



## مطالعه تئوری سینتیک و مکانیسم تخریب اتمسفری آنتراسن: مسیرهای افزایش $^3\sum_g^- O_2$ به $[C_{14}H_{10}-OH]^*$ و ایزومری شدن رادیکال‌های پروکسی

فرزانه شاهسوار<sup>۱</sup>، احسان زاهدی<sup>۱\*</sup>، ابوالفضل شیروودی<sup>۱</sup>، بهزاد چهکندی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>گروه شیمی، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران

<sup>۲</sup>گروه شیمی، واحد مشهد، دانشگاه آزاد اسلامی، مشهد، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۲/۰۳/۲۳، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۲/۰۶/۱۹، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۲/۰۷/۱۱

### چکیده

در این تحقیق سینتیک و مکانیسم افزایش مولکول  $O_2$  در حالت سه گانه به رادیکال  $[C_{14}H_{10}-OH]^*$  و ایزومری شدن رادیکال‌های پروکسی در سطح محاسباتی M06-2X/def2-TZVP مورد بررسی قرار گرفته است. وابستگی دمایی ثوابت سرعت تک مولکولی با دما و فشار با استفاده از نظریه RRKM مورد مطالعه قرار گرفته است. به لحاظ سینتیکی و ترمودینامیکی اتصال اتم اکسیژن به اتم کربن C8 در موقعیت سین منجر به تولید رادیکال پروکسی ارجح می‌شود. ایزومری شدن درون مولکولی رادیکال پروکسی ارجح و اتصال اتم انتهایی اکسیژن به اتم کربن C3 منجر به تولید رادیکال پروکسی دو حلقه‌ای ارجح می‌شود. واکنش‌های مورد مطالعه تحت کنترل آروماتیسیت هستند.

واژه‌های کلیدی: افزایش مولکول اکسیژن، رادیکال پروکسی، سینتیک، ترمودینامیک، کمپلکس وان دروالسی

### ۱. مقدمه

فعالیت‌های انسانی ناشی از صنعتی شدن و شهرنشینی منجر به انتشار آلاینده‌های مختلف از جمله هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای (PAHs) در محیط شده است [۱]. هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای آلاینده‌های پایدار محیط زیست هستند که در اثر احتراق ناقص سوخت‌های فسیلی و سوزاندن پوشش گیاهی و سایر مواد آلی در محیط منتشر می‌شوند [۲ و ۳]. این آلاینده‌ها

\*عهده دار مکاتبات: احسان زاهدی

نشانی: گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران

پست الکترونیک: [e\\_zahedi@iau-shahrood.ac.ir](mailto:e_zahedi@iau-shahrood.ac.ir)

تلفن: ۰۲۳۳۲۳۹۴۵۳۰

دارای ماندگاری بالا، تجزیه پذیری زیستی پایین، چربی دوستی و سمیت بالا بوده و به دلیل خواص جهش زایی و سرطان زایی آنها مورد تاکید آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده هستند [۵ و ۴]. آنتراسن یک هیدروکربن آروماتیک چند حلقه ای جامد است که از سه مولکول بنزن متصل به هم تشکیل شده است [۶]. آنتراسن یک ماده سمی و با عمر طولانی است که می تواند در محیط انباشته شده و قرار گرفتن در معرض آن باعث تحریک پوست و غشاهای مخاطی شود [۷]. این ترکیب یکی از فرارترین هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای با فشار بخار  $6.56 \times 10^{-6}$  mm Hg در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد است. تحت شرایط معمولی، آنتراسن عمدتاً در حالت بخار وجود داشته و می تواند توسط اکسیدان های فعال تروپوسفر تخریب شود [۸]. واکنش شیمیایی آنتراسن با اکسیدان های فعال جوی مانند  $HO^{\bullet}$ ،  $NO_3^{\bullet}$ ، و اوزون رادیکال هایی تولید می کنند که می توانند به واکنش دهنده ها تجزیه شده یا با  $O_2$  واکنش دهند [۹]. اکسیداسیون اتمسفری آنتراسن توسط رادیکال هیدروکسیل به صورت تجربی و نظری مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۰-۱۸]. در مقاله قبلی نویسندگان، سینتیک و مکانیسم اکسیداسیون فاز گازی آنتراسن توسط رادیکال هیدروکسیل با استفاده از تئوری تابعی چگالی در سطح M06-2X/def2-TZVP بررسی شده است [۱۹]. نتایج نشان داد که افزودن رادیکال هیدروکسیل در موقعیت C4 نسبت به سایر واکنشها به لحاظ سینتیکی و ترمودینامیکی ارجح بوده و ثابت سرعت دومولکولی مشاهده شده برای این مسیر در دمای اتاق از مرتبه  $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  است. محصول ارجح این واکنش می تواند با مولکول  $O_2$  واکنش داده تا رادیکال های پروکسی تولید شود و رادیکال های پروکسی در ادامه می توانند به محصولات پروکسی دو حلقه ای ایزومریزه شوند. پایین ترین حالت الکترونی اکسیژن در فاز گازی پارامغناطیس با چندگانگی سه گانه است  $^3 \sum_g^- O_2$  [۲۰]. افزایش  $^3 \sum_g^- O_2$  به محصول ارجح AD-C4 در شش موقعیت مختلف و دو جهت گیری سین و آنتی منجر به تولید ۱۲ رادیکال پراکسی AD-C4-O2 می شود. رادیکال های پراکسی تولید شده به صورت AD-C4-iOO-anti/syn نامگذاری می شوند که در آن i معرف شماره اتم کربن متصل شده به گروه پروکسی است. ایزومریزاسیون درون مولکولی رادیکال پراکسی منجر به تشکیل رادیکال های پراکسی دو حلقه ای با پل O-O در سراسر یک حلقه بنزنوئیدی می شود که به صورت AD-C4-i,jOO-anti/syn نامگذاری شده و j شماره اتم کربن متصل شده توسط پل -OO- است. تحقیقات پیشین نشان داده است که مطالعه تجربی واکنش های مطرح شده بسیار دشوار بوده و مدل سازی نظری می تواند بینش کافی قابل اعتمادی را در مورد مکانیسم این واکنش ها ارائه دهد.

## ۲. روش های محاسباتی

روش کار در این مقاله مشابه روش استفاده شده در مقاله پیشین نویسندگان [۱۹] است. تمامی محاسبات با استفاده از روش تئوری تابعی چگالی و بسته نرم افزاری گوسین ۱۶ [۲۱] انجام شده است. همه گونه های شرکت کننده در واکنش های مورد بررسی با استفاده از تابعی هیبریدی M06-2X [۲۲] و مجموعه پایه def2-TZVP [۲۳] بهینه شدند. آلودگی اسپینی توابع موج  $DFT^1$  حداکثر

<sup>1</sup>Density Functional Theory

10% بیشتر از مقدار مورد انتظار مشاهده شد. پایداری توابع موج با استفاده از دستور STABLE بررسی شد تا تضمین شود که ساختارهای بهینه شده در پایدارترین حالت انرژی قرار دارند. صحت بهینه‌سازی‌ها با مشاهده فرکانس‌های واقعی برای مواد اولیه و محصولات، و تنها یک فرکانس موهومی برای نقاط زینی مرتبه اول تأیید شد. ماهیت نقاط زینی با استفاده از محاسبات مختصات واکنش ذاتی (IRC)<sup>۱</sup> [۲۴] تأیید شد تا اطمینان حاصل شود از طریق مسیر واکنش با حداقل انرژی به مواد اولیه و محصولات متصل است. خطای برهم نهی مجموعه پایه<sup>۲</sup> (BSSE) در انرژی‌های الکترونی کمپلکس‌های واندروالس با استفاده از روش تقابلی بویز-برناردی<sup>۳</sup> اصلاح شدند [۲۵]. تمام داده‌های ترمودینامیکی و سینتیکی با استفاده از برنامه KiSTheP [۲۶] محاسبه شدند. ثوابت سرعت تک مولکولی با استفاده از نظریه<sup>۴</sup> RRKM همراه با تصحیح تونل زنی ایکارت<sup>۵</sup> و ویگنر<sup>۶</sup> [۲۷ و ۲۸] در محدوده وسیعی از فشارها و دماها به دست آمد. توابع تقسیم ارتعاشی، با استفاده از فرکانس‌های ارتعاشی هماهنگ اصلاح شده با ضریب مقیاس 0.971 برای جبران اثرات ناهارمونیک محاسبه شدند. پارامترهای لنارد-جونز<sup>۷</sup> مولکول‌های هدف با استفاده از روابط چانگ<sup>۸</sup> [۲۹] و پارامترهای بحرانی با استفاده از روش جوبک-رید<sup>۹</sup> [۳۰] تخمین زده شدند. هوای خشک به عنوان گاز حامل استفاده و راندمان غیرفعال سازی در هر برخورد برابر با 0.2 انتخاب شد.

