



مطالعه تئوری سینتیک و مکانیسم اکسیداسیون اتمسفری اسنافتیلن آغاز شده با رادیکال هیدروکسیل: مسیر ربایش هیدروژن

مریم طالبی^۱، احسان زاهدی^{۱*}، ابوالفضل شیرودی^۲، بهزاد چهکندی^۱

^۱گروه شیمی، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران

^۲باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد تهران شرق، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۴/۲۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۷/۲۲، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۰۸/۰۳

چکیده

در این تحقیق سینتیک و ترمودینامیک واکنش اتمسفری ربایش هیدروژن از ۴ موضع مستعد مولکول اسنافتیلن در فاز گازی آغاز شده توسط رادیکال هیدروکسیل در سطح محاسباتی MN15L/aug-cc-pVTZ مورد بررسی قرار گرفته است. واکنشهای ربایش هیدروژن از هر ۴ کانال تحت مطالعه خودبخودی و گرمازا است. مقادیر ثوابت سرعت (با و بدون اصلاح توسط اثرات کوانتومی تونلی شدن ویگنر و ایکارت)، انرژی های فعالسازی، و توابع ترمودینامیکی فعالسازی تایید کردند که واکنش اتمسفری ربایش هیدروژن اسنافتیلن تحت کنترل سینتیکی است. نسبتهای شاخه ای شدن نشان دادند که فقط محصولات ربایش هیدروژن از مواضع ۲ و ۳ و ۴ قابل مشاهده خواهند بود.

واژه های کلیدی: اسنافتیلن، تئوری تابعی چگالی، سینتیک، مکانیسم.

۱. مقدمه

هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای (PAHs) دسته ای از مواد شیمیایی هستند که به طور طبیعی در زغال سنگ، نفت خام و بنزین وجود دارند. آنها همچنین هنگام سوختن زغال سنگ، نفت، گاز، چوب، زباله و توتون تولید شده و وارد اتمسفر می

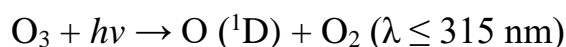
*عهده دار مکاتبات: احسان زاهدی

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

پست الکترونیک: e_zahedi@iau-shahrood.ac.ir

تلفن: ۰۲۳۳۲۳۹۴۵۳۰

شوند. PAH های تولید شده از این منابع می توانند به ذرات کوچک در هوا متصل شده و یا خودشان باعث تشکیل این ذرات شوند [۱]. آژانس حفاظت از محیط زیست ۱ (EPA) هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای را در دسته آلاینده های آلی پایدار ۲ (POPs) قرار داده است. از نظر شیمیایی PAH ها از دو یا چند حلقه بنزن تشکیل شده اند که این حلقه ها بوسیله اشتراک یک جفت اتمهای کربن مجاور بین حلقه ها در آرایش های خطی، خوشه ای یا زاویه ای پیوند خورده اند [۲]. مکانیسم سمیت آنها شامل تداخل در عملکرد غشای سلولی و همچنین در سیستم های آنزیمی مرتبط با غشا است. ثابت شده است که PAH ها مهارکننده های ایمنی قوی بوده و می توانند اثرات سرطان زایی و جهش زایی ایجاد کنند [۳]. آسنافتیلن یک هیدروکربن سه حلقه ای شبیه مولکول نفتالین است که در آن موقعیت های ۱ و ۸ توسط یک واحد -CH=CH- به هم متصل شده اند. آسنافتیلن در فاز گازی میتواند با گونه های حدواسط واکنش پذیر نظیر رادیکال OH، رادیکال NO₃، رادیکال N₂O₅، اوزون و غیره واکنش داده و محدوده وسیعی از محصولات را تولید نماید [۴]. رادیکال هیدروکسیل مهمترین اکسیدکننده تروپوسفر بوده که به شونده اتمسفر هم مشهور است. این رادیکال بشدت فعال است و تمام ترکیبات موجود در تروپوسفر (به استثنای CFC ها، N₂O، CO₂ و متان) با سرعت بالایی با آن واکنش میدهند. منبع تولید این رادیکال در اتمسفر، واکنش اکسیژن اتمی حاصل از نورکافت اوزون با مولکولهای آب موجود در تروپوسفر است. در نتیجه غلظت این رادیکال در روز به مراتب بالاتر از شب است. مکانیسم تولید این رادیکال بوسیله نورکافت اوزون به صورت زیر است [۵]:



