



دانشگاه سوادکوه

دانشکده علوم - گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی فیزیک (MSc)

بررسی ترمودینامیک، سینتیک و مکانیسم واکنش گونه های HO_x و اوزون با ترکیبات آلی فرار جو

نگارش: سلاله فریبا

استاد راهنما: دکتر مرتضی واحدپور

استاد مشاور: دکتر فریبا نظری

زمستان ۱۳۹۰





دانشگاه سبزگان

شماره: ۵۳۳۶

تاریخ: ۲۳ - ۱۲ - ۹۰

صورتجلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

با تأییدات خداوند متعال و با استعانت از حضرت ولی عصر (عج) جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

خانم: سلاله فرنیا رشته: شیمی گرایش: شیمی فیزیک

تحت عنوان: بررسی ترمودینامیک، سینتیک و مکانیسم واکنش گونه های HOx و اوزون با ترکیبات آلی فرار جو

در تاریخ ۹۰/۱۲/۱۵ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه زنجان برگزار گردید و نظر هیأت داوران بشرح زیر می باشد:
قبول (با درجه: عالی) امتیاز: ۱۸/۰۵ (.....) دفاع مجدد مردود

- ۱- عالی (۲۰-۱۹)
- ۲- بسیار خوب (۱۸-۱۷/۹۹)
- ۳- خوب (۱۶-۱۷/۹۹)
- ۴- قابل قبول (۱۴-۱۵/۹۹)

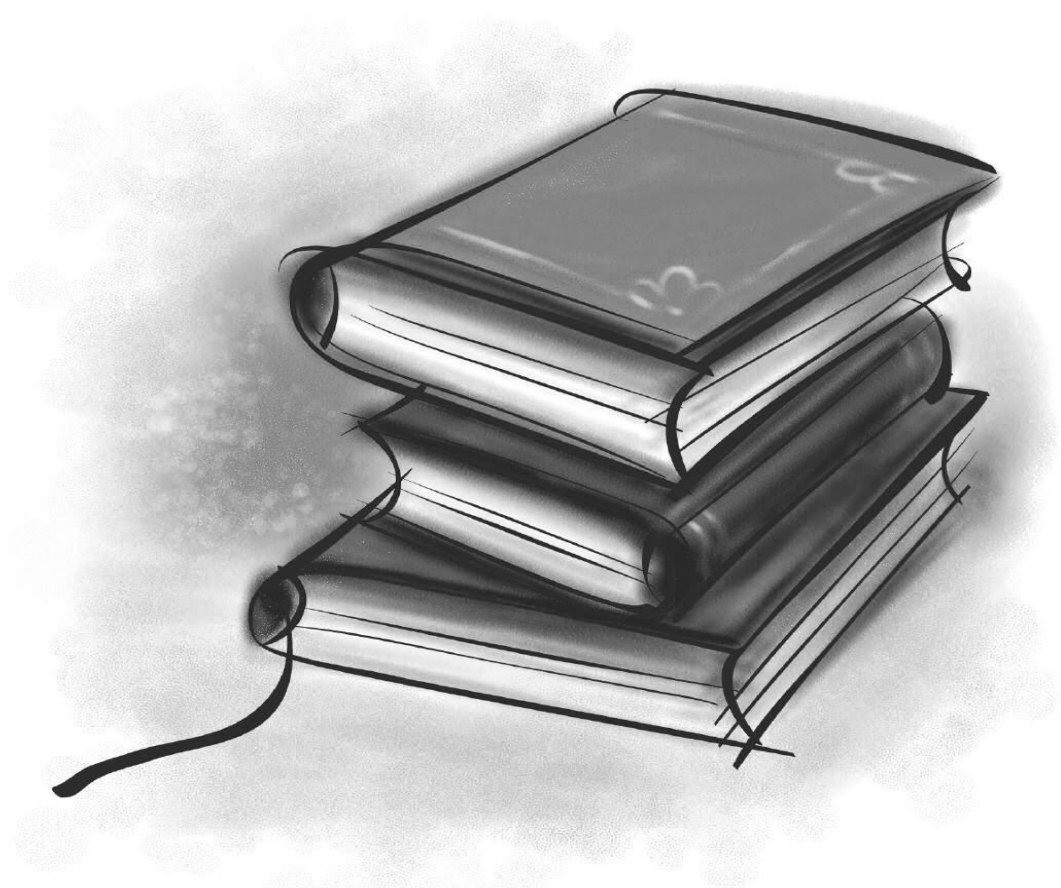
امضاء	مرتبه علمی	نام و نام خانوادگی	عضو هیأت داوران
	دانشیار	دکتر مرتضی واحدپور	۱- استاد راهنما
	استادیار	دکتر فریبا نظری	۲- استاد مشاور
	استادیار	دکتر حسین فرخ پور	۳- استاد ممتحن خارج از دانشگاه
	استادیار	دکتر محمد شادمان	۴- استاد ممتحن داخل دانشگاه
	استادیار	دکتر حسین کوهستانی	۵- نماینده تحصیلات تکمیلی

دانشگاه زنجان
دکتر محمد حسین شهپر
مدیریت تحصیلات تکمیلی دانشگاه
استفاده از مهر دانشگاه

دکتر حبیب امیری
معاون آموزشی و تحصیلات تکمیلی
دانشکده علوم

تقدیم بہ

پدر عزیزم، مادر مہربانم و ہمسر خوبم



سپاس خدای بزرگ را که توفیق عنایت کرد تا بتوانم این پایان نامه را به اتمام برسانم و این ممکن نبود بدون همراهی و بهدلی عزیزانی هم چون پدر و مادر مهربانم که در تمامی مراحل زندگی حامی من بوده و هستند. از همسر عزیزم که در طی این دوره، در همه ی لحظات در کنارم بودند و پیشنهادات سودمندی ارائه کردند صمیمانه تشکر می کنم.

