорода с высоким положительным зарядом, т.е. они обладают минимальной протонодонорной

способностью или кислотностью при образовании водородной связи с электронодонорными адсорбционными центрами поверхности, то третьим произведением в правой части уравнения (1) для взаимодействия с участием таких СОЗ можно пренебречь. В упрощенном виде уравнение для расчета значения K_p можно записать как

$$\log(K_p) = a + b \times \alpha_e + c \times q_{\max}^- \quad (4)$$

где a , b и c – постоянные для частиц аэрозолей.

Для проверки применимости уравнения (4) к описанию распределения СОЗ между поверхностью частиц аэрозолей и воздухом мы использовали экспериментальные значения $\log(K_p)$, рассчитанные методом АМ1 дескрипторы α_e , q_{\max}^- , и получили следующие КССА:

5 ПАУ на аэрозолях, Афины, Греция [21]

$$\log(K_p) = -3,6 \pm 1,6 + (0,05 \pm 0,02) \times \alpha_e + (8,6 \pm 6,1) \times q_{\max}^-$$

$R = 0,948$,

8 ПХБ, ПХДД/Ф и ПАУ на аэрозолях, Ауксбург, Германия [22]

$$\log(K_p) = -4,7 \pm 1,4 + (0,20 \pm 0,04) \times \alpha_e + (23,1 \pm 4,3) \times q_{\max}^-$$

$R = 0,881$,

16 ПХДД/Ф на аэрозолях, Токио, Япония [23]

$$\log(K_p) = -16,5 \pm 1,7 + (0,52 \pm 0,05) \times \alpha_e + (7,6 \pm 3,2) \times q_{\max}^-$$

$R = 0,970$,

16 ПХДД/Ф на аэрозолях, Алерт, Канадская Арктика [24]

$$\log(K_p) = -14,4 \pm 0,9 + (0,54 \pm 0,02) \times \alpha_e + (1,6 \pm 0,3) \times q_{\max}^-$$

$R = 0,991$,

8 ПАУ на модельных вторичных органических аэрозолях [25]

$$\log(K_p) = -9,2 \pm 6,0 + (0,30 \pm 0,03) \times \alpha_e + (13,0 \pm 3,2) \times q_{\max}^-$$

$R = 0,968$,

24 ПХБ на частицах песчаных почв, Бейрут, Ливан [26]

$$\log(K_p) = 0,9 \pm 0,5 + (0,27 \pm 0,02) \times \alpha_e + (9,7 \pm 1,8) \times q_{\max}^-$$

$R = 0,953$.

Из приведенных данных следует, что уравнение (4) позволяет с достаточной точностью предсказывать коэффициенты распределения СОЗ между аэрозолями и воздухом. Полученные высокие положительные значения коэффициентов c для изученных систем указывают на необходимость учета вклада специфического взаимодействия при расчете коэффициентов K_p .

Влияние структуры примесей на их реакционную способность на поверхности компонентов аэрозолей. Большинство реакционноспособных летучих примесей, оказы-

вающих существенное влияние на химию атмосферы Земли, кинетика реакций которых с частицами аэрозолей и их компонентами изучена [5], являются окислителями. Это в первую очередь касается таких окислителей в атмосфере, как озон, радикалы HO , HO_2 , CH_3O_2 и NO_3 , а также продуктов их реакций с углеводородами – альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, H_2O_2 , соединений азота – NO_2 , N_2O_5 , HNO_3 , ClNO_2 , ClONO_2 , BrNO_2 , BrONO_2 , соединений серы – CS_2 , COS , SO_2 , H_2SO_4 , атомов и соединений галогенов – Cl_2 , Br_2 , BrCl , ClI , ClO , ClO_2 , BrO , BrO_2 , I_2 , IO , IO_2 , HOCl , HOBr и HOI .

Используя представления теории взаимодействия граничных молекулярных орбиталей (ТВГМО) [27], можно предположить, что на высоту потенциального барьера реакций примесей окислительного характера с компонентами аэрозолей и на скорость этих процессов важное влияние будет оказывать энергия их низшей вакантной молекулярной орбитали, E_{LUMO} или, в соответствии с теоремой Купманса, их сродство к электрону, EA . Действительно, как следует из экспериментальных данных [28], указанные соединения характеризуются большими положительными значениями EA , что может приводить к их эффективному взаимодействию с электронодонорными субстратами.

Аналогичные представления ТВГМО использованы в газофазной химии атмосферы для интерпретации кинетики реакций 72 замещенных алкенов с O_3 и с радикалами OH и NO_3 [29] и найдено, что константы скорости реакций, k_2 связаны с энергиями высшей заполненной молекулярной орбитали, E_{HOMO} алкенов и E_{LUMO} O_3 , OH и NO_3 соотношением, вытекающим из ТВГМО

$$\ln k_2 = m \times (E_{LUMO} - E_{HOMO})^{-1} + c, \quad (5)$$

где m и c – постоянные.

Это КССА может быть использовано для оценки вероятностей взаимодействия радикалов с поверхностью органических аэрозолей (ОА), так как установлено, что реакционная способность радикала NO_3 по отношению к поверхности жидких и замороженных алкенов, спиртов, карбоновых кислот с сопряженными и несопряженными двойными связями, входящих в состав ОА, хорошо коррелирует с константами скорости газофазных реакций NO_3 с этими соединениями [30].

В [6, 7] мы показали, что аналогичное уравнению (5) соотношение, содержащее вме-

сто $\ln k_2$ начальные энергии активации хемосорбции, E_A , удовлетворительно описывает кинетику взаимодействия органосилоанов и органосилоксанов с ОН-группами поверхности пирогенного кремнезема, протекающего по механизму электрофильного замещения атома водорода этой группы (S_Ei -механизм). Циклические полиметилсилоксаны широко используются при синтезе кремнийорганических полимеров, как умягчители, заменители озоноразрушающих хлорфторсодержащих растворителей, и их производство превышает 2×10^4 тонн/год [31]. Из результатов расчетов по многофазным масс-балансовым моделям следует, что более 90% этих соединений эмитируют в атмосферу, где они могут взаимодействовать с частицами аэрозолей [31]. Так как SiO_2 является основным компонентом минеральных аэрозолей, то полученные в [6, 7] КССА позволяют оценивать вероятность взаимодействия силоксанов с этим компонентом и время их удаления из атмосферы в результате гетерогенных реакций.

Также представляет интерес изучение применения в КССА индекса глобальной электрофильности молекул, ω , для реакций атмосферных примесей с компонентами аэрозолей, предложенного ранее Парром с соавторами [32] в рамках теории функционала плотности (ТФП)

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} = \frac{\chi^2}{2\eta}. \quad (6)$$

В ТФП глобальный химический потенциал, μ , и глобальная жесткость молекулы, η , определяются как первая и вторая производные электронной энергии, E , по числу электронов, N , при постоянном внешнем потенциале, $V(r)$ [33]

$$\mu = -\chi = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V(r)} \quad (7)$$

$$\eta = \frac{1}{S} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{V(r)} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{V(r)}, \quad (8)$$

где χ – глобальная электроотрицательность, а S – глобальная мягкость молекулы.

При использовании метода конечных разностей, величины μ и η рассчитываются, как

$$\mu \approx -\frac{IP + EA}{2}, \quad (9)$$

$$\eta = \frac{IP - EA}{2}, \quad (10)$$

где IP и EA – первый вертикальный потенциал ионизации и вертикальное сродство к электрону молекулы.

Таким образом, величина ω связана с параметрами IP и EA следующим образом

$$\omega \approx \frac{(IP + EA)^2}{4(IP - EA)}. \quad (11)$$

Для молекул с закрытой оболочкой при использовании теоремы Купманса в теории Хартри-Фока или в схеме Кона-Шэма значения IP и EA могут быть выражены через величины $E_{\text{НОМО}}$ и $E_{\text{ЛУМО}}$ с обратным знаком.