در سال ۱۹۸۸ سینتیک واکنشهای اتمسفری آسنافتیلن با رادیکال هیدروکسیل در دمای 296 ± 2 کلوین و فشار ۷۴۰ تور بصورت تجربی توسط اتکینسون و همکارانش [۶] مورد مطالعه قرار گرفته است. آنها با مطالعه تغییرات آروماتیسیتته مخلوط واکنش نشان دادند که ثابت سرعت واکنش $1.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ است. در سال ۱۹۸۹ اری و همکارانش [۷] بصورت تجربی نشان دادند که در دمای اتاق و فشار اتمسفری، طول عمر آسنافتیلن در مجاورت رادیکال هیدروکسیل با غلظت $1.5 \times 10^6 \text{ molecule cm}^{-3}$ برابر با 1.7h است. در سال ۱۹۹۴ اتکینسون و اری [۸] نشان دادند که در دمای اتاق و فشار اتمسفری طول عمر آسنافتیلن در مجاورت رادیکال هیدروکسیل با غلظت $1.6 \times 10^6 \text{ molecule cm}^{-3}$ برابر با 1.6h است. در سال ۲۰۰۲ سینتیک واکنش اتمسفری آسنافتیلن با رادیکال هیدروکسیل در دمای ۲۹۶ کلوین و فشار ۷۴۰ تور بصورت تجربی توسط ریزن و همکارانش [۹] مورد مطالعه قرار گرفت. آنها نشان دادند که ثابت سرعت واکنش رادیکال هیدروکسیل با آسنافتیلن $1.24 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ بوده و در توافق خوبی با سایر تحقیقات پیشین بوده است. در سال ۲۰۱۳ سینتیک واکنش اتمسفری آسنافتیلن با رادیکال هیدروکسیل در دمای ۲۹۳ کلوین

¹ Environmental Protection Agency

² Persistent Organic Pollutants

و فشار ۱ اتمسفر بصورت تجربی توسط ژوو و همکارانش [۱۰] مورد مطالعه قرار گرفته است. آنها با استفاده از تکنیک طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه نشان دادند که ثابت سرعت واکنش رادیکال هیدروکسیل با آسنافتیلن $1.09 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ است. اولین و تنها مطالعه تئوری واکنش اتمسفری آسنافتیلن با رادیکال هیدروکسیل در سال ۲۰۱۷ توسط مائو و همکارانش [۱۱] انجام شده است. در این تحقیق واکنشهای ربایش هیدروژن، افزایش یون هیدروکسیل، افزایش رادیکال نیتريت به محصول ارجح افزایش هیدروکسیل، افزایش اکسیژن به محصول ارجح افزایش هیدروکسیل، و باز شدن حلقه مورد بررسی قرار گرفته اند. این تحقیق در سطح محاسباتی M062X/aug-cc-pVTZ انجام و اطلاعات محدودی در حد تغییرات آنتالپی و تغییرات انرژی الکترونی برای این فرایندها گزارش شده است.

با وجود مطالعات گسترده ای که در خصوص واکنش اتمسفری آسنافتیلن با رادیکال هیدروکسیل انجام شده است سهم سرعت واکنش در مسیرهای افزایش رادیکال هیدروکسیل و ربایش هیدروژن نامشخص بوده و اطلاعاتی در خصوص سرعت واکنش در هر موضع مولکول آسنافتیلن در دسترس نیست. در این تحقیق سرعت واکنش ربایش هیدروژن از مولکول آسنافتیلن در فاز گازی در مواضع مختلف توسط روش تئوری تابعی چگالی ۱ (DFT) مورد مطالعه قرار گرفته و پارامترهای سینتیکی و ترمودینامیکی آنها بطور مبسوط مورد بررسی قرار خواهند گرفت.

۲. روش های محاسباتی

در ابتدا ساختار مواد اولیه، محصولات و حالات گذار در سطح محاسباتی MN15L/aug-cc-pVTZ در فاز گازی بهینه خواهند شد. ماهیت همه ساختارها با استفاده از محاسبات فرکانس های ارتعاشی هماهنگ بررسی خواهند شد. برای ساختارهای حالت گذار فقط یک فرکانس موهومی و برای سایر ساختارها فقط فرکانس های حقیقی مورد تایید خواهند بود. سپس بمنظور تعیین مسیر واکنش محاسبات مختصات ذاتی واکنش ۲ (IRC) در مسیرهای رفت و برگشت با استفاده از الگوریتم انتگراتور تصحیح کننده ۳ HPC انجام خواهد شد. در همه محاسبات شرح داده شده از نرم افزار گوسین ۰۹ [۱۲] استفاده خواهد شد. مقادیر ثوابت سرعت واکنشها با استفاده از نظریه حالت گذار بندادی در دمای ۲۹۸ K تعیین خواهند شد [۱۳]:

$$k_{\text{TST}}(T) = \kappa(T) \times \frac{\sigma k_{\text{B}} T}{h} \times \frac{Q^{\ddagger}}{Q_{\text{R1}} \times Q_{\text{R2}}} \times \exp(-E^{\ddagger}/k_{\text{B}} T)$$

