

بررسی سینتیکی واکنش ۳،۶-دی هیدرو- H_2 -پیران با رادیکال هیدروکسیل

الهام باولی بهمنی، شاپور رمضان⁺*

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

چکیده: در این پژوهش، سینتیک واکنش ۳،۶-دی هیدرو- H_2 -پیران با رادیکال هیدروکسیل بررسی شده است. دو مسیر برای واکنش در نظر گرفته شد. برای هر دو مسیر این واکنش منحنی انرژی پتانسیل در دو سطح $MP2/6-311++G(d,p)$ و $MPWB95/6-31+G(d,p)$ رسم شد. همه ساختارهای مسیر واکنش با روش‌های آغازین و تابع دانسته بهینه و فرکانس آن‌ها محاسبه شد. در مسیر واکنش از برهمکنش چگالی الکترون اتم اکسیژن و الکترون‌های π ترکیب ۳،۶-دی هیدرو- H_2 -پیران و اتم هیدروژن رادیکال هیدروکسیل دو کمپلکس واندروالس VW_1 و VW_2 تشکیل شد که در آن‌ها فاصله اتم هیدروژن رادیکال هیدروکسیل از حلقه متفاوت است. به کمک نظریه *Transition State Theory* ثابت سرعت واکنش در بازه دمایی ۲۰۰ تا ۵۰۰ درجه کلوین محاسبه شد. منحنی آرنیوس برای هر دو مسیر رسم شد که نشان می‌دهد تغییرهای ثابت سرعت نسبت به عکس دما به صورت خطی است. خطی بودن منحنی آرنیوس نشان می‌دهد که انرژی فعال سازی و عامل پیش‌نمایی برای این واکنش مستقل از دماست و این خود نشان دهنده این است که پدیده تونل زدن مهم نیست. معادله ریاضی که در آن ارتباطی بین دما، انرژی فعال سازی و ظریب پیش‌نمایی وجود دارد برای منحنی ثابت سرعت بر اساس دما پیشنهاد شد. این معادله به صورت خطی است و مستقل بودن انرژی فعال‌سازی و عامل پیش‌نمایی از دما در آن مشخص است.

واژه‌های کلیدی: سینتیک؛ ثابت سرعت؛ منحنی انرژی پتانسیل؛ نظریه حالت گذار.

KEYWORDS: Kinetics; Rate constant; Potential energy surface; Transition state theory.

مقدمه

برای گروه مورفولین در پیرازولوپیرامیدین می‌باشد [۳] و به عنوان یک ترکیب عمده در بسیاری از فراورده‌های طبیعی دریایی مهم زیستی می‌باشد، و یکی از واحدهای تشکیل‌دهنده بسیار فراورده‌های طبیعی فعال زیستی می‌باشد [۴]. پایدارترین ساختار ۳،۶-دی هیدرو- H_2 -پیران به حالت نیمه‌صندلی می‌باشد [۱]. به دلیل اهمیتی که پیران‌ها از نظر ویژگی‌های شیمیایی و دارویی دارند،

در این پژوهش واکنش ۳،۶-دی هیدرو- H_2 -پیران با رادیکال هیدروکسیل بررسی شد. ترکیب ۳،۶-دی هیدرو- H_2 -پیران یک ترکیب آلیفاتیک غیراشباع، یکی از مشتق‌های پیران و یکی از ایزومرهای H_2 -پیران می‌باشد [۱]. ترکیب‌های آلیفاتیک غیراشباع نقش مهمی در آلاینده‌های مهم زیستی بازی می‌کنند [۲]. ۳،۶-دی هیدرو- H_2 -پیران یک شبه استرزیستی مناسب

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: ramazani@yu.ac.ir

به دست آمدند، همه‌ی فرکانس‌های واکنش‌دهنده‌ها و فراورده‌ها، حقیقی است ولی یکی از فرکانس‌های حالت‌گذار به دلیل منفی شدن ثابت نیروی پیوند، موهومی است. از تست فرکانس (وجود فرکانس موهومی) برای اطمینان از وجود نقطه زینی استفاده شد. نتیجه‌هایی که از فرکانس به دست آمده برای به دست آوردن ثابت چرخشی و ممان اینرسی و تصحیحات انرژی، آنتالپی و انرژی آزاد به کار رفته است. نمودار انرژی پتانسیل برای هر دو مسیر R1 و R2 با استفاده از روش محاسباتی CCSD(T)/6-311++G(d,p) و با تصحیح انرژی نقطه صفر در سطح MP2/6-311++G(d,p)، بر اساس مکانیسم پیشنهادی برای این واکنش‌ها رسم شد.

ثابت سرعت (محاسبه‌های سینتیکی) برای هر دو مسیر R1 و R2 این واکنش با استفاده از نظریه حالت گذار (TST)^(۵) که یکی از روش‌های دینامیکی مهم برای به دست آوردن سرعت واکنش می‌باشد در بازه‌ی دمایی ۲۰۰ تا ۵۰۰ درجه کلون محاسبه شد. برای انجام این محاسبه‌ها از برنامه Gaussrate9.1 [۱۵] استفاده شد که بین برنامه Polyrate9.1 [۱۶] و Gaussian03 ارتباط برقرار می‌کند.

نتیجه‌ها و بحث

منحنی انرژی پتانسیل

ساختار تمامی گونه‌های موجود در مسیر R1 و R2 این واکنش با روش MP2/6-311++G(d,p) بهینه شده‌اند و در شکل ۲ نشان داده شده است. فرکانس‌های ارتعاشی تصحیح شده با تقریب ۰/۹۵۸ [۱۷] و ممان‌های اینرسی برای گونه‌های گوناگون مسیر R1 و R2 این واکنش با استفاده از روش محاسباتی MP2/6-311++G(d,p) در جدول ۱ گزارش شده است.

اولین قدم برای مطالعه سینتیکی یک واکنش، اطلاع از منحنی انرژی پتانسیل آن واکنش است. این بدین معنی است که برای رفتن از مواد اولیه به فراورده‌ها در مسیر واکنش چه اتفاقی می‌افتد. هر مولکول دارای یک تعداد مختصات است، که شامل طول پیوندها و اندازه زاویه‌های گوناگون است. به هر مولکول با مختصات مشخص یک نقطه یا پیکربندی گفته می‌شود که دارای انرژی مشخصی می‌باشد. با تغییر این داده‌ها در مولکول

سنتر و مطالعه آن‌ها دارای اهمیت فراوانی است [۱]. رادیکال هیدروکسیل واکنش‌پذیری بالا و عمر کوتاه دارد و با این توصیف، بخش مهمی از رادیکال‌های شیمی می‌باشد [۵] همچنین نقش مهمی در از بین بردن برخی گازهای گلخانه‌ای مانند متان و اوزون دارد [۶].