Недавно показано [34], что аналогично величинам χ и η , индекс ω для молекулы приблизительно равен среднему геометрическому индексов электрофильностей входящих в ее состав атомов, ω_i^0

$$\omega \approx \left(\prod_{i=1}^M \omega_i^0 \right)^{1/M}. \quad (12)$$

Величины ω для радикалов и молекул могут быть рассчитаны на основании экспериментальных значений IP и EA (ω_{EXP}) [35], при использовании различных функционалов ТФП (ω_{DFT}) и полуэмпирическими методами квантовой химии, например методом AM1 (ω_{AM1}), а также получены, как среднее геометрическое величин для их атомов (ω_{GM}).

Мы проверили пригодность индекса ω для описания кинетики присоединения атомов и свободных радикалов к молекуле этилена [36] как модельному фрагменту поверхности вторичных органических аэрозолей [30].

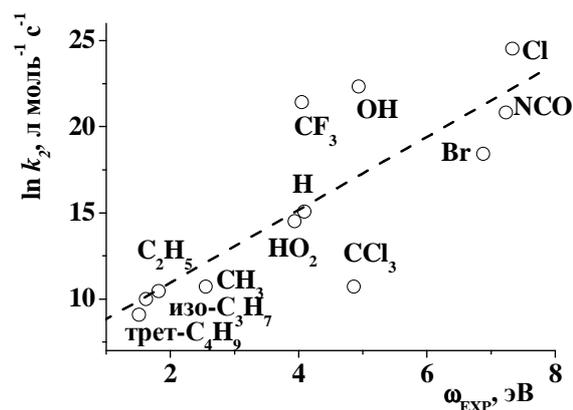


Рис. 1. Зависимость логарифма константы скорости присоединения свободных радикалов к этилену в газовой фазе при 437 К [36] от индекса глобальной электрофильности радикалов

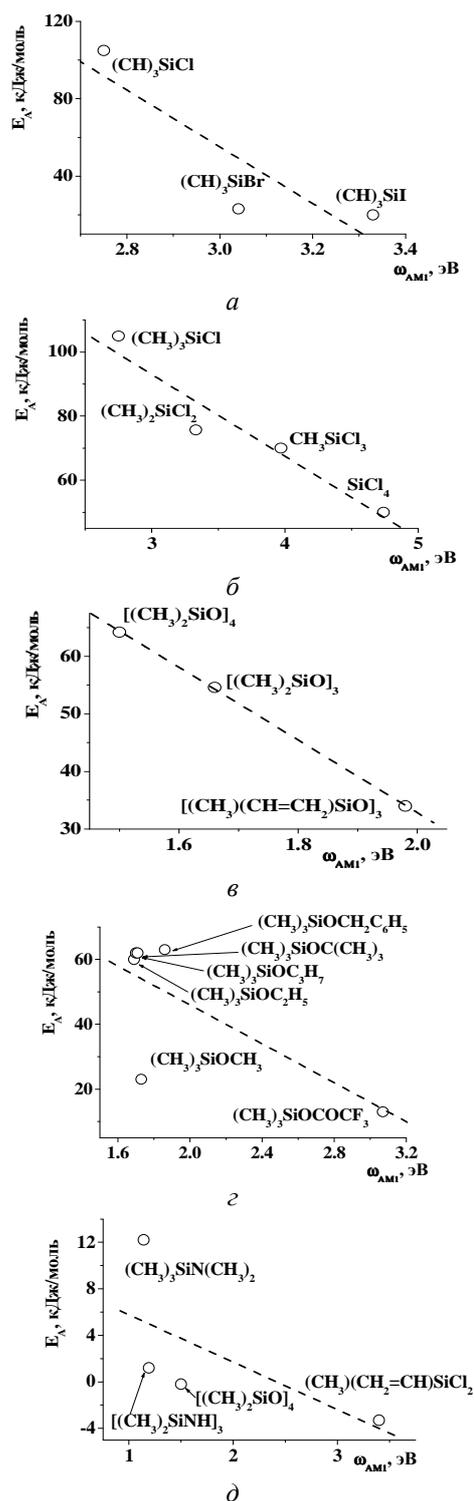


Рис. 2. Зависимости начальных энергий активации хемосорбции [37] от индексов глобальной электрофильности, рассчитанных методом AM1 для взаимодействия пирогенного SiO₂ с триметилсиллилгалогенидами (а), алкилхлорсиланами (б), циклоорганосилоксанами (в), триметилалкоксиланами (г) и для взаимодействия пирогенного Al₂O₃ с кремнийорганическими реагентами (д)

Из рис. 1. следует, что логарифм константы скорости этой реакции линейно возрастает при увеличении рассчитанной нами величины ω_{EXP} радикала. Эта зависимость подчиняется уравнению $\ln k_2 = 6,7 \pm 2,3 + (2,1 \pm 0,5) \times \omega_{EXP}$, $R = 0,803$, $N = 12$.

С использованием метода AM1 мы рассчитали значения ω_{AM1} для ряда кремнийорганических соединений и установили КССА между начальными энергиями активации хемосорбции этих соединений на поверхности пирогенных двуокиси кремния и окиси алюминия из [37] от значений их ω_{AM1} . Для всех представленных на рис. 2а-д рядов наблюдается снижение потенциального барьера хемосорбции при возрастании индекса глобальной электрофильности кремнийорганических соединений, что согласуется с механизмом реакции S_Ei на поверхности оксидов Si и Al.

Мы собрали имеющиеся в литературе данные по вероятностям взаимодействия, нормированным на удельную адсорбционную площадь поверхности по БЭТ, γ_{BET} для O₃, OH, NO₂, NO₃, N₂O₅, HNO₃, CS₂, COS, SO₂, HC(O)H, CH₃C(O)H, C₂H₅C(O)H, HCOOH, CH₃COOH и CH₃OH с компонентами минеральных и углеродных аэрозолей [38–54] и сопоставили их с рассчитанными нами значениями ω_{AM1} и ω_{GM} для этих соединений. Анализ зависимостей $\ln \gamma_{BET}$ от ω_{AM1} показал, что для реакций этих примесей на поверхности α -Fe₂O₃, α -Al₂O₃, SiO₂, CaO, TiO₂ и сажи во всех случаях наблюдаются тенденции увеличения $\ln \gamma_{BET}$ при росте ω_{AM1} , а коэффициенты b и R линейных соотношений $\ln \gamma_{BET} = a + b \times \omega_{AM1}$ в ряду этих компонентов аэрозолей составляют соответственно, 0,2, 0,168 ($N = 9$), 0,7, 0,323 ($N = 11$), 0,9, 0,566 ($N = 11$), 2,0, 0,913 ($N = 4$), 0,1, 0,131 ($N = 4$) и 6,0, 0,999 ($N = 3$). На рис. 3. приведена такая зависимость для взаимодействия примесей с SiO₂.

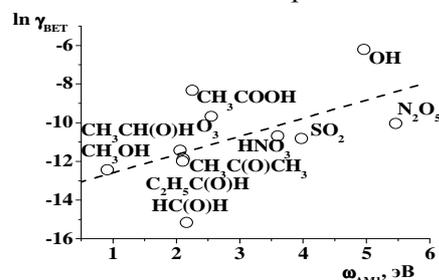


Рис. 3. Зависимость вероятностей взаимодействия летучих примесей с поверхностью SiO₂ от индекса глобальной электрофильности примесей, рассчитанного методом AM1. Для OH приведено значение ω_{EXP}

Аналогичные тенденции получены нами и при сопоставлении $\ln \gamma_{\text{ВЕТ}}$ с ω_{GM} , и значения b и R находятся в диапазонах 2,2–8,2 и 0,227–0,712 соответственно. Они могут свидетельствовать в пользу взаимодействия указанных примесей с электронодонорными активными центрами поверхности компонентов аэрозолей. Такими центрами могут быть ионы кислорода оксидов металлов либо ОН-группы их поверхности.

