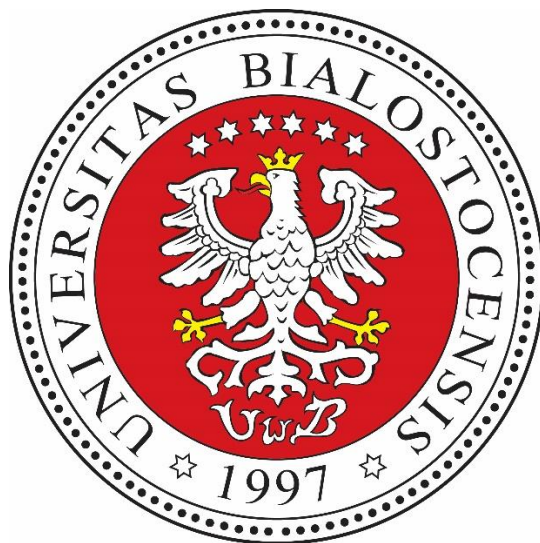


**Uniwersytet w Białymstoku**  
**Katedra Chemii Fizycznej**  
**Zakład Chemii Strukturalnej**



## **ROZPRAWA DOKTORSKA**

**Zastosowanie Teorii Stanu Przejściowego do badania kinetyki reakcji  
elementarnych istotnych w spalaniu węglowodorów**

Autor: Maciej Baradyn

Praca wykonana w Zakładzie Chemii Strukturalnej

Promotor: dr hab. Artur Ratkiewicz, prof. UwB

Białystok 2023





## Podziękowania

*W pierwszej kolejności chciałbym złożyć serdeczne podziękowania mojemu promotorowi prof. Arturowi Ratkiewiczowi, za ogromną cierpliwość i wyrozumiałość oraz za nieocenioną pomoc w tworzeniu tej pracy i rozwoju naukowego.*

*Pragnę również podziękować dr hab. Jakubowi Goclonowi za przyjacielskie podejście, wartościowe sugestie i wiarę w moje możliwości. Chciałbym również podziękować pracownikom Zakładu Chemii Strukturalnej dr Sławomirowi Wojtulewskiemu, dr Barbarze Bankiewicz oraz mgr Jerzemu Iwaniukowi za wsparcie i miłą atmosferę.*

*Dziękuję pracownikom Uniwersyteckiego Centrum Obliczeniowego, a w szczególności mgr Mirosławowi Najbukowi, za ich czas, pomoc oraz wsparcie techniczne, dzięki którym udało mi się zrealizować tę pracę.*

*Serdeczne podziękowania ślę również dr Agnieszce Wróbel, dr hab. Danucie Drozdowskiej oraz dr Dawidowi Maliszewskiemu z Uniwersytetu Medycznego w Białymstoku, dzięki którym miałem okazję brać udział w kreatywnych i odkrywczych badaniach, oraz na dodatkowy rozwój kompetencji w dziedzinie chemii obliczeniowej.*

*Z całego serca dziękuję również moim kolegom i koleżankom ze studiów, z którymi spędziliśmy razem 10 lat na tej uczelni. Razem zmagaliśmy się z trudami nauki oraz biurokracji, dzieliliśmy się wiedzą i poradami, a co najważniejsze spędziliśmy wiele radosnych chwil.*

*Na największą wdzięczność zasługują jednak moja mama Zofia, oraz bracia Artur i Paweł, bez wsparcia których nie byłbym w stanie ukończyć tej pracy.*





## I. Strzeszczenie

Celem niniejszej rozprawy jest wyznaczenie parametrów kinetycznych reakcji przeniesienia atomu wodoru, inicjalizujących procesy spalania. Skupiono się na reakcjach pomiędzy wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi (WWA) a rodnikiem  $\text{OH}^\cdot$ , oraz na związkach alifatycznych, dla których rodnikiem atakującym był tlen cząsteczkowy  $\text{O}_2$  lub rodnik wodoronadtlenkowy  $\text{HO}_2^\cdot$ .

Na podstawie obliczeń struktur elektronowych wzdłuż ścieżek reakcji wyznaczono stałe szybkości reakcji referencyjnych. Uwzględniono przy tym efekty ponownego przejścia, tunelowania kwantowego oraz wpływ anharmoniczności drgań molekuł (ukrytych rotacji). Uzyskane wyniki umożliwiły implementację Teorii Stanu Przejściowego Klas Reakcji (RC-TST), bazującej na ekstrapolacji stałej szybkości reakcji referencyjnej na dowolny inny proces w obrębie danej klasy. RC-TST umożliwia wyznaczenie stałej szybkości z dokładnością porównywalną z wariacyjnymi realizacjami TST, przy wielokrotnie niższym czasie/koszcie obliczeniowym.

Kolejnym analizowanym problemem była ocena wpływu podstawnika w cząsteczkach WWA na parametry kinetyczne reakcji przeniesienia atomu wodoru przez rodnik  $\text{OH}^\cdot$ . W oparciu o wyniki obliczeń struktur elektronowych oraz parametrów kinetycznych i termodynamicznych poszczególnych reakcji wyodrębniono szereg zmiennych, które posłużyły do zdefiniowania ilościowych zależności pomiędzy strukturą a reaktywnością (QSAR). Posługując się wielokrotną regresją liniową (MLR) zbudowano model, pozwalający na obliczenie stałych szybkości na podstawie parametrów reagentów oraz produktów odpowiednich procesów.

W połączeniu z danymi uprzednio już opublikowanymi, otrzymane rezultaty dają spójny obraz kinetyki wczesnych stadiów procesów spalania węglowodorów. Mogą one zostać wykorzystane do modelowania rzeczywistych procesów spalania węglowodorów, np. takich zachodzących w silnikach spalinowych.

## II. Abstract

The aim of this work was to determine the kinetic parameters of the hydrogen abstraction reactions (H-abstraction) involved in the initiation of combustion processes. The study was focused mainly on reactions between polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and OH $\cdot$  radical, as well as those related to aliphatic compounds, for which the H-abstracting agent was either molecular oxygen O $_2$  or hydroperoxyl radical HO $_2\cdot$ .

Calculations of the electronic structures along the entire reaction pathways were used to determine the rate constants of the reference reactions. The recrossing effect, quantum tunneling and explicit treatment of anharmonicity of low-frequency vibrations were also taken into account. Results from these calculations were then applied to extrapolate the reaction rate constant of the reference reaction to other processes within a given class, in accordance with the Reaction-Class Transition State Theory (RC-TST) framework. This method allows for a quick approximation of rate constants with accuracy, which is comparable to the variational versions of TST, with much less computational cost.

Next subject that was considered in this dissertation, was the analysis of the substituent effects in monosubstituted PAHs on the H-abstraction reactions by hydroxyl radical. A set of variables was obtained from electronic structure calculations, as well as thermodynamic and kinetic parameters of each reaction, to define the quantitative structure-activity relationship (QSAR). A multiple linear relationship (MLR) model was constructed, that provides means to estimate reaction rate constants using the attributes of reagents and products of a given reaction.

Results reported here, along with those published previously, provide a coherent description of the early stages of hydrocarbon combustion. They can be used to model real-life combustion processes occurring in internal combustion engines.

### III. Wykaz Skrótów

**ARMG** – Automatyczne generatory mechanizmów reakcji (*ang. Automatic reaction mechanism generators*)

**BDE** – Entalpia dysocjacji wiązania (*ang. Bond-dissociation energy*)

**BEP** – Bell-Evans-Polanyi

**BHG** – Grupowanie wysokości bariery reakcji (*ang. Barrier height grouping*)

**CBS** – Granica bazy zupełnej (*ang. Complete basis set*)

**CD-SCSAG** – *ang. Centrifugal-dominant small-curvature semiclassical adiabatic ground-state*

**CFD** – Obliczeniowa mechanika płynów (*ang. Computational fluid dynamics*)

**CVT** – Kanoniczna wariacyjna teoria stanu przejściowego (*ang. Canonical variational transition state theory*)

**DFT** – Teoria funkcjonału gęstości (*ang. Density-functional theory*)

**GA** – *ang. Group additivity*

**HO** – Oscylator harmoniczny (*ang. Harmonic oscillator*)

**HOMO** – Najwyższy obsadzony orbital molekularny (*ang. Highest occupied molecular orbital*)

**HR** – Ukryte rotacje (*ang. Hindered rotations*)

**IRC** – *ang. Intrinsic reaction coordinate*

**LCT** – Tunelowanie z wielką krzywizną ścieżki reakcji (*ang. Large curvature tunneling*)

**LER** – Liniowa zależność energii (*ang. Linear energy relationship*)

**LLNL** – Lawrence Livermore National Laboratory

**LUMO** – Najniższy nieobsadzony orbital molekularny (*ang. Lowest unoccupied molecular orbital*)

**MAE** – Średni błąd bezwzględny (*ang. Mean absolute error*)

**MEP** – Ścieżka minimalnej energii (*ang. Minimum energy path*)

**MLR** – Wielokrotna regresja liniowa (*ang. Multiple linear regression*)

**MRE** – Średni błąd względny (*ang. Mean relative error*)

**MSMC** – Multi-Species Multi-Channel

**NIST** – National Institute of Standards and Technology

**NTC** – Negatywny współczynnik temperaturowy (*ang. Negative temperature coefficient*)

**PCA** – Analiza głównych składowych (*ang. Principal component analysis*)

**PES** – Hiperpowierzchnia energii potencjalnej (*ang. Potential energy surface*)

**PLS** – Metoda cząstkowych najmniejszych kwadratów (*ang. Partial least squares*)

**QSAR** – Ilościowa zależność pomiędzy strukturą a reaktywnością (*ang. Quantitative structure-activity relationship*)

**RC-TST** – Teoria stanu przejściowego klas reakcji (*ang. Reaction-class transition state theory*)

**SCT** – Tunelowanie z małą krzywizną ścieżki reakcji (*ang. Small curvature tunneling*)

**SP** – *ang. Single-point*

**TS** – Stan przejściowy (*ang. Transition state*)



**TST** – Teoria stanu przejściowego (*ang. Transition state theory*)

**VTST** – Wariacyjna teoria stanu przejściowego (*ang. Variational transition state theory*)

**WWA** – Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne

**WWA-R** – Pochodna wielopierścieniowego węglowodoru aromatycznego z jednym podstawnikiem R

**ZCT** – Tunelowanie z zerową krzywizną ścieżki reakcji (*ang. Zero curvature tunneling*)

**ZPE** – Energia punktu zerowego (*ang. Zero point energy*)

## IV. Dorobek naukowy

W skład niniejszej dysertacji wchodzi wyniki opublikowane w trzech artykułach w czasopiśmie z listy filadelfijskiej oraz częściowe wyniki pracy, która jest w trakcie przygotowania. Mój udział w tych pracach oceniany jest na 90%, zgodnie z oświadczeniem w dodatku D.

### Publikacje wchodzące w zakres rozprawy doktorskiej:

**Baradyn, M.,** Ratkiewicz, A. Kinetics of the Hydrogen Abstraction PAH +  $\cdot$ OH  $\rightarrow$  PAH Radical + H<sub>2</sub>O Reaction Class: An Application of the Reaction Class Transition State Theory (RC-TST) and Structure–Activity Relationship (SAR). *J. Phys. Chem. A* **123**, 750–763 (2019). (IF=2,944; 100 pkt. MEiN)

**Baradyn, M.,** Ratkiewicz, A. Kinetics of the hydrogen abstraction alkane + O<sub>2</sub>  $\rightarrow$  alkyl + HO<sub>2</sub> reaction class: an application of the reaction class transition state theory. *Struct. Chem.* **31**, 731–746 (2020). (IF=1,795; 70 pkt. MEiN)

**Baradyn, M.,** Ratkiewicz, A. On-The-Fly Kinetics of the Hydrogen Abstraction by Hydroperoxyl Radical: An Application of the Reaction Class Transition State Theory. *Front. Chem.* **9**, 806873 (2022). (IF=5,545; 100 pkt. MEiN)

### Publikacje ze współpracy badawczej o tematyce niezwiązanej z rozprawą doktorską:

Wróbel, A., Maliszewski, D., **Baradyn, M.** Drozdowska, D. Trimethoprim: An Old Antibacterial Drug as a Template to Search for New Targets. Synthesis, Biological Activity and Molecular Modeling Study of Novel Trimethoprim Analogs. *Molecules* **25**, 116 (2019). (IF=4,927; 140 pkt. MEiN)

Wróbel, A., **Baradyn, M.,** Ratkiewicz, A. & Drozdowska, D. Synthesis, Biological Activity, and Molecular Dynamics Study of Novel Series of a Trimethoprim Analogs as Multi-Targeted Compounds: Dihydrofolate Reductase (DHFR) Inhibitors and DNA-Binding Agents. *Int. J. Mol. Sci.* **22**, 3685 (2021). (IF=6,208; 140 pkt. MEiN)

## Spis Treści

I.	Strzeszczenie .....	1
II.	Abstract .....	2
III.	Wykaz Skrótów .....	3
IV.	Dorobek naukowy .....	6
	Rozdział 1. Cele i Założenia Pracy .....	10
	Rozdział 2. Teoria.....	12
2.1.	Kinetyka Chemiczna .....	12
2.2.	Mechanizm Reakcji .....	12
2.3.	Przybliżenie Borna-Oppenheimera.....	15
2.4.	Hiperpowierzchnia energii potencjalnej .....	17
2.5.	Równanie Arrheniusa .....	18
2.6.	Teoria Stanu Przejściowego (TST).....	19
2.7.	Liczba Symetrii Reakcji .....	21
2.8.	Funkcja podziału .....	22
2.9.	Wariacyjna Teoria Stanu Przejściowego (VTST).....	25
2.10.	Efekt tunelowania.....	27
2.11.	Teoria Stanu Przejściowego Reakcji Klas (RC-TST).....	30
2.12.	Klasa reakcji .....	31
2.13.	Reakcja Referencyjna .....	32
2.14.	Faktory RC-TST .....	33
2.15.	Zbiór Reprezentatywny .....	34
2.16.	Metody przybliżania barier reakcji – LER i BHG .....	35
	Rozdział 3. Wyniki Badań Kinetyki Reakcji z Użyciem Metody RC-TST .....	36
3.1.	Metody Obliczeniowe .....	37
3.2.	Wstęp.....	38
3.2.1.	Klasa reakcji $WWA + OH^{\cdot} \rightarrow WWA^{\cdot} + H_2O$ .....	42
3.2.2.	Klasa reakcji $C_nH_{2n+2} + O_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}^{\cdot} + HO_2^{\cdot}$ .....	44
3.2.3.	Klasa reakcji $C_nH_{2n+2} + HO_2^{\cdot} \rightarrow C_nH_{2n+1}^{\cdot} + H_2O_2$ .....	45
3.3.	Reakcja referencyjna .....	46
3.3.1.	Reakcja referencyjna dla klasy reakcji $WWA + OH^{\cdot} \rightarrow WWA^{\cdot} + H_2O$ .....	47
3.3.2.	Reakcja referencyjna dla klasy reakcji $C_nH_{2n+2} + O_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}^{\cdot} + HO_2^{\cdot}$ .....	57
3.3.3.	Reakcja referencyjna dla klasy reakcji $C_nH_{2n+2} + HO_2^{\cdot} \rightarrow C_nH_{2n+1}^{\cdot} + H_2O_2$ .....	65
3.4.	Zbiór reprezentatywny.....	73
3.4.1.	Zbiór reprezentatywny dla klasy reakcji $WWA + OH^{\cdot} \rightarrow WWA^{\cdot} + H_2O$ .....	74
3.4.2.	Zbiór reprezentatywny dla klasy reakcji $C_nH_{2n+2} + O_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}^{\cdot} + HO_2^{\cdot}$ .....	79

3.4.3. Zbiór reprezentatywny dla klasy reakcji $C_nH_{2n+2} + HO_2^{\cdot} \rightarrow C_nH_{2n+1}^{\cdot} + H_2O_2$ .....	81
3.5. Wyprowadzenie faktorów RC-TST.....	83
3.6. Faktor energii potencjalnej $f_V$ .....	83
3.6.1. Faktor energii potencjalnej $f_V$ dla klasy reakcji $WWA + OH^{\cdot} \rightarrow WWA^{\cdot} + H_2O$ .....	84
3.6.2. Faktor energii potencjalnej $f_V$ dla klasy reakcji $C_nH_{2n+2} + O_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}^{\cdot} + HO_2^{\cdot}$ .....	88
3.6.3. Faktor energii potencjalnej $f_V$ dla klasy reakcji $C_nH_{2n+2} + HO_2^{\cdot} \rightarrow C_nH_{2n+1}^{\cdot} + H_2O_2$ .....	91
3.7. Faktor liczby symetrii $f_{\sigma}$ .....	93
3.7.1. Faktor liczby symetrii $f_{\sigma}$ dla klasy reakcji $WWA + OH^{\cdot} \rightarrow WWA^{\cdot} + H_2O$ .....	94
3.7.2. Faktor liczby symetrii $f_{\sigma}$ dla klasy reakcji $C_nH_{2n+2} + O_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}^{\cdot} + HO_2^{\cdot}$ .....	95
3.7.3. Faktor liczby symetrii $f_{\sigma}$ dla klasy reakcji $C_nH_{2n+2} + HO_2^{\cdot} \rightarrow C_nH_{2n+1}^{\cdot} + H_2O_2$ .....	96
3.8. Faktor tunelowania $f_k$ .....	97
3.8.1. Faktor tunelowania $f_k$ dla klasy reakcji $WWA + OH^{\cdot} \rightarrow WWA^{\cdot} + H_2O$ .....	98
3.8.2. Faktor tunelowania $f_k$ dla klasy reakcji $C_nH_{2n+2} + O_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}^{\cdot} + HO_2^{\cdot}$ .....	100
3.8.3. Faktor tunelowania $f_k$ dla klasy reakcji $C_nH_{2n+2} + HO_2^{\cdot} \rightarrow C_nH_{2n+1}^{\cdot} + H_2O_2$ .....	101
3.9. Faktor funkcji podziału $f_Q$ .....	104
3.9.1. Faktor funkcji podziału $f_Q$ dla klasy reakcji $WWA + OH^{\cdot} \rightarrow WWA^{\cdot} + H_2O$ .....	105
3.9.2. Faktor funkcji podziału $f_Q$ dla klasy reakcji $C_nH_{2n+2} + O_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}^{\cdot} + HO_2^{\cdot}$ .....	106
3.9.3. Faktor funkcji podziału $f_Q$ dla klasy reakcji $C_nH_{2n+2} + HO_2^{\cdot} \rightarrow C_nH_{2n+1}^{\cdot} + H_2O_2$ .....	108
3.10. Faktor ukrytych rotacji $f_{HR}$ .....	109
3.10.1. Faktor ukrytych rotacji $f_{HR}$ dla klasy reakcji $WWA + OH^{\cdot} \rightarrow WWA^{\cdot} + H_2O$ .....	109
3.10.2. Faktor ukrytych rotacji $f_{HR}$ dla klasy reakcji $C_nH_{2n+2} + O_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}^{\cdot} + HO_2^{\cdot}$ .....	112
3.10.3. Faktor ukrytych rotacji $f_{HR}$ dla klasy reakcji $C_nH_{2n+2} + HO_2^{\cdot} \rightarrow C_nH_{2n+1}^{\cdot} + H_2O_2$ .....	116
3.11. Obliczanie stałych szybkości reakcji w ramach danej klasy.....	119
3.12.1. Stałe szybkości RC-TST/BHG dla klasy reakcji $WWA + OH^{\cdot} \rightarrow WWA^{\cdot} + H_2O$ .....	120
3.12.2. Stałe szybkości RC-TST/BHG dla klasy reakcji $C_nH_{2n+2} + O_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}^{\cdot} + HO_2^{\cdot}$ .....	121
3.12.3. Stałe szybkości RC-TST/BHG dla klasy reakcji $C_nH_{2n+2} + HO_2^{\cdot} \rightarrow C_nH_{2n+1}^{\cdot} + H_2O_2$ .....	123
Rozdział 4. Analiza Błędów.....	125
4.1.1. Porównanie do wartości literaturowych dla klasy reakcji $WWA + OH^{\cdot} \rightarrow WWA^{\cdot} + H_2O$ .....	125
4.1.2. Porównanie do wartości literaturowych dla klasy reakcji $C_nH_{2n+2} + O_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}^{\cdot} + HO_2^{\cdot}$ .....	128
4.1.3. Porównanie do wartości literaturowych dla klasy reakcji $C_nH_{2n+2} + HO_2^{\cdot} \rightarrow C_nH_{2n+1}^{\cdot} + H_2O_2$ .....	129
4.2.1. Błąd systematyczny faktorów RC-TST dla klasy reakcji $WWA + OH^{\cdot} \rightarrow WWA^{\cdot} + H_2O$ .....	132
4.2.2. Błąd systematyczny faktorów RC-TST dla klasy reakcji $C_nH_{2n+2} + O_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}^{\cdot} + HO_2^{\cdot}$ .....	133
4.2.3. Błąd systematyczny faktorów RC-TST dla klasy reakcji $C_nH_{2n+2} + HO_2^{\cdot} \rightarrow C_nH_{2n+1}^{\cdot} + H_2O_2$ .....	134
4.3.1. Analiza wydajności przybliżeń LER oraz BHG dla klasy reakcji $WWA + OH^{\cdot} \rightarrow WWA^{\cdot} + H_2O$ .....	136
4.3.2. Analiza wydajności przybliżeń LER oraz BHG dla klasy reakcji $C_nH_{2n+2} + O_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}^{\cdot} + HO_2^{\cdot}$ .....	139
4.3.3. Analiza wydajności przybliżeń LER oraz BHG dla klasy reakcji $C_nH_{2n+2} + HO_2^{\cdot} \rightarrow C_nH_{2n+1}^{\cdot} + H_2O_2$ .....	141