که در آن k_{B} ثابت بولتزمن، T دمای مطلق ترمودینامیکی، h ثابت پلانک و E^{\ddagger} انرژی آستانه (اختلاف بین انرژی نقطه صفر حالت گذار و ماده اولیه) است. Q_{R} تابع تقسیم مواد اولیه در واحد حجم و Q^{\ddagger} تابع تقسیم برای تمام درجات آزادی حالت گذار به جزء

¹ Density Functional Theory

² Intrinsic Reaction Coordinate

³ Hessian Based Predictor Corrector

مسیر واکنش است. لازم به ذکر است که اعداد تقارن چرخشی در توابع تقسیم وارد نشده و به صورت جداگانه تحت عنوان عدد تقارن واکنش (σ) در محاسبه ثابت سرعت اعمال می‌شود. بمنظور تصحیح اثرات ناهمانگی، کلیه فرکانسهای ارتعاشی با ضریب ۰/۹۸ اصلاح شده اند. در ثوابت سرعت محاسبه شده، تصحیح تونلی شدن مکانیک کوانتومی بر مبنای انرژی پتانسیل غیر متقارن ایکارت و با استفاده از انتگرال گیری عددی احتمال انتقال $p(E)$ تونلی شدن در طول سد انرژی یک بعدی در انرژی E بر روی یک توزیع انرژی بولتزمن بصورت زیر محاسبه خواهد شد:

$$\kappa_{\text{Eckart}}(T) = \frac{\exp(\Delta H_{\ddagger,0K} / k_B T)}{k_B T} \int_0^{\infty} p(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE$$

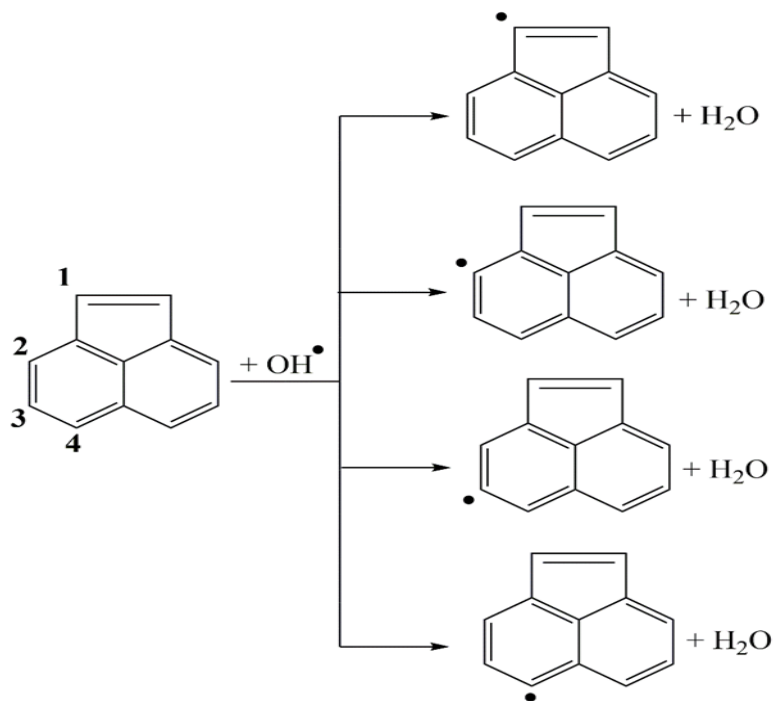
که در آن $p(E)$ وابسته به انرژی، شکل سد پتانسیل و جرم موثر سیستم است [۱۴]. $\Delta H_{\ddagger,0K}$ سد انرژی تصحیح شده در مسیر رفت است. همچنین فاکتور تونل زنی ویگنر بر مبنای مقدار عددی فرکانس موهومی حالت گذار بصورت زیر محاسبه و مورد استفاده قرار خواهد گرفت [۱۵]:

$$\kappa_{\text{Wigner}}(T) = 1 + \frac{1}{24} \left(\frac{h \text{Im}(v^{\ddagger})}{k_B T} \right)^2$$