Для кинетики взаимодействия таких летучих примесей, как O_3 , HO , HO_2 , CH_3O_2 , NO_2 , NO_3 , N_2O_5 , HNO_3 , Cl_2 , HCl , HOCl , ClONO_2 , ClONO_2 , Br_2 , BrCl , HBr , HOBr , BrNO_2 , BrONO_2 и HOI с компонентами морских аэрозолей (NaCl и KBr) [55] нами было обнаружено увеличение начальной вероятности взаимодействия, γ , с ростом индекса глобальной электрофильности примеси: для реакций с KBr $\ln \gamma = -13 \pm 8 + (2,5 \pm 1,7) \times \omega_{\text{GM}}$, $R = 0,519$, $N = 8$; для реакций с NaCl $\ln \gamma = -7,5 \pm 2,9 + (0,5 \pm 0,6) \times \omega_{\text{GM}}$, $R = 0,228$, $N = 14$; $\ln \gamma = -9,4 \pm 3,2 + (1,1 \pm 0,8) \times \omega_{\text{AMI}}$, $R = 0,434$, $N = 10$. Отметим, что на начальной стадии взаимодействия предполагается реакция между примесью и анионами галогенов либо ионами OH^- , образующимися при диссоциации воды на дефектах поверхности кристаллов солей [55].

Таким образом, как и для взаимодействия кремнийорганических соединений с SiO_2 и Al_2O_3 , для многих важных в химии атмосферы примесей также наблюдается возрастание скорости взаимодействия с компонентами минеральных, углеродных и морских аэрозолей при увеличении индекса глобальной электрофильности соединения. Аналогичную тенденцию мы установили для вероятностей взаимодействия примесей с частицами NH_4NO_3 , являющейся компонентом континентальных солевых аэрозолей: значения γ возрастают при переходе от метанола (0,001) к ацетону (0,007) и к уксусной кислоте (0,07) [56] по мере увеличения параметра ω_{AMI} (0,91, 2,10 и 2,25 эВ соответственно).

Одной из характеристик электрофильной способности молекул, содержащих атомы водорода, является их значение pK_a : чем ниже эта величина, тем выше сила кислоты и тем более электрофильна молекула. Например, взаимодействие соли слабой кислоты – CaCO_3 с парами более сильных кислот HNO_3 , H_2SO_4 и HCOOH в атмосфере приводит к образованию $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaSO_4 и $\text{Ca}(\text{HCO}_2)_2$ на поверхности частиц континентальных аэрозолей и к

вытеснению CO_2 в газовую фазу [42, 49, 54]. Поэтому мы предположили, что величина pK_a кислот будет снижаться при возрастании их индекса глобальной электрофильности. Действительно, как следует из рис. 4, величина pK_a падает при возрастании рассчитанных нами ω_{GM} (а) и ω_{AMI} (б) различных Н-содержащих молекул. Значения R для этих линейных зависимостей составляют 0,622 и 0,448 соответственно.

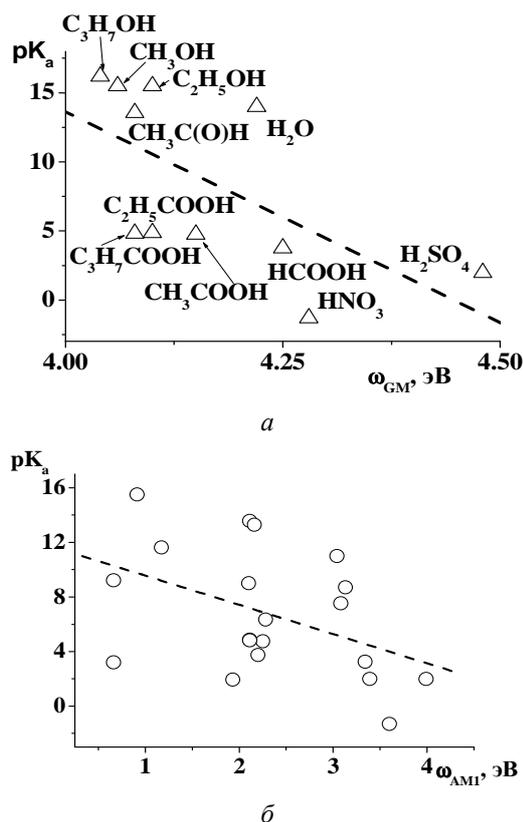


Рис. 4. Зависимость значений pK_a кислот от индекса их глобальной электрофильности ω_{GM} (а) и ω_{AMI} (б)

Как правило, для сильных отрицательно заряженных и нейтральных нуклеофилов с низкими величинами IP (неорганических, органических анионов, аммиака, алифатических аминов и других N-содержащих органических и неорганических оснований) мы наблюдали малые величины $\omega < 1,0$. По аналогии с глобальной жесткостью молекул, η , которая обратно пропорциональна их глобальной мягкости, S , мы предположили, что электронодонорная либо нуклеофильная способность молекул и радикалов, ν_ω обратно пропорциональна индексу их глобальной электрофильности: $\nu_\omega = 10 / \omega$.

Из рис. 5. видно, что сдвиг частоты максимума полосы валентных колебаний одиночных гидроксильных групп поверхности пирогенного кремнезема в сторону низких частот, $\Delta\nu_{OH}$ возрастает при увеличении параметра ν_{ω} молекул, рассчитанного методом AM1 [6].

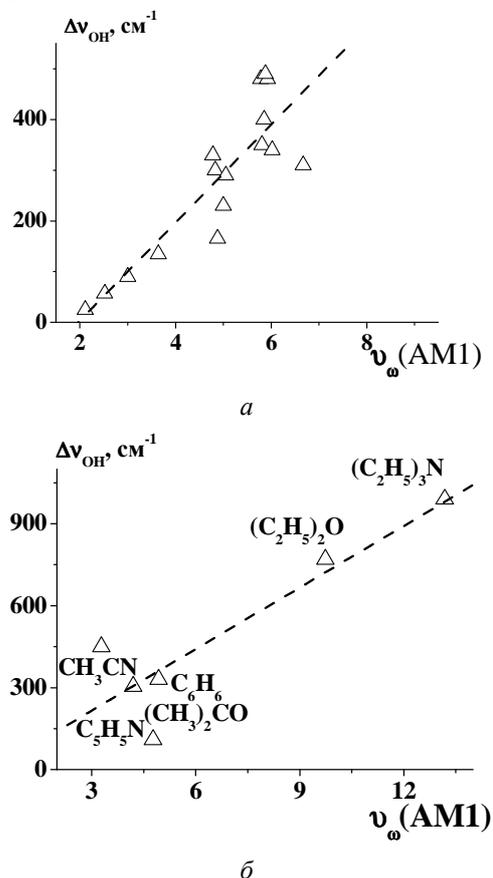


Рис. 5. Зависимость сдвига максимума полосы валентных колебаний OH-групп поверхности пирогенного кремнезема от индекса глобальной нуклеофильности молекул при адсорбции кремнийорганических соединений (а) и органических растворителей (б) [6]

Величина $\Delta\nu_{OH}$ является экспериментальной характеристикой электронодонорной способности указанных адсорбатов при образовании комплекса с водородной связью между ними и группой OH поверхности кремнезема, и она прямо пропорциональна теплоте образования таких комплексов [57]. Таким образом, установленные линейные зависимости между $\Delta\nu_{OH}$ и ν_{ω} со значениями $R = 0,871$ (а) и $R = 0,896$ (б) могут служить аргументом в пользу нашего предположения о параметре ν_{ω} характеризующим электронодонорную способность молекул или их нуклеофильность при взаимодействии с электрофильными субстратами.

В отличие от рассмотренных выше реакций электрофильных атмосферных примесей с компонентами атмосферных аэрозолей, в литературе [5] практически отсутствуют аналогичные кинетические данные для реакций нуклеофильных примесей. Такой типичной примесью в атмосфере сельскохозяйственных регионов является аммиак ($\omega_{AMI} = 0,66$ эВ, $\nu_{\omega(AMI)} = 15,15$), реагирующий с поверхностью частиц аэрозолей серной кислоты с высокой эффективностью ($\gamma \approx 1,0$) с образованием NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ [58]. Кроме NH_3 , с этими аэрозолями реагируют алифатические спирты $\text{C}_1\text{--C}_7$ ($\omega_{AMI} = 0,91\text{--}0,95$ эВ) с образованием их сульфатных эфиров в частицах [59] и эпокисиды, получающиеся при окислении биогенных монотерпенов и изопрена ($\omega_{AMI} = 1,40\text{--}1,90$ эВ) с образованием их гидроксисульфатов [60]. Эти реакции протекают по механизму кислотно-катализируемого нуклеофильного присоединения к указанным соединениям.