از استاد راهنمای خوبم جناب آقای دکتر مرتضی واحد پور که هم در دوره ی کارشناسی و هم کارشناسی ارشد افتخار نگارگری ایشان را داشته ام به خاطر حمایت های پیوسته، تشویق و نظارت موثر ایشان تشکر ویژه دارم.

خود را سپاسگزار استاد مشاور گرامی سرکار خانم دکتر فریبا نظری می دانم که نظرات و پیشنهادات سبب آفرینی ارائه کردند.

از اساتید محترم دکتر فرخ پور و دکتر شادمان، به خاطر مطالعه ی دقیق این پایان نامه و پیشنهاداتشان تشکر می کنم.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	چکیده
۱	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱ گونه‌های HO_x
۲	۱-۱-۱ رادیکال هیدروپروکسیل (HO_2)
۳	۲-۱-۱ رادیکال هیدروژن تری اکسی (HO_3)
۵	۲-۱ مولکول اوزون (O_3)
۶	۳-۱ ترکیبات آلی فرار (VOCs)
۷	۱-۳-۱ مولکول فرمالدهید (H_2CO)
۹	۲-۳-۱ مولکول استالدهید (CH_3CHO)
۱۰	۴-۱ بررسی برخی از محصولات
۱۰	۱-۴-۱ مولکول‌های H_2O_2 و H_2O_3
۱۱	۲-۴-۱ رادیکال آسیل (RCO)
۱۲	۳-۴-۱ رادیکال پروکسی آسیل ($RC(O)OO$)
۱۳	فصل دوم: روش‌های محاسباتی
۱۴	مقدمه
۱۴	۱-۲ ابزارهای شیمی محاسباتی
۱۵	۱-۱-۲ روش‌های مبتنی بر مکانیک مولکولی (MM)
۱۶	۲-۱-۲ روش‌های نیمه تجربی
۱۶	۳-۱-۲ محاسبات آغازین
۱۷	۴-۱-۲ نظریه تابعیت چگالی (DFT)
۱۸	۵-۱-۲ دینامیک مولکولی (MD)
۱۸	۲-۲ اهمیت روش‌های آغازین و انواع آن
۱۹	۱-۲-۲ روش‌های ساده
۱۹	۱-۱-۲-۲ روش میدان خودسازگار هارتری - فاک (HF)
۲۱	۲-۱-۲-۲ روش اختلال مولر-پلست (MP)
۲۱	۲-۲-۲ روش‌های ترکیبی
۲۱	۳-۲ مجموعه‌ی پایه

۲۲	۱-۳-۲ اوربیتال‌های نوع اسلیتری (STO)
۲۳	۲-۳-۲ اوربیتال‌های نوع گوسینی (GTO)
۲۳	۳-۳-۲ دسته‌بندی مجموعه‌های پایه
۲۴	۱-۳-۳-۲ مجموعه پایه مینیمال
۲۵	۲-۳-۳-۲ مجموعه پایه دابل زتا
۲۵	۳-۳-۳-۲ مجموعه پایه شکافته شده لایه ظرفیت
۲۵	۴-۳-۳-۲ توابع نفوذی
۲۶	۵-۳-۳-۲ توابع قطبیده
۲۷	۴-۲ روش محاسبه‌ی دقیق توابع موج مولکولی
۲۷	۱-۴-۲ صرف‌نظر کردن از اثرات نسبیتی
۲۷	۲-۴-۲ بررسی ناقص از هم‌بستگی الکترون
۲۸	۳-۴-۲ ناکافی بودن مجموعه پایه
۲۹	۵-۲ تجزیه و تحلیل اتم در مولکول
۳۲	۶-۲ روش ساختن ورودی
۳۲	۱-۶-۲ روش ساختن ورودی برای مولکول‌های حدواسط
۳۳	۲-۶-۲ روش ساختن ورودی برای حالت‌های گذار
۳۴	۷-۲ به‌دست آوردن خروجی
۳۴	۸-۲ محاسبه‌ی ثابت سرعت
۳۴	۱-۸-۲ محاسبه‌ی ثابت سرعت برای مسیرهایی با یک حالت گذار
۳۵	۲-۸-۲ محاسبه‌ی ثابت سرعت برای مسیرهایی با دو حالت گذار و یک حدواسط
۳۶	۳-۸-۲ محاسبه‌ی ثابت سرعت برای مسیرهایی با بیش از دو حالت گذار
۳۷	فصل سوم: نتایج و بحث
۳۸	مقدمه
۳۹	۱-۳ واکنش فرمالدهید با رادیکال هیدروپروکسیل ($H_2CO + HO_2$)
۳۹	۱-۱-۳ سازوکار واکنش
۴۱	۱-۱-۱-۳ پیش واکنش
۴۴	۲-۱-۱-۳ مسیرهای واکنش
۴۸	۲-۱-۳ بررسی مکان‌شناسی چگالی الکترون برخی پیوندها در کمپلکس‌های مواد اولیه واکنش $H_2CO + HO_2$
۵۰	۳-۱-۳ بررسی ترمودینامیکی کانال‌های واکنش $H_2CO + HO_2$
۵۲	۴-۱-۳ بررسی سینتیک واکنش