### ۳. نتایج و بحث

در ابتدا کلیه ساختارهای محتمل در فرایند افزایش مولکول O<sub>2</sub> به محصول ارجح AD-C4 ناشی از افزایش رادیکال هیدروکسیل به آنتراسن در سطح محاسباتی M06-2X/def2-TZVP بهینه شدند. علیرغم تلاش‌های انجام شده، بهینه‌سازی گونه‌های مربوط به افزایش مولکول O<sub>2</sub> به رادیکال AD-C4 در موضع C7 موفقیت آمیز نبود (شکل ۱). حمله مولکول O<sub>2</sub> به رادیکال AD-C4 در دو حالت آنتی و سین به مواضع کربنی غیر اشباع از طریق تشکیل چهار کمپلکس واندروالسی PRC1,7-iOO-anti/syn و PRC4,8- iOO-anti/syn رخ میدهد که اتم‌های اکسیژن در کمپلکس واندروالسی PRC1,7-iOO-anti/syn با پیوندهای ضعیف به اتم‌های C1 و C7 و در کمپلکس واندروالسی PRC4,8-iOO-anti/syn به اتم‌های C4 و C8 متصل هستند. نمودار آنتالپی‌های نسبی و پارامترهای ترمودینامیکی و ترموسینتیکی مربوط به واکنش مولکول O<sub>2</sub> با رادیکال AD-C4 به ترتیب در شکل ۱ و جدول ۱ گزارش شده است. کمپلکس‌های واندروالسی PRC1,7-iOO-anti/syn و PRC4,8-iOO-anti/syn از مواد اولیه پایدارتر بوده و تشکیل آن‌ها یک فرایند گرمازا است. علیرغم گرمازا بودن تشکیل این کمپلکس‌ها، اثر نامطلوب آنتروپی منجر به این می‌شود که

<sup>1</sup> Intrinsic Reaction Coordinate

<sup>2</sup> Basis Set Superposition Error

<sup>3</sup> Boys-Bernardi

<sup>4</sup> Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus

<sup>5</sup> Eckart

<sup>6</sup> Wigner

<sup>7</sup> Lennard-Jones

<sup>8</sup> Chung relations

<sup>9</sup> Joback-Reid method

این فرایندها بصورت غیر خودبخودی رخ دهد. به لحاظ سینتیکی، تشکیل این کمپلکس ها طی مراحل بدون سد انرژی رخ می دهد ولی با توجه به فرمول پیشنهادی هارتویگ و هال<sup>۱</sup>،  $\Delta G^\ddagger = -T\Delta S$ ، انرژی های آزاد گیبس فعالسازی کمپلکس شدن گزارش شده است [۳۱]. جهت گیری مولکول O<sub>2</sub> کمپلکس شده در کمپلکس های وان دروالسی منجر به تولید ۱۲ محصول افزایشی می شود که تشکیل ده محصول، گرماگیر و غیر خودبخودی بوده و به لحاظ سینتیکی مساعد نیستند. تشکیل رادیکال های پروکسی AD-C4-*anti/syn* 800 گرمازا و خودبخودی بوده که از طریق حالات گذار با انرژی های بسیار کمتر رخ می دهد. رادیکال پروکسی AD-C4-*syn* 800 از طریق کمپلکس وان دروالسی PRC4,8-*iOO-syn* رخ میدهد که از لحاظ انرژی 3.99 kJ mol<sup>-1</sup> از ایزومر آنتی پایدار تر است. حالت گذار مربوط به تشکیل رادیکال پروکسی AD-C4-800-*syn* در مقایسه با ایزومر آنتی 5.96 kJ mol<sup>-1</sup> پایدارتر بوده و محصول AD-C4-800-*syn* بعنوان پایدارترین ایزومر، 0.63 kJ mol<sup>-1</sup> از محصول آنتی مربوطه پایدارتر است.

جدول ۱. پارامترهای ترمودینامیکی و ترموسینتیکی واکنش افزایش مولکول O<sub>2</sub> با رادیکال AD-C4 و تشکیل رادیکال های پروکسی در دمای محیط

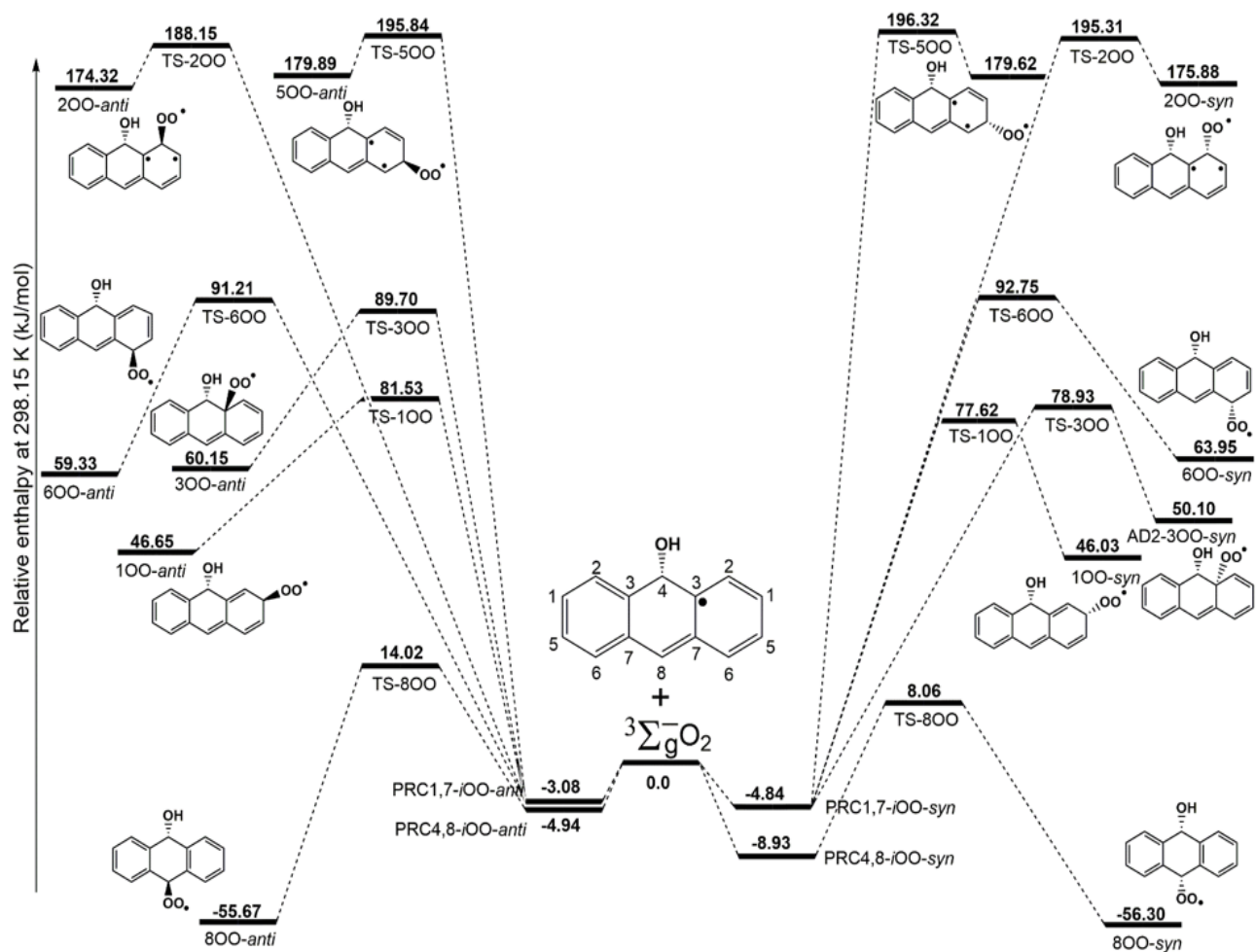
Reaction	$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\ddagger$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
AD-C4 + <sup>3</sup> O <sub>2</sub> → PRC1,7- <i>iOO-anti</i> *	-3.08	21.32	-	24.40
PRC1,7- <i>iOO-anti</i> * → AD-C4-100- <i>anti</i>	49.73(46.65)	68.43(89.75)	84.61(81.53)	101.84(123.16)
PRC1,7- <i>iOO-anti</i> * → AD-C4-200- <i>anti</i>	177.40(174.32)	193.53(214.85)	191.23(188.15)	207.69(229.01)
PRC1,7- <i>iOO-anti</i> * → AD-C4-300- <i>anti</i>	63.23(60.15)	83.53(104.85)	92.78(89.70)	109.23(130.55)
PRC1,7- <i>iOO-anti</i> * → AD-C4-500- <i>anti</i>	182.97(179.89)	198.80(220.12)	198.92(195.84)	216.14(237.46)
PRC1,7- <i>iOO-anti</i> * → AD-C4-600- <i>anti</i>	62.41(59.33)	81.75(103.07)	94.29(91.21)	110.79(132.11)
AD-C4 + <sup>3</sup> O <sub>2</sub> → PRC4,8- <i>iOO-anti</i> *	-4.94	23.45	-	28.39
PRC4,8- <i>iOO-anti</i> * → AD-C4-800- <i>anti</i>	-50.73(-55.67)	-33.91(-10.46)	18.96(14.02)	31.25(54.70)
AD-C4 + <sup>3</sup> O <sub>2</sub> → PRC1,7- <i>iOO-syn</i> *	-4.84	25.41	-	30.24
PRC1,7- <i>iOO-syn</i> * → AD-C4-100- <i>syn</i>	50.87(46.03)	64.07(89.48)	82.46(77.62)	93.94(119.35)
PRC1,7- <i>iOO-syn</i> * → AD-C4-200- <i>syn</i>	180.72(175.88)	192.31(217.72)	200.15(195.31)	211.04(236.45)
PRC1,7- <i>iOO-syn</i> * → AD-C4-300- <i>syn</i>	54.94(50.10)	71.43(96.84)	83.77(78.93)	96.95(122.36)
PRC1,7- <i>iOO-syn</i> * → AD-C4-500- <i>syn</i>	184.46(179.62)	194.71(220.12)	201.16(196.32)	212.07(237.48)
PRC1,7- <i>iOO-syn</i> * → AD-C4-600- <i>syn</i>	68.79(63.95)	80.43(105.84)	97.59(92.75)	108.26(133.67)
AD-C4 + <sup>3</sup> O <sub>2</sub> → PRC4,8- <i>iOO-syn</i> *	-8.93	16.29	-	25.22
PRC4,8- <i>iOO-syn</i> * → AD-C4-800- <i>syn</i>	-47.37(-56.30)	-26.79(-10.50)	16.99(8.06)	34.14(50.43)