Сопоставив константы скорости реакций, приведенные в [59, 60] с рассчитанными параметрами ω_{AMI} молекул, мы нашли, что константы скорости гидролиза с участием спиртов слабо зависят от их структуры в соответствии с незначительным изменением ω_{AMI} , тогда как для эпокисидов наблюдается линейное соотношение: $\ln k_l = -45 \pm 23 + (26 \pm 13) \times \omega_{AMI}$, $R = 0,745$, $N = 5$. Полученное соотношение можно объяснить корреляцией величин ω_{AMI} эпокисидов со стабильностью образующихся из них промежуточных карбокатионов, определяющей скорость их гидролиза [60]. Таким образом, с помощью индекса глобальной электрофильности примесей можно оценить скорость образования компонентов вторичных органических аэрозолей, составляющих значительную долю субмикронных частиц в атмосфере.

Влияние структуры компонентов поверхности аэрозолей на их реакционную способность с летучими примесями. В [12] для реакций летучих примесей с компонентами поверхности минеральных аэрозолей в качестве дескриптора структуры компонентов нами предложено использовать химический индекс аэрозолей, I_C , рассчитываемый для оксидов металлов на основе экспериментальных величин изоэлектрической точки, IEP , их водных суспензий

$$\ln \gamma = a + b \times I_C, \quad (13)$$

где a и b – постоянные для данной примеси.

На рис. 6 приведена зависимость между величинами ω_{GM} оксидов, гидроксидов различных металлов и минералов, рассчитанными нами по уравнению (12), и значениями IEP их поверхности из [61]. Эта зависимость описывается линейным соотношением $IEP = 21,1 \pm 5,9 - (3,9 \pm 1,6) \times \omega_{GM}$; $R = 0,496$; $N = 20$. Также получено линейное соотношение между шкалой кислотности Смита для оксидов металлов, основанной на термохимических данных для солей оксокислот P_a [62] и рассчитанными величинами ω_{GM} для этих оксидов $P_a = -15,1 \pm 2,3 + (3,7 \pm 0,6) \times \omega_{GM}$, $R = 0,897$, $N = 10$. Таким образом, величину ω_{GM} можно использовать в КССА для реакций летучих примесей с компонентами поверхности минеральных аэрозолей в качестве теоретического дескриптора химической структуры этих компонентов.

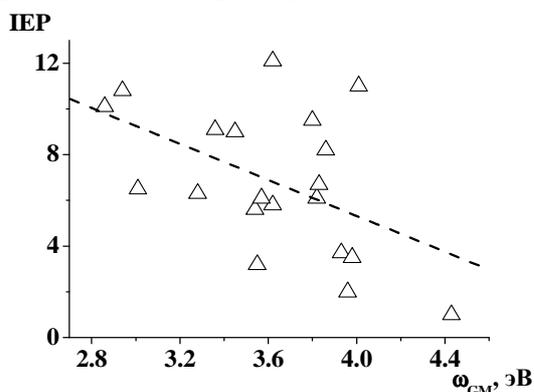


Рис. 6. Зависимость изоэлектрической точки поверхности 20 минералов в их водных суспензиях [59] от индекса глобальной электрофильности материалов

На основании величин γ_{BET} для реакций O_3 , OH , NO_2 , NO_3 , N_2O_5 , HNO_3 , CS_2 , COS , SO_2 , $HC(O)H$, $CH_3C(O)H$, $C_2H_5C(O)H$, CH_3COOH , CH_3OH , D_4 (октаметилциклотетрасилоксан) и D_5 (декаметилциклопентасилоксан) с компонентами аэрозолей из [38–54, 63] и рассчитанными нами параметрами ω_{GM} для компонентов было установлено КССА типа $\ln \gamma_{BET} = a + b \times \omega_{GM}$. Величины ω_{GM} вычислены на основании IP и EA атомов, рассчитанных в [64] при использовании обменно-корреляционного функционала B3LYP и базиса 6-311++G**, и они равны, в эВ: 3,024 (CaO), 3,228 (MgO), 4,017 (TiO₂), 4,116 (сажа, C/H=9/1), 4,147 (α -Fe₂O₃), 4,194 (CaCO₃), 4,294 (α -Al₂O₃), 4,604 (каолинит) и 4,840 (SiO₂). Постоянные a и b , а также коэффициенты корреляции этого линейного соотношения приведены в таблице.

Таблица. Постоянные и коэффициенты корреляции линейного соотношения $\ln \gamma_{BET} = a + b \times \omega_{GM}$ для реакций летучих примесей на поверхности компонентов минеральных и углеродных аэрозолей

Соединение	a	b	R	N
O_3	$-2,3 \pm 1,8$	$-1,5 \pm 0,4$	0,968	3
HNO_3	$1,4 \pm 2,6$	$-2,5 \pm 0,6$	0,890	6
NO_2	$-3,4 \pm 5,8$	$-1,2 \pm 1,5$	0,390	6
N_2O_5	5,4	-3,2		2
SO_2	$4,4 \pm 3,5$	$-1,5 \pm 0,9$	0,720	5
CS_2	$6,4 \pm 5,4$	$-2,9 \pm 1,3$	0,845	4
OH	$11,1 \pm 11,3$	$-3,1 \pm 2,5$	0,768	3
$HC(O)H$	$29,4 \pm 6,2$	$-9,2 \pm 1,4$	0,989	3
$CH_3C(O)H$	$-1,7 \pm 4,2$	$-2,1 \pm 1,0$	0,725	6
$CH_3C(O)CH_3$	$-3,3 \pm 4,0$	$-1,6 \pm 1,0$	0,624	6
$C_2H_5C(O)H$	$-0,6 \pm 1,3$	$-2,2 \pm 0,3$	0,972	5
CH_3COOH	$7,4 \pm 3,3$	$-3,2 \pm 0,7$	0,975	3
CH_3OH	$15,0 \pm 1,1$	$-5,7 \pm 0,3$	0,999	3
D_4	$-1,7 \pm 9,0$	$-2,8 \pm 2,0$	0,698	4
D_5	$-6,3 \pm 12,4$	$-1,8 \pm 2,8$	0,337	5

Из данных таблицы видно, что для всех изученных примесей наблюдается снижение вероятности взаимодействия при возрастании индекса глобальной электрофильности компонентов аэрозолей (отрицательные коэффициенты b), что может свидетельствовать о преимущественном взаимодействии примесей с электронодонорными активными центрами поверхности этих компонентов. Мы установили, что постоянная b возрастает при увеличении электрофильности примеси в соответствии с соотношением $b = -16,6 \pm 12,5 + (3,2 \pm 2,9) \times \omega_{GM}$, $R = 0,312$, $N = 13$. Поскольку эта постоянная характеризует селективность реакций, то наблюдаемое снижение селективности при увеличении скорости реакций указывает на возможность выполнения принципа "реакционная способность – селективность" в этих процессах.

Для большинства компонентов атмосферных аэрозолей экспериментальные значения IP и EA не известны, что не позволяет рассчитать для них индексы ω_{EXP} и $\nu_{\alpha(EXP)}$. Исключением являются компоненты морских аэрозолей – галогениды щелочных металлов. Нами найдено, что логарифмы вероятностей взаимодействия радикала ClO с поверхностью $NaCl$, $NaBr$ и KBr , определенные в [65], линейно возрастают при увеличении индексов $\nu_{\alpha(EXP)}$ для них $\ln \gamma = -14,8 \pm 3,9 + (2,1 \pm 1,1) \times \nu_{\alpha(EXP)}$, $R = 0,889$, $N = 3$. Так как величина ω_{EXP} для ClO (5,0 эВ) намного выше, чем для этих со-

лей (2,5–2,9 эВ), то радикал при взаимодействии с нуклеофильными ионами галогенов выступает в качестве электрофила.