۵۷	۲-۳ واکنش استالدهید با رادیکال هیدروپروکسیل ($\text{CH}_3\text{CHO} + \text{HO}_2$)
۵۷	۱-۲-۳ سازوکار واکنش
۶۰	۱-۱-۲-۳ پیش واکنش
۶۱	۱-۱-۲-۳ مسیرهای واکنش
۶۶	۲-۲-۳ بررسی ترمودینامیکی کانال‌های واکنش $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{HO}_2$
۶۷	۳-۲-۳ بررسی سینتیک واکنش
۷۱	۳-۳ واکنش فرمالدهید با رادیکال هیدروژن تری اکسی ($\text{H}_2\text{CO} + \text{HO}_3$)
۷۱	۱-۳-۳ سازوکار واکنش
۷۲	۱-۱-۳-۳ پیش واکنش
۷۴	۲-۱-۳-۳ مسیر واکنش
۷۶	۲-۳-۳ بررسی ترمودینامیکی کانال‌های واکنش $\text{H}_2\text{CO} + \text{HO}_3$
۷۷	۳-۳-۳ بررسی سینتیک واکنش
۸۰	۴-۳ واکنش استالدهید با اوزون ($\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_3$)
۸۰	۱-۴-۳ سازوکار واکنش
۸۱	۱-۱-۴-۳ پیش واکنش
۸۳	۲-۱-۴-۳ مسیر واکنش
۸۶	۲-۴-۳ بررسی ترمودینامیکی کانال‌های واکنش $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_3$
۸۷	۳-۴-۳ بررسی سینتیک واکنش
۹۰	فصل چهارم: نتیجه‌گیری
۹۱	۱-۴ واکنش فرمالدهید با رادیکال هیدروپروکسیل ($\text{H}_2\text{CO} + \text{HO}_2$)
۹۲	۲-۴ واکنش استالدهید با رادیکال هیدروپروکسیل ($\text{CH}_3\text{CHO} + \text{HO}_2$)
۹۴	۳-۴ واکنش فرمالدهید با رادیکال هیدروژن تری اکسی ($\text{H}_2\text{CO} + \text{HO}_3$)
۹۵	۴-۴ واکنش استالدهید با اوزون ($\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_3$)
۹۸	مراجع

چکیده

در این پایان نامه، جزییات سازوکار واکنش‌های $\text{H}_2\text{CO} + \text{HO}_2$ ، $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{HO}_2$ ، $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{HO}_2$ و $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_3$ بر اساس سطح انرژی پتانسیل حالت پایه از دو دیدگاه ترمودینامیکی و سینتیکی بررسی شده است. ساختار همه‌ی گونه‌های درگیر در این واکنش‌ها با تکنیک DFT در سطح محاسبه‌ای B3LYP با مجموعه پایه‌های $6-311+\text{G}(2\text{df},2\text{p})$ و $6-311+\text{G}(3\text{df},3\text{pd})$ با استفاده از نرم افزار گوسین ۲۰۰۳ بهینه شده است. برای افزایش دقت، انرژی تمام گونه‌ها در این واکنش‌ها در سطح محاسبه‌ای CCSD(T) با استفاده از ساختارهای بهینه شده‌ی مدل B3LYP به دست آمده است.

برای هر واکنش، ابتدا محصولات محتمل هر واکنش شناسایی شده و ΔG آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه تمام حدواسط‌ها و حالت‌های گذار ممکن به دست آمدند. با استفاده از این حدواسط‌ها و حالت‌های گذار، نمودار تغییرات انرژی-مسیر انجام هر واکنش روی سطح انرژی پتانسیل حالت پایه رسم شده است. پارامترهای ترمودینامیکی برای مسیرهای هر واکنش در دمای معمولی محاسبه شده و در نهایت، با استفاده از نرم افزارهای Gpop و Ssumes، ثابت سرعت برای مطلوب‌ترین مسیر هر یک از واکنش‌های یاد شده در یک گستره‌ی دمایی محاسبه شده است.

مقدمه

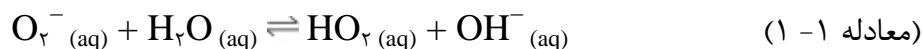
در این فصل شرح اجمالی در مورد رادیکال هیدروپروکسیل، رادیکال هیدروژن تری اکسی، مولکول اوزون و بعضی ترکیبات آلی فرار موجود در جو، از قبیل فرمالدهید و استالدهید به عنوان مواد اولیه و هم‌چنین برخی از محصولات داده می‌شود.