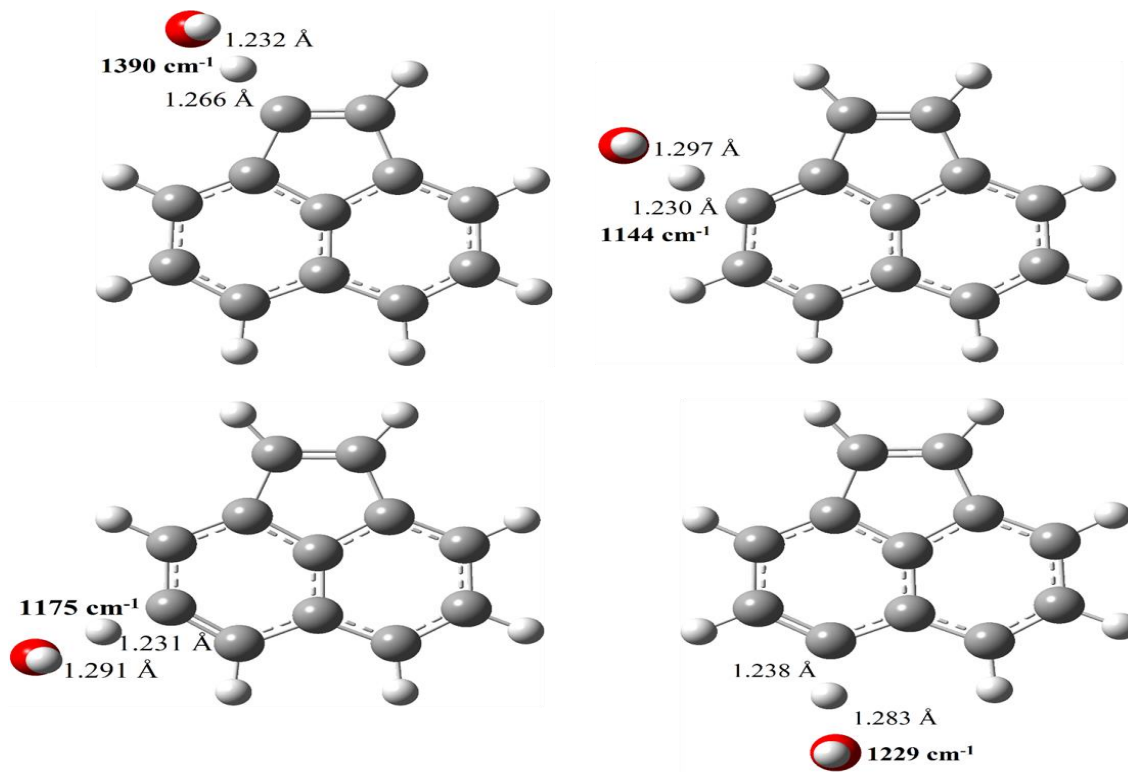
پس از محاسبه ثوابت سرعت، پارامترهای فعالسازی بواسطه برازش مقادیر ثوابت سرعت در معادله دو پارامتری آرنیوس به کمک برنامه KiSTheP [۱۶] انجام خواهد گرفت.

۳. نتایج و بحث

همانگونه که در شکل ۱ نمایش داده شده است چهار کانال در فرایند ربایش هیدروژن از آسنافتیلن وجود دارد. با توجه به تقارن مولکول آسنافتیلن، عدد تقارن یا چندگانگی هر کانال برابر با عدد ۲ بوده که مستقیماً در محاسبه ثابت سرعت اعمال شده است. ویژه مقادیر چشمداشتی $\langle S^2 \rangle$ برای تمامی حالات گذار و محصولات در محدوده ۰/۷۵۵۴ تا ۰/۸۰۸۱ بوده که در محدوده حداکثر ۱۰ درصد از مقدار چشمداشتی ۰/۷۵۵۴ است. لذا کلیه نتایج قابل اطمینان بوده و آلودگی اسپینی در محدوده مجاز بوده است. ساختار بهینه شده حالات گذار در سطح محاسباتی MN15L/aug-cc-pVTZ در فاز گازی بانضمام طول پیوندهای کربن-هیدروژن و اکسیژن-هیدروژن و فرکانس موهومی (اصلاح نشده) حالت گذار در شکل ۲ نمایش داده شده است.



شکل ۱. مسیره‌های محتمل در فرایند ربایش هیدروژن از آساقفتیلین با استفاده از رادیکال هیدروکسیل.



شکل ۲. ساختار بهینه شده حالات گذار در سطح محاسباتی MN15L/aug-cc-pVTZ در فاز گازی. طول پیوندهای شرکت کننده در موضع واکنش برحسب آنگستروم و فرکانس موهومی حالات گذار بر حسب عدد موجی.