واکنش ترکیب‌های آلیفاتیک غیراشباع با رادیکال هیدروکسیل جز واکنش‌های افزایشی می‌باشد [۸، ۷]، بنابراین واکنش ۳۶-دی هیدرو-۲-پیران با رادیکال هیدروکسیل جز واکنش‌های افزایشی می‌باشد. دنیل گروسجن^(۱) و ادوین ویلیامس^(۲) در سال ۱۹۹۲ میلادی واکنش مرتبه دو، ۳۶-دی هیدرو-۲-پیران با رادیکال هیدروکسیل را در دمای ۲۹۸ درجه کلون در فاز گازی و حلال را به صورت نظری بررسی کردند و عبارت ثابت سرعت را در فاز گازی 1.17×10^{-10} سانتی متر مکعب بر ملکول بر ثانیه^(۳) و در فاز حلال $10^{-9} \times 8.93$ بر مولار بر ثانیه^(۴) ارزیابی نمودند [۲]. همچنین واکنش ۳۶-دی هیدرو-۲-پیران با رادیکال نیترات را در فاز گازی بررسی کردند و ثابت سرعت آن را 7.08×10^{-12} سانتی متر مکعب بر ملکول بر ثانیه ارزیابی نمودند [۲]. برای این واکنش دو مسیر وجود دارد، در مسیر اول (R1) رادیکال هیدروکسیل با کربن شماره یک و در مسیر دوم (R2) رادیکال هیدروکسیل با کربن شماره دو تشکیل پیوند می‌دهد و در هر دو مسیر با افزوده شدن رادیکال هیدروکسیل پیوند دوگانه (پیوند موقعیت ۴) ترکیب ۳۶-دی هیدرو-۲-پیران شکسته می‌شود (شکل ۱).

روش‌های محاسباتی

محاسبه‌های این پژوهش به وسیله گوسین ۲۰۰۳ [۹] انجام شد. منحنی انرژی پتانسیل برای هر دو مسیر واکنش با متد MPWB1K(MPW95/6-31+G(d,p)) و [۱۰] MP2/6-311++G(d,p) [۱۱] به دست آمد، کلیه ساختارهای موجود در مسیر واکنش اعم از واکنش‌دهنده، حالت گذار و فراورده‌ها در سطح‌های MPWB1K و MP2/6-311++G(d,p) بهینه شدند [۱۲]. محاسبه‌های تک نقطه‌ای CCSD(T)/6-311++G(d,p) [۱۳، ۱۴] برای به دست آوردن نتیجه‌های دقیق‌تر انجام شد. فرکانس‌ها و انرژی نقطه صفر مولکول‌های بهینه شده با استفاده از روش‌های محاسباتی MPWB1K و MP2/6-311++G(d,p)

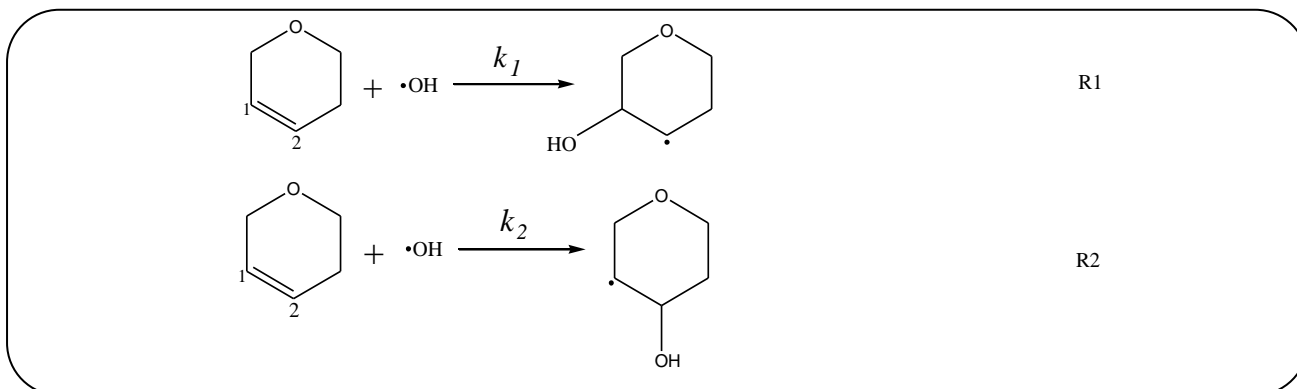
(۴) $M^{-1}s^{-1}$

(۵) Transition State Theory

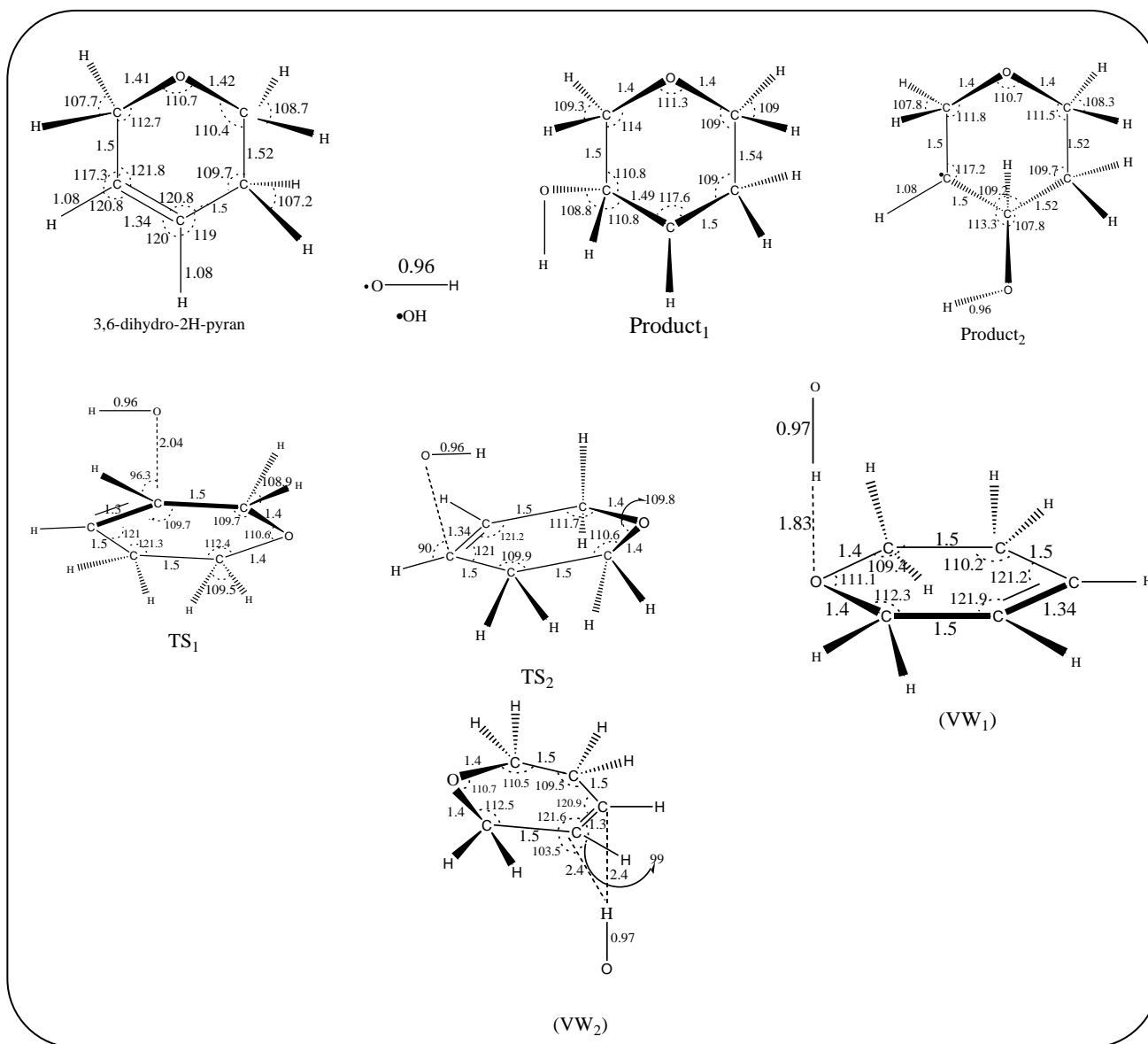
(۱) Daneil Grosjean

(۲) Edwin Williams

(۳) $cm^3molecule^{-1} s^{-1}$



شکل ۱- واکنش ۳، ۶-دی هیدرو-۲-پیران با رادیکال هیدروکسیل در مسیر R1 و R2.