تصحیح BSSE در انرژی های کمپلکس های وان دروالسی اعمال شده است. مقادیر داخل پرانتز، انرژی های نسبی با در نظر گرفتن مواد اولیه جدا از هم هستند.

پایداری نسبی رادیکال های پروکسی AD-C4-800-*anti/syn* نسبت به سایر محصولات ناشی از حفظ آروماتیسیت در دو حلقه بنزنی است در حالیکه در سایر محصولات آروماتیسیت فقط در یک حلقه بنزنی حفظ می شود. پایداری گونه های سین نسبت به آنتی در موضع حمله C8 مربوط به تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی بین هیدروژن گروه هیدروکسیل و اکسیژن انتهایی استخلاف

<sup>1</sup> Hartwig and Hall

O<sub>2</sub> است. همچنین میتوان نتیجه گیری کرد که پایداری ناشی از تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی از ناپایداری ناشی از دافعه گروههای استخلافی بیشتر است.



شکل ۱. آنتالپی های نسبی واکنش مولکول O<sub>2</sub> با رادیکال AD-C4 و تشکیل رادیکال های پروکسی در دمای محیط

از آنجاییکه سرعت واکنش های شیمیایی علاوه بر سد انرژی کلاسیکی، به پدیده های کوانتومی از قبیل تونل زنی نیز وابسته است،

دمای متقاطع<sup>۱</sup> برای سدهای انرژی مسیرهای مورد مطالعه از طریق رابطه  $T_c = \frac{\hbar c \bar{\nu}}{k_B}$  تخمین زده شدند [۳۲]. اعداد موجی

موهومی سدهای انرژی، دمای متقاطع، و مقادیر تونل زنی ویگنر و اکارت در دمای محیط محاسبه و در جدول ۲ ارائه شده است.

<sup>1</sup> Cross-over temperature

جدول ۲. اعداد موجی موهومی سدهای انرژی، دمای متقاطع، و مقادیر تونل زنی ویگنر و اکارت مربوط به واکنش تک مولکولی جهت گیری O<sub>2</sub> در کمپلکس های وان دروالسی در دمای محیط

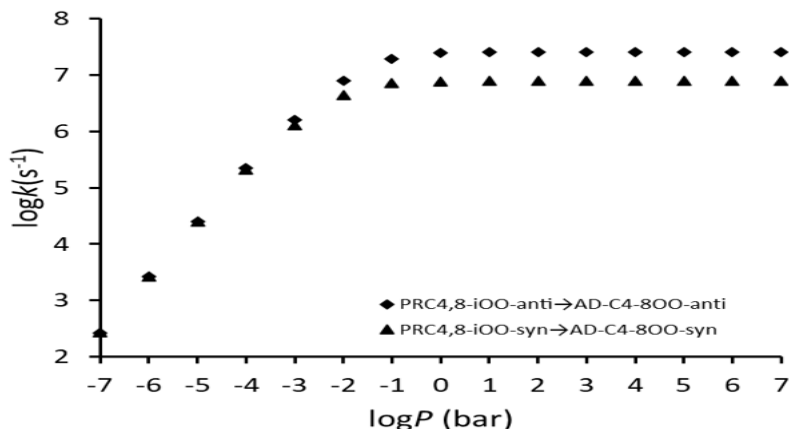
Reaction	$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	$T_c$ (K)	Wigner Tunneling	Eckart Tunneling	Tunneling nature
PRC1,7- <i>iOO-anti</i> →AD-C4-1OO- <i>anti</i>	754.6i	172.8	1.52	1.77	Moderate
PRC1,7- <i>iOO-anti</i> →AD-C4-2OO- <i>anti</i>	439.5i	100.6	1.18	1.19	Shallow
PRC1,7- <i>iOO-anti</i> →AD-C4-3OO- <i>anti</i>	761.0i	174.2	1.53	1.78	Moderate
PRC1,7- <i>iOO-anti</i> →AD-C4-5OO- <i>anti</i>	395.9i	90.6	1.14	1.15	Shallow
PRC1,7- <i>iOO-anti</i> →AD-C4-6OO- <i>anti</i>	800.6i	183.3	1.59	1.90	Moderate
PRC4,8- <i>iOO-anti</i> →AD-C4-8OO- <i>anti</i>	478.8i	109.6	1.21	1.25	Shallow
PRC1,7- <i>iOO-syn</i> →AD-C4-1OO- <i>syn</i>	746.8i	171.0	1.51	1.74	Moderate
PRC1,7- <i>iOO-syn</i> →AD-C4-2OO- <i>syn</i>	321.1i	73.5	1.09	1.10	Shallow
PRC1,7- <i>iOO-syn</i> →AD-C4-3OO- <i>syn</i>	728.2i	166.7	1.49	1.69	Moderate
PRC1,7- <i>iOO-syn</i> →AD-C4-5OO- <i>syn</i>	344.9i	78.9	1.11	1.12	Shallow
PRC1,7- <i>iOO-syn</i> →AD-C4-6OO- <i>syn</i>	799.6i	183.1	1.56	1.83	Moderate
PRC4,8- <i>iOO-syn</i> →AD-C4-8OO- <i>syn</i>	439.2i	100.5	1.18	1.21	Shallow

همانگونه که مشاهده می شود، ماهیت تونلی شدن در واکنش های مربوط به جهت گیری گروه O<sub>2</sub> به مواضع C1 و C3 و C6 از نوع متوسط ( $T_c < T < 2T_c$ ) و در سایر مواضع، از جمله مسیرهای ارجح، از نوع سطحی ( $T > 2T_c$ ) است. به منظور محاسبه ثابت سرعت تک مولکولی مربوط به واکنش های جهت گیری O<sub>2</sub> در کمپلکس های وان دروالسی با استفاده از نظریه RRKM ضروریست که پارامترهای برخورد لنارد-جونز تخمین زده شوند. در این تحقیق پارامترهای برخورد لنارد-جونز برای هوای خشک  $\sigma = 3.68 \text{ \AA}$  و  $\epsilon/k_B = 86.6 \text{ K}$  در نظر گرفته شدند. با توجه به روش جوبک-رید، پارامترهای برخورد لنارد-جونز برای کمپلکس های وان دروالسی  $\sigma = 6.20 \text{ \AA}$  PRC1,7-*iOO-anti/syn* و  $\epsilon/k_B = 687.6 \text{ K}$  و برای کمپلکس های وان دروالسی PRC4,8-*iOO-anti/syn*  $\sigma = 6.20 \text{ \AA}$  و  $\epsilon/k_B = 692.8 \text{ K}$  تخمین زده شدند. ثابت سرعت تک مولکولی مربوط به واکنش های جهت گیری O<sub>2</sub> در کمپلکس های وان دروالسی در فشارهای مختلف و دمای محیط با استفاده از نظریه RRKM محاسبه و با اعمال تصحیحات تونلی شدن ویگنر و ایکارت در جدول ۳ گزارش شده اند. همچنین نمودارهای سقوط برای مسیرهای ارجح با تصحیح تونلی شدن ویگنر در شکل ۲ نمایش داده شده است.