---

4.4. Wnioski .....	143
Rozdział 5. Badanie Kinytyki Reakcji WWA z Podstawnikami .....	147
5.1. Wstęp.....	147
5.2. Deskryptory użyte do stworzenia modelu QSAR .....	149
5.3. Metody obliczeniowe .....	153
5.4. Wpływ podstawnika na reaktywność jednopodstawionych WWA .....	154
5.4.1. Wpływ podstawnika na wysokość bariery.....	155
5.4.2. Wpływ podstawnika na efekt tunelowania .....	159
5.4.3. Wpływ podstawnika na stałą szybkości reakcji .....	161
5.5. Opracowanie modelu QSAR .....	165
5.6. Wnioski .....	171
Rozdział 6. Podsumowanie .....	173
Dodatek A. Podsumowanie parametrów RC-TST .....	176
Dodatek B. Wpływ podstawnika na reaktywność - wykresy .....	179
Dodatek C. Lista deskryptorów .....	189
Dodatek D. Oświadczenie o współudziale .....	211
Bibliografia .....	212



## Rozdział 1. Cele i Założenia Pracy

Celem niniejszej pracy doktorskiej było badanie kinetyki reakcji substancji chemicznych wchodzących w skład paliw węglowodorowych oraz skonstruowanie modelu dla różnych klas związków, pozwalających na otrzymanie stałych szybkości reakcji bez dodatkowych obliczeń lub minimalnym kosztem obliczeniowym. Mechanizmy reakcji spalania mogą zawierać tysiące indywiduów chemicznych, natomiast liczba reakcji może sięgać nawet setek tysięcy. Badanie tak wielu substancji w szerokim zakresie temperatur metodami eksperymentalnymi jest czasochłonne i kosztowne, o ile w ogóle możliwe. Co więcej, pomiary są utrudnione ze względu na bardzo krótki czas półtrwania ekstremalnie reaktywnych produktów przejściowych w reakcjach rodnikowych.

Alternatywą eksperymentu są symulacje numeryczne, jednakże ich przeprowadzenie napotyka na szereg problemów. Najpoważniejszym z nich są trudności z przyporządkowaniem parametrów kinetycznych poszczególnym procesom elementarnym wchodzącym w skład mechanizmu. Jest to spowodowane tym, że liczba możliwych reakcji wzrasta wykładniczo wraz z liczbą zaangażowanych indywiduów chemicznych i ich rozmiarem, co prowadzi do tzw. "eksplozji kombinatorycznej" w liczbie odrębnych wymaganych oszacowań stałych szybkości. W związku z tym, konieczne jest użycie metod pozwalających na przybliżone wyznaczanie parametrów kinetycznych i termodynamicznych dla reakcji spalania. Bazują one na różnych założeniach. Najprostsze z nich polegają na przyjęciu jednej stałej w obrębie całej klasy lub podklasy<sup>1</sup>. Nieco bardziej skomplikowane opierają się na równaniu Bella-Evansa-Polanyia (BEP), bądź innych prostych modelach ilościowej zależności struktura-aktywność (QSAR). Najbardziej zaawansowane wykorzystują metody wyznaczania struktury elektronowej reagentów, produktów i stanów przejściowych. Do tej grupy zalicza się np. metodę *group additivity* (GA) oraz teorię stanu przejściowego klas reakcji (RC-TST).

W niniejszej pracy skupiono się na metodzie RC-TST oraz skonstruowaniu modelu QSAR dla dotychczas nieopracowanych klas reakcji powszechnie występujących w mechanizmach spalania paliw węglowodorowych. Efektem jest zestaw równań, za pomocą których użytkownik ma możliwość uniknięcia kosztownych obliczeń stanów przejściowych reakcji, stanowiących najbardziej uciążliwy krok całej procedury wyznaczania stałych szybkości.

Otrzymane równania mogą przyczynić się do poprawy dokładności mechanizmów spalania, ułatwiając tym samym optymalizację wydajności urządzeń bazujących na spalaniu paliw (silniki spalinowe, piece, turbiny itp.) lub opracowanie nowych paliw węglowodorowych.



## Rozdział 2. Teoria

### 2.1. Kinetyka Chemiczna

Kinetyka chemiczna jest gałęzią chemii fizycznej, która zajmuje się badaniem szeregu aspektów dotyczących szybkości reakcji chemicznych. Bada ona jakościowe aspekty reakcji, takie jak ich mechanizm, przemiany poszczególnych reagentów oraz warunki potrzebne do zajścia reakcji. Dodatkowo, rozpatruje w sposób ilościowy zależności szybkości reakcji od stężenia reagentów, temperatury, ciśnienia, wpływu katalizatora, obecności rozpuszczalnika lub innych czynników decydujących o przebiegu reakcji. Dostarcza ona opis teoretyczny i matematyczny do przewidywania szybkości reakcji w każdych warunkach.

Kinetyka chemiczna jest również użytecznym narzędziem w innych dziedzinach nauki jak na przykład w biochemii, gdzie jest używana do badania prędkości reakcji enzymatycznych, w fizykochemii powierzchni znajduje zastosowanie do analizy efektu katalizatora w układach heterogenicznych, zaś w chemii środowiska pozwala na przewidywanie losu cząsteczek w atmosferze. Co więcej pozwala na modelowanie procesów spalania, co jest głównym przedmiotem tej pracy.

### 2.2. Mechanizm Reakcji

Kinetyczne mechanizmy reakcji używane są do szczegółowego opisu przemiany reagentów w produkty. Równanie reakcji, pomimo pozornie krótkiego zapisu, jak na przykład reakcja spalania metanu w atmosferze tlenu:



tak naprawdę przebiega przez wiele pośrednich kroków i indywidualów chemicznych. Pojedynczy krok takiej przemiany nazywany jest reakcją elementarną. Mechanizm reakcji składa się ze zbioru reakcji elementarnych, do których przypisane są parametry kinetyczne oraz termodynamiczne. Umożliwiają one skonstruowanie układu równań różniczkowych, opisujących tempo tworzenia się oraz ubytku poszczególnych indywidualów chemicznych<sup>2</sup>. Obliczone na tej podstawie parametry makroskopowe (skład produktów reakcji, zużycie paliwa, la-



minarna szybkość płomienia, ilość uwalnianego ciepła, opóźnienie zapłonu itp.) można już zweryfikować eksperymentalnie<sup>3</sup>. Modele kinetyczne mogą być również wykorzystane w badaniach chemii układów wielofazowych w atmosferze, przewidując takie parametry jak szybkość transportu masy, wymiana ciepła, równowagi fazowe oraz tworzenie produktów<sup>4</sup>.

Będąc jednym z pierwszych dostępnych na rynku, zbiór programów CHEMKIN<sup>5</sup> jest wciąż jednym z najpopularniejszych pakietów do symulacji komputerowych różnego typu procesów złożonych, w tym również reakcji spalania. Z powodu znacznej i niesłabnącej od lat popularności CHEMKINA, stosowany w nim format zapisu reakcji złożonej, wraz z parametrami termodynamicznymi i kinetycznymi jest, pomimo wielu niedoskonałości, nieformalnym standardem, co wymusza kompatybilność konkurencyjnych pakietów. Jako że podstawowym obszarem zastosowania otrzymanych tutaj wyników jest modelowanie procesów spalania, wskazane jest krótkie omówienie najważniejszych cech tego formatu. W pierwszej sekcji pliku wejściowego (ELEMENTS) zdefiniowane są pierwiastki wchodzące w skład reagentów i produktów poszczególnych procesów elementarnych<sup>6</sup>. W kolejnej zdefiniowane są indywidua chemiczne biorące udział w procesie złożonym (sekcja SPECIES). Główną część mechanizmu stanowi sekcja REACTIONS, gdzie sprecyzowane są wszystkie reakcje elementarne oraz ich stałe szybkości z ewentualną zależnością od ciśnienia. Przykładowy fragment tej sekcji przedstawiony jest na rysunku 2.1, gdzie w pierwszej kolumnie zdefiniowana jest reakcja elementarna, w drugiej ciśnienie (w atm) a w pozostałych trzech odpowiednio parametry  $A$ ,  $n$  i  $E_a$  ze zmodyfikowanego równania Arrheniusa (równ. 2.15).

```

CH3+CH3<=>H+C2H5                +4.7400000E+012 +1.0500000E-001 +1.0664300E+004
PLOG /                             +1.0000000E-002 +4.7400000E+012 +1.0500000E-001 +1.0664300E+004 /
PLOG /                             +1.0000000E-001 +2.5700000E+013 -9.6000000E-002 +1.1406100E+004 /
PLOG /                             +1.0000000E+000 +3.1000000E+014 -3.6200000E-001 +1.3372500E+004 /
PLOG /                             +1.0000000E+001 +2.1500000E+010 +8.8500000E-001 +1.3532500E+004 /
PLOG /                             +1.0000000E+002 +1.0320000E+002 +3.2300000E+000 +1.1236100E+004 /

```

**Rysunek 2.1.** Fragment kinetycznego mechanizmu reakcji spalania n-dodekanu, zaproponowanego przez Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL)<sup>7</sup>.

Sekcja THERMO definiuje zależność temperaturową podstawowych parametrów termodynamicznych, takich jak ciepło właściwe ( $C_p$ ), entalpia ( $H^0$ ) i entropia ( $S^0$ )<sup>8</sup>. Są one wyrażone w tzw. formacie NASA<sup>9</sup>, poprzez współczynniki wielomianów, które są osobno zde-

finiowane dla dwóch zakresów temperatur (300K – 1000K oraz 1000K – 5000K). Dla każdego zakresu T konieczne jest 7 współczynników  $a_1$ – $a_7$ , co łącznie daje 14 stałych na jedną reakcję. Dokładną postać wielomianów NASA definiują równania (2.2–2.4) podane poniżej, a ich reprezentację w formacie CHEMKIN przedstawiono na rysunku 2.2, na przykładzie rodnika metylowego.

$$\frac{C_p}{R} = a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4 \quad (2.2)$$

$$\frac{H^0}{RT} = a_1 + \frac{a_2}{2}T + \frac{a_3}{3}T^2 + \frac{a_4}{4}T^3 + \frac{a_5}{5}T^4 + \frac{a_6}{T} \quad (2.3)$$

$$\frac{S^0}{R} = a_1 \ln T + a_2T + \frac{a_3}{2}T^2 + \frac{a_4}{3}T^3 + \frac{a_5}{4}T^4 + a_7 \quad (2.4)$$

```

CH3          121286C   1H   3           G 0300.00  5000.00  1000.00      1
 0.02844051E+02 0.06137974E-01-0.02230345E-04 0.03785161E-08-0.02452159E-12  2
 0.16437809E+05 0.05452697E+02 0.02430442E+02 0.11124099E-01-0.01680220E-03  3
 0.16218288E-07-0.05864952E-10 0.16423781E+05 0.06789794E+02      4

```

**Rysunek 2.2.** Przykładowe współczynniki użyte dla rodnika metylowego CH<sub>3</sub> z bazy danych parametrów termodynamicznych CHEMKIN<sup>8</sup>.

W literaturze dostępnych jest wiele szczegółowych mechanizmów procesu opisanego równaniem (2.1). Jednym z najbardziej rozpoznawalnych jest GRI-Mech 3.0,<sup>10</sup> składający się z 53 związków chemicznych oraz 325 reakcji elementarnych. Wraz ze wzrostem wielkości cząsteczek, liczba wymaganych parametrów rośnie eksponencjalnie. I tak, całkowity mechanizm utleniania n-heptanu wygenerowany w pracy Battin-Leclerc et al.<sup>11</sup>, składa się z 470 indywiduów chemicznych zaangażowanych w 3662 procesów elementarnych, natomiast model pirolizy tetradekanu zaproponowany przez Broadbelt et al.<sup>12</sup> zawiera 19 052 związków oraz 479 206 reakcji.

Jak już wcześniej wspomniano, często stosowanym przybliżeniem jest przyjęcie jednej, dobrze znanej stałej szybkości dla poszczególnych klas lub podklas<sup>1,3</sup>. Jednakże, ponieważ nawet niewielkie różnice w energii aktywacji mogą prowadzić do diametralnej różnicy w

stałych szybkości reakcji, tego typu przybliżenie może znacząco wpływać na jakość mechanizmu. Jako przykład można podać rozbieżność pomiędzy parametrami kinetycznymi klasy reakcji  $\text{WWA} + \text{OH} \cdot \rightarrow \text{WWA} \cdot + \text{H}_2\text{O}$ <sup>13</sup>, gdzie różnice pomiędzy barierami różnych centrów reakcji mogą sięgać 3 kcal/mol. W temperaturze 1000K (typowej dla spalania) prowadzi to do rozbieżności w wartościach stałych szybkości na poziomie 400% procent. W temperaturze 600K, gdzie transfer atomu wodoru cały czas dominuje nad reakcją addycji<sup>14</sup>, wartość ta jest bliska 1200%. Jest więc zrozumiałe, że stosowanie pojedynczej stałej szybkości w obrębie danej klasy negatywnie wpływa na zdolności predykcyjne modelu. Istnieje zatem zapotrzebowanie na metody będące w stanie z dobrą dokładnością zróżnicować reakcje zgrupowane jako podobne.

### 2.3. Przybliżenie Borna-Oppenheimera

Ze względu na to, że elektrony mają znacznie mniejszą masę niż protony ( $m_e = 5.486 \times 10^{-4}$  u,  $m_p = 1.007$  u), ruch elektronów w porównaniu do ruchu jąder atomowych jest o kilka rzędów wielkości szybszy. Rozsądnym założeniem jest więc to, że elektrony dopasowują się natychmiastowo do każdej pozycji jąder atomowych. Założenie to jest podwaliną przybliżenia adiabatycznego i przybliżenia Borna-Oppenheimera, stosowanego do wszystkich obliczeń w niniejszej pracy. Polega ono na założeniu separacji ruchu elektronów od ruchu jąder atomowych, co pozwala na zapisanie całkowitej funkcji falowej w postaci iloczynu:

$$\Psi = \psi_k(\mathbf{r}; R) f_k(\mathbf{R}). \quad (2.5)$$

Funkcja elektronowa  $\psi_k(\mathbf{r}; R)$  stanu elektronowego  $k$  zależy od wektora położenia elektronów  $\mathbf{r}$  oraz parametrycznie od wektora położenia jąder atomowych  $\mathbf{R}$ . Część równania  $f_k(\mathbf{R})$  zależy bezpośrednio od wektora  $\mathbf{R}$  i opisuje drgania cząsteczki ze zmianą długości wektora  $\mathbf{R}$ , oraz rotacje cząsteczki przy zmianie kierunku tego wektora. Po podstawieniu funkcji (2.5) do równania Schrödingera i scałkowaniu po współrzędnych elektronowych, otrzymuje się następującą zależność opisującą ruch jąder atomowych:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_R + E_k^0(R) + H'_{kk}(R) \right] f_k(\mathbf{R}) = E f_k(\mathbf{R}). \quad (2.6)$$

Pierwszy człon tego równania to operator energii kinetycznej jąder atomowych, w którym laplasjan po współrzędnych kartezyjskich jądra ma postać:

$$\Delta_R = \frac{\partial^2}{\partial R_x^2} + \frac{\partial^2}{\partial R_y^2} + \frac{\partial^2}{\partial R_z^2} \quad (2.7)$$

$\mu$  to masa zredukowana,  $E_k^0(R)$  to energia elektronowa stanu elektronowego  $k$ , natomiast

$$H'_{kk}(R) = \int \psi_k^* \hat{H}' \psi_k d\tau, \quad (2.8)$$

to mała poprawka, której pominięcie jest istotą przybliżenia Borna-Oppenheimera i odróżnia je od przybliżenia adiabatyicznego<sup>15</sup>.