شکل ۲- ساختارهای بهینه شده‌ی مولکول‌ها در سطح MP2/6-311++G(d,p) زاویه‌ها بر حسب درجه و طول پیوندها بر حسب آنگستروم است.

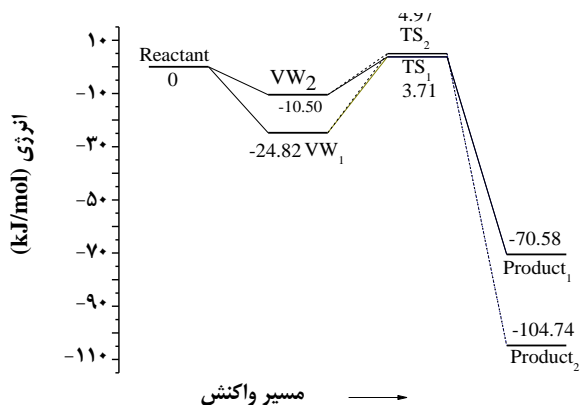
جدول ۱- فرکانس و ممان اینرسی مولکول ها در سطح MP2/6-311++G(d,p) که با تقریب ۰/۹۵۸ تصحیح شده است.

	فرکانس (یک بر سانتی متر)	ممان اینرسی (amu ²)
3,6-dihydro-2H-pyran	۳۰۷۴, ۳۰۵۲, ۳۰۲۰, ۲۹۹۵, ۲۹۸۴, ۲۹۸۳, ۲۹۰۰, ۲۸۷۸, ۱۶۲۷, ۱۴۵۴, ۱۴۴۲, ۱۴۲۳, ۱۳۷۵, ۱۳۶۴, ۱۳۳۶, ۱۳۱۲, ۱۲۷۹, ۱۲۲۳, ۱۱۹۱, ۱۱۶۹, ۱۰۸۸, ۱۰۵۸, ۱۰۲۱, ۱۰۰۲, ۹۵۸, ۹۳۲, ۹۰۱, ۸۸۳, ۸۳۱, ۷۵۰, ۶۲۹, ۵۰۷, ۴۶۳, ۳۸۷, ۳۰۱, ۱۷۷	۱۸۵/۶۲ ۱۰۴/۲۷ ۹۸/۹۸
OH	۳۶۷۸	۰/۸۸
Product ₁	۳۶۹۵, ۳۱۰۲, ۳۰۲۸, ۳۰۲۰, ۲۹۶۰, ۲۹۵۵, ۲۹۴۳, ۲۹۲۶, ۲۹۰۷, ۱۴۶۴, ۱۴۴۲, ۱۴۱۳, ۱۳۷۶, ۱۳۷۲, ۱۳۴۷, ۱۳۳۴, ۱۳۱۹, ۱۳۰۶, ۱۲۶۰, ۱۲۳۰, ۱۲۰۰, ۱۱۷۳, ۱۱۱۹, ۱۰۶۷, ۱۰۵۴, ۱۰۰۷, ۱۰۰۵, ۹۲۳, ۹۱۸, ۸۶۵, ۸۳۶, ۷۹۶, ۷۵۲, ۵۱۷, ۴۹۰, ۴۱۴, ۳۷۵, ۳۲۳, ۳۰۱, ۲۴۴, ۱۳۱, ۱۱۰	۲۳۲/۹۴ ۱۷۸/۵۷ ۱۳۶/۱۳
Product ₂	۳۷۱۱, ۳۰۹۲, ۳۰۲۴, ۳۰۲۰, ۳۰۱۸, ۲۹۶۰, ۲۸۸۵, ۲۸۳۳, ۲۸۲۳, ۱۴۵۱, ۱۴۳۵, ۱۴۳۲, ۱۳۷۶, ۱۳۶۶, ۱۳۴۹, ۱۳۲۰, ۱۳۰۳, ۱۲۸۱, ۱۲۷۳, ۱۲۴۲, ۱۲۱۰, ۱۱۵۶, ۱۱۱۸, ۱۰۸۸, ۱۰۷۸, ۱۰۳۳, ۱۰۱۸, ۹۸۲, ۹۲۷, ۸۸۱, ۸۵۵, ۸۰۰, ۶۴۵, ۵۳۳, ۴۶۵, ۴۰۳, ۳۴۶, ۳۳۶, ۲۷۲, ۲۲۳, ۱۷۲, ۱۰۹	۳۰۱/۶۱ ۲۲۲/۲۲ ۱۰۴/۲۷
TS ₁	۵۸۱۱, ۳۶۶۸, ۳۱۱۱, ۳۰۹۳, ۳۰۴۲, ۳۰۲۵, ۲۹۸۴, ۲۹۳۸, ۲۹۰۷, ۲۸۹۵, ۱۶۴۴, ۱۴۵۴, ۱۴۴۲, ۱۴۲۴, ۱۳۷۹, ۱۳۷۶, ۱۳۴۱, ۱۳۱۶, ۱۲۸۳, ۱۲۲۷, ۱۱۹۴, ۱۱۷۳, ۱۰۹۴, ۱۰۶۲, ۱۰۲۵, ۱۰۲۱, ۱۰۰۷, ۹۵۸, ۹۰۰, ۸۸۴, ۸۴۴, ۷۹۰, ۷۶۳, ۸۹۷, ۵۱۶, ۴۶۶, ۴۰۶, ۳۲۴, ۲۸۷, ۲۴۳, ۱۳۶, ۹۱	۲۵۲/۹۵ ۱۹۸/۹۴ ۱۳۵/۸۶
TS ₂	۵۹۷۱, ۳۶۵۷, ۳۱۱۴, ۳۰۹۶, ۳۰۳۰, ۳۰۱۵, ۲۹۹۹, ۲۹۵۵, ۲۹۰۸, ۲۸۸۴, ۱۶۴۰, ۱۴۵۶, ۱۴۴۱, ۱۴۲۷, ۱۳۸۰, ۱۳۷۱, ۱۳۳۹, ۱۳۱۳, ۱۲۸۱, ۱۲۲۱, ۱۱۹۴, ۱۱۷۴, ۱۰۹۳, ۱۰۶۰, ۱۰۵۰, ۱۰۲۷, ۱۰۱۲, ۹۴۸, ۹۱۳, ۸۸۳, ۷۸۴, ۷۶۵, ۷۱۰, ۵۱۳, ۴۷۲, ۳۸۶, ۳۴۳, ۳۱۷, ۲۴۲, ۱۳۹, ۷۷	۲۴۳/۸۲ ۱۹۷/۲۳ ۱۳۹/۸۸
VW ₁	۳۴۷۷, ۳۰۷۹, ۳۰۵۷, ۳۰۲۸, ۲۹۹۹, ۲۹۸۷, ۲۹۴۱, ۲۹۲۲, ۲۹۰۰, ۱۶۲۹, ۱۴۵۵, ۱۴۴۵, ۱۴۲۵, ۱۳۷۲, ۱۳۶۶, ۱۳۳۹, ۱۳۱۴, ۱۲۸۴, ۱۲۲۵, ۱۱۹۴, ۱۱۶۵, ۱۰۸۳, ۱۰۵۷, ۱۰۲۲, ۱۰۰۳, ۹۵۵, ۹۳۴, ۹۰۳, ۸۸۲, ۸۲۷, ۷۴۸, ۶۶۶, ۶۳۰, ۵۰۷, ۴۶۷, ۴۲۶, ۳۸۹, ۳۰۸, ۱۸۵, ۱۵۵, ۴۱, ۱۷	۳۰۷/۱۷ ۲۷۶/۱۴ ۱۵۶/۱۵
VW ₂	۲۵۹۴, ۳۰۶۷, ۳۰۴۷, ۳۰۱۲, ۲۹۸۶, ۲۹۷۴, ۲۹۳۱, ۲۸۹۱, ۲۸۶۲, ۱۶۴۱, ۱۴۷۶, ۱۴۵۷, ۱۴۳۹, ۱۳۹۲, ۱۳۸۸, ۱۳۵۰, ۱۳۳۲, ۱۲۹۰, ۱۲۳۶, ۱۲۰۸, ۱۱۸۳, ۱۰۹۷, ۱۰۸۰, ۱۰۲۷, ۱۰۱۷, ۱۰۰۵, ۹۶۸, ۹۰۰, ۸۸۴, ۸۳۳, ۷۸۱, ۶۸۷, ۵۳۱, ۴۷۷, ۴۲۹, ۳۷۴, ۳۳۶, ۲۵۷, ۲۰۹, ۱۲۳, ۸۶, ۴۸	۲۹۹/۳۵ ۲۷۹/۳۱ ۱۶۵/۷۹