جدول ۳- ثوابت سرعت مربوط به واکنش‌های جهت گیری O<sub>2</sub> در کمپلکس‌های وان‌دروالسی در فشارهای مختلف و دمای محیط با استفاده از نظریه RRKM و اعمال تصحیحات تونلی شدن ویگنر (ایکارت)

Reaction	$k_0$	$k_{0.1\text{bar}}$	$k_{1\text{bar}}$	$k_{10\text{bar}}$	$k_\infty$
PRC1,7- <i>iOO-anti</i> →AD-C4-1OO- <i>anti</i>	6.96×10 <sup>-14</sup> (8.11×10 <sup>-14</sup> )	2.78×10 <sup>-5</sup> (3.23×10 <sup>-5</sup> )	2.78×10 <sup>-5</sup> (3.23×10 <sup>-5</sup> )	2.78×10 <sup>-5</sup> (3.23×10 <sup>-5</sup> )	2.78×10 <sup>-5</sup> (3.23×10 <sup>-5</sup> )
PRC1,7- <i>iOO-anti</i> →AD-C4-2OO- <i>anti</i>	4.46×10 <sup>-24</sup> (4.50×10 <sup>-24</sup> )	6.15×10 <sup>-24</sup> (6.21×10 <sup>-24</sup> )	6.15×10 <sup>-24</sup> (6.21×10 <sup>-24</sup> )	6.15×10 <sup>-24</sup> (6.21×10 <sup>-24</sup> )	6.15×10 <sup>-24</sup> (6.21×10 <sup>-24</sup> )
PRC1,7- <i>iOO-anti</i> →AD-C4-3OO- <i>anti</i>	1.68×10 <sup>-14</sup> (1.96×10 <sup>-14</sup> )	1.41×10 <sup>-6</sup> (1.64×10 <sup>-6</sup> )	1.41×10 <sup>-6</sup> (1.64×10 <sup>-6</sup> )	1.41×10 <sup>-6</sup> (1.64×10 <sup>-6</sup> )	1.41×10 <sup>-6</sup> (1.64×10 <sup>-6</sup> )
PRC1,7- <i>iOO-anti</i> →AD-C4-5OO- <i>anti</i>	6.28×10 <sup>-25</sup> (6.34×10 <sup>-25</sup> )	1.97×10 <sup>-25</sup> (1.99×10 <sup>-25</sup> )	1.97×10 <sup>-25</sup> (1.99×10 <sup>-25</sup> )	1.97×10 <sup>-25</sup> (1.99×10 <sup>-25</sup> )	1.97×10 <sup>-25</sup> (1.99×10 <sup>-25</sup> )
PRC1,7- <i>iOO-anti</i> →AD-C4-6OO- <i>anti</i>	1.32×10 <sup>-14</sup> (1.58×10 <sup>-14</sup> )	7.85×10 <sup>-7</sup> (9.38×10 <sup>-7</sup> )	7.85×10 <sup>-7</sup> (9.38×10 <sup>-7</sup> )	7.85×10 <sup>-7</sup> (9.38×10 <sup>-7</sup> )	7.85×10 <sup>-7</sup> (9.38×10 <sup>-7</sup> )
PRC4,8- <i>iOO-anti</i> →AD-C4-8OO- <i>anti</i>	1.10×10 <sup>-10</sup> (1.13×10 <sup>-10</sup> )	1.91×10 <sup>7</sup> (1.97×10 <sup>7</sup> )	2.46×10 <sup>7</sup> (2.54×10 <sup>7</sup> )	2.55×10 <sup>7</sup> (2.64×10 <sup>7</sup> )	2.56×10 <sup>7</sup> (2.65×10 <sup>7</sup> )
PRC1,7- <i>iOO-syn</i> →AD-C4-1OO- <i>syn</i>	1.02×10 <sup>-13</sup> (1.17×10 <sup>-13</sup> )	6.65×10 <sup>-4</sup> (7.67×10 <sup>-4</sup> )	6.65×10 <sup>-4</sup> (7.67×10 <sup>-4</sup> )	6.65×10 <sup>-4</sup> (7.67×10 <sup>-4</sup> )	6.65×10 <sup>-4</sup> (7.67×10 <sup>-4</sup> )
PRC1,7- <i>iOO-syn</i> →AD-C4-2OO- <i>syn</i>	4.82×10 <sup>-25</sup> (4.86×10 <sup>-25</sup> )	1.47×10 <sup>-24</sup> (1.48×10 <sup>-24</sup> )	1.47×10 <sup>-24</sup> (1.48×10 <sup>-24</sup> )	1.47×10 <sup>-24</sup> (1.48×10 <sup>-24</sup> )	1.47×10 <sup>-24</sup> (1.48×10 <sup>-24</sup> )
PRC1,7- <i>iOO-syn</i> →AD-C4-3OO- <i>syn</i>	7.66×10 <sup>-14</sup> (8.69×10 <sup>-14</sup> )	1.96×10 <sup>-4</sup> (2.22×10 <sup>-4</sup> )	1.96×10 <sup>-4</sup> (2.22×10 <sup>-4</sup> )	1.96×10 <sup>-4</sup> (2.22×10 <sup>-4</sup> )	1.96×10 <sup>-4</sup> (2.22×10 <sup>-4</sup> )
PRC1,7- <i>iOO-syn</i> →AD-C4-5OO- <i>syn</i>	1.85×10 <sup>-24</sup> (1.87×10 <sup>-24</sup> )	9.86×10 <sup>-25</sup> (9.95×10 <sup>-25</sup> )	9.86×10 <sup>-25</sup> (9.95×10 <sup>-25</sup> )	9.86×10 <sup>-25</sup> (9.95×10 <sup>-25</sup> )	9.86×10 <sup>-25</sup> (9.95×10 <sup>-25</sup> )
PRC1,7- <i>iOO-syn</i> →AD-C4-6OO- <i>syn</i>	7.25×10 <sup>-15</sup> (8.51×10 <sup>-15</sup> )	2.13×10 <sup>-6</sup> (2.50×10 <sup>-6</sup> )	2.13×10 <sup>-6</sup> (2.50×10 <sup>-6</sup> )	2.13×10 <sup>-6</sup> (2.50×10 <sup>-6</sup> )	2.13×10 <sup>-6</sup> (2.50×10 <sup>-6</sup> )
PRC4,8- <i>iOO-syn</i> →AD-C4-8OO- <i>syn</i>	1.12×10 <sup>-10</sup> (1.15×10 <sup>-10</sup> )	7.10×10 <sup>6</sup> (7.28×10 <sup>6</sup> )	7.72×10 <sup>6</sup> (7.92×10 <sup>6</sup> )	7.80×10 <sup>6</sup> (8.00×10 <sup>6</sup> )	7.80×10 <sup>6</sup> (8.00×10 <sup>6</sup> )

$k_0$ : ثابت سرعت در حد فشار صفر ( $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) -  $k$ : ثابت سرعت ( $\text{s}^{-1}$ ) -  $k_\infty$ : ثابت سرعت در حد فشار بینهایت ( $\text{s}^{-1}$ ). مقادیر داخل پرانتز ثابت سرعت با تصحیح تونلی شدن ایکارت است. فرکانس برخورد لئارد-جونز برای مسیرهای مربوط به کمپلکس‌های وان‌دروالسی PRC1,7-*iOO-anti/syn*  $Z_{LJ}=5.55 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  و برای مسیرهای مربوط به کمپلکس‌های وان‌دروالسی PRC4,8-*iOO-anti/syn*  $Z_{LJ}=5.54 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  است.



شکل ۲. نمودارهای سقوط برای جهت گیری O<sub>2</sub> در کمپلکس‌های وان‌دروالسی در مسیرهای ارجح با تصحیح تونلی شدن ویگنر در دمای محیط

همانگونه که در جدول ۳ مشاهده می‌شود وابستگی ثابت سرعت تک مولکولی با فشار فقط در مورد واکنشهای ارجح مشاهده شده و در سایر واکنش‌ها در محدوده وسیعی از فشارهای کمتر از یک بار این وابستگی مشاهده نمی‌شود. عدم وابستگی ثابت سرعت تک مولکولی با فشار در واکنشهای غیر ارجح ناشی از آنتالپی‌های فعالسازی بزرگ این واکنش‌ها است. همچنین شکل ۲ بخوبی نشان می‌دهد که ثوابت سرعت تک مولکولی واکنش‌های ارجح در فشار یک بار در ابتدای ناحیه سقوط قرار دارند. لذا می‌توان با تقریب خوبی می‌توان از نتایج نظریه حالت گذار استفاده کرد و الزامی به استفاده از نظریه RRKM نیست. ثوابت سرعت دومولکولی و نسبت شاخه‌ای شدن واکنش افزایش مولکول O<sub>2</sub> به رادیکال AD-C4 به ترتیب با استفاده از معادلات

$$k_{bi} = K_{eq} k_2 \quad \text{و} \quad \%BR(i) = \frac{k_{bi}(i)}{\sum_{i=1}^n k_{bi}(i)} \times 100$$

در شرایط ASTP محاسبه و نتایج در جدول ۴ ارائه شده‌اند. در فرمول‌های فوق

$$K_{eq} = K_p \times \frac{10^3 RT}{N_0}$$

ثابت تعادل مرحله کمپلکس شدن و  $k_2$  ثابت سرعت تک مولکولی مربوط به جهت گیری گروه O<sub>2</sub> در

کمپلکس‌های وان‌دروالسی است. ثابت تعادل کمپلکس شدن در شرایط ASTP برای کمپلکس وان‌دروالسی PRC1,7-*iOO-anti* برابر با  $7.47 \times 10^{-24}$ ، برای کمپلکس وان‌دروالسی PRC1,7-*iOO-syn* برابر با  $1.44 \times 10^{-24}$ ، برای کمپلکس وان‌دروالسی PRC4,8-*iOO-anti* برابر با  $3.16 \times 10^{-24}$ ، برای کمپلکس وان‌دروالسی PRC4,8-*iOO-syn* برابر با  $5.68 \times 10^{-23}$  است.