۱-۱ گونه‌های HO_x

رادیکال آزاد به اتم فعال یا قسمتی از یک مولکول گفته می‌شود که دارای تعداد الکترون‌های فرد پیوندی است. اگرچه رادیکال‌ها در بیشتر نقل و انتقالات شیمیایی دخیل هستند، این گونه‌های فعال، عمر کوتاهی در جو پایین‌تر و غلظت‌های کم دارند. رادیکال‌های متداولی که در جو با آن‌ها سروکار داریم عبارتند از: CH_3O_2 ، CH_3O ، NO_2 ، ClO ، Cl ، HO_2 ، OH و غیره.

۱-۱-۱ رادیکال هیدروپروکسیل

رادیکال هیدروپروکسیل که با عنوان رادیکال پروکسیل نیز شناخته شده است، شکل پروتون‌دار شده‌ی یک سوپراکسید با فرمول HO_2 است. هیدروپروکسیل از انتقال یک پروتون به یک مولکول اکسیژن تشکیل می‌شود. در محلول آبی، رادیکال هیدروپروکسیل در تعادل با آنیون سوپراکسید (O_2^-) است. (معادله ۱-۱)



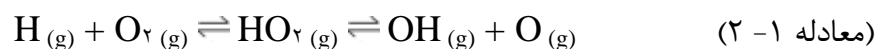
pK_a واکنش تعادلی پروتون‌دار شدن / دی پروتونه شدن ذکر شده برابر با ۴/۸۸ است [۱]. در نتیجه حدود ۰/۳٪ از هر سوپراکسید موجود در سیتوسل^۱ یک سلول نوعی به صورت پروتون‌دار است. برخلاف آنیون سوپراکسید که عمدتاً به عنوان کاهنده بکار می‌رود، رادیکال هیدروپروکسیل در شماری از واکنش‌های مهم زیستی به عنوان اکسنده عمل می‌کند.

از آنجا که ثابت دی‌الکتریک اثر بسزایی بر روی pK_a دارد و ثابت دی‌الکتریک هوا نسبتاً پایین است، سوپراکسید تولید شده از طریق فوتوشیمیایی اغلب به صورت رادیکال هیدروپروکسیل در اتمسفر حضور دارد.

۱-Cytosol

به خاطر فعال بودن رادیکال هیدروپروکسیل، این رادیکال به عنوان "تمیزکننده" اتمسفر از طریق تخریب آلاینده‌های آلی عمل می‌کند. همین طور اهمیت شیمی رادیکال هیدروپروکسیل در فرایند شیمیایی زمین قابل توجه است. هیدروپروکسیل تولید شده از اکسیداسیون هیدروکربن‌ها در تریوسفر، باعث تخریب لایه اوزون در استراتوسفر می‌شود [۱]. در واکنش‌های سوختن و اتمسفری، رادیکال هیدروپروکسیل به عنوان یک حامل رادیکالی عمل می‌کند. هیدروپروکسیل یک گونه‌ی فعال است که همراه با رادیکال هیدروکسیل از عناصر اصلی واکنش‌های زنجیری رادیکالی در اکسیدشدن اکسید نیتریک به نیتریک دی اکسید و در نهایت تشکیل اوزون در تریوسفر است. هم‌چنین رادیکال هیدروپروکسیل از منابع عمده‌ی هیدروژن پراکسید به شمار می‌رود [۲].

ترموشیمی رادیکال هیدروپروکسیل: رادیکال هیدروپروکسیل یک ترکیب ناپایدار مهم در احتراق سوخت‌های هیدروکربنی، چرخه‌های نورکافت اتمسفری و فرآیندهای زیست شیمیایی است. نسبت شاخه‌ای معادله (۱-۲) اهمیت زیادی در مکانیسم سوختن هیدروکربن‌ها دارد که با مقدار آنتالپی تشکیل رادیکال هیدروپروکسیل رابطه برقرار می‌کند.



تخمین نظری در مورد آنتالپی تشکیل رادیکال هیدروپروکسیل موجود است. این نتایج که بر اساس محاسبات CCSD(T)/aug-cc-p CV5Z انجام شدند، آنتالپی تشکیل رادیکال هیدروپروکسیل با استفاده از اشکال گوناگون واکنش تخمین زده شد [۳].

$$\Delta_f H^{\circ}_0 = 3.66 \pm 0.10 \text{ kcal/mol}$$

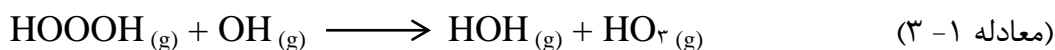
$$\Delta_f H^{\circ}_{298} = 2.96 \pm 0.10 \text{ kcal/mol}$$

۱-۱-۲ رادیکال هیدروژن تری اکسی (HO_۳)

رادیکال هیدروژن تری اکسی به عنوان حدواسط در فرآیندهای سطح و فازهای متراکم اتمسفری شرکت می‌کند [۴-۸]. پیش‌بینی‌های نظری اولیه‌ی پایداری ترمودینامیکی بر روی این رادیکال نشان دادند که هیدروژن