انجام شده است که فاصله هر دو نقطه ۰/۰۷۵ آنگستروم می‌باشد. دیگرام انرژی پتانسیل مسیرهای R1 و R2 واکنش ۳-دی هیدرو-۲-پیران با رادیکال هیدروکسیل، با استفاده از محاسبه‌های تک نقطه‌ای انرژی مولکول‌ها در سطح CCSD(T)/6-311++G(d,p) و با تصحیحات انرژی نقطه صفر در سطح MP2/6-311++G(d,p) رسم شده است، که در شکل ۴ نشان داده شده است.

در مسیر واکنش از برهمکنش چگالی الکترون اتم اکسیژن و الکترونهای π ترکیب ۳-دی هیدرو-۲-پیران (π) Backbonding و اتم هیدروژن رادیکال هیدروکسیل دو کمپلکس و اندروالس (VW_1 و VW_2) تشکیل می‌شود که کمپلکس اول از دوم پایدارتر است. در کمپلکس و اندروالس شماره یک (VW_1) فاصله اتم هیدروژن رادیکال هیدروکسیل از اتم اکسیژن ترکیب ۳-دی هیدرو-۲-پیران در سطح MP2/6-311++G(d,p) ۰/۰۷۵ آنگستروم می‌باشد.

قدرت پیوندی تغییر می‌کند و این باعث می‌شود که انرژی مولکول نیز تغییر کند. اگر تغییر در مختصات در راستای تولید فراورده‌ی مورد نظر باشد، این تغییر می‌تواند همان منحنی انرژی پتانسیل باشد. قدم بعدی این است که نقطه‌های گوناگون روی منحنی آنالیز شود یعنی این که ساختار هر نقطه که همان اندازه زاویه‌ها و طول پیوندها است مشخص شود. برای به دست آوردن منحنی انرژی پتانسیل روش‌های گوناگونی از جمله کوانتومی، شبه تجربی و ... وجود دارد. در این پژوهش از محاسبه‌های آغازین به کمک روش‌های گوناگون کوانتومی برای رسم منحنی انرژی پتانسیل استفاده شده است. منحنی‌های انرژی پتانسیل مسیر R1 و R2 این واکنش نسبت به کاهش طول پیوند بین کربن‌های موقعیت ۴ ترکیب ۳-دی هیدرو-۲-پیران با اتم اکسیژن ترکیب رادیکال هیدروکسیل در سطح MP2/6-311++G(d,p) در شکل ۳ نشان داده شده است که این کاهش طول پیوند در بیست و یک نقطه بهینه شده



شکل ۴- انرژی انرژي پتانسیل برای مسیر R1 (خط پر) ، R2 (نقطه چین) ، انرژی مولکولها در سطح CCSD(T)/6-311++(d,p) محاسبه شده است.

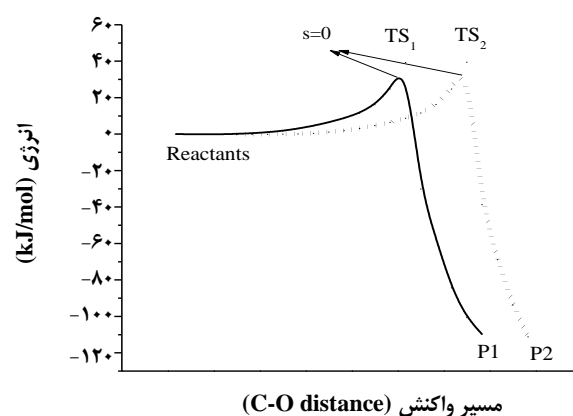
در فرآورده‌ی شماره دو به ۱/۴۲ آنگستروم کاهش می‌یابد. فرکانس موهومی این نقطه نیز برابر با $59Vi (cm^{-1})$ معادل یک حرکت کششی بین اکسیژن و کربن است که در جهت انجام واکنش است (شکل ۲). انرژی TS_2 به مقدار ۴/۹۷ و 109.73 کیلوژول برمول به ترتیب بیش‌تر از مواد اولیه و فرآورده‌ی دوم است که در واقع همان انرژی فعال سازی مسیر دوم است. یکی از روش‌هایی که تأیید می‌کند آیا یک منحنی انرژی پتانسیل مسیر درستی است یا نه استفاده از تحلیل فرکانس موهومی است. در این روش اگر فرکانس در جهت انجام واکنش بود پس مسیر واکنش مسیر درست و کمپلکس فعال مولکول مناسبی برای قله مسیر است. در این واکنش فرکانس موهومی هر دو قله یک حرکت نزدیک شدن و دور شدن کربن و اکسیژن نسبت به هم هست (حرکت کششی) که این حرکت‌ها در جهت انجام واکنش است. حرکت‌های مربوط به فرکانس‌های موهومی و جهت حرکت این فرکانس‌ها برای کمپلکس‌های فعال در مسیر R1 و R2 در شکل ۵ آورده شده است.