Альтернативой рассмотренным выше величинам ω_{GM} и ω_{EXP} компонентов поверхности атмосферных аэрозолей могут быть индексы ω , вычисленные на основании значений $E_{НОМО}$ и $E_{ЛУМО}$ модельных кластеров их поверхности, рассчитанных неэмпирическими и полуэмпирическими методами квантовой химии. Например, наш расчет индексов ω для кластеров поверхности исходного и модифицированного кремнезема на основании их $E_{НОМО}$ и $E_{ЛУМО}$ из [66] (метод MNDO) приводит к значениям $\omega_{MNDO} = 2,4\text{--}3,6$ эВ для различных кластеров одиночных $\equiv\text{SiOH}$ групп поверхности. Замещение атома водорода группой $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ приводит к снижению ω_{MNDO} до 2,2 эВ, тогда как постепенное замещение метильных групп атомами хлора в группе $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ вызывает возрастание ω_{MNDO} 3,1 эВ ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$), 4,6 эВ ($-\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$) и 6,5 эВ ($-\text{SiCl}_3$). Наиболее низкой электрофильностью (и высокой нуклеофильностью) характеризуются группы $\equiv\text{SiCH}_3$ (2,0 эВ), $\equiv\text{SiH}$ (2,1 эВ) и $\equiv\text{SiNH}_2$ (2,1 эВ). Модифицирование поверхности кремнезема соединениями бора и алюминия с образованием поверхностных групп $=\text{BOH}$ и $=\text{AlOH}$ вызывает снижение ω_{MNDO} до 2,3 и 2,0 эВ соответственно. Приведенные изменения ω_{MNDO} согласуются с основными представлениями химии поверхности исходного и модифицированного кремнезема [66].

Индекс ω и модели реакционной способности. Из приведенных выше данных видно, что индекс ω , вычисленный для летучих примесей и компонентов аэрозолей, может быть полезен для оценок вероятностей взаимодействия в гетерогенной химии атмосферы. Так, параметр нуклеофильности, n , для N-содержащих нейтральных нуклеофилов в уравнении Свена-Скотта [67] коррелирует с их величинами $v_a(AMI)$ ($n = 3,0 \pm 0,6 + (0,13 \pm 0,06) \times v_a(AMI)$, $R = 0,619$, $N = 10$), и по аналогии с этим уравнением ($\log k_2/k_2^0 = s \times n$, s – параметр электрофильности) можно предположить, что логарифм вероятности взаимодействия между электрофильной летучей примесью (e) и нуклеофильным компонентом аэрозолей (n) прямо пропорционален произведению параметров ω_e и v_n этих реагентов: $\ln \gamma \propto \omega_e \times v_n$.

Однако многие важные примеси характеризуются высокими значениями ω_e и v_n , но

химической инертностью в тропосфере и даже в стратосфере. Например, SF_6 ($\omega_{EXP} = 4,44$ эВ) и CF_4 ($\omega_{AMI} = 3,04$ эВ) имеют время жизни в стратосфере, τ , 3200 и более 50000 лет, а фреоны CF_3Cl , CF_2Cl_2 , CFCl_3 ($\omega_{AMI} = 4,21\text{--}4,26$ эВ) не реагируют в тропосфере и значение τ для них в стратосфере составляет 640, 110 и 50 лет соответственно [68]. Скорость взаимодействия этих фреонов и CCl_4 с дегидроксилированной поверхностью частиц $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, являющихся продуктами горения твердого ракетного топлива [69], не коррелирует с величинами их ω_{AMI} , а возрастает при снижении энергии диссоциации связи C–Cl в галогенметанах от 365 до 297 кДж моль⁻¹, в соответствии с предложенным механизмом их диссоциативной хемосорбции на льюисовских кислотно-основных центрах поверхности Al_2O_3 . Причинами большой стабильности SF_6 и CF_4 в стратосфере также могут быть высокие энергии диссоциации связей S–F и C–F в этих соединениях (392 и 523 кДж моль⁻¹).

Таким образом, реакционная способность примесей с поверхностью компонентов атмосферных аэрозолей зависит не только от параметров ω_e и v_n реагентов, но и от энергий диссоциации связей в реагентах и в продуктах превращений, т. е. от энтальпии реакции, ΔH . Наиболее популярным уравнением, учитывающим термодинамический и кинетический вклады в высоту потенциального барьера реакций переноса электрона, протона и тяжелых групп является уравнение Маркуса [70]

$$E_A = E_A^0 + 0,5\Delta H + \frac{(\Delta H)^2}{16E_A^0}, \quad (14)$$

где E_A^0 – энергия активации при $\Delta H = 0$, называемая "внутренним барьером" реакции.

Так как химические реакции включают частичный либо полный перенос заряда между молекулами реагентов или между двумя различными частями одной молекулы, то параметры ΔH и E_A^0 реакций могут зависеть от величин ω и v_ω реагентов. Наиболее простая ситуация наблюдается для реакций переноса электрона: величина ΔH прямо пропорциональна разности между величинами IP донора и EA акцептора электрона. Значение E_A^0 в этих реакциях соответствует энергии реорганизации растворителя и полусумме энергий реорганизации структур реагентов в структуры продуктов реакций. Эти энергии реорганизации структуры реагентов зависят от изменений

валентных углов, длин и силовых постоянных связей при переходе от реагентов к продуктам и, если они коррелируют с значениями ω реагентов (например в ряду R–X, X = F, Cl, Br, I), то и величина E_A^0 также будет функцией ω .

Аналогичные закономерности могут наблюдаться и в реакциях переноса более тяжелых частиц – протона, атома водорода и метильных групп. Недавно [71] была предпринята попытка выяснить, что лучше описывают индексы S , χ и ω – кинетические (E_A^0 , E_A) либо термодинамические (ΔH) эффекты в химических реакциях. Методами ТФП рассчитаны значения E_A для симметричных S_N2 реакций в газовой фазе с $\Delta H = 0$: $X^- + CH_3X \rightarrow CH_3X + X^-$, $X^- + NOX \rightarrow NOX + X^-$, $X^- + NH_2X \rightarrow NH_2X + X^-$ и $X^- + N(CH_3)_2X \rightarrow N(CH_3)_2X + X^-$ (X = F, Cl, Br, I), соответствующие разностям между энергиями переходного состояния $[X^{\cdots}R^{\cdots}X]^\ddagger$ и ион-молекулярного комплекса $[X^{\cdots}RX]$, а также энергии образования этих комплексов из реагентов, которые авторы [71] отнесли к термодинамическим эффектам этих реакций. Установлено, что индексы S_{DFT} , χ_{DFT} и ω_{DFT} хорошо коррелируют с энергиями образования ион-молекулярных комплексов при варьировании R и X, тогда как их корреляции с значениями E_A оказались несколько хуже. Однако для реакций Дильса-Альдера (циклоприсоединение 1,3-бутадиена к серии активированных диенофилов, а также 1,1-дицианоэтилена и комплекса акролеина с VH_3 к серии диенов) наблюдаются хорошие корреляции рассчитанных значений E_A с ω_{DFT} реагентов, а корреляции ω_{DFT} с величинами ΔH реакций отсутствуют. Таким образом, возможность корреляции кинетических (E_A^0 , E_A) либо термодинамических (ΔH) параметров реакций с индексами S , χ и ω реагентов зависит от типа реакции.

Авторы [72] пришли к выводу о преимущественно кинетическом характере индекса глобальной электрофильности на основании полученных ими хороших корреляций логарифмов относительных констант скорости различных реакций Фриделя-Крафтса и хлорирования замещенных этиленов с значениями ω_{DFT} реагентов и отсутствием таких корреляций ω_{DFT} с величинами ΔH этих реакций, рассчитанными методами ТФП.