همانگونه که در شکل ۱ نشان داده شده است شکستن پیوند کربن-هیدروژن در فرایند ربایش هیدروژن از آسنافتیلن توسط رادیکال هیدروکسیل از نوع همولیتیک است. این واکنشها در هر چهار موضع مورد مطالعه فرایند خود بخودی (تغییرات انرژی آزاد گیس و اکنش منفی)، گرمازا (تغییرات آنتالپی و اکنش منفی)، و با تغییرات آنتروپی و اکنش مثبت است (جدول ۱). تغییرات آنتروپی و اکنش مثبت ناشی از واکنش دو گونه و تولید یک گونه در مسیر هر کانال واکنش است. بنظر میرسد رادیکال آزاد تولید شده بعد از فرایند ربایش هیدروژن غیر مستقر بوده و رزونانس آن در حلقه های بنزنی باعث پایداری ساختار محصولات شده است این در حالی است که الکترون مد نظر در ساختار آسنافتیلن مستقر بوده و امکان رزونانس برای آن وجود ندارد. به لحاظ ترمودینامیکی مسیر ۳ با بیشترین مقدار ثابت تعادل و منفی ترین مقدار انرژی آزاد گیس و اکنش نسبت به سایر مسیرها مساعد تر است. در حالیکه مسیر ۱ به لحاظ ترمودینامیکی نسبت سایر مسیرها نامساعدتر است. مقادیر توابع ترمودینامیکی فعالسازی مربوط به هر کانال واکنش نشان میدهد که کانال ۴ دارای کمترین مقادیر توابع انرژی آزاد گیس و آنتالپی فعالسازی بوده و کانال ۱ بیشترین مقدار را به خود اختصاص داده است.

جدول ۱. توابع ترمودینامیکی واکنش و ترمودینامیکی فعالسازی واکنش ربایش هیدروژن از آسنافتیلن توسط رادیکال هیدروکسیل. تغییرات انرژی آزاد گیس و آنتالپی بر حسب kJ/mol و تغییرات آنتروپی و اکنش بر حسب kJ/mol.K.

| Pathway | Activation parameters | | | Thermodynamic parameters | | | |
|---------|-----------------------|---------------------|---------------------|--------------------------|------------|------------|------------|
| | ΔG^\ddagger | ΔH^\ddagger | ΔS^\ddagger | K_p | ΔG | ΔH | ΔS |
| 1 | 56.29 | 23.35 | -110.54 | 4.73×10^2 | -15.26 | -8.94 | 21.19 |
| 2 | 48.14 | 14.63 | -112.46 | 9.37×10^5 | -34.07 | -27.75 | 21.21 |
| 3 | 49.36 | 15.96 | -112.09 | 1.34×10^6 | -34.96 | -28.56 | 21.46 |
| 4 | 48.04 | 14.00 | -114.22 | 2.42×10^5 | -30.71 | -24.37 | 21.30 |

برای درک صحیح از اینکه کدام کانال واکنش به لحاظ سینتیکی نسبت به سایرین مساعدتر است لازم است که ثوابت سرعت واکنش در هر کانال محاسبه شوند. در یک نگاه ساده بنظر میرسد که بتوان از تغییرات انرژی آزاد گیس فعالسازی واکنش در خصوص مقایسه سرعتهای هر کانال واکنش استفاده کرد. از آنجائیکه مقادیر تغییرات انرژی آزاد گیس فعالسازی واکنش در کانالهای ۲ و ۳ و ۴ بسیار به هم نزدیک هستند این احتمال وجود دارد که با اعمال اثرات تونلی شدن کوانتومی ترتیب مشاهده شده دستخوش تغییرات گردد. مقادیر ثوابت سرعت واکنش ربایش هیدروژن از آسنافتیلن توسط رادیکال هیدروکسیل بدون اعمال و با اعمال اثرات تونلی شدن ایکارت و ویگنر در جدول ۲ نمایش داده شده اند. ربایش