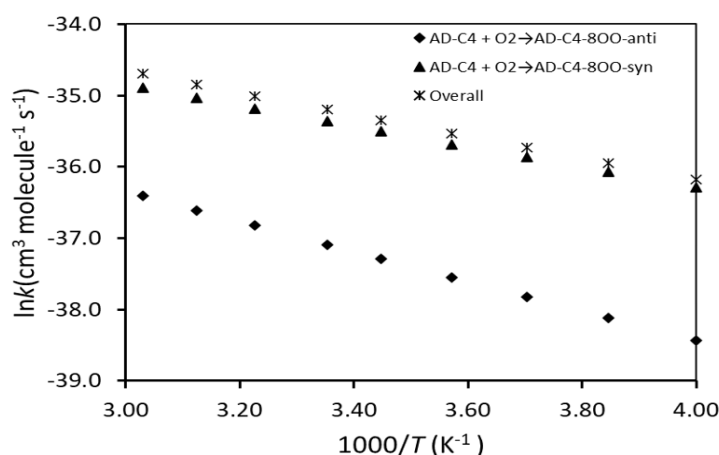
جدول ۴. ثوابت سرعت دومولکولی ( $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) و نسبت شاخه‌ای شدن واکنش افزایش مولکول O<sub>2</sub> به رادیکال AD-C4 در شرایط ASTP

Reaction	$k_{\text{Wigner}}$	$k_{\text{Eckart}}$	$\%BR_{\text{Wigner}}$	$\%BR_{\text{Eckart}}$
AD-C4 + <sup>3</sup> O <sub>2</sub> → AD-C4-1OO- <i>anti</i>	$2.07 \times 10^{-28}$	$2.41 \times 10^{-28}$	~0	~0
AD-C4 + <sup>3</sup> O <sub>2</sub> → AD-C4-2OO- <i>anti</i>	$4.60 \times 10^{-47}$	$4.64 \times 10^{-47}$	~0	~0
AD-C4 + <sup>3</sup> O <sub>2</sub> → AD-C4-3OO- <i>anti</i>	$1.05 \times 10^{-29}$	$1.23 \times 10^{-29}$	~0	~0
AD-C4 + <sup>3</sup> O <sub>2</sub> → AD-C4-5OO- <i>anti</i>	$1.47 \times 10^{-48}$	$1.48 \times 10^{-48}$	~0	~0
AD-C4 + <sup>3</sup> O <sub>2</sub> → AD-C4-6OO- <i>anti</i>	$5.87 \times 10^{-30}$	$7.01 \times 10^{-30}$	~0	~0
AD-C4 + <sup>3</sup> O <sub>2</sub> → AD-C4-8OO- <i>anti</i>	$7.78 \times 10^{-17}$	$8.03 \times 10^{-17}$	15.1	15.1
AD-C4 + <sup>3</sup> O <sub>2</sub> → AD-C4-1OO- <i>syn</i>	$9.56 \times 10^{-28}$	$1.10 \times 10^{-27}$	~0	~0
AD-C4 + <sup>3</sup> O <sub>2</sub> → AD-C4-2OO- <i>syn</i>	$2.11 \times 10^{-48}$	$2.13 \times 10^{-48}$	~0	~0
AD-C4 + <sup>3</sup> O <sub>2</sub> → AD-C4-3OO- <i>syn</i>	$2.81 \times 10^{-28}$	$3.19 \times 10^{-28}$	~0	~0
AD-C4 + <sup>3</sup> O <sub>2</sub> → AD-C4-5OO- <i>syn</i>	$1.42 \times 10^{-48}$	$1.43 \times 10^{-48}$	~0	~0
AD-C4 + <sup>3</sup> O <sub>2</sub> → AD-C4-6OO- <i>syn</i>	$3.06 \times 10^{-30}$	$3.60 \times 10^{-30}$	~0	~0
AD-C4 + <sup>3</sup> O <sub>2</sub> → AD-C4-8OO- <i>syn</i>	$4.39 \times 10^{-16}$	$4.50 \times 10^{-16}$	84.9	84.9
Overall	$5.17 \times 10^{-16}$	$5.30 \times 10^{-16}$	–	–

مقادیر ثوابت سرعت دومولکولی و نسبت شاخه‌ای شدن واکنش افزایش مولکول O<sub>2</sub> به رادیکال AD-C4 در موضع اتم C8 نسبت به سایر مواضع بالاتر بوده و با اطمینان می‌توان از واکنش در سایر مواضع صرف‌نظر کرد. همچنین ثابت سرعت تشکیل رادیکال



پروکسی AD-C4-800-syn با نسبت شاخه‌ای شدن 84.9% نسبت به ایزومر آنتی حدود 5.6 برابر و از مرتبه  $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$   $10^{-16}$  است. به منظور نشان دادن تابعیت دمایی ثوابت سرعت دو مولکولی، نمودارهای آرنیوس برای واکنش‌های تشکیل رادیکال‌های پروکسی AD-C4-800-anti/syn در محدوده دمایی 250-350K و فشار ۱ بار در شکل ۳ ترسیم و پارامترهای استخراجی برازش خطی در جدول ۵ گزارش شده است. با توجه به نزدیکی مقادیر ضرایب تصحیح تونل زنی ویگنر و ایکارت، از ثابت‌های سرعت دو مولکولی تصحیح شده توسط تونل زنی ویگنر استفاده شده است.



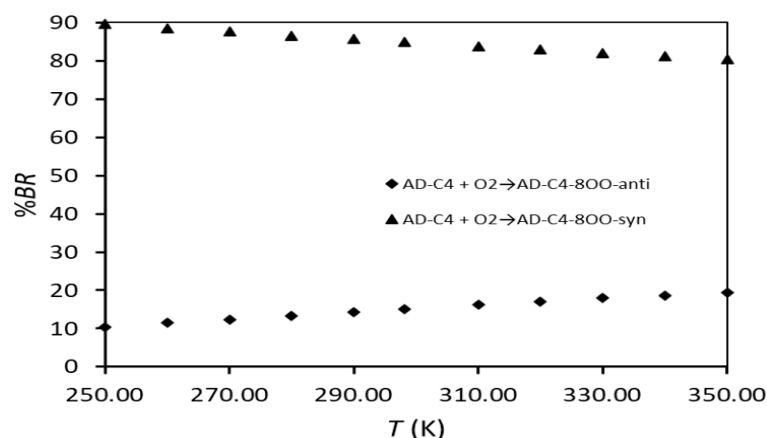
شکل ۳. نمودارهای آرنیوس برای واکنش‌های تشکیل رادیکال‌های پروکسی AD-C4-800-anti/syn در محدوده دمایی 250-350K و فشار ۱ بار با استفاده از ضریب تصحیح ویگنر

جدول ۴. پارامترهای استخراجی برازش خطی معادله آرنیوس برای واکنش‌های تشکیل رادیکال‌های پروکسی AD-C4-800-anti/syn در محدوده دمایی 250-350K و فشار ۱ بار با استفاده از ضریب تصحیح ویگنر

Reaction	$\ln k_{(250-350K)}$	$E_a$ kJ mol <sup>-1</sup>	$A$ cm <sup>3</sup> molecule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
AD-C4 + <sup>3</sup> O <sub>2</sub> → AD-C4-800-anti	$(-2097.1/T) - 30.05$	17.43	$8.90 \times 10^{-14}$
AD-C4 + <sup>3</sup> O <sub>2</sub> → AD-C4-800-syn	$(-1452.8/T) - 30.48$	12.07	$5.79 \times 10^{-14}$
Overall	$(-1547.2/T) - 30.00$	12.86	$9.35 \times 10^{-14}$