تری اکسی رادیکال به صورت $O_2 + OH$ است [۱۰ و ۹]. به هر حال در سال ۱۹۹۹م، گونه‌های هیدروژن تری اکسی به صورت تجربی از طریق طیف‌سنجی جرمی و خنثی‌سازی- دوباره یونیزه کردن اوزون پرتون‌دار شده مشاهده شدند [۱۱]. مطالعات طیف‌سنجی نشان می‌دهد که در HO_2 پیوند $HO-OO$ دارای انرژی در حدود 6 kcal mol^{-1} است. بر این اساس پیشنهاد شد حدود ۶۶٪ از OH در مناطق سردتر اتمسفر (تروپوسفر) به HO_2 تبدیل می‌شود [۱۲]. همچنین تحقیقاتی که در سال ۲۰۰۷م انجام شد، انرژی پیوند $HO-OO$ را در حدود ۶/۱۲ کیلو کالری بر مول پیش‌بینی کردند [۱۲]. دو ساختار سیس و ترانس برای رادیکال هیدروژن تری اکسید پیشنهاد شده است. در سال ۲۰۰۵م بر اساس مطالعات $^1\text{FTMW}$ طیف‌های چرخشی خالص HO_2 و DO_2 ، احتمال وجود ایزومر ترانس بیشتر از سیس گزارش شده است [۱۳].

پابلو^۲ و همکاران در سال ۲۰۰۲م آنتالپی تشکیل HO_2 را بر اساس واکنش زیر حدود ۷/۱ کیلو کالری بر مول در دمای ۲۹۸ کلوین تخمین زدند [۴۵]:



وارنر^۳ و همکارانش در سال ۲۰۰۸م ساختار HO_2 را در سطح بالای محاسباتی مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها نتایج زیر را گزارش کردند [۱۵]:

$$R(O-O) = 1/23$$

$$R(O-O^*) = 1/59$$

$$R(O-H) = 0/969$$

$$\Theta(O-O-O^*) = 109/8$$

$$\Theta(O-O-H) = 97/0$$

(R نماد طول پیوند بر حسب آنگستروم و Θ نماد زاویه داخلی بر حسب درجه است.)

۱- Fourier-transform microwave

۲- Pablo A. Denis

۳- Mychel E. Varner

پیوند اکسیژن-اکسیژن در رادیکال هیدروژن تری اکسی برای ایزومر ترانس توسط آنگلادا^۱ و همکارانش [۱۶] در سطوح محاسبه‌ای مختلف بررسی شده است و نتایج این محاسبات در جدول ۱-۱ آورده شده است.

جدول ۱-۱ مقایسه‌ی طول پیوند محاسبه شده‌ی اکسیژن-اکسیژن در ایزومر ترانس رادیکال هیدروژن تری اکسی با مقدار تجربی

A central O—O bond length for trans HOO \dot{O}	نتایج داده‌ها
B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	۱/۵۴۳
CASPT2(19,15)/aug-cc-pVTZ	۱/۶۸۲
CASSCF(19,15)/aug-cc-pVTZ	۱/۶۸۸
Experimental data	۱/۶۷۴

(طول پیوند بر حسب واحد آنگستروم گزارش شده است)

از بررسی داده‌ها با مقدار تجربی می‌توان نتیجه گرفت که ساختار الکترونی رادیکال هیدروژن تری اکسی بر اساس روش‌های محاسبه‌ای CASPT2 و CASSCF (multi-reference) نسبت به سطح محاسبه‌ای B3LYP (single-reference) دقیق‌تر هستند.

۱-۲ مولکول اوزون (O_3)

اوزون یا تری اکسیژن یکی از آلوتروپ‌های اکسیژن با فرمول شیمیایی O_3 است. اوزون یکی از مهم‌ترین گازهای اتمسفر است. لایه اوزون در لایه پایینی جو اثرات مضر برای انسان‌ها، حیوانات و گیاهان دارد ولی در لایه‌ی فوقانی بسیار سودمند است و از ورود تابش‌های مخرب به زمین جلوگیری می‌کند [۱۷ و ۱۸]. اوزون یک گاز آبی کم رنگ است که در حلال‌های غیرقطبی مانند تتراکلریدکربن، از حلالیت بیشتری نسبت به حلال قطبی مانند آب برخوردار است. در دمای ۱۱۲- کلوین اوزون متراکم شده و به رنگ آبی تیره و در دمای ۱۹۳- کلوین به شکل جامد بنفش سیاه رنگ در می‌آید. بر اساس شواهد تجربی که از طیف سنجی ماکروویو به دست آمده، اوزون مولکول خمیده با تقارن C_{2v} (شبه مولکول آب) به طوری که فاصله‌ی بین O-O، ۱/۲۲۷ آنگستروم و زاویه‌ی بین O-O-O ۱۱۶/۷۸ درجه گزارش شده است [۱۹]. اتم مرکزی در اوزون، هیبرید sp^2 دارد و دارای

۱- Josep M. Anglada

یک جفت الکترون تنها است. اوزون یک مولکول قطبی با قطبیت $D_{\infty h}$ است [۲۰]. اوزون ساختار رزونانسی دارد به طوری که یک طرف دارای پیوند یگانه و طرف دیگر پیوند دوگانه و در نتیجه دارای مرتبه پیوند $1/5$ است. اوزون یک اکسنده بسیار قوی است و در غلظت‌های بالا ناپایدار و به مولکول اکسیژن تبدیل می‌شود [۲۱].