هیدروژن از موضع ۱ آسنافتیلین توسط رادیکال هیدروکسیل از یک حالت گذار با فرکانس موهومی $1390i \text{ cm}^{-1}$ عبور میکند. فرکانس موهومی حالت گذار این کانال نسبت به سایر کانالها بزرگتر بوده و نوید مقدار بزرگتری از ضریب تونلی شدن کوانتومی ویگنر را خواهد داد. واکنش طول پیوند کربن-هیدروژن در این حالت گذار $1/266$ آنگستروم و طول پیوند اکسیژن-هیدروژن $1/232$ آنگستروم است. مقدار ثابت سرعت این واکنش با در نظر گرفتن عدد تقارن ۲ و بدون احتساب اثرات تونلی شدن $6.94 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ بدست آمده است. ضرایب تونلی شدن کوانتومی ویگنر و ایکارت به ترتیب $2/80$ و $6/95$ بوده که نسبت به سایر کانالها بزرگتر است. بزرگتر بودن ضریب تونلی شدن کانال ۱ باعث نشده است که این مسیر به لحاظ سینتیکی مساعد گردد. ربایش هیدروژن از مواضع ۲ و ۳ و ۴ آسنافتیلین توسط رادیکال هیدروکسیل از حالات گذار با فرکانسهای موهومی $1144i \text{ cm}^{-1}$ و $1175i \text{ cm}^{-1}$ و $1229i \text{ cm}^{-1}$ عبور میکند.

جدول ۲. مقادیر ثوابت سرعت واکنش ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) ربایش هیدروژن از آسنافتیلین توسط رادیکال هیدروکسیل بدون اعمال و با اعمال اثرات تونلی

شدن ایکارت و ویگنر در دمای ۲۹۸ کلوین

| Pathway | No Correction | | Wigner Tunneling | | Eckart Tunneling | |
|---------|------------------------|-------------|------------------------|-------------|------------------------|-------------|
| | k | $\kappa(T)$ | k | $\kappa(T)$ | k | $\kappa(T)$ |
| 1 | 6.94×10^{-17} | 1.00 | 1.94×10^{-16} | 2.80 | 4.82×10^{-16} | 6.95 |
| 2 | 1.86×10^{-15} | 1.00 | 4.13×10^{-15} | 2.22 | 6.35×10^{-15} | 3.41 |
| 3 | 1.13×10^{-15} | 1.00 | 2.60×10^{-15} | 2.29 | 4.20×10^{-15} | 3.70 |
| 4 | 1.94×10^{-15} | 1.00 | 4.68×10^{-15} | 2.41 | 7.67×10^{-15} | 3.95 |

طول پیوند کربن-هیدروژن در حالات گذار مواضع ۲ و ۳ و ۴ به ترتیب $1/230$ و $1/231$ و $1/238$ آنگستروم و طول پیوند اکسیژن-هیدروژن به ترتیب $1/297$ و $1/291$ و $1/283$ آنگستروم است. مقادیر ثوابت سرعت واکنشهای ربایش هیدروژن در مواضع ۲ و ۳ و ۴ با در نظر گرفتن عدد تقارن ۲ و بدون احتساب اثرات تونلی شدن 1.86×10^{-15} و 1.13×10^{-15} و $1.94 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ بدست آمده است. ثوابت تونلی شدن ویگنر و ایکارت در موضع ۴ به ترتیب $2/41$ و $3/95$ گزارش شده اند که نسبت به مواضع ۲ و ۳ اندکی بزرگتر هستند. با مقایسه ثوابت سرعتهای واکنشهای ربایش هیدروژن از آسنافتیلین توسط رادیکال هیدروکسیل در مواضع ۱-۴ با و بدون در نظر گرفتن اثرات تونلی شدن بسادگی میتوان دریافت که اثرات تونلی شدن کوانتومی نتوانسته ترتیب سرعت پیش بینی شده توسط تغییرات انرژی آزاد گیبس فعالسازی واکنش را تغییر داده و مسیر ۴ به لحاظ سینتیکی مسیر ارجح واکنش ربایش هیدروژن است. از طرف دیگر علیرغم اینکه مسیر ۴ مسیر ارجح بشمار می آید، مقایسه ثوابت سرعت مسیرهای ۱ و ۲ و ۳ با مسیر ۴ نشان میدهد که اختلاف این مقادیر خیلی زیاد نبوده و مسیر ۴ مسیر مطلق سینتیکی محسوب نمیشود.

جدول ۳. نسبت‌های شاخه ای شدن واکنش‌های ربایش هیدروژن از آسنافتیلین توسط رادیکال هیدروکسیل بدون اعمال و با اعمال اثرات تونلی شدن ایکارت و ویگنر در دمای ۲۹۸ کلوین

| Pathway | Branching ratio | | |
|---------|-----------------|------------------|------------------|
| | No Correction | Wigner Tunneling | Eckart Tunneling |
| 1 | 0.014 | 0.016 | 0.002 |
| 2 | 0.372 | 0.356 | 0.347 |
| 3 | 0.226 | 0.224 | 0.230 |
| 4 | 0.388 | 0.403 | 0.420 |