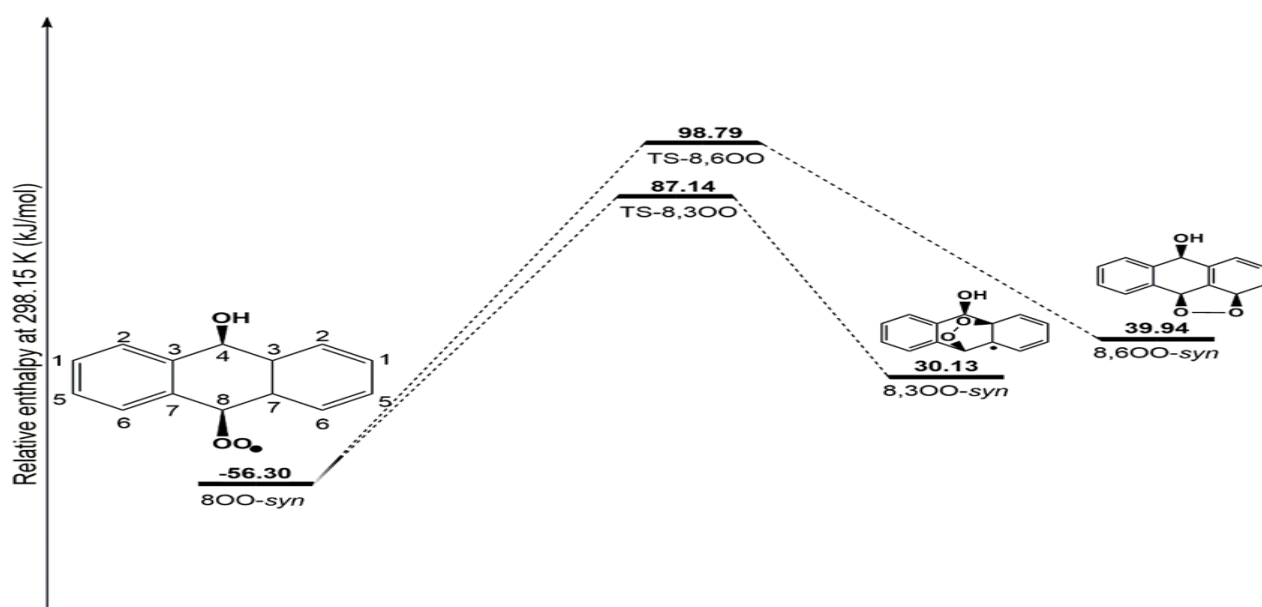
ثابت سرعت دو مولکولی افزایش مولکول O<sub>2</sub> به رادیکال AD-C4 در موضع اتم C8 با دما افزایش یافته و انرژی فعالسازی تشکیل رادیکال پروکسی AD-C4-800-syn برابر با 12.07 kJ mol<sup>-1</sup> است. انرژی فعالسازی کلی افزایش مولکول O<sub>2</sub> به رادیکال AD-C4 برابر با 12.86 kJ mol<sup>-1</sup> بوده و وابستگی دمایی ثابت سرعت دو مولکولی را می‌توان بصورت  $k_{250-350}^{1\text{bar}} = 3.35 \times 10^{-14} \exp\left(\frac{-1547.2}{T}\right)$  نشان داد. وابستگی دمایی نسبت شاخه‌ای شدن واکنش‌های تشکیل رادیکال‌های پروکسی AD-C4-800-anti/syn در فشار ۱ بار با استفاده از ضریب تصحیح ویگنر در شکل ۴ نمایش داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود نسبت شاخه‌ای شدن ایزومر سین با دما کاهش یافته و در نقطه مقابل نسبت شاخه‌ای شدن ایزومر

آنتی با دما افزایش میابد، بدین معنی که واکنش‌های تولید رادیکال‌های پروکسی AD-C4-800-*anti*/*syn* در فشار ۱ بار گزینشی نخواهد بود.



شکل ۴. وابستگی دمایی نسبت شاخه‌ای شدن واکنش‌های تولید محصولات پروکسی AD-C4-800-*anti*/*syn* در محدوده دمایی 250-350K و فشار ۱ بار با استفاده از ضریب تصحیح ویگنر

در ادامه محصول ارجح واکنش افزایش مولکول O<sub>2</sub> به رادیکال AD-C4، رادیکال پروکسی AD-C4-800-*syn*، طی فرایند ایزومری شدن تک مولکولی به رادیکال پروکسی دو حلقه‌ای تبدیل خواهد شد. به لحاظ فضایی اتصال اکسیژن انتهایی استخلاف O<sub>2</sub> به مواضع کربنی C3 و C6 و C7 امکانپذیر است. تلاشها برای بهینه سازی ساختارهای مرتبط با تشکیل حلقه با استفاده از مواضع C7 موفقیت آمیز نبوده و فقط تشکیل پل -OO- با استفاده از مواضع C3 و C6 قابل بررسی خواهد بود. نمودار آنتالپی‌های نسبی و پارامترهای ترمودینامیکی و ترموسینتیکی مربوط به واکنش ایزومری شدن تک مولکولی رادیکال پروکسی AD-C4-800-*syn* به رادیکال‌های پروکسی دو حلقه‌ای AD-C4-8,300-*syn* و AD-C4-8,600-*syn* در شکل ۵ و جدول ۵ گزارش شده است.



شکل ۵. آنتالپی‌های نسبی واکنش ایزومری شدن تک مولکولی رادیکال پروکسی AD-C4-800-*syn* به رادیکال‌های پروکسی دو حلقه‌ای در دمای محیط

جدول ۵. پارامترهای ترمودینامیکی و ترموسینتیکی واکنش ایزومری شدن تک مولکولی رادیکال پروکسی AD-C4-800-syn به رادیکال های پروکسی دو حلقه‌ای در دمای محیط

Reaction	$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\ddagger$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
AD-C4-800-syn → AD-C4-8,300-syn	86.43(30.13)	87.44(76.94)	143.44(87.14)	150.03(139.53)
AD-C4-800-syn → AD-C4-8,600-syn	96.24(39.94)	95.98(85.48)	155.09(98.79)	158.62(148.12)

مقادیر داخل پرانتز، انرژی‌های نسبی با در نظر گرفتن مواد اولیه جدا از هم هستند.

تشکیل رادیکال‌های پروکسی دو حلقه‌ای AD-C4-8,300-syn و AD-C4-8,600-syn از واکنش ایزومری شدن تک مولکولی رادیکال پروکسی AD-C4-800-syn فرایند گرماگیر و غیر خودبخودی با آنتالپی و انرژی‌های آزاد گیبس فعالسازی بسیار بزرگ است. از بین رفتن آروماتیسسته حلقه جانبی عامل نامساعد بودن سینتیکی و ترمودینامیکی واکنش‌های ایزومری شدن است. رادیکال پروکسی دو حلقه‌ای AD-C4-8,300-syn از 9.81 kJ mol<sup>-1</sup> ایزومر AD-C4-8,600-syn پایدار تر بوده و حالت گذار مربوطه نیز 11.65 kJ mol<sup>-1</sup> پایدارتر است. مقادیر دماهای متقاطع گزارش شده در جدول ۶ نشان می‌دهد که ماهیت تونلی شدن در واکنش‌های ایزومری شدن تک مولکولی رادیکال پروکسی AD-C4-800-syn از نوع متوسط ( $T_c < T < 2T_c$ ) است.

جدول ۶. اعداد موجی موهمومی سدهای انرژی، دمای متقاطع، و مقادیر تونل زنی ویگنر و اِکارت مربوط به واکنش ایزومری شدن تک مولکولی رادیکال پروکسی AD-C4-800-syn به رادیکال‌های پروکسی دو حلقه‌ای در دمای محیط

Reaction	$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	$T_c$ (K)	Wigner Tunneling	Eckart Tunneling	Tunneling nature
AD-C4-800-syn → AD-C4-8,300-syn	685.4i	156.9	1.43	1.60	Moderate
AD-C4-800-syn → AD-C4-8,600-syn	750.2i	171.8	1.51	1.84	Moderate

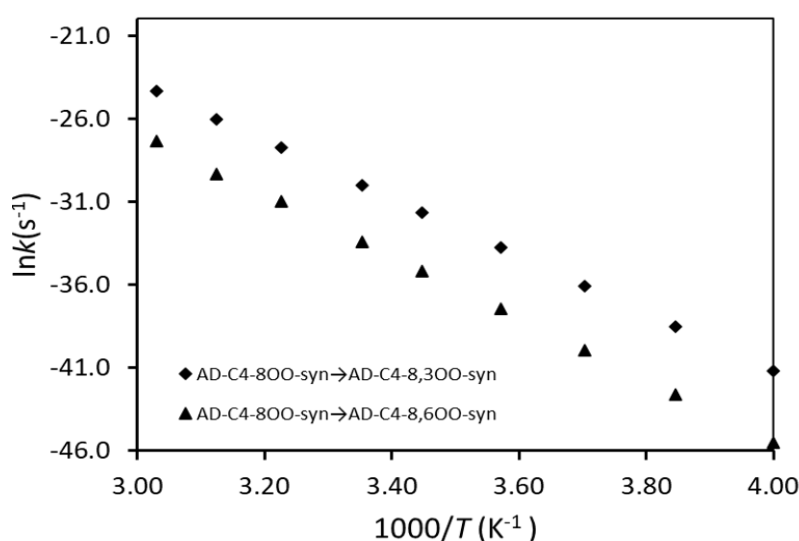
ثوابت سرعت تک مولکولی واکنش‌های ایزومری شدن تک مولکولی رادیکال پروکسی AD-C4-800-syn در فشارهای مختلف با استفاده از نظریه RRKM محاسبه و با اعمال تصحیحات تونلی شدن ویگنر و اِکارت در جدول ۷ گزارش شده‌اند. پارامترهای برخورد لنارد-جونز برای رادیکال پروکسی AD-C4-800-syn با توجه به روش جوبک-رید  $\sigma = 6.20 \text{ \AA}$  و  $\epsilon/kB = 692.8 \text{ K}$  تخمین زده شدند. ثوابت سرعت تک مولکولی واکنش‌های ایزومری شدن رادیکال پروکسی AD-C4-800-syn از فشارهای کمتر از یک بار در ناحیه حدی فشارهای بینهایت قرار داشته و نشان می‌دهد که برای بررسی سینتیکی این واکنشها الزامی به استفاده از نظریه RRKM نیست. این عدم وابستگی به فشار ناشی از آنتالپی‌های فعالسازی بزرگ این واکنشها است.