یکی از پارامترهای مهم در سینتیک و بحث منحنی انرژی پتانسیل، انرژی آدیاباتیک پتانسیل حالت پایه (V_a^G) است که طبق معادله (۱) برابر است با:

$$V_a^G = V_{MEP} + \epsilon_{int}^G \quad (1)$$

که ϵ_{int}^G انرژی درونی (چرخشی و ارتعاشی) می‌باشد که

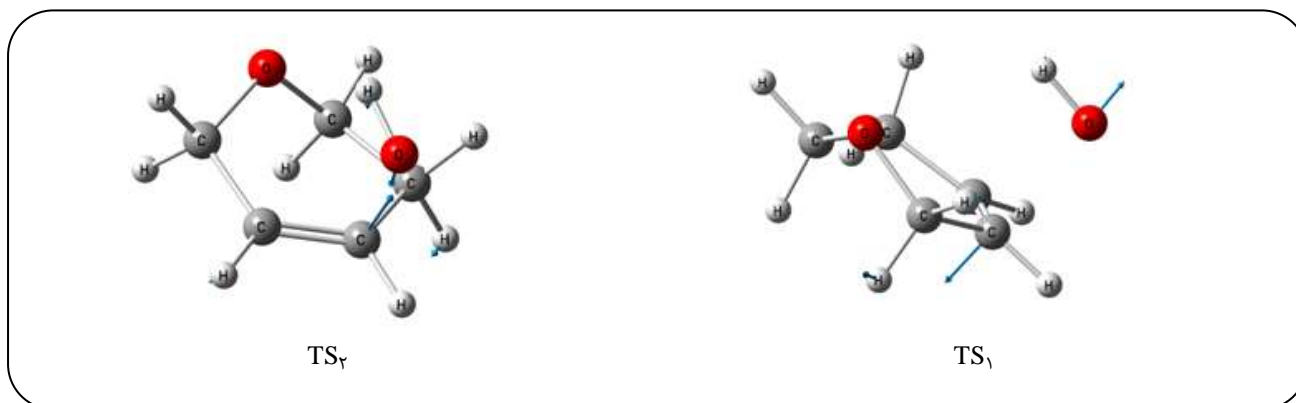
(۱) vibrationally adiabatic potential



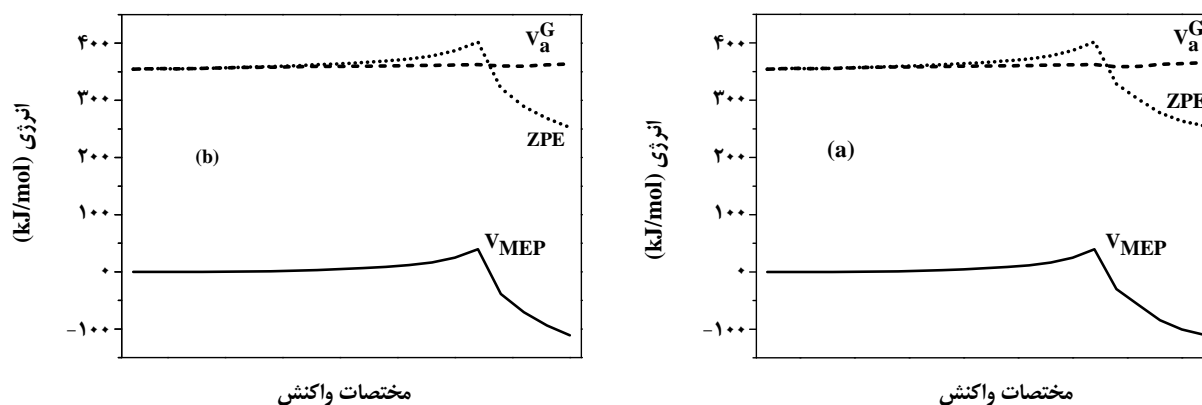
شکل ۳- منحنی انرژی پتانسیل برای واکنش‌های R1 (خط پر)، R2 (نقطه چین)، که در سطح MP2/6-311++G(d,p) محاسبه شده است.

۱/۸۳ آنگستروم می‌باشد. در کمپلکس واندروالس شماره دو (VW_2) فاصله اتم هیدروژن رادیکال هیدروکسیل از اتم کربن پیوند دوگانه ۲/۴۰ آنگستروم می‌باشد. فاصله هیدروژن رادیکال هیدروکسیل از حلقه و نوع برهمکنش متفاوت در این دو کمپلکس توجه کننده پایداری در VW_1 نسبت به VW_2 است. و در مسیر R1 پس از تشکیل کمپلکس واندروالس، رادیکال هیدروکسیل با یک چرخش از سمت اکسیژن به کربن حلقه نزدیک می‌شود. با کم شدن این فاصله پیوند دوگانه کربن کربن ضعیف می‌شود تا در نقطه فرآورده یگانه می‌شود. وقتی این طول پیوند برابر $1/45$ آنگستروم شود فرآورده اول تولید می‌شود که بین اتم اکسیژن و اتم کربن پیوند یگانه وجود دارد. در مسیر به وجود آمدن این فرآورده TS_1 وجود دارد که در آن فاصله اکسیژن و کربن برابر $2/04$ آنگستروم است. انرژی این نقطه نسبت به مواد اولیه و فرآورده به ترتیب برابر با $3/71$ و $74/29$ کیلو ژول بر مول است. این انرژی‌ها همان انرژی فعال سازی مسیر اول (رفت و برگشت) است. فرکانس موهومی این نقطه همچنین $581i (cm^{-1})$ است و همان‌گونه که در شکل ۵ نشان داده شده است معادل یک حرکت کششی بین اکسیژن و کربن است که در جهت انجام واکنش است. در مسیر دوم اکسیژن به جای کربن شماره یک به کربن شماره دو حمله می‌کند و فرآورده‌ی شماره دو را تولید می‌کند. TS_2 نقطه مواد اولیه و فرآورده‌ی شماره دو را به هم وصل می‌کند. در TS_2 طول پیوند اکسیژن کربن $2/02$ آنگستروم می‌باشد که

(۲) Internal energy



شکل ۵ - حرکت‌های مربوط به فرکانس‌های موهومی و جهت حرکت این فرکانس‌ها برای کمپلکس‌های فعال در مسیر R1 و R2 این واکنش.



شکل ۶ - منحنی تغییرهای انرژی پتانسیل (MEP)، انرژی پتانسیل آدیاباتیک حالت پایه (V_a^G) و انرژی نقطه‌ی صفر (ZPE) برای مسیر (a) R1 و (b) R2.

نشان می‌دهد که هر دو مسیر گرمازا هستند. همچنین از نظر پایداری ترمودینامیکی، فراورده‌ی دوم از فراورده‌ی اول به اندازه 10.02 کیلوژول بر مول پایدارتر است. سد انرژی و ΔG^\ddagger نشان می‌دهد که در مسیر اول گونه‌ها به انرژی فعال‌سازی کم‌تری جهت عبور از سد انرژی نیاز دارند در نتیجه مسیر اول از نظر سینتیکی برتری دارد. انرژی نسبی تمامی گونه‌های گوناگون مسیر R1 و R2 این واکنش نسبت به واکنش‌دهنده‌ها (Reactants) در سطح‌های گوناگون و انرژی نقطه‌ی صفر در سطح MP2/6-311++G(d,p) محاسبه شده است، و در جدول ۲ گزارش شده است، همچنین پارامترهای ترمودینامیکی مسیر اول و دوم در دمای 298.15 درجه کلوین در جدول ۳ گزارش شده است.