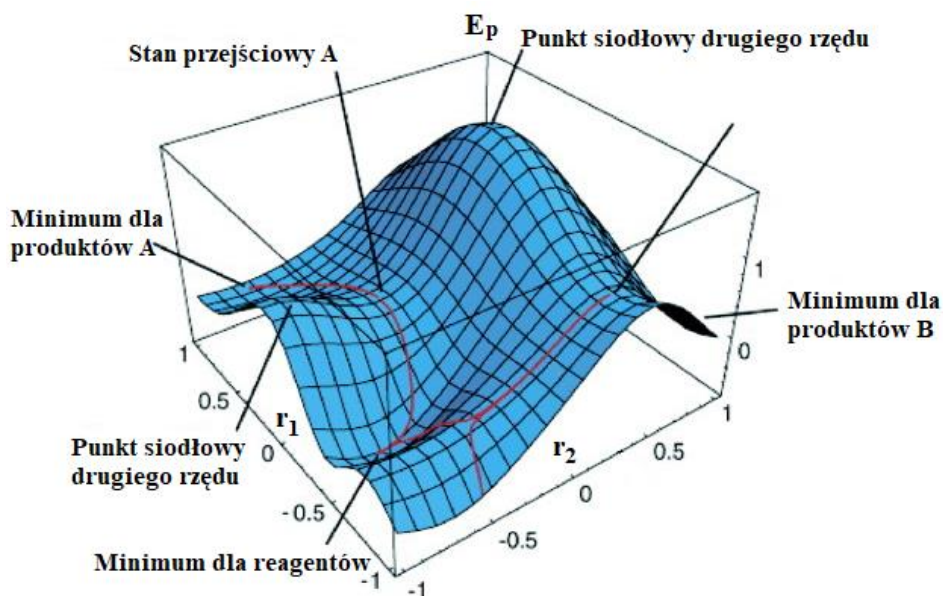
Po rozdzieleniu ruchu rotacyjnego i oscylacyjnego cząsteczki w równaniu (2.6) oraz po odpowiednich przekształceniach, otrzymuje się równanie krzywej klasycznej energii potencjalnej dla ruchu jąder:

$$V_{kJ} = E_k^0(R) + J(J+1) \frac{\hbar^2}{2\mu R^2}, \quad (2.9)$$

w którym człon zawierający kwantową liczbę rotacyjną  $J$ , jest odpowiedzialny za efekt siły odśrodkowej związany z rotacją molekuly. W myśl przybliżenia Borna-Oppenheimera, człon  $H'_{kk}(R)$  w równaniu (2.9) został pominięty. Ponadto, separacja rotacji i oscylacji jest przeprowadzona w sposób przybliżony, gdyż podczas oscylacji dochodzi do zmiany wartości  $R$ , co oddziałuje na moment bezwładności  $I = \mu R^2$  w drugim członie równania (2.9).

## 2.4. Hiperpowierzchnia energii potencjalnej

Nieliniowa cząsteczka składająca się z  $N$  atomów posiada  $3N-6$  stopni swobody. Funkcja  $V_{kl}$  (2.9) opisująca taki układ, byłaby zatem  $(3N-6)$  – wymiarową hiperpowierzchnią energii potencjalnej (PES) zawieszoną w  $(3N-5)$  – wymiarowej przestrzeni. PES opiera się na przybliżeniu Borna-Oppenheimera i jest jednym z kluczowych konceptów w chemii, który opisuje zależność pomiędzy stabilnością cząsteczki a jej geometrią.



**Rysunek 2.3.** Przykładowa hiperpowierzchnia energii potencjalnej, przedstawiająca zależność energii potencjalnej ( $E_p$ ) od współrzędnych reakcji  $r_1$  i  $r_2$ .<sup>16</sup> Zaznaczono minima, punkty siodłowe oraz ścieżkę reakcji (kolor czerwony).

Analiza PES (rys. 2.3) pozwala na znalezienie punktów stacjonarnych funkcji, które odpowiadają stabilnym struktutom układu chemicznego lub stanom przejściowym (TS). Punkty te występują na hiperpowierzchni wtedy, gdy siła, czyli ujemny gradient energii potencjalnej, wynosi zero. Stała siłowa  $k$  jest natomiast zdefiniowana jako druga pochodna energii potencjalnej względem współrzędnej  $i$  i jest ona powiązana z częstotliwością drgania  $\nu$  w następujący sposób:

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad (2.10)$$

gdzie  $\mu$  to masa zredukowana. Obliczenie hesjanu, czyli macierzy stałych siłowych, pozwala na ustalenie typu punktu stacjonarnego. Minima na PES odpowiadają możliwym izomerom cząsteczki i muszą spełniać warunek (2.11). Minimum globalne jest stanem podstawowym.

$$\frac{\partial^2 E_p}{\partial r_i^2} > 0 \quad \text{dla } 1 \leq i \leq 3N - 6 \quad (2.11)$$

Punkty siodłowe pierwszego rzędu na hiperpowierzchni reprezentują stany przejściowe, dla których dokładnie jedna stała siłowa  $k$  ma wartość ujemną (równ. 2.12).

$$\frac{\partial^2 E_p}{\partial r_i^2} < 0 \quad \text{dla } i = 1 \quad (2.12)$$

Zgodnie z równaniem 2.10, częstotliwość odpowiadająca temu drganiu ma wartość urojoną i jest zazwyczaj oznaczana jako ujemna. Pozostałe stałe siłowe dla TS są zaś dodatnie (równ. 2.13).

$$\frac{\partial^2 E_p}{\partial r_j^2} > 0 \quad \text{dla } 1 \leq j \leq 3N - 7 \quad (2.13)$$

## 2.5. Równanie Arrheniusa

W 1899 roku, szwedzki chemik Svante Arrhenius przedstawił ilościowy opis szybkości zachodzenia reakcji i podał empiryczne równanie na stałą szybkości w zależności od temperatury, zwane równaniem Arrheniusa<sup>17</sup>:

$$k(T) = Ae^{(-E_a/RT)}, \quad (2.14)$$

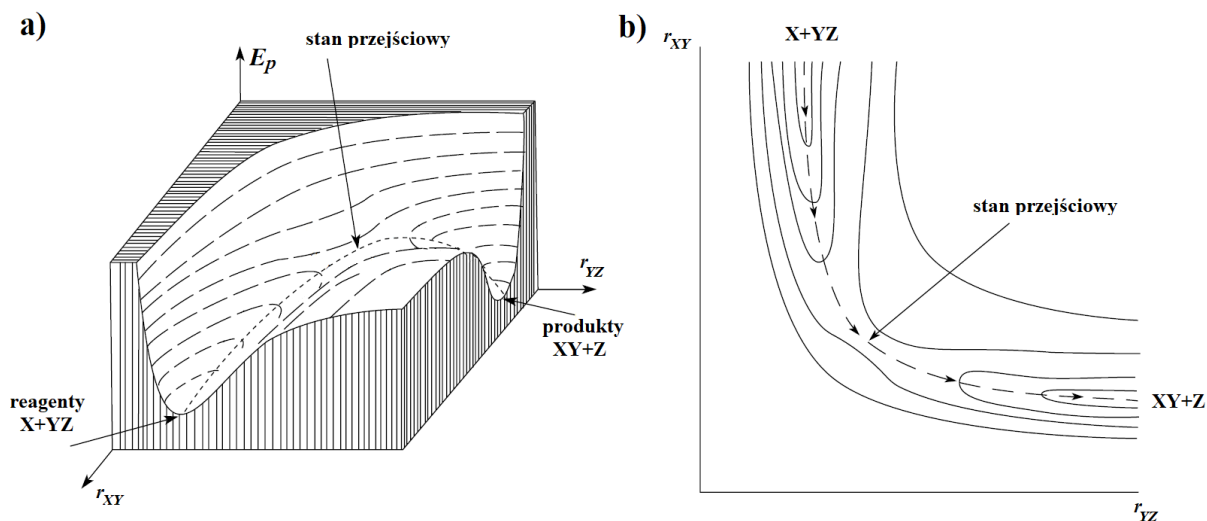
gdzie  $A$  jest czynnikiem przedeksponencjalnym, który jest proporcjonalny do częstości zderzeń skutecznych w danej reakcji, zaś  $E_a$  to energia aktywacji. Lepszym przybliżeniem zależności  $T$  od  $k$  jest zmodyfikowane równanie Arrheniusa z trzema parametrami, które lepiej dopasowuje się do wyników eksperymentalnych i obliczeniowych:

$$k(T) = AT^n e^{(-E_a/RT)}. \quad (2.15)$$

W większości przypadków powyższe równanie dobrze opisuje wyniki eksperymentalne i może służyć do porównywania stałych szybkości między reakcjami. Nie wyjaśnia ono jednak wpływu struktury cząsteczki na reakcję i nie uwzględnia efektów kwantowych. O wiele lepszy wgląd w zrozumienie szczegółów reakcji na poziomie molekularnym daje teoria stanu przejściowego (czasami nazywana teorią kompleksu aktywnego) oraz równanie Eyringa<sup>18</sup>.

## 2.6. Teoria Stanu Przejściowego (TST)

Teoria Stanu Przejściowego (TST), zaproponowana w 1935 r. przez Eyringa oraz Evansa i Polanyia<sup>18,19</sup>, jest fundamentem współczesnego rozumienia mechanizmu przebiegu reakcji chemicznych. Teoria ta mówi, że reakcje przebiegają przez wysokoenergetyczny, niestabilny kompleks aktywny zwany stanem przejściowym (TS). Geometria TS jest zdefiniowana jako punkt siodłowy pierwszego stopnia na PES. Oznacza to, że jedno z drgań normalnych przechodzi w translację wzdłuż współrzędnej reakcji. Ponieważ współrzędna reakcji przechodzi przez maksimum potencjału, to odpowiednia stała siłowa jest ujemna, a częstość ma wartość urojoną. Według tej teorii, TS leży w najwyższym punkcie tzw. ścieżki minimalnej energii (MEP), łączącej reagenty i produkty (rys. 2.4).



**Rysunek 2.4.** Przekrój PES oraz odpowiadający jej wykres konturowy dla przykładowej reakcji wymiany  $X+YZ \rightarrow XY+Z$ . Przerwaną linią zaznaczono MEP.

TST opiera się na trzech podstawowych założeniach:

1. Reagenty są zawsze w stanie równowagi ze strukturą kompleksu aktywnego,
2. Energia cząsteczek podlega rozkładowi Boltzmannu,
3. Kiedy reagenty osiągną stan przejściowy, kompleks ten zawsze rozpada się w stronę produktów, a nigdy z powrotem do reagentów.

Stała szybkości TST, wyprowadzona na podstawie mechaniki statystycznej, jest zdefiniowana równaniem:

$$k^{TST}(T) = \kappa(T)\sigma \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger(T)}{\Phi^R(T)} \exp\left(\frac{-\Delta V^\ddagger}{k_B T}\right), \quad (2.16)$$

gdzie  $\kappa$  jest współczynnikiem przejścia, który bierze poprawkę na efekt tunelowania kwantowego,  $\sigma$  jest liczbą symetrii reakcji.  $Q^\ddagger$  i  $\Phi^R$  symbolizują całkowite funkcje podziału (na jednostkę objętości) stanu przejściowego i reagentów, bez uwzględnienia rotacyjnej liczby symetrii.  $\Delta V^\ddagger$  to klasyczna wysokość bariery reakcji,  $T$  jest temperaturą wyrażoną w Kelvinach, zaś  $k_B$  oraz  $h$  to stałe Boltzmannu i Plancka. Funkcja podziału stanu przejściowego



wego  $Q^\ddagger$  uwzględnia brak jednego oscylacyjnego stopnia swobody odpowiadającego współrzędnej reakcji, natomiast  $\Phi^R$  jest iloczynem funkcji podziału poszczególnych reagentów. Równanie to, zwane również równaniem Eyringa, jest kluczową zależnością wykorzystywaną w niniejszej pracy.

## 2.7. Liczba Symetrii Reakcji

Symetria układu nie jest bezpośrednio uwzględniona w rotacyjnej funkcji podziału, należy ją więc zawrzeć poprzez podanie liczby symetrii reakcji  $\sigma$  przy obliczaniu stałej szybkości reakcji. Wartość ta, pojawiająca się w równaniu (2.16), wynika z nierozróżnialności identycznych cząsteczek i zdefiniowana jest jako całkowita liczba symetrii reagentów (dla reakcji dwucząsteczkowej iloczyn  $\sigma^{R1}$  i  $\sigma^{R2}$ ) podzielona przez liczbę symetrii stanu przejściowego  $\sigma^\ddagger$  (równ. 2.17)<sup>20,21</sup>.

$$\sigma = \frac{\sigma^{R1}\sigma^{R2}}{\sigma^\ddagger}. \quad (2.17)$$

W tabeli 2.1 przedstawiono punktowe grupy symetrii cząsteczek występujących w niniejszej pracy oraz odpowiadające im liczby symetrii.

Grupa punktowa	Liczba symetrii $\sigma$	Przykład
$C_1$	1	2-metylobutan
$C_s$	1	1-chloronaftalen
$C_{2h}$	2	butan
$C_{2v}$	2	pentan
$C_{3v}$	3	2-metylopropan
$D_{2h}$	4	naftalen
$D_{3d}$	6	etan
$D_{6h}$	12	benzen
$T_d$	12	metan

**Tabela 2.1.** Grupy punktowe oraz odpowiadające im liczby symetrii  $\sigma$ . Podano również przykłady cząsteczek, których symetria jest opisana daną grupą punktową.

Współczynnik  $\sigma$  bywa mylony z liczbą równoważnych sposobów, w jaki może przebiegać reakcja, co nie jest zgodne z prawdą, aczkolwiek zdarza się, że obie te wartości mogą

być równe. Jako przykład można podać reakcję  $\text{CH}_4 + \text{O}\cdot \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}\cdot$ , gdzie liczba symetrii dla  $\text{CH}_4$  (grupa punktowa  $T_d$ ) wynosi 12, natomiast  $\sigma^\ddagger$  dla stanu przejściowego  $[\text{H}_3\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}]^\ddagger$  odpowiadającego grupie punktowej  $C_{3v}$  jest równa 3. Daje to w rezultacie liczbę symetrii reakcji 4, co przypadkowo jest równe czterem równoważnym atomom wodoru, na których może zajść reakcja.

## 2.8. Funkcja podziału

Funkcja podziału (zwana również funkcją rozdziału, sumą stanów lub sumą statystyczną) jest ważnym elementem, który pojawia się w równaniu Eyringa. Jest to pojęcie wywodzące się z mechaniki statystycznej, które pozwala określić właściwości termodynamiczne układu znajdującego się w stanie równowagi. Funkcja ta może być interpretowana jako liczba dostępnych mikrostanów dla układu w danej temperaturze. Suma stanów  $Q$  układu opisanego zespołem kanonicznym, w którym cząsteczki w stanie kwantowym  $i$  mają energię  $E_i$  wyraża się wzorem:

$$Q = \sum_i e^{-E_i/k_b T}. \quad (2.18)$$

Na sumaryczną energię cząsteczki składają się energia translacyjna, rotacyjna, oscylacyjna i elektronowa. Stąd całkowita funkcja podziału  $Q$  jest iloczynem poszczególnych składowych:

$$Q = Q_{tr} Q_{rot} Q_{osc} Q_{el}. \quad (2.19)$$

Do obliczenia indywidualnych funkcji podziału we wzorze (2.19) potrzebne są momenty bezwładności, częstotliwości drgań normalnych oraz energie stanów elektronowych. Wszystkie te dane można otrzymać z obliczeń struktury elektronowej.

Elektronową funkcję podziału  $Q_{el}$  oblicza się korzystając bezpośrednio z definicji (2.18):

$$Q_{el} = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/k_b T}, \quad (2.20)$$

gdzie  $g_i$  to degeneracja stanu elektronowego  $i$  o energii  $\varepsilon_i$ . Z reguły, poza nielicznymi wyjątkami, powyższe równanie można ograniczyć do pierwszego członu, pozostałe są znikomo małe i mogą zostać pominięte. Jeżeli przyjmie się energię stanu podstawowego jako równą zero, to wtedy część eksponencjalna jest równa jedności i cała suma ogranicza się do multipletowości stanu podstawowego. W ten sposób elektronowa funkcja podziału obliczana jest w programie Multi-Species Multi-Channel<sup>22</sup> (MSMC). W przypadku rodników, niekiedy wprowadza się jeszcze dodatkową poprawkę do  $Q_{el}$  wynikającą ze wzajemnego oddziaływania pomiędzy orbitalnym a spinowym momentem magnetycznym, poprzez uwzględnienie eksperymentalnej stałej sprzężenia spinowo-orbitalnego.

Translacyjna funkcja podziału  $Q_{tr}$  wyprowadzona jest na podstawie modelu ruchu cząstki o masie  $m$  poruszającej się w pudle potencjału o długości  $l$ . Rozwiązując równanie Schrödingera dla tego układu oraz wykonując odpowiednie całkowanie<sup>23</sup>, otrzymuje się:

$$Q_{trans} = \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V, \quad (2.21)$$

gdzie  $V = l^3$  jest objętością pudła potencjału.