کاملاً واضح است که سهم محصول واکنش ربایش هیدروژن از موضع ۱ مولکول آسنافتیلین در فاز گازی قابل صرف نظر بوده و فقط محصولات مسیره‌های ۲ و ۳ و ۴ قابل مشاهده هستند. لازم به یادآوری است که از دیدگاه ترمودینامیکی هم مسیر ۱ نامساعدترین مسیر واکنش‌های ربایش هیدروژن از آسنافتیلین گزارش شد. بدین ترتیب میتوان پیش بینی کرد که سهم محصولات مسیره‌های ۴ و ۲ تقریباً به هم نزدیک بوده و سهم محصول مسیر ۳ اندکی کمتر خواهد بود. به عبارت دیگر بجز محصول واکنش مسیر ۱ سایر محصولات واکنش فاز گازی ربایش هیدروژن از آسنافتیلین توسط رادیکال هیدروکسیل مشاهده خواهند شد.

به منظور تعیین مقدار سهم محصولات واکنش از دیدگاه سینتیکی نسبت‌های شاخه ای شدن هر مسیر با و بدون در نظر گرفتن اثرات تونلی شدن کوانتومی محاسبه و در جدول ۳ نمایش داده شده است. با بررسی تغییرات ثابت سرعت واکنش‌های مطالعه شده با دما در محدوده 20 ± 298 و ترسیم $\ln k$ بر حسب معکوس دما متغیرهای معادله دو پارامتری آرنیوس محاسبه و در جدول ۴ گزارش شده اند.

جدول ۴. مقادیر انرژی فعالسازی (kJ/mol) و ضریب پیش نمایی ($\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$) واکنش‌های ربایش هیدروژن از آسنافتیلین توسط رادیکال هیدروکسیل بدون اعمال و با اعمال اثرات تونلی شدن ایکارت و ویگنر در دمای ۲۹۸ کلوین

| Pathway | No Correction | | Wigner Tunneling | | Eckart Tunneling | |
|---------|------------------------|-------|------------------------|-------|------------------------|-------|
| | A | E_a | A | E_a | A | E_a |
| 1 | 6.11×10^{-12} | 28.15 | 4.79×10^{-12} | 25.01 | 6.59×10^{-13} | 17.75 |
| 2 | 4.86×10^{-12} | 19.44 | 3.62×10^{-12} | 16.74 | 1.39×10^{-12} | 13.26 |
| 3 | 5.07×10^{-12} | 20.77 | 3.79×10^{-12} | 18.00 | 1.28×10^{-12} | 14.08 |
| 4 | 3.93×10^{-12} | 18.81 | 2.96×10^{-12} | 15.94 | 1.04×10^{-12} | 12.08 |

همانگونه که مشاهده میشود مقادیر انرژی‌های فعالسازی واکنش‌ها با اعمال اثرات تونلی شدن دستخوش تغییرات شده و کاهش یافته اند. بیشترین کاهش در انرژی فعالسازی مربوط به موضع ۱ با بیشترین اثرات تونلی شدن کوانتومی بوده است. مقادیر بالای انرژی‌های فعالسازی و مقادیر کوچک ثابت سرعت واکنش‌ها تایید میکند که این واکنش تحت کنترل سینتیکی بوده و در دماهای بالا با سرعت‌های مناسب انجام خواهد شد.

۴- نتیجه گیری

در هنگام تابش نور خورشید، غلظت رادیکال هیدروکسیل از سایر زمانها بیشتر بوده و در حداکثر مقدار خواهد بود. آسنافتیلین یکی از اعضای مهم هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای بوده که سهم زیادی در آلودگیهای اتمسفری دارد. در این تحقیق سینتیک و ترمودینامیک واکنشهای ربایش هیدروژن از آسنافتیلین در شرایط روز در فاز گازی به وسیله روش DFT در سطح محاسباتی MN15L/aug-cc-pVTZ بررسی شده است. شکستن پیوند کربن-هیدروژن در فرایند ربایش هیدروژن از آسنافتیلین توسط رادیکال هیدروکسیل از نوع همولیتیک بوده و این واکنشها در هر چهار موضع مورد مطالعه فرایند خود بخودی، گرمازا، و با تغییرات آنتروپی واکنش مثبت است. مقادیر ثوابت سرعت، توابع معادله دو پارامتری آرنیوس و نسبتهای شاخه ای شدن با و بدون در نظر گرفتن اثرات کوانتومی تونلی شدن محاسبه شده و نشان دادند که واکنش ربایش هیدروژن از آسنافتیلین توسط رادیکال هیدروکسیل در فاز گازی تحت کنترل سینتیکی بوده و فقط محصولات ربایش هیدروژن از مواضع ۲ و ۳ و ۴ قابل مشاهده خواهند بود.