در حالت پایه به‌طور تقریبی معادل انرژی نقطه صفر (ZPE)^(۱) می‌باشد [۱۸]. منحنی انرژی پتانسیل (V_{MEP})^(۲) با روش MP2/6-311++G(d,p) و منحنی تغییرهای انرژی نقطه صفر مسیر اعم از واکنش‌دهنده، حالت گذار، فراورده و نقطه‌های بین آن‌ها با روش (MPWB1K) و منحنی تغییرهای انرژی آدیاباتیک پتانسیل حالت پایه برای مسیر R1 و R2 در شکل ۶ نشان داده شده است. در مطالعه یک واکنش بررسی پایداری ترمودینامیکی و سینتیکی مورد توجه است. انرژی همه نقاط (گونه‌ها) با تصحیح انرژی نقطه صفر با روش‌های گوناگون محاسبه شده است (جدول ۲). این محاسبه‌ها نشان می‌دهد که سطح انرژی هر دو فراورده از مواد اولیه کم‌تر است و این موضوع و محاسبه‌های تغییرهای آنتالپی

(۱) Zero-point energies

(۲) Potential minimum energy path

جدول ۲- انرژی نسبی و انرژی نقطه‌ی صفر نسبی گونه‌های مختلف مسیرهای R1 و R2 در مقیاس کیلوژول بر مول. نماد a و b نشان می‌دهد که محاسبه‌ها به ترتیب با مجموعه‌ی پایه 6-311++G(d,p) و 6-31+G(d,p) انجام شد. ZPE در سطح MP2/6-311++G(d,p) محاسبه شده است.

	MPWB1K ^b	MP2 ^a	CCSD ^a	CCSD(T) ^a	ZPE
3,6-dihydro-2H-pyran + ·OH	۰٫۰	۰٫۰	۰٫۰	۰٫۰	۳۴۷٫۱۶
فرآورده ۱	-۹۸٫۲۳	-۱۰۸٫۲۴	-۹۲٫۵۱	-۷۰٫۵	۳۶۲٫۲۴
فرآورده ۲	-۸۷٫۴۱	-۱۱۸٫۳۸	-۱۰۲٫۶۹	-۱۰۴٫۷۴	۳۶۱٫۱۷
TS ₁	۱۸٫۰۴	۲۷٫۸۵	۹٫۴۰	۳٫۷۱	۳۵۸٫۵۶
TS ₂	۲۱٫۱۷	۳۱٫۹۰	۱۴٫۳۵	۴٫۹۷	۳۵۸٫۷۶
VW ₁	-----	-۲۵٫۱۵	-۲۳٫۲۹	-۲۴٫۸۲	۳۵۴٫۷۰
VW ₂	-----	-۱۰٫۷۳	-۸٫۴۷	-۱۰٫۱۵	۳۵۲٫۳۱

جدول ۳- پارامترهای ترمودینامیکی مسیرهای R1، R2 واکنش به روش محاسباتی در سطح MP2/6-311++G(d,p) در مقیاس کیلوژول بر مول.

	R ₁	R ₂
تغییرهای آنتالپی ΔH (kJ/mol)	-۱۱۲٫۰۷	-۱۲۲٫۰۹
ΔH [‡] (kJ/mol) ^(۱)	۲۳٫۸۸	۲۷٫۵۸
تغییرهای انرژی آزاد گیبس ΔG (kJ/mol)	-۷۱٫۸۳	-۸۲٫۱۰
ΔG [‡] (kJ/mol) ^(۲)	۶۴٫۲۷	۶۷٫۸۲
تغییرهای آنتالپی ΔS (kJ/mol)	-۰٫۱۳۴	-۰٫۱۳۴
ΔS [‡] (kJ/mol) ^(۳)	-۰٫۱۳۵	-۰٫۱۳۵

۱) Enthalpy of activation, ۲) The free energy of activation, ۳) Entropy of activation

محاسبه‌های ثابت سرعت

q_A و q_B توابع تقسیم مربوط به دو گونه واکنشگر است. q_‡ نوع خاصی از تابع تقسیم برای کمپلکس فعال است، در این تابع تقسیم عامل مربوط به حرکت‌های واقعی روی نقطه گذار حذف شده است. k_B در این معادله مربوط به ثابت بولتزمن است و h ثابت پلانک می‌باشد. انرژی E₀ تغییر انرژی مولی در صفر مطلق است. محاسبه ثابت سرعت برای یک واکنش به اطلاع از چگونگی ارزیابی توابع تقسیم به وجود آمده در به دست آوردن نظریه حالت گذار احتیاج دارد. مولکول‌های حقیقی می‌توانند انرژی‌های انتقالی، چرخشی، ارتعاشی و الکترونی داشته باشند. بنابراین، تابع تقسیم کلی همراه با حرکت درونی برای هر مولکول طبق معادله (۳) توسط حاصلضرب توابع تقسیم انتقالی، ارتعاشی، چرخشی و الکترونی بیان می‌شود:

$$q = q_e q_v q_r q_t \quad (۳)$$

در سینتیک پس از به دست آوردن منحنی انرژی پتانسیل، تحلیل نقطه‌ها روی منحنی، به دست آوردن ساختار نقاط، محاسبه انرژی، فرکانس و دیگر داده‌ها، محاسبه ثابت سرعت مورد نظر است. برای تعیین سرعت یک واکنش و به دست آوردن معادله‌های ثابت سرعت روش‌های گوناگونی وجود دارد. یکی از این روش‌ها نظریه حالت گذار است، که به اختصار در این مقاله به آن اشاره شده است.

نظریه حالت گذار برای بررسی واکنش‌های دومولکولی به کار می‌رود، معادله به دست آمده طبق نظریه حالت گذار عمومی برای یک واکنش دو مولکولی به صورت معادله (۲) است [۱۹ و ۲۰]:

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{q_{‡}}{q_A q_B} e^{-E_0/k_B T} \quad (۲)$$

با توجه به مهم بودن انرژی نقطه صفر (ZPE) برای تصحیح انرژی همه ساختارها، به کمک فرکانس ها انرژی نقطه صفر به دست می آید

$$E_{ZPE} = \frac{1}{2} \sum_i^{3N-6} \hbar \nu(i) \quad (9)$$

همان گونه که در معادله های ۲-۹ مشخص شده است، به کمک داده های مولکولی مثل جرم، فرکانس، ممان اینرسی برای مواد اولیه و کمپلکس فعال و انرژی اکتیواسیون مسیر رفت می توان ثابت سرعت واکنش در یک دمای خاص را مشخص کرد. اگر این محاسبه ها در دماهای گوناگون انجام شود می توان منحنی آرنیوس را برای این واکنش رسم کرد. معادله ی آرنیوس که رابطه ی تغییر ثابت سرعت بر حسب دما است به صورت زیر نوشته می شود.