جدول ۷. ثوابت سرعت مربوط به واکنش ایزومری شدن تک مولکولی رادیکال پروکسی AD-C4-800-syn به رادیکال‌های پروکسی دو حلقه‌ای در دمای محیط با استفاده از نظریه RRKM و اعمال تصحیحات تونلی شدن ویگنر (ایکارت)

Reaction	$k_0$	$k_{0.1\text{bar}}$	$k_{1\text{bar}}$	$k_{10\text{bar}}$	$k_\infty$
AD-C4-800-syn → AD-C4-8,300-syn	$1.46 \times 10^{-19}$ ( $1.64 \times 10^{-19}$ )	$9.45 \times 10^{-14}$ ( $1.06 \times 10^{-13}$ )	$9.45 \times 10^{-14}$ ( $1.06 \times 10^{-13}$ )	$9.45 \times 10^{-14}$ ( $1.06 \times 10^{-13}$ )	$9.45 \times 10^{-14}$ ( $1.06 \times 10^{-13}$ )
AD-C4-800-syn → AD-C4-8,600-syn	$1.24 \times 10^{-20}$ ( $1.51 \times 10^{-20}$ )	$3.14 \times 10^{-15}$ ( $3.83 \times 10^{-15}$ )	$3.14 \times 10^{-15}$ ( $3.83 \times 10^{-15}$ )	$3.14 \times 10^{-15}$ ( $3.83 \times 10^{-15}$ )	$3.14 \times 10^{-15}$ ( $3.83 \times 10^{-15}$ )

$k_0$ : ثابت سرعت در حد فشار صفر ( $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ );  $k$ : ثابت سرعت ( $\text{s}^{-1}$ );  $k_\infty$ : ثابت سرعت در حد فشار بینهایت ( $\text{s}^{-1}$ ). مقادیر داخل پرانتز ثوابت سرعت با تصحیح تونلی شدن ایکارت است. فرکانس برخورد لئارد-چونز  $Z_{LJ} = 6.00 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  است.

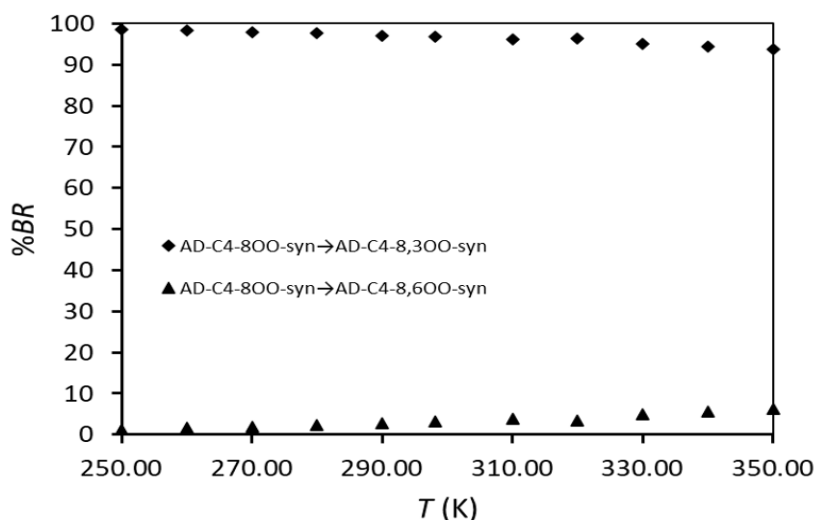
ثابت سرعت تشکیل رادیکال پروکسی دو حلقه‌ای AD-C4-8,300-syn با نسبت شاخه‌ای شدن بیش از 96% نسبت به ایزومر AD-C4-8,600-syn حدود 27-30 برابر و از مرتبه  $10^{-13}$ - $10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  است. تابعیت دمایی ثوابت سرعت تک مولکولی تصحیح شده توسط تونل زنی ویگنر برای واکنش‌های ایزومری شدن رادیکال پروکسی AD-C4-800-syn در محدوده دمایی 250-350K و فشار ۱ بار در شکل ۶ ترسیم و پارامترهای استخراجی برازش خطی در جدول ۸ گزارش شده است. انرژی فعالسازی واکنش‌های تشکیل رادیکال‌های پروکسی دو حلقه‌ای AD-C4-8,300-syn و AD-C4-8,600-syn برابر با  $144.34 \text{ kJ mol}^{-1}$  و  $155.47 \text{ kJ mol}^{-1}$  بوده و وابستگی دمایی کلی را می‌توان بصورت  $k_{250-350}^{1\text{bar}} = 4.54 \times 10^{-13} \exp\left(\frac{-17403.0}{T}\right)$  نشان داد. کاهش نسبت شاخه‌ای شدن واکنش تشکیل رادیکال پروکسی دو حلقه‌ای AD-C4-8,300-syn و افزایش نسبت شاخه‌ای شدن ایزومر AD-C4-8,600-syn با دما (شکل ۷) نشان می‌دهد که واکنش ایزومری شدن تک مولکولی رادیکال پروکسی AD-C4-800-syn به رادیکال‌های پروکسی دو حلقه‌ای در فشار ۱ بار گزینشی نخواهد بود.



شکل ۶. نمودارهای آرنیوس برای واکنش ایزومری شدن تک مولکولی رادیکال پروکسی AD-C4-800-syn به رادیکال‌های پروکسی دو حلقه‌ای در محدوده دمایی 250-350K و فشار ۱ بار با استفاده از ضریب تصحیح ویگنر

جدول ۸. پارامترهای استخراجی برازش خطی معادله آرنیوس برای واکنش ایزومری شدن تک مولکولی رادیکال پروکسی AD-C4-800-syn به رادیکال‌های پروکسی دو حلقه‌ای در محدوده دمایی 250-350K و فشار ۱ بار با استفاده از ضریب تصحیح ویگنر

Reaction	$\ln k_{(250-350K)}$	$E_a$ kJ mol <sup>-1</sup>	$A$ cm <sup>3</sup> molecule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
AD-C4-800-syn → AD-C4-8,300-syn	$(-17361.0/T) - 28.24$	144.34	$5.44 \times 10^{-13}$
AD-C4-800-syn → AD-C4-8,600-syn	$(-18700.0/T) - 29.31$	155.47	$1.86 \times 10^{-13}$
Overall	$(-17403.0/T) - 28.42$	144.69	$4.54 \times 10^{-13}$



شکل ۷. وابستگی دمایی نسبت شاخه‌ای شدن ایزومری شدن تک مولکولی رادیکال پروکسی AD-C4-800-syn به رادیکال‌های پروکسی دو حلقه‌ای در محدوده دمایی 250-350K و فشار ۱ بار با استفاده از ضریب تصحیح ویگنر

#### ۴- نتیجه گیری

در راستای مطالعه سینتیک و مکانیسم تخریب اتمسفری آنتراسن، افزایش  $\sum_g^- O_2$  به رادیکال ارجح ناشی از افزایش رادیکال هیدروکسیل به آنتراسن (رادیکال AD-C4) و ایزومری شدن رادیکال‌های پروکسی با استفاده از روش تئوری تابعی چگالی در سطح محاسباتی M06-2X/def2-TZVP مورد بررسی قرار گرفته است. حمله مولکول  $O_2$  به رادیکال AD-C4 از طریق تشکیل چهار کمپلکس واندروالسی در دو حالت آنتی و سین رخ می‌دهد. جهت‌گیری گروه  $O_2$  در کمپلکس‌های واندروالسی منجر به اتصال اتم اکسیژن به مواضع کربنی غیر اشباع و تشکیل رادیکال‌های پروکسی می‌شود. به لحاظ سینتیکی و ترمودینامیکی اتصال اتم اکسیژن به اتم کربن C8 در موقعیت سین نسبت به سایر مواضع ارجح بوده و ثابت سرعت دو مولکولی RRKM مربوط به افزایش  $O_2$  در شرایط ASTP از مرتبه  $10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  است. ایزومری شدن تک مولکولی محصول ارجح مرحله افزایش مولکول  $O_2$  منجر به تولید رادیکال‌های پروکسی دو حلقه‌ای می‌شود. اتصال اتم انتهایی اکسیژن به اتم کربن C3 منجر به تولید رادیکال پروکسی ارجح با ثابت سرعت تک مولکولی RRKM از مرتبه  $10^{-13}$ - $10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  در شرایط ASTP می‌شود. مراحل افزایش مولکول  $O_2$  و ایزومری شدن رادیکال‌های پروکسی تحت کنترل آروماتیسیت هستند.