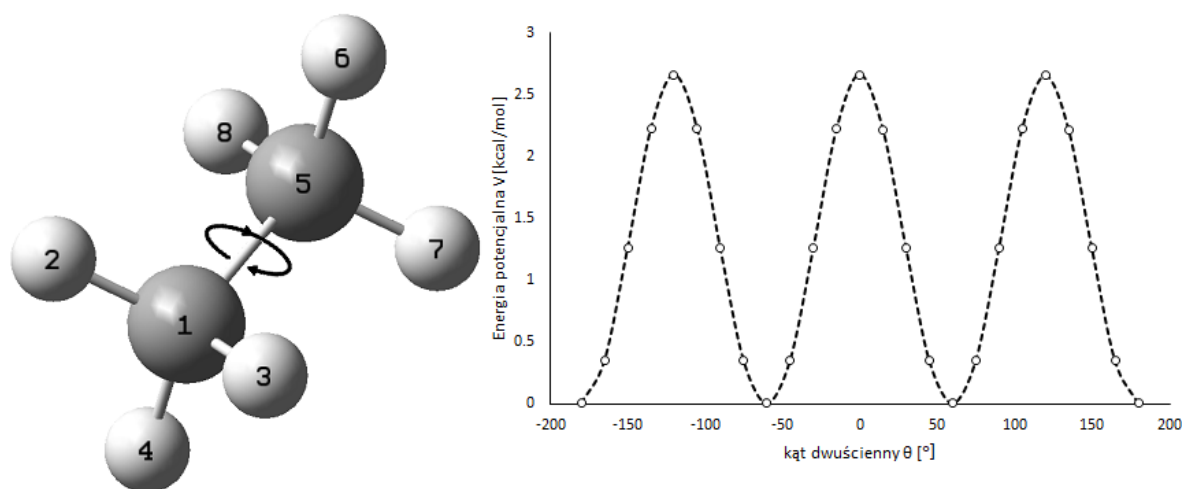
Rotacyjną funkcję podziału  $Q_{rot}$  wylicza się w oparciu o model kwantowego rotatora sztywnego. Jest to również rozsądne przybliżenie dla niesztywnej, wieloatomowej cząsteczki. Wyrażenie na  $Q_{rot}$  dla molekuly posiadającej momenty bezwładności  $I_a$ ,  $I_b$  oraz  $I_c$  wzdłuż głównych osi bezwładności opisuje równanie (2.22).

$$Q_{rot} = \pi^{1/2} \left( \frac{8\pi^2 I_a k_B T}{h^2} \right)^{1/2} \left( \frac{8\pi^2 I_b k_B T}{h^2} \right)^{1/2} \left( \frac{8\pi^2 I_c k_B T}{h^2} \right)^{1/2} \quad (2.22)$$

Do obliczenia oscylacyjnej funkcji podziału  $Q_{osc}$  korzysta się z przybliżenia oscylatora harmonicznego. Dla cząsteczki nieliniowej składającej się z  $N$  atomów mającej  $s = 3N - 6$  oscylacyjnych stopni swobody, funkcję  $Q_{osc}$  oblicza się na podstawie częstotliwości drgań normalnych  $\nu$  stanu podstawowego ze wzoru:

$$Q_{osc} = \prod_{i=1}^s \frac{1}{1 - e^{-h\nu_i/k_B T}} \quad (2.23)$$

Model oscylatora harmonicznego dobrze sprawdza się do opisu drgań o wysokich częstotliwościach, lecz w ogólności nie jest wystarczająco dokładny w przypadku drgań o niskiej częstotliwości, takich jak np. ukryte rotacje (HR)<sup>24,25</sup>. Jako HR rozumie się rotację, w której jeden z fragmentów cząsteczki obraca się względem reszty wzdłuż osi wiązania (rys. 2.5) i dla którego przybliżenie harmoniczne daje niedokładne wyniki<sup>26</sup>. Ma to szczególne znaczenie dla drgań normalnych opisujących obroty grup chemicznych z niską barierą rotacji, lub w wysokich temperaturach<sup>27</sup>, co jest istotne przy opisie kinetyki reakcji cząsteczek węglowodorów w procesach spalania.



**Rysunek 2.5.** Typowy przykład ukrytej rotacji na przykładzie cząsteczki etanu. Skan energii potencjalnej dla kąta dwuściennego  $\theta$  (H(6)-C(5)-C(1)-H(4)), opisującego drganie normalne HR z obliczeń własnych na poziomie teorii M06-2X/aug-cc-pVTZ.

Wszystkie drgania klasyfikowane jako HR należy potraktować indywidualnie używając odpowiedniego przybliżenia, zarówno w przypadku reagentów jak i stanów przejściowych. W niniejszej pracy wykorzystano, zastosowaną m. in. w oprogramowaniu MSMC, metodologię bezpośredniego rozwiązywania jednowymiarowego równania Schrödingera<sup>22</sup>:

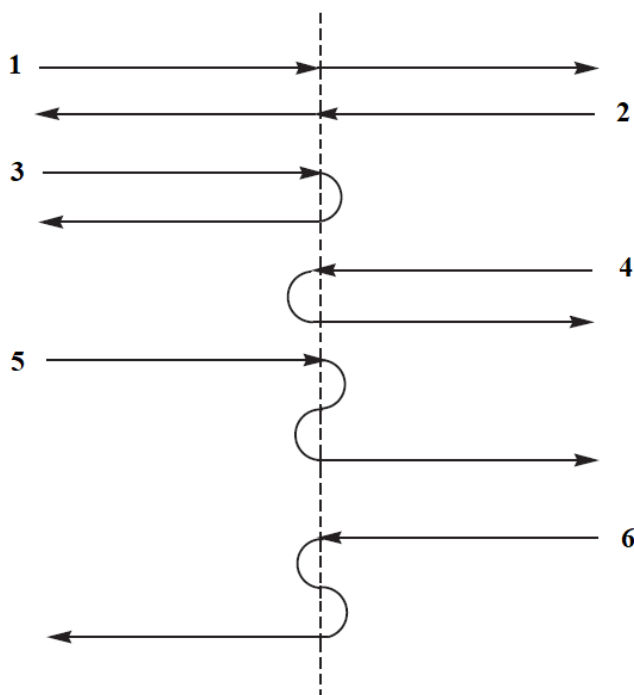
$$\left( -\frac{1}{2I_{red}} \cdot \frac{d^2}{d\theta^2} + V(\theta) \right) \Psi_{HR} = E \Psi_{HR}, \quad (2.24)$$

gdzie  $E$  to energia,  $V(\theta)$  jest barierą rotacji, która może być policzona ze skanu energii potencjalnej kąta dwuściennego  $\theta$ , zaś  $I_{red}$  jest zredukowanym momentem bezwładności dla danej ukrytej rotacji. Wartość  $I_{red}$  jest oszacowana na podstawie podejścia zaproponowanego w pracy East et al.<sup>28</sup> oraz Kilpatrick et al.<sup>29</sup>, a szczegółowa procedura rozwiązywania równania (2.24) opisana jest w materiale uzupełniającym do pracy Duong et al.<sup>22</sup> W rezultacie otrzymuje się wartości poziomów energetycznych HR, które są wykorzystywane do obliczenia poprawki dla oscylacyjnej funkcji podziału  $Q_{osc}$ .

## 2.9. Wariacyjna Teoria Stanu Przejściowego (VTST)

Klasyczna teoria stanu przejściowego daje dokładne wyniki, jeżeli wszystkie trajektorie reakcji przechodzące przez stan przejściowy prowadzą do produktów. Dla danego momentu w czasie, trajektoria jest punktem w przestrzeni fazowej. Zgodnie z założeniami, TST nie bierze pod uwagę możliwości rozpadu stanu przejściowego z powrotem do reagentów, którą to ewentualność należy uwzględnić dla precyzyjnego wyznaczenia stałej szybkości reakcji. W tym celu wykorzystuje się wariacyjną teorię stanu przejściowego (VTST), uwzględniającą tzw. „efekt ponownego przejścia” (ang. *recrossing effect*)<sup>30</sup>.

Teoria stanu przejściowego umożliwia obliczenie stałej szybkości w układach w stanie równowagi. Do opisu układu, w którym liczba cząsteczek, temperatura i objętość jest stała oraz może on wymieniać energię z otoczeniem, używa się zespołu kanonicznego (NVT). Zespół mikrokanoniczny natomiast odpowiada układom izolowanym, w których energia jest stała i nie następuje jej wymiana z otoczeniem (NVE). W niniejszej pracy skupiono się na układach opisanych zespołem kanonicznym, używając kanonicznej wariacyjnej teorii stanu przejściowego (CVT – ang. *Canonical variational transition state theory*).



**Rysunek 2.6.** Potencjalne trajektorie reakcji od reagentów (lewa strona) do produktów (prawa strona) przechodzące przez stan przejściowy (przerywana linia). Trajektoria 1 odpowiada wyidealizowanej sytuacji w klasycznej teorii TST.

Efekt ponownego przejścia powoduje, że stała szybkości reakcji jest w rzeczywistości mniejsza niż w klasycznym podejściu TST, gdyż część trajektorii o energii wystarczającej do przejścia przez punkt siodłowy może „zawrócić” z powrotem w stronę reagentów, lub przejść przez powierzchnię rozdzielającą (ang. *dividing surface*) więcej niż jeden raz (rys. 2.6). W związku z tym klasyczna teoria TST wyznacza górną granicę wartości stałej szybkości reakcji. W większości przypadków, trajektoria reakcji z wystarczającą energią do osiągnięcia stanu przejściowego przejdzie przez PES w punkcie siodłowym, gdzie energia wymagana do zajścia przemiany reagentów w produkty jest najmniejsza. Jednakże wraz ze wzrostem temperatury, trajektorie z wyższą energią mają większe prawdopodobieństwo odchylenia od MEP oraz odbicia przez barierę potencjału leżącą za TS z powrotem do reagentów<sup>23</sup>. Wykorzystując rachunek wariacyjny, CVT stara się znaleźć położenie powierzchni rozdzielającej wzdłuż współrzędnej reakcji  $s$ , które minimalizuje efekt ponownego przejścia:

$$k^{CVT}(T) = k^{TST}(T, s_*^{CVT}) = \min_s k^{TST}(T, s). \quad (2.25)$$

Jest to szczególnie ważne dla reakcji zachodzących w wysokich temperaturach<sup>21</sup>, takich jak reakcje spalania.

## 2.10. Efekt tunelowania

Tunelowanie kwantowe polega na tym, że cząstka posiadająca energię kinetyczną  $E_k$  jest w stanie pokonać barierę potencjału  $V$  taką, że  $E_k < V$ . Analogicznie istnieje również możliwość odbicia cząstki mającej energię  $E_k$  większą niż bariera  $V$  ( $E_k > V$ ). W konsekwencji mechanika kwantowa zezwala na ujemne wartości  $E_k$ , co jest sprzeczne z prawami mechaniki klasycznej. W praktyce oznacza to, że istnieje niezerowe prawdopodobieństwo zajścia reakcji chemicznej dla układów, które nie posiadają wystarczającej energii do przejścia przez barierę reakcji.

W teorii stanu przejściowego tunelowanie uwzględnione jest w postaci współczynnika przejścia  $\kappa(T)$ , pojawiającego się w równaniu Eyringa (2.16). Kwantowy efekt tunelowania ma szczególne znaczenie w chemii dla reakcji zachodzących w niskich temperaturach oraz dla indywiduów chemicznych o małej masie. Niniejsza praca skupia się na reakcjach przeniesienia atomu wodoru, stąd też efekt tunelowania jest rozpatrywany z możliwie dużą precyzją.

Jedną z metod pozwalających na oszacowanie efektu tunelowania, jest jednowymiarowe przybliżenie z potencjałem Eckarta<sup>31</sup>. Prawdopodobieństwo przejścia  $P(E)$  cząstki przez barierę potencjału obliczane jest w następujący sposób<sup>32</sup>:

$$P(E) = \frac{\sinh(a) \sinh(b)}{\sinh^2\left(\frac{(a+b)}{2}\right) + \cosh^2(c)}, \quad (2.26)$$

gdzie

$$a = \frac{4\pi}{\hbar\nu^\ddagger} \times \frac{\sqrt{E + V_0}}{V_0^{-1/2} + V_1^{-1/2}}, \quad (2.27)$$

$$b = \frac{4\pi}{\hbar\nu^\ddagger} \times \frac{\sqrt{E + V_1}}{V_0^{-1/2} + V_1^{-1/2}}, \quad (2.28)$$

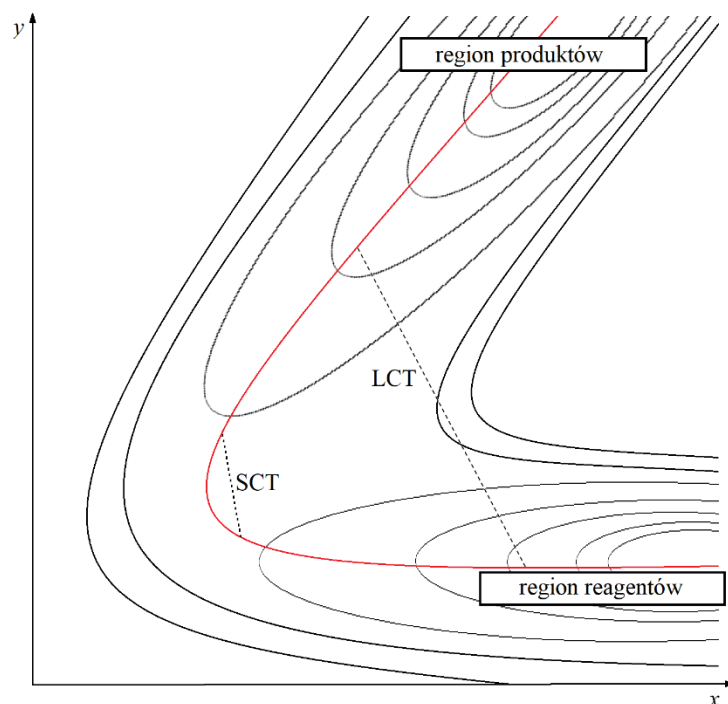
$$c = 2\pi \sqrt{\frac{V_0 V_1}{(\hbar\nu^\ddagger)^2} - \frac{1}{16}}. \quad (2.29)$$

W powyższych równaniach  $E$  jest energią względem minimum na PES,  $V_0$  jest wysokością bariery względem reagentów,  $V_1$  jest wysokością bariery względem produktów,  $\nu^\ddagger$  jest częstotliwością urojoną drgania w punkcie siodłowym PES, natomiast  $\hbar$  to stała Plancka dzielona przez  $2\pi$ . Zaletą przybliżenia Eckarta jest prostota, gdyż jedynymi wymaganymi parametrami są: częstotliwość urojona stanu przejściowego, bariera oraz energia reakcji. Pomimo swej prostoty, metoda ta w większości przypadków pozwala na aproksymację efektu tunelowania z satysfakcjonującą dokładnością<sup>33</sup>. Koszty obliczeniowe są przy tym minimalne, co jest szczególnie przydatne, gdy ma się do czynienia z wielką liczbą reakcji, w którym to przypadku obliczenia z uwzględnieniem wielowymiarowego efektu tunelowania dla każdego procesu z osobna wymagałoby ogromnych zasobów. Model ten jednak nie uwzględnia krzywizny ścieżki reakcji. Dodatkowo nie bierze pod uwagę tzw. efektu ścinania ścieżki reakcji (*corner-cutting effect*), który zakłada, że krzywizna ścieżki reakcji z uwzględnieniem tunelowania może być mniejsza niż krzywizna MEP<sup>34</sup>. O wiele bardziej rzetelny opis efektu tunelowania dają modele wielowymiarowe, jak np. tunelowanie z zerową krzywizną (ZCT – ang. *zero curvature tunneling*), tunelowanie z małą krzywizną (SCT – ang. *small curvature tunneling*) lub wielką krzywizną ścieżki reakcji (LCT – ang. *large curvature tunneling*). W rzeczywistości krzywizna ścieżki reakcji jest sprzężona z innymi stopniami swobody układu, w konsekwencji ścieżka tunelowania nie musi pokrywać się z MEP (efekt ścinania ścieżki reakcji). Kolejnym istotnym elementem odróżniającym metody wielowymiarowe od jednowymiarowych jest uwzględnienie przez te pierwsze kwantowania energii oscylacyjnej wzdłuż ścieżki tunelowania. Drgania oscylacyjne są funkcją współrzędnej reakcji, co zmienia



kształt efektywnego potencjału tunelowania<sup>34</sup>. W związku z tym, do dokładnych ilościowych badań kinetyki reakcji elementarnych zaleca się metody wielowymiarowe<sup>21</sup>. Dowiedziono jednak<sup>35,36</sup>, że zastosowanie metod wielowymiarowych dla prostej reakcji referencyjnej z późniejszą ekstrapolacją (metodą 1D Eckarta) współczynnika transmisji na pozostałe reakcje w obrębie danej klasy daje zadowalające wyniki.

Z powodu istotnej roli metod tunelowania wielowymiarowego w opisie procesów transferu cząstek lekkich, będących przedmiotem niniejszej pracy, poniżej zamieszczono skrótowy opis podstawowych metodologii. Oscylacyjnie adiabatyczna krzywa energii potencjalnej  $V_a^G$  ( $V_a^G = V_C + ZPE$ ) jest sumą klasycznej energii potencjalnej  $V_C$  oraz energii punktu zerowego ( $ZPE$ ) wszystkich drgań ortogonalnych do współrzędnej reakcji  $s$ . Model ZCT ignoruje całkowicie krzywiznę ścieżki reakcji, aczkolwiek bierze się w nim pod uwagę wkład wynikający z innych stopni swobody wzdłuż  $s$ . Jest to powód, dla którego ZCT jest przybliżeniem wielowymiarowym. Metoda Eckarta może być zatem rozpatrywana, jako jednowymiarowe przybliżenie tunelowania z zerową krzywizną ścieżki reakcji. W przypadku przybliżenia SCT krzywizna ścieżki reakcji jest mała, a ścieżka tunelowania przecina wypukły rejon MEP. W takim przypadku potencjał wzdłuż ścieżki reakcji jest adiabatyczny. Uogólnieniem SCT jest LCT, gdzie potencjał ścieżki tunelowania jest nieadiabatyczny, a ścieżka reakcji przecina MEP z regionu produktów do regionu reagentów z dużą krzywizną (rys. 2.7). W tym kontekście adiabatyczność oznacza, że stan kwantowy cząsteczki (a co za tym idzie jej drgania) jest zachowany wzdłuż ścieżki reakcji. Przy rozważaniu potencjalnych ścieżek reakcji oraz tunelowania, wprowadza się tzw. izoinercjalny układ współrzędnych (ang. *isoinertial coordinate system*). Dzięki temu ruch w jakimkolwiek kierunku jest związany z taką samą masą zredukowaną  $\mu$ , a co za tym idzie ruch układu składającego się z  $N$  atomów w trzech wymiarach redukuje się do ruchu pojedynczej cząstki o masie zredukowanej  $\mu$  w 3N wymiarach<sup>37</sup>.



**Rysunek 2.7.** Przedstawienie potencjalnych ścieżek tunelowania na PES w izoinercyjnym układzie współrzędnych dla przybliżeń SCT i LCT. Na czerwono zaznaczono MEP.

W niniejszej pracy do obliczenia współczynnika tunelowania wielowymiarowego skorzystano z pakietu Polyrate 17-C<sup>38</sup>. Metody zastosowane do obliczenia współczynnika transmisji w tej wersji programu to *centrifugal-dominant small-curvature semiclassical adiabatic ground-state* (CD-SCSAG)<sup>39,40</sup> dla SCT, oraz metoda *minimum-energy-path semiclassical adiabatic ground-state* (MEPSAG) w przypadku ZCT<sup>41,42</sup>.