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (8)$$

که A فاکتور پیش نمایی و E_a انرژی فعال سازی می باشد و بسته به نوع واکنش می تواند وابسته یا مستقل از دما باشند. همان گونه که در شکل ۷ رسم شده است سرعت مسیره های R1 و R2 در بازه ی دمایی ۲۰۰ تا ۵۰۰ درجه کلوین محاسبه شده است. منحنی آرنیوس این واکنش در هر دو مسیر به صورت خطی است. خطی بودن یک منحنی در تمام نقاط نشان می دهد که شیب منحنی و عرض از مبدا در همه نقاط یکسان است. برای یک واکنش این بدین معنی است که (الف) انرژی فعال سازی مستقل از دما است (ب) فاکتور پیش نمایی نیز مستقل از دما است. وابستگی نداشتن این دو پارامتر به دما در شرایطی اتفاق می افتد که عامل های کوانتومی مانند (۱) پدیده تونل زدن در این واکنش هیدروژن باشد یعنی جرم ذره خیلی کم باشد و (۲) دما پایین باشد. در نتیجه برای این واکنش که رادیکال هیدروکسیل و کربن با هم پیوند تشکیل می دهند اثر تونل زدن مهم نیست و منحنی آرنیوس به صورت خطی است.

در مطالعه های سینتیکی کار تکمیلی یک پژوهش این هست که یک رابطه ریاضی بین پارامترهای سینتیکی پیدا شود، یا به عبارت دیگر معادله ثابت سرعت پیدا شود. در این پژوهش نیز این آنالیز داده ها صورت گرفته است و معادله های زیر به ترتیب برای مسیره های R1 و R2 این واکنش گزارش شده است.

$$k_1 = 1.29 \times 10^9 \exp \left[\frac{-56}{RT} \right] \quad (9)$$

q_e ، q_v ، q_t و q_e به ترتیب مربوط به توابع تقسیم انتقالی، چرخشی، ارتعاشی و الکترونی هستند که هر کدام مرتبط با نوع خاصی انرژی می باشند.

برای محاسبه ی تابع تقسیم الکترونی یک اتم یا مولکول نیازمند به دانستن سطوح انرژی الکترونی هستیم. تابع تقسیم الکترونی به صورت معادله (۴) محاسبه می شود:

$$q_e = \sum_i g_{e_i} e^{-\epsilon_i/KT} \quad (4)$$

g_i همترازی است، همترازی به معنی تعداد حالت های^(۱) انرژی مرتبط با سطح^(۲) ϵ_i است. در دماهای معمولی سطوح برانگیخته الکترونی یک اتم یا مولکول به جز در موارد خاص آنچنان از نظر انرژی در سطح بالایی هستند که سهم مهمی در تابع تقسیم ندارند. اگر پایین ترین سطح همترازی نداشته باشد مقدار آماری g_e برابر یک است. بنابراین اگر پایین ترین سطح، سطح صفر باشد و همه سطح های دیگر به اندازه ی کافی بالا باشند، تابع تقسیم الکترونی برابر یک خواهد بود. به همین ترتیب برای یک ذره به جرم m تابع تقسیم انتقالی طبق معادله (۵) برابر است با:

$$q_t = \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3} \quad (5)$$

همچنین تابع تقسیم چرخشی برای مولکول دواتمی و چند اتمی غیرخطی به ترتیب طبق معادله (۶ و ۷) برابر است با:

$$q_r = \frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma h^2} \quad (\text{مولکول خطی}) \quad (6)$$

$$q_r = \frac{8\pi^2 (8\pi^3 I_A I_B I_C)^{1/2} (k_B T)^{3/2}}{\sigma h^3} \quad (\text{مولکول غیر خطی})$$

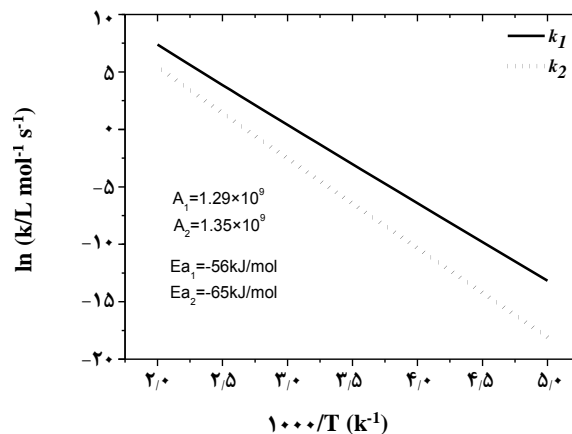
که در آن m مربوط به جرم مولکول، k_B ثابت بولتزمن، h ثابت پلانک، I ممان اینرسی برای مولکول دو اتمی، $I_A I_B I_C$ ممان های نسبی مولکول چند اتمی غیرخطی و σ عدد تقارن می باشد. تابع تقسیم ارتعاشی برای هر درجه آزادی برابر است با

$$q_{vib} = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/k_B T}} \quad (8)$$

که در آن ν فرکانس ارتعاشی می باشد، تعداد این فرکانس ها برای مولکول های خطی و غیر خطی به ترتیب برابر با $3n - 5$ و $3n - 6$ می باشد.

نتیجه گیری

در این کار پژوهشی، دو مسیر R1 و R2 برای واکنش ۳۶-دی هیدرو-۲-پیران با رادیکال هیدروکسیل بررسی شده است. مولکول‌ها در دو سطح MPWB1K و MP2/6-311++G(d,p) بهینه‌سازی شدند. انرژی مولکول‌ها با استفاده از روش‌های گوناگون محاسبه شد و نیز محاسبه‌های تک نقطه‌ای انرژی مولکول‌ها با استفاده از متد CCSD(T)/6-311++G(d,p) انجام شد. سطح انرژی TS₁ در مسیر R1، ۳/۷۱ کیلوژول بر مول می‌باشد، که کمتر از سطح انرژی TS₂ مسیر R2 می‌باشد این نتیجه‌ها نشان می‌دهد که مسیر R1 انرژی فعال‌سازی کمتری برای انجام واکنش ۳۶-دی هیدرو-۲-پیران با رادیکال هیدروکسیل نیاز دارد، بنابراین مسیر R1 به دلیل انرژی فعال‌سازی کمتر نسبت به مسیر R2 دلخواه‌تر می‌باشد. ثابت سرعت این واکنش برای هر دو مسیر طبق محاسبه‌های نظریه حالت گذار و در سطح MP2/6-311++G(d,p) انجام شده است، و اثرهای Variational در این واکنش نادیده گرفته شده است و این محاسبه‌ها با استفاده از برنامه GAUSSRATE9.1 به دست آمده است. منحنی آرنیوس برای هر دو مسیر واکنش رسم شده و به صورت کاملاً خطی می‌باشد. معادله آرنیوس برای هر دو مسیر در بازه‌ی دمایی ۲۰۰ تا ۵۰۰ درجه کلوین، $k_1 = 1.29 \times 10^9 \exp(-56 \text{ kJ/mol RT})$ L/mol.s و $k_2 = 1.35 \times 10^9 \exp(-65 \text{ kJ/mol RT})$ L/mol.s است. هر دو مسیر این واکنش جز واکنش‌های افزایشی می‌باشد و با افزایش گروه هیدروکسیل پیوند دوگانه موقعیت ۴ ترکیب ۳۶-دی هیدرو-۲-پیران شکسته می‌شود و به پیوند یگانه تبدیل می‌شود، افزایش گروه هیدروکسیل برای تونل‌زنی بیش از حد سنگین می‌باشد بنابراین اثر کوآتومی تونل‌زنی برای این واکنش نادیده گرفته شده است.