Только немногие модели реакций переноса атомов и групп включают в явном виде параметры IP и EA реагентов. В [73] показано, что энергии активации присоединения углерод-центрированных радикалов к олефинам хорошо воспроизводятся с помощью уравнения (15), учитывающего как термодинамические, так и полярные эффекты в этих реакциях

$$E_A = (\alpha \times \Delta H + \beta) \times F_n \times F_e, \quad (15)$$

где постоянные $\beta = 50$ кДж моль⁻¹ и $\alpha = 0,22$, а F_n и F_e – нуклеофильный и электрофильный коэффициенты реакции ($1 \geq F_n > 0$, $1 \geq F_e > 0$), определяемые, как

$$F_n = 1 - \exp \left\{ - \left(\frac{IP_R - EA_A - C_n}{\gamma_n} \right)^2 \right\} \quad (16a)$$

$$F_e = 1 - \exp \left\{ - \left(\frac{IP_A - EA_R - C_e}{\gamma_e} \right)^2 \right\}, \quad (16b)$$

где IP_R , EA_R , IP_A и EA_A относятся к радикалу R и к олефину A, C_n и C_e – кулоновские вклады, а γ_n и γ_e – вклады взаимодействия в нуклеофильный и электрофильный полярные эффекты реакции, которые, как предполагают авторы [73], постоянны для всех реакций присоединения.

Из сравнения уравнений (14) и (15) следует, что при $\Delta H = 0$ произведение $\beta \times F_n \times F_e = E_A^0$, т.е. для этих реакций внутренний барьер зависит от параметров IP и EA реагентов. Нами найдено, что увеличение индекса ω_{AMI} в ряду замещенных олефинов приводит к снижению произведения $F_n \times F_e$ при взаимодействии с электронодонорными углерод-центрированными радикалами и к снижению высоты потенциального барьера реакций.

Модель пересекающихся/взаимодействующих состояний для реакций типа $A+BC \rightarrow AB+C$, предложенная в [74] основана на принципе "энергия связи – порядок связи", соотношении Полинга между длинами и порядками связей и учете электронной стабилизации переходного состояния $A^{\cdots}B^{\cdots}C$ при взаимодействии A с BC с помощью такого параметра ТФП как максимальное число электронов, переносимое от донора (n) к акцептору (e), ΔN_{max} [33]

$$\Delta N_{max} = \frac{\chi_e - \chi_n}{\eta_e + \eta_n}. \quad (17)$$

В модели [74] величина внутреннего барьера реакции, $E_A^0 \propto (\Delta N_{max})^{-2}$. Сравнение рассчитанных значений E_A^0 для ряда термонейтральных реакций нуклеофильного и радикального замещения с величинами ΔN_{max} [74] показывает, что высота внутреннего барьера превращений снижается при увеличении ΔN_{max} . Мы установили, что значение ΔN_{max} возрастает при увеличении индекса ω электрофила. Поэтому внутренний барьер этих реакций падает при росте ω .

Таким образом, для химических реакций летучих примесей на поверхности компонентов атмосферных аэрозолей можно предположить значительное влияние индексов ω реагентов на величину внутреннего барьера реакций, E_A^0 , что позволяет объяснить полученные в данной работе зависимости между $\ln(\gamma)$ и значениями ω для примесей и компонентов аэрозолей.

ВЫВОДЫ

В работе показана возможность применения дескрипторов структуры молекул, рассчитанных методами квантовой химии, для описания распределения летучих примесей атмосферы между поверхностью аэрозолей и газовой фазой. Это позволяет значительно расширить применение предложенных ранее количественных соотношений "структура – активность" (КССА) [9, 10] для оценок коэффициентов распределения в этих процессах.

Установлено, что во многих случаях логарифмы вероятности взаимодействия летучих примесей различной природы с компонентами поверхности минеральных, углеродных, органических аэрозолей и морских солей, $\ln(\gamma)$, возрастают при увеличении индексов глобальной электрофильности этих примесей, ω . С другой стороны, значения $\ln(\gamma)$ растут по мере снижения величины ω , рассчитанной для компонентов поверхности минеральных аэрозолей.

В качестве простейшей характеристики нуклеофильной способности примесей и компонентов поверхности аэрозолей предложен параметр $v_\omega = 10/\omega$ и показано, что параметры электронодонорной способности органических полярных молекул при образовании водородной связи с ОН-группами кремнезема (ΔV_{OH}) и параметры нуклеофильности для N-содержащих органических оснований в

уравнении Свена-Скотта, n , возрастают при увеличении параметра v_ω молекул.

Как следует из анализа предложенных в литературе моделей реакционной способности, полученные зависимости между $\ln(\gamma)$ и значениями ω для примесей и компонентов аэрозолей могут быть связаны с влиянием индекса ω реагентов на внутренний барьер этих превращений.

Индексы ω различных летучих примесей и компонентов поверхности аэрозолей совместно с энергиями диссоциации связей в молекулах примесей могут быть использованы для оценок вероятностей взаимодействия в этих системах, особенно для соединений, структурно-однотипных с теми, для которых величины γ установлены экспериментально. Это позволит улучшить параметризацию аэрозольных модулей в современных моделях атмосферы [2, 3].

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа поддержана Национальным научным фондом США (программа COBASE) и грантом #2196 НТЦУ. Авторы признательны проф. В.А. Басюку (Instituto de Ciencias Nucleares Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Mexico) за выполненные им неэмпирические квантовохимические расчеты для галогенуглеводородов и проф. В. Грассиан (Department of Chemistry, The University of Iowa, USA) за любезно предоставленные репринты публикаций ее группы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Atmospheric Aerosol Properties and Climate Impacts. Synthesis and Assessment Product 2.3. A Report by the U.S. Climate Change Science Program and the Subcommittee on Global Change Research / Ed. M. Chin, R.A. Kahn, S.E. Schwartz. – Washington: NASA, 2009. – 116 p.
2. Bian H.S., Zender C.S. Mineral dust and global tropospheric chemistry: relative roles of photolysis and heterogeneous uptake // J. Geophys. Res. – 2003. – V. 108, N D21. – doi: 10.1029/2002JD003143.
3. Liao H., Seinfeld J.H., Adams P.J. et al. Global radiative forcing of coupled tropospheric ozone and aerosols in a unified general circulation model // J. Geophys. Res. –