## 2.11. Teoria Stanu Przejściowego Reakcji Klas (RC-TST)

Metoda RC-TST została opracowana przez grupę badawczą profesora Truonga<sup>1</sup>, jako narzędzie do znajdowania wielu stałych szybkości reakcji w ramach danej klasy reakcji. Podstawową koncepcją jest pojęcie klasy reakcji, która jest zbiorem procesów posiadających taką samą cechę strukturalną, zwaną centrum reakcji. To podobieństwo sprawia, że hiperpowierzchnie energii potencjalnej wzdłuż współrzędnej reakcji są, w ramach danej klasy, także do siebie podobne. Różnice pomiędzy stałymi szybkości  $k$  wewnątrz klasy reakcji wynikają ze specyfiki oddziaływań centrum reakcji (wspólnej cechy strukturalnej) z różnymi podstaw-

nikami. RC-TST opiera się na formalizmie klasycznej teorii TST<sup>43</sup> (równanie 2.16). Do jej zastosowania konieczna jest szczegółowa znajomość parametrów kinetycznych wybranej reakcji w obrębie całej rodziny, zwanej reakcją referencyjną. Może być to najprostsza reakcja należąca do danej rodziny tzw. reakcja podstawowa (*ang. principal reaction*). Wpływ podstawników na te parametry odzwierciedlają tzw. współczynniki (faktory), pozwalające na ekstrapolację stałej szybkości reakcji referencyjnej ( $k_{ref}$ ) do dowolnego innego procesu należącego do danej klasy reakcji ( $k_a$ ). Technikę tą można zobrazować w sposób przedstawiony na rysunku 2.8.

$$k(T) = \kappa(T) \sigma \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger(T)}{\Phi^R(T)} \exp\left(\frac{-\Delta V^\ddagger}{k_B T}\right)$$

$$k_a(T) = f_\kappa(T) \times f_\sigma \times f_Q(T) \times f_{HR}(T) \times f_V(T) \times k_{ref}(T)$$

**Rysunek 2.8.** Poglądowe przedstawienie metody RC-TST z uwzględnieniem relacji pomiędzy współczynnikami w równaniu TST oraz faktorami RC-TST.

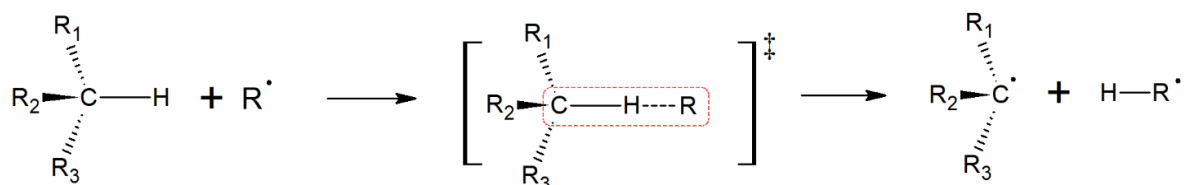
Z każdym elementem równania (2.16) powiązany jest osobny faktor. Poszczególne współczynniki zostaną szczegółowo omówione w kolejnych podrozdziałach.

## 2.12. Klasa reakcji

Jako przykład klasy reakcji można przedstawić schemat eliminacji wodoru z cząsteczki alkanu:



Powyższa klasa reakcji zawiera w sobie wszystkie procesy eliminacji wodoru za pomocą rodnika R, począwszy od najprostszego alkanu, czyli cząsteczki metanu, przez rozgałęzione alkany, skończywszy na nasyconych węglowodorach o dowolnej długości łańcucha. Wspólną cechą strukturalną w tym przypadku stanowi ugrupowanie atomów C–H···R (rys. 2.9), którą można wyodrębnić dla każdej reakcji należącej do tej klasy.

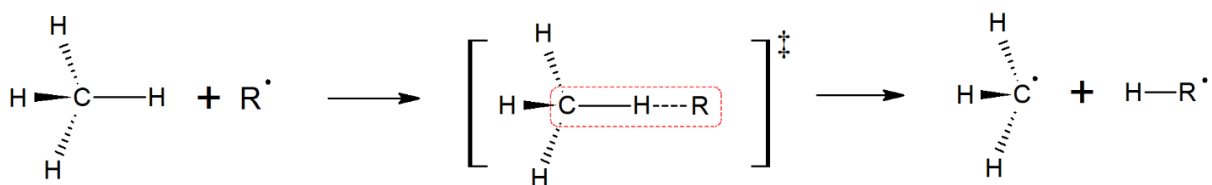


**Rysunek 2.9.** Schemat reakcji przeniesienia atomu wodoru z cząsteczek alkanów przez rodnik  $R\cdot$ . Wspólna cecha strukturalna  $C-H\cdots R$  dla całej klasy jest zaznaczona kolorem czerwonym.

Powszechną praktyką jest podział danej klasy reakcji na podklasy. W przeszłości dowiedziono, iż natura centrum aktywnego zależy od jego rzędowości nawet w obrębie tej samej klasy reakcji<sup>44-52</sup>. W związku z tym, dokonując takiego podziału otrzymuje się znacznie lepsze korelacje dla parametrów otrzymywanych przy użyciu RC-TST, co minimalizuje błąd statystyczny.

### 2.13. Reakcja Referencyjna

Podstawowym pojęciem RC-TST jest reakcja referencyjna, której stała szybkości jest ekstrapolowana na wszystkie inne wewnątrz klasy. Często używa się w tym celu najprostszej reakcji w danej klasie, zwaną reakcją podstawową. Dla wyżej podanego przykładu eliminacji wodoru z cząsteczki alkanu (rys. 2.9), reakcja podstawowa to ta z udziałem metanu (rys. 2.10).



**Rysunek 2.10.** Schemat reakcji eliminacji wodoru z cząsteczki metanu przez rodnik  $R\cdot$ , będący reakcją podstawową tej klasy reakcji. Wspólna cecha strukturalna  $C-H\cdots R$  dla całej klasy zaznaczona jest kolorem czerwonym.

Z powyższego rysunku widać, że wspólna cecha strukturalna klasy reakcji jest zachowana, a podstawnikami  $R_1$ ,  $R_2$  i  $R_3$  ze schematu na rysunku 2.9 są, w tym przypadku, atomy wodoru. Dobór najprostszego procesu jako reakcji referencyjnej jest podyktowany tym, że dla małego układu jest o wiele łatwiej otrzymać wyniki obliczeń na wysokim poziomie teorii, co

przekłada się na dokładniejszą stałą szybkości reakcji referencyjnej. Ma to fundamentalne znaczenie, ponieważ stała ta używana jest do znajdowania stałych innych procesów w ramach danej klasy. Stała szybkości reakcji referencyjnej może pochodzić również z dokładnych pomiarów eksperymentalnych. Kolejnym istotnym argumentem za wyborem reakcji podstawowej jako referencyjnej jest najszersza dostępność danych literaturowych. Taki wybór, choć wydaje się być najbardziej oczywisty, nie zawsze jednak jest optymalny. Dla niektórych klas lepsze wyniki otrzymuje się używając reakcji z większą cząsteczką, wykazującą więcej cech wspólnych z pozostałymi elementami danej klasy<sup>47-53</sup>. Takie przypadki będą szczegółowo omówione w rozdziałach o klasach reakcji  $C_nH_{2n+2} + O_2 \rightarrow C_nH_{2n+1} \cdot + HO_2 \cdot$  oraz  $C_nH_{2n+2} + HO_2 \cdot \rightarrow C_nH_{2n+1} \cdot + H_2O_2$ .

## 2.14. Faktory RC-TST

Główną ideą metody RC-TST jest możliwość ekstrapolacji jak najdokładniej wyznaczonej stałej szybkości reakcji referencyjnej ( $k_{ref}$ ) do jakiegokolwiek innego procesu wewnątrz klasy reakcji ( $k_a$ ):

$$k_a(T) = f(T) \times k_{ref}(T) \quad (2.31)$$

Z równania TST (2.16) można zauważyć, że zmiennymi odróżniającymi dwa różne procesy są liczba symetrii ( $\sigma$ ), współczynnik przejścia ( $\kappa$ ), funkcje podziału dla stanu przejściowego oraz produktów ( $Q^\ddagger / \Phi^R$ ) i wysokość bariery reakcji ( $\Delta V^\ddagger$ ), zaś pozostałe części równania to stałe, niezależne od reakcji. W związku z tym współczynnik  $f(T)$  w równaniu (2.31) można rozłożyć na niezależne od siebie elementy, zwane dalej faktorem:

$$k_a(T) = f_\sigma \times f_\kappa(T) \times f_Q(T) \times f_V(T) \times f_{HR}(T) \times k_{ref}(T), \quad (2.32)$$

gdzie  $f_\sigma$ ,  $f_\kappa$ ,  $f_Q$  i  $f_V$  są odpowiednio, faktorem symetrii, tunelowania, całkowitej funkcji podziału i energii potencjalnej. Element HR, który nie pojawia się bezpośrednio w równaniu (2.16), jest odpowiedzialny za uwzględnienie wpływu drgań anharmonicznych na funkcję podziału. Aby uwzględnić ten efekt stosuje się faktor ukrytych rotacji  $f_{HR}$ . Faktory definiuje

się jako iloraz odpowiedniej zmiennej, występującej w równaniu na stałą szybkości dla wybranej reakcji (*a*) oraz wartości tej zmiennej dla reakcji referencyjnej (*ref*):

$$f_{\sigma} = \frac{\sigma_a}{\sigma_{ref}}, \quad (2.33)$$

$$f_{\kappa}(T) = \frac{\kappa_a(T)}{\kappa_{ref}(T)}, \quad (2.34)$$

$$f_Q(T) = \frac{\left(\frac{Q_a^{\ddagger}(T)}{\Phi_a^R(T)}\right)}{\left(\frac{Q_{ref}^{\ddagger}(T)}{\Phi_{ref}^R(T)}\right)} = \frac{\left(\frac{Q_a^{\ddagger}(T)}{Q_{ref}^{\ddagger}(T)}\right)}{\left(\frac{\Phi_a^R(T)}{\Phi_{ref}^R(T)}\right)}, \quad (2.35)$$

$$f_V(T) = \exp\left(\frac{(\Delta V_a^{\ddagger} - \Delta V_{ref}^{\ddagger})}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta\Delta V^{\ddagger}}{k_B T}\right), \quad (2.36)$$

$$f_{HR}(T) = \frac{c_{HR,a}(T)}{c_{HR,ref}(T)} = \frac{\frac{Q_{HR,a}^{\ddagger}(T)}{Q_{HO,a}^{\ddagger}(T)}}{\frac{Q_{HR,ref}^{\ddagger}(T)}{Q_{HO,ref}^{\ddagger}(T)}} = \frac{Q_{HR,a}^{\ddagger}(T) \times Q_{HO,ref}^{\ddagger}(T)}{Q_{HO,a}^{\ddagger}(T) \times Q_{HR,ref}^{\ddagger}(T)}. \quad (2.37)$$

Zmienna  $c_{HR}$  w równaniu (2.37) definiowana jest jako stosunek funkcji podziału z uwzględnieniem ukrytych rotacji ( $Q_{HR}$ ) do tej opartej na modelu oscylatora harmonicznego ( $Q_{HO}$ ). Faktory można interpretować jako miarę wpływu podstawników przy centrum reakcji na stałą szybkości w porównaniu do reakcji referencyjnej.

## 2.15. Zbiór Reprezentatywny

Aby obliczyć powyższe faktory konieczna jest znajomość zoptymalizowanych geometrii, częstotliwości drgań normalnych oraz energii poszczególnych indywiduów chemicznych biorących udział w reakcji. Dane te otrzymuje się na podstawie obliczeń struktury elektroновой reagentów, produktów oraz stanów przejściowych. Wyjątek stanowi faktor symetrii  $f_{\sigma}$ , do obliczenia którego konieczna jest wyłącznie znajomość topologii stanu przejściowego oraz reagenta. Jako jedyny, współczynnik ten nie zależy od temperatury i jest obliczany w sposób dokładny, bez jakichkolwiek przybliżeń. W celu wyznaczenia postaci pozostałych

faktorów tworzy się tzw. zbiór reprezentatywny. Jest to zestaw reakcji próbnych, na podstawie których znajduje się współczynniki (2.34–2.37), zwane też korelacjami RC-TST. Przybierają one postać funkcji zależnej od temperatury. Pozwala to na zastosowanie metodologii RC-TST dla szerokiego zakresu temperatur przy minimalnym koszcie obliczeniowym, co jest kolejną zaletą tej teorii. Należy też uwzględnić potrzebę wyodrębnienia różnych podklas wewnątrz danej klasy, co może prowadzić do więcej niż jednego faktora tego samego typu dla poszczególnych podklas. W ten sposób otrzymuje się zestaw równań (korelacji) RC-TST.

## 2.16. Metody przybliżania barier reakcji – LER i BHG

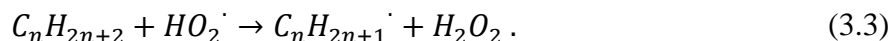
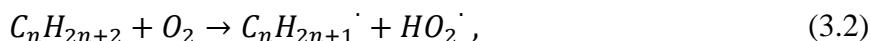
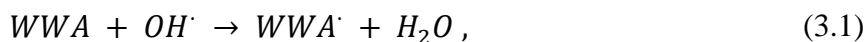
Używając faktorów RC-TST opisanych równaniami (2.33–2.37) oraz stałej szybkości reakcji referencyjnej, można obliczyć stałą szybkości dowolnej reakcji w klasie. Istnieją dwa podstawowe warianty metody RC-TST, których zastosowanie nie wymaga interakcji z użytkownikiem (*ang. on-the-fly*). Pierwszy z nich (LER)<sup>54</sup> opiera się na regule Bella-Evansa-Polanyia<sup>55,56</sup>, mówiącej o liniowej zależności pomiędzy energią aktywacji a entalpią reakcji. W metodzie tej konieczne jest obliczenie energii reakcji  $\Delta E$ . Nieznaną wartość bariery, do wyznaczenia której standardowo potrzebne są czasochłonne obliczenia struktury elektronowej stanu przejściowego, wyznacza się za pomocą prostej zależności liniowej. Udowodniono<sup>1</sup>, że nawet niezbyt wysoki poziom teorii, jak np. funkcjonal hybrydowy BH&HLYP, daje satysfakcjonujące wyniki.

Alternatywnym podejściem jest metoda grupowania wysokości barier (BHG). Z obserwacji wynika, iż średnie wartości barier dla reakcji należących do tej samej podklasy są do siebie zbliżone. Można zatem przyjąć jedną wspólną wartość dla poszczególnych podklas równą wartości średniej. Dzięki temu implementacja tej metody jest jeszcze szybsza i wygodniejsza niż użycie LER, ponieważ do wyznaczenia stałej szybkości potrzebne są tylko dane topologiczne, konieczne do wyznaczenia faktora symetrii. Nie ma już potrzeby wykonywania jakichkolwiek obliczeń struktury elektronowej. Oczywiście, konsekwencją tak znaczących uproszczeń jest mniejsza dokładność wyników<sup>36</sup>. Oba powyższe przybliżenia umożliwiają aplikację metody RC-TST w oprogramowaniu ARMG.



## Rozdział 3. Wyniki Badań Kinetyki Reakcji z Użyciem Metody RC-TST

W niniejszym rozdziale przedstawione zostaną wyniki z obliczeń teoretycznych dla trzech klas reakcji z użyciem metodologii RC-TST:



We wszystkich wyżej wymienionych klasach reakcji, rozważanym procesem jest przeniesienie atomu wodoru ( $H^\cdot$ ) z cząsteczki alkanu bądź substancji aromatycznej, będących składnikami paliw węglowodorowych. W klasach reakcji podanych równaniami (3.2) oraz (3.3) wzięto pod uwagę zarówno alkanu proste jak i rozgałęzione. Związki zawarte w powyższych klasach są głównymi składnikami paliw węglowodorowych, w tym benzyny<sup>57</sup> (tab. 3.1).

Skład	Zakres [% wagi]
Alkany	4-8 %
Alkeny	2-5 %
Izoalkany	25-40 %
Cykloalkany	3-7 %
Cykloalkeny	1-4 %
Substancje Aromatyczne	20-50 %

**Tabela 3.1.** Typowy skład chemiczny benzyny w procentach wagowych<sup>57</sup>. W związku z różnymi metodami produkcji oraz źródeł surowców do produkcji, skład poszczególnych mieszanek może się różnić.

W reakcjach (3.1–3.3) atak na cząsteczkę węglowodoru zachodzi z udziałem wysoce reaktywnych rodników  $OH^\cdot$  i  $HO_2^\cdot$  lub tlenu cząsteczkowego w stanie trypletowym, które są istotnymi kanałami inicjującymi procesy spalania<sup>58–61</sup>.



Na podstawie danych z obliczeń struktur elektronowych, otrzymano odpowiednie faktory RC-TS, które mogą posłużyć do wygenerowania odpowiednich stałych szybkości reakcji. Dla badanych klas reakcji dostępna jest tylko znikoma liczba danych literaturowych dla najprostszyc procesów, które przyrównano do otrzymanyc tu rezultatów. Podano także oszacowanie błędu systematycznego metody z wyodrębnieniem udziałów pochodzących od poszczególnyc faktorów.

### 3.1. Metody Obliczeniowe

Wszystkie obliczenia struktur elektronowych zostały wykonane przy użyciu programów Gaussian 09<sup>62</sup> oraz Gaussian 16<sup>63</sup>. Największą zaletą metodologii RC-TST jest to, że istotne są w niej względne wartości energii barier oraz energii reakcji. W konsekwencji, do otrzymania dokładnych rezultatów nie są konieczne kosztowne metody obliczeniowe. W przeszłości wykazano, iż w niektórych przypadkach nawet obliczenia półempiryczne (AM1) mogą dawać satysfakcjonujące wyniki<sup>36</sup>. W pierwszych aplikacjach teorii RC-TST podstawowym poziomem teorii był funkcjonal BH&HLYP z bazą funkcyjną cc-pVDZ. Miało to miejsce zarówno w badaniach nad reakcjami między związkami WWA<sup>64-66</sup>, jak i tymi, w których studiowano klasy reakcji innych związków<sup>47,50,54,67-72</sup>. Udowodniono również<sup>36,73</sup>, że popularny funkcjonal B3LYP mocno zaniża barierę reakcji. Dla rozpatrywanych w tym rozdziale klas reakcji wybrano funkcjonal M06-2X<sup>74</sup> z rodziny *Minnesota functionals* opracowany przez grupę Donalda Truhlara. Jest to funkcjonal hybrydowy, stworzony przede wszystkim z myślą o kinetyce pierwiastków grup głównyc. Wybór ten był motywowany faktem, że dotychczas stosowany poziom teorii BH&HLYP nie dostarczał odpowiedniego opisu energetyki stanów przejściowych. Jako przykład można przytoczyć rozbieżność pomiędzy eksperymentalną a obliczoną energią aktywacji  $E_a$  reakcji benzen + OH<sup>•</sup> (tab. 3.2). Na podstawie tego zestawienia można zauważyć znaczące zawyżenie wartości  $E_a$ , wynikające z użycia funkcjonala BH&HLYP. M06-2X daje, dla tego samego układu, wyniki zbliżone do eksperymentu.