۵. مراجع

- [1] Ramesh A, Archibong A, Hood DB, Guo Z, Loganathan BG. *Global environmental distribution and human health effects of polycyclic aromatic hydrocarbons*, Boca Raton-Florida, CRC Press (2011).
- [2] Di-Toro DM, McGrath JA, Hansen DJ. Technical basis for narcotic chemicals and polycyclic aromatic hydrocarbon criteria. I. Water and tissue, *Environ. Toxicol. Chem.* 19 (2000) 1951-1970.
- [3] Armstrong BG, Hutchinson E, Unwin J, Fletcher T. Lung cancer risk after exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: A review and meta-analysis, *Environ. Health. Perspect.* 112 (2004) 970-978.
- [4] Zhou S, Wenger JC. Kinetics and products of the gas-phase reactions of acenaphthene with hydroxyl radicals, nitrate radicals and ozone, *Atmos. Environ.* 72 (2013) 97-104.
- [5] Rashidian N, Zahedi E, Shiroudi A. Kinetic and mechanistic insight into the OH-initiated atmospheric oxidation of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin via OH-addition and hydrogen abstraction pathways: A theoretical investigation, *Sci. Total Environ.* 679 (2019) 106-114.
- [6] Atkinson R, Aschmann SM. Kinetics of the Reactions of Acenaphthene and Acenaphthylene and Structurally-Related Aromatic Compounds with OH and NO₃ Radicals, N₂O₅ and O₃ at 296±2 K, *Int. J. Chem. Kinet.* 20 (1988) 513-539.
- [7] Arey J, Zielinska B, Atkinson R, Aschmann SM. Nitroarene Products from the Gas-Phase Reactions of Volatile Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with the OH Radical and N₂O₅, *Int. J. Chem. Kinet.* 21 (1989) 775-799.
- [8] Atkinson R, Arey J. Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: formation of atmospheric mutagens, *Environ Health Perspect (Suppl 4)* 102 (1994) 117-126.
- [9] Reisen F, Arey J. Reactions of Hydroxyl Radicals and Ozone with Acenaphthene and Acenaphthylene, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 4302-4311.
- [10] Zhou S, Wenger JC. Kinetics and products of the gas-phase reactions of acenaphthylene with hydroxyl radicals, nitrate radicals and ozone, *Atmos. Environ.* 75 (2013) 103-112.
- [11] Mao X, Wang S, Huang Y, Zhou T. A Theoretical Investigation of Gas Phase OH-Initiated Acenaphthylene Degradation Reaction, *Comput. Chem.* 5 (2017) 22-37.

- [12] Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, Gaussian 09, Revision D.01 (2013).
- [13] Canneaux S, Bohr F, Henon E. KiSThelP: A program to predict thermodynamic properties and rate constants from quantum chemistry results, *J. Comput. Chem.* 35 (2014) 82-93.
- [14] Eckart C. The penetration of a potential barrier by electrons, *Phys. Rev.* 35 (1930) 1303-1309.
- [15] Wigner E. Über das überschreiten von potentialschwelen bei chemischen reaktionen, *Z. Phys. Chem. Abt. B* 19 (1932) 203-216.
- [16] Canneaux S, Bohr F, Henon E. KiSThelP: Kinetic and Statistical Thermodynamical Package (2019).

Theoretical study on the kinetics and mechanism of the atmospheric oxidation of acenaphthylene initiated by hydroxyl radical. Hydrogen Abstraction pathway

Maryam Talebi¹, Ehsan Zahedi^{*}, Abolfazl Shiroudi², Behzad Chahkandi¹

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

²Young Researchers and Elite Club, East Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Submitted: 24 November 2019, Revised: 16 April 2020, Accepted: 28 April 2020

Abstract

In this research kinetics and mechanism of the atmospheric hydrogen abstraction of acenaphthylene initiated by hydroxyl radical has been investigated theoretically at the MN15L/aug-cc-pVTZ level of theory. The hydrogen abstraction from the four possible positions are exergonic and exothermic processes. The rate constants (with and without correction by quantum tunneling effects of Wigner and Eckart), activation energies, and activation thermodynamic parameters indicated that hydrogen abstraction of acenaphthylene by hydroxyl radical from 4 pathways are kinetically controlled. The values of branching ratios exhibited that the products of hydrogen abstraction from positions 2, 3, and 4 can be observed.

Keywords: *Acenaphthylene; Density functional theory; Kinetics; Mechanism.*

***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