2004. – V. 109. N D16. – 207. – doi: 10.1029/2003JD3004456.
4. Goss K.-U., Schwarzenbach R.P. Gas/solid and gas/liquid partitioning of organic compounds: critical evaluation of the interpretation of equilibrium constants // *Environ. Sci. Technol.* – 1998. – V. 32, N 14. – P. 2025–2032.
 5. Crowley J.N., Ammann M., Cox R.A. et al. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume V – heterogeneous reactions on solid substrates // *Atmos. Chem. Phys.* – 2010. – V. 10. – P. 9059–9223.
 6. Bogillo V.I., Gun'ko V.M. Connection between chemisorption kinetics and adsorption equilibrium of organic compounds on oxide surfaces // *Langmuir.* – 1996. – V. 12, N 1. – P. 115–124.
 7. Bogillo V.I. Kinetics of organic compounds chemisorption from gas phase on oxide surfaces // *Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents* / Ed. A. Dabrowski, V.A. Tertykh. – Amsterdam: Elsevier, 1996. – P. 135–184.
 8. Dabrowski A., Bogillo V.I., Shkilev V.P. "Structure – activity" relationships in the adsorption and chemisorption of organic compounds on the metal oxides surface // *Langmuir.* – 1997. – V. 13, N 5. – P. 936–944.
 9. Pokrovskiy V.A., Bogillo V.I., Dabrowski A. Adsorption and chemisorption of organic pollutants on the solid aerosols surface // *Adsorption and its Application in Industry and Environmental Protection* / Ed. A. Dabrowski. – Amsterdam: Elsevier, 1999. – P. 571–634.
 10. Bazylevska M.S., Bogillo V.I. Description of air/surface partitioning for volatile organic pollutants in Antarctic environment // *Role of Interfaces in Environmental Protection* / Ed. S. Barany. – Amsterdam: Kluwer Acad. Publ., 2003. – P. 153–160.
 11. Богилло В.И. Адсорбционные равновесия летучих органических соединений на поверхности компонентов атмосферных аэрозолей // *Химия, физика и технология поверхности.* – 2008. – № 14. – С. 129–139.
 12. Богилло В.И. Влияние состава минеральных аэрозолей на кинетику гетерогенного стока летучих примесей из атмосферы // *Химия, физика и технология поверхности.* – 2010. – Т. 1, № 1. – С. 36–47.
 13. Schwarzenbach R.P., Gschwend P.M., Imboden D.M. *Environmental Organic Chemistry.* – Second Edition. – New Jersey: Wiley-Intersci. – 2003. – 1313 p.
 14. Abraham M.H. Scales of solute hydrogen bonding: their construction and application to physicochemical and biochemical processes // *Chem. Soc. Rev.* – 1993. V. 22. – P. 73–83.
 15. Dewar M.J.S., Stewart J.J.P. A new procedure for calculating molecular polarizabilities: applications using MNDO // *Chem. Phys. Lett.* – 1984. – V. 11, N 4–5. – P. 416–420.
 16. Platts J.A., Butina D., Abraham M.H. et al. Estimation of molecular linear free energy relation descriptors using a group contribution approach // *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* – 1999. – V. 39, N 5. – P. 835–845.
 17. Warne M.A., Nicholson J.K. Quantitative structure-activity relationships (QSARs) in environmental research. Part II. Molecular orbital approaches to property calculation // *Progr. Environ. Sci.* – 2000. – V. 2, N 1. – P. 31–52.
 18. Holmes N.S., Sodeau J.R. A study of the interaction between halomethanes and water-ice // *J. Phys. Chem. A.* – 1999. – V. 103, N 24. – P. 4673–4679.
 19. Ouvrard C., Berthelot M., Laurence C. The first basicity scale of fluoro-, chloro-, bromo- and iodo-alkanes: some cross-comparisons with simple alkyl derivatives of other elements // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* – 1999. – P. 1357–1362.
 20. Ma N.L., Lau K.-C., Chien S.-H., Li W.-K. Thermochemistry of hydrochlorofluoromethanes revisited: a theoretical study with the Gaussian-3 (G3) procedure // *Chem. Phys. Lett.* – 1999. – V. 311, N 3–4. – P. 275–280.
 21. Sitaras I.E., Bakeas E.B., Siskos P.A. Gas/particle partitioning of seven volatile polycyclic aromatic hydrocarbons in a heavy traffic urban area // *Sci. Total Environ.* – 2004. – V. 327, N. 1–3. – P. 249–264.
 22. Kaupp H., McLachlan M.S. Gas/particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs, PCNs and PAHs // *Chemosphere.* – 1999. – V. 38, N. 14. – P. 3411–3421.
 23. Ogura I., Masunaga S., Nakanishi J. Parameters characterizing atmospheric behaviour of PCDDs/PCDFs // *Organohalogen Compd.* – 2001. – V. 52. – P. 483–486.
 24. Hung H., Blanchard P., Poole G. et al. Measurement of particle-bound polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in Arctic air at Alert, Nunavut, Canada // *Atmos. Environ.* – 2002. – V. 36, N 6. – P. 1041–1050.

25. Liang C., Pankow J.F., Odum J.R. et al. Gas/particle partitioning of semivolatile organic compounds to model inorganic, organic, and ambient smog aerosols // *Environ. Sci. Technol.* – 1997. – V. 31, N 11. – P. 3086–3092.
26. Hippelein M., McLachlan M.S. Soil/air partitioning of semivolatile organic compounds. 1. Method development and influence of physical-chemical properties // *Environ. Sci. Technol.* – 1998. – V. 32. – P. 310–316.
27. Клопман Г. Реакционная способность и пути реакций. – Москва: Мир, 1977. – С. 63–175.
28. Rienstra-Kiracofe J.C., Tschumper G.S., Schaefer H.F.IIIrd et al. Atomic and molecular electron affinities: photoelectron experiments and theoretical computations // *Chem. Rev.* – 2002. – V. 102, N 1. – P. 231–282.
29. King M.D., Canosa-Mas C.E., Wayne R.P. Frontier molecular orbital correlations for predicting rate constants between alkenes and the tropospheric oxidants NO₃, OH and O₃ // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 1999. – V. 1. – P. 2231–2238.
30. Moise T., Talukdar R.K., Frost G.J. et al. Reactive uptake of NO₃ by liquid and frozen organics // *J. Geophys. Res.* – 2002. – V. 107, N D2. – doi: 10.1029/2001JD000334.
31. Hobson J.F., Atkinson R., Carter W.P.L. Organosilicon materials // *Handbook Environmental Chemistry* / Ed. G. Chandra. – Berlin: Springer, 1997. – P. 137–179.
32. Parr R.G., Szentpaly L.V., Liu S.B. Electrophilicity index // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – V. 121. – P. 1922–1924.
33. Kohn W., Becke A.D., Parr R.G. Density functional theory of electronic structure // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100, N 31. – P. 12974–12980.
34. Chattaraj P.K., Giri S., Duley S. Electrophilicity equalization principle // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2010. – V. 1, N 7. – P. 1064–1067.
35. The NIST Chemistry WebBook. NIST Standard Reference Database <http://webbook.nist.gov>.
36. Pearson R.G. Chemical Hardness. – Weinheim: Wiley-VCH, 1997. – 198 p.
37. Богилло В.И. Кинетика хемосорбции органических соединений из газовой фазы на поверхности кремнезема // *Химия поверхности кремнезема* / Под ред. А.А. Чуйко. – Ч. 2. – Киев: УкрИНТЭИ, 2001. – С. 117–216.
38. Michel A.E., Usher C.R., Grassian V.H. Heterogeneous and catalytic uptake of ozone on mineral oxides and dusts: a Knudsen cell investigation // *Geophys. Res. Lett.* – 2002. – V. 29, N 14. – doi: 10.1029/2002GL014896.
39. Rogaski C.A., Golden D.M., Williams L.R. Reactive uptake and hydration experiments on amorphous carbon treated with NO₂, SO₂, O₃, HNO₃ and H₂SO₄ // *Geophys. Res. Lett.* – 1997. – V. 24, N 4. – P. 381–384.
40. Underwood G.M., Li P., Al-Abadleh H. et al. A Knudsen cell study of the heterogeneous reactivity of nitric acid on oxide and mineral dust particles // *J. Phys. Chem. A.* – 2001. – V. 105, N 27. – P. 6609–6620.
41. Goodman A.L., Bernard E.T., Grassian V.H. Spectroscopic study of nitric acid and water adsorption on oxide particles: enhanced nitric acid uptake kinetics in the presence of adsorbed water // *J. Phys. Chem. A.* – 2001. – V. 105, N 26. – P. 6443–6457.
42. Hanisch F., Crowley J.N. The heterogeneous reactivity of gaseous nitric acid on authentic mineral dust samples, and on individual mineral and clay mineral components // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2001. – V. 3. – P. 2474–2482.
43. Seisel S., Börensen C., Vogt R. et al. The heterogeneous reaction of HNO₃ on mineral dust and γ -alumina surfaces: a combined Knudsen cell and DRIFTS study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2004. – V. 6. – P. 5498–5508.
44. Underwood G.M., Miller T.M., Grassian V.H. Transmission FT-IR and Knudsen cell study of the heterogeneous reactivity of gaseous nitrogen dioxide on mineral oxide particles // *J. Phys. Chem. A.* – 1999. – V. 103, N 31. – P. 6184–6190.
45. Tabor K., Gutzwiller L., Rossi M.J. The heterogeneous interaction of NO₂ with amorphous carbon. // *Geophys. Res. Lett.* – 1993. – V. 20. – P. 1431–1434.
46. Karagulian F., Rossi M.J. The heterogeneous chemical kinetics of NO₃ on atmospheric mineral dust surrogates // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2005. – V. 7. – P. 3150–3162.
47. Karagulian F., Santschi C., Rossi M.J. The heterogeneous chemical kinetics of N₂O₅ on CaCO₃ and other atmospheric mineral dust surrogates // *Atmos. Chem. Phys.* – 2006. – V. 6. – P. 1373–1388.