Metoda	$E_a$ [kcal/mol]
M06-2X/cc-pVTZ <sup>a</sup>	3.2
BH&HLYP/cc-pVTZ <sup>a</sup>	9.1
BH&HLYP/cc-pVDZ <sup>a</sup>	8.2
eksperyment (Perry et al. <sup>75</sup> )	$4.0 \pm 3$
eksperyment (Knispel et al. <sup>76</sup> )	3.3
eksperyment (Lin et al. <sup>77</sup> )	5.1
eksperyment (Tully et al. <sup>78</sup> )	4.5

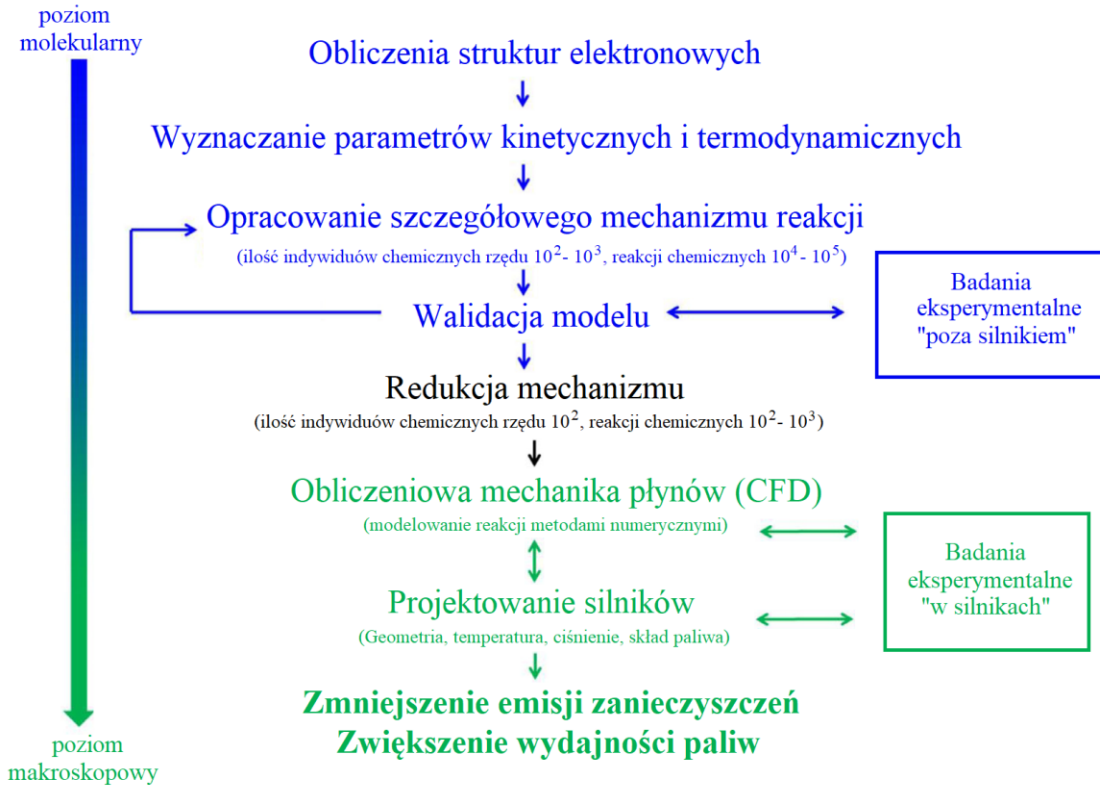
**Tabela 3.2.** Zestawienie energii aktywacji dla reakcji pomiędzy benzenem a rodnikiem hydroksylo-  
wym z obliczeń własnych (<sup>a</sup>) oraz wartości eksperymentalnych.

Zastosowanie metod AM1 czy też BH&HLYP w połączeniu z małą bazą funkcyjną cc-pVDZ wiązało się z kompromisem pomiędzy szybkością a dokładnością. Pierwsze prace z użyciem metodologii RC-TST powstawały na początku dwudziestego pierwszego wieku<sup>1,54,65</sup>. Z biegiem czasu rozwój mocy komputerów pozwolił jednak na użycie bardziej zaawansowanych i precyzyjnych metod, przy jednoczesnym zachowaniu relatywnej szybkości obliczeń. Mając na uwadze wszystkie powyższe argumenty, zdecydowano się na wybór funkcjonału M06-2X dla każdej z rozważanych klas reakcji.

W przypadku klasy  $WWA + OH\cdot \rightarrow WWA\cdot + H_2O$ , zdecydowano się na powiększoną, (w stosunku do używanej wcześniej) bazę funkcyjną cc-pVTZ, będącą najmniejszą bazą o satysfakcjonującej wydajności. Dla klas z udziałem rodnika  $HO_2\cdot$  oraz tlenu cząsteczkowego  $O_2$  niezbędne okazało się także dodanie funkcji dyfuzyjnych, ze względu na dużą gęstość elektronową tych indywiduów. Mając na uwadze powyższe, dla klas reakcji  $C_nH_{2n+2} + O_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}\cdot + HO_2\cdot$  oraz  $C_nH_{2n+2} + HO_2\cdot \rightarrow C_nH_{2n+1}\cdot + H_2O_2$  wybrano do obliczeń bazę funkcyjną aug-cc-pVTZ.

### 3.2. Wstęp

Modelowanie reakcji spalania jest problemem wieloskalowym, który zaczyna się od badania paliw na poziomie molekularnym, a kończy na procesach zachodzących w silnikach spalinowych na poziomie makroskopowym. Schemat ukazujący poszczególne kroki projektowania mechanizmu spalania oraz jego praktycznego zastosowania w realnych urządzeniach pokazano na rysunku 3.1.<sup>79</sup>



**Rysunek 3.1.** Schemat przedstawiający wieloskalowość modelowania reakcji spalania w postaci kroków wymaganych do zbadania tych procesów.

W badaniach nad reakcjami spalania wyróżnia się cztery podstawowe typy zagadnień<sup>79</sup>:

- 1) Obliczenia teoretyczne lub bezpośrednie pomiary eksperymentalne, mające na celu dostarczenie parametrów termodynamicznych oraz stałych szybkości reakcji elementarnych.
- 2) Opracowanie kinetycznego mechanizmu reakcji, który następnie jest poddawany walidacji przez porównanie do wyników z badań eksperymentalnych.
- 3) Redukcja opracowanego mechanizmu z zachowaniem jego najważniejszych parametrów, takich jak np.: opóźnienie zapłonu, prędkość płomienia czy powstawanie produktów. W oparciu o zredukowany mechanizm przeprowadza się symulacje układów makroskopowych.
- 4) Praktyczne zastosowanie wyników w badaniach różnego rodzaju silników spalinowych lub opracowywaniu mieszanek paliwowych.

Ostateczne rezultaty powinny być pomocne w zmniejszeniu emisji zanieczyszczeń oraz wzroście wydajności paliw. W niniejszej pracy skupiono się na pierwszym z ww. zagadnień, czyli obliczeniach teoretycznych struktur elektronowych, których wyniki są następnie wykorzystywane do wyznaczania parametrów kinetycznych reakcji elementarnych.

W badaniach dotyczących modelowania utleniania paliw węglowodorowych, Curran et al.<sup>80,81</sup> wyróżnili w sumie 25 podstawowych typów reakcji elementarnych, które należy uwzględnić w mechanizmie reakcji spalania. Spośród nich, największe znaczenie dla spalania w wysokich temperaturach ma 9 wyszczególnionych poniżej:

- 1) Rozpad cząsteczki węglowodoru ( $RR' \rightarrow R\cdot + R'\cdot$  lub  $RH \rightarrow R\cdot + H\cdot$ )
- 2) Przeniesienie atomu wodoru z cząsteczki węglowodoru przez rodnik/molekułę X  
( $RH + X\cdot \rightarrow R\cdot + XH$ )
- 3) Rozpad rodnika alkilowego przez cięcie beta (ang. *beta scission*)
- 4) Rodnik alkilowy +  $O_2 \rightarrow$  olefina +  $HO_2\cdot$
- 5) Izomeryzacja rodnika alkilowego przez wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie atomu H
- 6) Przeniesienie atomu wodoru z olefiny przez  $OH\cdot$ ,  $H\cdot$ ,  $O\cdot$  lub  $CH_3\cdot$
- 7) Addycja rodnika do olefiny
- 8) Rozpad rodnika alkenyloвого
- 9) Rozpad olefiny

Ze względu na różnorodność indywiduów chemicznych zaangażowanych w reakcje spalania, wyżej wymienione typy reakcji dzielą się dodatkowo na klasy. Dla przykładu rozważyć można np. typ 2, gdzie węglowodorem może być alkan, alken, związek aromatyczny, etc. a czynnikiem atakującym szereg różnych reaktywnych indywiduów chemicznych jak np.  $H\cdot$ ,  $O\cdot$ ,  $OH\cdot$ ,  $HO_2\cdot$ ,  $CH_3\cdot$  etc. Każdej z kombinacji „węglowódor/związek atakujący” odpowiada inne centrum aktywne (a co za tym idzie również inny zestaw parametrów kinetycznych), dlatego są one pogrupowane w odpowiednie klasy.

Do tej pory metoda RC-TST została wykorzystana do opracowania parametrów kinetycznych klas reakcji zestawionych w tabeli 3.3. Podano tam również numery, odpowiadające typom reakcji zaproponowanych przez Curran et al. Ze względu na istotność reakcji przenie-

sienia atomu wodoru (typ reakcji 2), procesy tego typu są najlepiej przebadane. Dostępne są również formuły RC-TST służące do wyprowadzenia stałych szybkości dla przeniesienia atomu H z olefiny (typ reakcji 6), izomeryzacji rodnika alkilowego poprzez wewnątrzcząsteczkowy transfer H (typ reakcji 5) oraz dla reakcji cięcia  $\beta$  (typ reakcji 3), która polega na rozpadzie rodnika alkilowego poprzez rozerwanie wiązania C-C w pozycji  $\beta$  względem centrum reakcji.

No.	Klasa reakcji	Typ reakcji	Źródło
1	$C_nH_{2n+2} + H\cdot \rightarrow C_nH_{2n+1}\cdot + H_2$	2	Zhang et al. <sup>54</sup>
2	$C_nH_{2n+2} + OH\cdot \rightarrow C_nH_{2n+1}\cdot + H_2O$	2	Huynh et al. <sup>53</sup>
3	$C_nH_{2n+2} + CH_3\cdot \rightarrow C_nH_{2n+1}\cdot + CH_4$	2	Kungwan et al. <sup>50</sup>
4	$C_nH_{2n+2} + C_2H_5\cdot \rightarrow C_nH_{2n+1}\cdot + C_2H_6$	2	Ratkiewicz et al. <sup>71</sup>
5	$C_nH_{2n+2} + O\cdot \rightarrow C_nH_{2n+1}\cdot + OH\cdot$	2	Huynh et al. <sup>70</sup>
6	$C_nH_{2n+2} + CHO\cdot \rightarrow C_nH_{2n+1}\cdot + HCHO$	2	Huynh et al. <sup>69</sup>
7	$C_nH_{2n+2} + Cl\cdot \rightarrow C_nH_{2n+1}\cdot + HCl$	2	Piansawan et al. <sup>82</sup>
8	$WWA + H\cdot \rightarrow WWA\cdot + H_2$	2	Violi et al. <sup>65</sup>
9	$WWA + CH_3\cdot \rightarrow WWA\cdot + CH_4$	2	Mai et al. <sup>64</sup>
10	$WWA + C_2H_5\cdot \rightarrow WWA\cdot + C_2H_6$	2	Mai et al. <sup>64</sup>
11	$WWA + C_2H_3\cdot \rightarrow WWA\cdot + C_2H_4$	2	Cao et al. <sup>83</sup>
12	$R-CH=CH_2 + H\cdot \rightarrow R-CH=CH\cdot + H_2$	6	Huynh et al. <sup>47</sup>
13	$R-CH=CH_2 + OH\cdot \rightarrow R-CH=CH\cdot + H_2O$	6	Huynh et al. <sup>72</sup>
14	$CH_2=CH-R + OH\cdot \rightarrow CH_2=CH-R\cdot + H_2O$	6	Wang et al. <sup>84</sup>
15	$HO-R + H\cdot \rightarrow HO-R\cdot + H_2$	2	Ratkiewicz et al. <sup>52</sup>
16	$R-OH + H\cdot \rightarrow R-O\cdot + H_2$	2	Ratkiewicz et al. <sup>44</sup>
17	$H(C=O)O-R + H\cdot \rightarrow H(C=O)O-R\cdot + H_2$	2	Wang et al. <sup>85</sup>
18	wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie atomu H (1,4) w rodniku alkilowym	5	Bankiewicz et al. <sup>86</sup>
19	wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie atomu H (1,5) w rodniku alkilowym	5	Ratkiewicz et al. <sup>46</sup>
20	wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie atomu H (1,6) w rodniku alkilowym	5	Ratkiewicz et al. <sup>87</sup>
21	cięcie beta wiązania C-C w rodniku alkilowym	3	Ratkiewicz et al. <sup>67</sup>

**Tabela 3.3.** Lista klas reakcji, dla których dostępne są korelacje RC-TST. Podano również typ reakcji zgodnie z oznaczeniem zaproponowanym przez Curran et al.<sup>80,81</sup> (opis w tekście).

Badania przeprowadzone w niniejszej pracy doktorskiej mają za zadanie uzupełnić brakujące parametry RC-TST dla klas reakcji, które nie zostały do tej pory opracowane.

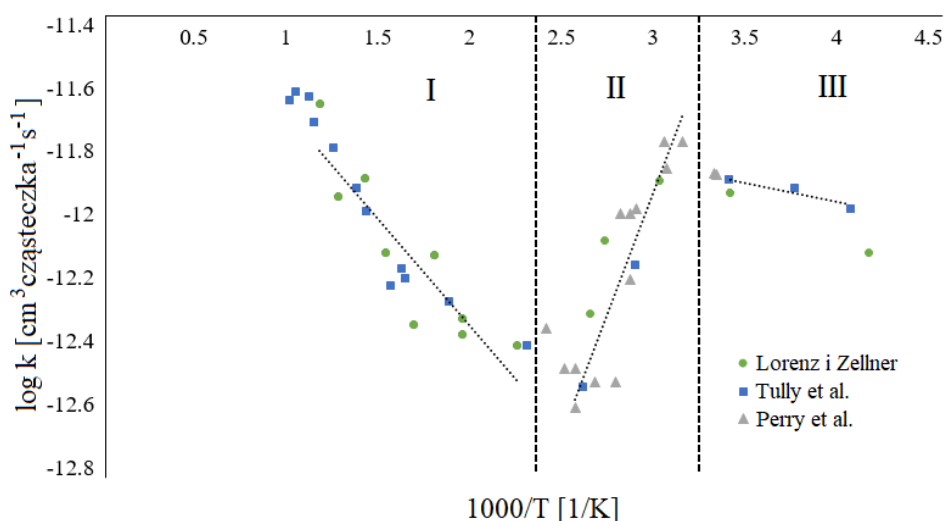
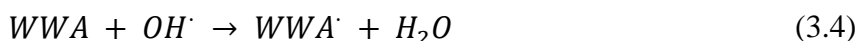
Wraz z procesami podanymi w tabeli 3.3 stanowią one ważny element mechanizmów utleniania paliw węglowodorowych. W podrozdziałach 3.2.1-3.2.3 omówione zostaną najistotniejsze cechy rozważanych tu klas reakcji, ich znaczenie w reakcjach spalania oraz dostępność danych literaturowych.

### 3.2.1. Klasa reakcji $\text{WWA} + \text{OH} \cdot \rightarrow \text{WWA} \cdot + \text{H}_2\text{O}$

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) są to związki zawierające w swej strukturze układ dwóch lub więcej niepodstawionych pierścieni aromatycznych. Stanowią one istotny składnik zanieczyszczenia powietrza, wody oraz gleby. Mając udowodnione działanie kancerogenne<sup>88-90</sup>, substancje te są powszechnie klasyfikowane jako niebezpieczne. Przedostają się one do środowiska głównie w wyniku działania czynników antropogenicznych, takich jak niecałkowite spalanie paliw węglowodorowych<sup>91,92</sup>. Wyemitowane, wchodzą w skład pyłów zawieszonych, których pomiar stanowi wyznacznik jakości powietrza<sup>93</sup>. Są one także znaczącym składnikiem paliw węglowodorowych (tab. 3.1). Rodnik hydroksylowy jest natomiast jednym z najbardziej reaktywnych indywiduów chemicznych, odgrywającym kluczową rolę np. w chemii atmosfery, zaawansowanych procesach utleniania czy reakcjach zachodzących w trakcie spalania. W modelach zużycia paliwa i powstawania sadzy (podstawowy czynnik limitujący wydajność silników spalinowych), inicjalizacja z rodnikiem  $\text{OH} \cdot$  zalicza się do najistotniejszych kanałów reakcji<sup>94-96</sup>. Znajomość stałych szybkości tej klasy reakcji jest również istotna do badań kontroli emisji zanieczyszczeń. Powyższe czynniki motywują do dogłębnego zbadania reaktywności związków WWA oraz rodnika  $\text{OH} \cdot$ .

W istniejącej literaturze, parametry kinetyczne tej klasy reakcji dostępne są głównie dla cząsteczek posiadających trzy lub mniej sprzężonych pierścieni aromatycznych w wąskim przedziale temperatur. Wiąże się to z zawiłą reaktywnością układów aromatycznych, które nie są tak dobrze zbadane jak związki alifatyczne. Najbardziej szczegółowo przebadaną reakcją pomiędzy arenami a rodnikiem hydroksylowym, jest reakcja benzen +  $\text{OH} \cdot$ , dla której dostępny jest szereg danych zarówno eksperymentalnych jak i teoretycznych<sup>14,75,78,94,97-103</sup>. Technicznie rzecz biorąc benzen nie zalicza się do grupy związków WWA. Jednakże, jest on najmniejszą cząsteczką, w której występuje zdelokalizowany układ elektronów  $\pi$  i posiada

analogiczne właściwości chemiczne jak reszta substancji ze sprzężonymi pierścieniami. W związku z tym reakcja z benzenem jest również zaliczana do rodziny WWA + OH<sup>·</sup>. Możliwe są dwa podstawowe kanały reakcji. W pierwszym przypadku powstaje addukt WWA-OH<sup>·</sup> (addycja). W drugim następuje przeniesienie atomu wodoru z reagenta na rodnik hydroksylowy, na skutek czego tworzy się rodnik WWA<sup>·</sup> oraz cząsteczka wody. Kanały te są wzajemnie konkurencyjne, a ich relatywna istotność zależy od temperatury<sup>100,101,103</sup> (rys. 3.2). W wysokich temperaturach, charakterystycznych dla reakcji spalania (>450 K dla benzenu, >600 K dla naftalenu i fenantrenu) największe znaczenie ma przeniesienie atomu wodoru (równ. 3.4).