شکل ۷- منحنی آرنیوس برای مسیر R1 و R2 در محدوده دمایی ۲۰۰ تا ۵۰۰ درجه کلوین.

$$k_2 = 1.35 \times 10^9 \exp\left[\frac{-65}{RT}\right] \quad (10)$$

همان‌گونه که در این معادله‌ها دیده می‌شود، انرژی فعال‌سازی برای مسیر اول و دوم به ترتیب ۵۶ و ۶۵ کیلو ژول بر مول است و مستقل از دما است. فاکتور پیش‌نمایی نیز برای دو مسیر به ترتیب 1.29×10^9 و 1.35×10^9 است. معادله‌های (۹) و (۱۰) نشان می‌دهد که دو عامل انرژی فعال‌سازی و فاکتور پیش‌نمایی تعیین‌کننده اختلاف سرعت مسیر اول و دوم است. در دماهای پایین قسمت پیش‌نمایی مهم انرژی فعال‌سازی کمتر مسیر اول باعث بزرگ‌تر بودن سرعت این واکنش نسبت به مسیر دوم می‌شود. اما اگر دما خیلی بالا باشد (خیلی بالاتر از ۵۰۰ کلوین) در آن صورت قسمت پیش‌نمایی تعیین‌کننده سرعت می‌شود. در شکل ۶ و معادله‌های ثابت سرعت نشان داده شده است که سرعت واکنش در بازه‌ی دمایی ۲۰۰ تا ۵۰۰ درجه کلوین برای مسیر اول بیشتر از مسیر دوم است. از سوی دیگر شیب مسیر دوم از مسیر اول بیشتر است که این نشان می‌دهد افت سرعت در دماهای پایین برای مسیر دوم خیلی بیشتر از مسیر اول است. همچنین با برون‌یابی معادله‌های ثابت سرعت در دماهای بالا، می‌توان دمایی را پیدا کرد که بالاتر از آن سرعت مسیر دوم از اول بیشتر می‌شود. ۲۳۷۶۷ درجه کلوین با این حال که دمای غیر معمول برای این واکنش است اما دمایی است که در آن سرعت دو مسیر با هم برابر می‌شود.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۰/۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۳/۲۲

مراجع

- [1] Hepworth J.D., Gabbutt C.D., Heron B.M., "In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry: Pyrans and Fused Pyrans:(i) Structure*," Katritzky, A. R.; Rees, C. W. (Eds.); Pergamon Press: Oxford, Vol. 3, pp 573–645 (1984).
- [2] Grosjean D., Williams E.L., *Environmental Persistence of Organic Compounds Estimated from Structure-Reactivity and Linear Free-Energy Relationships. Unsaturated Aliphatics, Atoms. Environ.*, **26**: 1395-1405 (1992).
- [3] Hyo Won Lee, Sue Hye Yoon, Ihl-Young Choi Lee, Bong Yong Chung, *Synthesis of 3,6-Dihydro-2H-pyran Subunits of Laulimalide Using Olefinic Ring Closing Metathesis. Part II, Bull., Korean Chem. Soc.*, **22**: 1179-1180 (2001).
- [4] Uenishi J.I., Ohmi M., *Natural Products Synthesis, Angew. Chem. Int.*, **44**: 2756–2760 (2005).
- [5] Hayyan M., Hashim M.A., AlNashef I.M., *Superoxide Ion: Generation and Chemical Implications, Chem. Rev.*, **116**: 3029–3085 (2016).
- [6] Lelieveld J., Dentener F.J., Peters W., Krol M.C., *On the Role of Hydroxyl Radicals in the Self-Cleansing Capacity of the Troposphere, Atmos. Chem. Phys.*, **4**: 2337-2344 (2004).
- [7] Parmar S.S., Grosjean D., *Environmental Applications of Structure-Reactivity Relationships, Am. Chem. Soc. Div. Envir. Chem. Preprints*, **28**: 136-138 (1998).
- [8] Grosjean D., Seinfeld J.H., *Parameterization of the Formation Potential of Secondary Organic Aerosols, Atoms. Environ.*, **23**: 1733-1747 (1988).
- [9] Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Kudin K.N., Vreven T., Burant J.C., Millam J.M., Iyengarand S.S., Tomasi J., Gaussian03 Revision B.01 (Gaussian Inc. Pittsburgh, PA, 2003).
- [10] Mller C.H., Plesset M.S., *Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems, Phys. Rev.*, **46**: 618-622 (1934).
- [11] Zhaoand Y., Truhlar D.G., *Hybrid Meta Density Functional Theory Methods for Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, and Noncovalent Interactions: the MPW1B95 and MPWB1K Models and Comparative Assessments for Hydrogen Bonding and van der Waals Interactions, J. Phys. Chem. A.*, **108**: 6908-6918 (2004).
- [۱۲] بلبلی امیری، محدثه؛ ارشدی، ستار؛ عزیزی، زهرا، بررسی برهم کنش گاز خردل بر روی نانولوله‌های آلومینیوم-نیتريد زيگزاگ (۰،۴)، (۵،۰) و (۶،۰)، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۴) ۳۳: ۳۱ تا ۴۱ (۱۳۹۳)
- [13] Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K., Rassolov V., Pople J.A., *Gaussian-3 Theory Using Reduced Moller-Plesset Order, J. Chem. Phys.*, **110**: 4703-4709 (1999).
- [14] Pople J.A., Head-Gordon M., Raghavachari K., *Quadratic Configuration Interaction. A general Technique for Determining Electron Correlation Energies, J. Chem. Phys.*, **87**: 5968-5975 (1987).

- [15] Corchado J.C., Chuang Y.-Y., Coitino E.L., Truhlar D.G., GAUSSRATE Version 9.1/P9.1-GO3/G98/G94. Department of Chemistry and Supercomputer Insitute, University of Minnesota, Minneapolis, MN (2003).
- [16] Corchado J.C., Chuang Y.-Y., Fast P.L., Villa J., Hu W-P., Liu Y-P., Lynch G.C., Nguyen K.A.F., Jackels C.F., Melissas V.S., Lynch B.J., Rossi I., Coitino E.L., Fernandez-Ramos A., Pu J., Albu T.V., Steckler R., Garrett B.C., Isaacson A.D., Truhlar D.G., POLYRATE version 9.1. Department of Chemistry and Supercomputer Insitute, University of Minnesota , Minneapolis, MN (2003).
- [17] Merrick J.P., Bahri. M., Fernandez-Ramos A., An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors, *J. Phys. Chem. A.*, **111**: 11683-11700 (2007).
- [18] Ramazani Sh., Direct-dynamics VTST Study of Hydrogen or Deuterium Abstraction and C-C Bond Formation or Dissociation in the Reactions of $CH_3 + CH_4$, $CH_3 + CD_4$, $CH_3D + CD_3$, $CH_3CH_3 + H$, and $CH_3CD_3 + D$, *J. Chem. Phys.*, **138**: 194305(2013).
- [19] M. G. Evans, M. Poulani, Some Applications of the Transition State Method to the Calculation of Reaction Velocities, Especially in Solution, *Trans. Farady Soc.*, **31**: 875-894 (1935).
- [20] Eyring H., The Activated Complex in Chemical Reactions, *J. Chem. Phys.*, **3**: 107 (1935). A More Comprehensive Treatment can be Found in Wynne-Jones W.F.K., Eyring H., *J. Chem. Phys.*, **3**: 492 (1935). This Article is Reproduced in Full in Back M.H., Laidler K.J. (Eds.), Selected Reading in Chemical Kinetics, Pergamon. Oxford, (1967).