48. Goodman A.L., Li P., Usher C.R. et al. Heterogeneous uptake of sulfur dioxide on aluminum and magnesium oxide particles // *J. Phys. Chem. A.* – 2001. – V. 105, N 25. – P. 6109–6120.
49. Zhang X., Zhuang G., Chen J. et al. Heterogeneous reactions of sulfur dioxide on typical mineral particles // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110, N 25. – P. 12588–12596.
50. Wang L., Zhang F., Chen J. Carbonyl sulfide derived from catalytic oxidation of carbon disulfide over atmospheric particles // *Environ. Sci. Technol.* – 2001. – V. 35, N 12. – P. 2543–2547.
51. Suh M., Bagus P.S., Pak S. et al. Reactions of hydroxyl radicals on titania, silica, alumina, and gold surfaces // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – V. 104, N 12. – P. 2736–2742.
52. Li P., Perreau K.A., Covington E. et al. Heterogeneous reactions of volatile organic compounds on oxide particles of the most abundant crustal elements: surface reactions of acetaldehyde, acetone, and propionaldehyde on SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂, and CaO // *J. Geophys. Res.* – 2001. – V. 106. – P. 5517–5529.
53. Carlos-Cuellar S., Li P., Christensen A.P. et al. Heterogeneous uptake kinetics of volatile organic compounds on oxide surfaces using a Knudsen cell reactor, adsorption of acetic acid, formaldehyde, and methanol on α -Fe₂O₃, α -Al₂O₃ and SiO₂ // *J. Phys. Chem. A.* – 2003. – V. 107, N 21. – P. 4250–4261.
54. Al-Hosney H., Carlos-Cuellar S., Baltrusaitis J. et al. Heterogeneous uptake and reactivity of formic acid on calcium carbonate particles: a Knudsen cell reactor, FTIR and SEM study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2005. – V. 7. – P. 3587–3595.
55. Rossi M.J. Heterogeneous reactions on salts // *Chem. Rev.* – 2003. – V. 103, N 12. – P. 4823–4882.
56. Shilling J.E., Connelly B.M., Tolbert M.A. Uptake of small oxygenated organic molecules onto ammonium nitrate under upper tropospheric conditions // *J. Phys. Chem. A.* – 2006. – V. 110. – P. 6687–6695.
57. Луттл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. – Москва: Мир, 1969. – 514 с.
58. Renard J.J., Calidonna S.E., Henley M.V. Fate of ammonia in the atmosphere – a review for applicability to hazardous releases // *J. Hazard. Mater.* – 2004. – V. 108, N 1–2. – P. 29–60.
59. Minerath E.C., Casale M.T., Elrod M.J. Kinetics feasibility study of alcohol sulfate esterification reactions in tropospheric aerosols // *Environ. Sci. Technol.* – 2008. – V. 42, N 12. – P. 4410–4415.
60. Minerath E.C., Schultz M.P., Elrod M.J. Kinetics of the reactions of isoprene-derived epoxides in model tropospheric aerosol solutions // *Environ. Sci. Technol.* – 2009. – V. 43, N 21. – P. 8133–8139.
61. Parks G.A. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems // *Chem. Rev.* – 1965. – V. 65. – P. 177–198.
62. Lenglet M. Iono-covalent character of the metal-oxygen bonds in oxides: A comparison of experimental and theoretical data // *Act. Passive Electron. Compon.* – 2004. – V. 27, N 1. – P. 1–60.
63. Navea J.G., Shine X., Stanier C.O. et al. Heterogeneous uptake of octamethylcyclotetrasiloxane (D₄) and decamethylcyclopentasiloxane (D₅) onto mineral dust aerosol under variable RH conditions // *Atmos. Environ.* – 2009. – V. 43, N 26. – P. 4060–4069.
64. Noorizadeh S., Shakerzadeh E. A new scale of electronegativity based on electrophilicity index // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. – V. 112, N 15. – P. 3486–3491.
65. Morozov I., Loukhovitskaya E., Vasiliev E. et al. Heterogeneous processes of ClO radicals on the sea salts surface // *Geophys. Res. Abstr.* – 2009. – V. 11. – EGU2009-13762.
66. Чуйко А.А., Горлов Ю.И. Химия поверхности кремнезема. Строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. – Киев: Наукова думка, 1992. – 247 с.
67. Jaramillo P., Perez P., Conteraras R. et al. Definition of a nucleophilicity scale // *J. Phys. Chem. A.* – 2006. – V. 110. – P. 8181–8187.
68. Reactive halogen compounds in the atmosphere // *Handbook of Environmental Chemistry* / Ed. P. Fabian, O. Singh. – V. 4. Part. E. – Berlin: Springer-Verlag, 1999. – 221 p.
69. Robinson G.N., Freedman A., Kolb C.E. et al. Decomposition of halomethanes on α -alumina at

- stratospheric temperature // *Geophys. Res. Lett.* – 1994. – V. 21. – P. 377–380.
70. *Marcus R.A.* Electron, proton and related transfers // *Faraday Discuss. Chem. Soc.* – 1982. – V. 74. – P. 7–15.
71. *Fuentealba P., David J., Guerra D.* Density functional based reactivity parameters: Thermodynamic or kinetic concepts? // *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* – 2010. – V. 943, N 1–3. – P. 127–137.
72. *Chattaraj P.K., Sarkar U., Elango M. et al.* Electrophilicity as a possible descriptor of the kinetic behaviour // Preprint of CERN document server – 2005. – 38 p. (<http://arxiv.org/abs/physics/0509089>).
73. *Fischer H., Radom L.* Factors controlling the addition of carbon-centred radicals to alkenes // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2001. – V. 40, N 8. – P. 1340–1371.
74. *Arnaut L.G., Formosinho S.J.* Understanding chemical reactivity: the case for atom, proton and methyl transfers // *Chem. Eur. J.* – 2008. – V. 14, N 22. – P. 6578–6587.

Поступила 21.11.2010, принята 25.03.2011

Співвідношення "структура – активність" для взаємодії летких домішок з компонентами атмосферних аерозолів

В.Й. Богилло, М.С. Базилевська

*Інститут геологічних наук Національної академії наук України
Відділ геології та геоecології Антарктики
вул. Олеся Гончара 55б, Київ 01054, Україна, vbog@carrier.kiev.ua*

Отримано кількісні співвідношення "структура – активність", що містять квантовохімічні дескриптори структури молекул, для рівноважних процесів розподілу летких домішок між компонентами атмосферних аерозолів та газовою фазою. Встановлено тенденції зростання вірогідності взаємодії домішок з компонентами аерозолів, χ при збільшенні індекса глобальної електрофільності домішки, ω . З іншого боку, значення γ зростають зі зменшенням величини ω розрахованої для компонентів поверхні мінеральних аерозолів. Знайдені залежності між γ та ω можуть бути пов'язані з впливом індекса ω реагентів на внутрішній бар'єр цих перетворень.

"Structure – Activity" Relationships for Interaction of Volatile Impurities with Components of Atmospheric Aerosols

V.I. Bogillo, M.S. Bazylevska

*Institute of Geological Sciences of National Academy of Sciences of Ukraine
Department of Antarctic Geology and Geoecology
55b Oles' Gonchar Street, Kyiv 01054, Ukraine, vbog@carrier.kiev.ua*

Quantitative "structure – activity" relationships including quantum-chemical descriptors of the molecular structure are found for equilibrium partitioning of volatile impurities between components of the atmospheric aerosols and gas phase. The tendencies are found for increase in the uptake coefficient of the impurities with aerosol components, χ as the index of global electrophilicity for the impurity, ω grows. On the other hand, the γ values grow as the ω values calculated for the components of mineral aerosol surfaces are dropped. The obtained dependencies between γ and ω are related to the effect of ω index for reactants on the intrinsic barrier of transformations.