**Rysunek 3.2.** Wykres Arrheniusa dla reakcji benzen + OH<sup>·</sup> na podstawie wartości eksperymentalnych z fotolizy błyskowej: Lorenz i Zellner<sup>103</sup>, Tully et al.<sup>78</sup> oraz Perry et al.<sup>75</sup>. Na wykresie wyodrębniono trzy zakresy temperatur, w których obserwuje się różny przebieg reakcji: I – zakres wysokich T; II – zakres pośrednich T, gdzie obserwuje się zjawisko NTC; oraz III – zakres niskich wartości T.

W regionie temperatur pośrednich (325-450 K dla benzenu, <410-600 K dla naftalenu i antracenu) następuje odstępstwo od eksponencjalnego rozkładu OH<sup>·</sup>, a na wykresie Arrheniusa (rys. 3.2) stała szybkości maleje ze wzrostem temperatury (*ang. Negative Temperature*

*Coefficient – NTC*). Obserwowane zjawisko tłumaczy się kombinacją reakcji powstawania (równ. 3.5) i dysocjacji adduktu (równ. 3.6).



W zakresie temperatur niskich (<325 K dla benzenu, <410 K dla naftalenu i antracenu) dominuje reakcja addycji rodnika hydroksylowego (równ. 3.5), a stała szybkości zmienia się nieznacznie ze zmianą temperatury. Powstały addukt ulega reakcjom następczym<sup>98,104,105</sup>, które są istotne w chemii atmosfery. W związku z tym, że niniejsza praca skupia się na zachodzących w wysokich temperaturach procesach istotnych przy modelowaniu spalania, rozpatrywany jest wyłącznie mechanizm przeniesienia atomu wodoru (równ. 3.4).

### 3.2.2. Klasa reakcji $C_nH_{2n+2} + O_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}^\cdot + HO_2^\cdot$

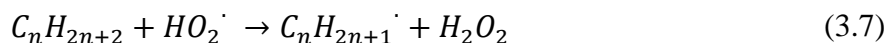
Najważniejszym krokiem w inicjacji reakcji spalania węglowodorów alifatycznych jest proces oderwania atomu wodoru przez rodniki. Wraz z dysocjacją jednocząsteczkową, są one dominującymi kanałami reakcji w początkowej fazie zużywania paliwa, stąd też mechanizmy spalania są bardzo czułe na ich stałe szybkości<sup>106</sup>. Najbardziej reaktywnymi rodnikami są atomy lub małe cząsteczki, takie jak  $H^\cdot$ ,  $O^\cdot$ ,  $OH^\cdot$ ,  $CH_3^\cdot$ ,  $HO_2^\cdot$  etc., jednakże reakcje z tlenem cząsteczkowym  $O_2$  są również istotne i także muszą być uwzględnione w modelach spalania<sup>59,80,81,107–110</sup>, co czyni klasę reakcji  $C_nH_{2n+2} + O_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}^\cdot + HO_2^\cdot$  wartościowym przedmiotem badań. Pomimo wysokiej bariery, która w przypadku metanu wynosi około 56 kcal/mol<sup>111–116</sup>, duże stężenie tlenu w atmosferze sprawia, że uwzględnienie rozpatrywanej klasy reakcji przy utlenianiu węglowodorów jest konieczne, zarówno dla związków alifatycznych<sup>61</sup> jak i aromatycznych<sup>60</sup>. Ma to szczególne znaczenie w przypadku spalania ubogiej mieszanki paliwa, gdzie zawartość  $O_2$  jest bardzo duża w porównaniu do innych konkurujących indywidualów chemicznych. Przeniesienie atomu wodoru z udziałem tlenu cząsteczkowego jest również istotne w spalaniu biopaliw<sup>117,118</sup>.



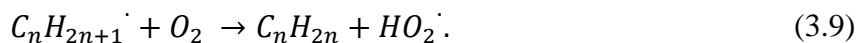
Przeprowadzenie eksperymentu dla pojedynczego kanału reakcji pomiędzy  $O_2$  a alkanem jest mocno utrudnione, z powodu reakcji następczych z powstającymi rodnikami alkiłowymi oraz  $HO_2\cdot$ , które są wysoko reaktywne. Dlatego w literaturze brak jest danych doświadczalnych z bezpośrednich pomiarów stałych szybkości dla omawianej klasy. Parametry kinetyczne używane w mechanizmach reakcji są oparte o stałe szybkości innych, lepiej zbadanych procesów. Ponadto, dane obliczeniowe także są ograniczone i dostępne wyłącznie dla najmniejszych związków z omawianego szeregu homologicznego<sup>114,119</sup>. Złożone mechanizmy reakcji wymagają jednak zdefiniowania stałych szybkości dla wielu cząsteczek w szerokim zakresie temperatur.

### 3.2.3. Klasa reakcji $C_nH_{2n+2} + HO_2\cdot \rightarrow C_nH_{2n+1}\cdot + H_2O_2$

Jak już wcześniej wspomniano, jednym z najważniejszych kanałów reakcji przy modelowaniu procesów spalania paliw węglowodorowych jest przeniesienie atomu wodoru przez małe rodniki, spośród których największe znaczenie przypisuje się  $OH\cdot$  oraz  $HO_2\cdot$ <sup>120</sup>. Rozważana klasa reakcji (równ. 3.7) jest szczególnie ważna w temperaturach 700-1300K<sup>2,79,81,121-124</sup> i została szczegółowo przebadana między innymi w mechanizmach spalania propanu<sup>125</sup>, butanu<sup>126</sup> czy cykloheksanu<sup>127</sup>. Dla mniejszych cząsteczek reakcja z  $HO_2\cdot$  jest również uważana za proces kontrolujący szybkość spalania w niskich temperaturach<sup>128</sup>.



Znaczenie rodnika  $HO_2\cdot$  bierze się również stąd, że w wyniku reakcji łańcuchowej z jednego rodnika powstają trzy, przyczyniając się do rozgałęziania łańcucha, co przedstawia sekwencja reakcji (3.7–3.8)<sup>129</sup>. Dodatkowo rodnik wodoronadtlenkowy jest produktem w innej ważnej klasie reakcji pomiędzy rodnikiem alkiłowym a tlenem cząsteczkowym, która prowadzi do utworzenia olefiny<sup>81</sup>:



Krok ten jest jedną z głównych reakcji propagacji zachodzących przy spalaniu paliw węglowodorowych<sup>121</sup>, przez co  $\text{HO}_2^\cdot$  w występuje w relatywnie dużych ilościach. W niskich temperaturach  $\text{HO}_2^\cdot$  jest odpowiedzialne za proces terminacji reakcji łańcuchowej, prowadząc do powstania  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Zmniejsza to znaczenie reakcji rozgałęziania łańcucha, co prowadzi do wspomnianego powyżej efektu NTC<sup>120</sup>. Występuje on w temperaturach bliskich 650K pod ciśnieniem zbliżonym do atmosferycznego. Jednakże, dalsze zwiększanie temperatury przyspiesza rozpad cząsteczki  $\text{H}_2\text{O}_2$  (równ. 3.8), który jest główną reakcją rozgałęziania łańcucha i reaktywność ponownie rośnie. Pomimo krytycznej roli rozważanej klasy  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} + \text{HO}_2^\cdot \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1}^\cdot + \text{H}_2\text{O}_2$  w mechanizmach spalania paliw węglowodorowych, dane eksperymentalne są ograniczone i pochodzą głównie z pomiarów pośrednich. W szczególności dostępne są stałe szybkości reakcji z udziałem metanu<sup>130</sup>, etanu<sup>131</sup>, propanu<sup>122</sup> oraz 2,2,3,3-tetrametylobutanu<sup>132</sup>, a także dla związków cyklicznych – cyklopentanu<sup>122</sup> oraz cykloheksanu<sup>121</sup>. Istnieją również prace teoretyczne, koncentrujące się głównie na reakcjach alkanów krótkołańcuchowych. Carstensen et al.<sup>123</sup> przeprowadzili obliczenia dla etanu oraz szeregu rodników peroksyłowych  $\text{ROO}^\cdot$ , gdzie  $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$  lub  $\text{C}_2\text{H}_5$ . Korzystając z klasycznej metody TST oraz jednowymiarowego tunelowania Eckarta, grupa badawcza Hashemi et al.<sup>128</sup> zaprezentowała parametry kinetyczne reakcji propanu z  $\text{HO}_2^\cdot$ . Używając tej samej metodologii, lecz innego poziomu teorii do obliczeń struktur elektronowych, Aguilera-Iparraguirre et al.<sup>133</sup> wykonali szczegółową analizę kinetyki reakcji dla alkanów  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  o długości łańcucha od  $n = 1$  do  $n = 4$ . Z uwagi na brak stałych szybkości dla węglowodorów o dłuższych łańcuchach, kompleksowe ujęcie kinetyki tej klasy reakcji wydaje się być istotne i potrzebne.

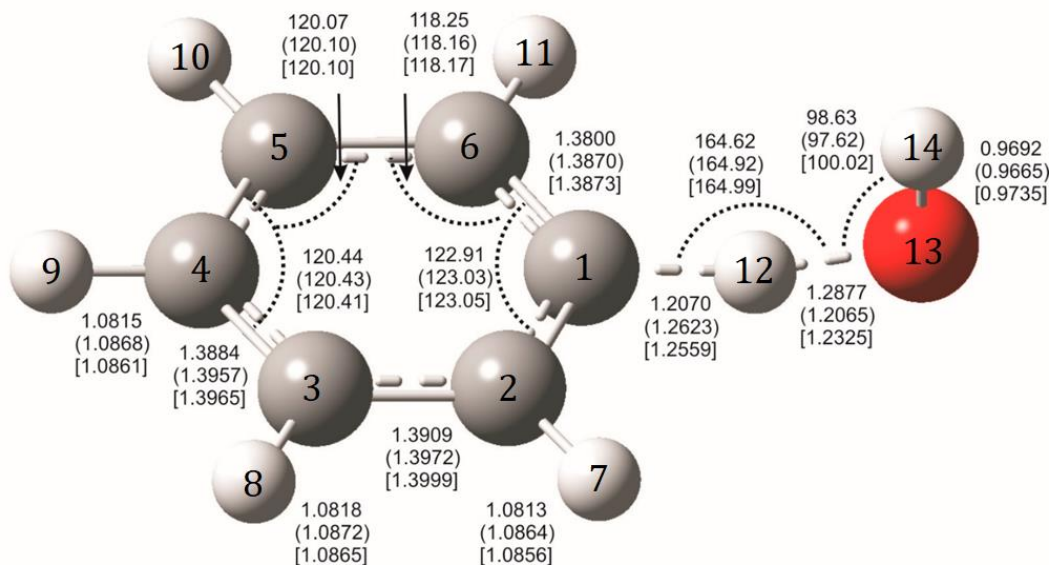
### 3.3. Reakcja referencyjna

Zgodnie z równaniem (2.31) w części teoretycznej, stała szybkości jakiegokolwiek innego procesu należącego do danej klasy reakcji ( $k_a$ ), obliczana jest na podstawie stałej szybkości reakcji referencyjnej ( $k_{ref}$ ). Znajomość tej stałej z jak największą dokładnością ma zatem kluczowe znaczenie. Wartość tę można otrzymać zarówno z obliczeń na wysokim poziomie teorii, jak i z eksperymentu. W tym ostatnim przypadku istotnym problemem może być to, że wynik pomiaru wynika z połączenia kilku procesów zachodzących po ataku rodnika. Pomiaru są również utrudnione ze względu na reakcje następcze powstających produktów

oraz z uwagi na krótki czas półtrwania bardzo reaktywnych rodników. Dlatego w niniejszej pracy zdecydowano się na wykorzystanie wariacyjnych stałych szybkości opartych o obliczenia struktury elektronowej na odpowiednim poziomie. W podrozdziałach 3.3.1-3.3.3 zostaną omówione reakcje referencyjne wybrane dla poszczególnych podklas, wraz z opisem procedury użytej do wyprowadzenia ich stałych szybkości i porównaniem do dostępnych danych literaturowych.

### 3.3.1. Reakcja referencyjna dla klasy reakcji $\text{WWA} + \text{OH} \cdot \rightarrow \text{WWA} \cdot + \text{H}_2\text{O}$

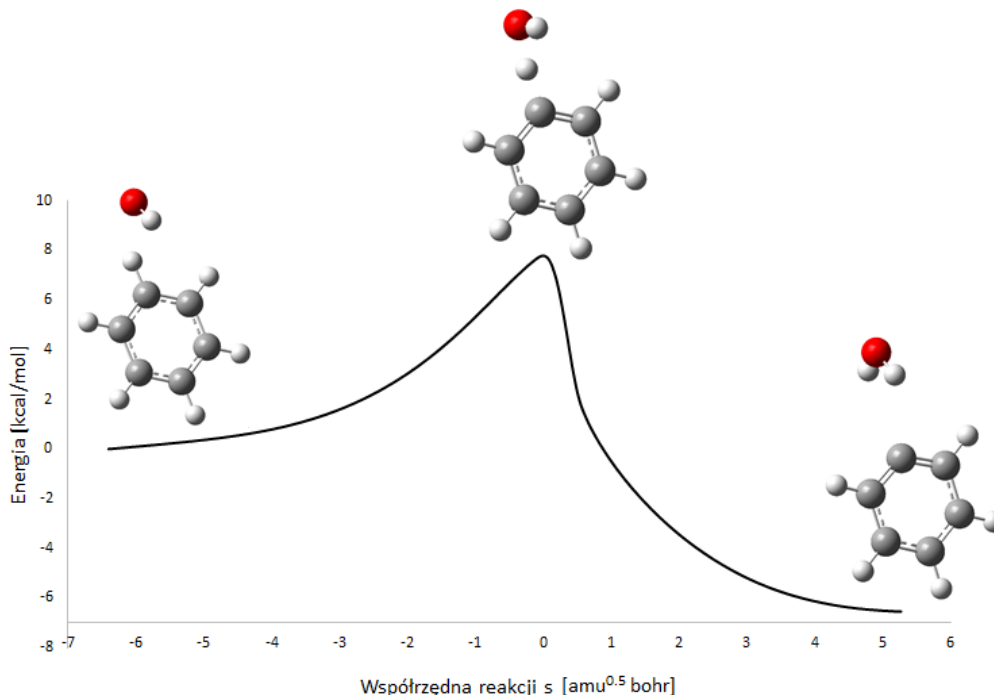
W poprzednich pracach dotyczących badań WWA w kontekście RC-TST wykazano<sup>64,65</sup>, że najprostsza reakcja w danej klasie (tj. z udziałem benzenu) w należyty sposób odzwierciedlała reaktywność związków aromatycznych, zaś wyniki dobrze zgadzały się z eksperymentem. Dodatkowo, dla procesu  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{OH} \cdot \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \cdot + \text{H}_2\text{O}$  istnieje najwięcej danych literaturowych, pomocnych w weryfikacji zgodności obliczeń z rzeczywistością. W związku z powyższym, do ekstrapolacji pozostałych stałych szybkości wewnątrz rozważanej klasy użyta została stała szybkości reakcji podstawowej. Badania rozpoczęto od wyznaczenia geometrii stanu przejściowego (TS). Do potwierdzenia poprawności wybranego poziomu teorii (M06-2X/cc-pVTZ) wykonano obliczenia metodą CBS-APNO<sup>134,135</sup>. Jest to zaawansowana metoda kompozytowa z grupy metod granicy bazy zupełnej (CBS) o deklarowanej dokładności na poziomie 0.5 kcal/mol<sup>135</sup>, w której optymalizacja geometrii wykonywana jest na poziomie QCISD/6-311G(d,p)<sup>136</sup>. Otrzymane parametry geometryczne, wraz z tymi obliczonymi metodą M06-2X/cc-pVTZ pokazano na rysunku 3.3. Jak wynika z tej grafiki, długości wiązań oraz kąty są niemalże identyczne dla obu metod, za wyjątkiem regionu gdzie następuje przeniesienie atomu wodoru H12, gdzie wiązania C1-H12 i H12-O13 wykazują rozbieżność odpowiednio 0.06 i 0.08 Å. Różnica ta jest jednak nieznaczna a energetyka reakcji daje satysfakcjonujące wyniki, stąd też struktury TS obliczone funkcjonalnym M06-2X dla badanej klasy reakcji można uznać za wiarygodne. Znajduje to również potwierdzenie w literaturowych wartościach geometrii opublikowanych przez Chen et al.<sup>98</sup>



**Rysunek. 3.3.** Geometria stanu przejściowego reakcji referencyjnej  $C_6H_6 + OH^- \rightarrow C_6H_5^- + H_2O$ , otrzymanego na poziomie M06-2X/cc-pVTZ (wartości bez nawiasów). Dla porównania wartości w nawiasach z optymalizacji CBS-APNO a w nawiasach kwadratowych z publikacji Chen et al.<sup>98</sup>, obliczonych na poziomie teorii B3LYP/6-31G(d,p). Długości wiązań podane są w angstromach a kąty w stopniach.

Wyniki optymalizacji TS zostały potwierdzone przez obliczenia *Intrinsic Reaction Coordinate* (IRC)<sup>137</sup> które wykazały, że ścieżka reakcji rzeczywiście zbiega w stronę reagentów dla ujemnych wartości współrzędnej reakcji, a do produktów dla dodatnich wartości  $s$  (rys. 3.4). Zostało to również poparte przez analizę drgań normalnych, gdzie znaleziono wyłącznie jedno drganie z częstotliwością o wartości urojonej, odpowiadającej reakcji przeniesienia H z benzenu do OH<sup>-</sup>.

Kolejnym etapem badań była analiza PES reakcji referencyjnej na różnych poziomach teorii. Przeprowadzono optymalizację geometrii dla reagentów, produktów oraz TS-ów a następnie obliczono bariery oraz energie reakcji. Zestawienie otrzymanych wyników, wraz z porównaniem do wartości literaturowych, przedstawiono w tabeli 3.4.



**Rysunek 3.4.** Ścieżka reakcji  $C_6H_6 + OH^\cdot \rightarrow C_6H_5^\cdot + H_2O$  otrzymana na podstawie obliczeń IRC na poziomie teorii M06-2X/cc-pVTZ. Wielkość pojedynczego kroku wzdłuż ścieżki reakcji jest równa  $0.02 \text{ amu}^{-1/2} \cdot \text{Bohr}$ . Przedstawiono również strukturę układu w punkcie startowym ( $s=0$  – stan przejściowy) oraz po zakończeniu obliczeń IRC w stronę reagentów (ujemne  $s$ ) i produktów (dodatnie  $s$ ).