با افزایش دما و فشار واکنش با سرعت بیشتر پیش می‌رود. در غلظت‌های بالای 10% وزنی اوزون، احتمال احتراق اوزون افزایش می‌یابد [۲۲].

۱-۳ ترکیبات آلی فرار (VOCs)^۱

ترکیبات آلی فرار به ترکیبات شیمیایی آلی گفته می‌شود که فشار بخار قابل توجهی دارند. این ترکیبات بر روی محیط زیست و سلامتی انسان‌ها تأثیر می‌گذارند. ترکیبات آلی فرار از طریق فعالیت‌های انسانی تولید می‌شوند که مهم‌ترین منبع آن‌ها حلال‌ها، رنگ‌ها و عایق‌ها هستند. همچنین کلروفلوئوروکربن‌ها و کلروکربن‌ها که به طور وسیعی در شوینده‌ها و سیستم‌های خنک کننده استفاده می‌شوند، ترکیبات یاد شده را تولید می‌کنند [۲۳]. علاوه بر این، گیاهان هم مهم‌ترین منبع زیستی تولید این ترکیبات هستند که بوی قوی بسیاری از گیاهان ناشی از همین ترکیبات است [۲۴]. بعضی از این ترکیبات آلی فرار مانند استایرن^۲ (وینیل بنزن) و لیمونن^۳ می‌توانند با اکسیدهای نیتروژن یا اوزون واکنش دهند تا محصولات اکسید شده‌ی جدید و آئروسول^۴‌های نوع دوم تولید کنند. به طور کلی این ترکیبات در تولید مه‌دود بسیار مهم هستند [۲۵]. آلدئیدها جزء ترکیبات اکسیژن-دار آلی فرار هستند. در این تحقیق، به بررسی دو گونه از این ترکیبات، فرمالدهید و استالدهید پرداخته می‌شود.

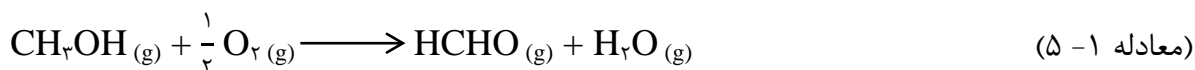
۱- Volatile organic compounds

۲- Styrene or Vinyl benzene

۳- Limonene

۴- Aerosol

۱-۳-۱ فرمالدهید (HCHO): فرمالدهید، گازی با بوی تند است. این ترکیب ساده‌ترین عضو گروه آلدهیدها بوده و فرمول شیمیایی آن HCHO است. فرمالدهید اولین بار توسط دانشمند روسی به نام " الکساندر باتلر " در ۱۸۵۹م کشف شد. این گاز به‌آسانی از احتراق ناقص ترکیبات حاوی کربن ایجاد می‌شود. در دود حاصل از آتش‌سوزی جنگل‌ها، حجم زیادی از فرمالدهید وارد جو می‌شود. به غیر از این، دود حاصل از آگزوز اتومبیل‌ها و دود سیگار هم دارای مقادیری فرمالدهید هستند. فرمالدهید به‌طور طبیعی در اتمسفر از واکنش اکسیژن با متان و سایر هیدروکربن‌ها در اثر نور خورشید حاصل می‌شود. هم‌چنین از فرآیند متابولیسم برخی از هیدروکربن‌ها هم مقدار اندکی فرمالدهید تولید می‌شود. فرمالدهید با اینکه در دمای اتاق به صورت گاز است، اما در آب به خوبی حل می‌شود. فرمالدهید معمولاً به صورت محلول آبی ۳۷ درصد به نام فرمالین عرضه می‌شود. فرمالدهید در آب، پلیمریزه شده، شامل مونومرهای کوچک HCHO متصل به هم است. معمولاً فرمالین دارای درصد اندکی متانول برای محدود کردن پلیمریزاسیون است. فرمالدهید خواصی مانند سایر آلدهیدها دارد. با این تفاوت که معمولاً واکنش پذیرتر از سایر آلدهیدها است. فرمالدهید یک الکتروفیل قوی است. بنابراین می‌تواند با آلکن‌ها وارد واکنش افزایشی الکتروفیلی شود. در حضور کاتالیزورهای بازی، یک واکنش خود-اکسایش- کاهش کانیزارو انجام داده و متانول و نمک اسید فرمیک تولید می‌کند. فرمالدهید به‌طور برگشت پذیر پلیمریزه شده و تولید تری‌مر حلقه‌ای ۵ و ۲ و ۱ تری اکسان یا پلیمر خطی پلی اکسی متیلن می‌کند. تشکیل این پلیمرها باعث می‌شود که رفتار گاز فرمالدهید به‌طور اساسی از قانون گازهای ایده‌آل انحراف یابد. به‌ویژه در فشار بالا یا دمای پایین، فرمالدهید به‌آسانی با اکسیژن جو اکسید شده و تشکیل اسید فرمیک می‌دهد. برای جلوگیری از این واکنش، محلول فرمالدهید باید در بطری‌هایی با درب‌های مهر و موم شده نگهداری شود. فرمالدهید در صنعت از اکسیداسیون کاتالیزوری متانول تهیه می‌شود. معمولاً از نقره فلزی یا مخلوط اکسید آهن و مولیبدن به عنوان کاتالیزور استفاده می‌شود. در صورت استفاده از اکسید آهن و مولیبدن به عنوان کاتالیزور، متانول با اکسیژن در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد واکنش داده و طبق واکنش زیر فرمالدهید تولید می‌کند:



کاتالیزور نقره معمولاً در دمای حدود ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد استفاده می‌شود. در این فرایند دو واکنش، هم‌زمان انجام می‌شوند. واکنش اول که در بالا به آن اشاره شد و واکنش دوم هیدروژن زدایی از متانول است:



از فرمالدهید به علت از بین بردن بیشتر باکتری‌ها به‌عنوان محلول ضدعفونی کننده استفاده می‌شود. هم‌چنین برای نگهداری از نمونه‌های بیولوژیکی مورد استفاده قرار می‌گیرد. عمده‌ترین استفاده فرمالدهید در تولید پلیمر و سایر ترکیبات شیمیایی است. رزین‌های فرمالدهید، از واکنش فرمالدهید با فنل، اوره و ملامین ایجاد می‌شوند. این مواد معمولاً به‌عنوان رزین‌های چسبناک در تولید تخته‌های سه‌لایه، در ساخت اسفنج‌های قالب‌گیری شده و تولید اسفنج‌های عایق کاربرد دارند. فرمالدهید در تولید مواد شیمیایی دیگر مانند بسیاری از الکل‌های چند عاملی مثل پنتا تری‌ال که در رنگ‌سازی و تولید مواد منفجره کاربرد دارد، استفاده می‌شود. از دیگر مشتقات فرمالدهید می‌توان دی‌فنیل متان را نام برد که در تهیه ترکیبات مهمی مثل پلی‌اوره‌تان که در ساخت رنگ و فوم (اسفنج) کاربرد دارد و هگزا متیلن تترا آمین که در رزین‌های فنل فرمالدهید و ساخت مواد منفجره استفاده می‌شود. به دلیل اینکه رزین‌های فرمالدهید در ساخت بسیاری از مواد، مانند تخته سه‌لایه، اسفنج‌های افشانه‌ای و فوم استفاده می‌شوند، این مواد در طول زمان به آرامی فرمالدهید آزاد می‌کنند. بنابراین، فرمالدهید یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های هوای درون خانه است. غلظت‌های بالای ۰/۱ ppm آن در هوای خانه باعث سوزش چشم، آسیب به غشای مخاطی، سردرد و احساس سوزش در نای و مشکل شدن تنفس می‌شود. نوشیدن محلول فرمالدهید می‌تواند منجر به مرگ شود. فرمالدهید در بدن به اسید فرمیک تبدیل شده، با نفوذ به خون، باعث بالا رفتن اسیدیتیه‌ی آن می‌شود. نفس‌های تند و بریده، بیهوشی، کما و امکان مرگ از علائم نوشیدن مقدار زیادی محلول فرمالدهید است. فرمالدهید در بدن می‌تواند موجب ایجاد تغییر در پروتئین‌های DNA شود. حیوانات آزمایشگاهی که در معرض دزهای بالای فرمالدهید قرار گرفته‌اند، در طول زندگی خود به

سرطان‌های پیشرفته در نای و گلو مبتلا شده‌اند. با این همه برخی مطالعات نشان می‌دهند که غلظت‌های پایین فرمالدهید که کارگران کارخانه‌های تخته سه‌لایی با آن مواجه‌اند، عامل سرطان‌زا نیست. اما فرمالدهید را در رده‌ی سرطان‌زاهای احتمالی در انسان طبقه‌بندی می‌کنند.

۱-۳-۲ مولکول استالدهید (CH_3CHO)

استالدهید مایعی بی‌رنگ با بوی بسیار تند، قابل اشتعال با فراریت بالا در دما و فشار اتاق است. فرمول شیمیایی استالدهید، CH_3CHO است. استالدهید در طیف وسیعی از واکنش‌های شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد که بسیاری از آن‌ها برای فرایندهای تجاری مفید هستند. مصارف تجاری استالدهید شامل تولید اسید استیک، انیدرید استیک، پیریدین، اتیل استات، آلکیل آمین و اسید لاکتیک است. استالدهید با نام‌های متفاوتی از قبیل آلدئید استیک، اتانال، آلدئید اتیل و متیل فرمالدهید نیز شناخته شده است. برخی از مهم‌ترین خواص فیزیکی استالدهید در جدول (۱-۲) مشاهده می‌شود.