## ۵. مراجع

- [1] Mojiri, A., Zhou, J. L., Ohashi, A., Ozaki, N., and Kindaichi, T. (2019) Comprehensive review of polycyclic aromatic hydrocarbons in water sources, their effects and treatments. *Sci. Total Environ.* 696,133971
- [2] García-Sánchez, M., Košnář, Z., Mercl, F., Aranda, E., and Tlustoš, P. (2018) A comparative study to evaluate natural attenuation, mycoaugmentation, phytoremediation, and microbial-assisted phytoremediation strategies for the bioremediation of an aged PAH-polluted soil. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 147, 165-174.
- [3] Manoli, E., Samara, C. (1999) Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: Sources, occurrence and analysis; *Trends Anal. Chem.* 18, 417-428
- [4] Sverdrup, L.E., Nielsen, T., Krogh, P.H. (2002) Soil ecotoxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons in relation to soil sorption, lipophilicity, and water solubility. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2429-2435.
- [5] Benny, A.M., Benny, B., Aravind, E.S. (2021) Determination of PAH Benzo[a]anthracene, Chrysene, Benzo[b]fluoranthene and Benzo[a]pyrene in Hydro Alcoholic Herbal Extracts with Fluorescence Detector Using Solid-Phase Extraction, *J. Chromatogr. Sci.* 59, 148-153.
- [6] Rao, P.S. (2014) *Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)*, Elsevier.
- [7] Hazardous Substance Fact Sheet. (2002) New Jersey Department of Health and Senior Service, RTK Substance Number 0139.
- [8] Oja, V., Suuberg, E.M. (1998) Vapor Pressures and Enthalpies of Sublimation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives. *J. Chem. Eng. Data* 43, 486-492.
- [9] Shiroudi, A., Deleuze, M.S., Canneaux, S. (2015) Theoretical study of the oxidation mechanisms of naphthalene initiated by hydroxyl radicals: the O<sub>2</sub> addition reaction pathways, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 13719-13732.
- [10] Goulay, F., Rebrion-Rowe, C., Garrec, J.L.L., Picard, S.D.L., Canosa, A., Rowe, B.R. (2005) The reaction of anthracene with OH radicals: An experimental study of the kinetics between 58 and 470 K. *J. Chem. Phys.* 122, 104308.
- [11] Biermann, H.W., Mac-Leod, H., Atkinson, R., Winer, A.M., Pitts, J.N. (1985) Kinetics of the Gas-Phase Reactions of the Hydroxyl Radical with Naphthalene, Phenanthrene, and Anthracene. *Environ. Sci. Technol.* 19, 244-248.
- [12] Klamt, A. (1993) Estimation of gas-phase hydroxyl radical rate constants of organic compounds from molecular orbital calculations *Chemosphere.* 26, 1273-1289.
- [13] Kwok, E.S.C., Harger, W.P., Arey, J., Atkinson, R. (1994) Reactions of Gas-Phase Phenanthrene under Simulated Atmospheric Conditions. *Environ. Sci. Technol.* 28, 521-527.
- [14] Kwok, E.S.C., Atkinson, R., Arey, J. (1997) Kinetics of the Gas-Phase Reactions of Indan, Indene, Fluorene, and 9,10-Dihydroanthracene with OH Radicals, NO<sub>3</sub> Radicals, and O<sub>3</sub>. *Int. J. Chem. Kinet.* 29, 299-309.
- [15] Brubaker, W.W., Hites, R.A. (1998) OH Reaction Kinetics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Dibenzofurans. *J. Phys. Chem. A.* 102, 915-921.
- [16] Ananthula, R., Yamada, T., Taylor, P.H. (2006) Kinetics of OH Radical Reaction with Anthracene and Anthracene-d<sub>10</sub>. *J. Phys. Chem. A.* 110, 3559-3666.
- [17] Lee, M.J., Lee, B.D. (2022) Evaluation of OH Radical Reaction Positions in 3-Ring PAHs Using Transition State Energy and Atomic Charge Calculations. *Appl. Sci.* 12, 2479.
- [18] Zeng, M., Liao, Z., Wang, L. (2020) Atmospheric oxidation of gaseous anthracene and phenanthrene initiated by OH radicals. *Atmos. Environ.* 234, 117587.
- [19] Shahsavari, F., Zahedi, E., Shiroudi, A., Chahkandi, B. (2023) *J. Mol. Graph. Model.* 121, 108426

- [20] Borden, W.T., R. Hoffmann, T. Stuyver, and B. Chen, (2017) Dioxygen: What Makes This Triplet Diradical Kinetically Persistent? *J. Am. Chem. Soc.* *139*, 9010-9018.
- [21] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., et al. (2016) Gaussian 16, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- [22] Zhao, Y., Truhlar, D.G. (2008) The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theor. Chem. Acc.* *120*, 215-241.
- [23] Weigend, F., Ahlrichs, R. (2005) Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* *7*, 3297-3305.
- [24] Fukui, K. (1981) The path of chemical-reactions–The IRC approach. *Acc. Chem. Res.* *14*, 363-368.
- [25] Boys, S.F., Bernardi, F. (1970) Calculation of Small Molecular Interactions by Differences of Separate Total Energies–Some Procedures with Reduced Errors. *Mol. Phys.* *19*, 553-566.
- [26] Canneaux, S., Bohr, F., Henon, E. (2014) KiSTheIP: a program to predict thermodynamic properties and rate constants from quantum chemistry results. *J. Comp. Chem.* *35*, 82-93.
- [27] Wigner, E. (1937) Calculation of the Rate of Elementary Association Reactions. *J. Chem. Phys.* *5*, 720-725.
- [28] Eckart, C. (1930) The penetration of a potential barrier by electrons. *Phys. Rev.* *35*, 1303-1309.
- [29] Chung, T.H., Ajlan, M., Lee, L.L., Starling, K.E. (1988) Generalized multiparameter correlation for nonpolar and polar fluid transport properties. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* *27*, 671-679.
- [30] Joback, K.G., Reid, R.C. (1987) Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions. *Chem. Eng. Commun.* *57*, 233-243.
- [31] Hartwig, J.F., Cook, K.S., Hapke, M., Incarvito, C.D., Fan, Y., Webster, C.E., et al. (2005) Rhodium Boryl Complexes in the Catalytic, Terminal Functionalization of Alkanes. *J. Am. Chem. Soc.* *127*, 2538-2552.
- [32] Richardson, J.O. (2016) Microcanonical and thermal instanton rate theory for chemical reactions at all temperatures, *Faraday Discuss.* *195*, 49-67.

**Theoretical study on the kinetics and mechanism of the atmospheric oxidation of anthracene:  
addition of  $^3\sum_g^- \text{O}_2$  to the  $[\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{-OH}]^{\bullet}$  and isomerization of peroxy radicals**

Farzaneh Shahsavar<sup>1</sup>, Ehsan Zahedi<sup>1\*</sup>, Abolfazl Shiroudi<sup>1</sup>, Behzad Chahkandi<sup>2</sup>

Department of Chemistry, Shahrood Branch, Islamic Azad University, Shahrood, Iran

Department of Chemistry, Mashhad Branch, Islamic Azad University, Mashhad, Iran.

Submitted: 13 June 2023, Revised: 10 September 2023, Accepted: 03 October 2023

---

**Abstract**

Kinetics and mechanism of the addition of triplet molecular  $\text{O}_2$  on the  $[\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{-OH}]^{\bullet}$  radical and isomerization of peroxy radicals have been investigated theoretically at the M06-2X/def2-TZVP level of theory. Pressure- and temperature dependent rate constants have been studied by means of RRKM theory. From a thermodynamic and kinetic viewpoint, bonding of oxygen atom to the carbon atom C8 in syn mode leads to the formation of the most favorable peroxy radical. Internal isomerization of the most favorable peroxy radical and bonding of terminal oxygen atom to the carbon atom C3 is the most efficient process leading to the formation of bicyclic peroxy radical. The titled reactions are controlled by the aromaticity.

**Keywords:** Addition of oxygen molecule; Peroxy radical; Kinetics; Thermodynamics; van der Waals complex.

---

\*Corresponding author : Ehsan Zahedi

Address: Department of Chemistry, Shahrood Branch, Islamic Azad University, Shahrood, Iran

Tel: 02332394530

E-mail: e\_zahedi@iau-shahrood.ac.ir