جدول (۱-۲) خواص فیزیکی استالدهید

مقادیر	خواص فیزیکی
۴۴/۰۶	وزن مولکولی
۲۰/۸ °C	نقطه جوش
-۱۲۳/۵ °C	نقطه ذوب
-۳۸/۰ °C	نقطه اشتعال
۱/۵۲	چگالی بخار
۷۴۰ mm Hg	فشار بخار
۱۸/۴ °C در ۰/۷۹	دانسیته/ وزن مخصوص
۱ ppm = ۱/۸ mg/m ³	ضریب تبدیل

استالدهید به‌طور گسترده‌ای در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرد. احتمال می‌رود که در حین تولید، استفاده، حمل‌ونقل و ذخیره سازی آن، استالدهید در پساب‌ها یا هوای پیرامون انتشار یابد. منابع استالدهید عبارتند از: احتراق سوخت موتورها و نیروگاه‌های برق که از سوخت‌های فسیلی، چوب یا زباله‌ها استفاده می‌کنند. هم‌چنین

در فرآیندهای استخراج نفت و گاز، پالایشگاه‌ها، کوره‌های سیمان و کارخانه‌های تولید چوب و کاغذ، استالدهید تولید می‌شود.

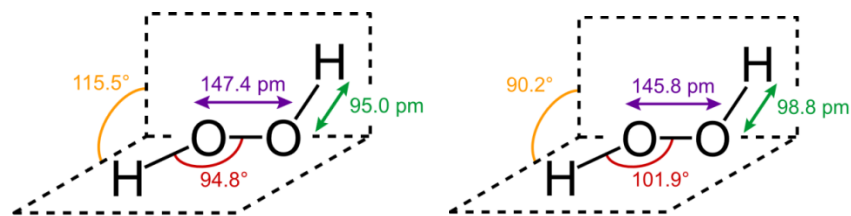
۴-۱ بررسی برخی از محصولات

۱-۴-۱ مولکول‌های H_2O_2 و H_2O_3

الف- هیدروژن پراکسید (H_2O_2)

هیدروژن پراکسید، یک مایع شفاف با گرانروی بیشتر از آب است. از نظر ظرفیت اکسید کننده این ترکیب بسیار بالاتر از گونه‌های دیگر اکسیژن است. هیدروژن پراکسید به عنوان یک معرف سفید کننده و تمیز کننده است و همچنین در سوخت موشک‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۶].

ساختار پذیرفته شده برای H_2O_2 یک ساختار غیر مسطح با تقارن C_2 است. با وجود کایرال بودن، این ترکیب تحت راسمیزه شدن^۱ سریع قرار دارد. در شکل (۱-۱) زیر ساختار هیدروژن پراکسید در دو فاز گازی و جامد نشان داده شده است.



ساختار H_2O_2 در فاز گازی

ساختار H_2O_2 در فاز جامد

شکل ۱-۱ ساختار هیدروژن پراکسید در فازهای جامد و گاز

هیدروژن پراکسید محلول در آب به دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی با مولکول‌های آب، خواص متفاوتی نسبت به حالت خالص خود دارد. هیدروژن پراکسید و آب یک مخلوط اوتکتیک تشکیل می‌دهند.

۱- Racemization

هیدروژن پراکسید در اثر واکنش زیر به‌طور خودبه‌خودی به آب و اکسیژن تفکیک می‌شود. این واکنش از لحاظ ترمودینامیکی مطلوب است.



ب- تری اکسیدان (H_2O_3)

تری اکسیدان، هیدروژن تری اکسید یا دی‌هیدروژن تری اکسید یک مولکول ناپایدار با فرمول شیمیایی H_2O_3 یا HOOOH است.

تری اکسیدان در مقادیر کم، اما قابل تشخیص، در اثر واکنش اوزون با هیدروژن پراکسید یا از الکترولیز آب به دست می‌آید. واکنش اوزون با معرف‌های کاهنده آلی در انواع حلال‌های آلی در دمای پایین منجر به تشکیل تری اکسیدان در مقادیر زیاد می‌شود. همچنین در اثر تفکیک هیدروتری‌اکسیدها (ROOOH) تری اکسیدان تشکیل می‌شود [۲۷].

تجزیه و تحلیل طیفی نشان می‌دهد که HOOOH دارای ساختار مورب خطی است به طوری که طول پیوند O-O کوتاهتر از پیوند O-O در هیدروژن پراکسید است. این ترکیب کمی اسیدی‌تر از هیدروژن پراکسید است و به H^+ و HOOO^- تفکیک می‌شود [۲۸].

۱-۴-۲ رادیکال آسیل ($\text{RC}\dot{\text{O}}$)

واکنش رادیکال هیدروکسیل با آلدهیدها که از طریق حذف هیدروژن از گروه آسیل توسط رادیکال هیدروکسیل صورت می‌گیرد، منجر به تولید رادیکال آسیل می‌شود.



در این تحقیق، رادیکال هیدروپروکسیل مانند رادیکال هیدروکسیل به عنوان اکسنده عمل کرده و سبب تشکیل رادیکال آسیل می‌شود.

۱-۴-۳ رادیکال پروکسی آسیل ($\text{RC}(\text{O})\text{O}\dot{\text{O}}$)