Wśród metod użytych do analizy PES znajdują się: CBS-QB3<sup>138</sup> – kolejny model z grupy *Complete Basis Set* o deklarowanej dokładności 1.1 kcal/mol; metoda G3B3<sup>139</sup>, która jest wariantem teorii *Gaussian-3*<sup>140</sup> ze strukturą i częstotliwościami obliczonymi na poziomie B3LYP, gdzie autorzy podają średnie odchylenie bezwzględne 1.02 kcal/mol dla obliczeń energii; oraz funkcjonal BMK<sup>141</sup> (*Boese-Martin for Kinetics*) z dokładnością w granicach 2 kcal/mol przy obliczaniu bariery stanu przejściowego. Dodatkowo podano energie przewidziane z użyciem funkcjonału B3LYP<sup>142,143</sup> oraz obliczeń *single-point* na poziomie teorii QCISD(T)<sup>144</sup> i CCSD(T)<sup>145</sup> z geometrią wyznaczoną metodą M06-2X/cc-pVTZ. W przypadku modelu sprzężonych klasterów przeprowadzono również ekstrapolację do granicy bazy zupełnej (CBS) z wykorzystaniem schematu zaproponowanego przez Truhlara<sup>146</sup>, do czego potrzebne były wyniki otrzymane w bazach funkcyjnych cc-pVTZ oraz cc-pVDZ.

Poziom teorii	Energia reakcji $\Delta E$	Bariera reakcji $V_C$	Bariera z uwzględnieniem ZPE $V_g^a$
CBS-APNO	-3.4	7.7	4.4
CBS-QB3	-4.0	6.1	4.0
G3B3	-4.2	8.3	5.0
M06-2X/cc-pVTZ	-4.1	5.2	3.4
M06-2X/cc-pVDZ	-3.0	4.3	2.4
BMK/cc-pVTZ	-4.1	5.6	3.3
BH&HLYP/cc-pVTZ	0.5	11.3	9.1
BH&HLYP/cc-pVDZ	3.2	10.3	8.2
B3LYP/6-31G(d,p)	-1.6	2.1	-0.1
QCISD(T)/cc-pVTZ//M06-2X/cc-pVTZ	-2.0	6.6	4.7
CCSD(T)/cc-pVDZ//M06-2X/cc-pVTZ	3.5	9.9	7.9
CCSD(T)/cc-pVTZ//M06-2X/cc-pVTZ	-2.3	6.5	4.6
CCSD(T)/CBS//M06-2X/-cc-pVTZ	-4.9	4.5	2.6
eksperyment <sup>75</sup>			4.0 ± 3.0
eksperyment <sup>76</sup>			3.3
eksperyment <sup>77</sup>			5.1
eksperyment <sup>78</sup>			4.5
B3LYP/(II) <sup>100</sup>	-4.7		0.3
G3//B3LYP(II) <sup>100</sup>	-4.2		5.3
G2M(CC,MP2)//B3LYP(II) <sup>100</sup>	-4.0		6.6
PMP4(SDTQ)/6- 311G(d,p)//B3LYP(II) <sup>100</sup>	2.0		8.9
G3(MP2)/B3LYP <sup>97</sup>	-2.9		7.77
CBS-QB3 <sup>97</sup>	-4.0		3.51
B3LYP/6-311+G(3df,2p) <sup>94</sup>	-5.5		0.42
G3(MP2,CC)//B3LYP <sup>147</sup>	-5.4		5.5
G3(MP2,CC) <sup>147</sup>	-5.2		4.3

**Tabela 3.4.** Zestawienie wyników z obliczeń teoretycznych dla energii reakcji, bariery reakcji oraz bariery z uwzględnieniem energii drgań zerowych (ZPE) na różnych poziomach teorii (górną część tabeli) dla procesu  $C_6H_6 + OH \rightarrow C_6H_5 + H_2O$ . Dolna część przedstawia wyniki literaturowe. Wartości energii podano w kcal/mol.

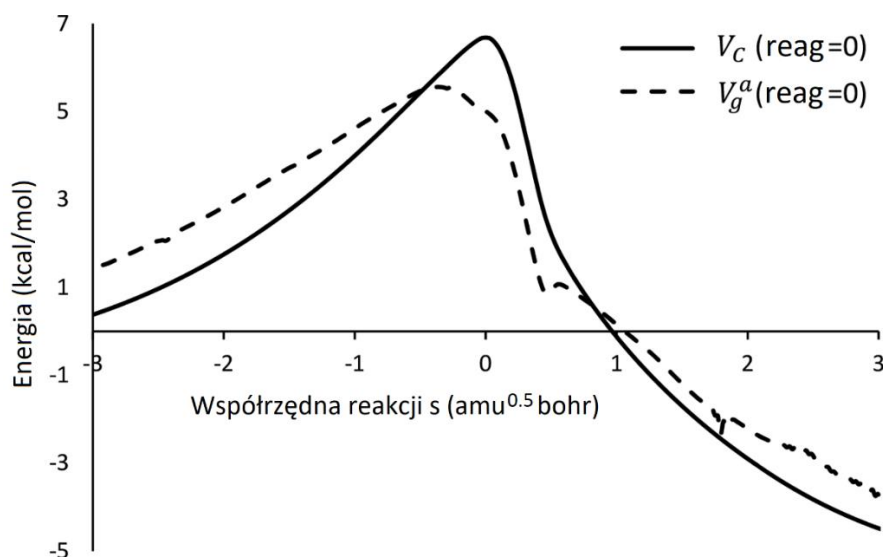
Rodziny metod kompozytowych jak *Gaussian-n* czy CBS były wielokrotnie pozytywnie weryfikowane w badaniach nad kinetyką procesów podobnych do tutaj rozważanych<sup>63,64,66,102–107</sup>. Charakteryzują się one dużą precyzją w obliczaniu energii układu. Metoda CCSD(T) jest natomiast uznawana za tzw. złoty standard w obliczeniach struktur elektronowych<sup>154</sup>. W związku z tym oczekuje się, że spośród metod zebranych w tabeli 3.4 najdokładniejsze wartości, obok wyników eksperymentalnych, będą dawały obliczenia na poziomie

CBS-APNO, CBS-QB3, G3B3 oraz CCSD(T). Istotnie, wartości barier z uwzględnieniem ZPE są tu najbliższe danym empirycznym. W przypadku metody CCSD(T) baza cc-pVTZ daje znakomity rezultat, aczkolwiek można zaobserwować znaczące odchylenia dla bazy cc-pVDZ lub ekstrapolacji do CBS. Obliczenia QCISD(T)/cc-pVTZ//M06-2X/cc-pVTZ, BMK/cc-pVTZ oraz M06-2X/cc-pVTZ są również porównywalne do wyników eksperymentalnych oraz tych na wysokim poziomie teorii. Jak już wcześniej wspomniano funkcjonał BH&HLYP wyraźnie zawyża a B3LYP zaniża barierę reakcji. Użycie zbyt małej bazy funkcyjnej cc-pVDZ w przypadku M06-2X również prowadzi do obniżenia  $V_g^a$ .

Generalnie, energie reakcji są ze sobą w dobrej zgodności zawierając się w przedziale od około -4.9 (CCSD(T)/CBS//M06-2X/-cc-pVTZ) do -3.4 (CBS-APNO) kcal/mol. Podobne wyniki zostały opublikowane w pracach Semenikhin et al.<sup>94</sup>, Seta et al.<sup>97</sup> Tokmakov et al.<sup>100</sup> oraz Kislov et al.<sup>147</sup>, których autorzy raportują egzotermiczność reakcji na poziomie -4.0 do -5.5 kcal/mol. Wyjątek stanowią wartości obliczone przy użyciu PMP4(SDTQ)/6-311G(d,p)//B3LYP(II)<sup>100</sup> oraz G3(MP2)/B3LYP<sup>97</sup> gdzie  $\Delta E$  wynosi odpowiednio 2.0 i -2.9 kcal/mol. W przypadku funkcjonału M06-2X z bazą cc-pVTZ, czyli wybranego tutaj poziomu teorii, wartość energii reakcji -4.1 kcal/mol wykazuje wzorową zbieżność z danymi literaturowymi oraz z bardziej kosztownymi obliczeniami, co po raz kolejny potwierdza stosowalność tej metody do rozważanej klasy reakcji. Ponownie można też dostrzec niedoskonałości wynikające z użycia funkcjonałów BH&HLYP oraz B3LYP, które mocno zawyżają  $\Delta E$ , a w przypadku tego pierwszego prowadzą do zmiany energetyki reakcji, sugerując jej endotermiczność. Zawodzą tu również obliczenia SP metodami post-Hartree-Fock jak CCSD(T) z użyciem baz cc-pVDZ lub cc-pVTZ oraz QCISD(T)/cc-pVTZ które także zawyżają  $\Delta E$ , aczkolwiek ekstrapolacja do CCSD(T)/CBS daje prawidłową wartość -4.9 kcal/mol. Na uwagę zasługuje również dobra wydajność funkcjonału BMK, który daje niemal takie same wyniki, co M06-2X w tej samej bazie.

W celu uwzględnienia poprawki na efekt wariacyjny, minimalizujący stałą szybkości reakcji, oraz tunelowanie wielowymiarowe konieczne jest szczegółowe wyznaczenie ścieżki reakcji. W tym celu wykonano obliczenia M06-2X/cc-pVTZ wzdłuż ścieżki minimalnej energii (IRC) dla 100 punktów, zarówno w stronę reagentów jak i produktów. Przy kroku równym  $0.03 \text{ amu}^{-1/2} \cdot \text{Bohr}$  daje to współrzędne reakcji  $s$  od -3 do +3. Na rysunku 3.5 przed-

stawiono otrzymane adiabatyczne krzywe energii potencjalnej stanu podstawowego: klasyczną ( $V_C$ ) oraz oscylacyjną ( $V_g^a$ ), która jest sumą  $V_C + ZPE$ .



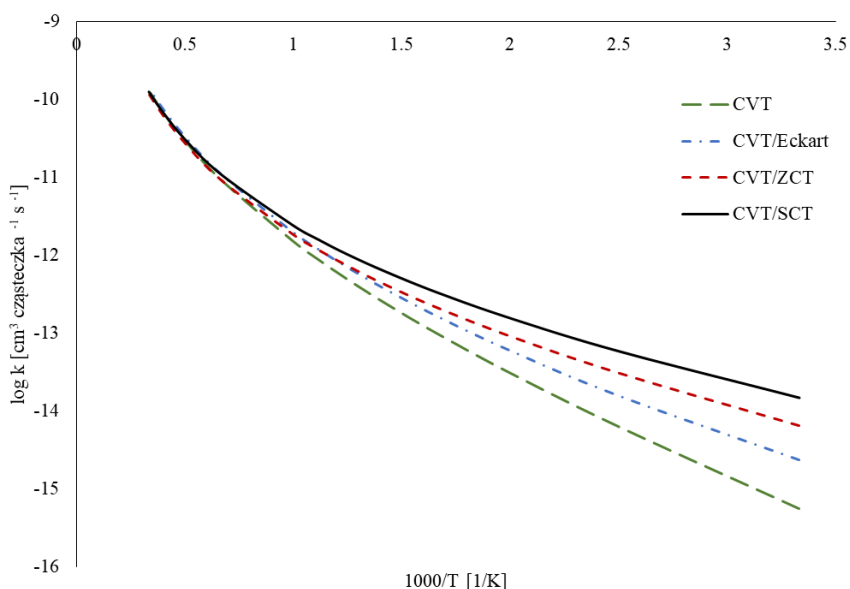
**Rysunek 3.5.** Krzywa energii potencjalnej wzdłuż współrzędnej reakcji dla procesu  $C_6H_6 + OH^\cdot \rightarrow C_6H_5^\cdot + H_2O$ . Adiabatyczne krzywe energii potencjalnej stanu podstawowego  $V_C$  (klasyczna) oraz  $V_g^a$  (oscylacyjna) przedstawiono względem energii reagentów.

Z krzywych ukazanych na rysunku 3.5 można wywnioskować, że ZPE zaniża wartość klasycznej bariery reakcji o około 2 kcal/mol, co odpowiada ponad 25% klasycznej energii  $V_C$ . Rozbieżność ta odzwierciedla miarę spodziewanego efektu wariacyjnego w obliczanych stałych szybkości i sugeruje, że efekt ten może mieć w tym przypadku znaczenie. Jak się jednak okaże w dalszej części tego podrozdziału, parametry kinetyczne uzyskane za pomocą klasycznego TST oraz odmiany wariacyjnej nie wykazują szczególnej różnicy.

Dla opisanej wyżej ścieżki reakcji, w każdym z 200 punktów obliczono hesjan oraz energię drgań zerowych. Aby osiągnąć jak największą dokładność, energie zostały przeskalowane przez pomnożenie o  $\sim 1.35$  tak, aby pasowały do bariery reakcji otrzymanej metodą CCSD(T)/cc-pVTZ. Energii reakcji nie trzeba było korygować, stąd też użyto  $\Delta E$  uzyskane za pomocą M06-2X/cc-pVTZ. Wartości te posłużyły do obliczeń stałej szybkości wariacyjną metodą CVT z uwzględnieniem tunelowania SCT w programie Polyrate 17c<sup>38</sup>. Otrzymana wariacyjna stała szybkości okazała się być niemalże identyczna z tą otrzymaną klasyczną



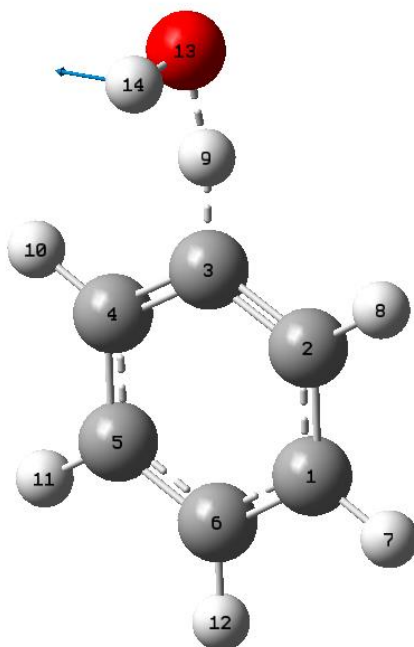
metodą TST. W przeciwieństwie do efektu ponownego przejścia, wpływ tunelowania na stałą szybkości reakcji miał ogromne znaczenie. Dla rozpatrywanej reakcji zbadano rolę tunelowania używając jednowymiarowego przybliżenia Eckarta oraz wielowymiarowego tunelowania z zerową krzywizną (ZCT) oraz z małą krzywizną ścieżki reakcji (SCT). Porównanie stałych szybkości poszczególnymi metodami zaprezentowano na rysunku 3.6.



**Rysunek 3.6.** Wykres Arrheniusa dla stałych szybkości reakcji referencyjnej z uwzględnieniem efektu tunelowania różnymi metodami.

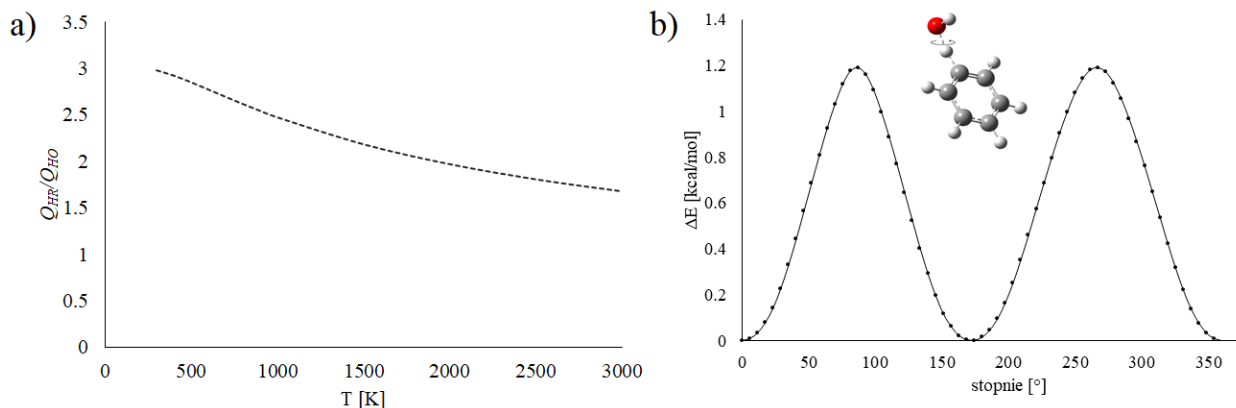
Na wykresie Arrheniusa (rys. 3.6) można zaobserwować, że wraz ze wzrostem dokładności zastosowanego przybliżenia, efekt tunelowania jest coraz bardziej przeważający. W temperaturze 300K, czyli w regionie niskich temperatur gdzie tunelowanie ma największe znaczenie, współczynniki przejścia obliczone metodą Eckarta, ZCT oraz SCT są równe odpowiednio 4.2, 11.6 oraz 26.5. Powyżej temperatury 1500 K wszystkie krzywe zaczynają zbiegać do jednej wartości. Spośród zastosowanych przybliżeń, tunelowanie SCT jest najbardziej precyzyjne i dostarcza wyniki najbardziej zbliżone do eksperymentalnych wartości stałej szybkości reakcji, co zostanie pokazane w dalszej części tego podrozdziału. Kolejną poprawką, jaką należało uwzględnić w obliczeniach stałej szybkości reakcji referencyjnej, było potraktowanie drgania normalnego odpowiadającego rotacji grupy OH wokół osi C3 – O13 (rys. 3.7) w strukturze TS, jako ukrytej rotacji. Zostało ono zidentyfikowane przez in-

spekcję wizualną drgań normalnych o niskiej częstotliwości w programie GaussView<sup>155</sup>, poprzez znalezienie modu, w którym wektor przesunięcia odpowiadał obrotowi OH względem pierścienia aromatycznego.



**Rysunek 3.7.** Struktura TS reakcji referencyjnej z wektorem przesunięcia drgania (kolor niebieski), odpowiedzialnego za obrót grupy OH wokół osi wiązania C3–O13. Częstotliwość drgania wynosi  $207.36\text{ cm}^{-1}$ . Wyniki na podstawie obliczeń M06-2X/cc-pVTZ.

Korekcja do funkcji podziału wynikająca z anharmoniczności tego drgania została obliczona programem MSMC<sup>22</sup>. Rozwiązanie jednowymiarowego równania Schrödingera wymagało podania bariery potencjału rotacji, wyznaczonego poprzez skan energii potencjalnej kąta dwuściennego C2–C3–O13–H14 w strukturze TS (rys. 3.7). Skan wykonano co 6 stopni dla pełnego obrotu grupy OH na poziomie teorii M06-2X/cc-pVTZ. Otrzymany wynik zaprezentowany jest na rysunku 3.8. Dodatkowo pokazano wpływ uwzględnienia HR, poprzez porównanie całkowitej funkcji podziału ze szczegółowym potraktowaniem ukrytych rotacji ( $Q_{HR}$ ) do tej obliczonej z użyciem przybliżenia oscylatora harmonicznego ( $Q_{HO}$ ).



**Rysunek 3.8.** a) Wpływ ukrytych rotacji  $Q_{HR}/Q_{HO}$  na całkowitą funkcję podziału w przedziale temperatur 300 – 3000K. b) Skan energii potencjalnej dla obrotu grupy OH w stanie przejściowym reakcji referencyjnej.

Jak wynika z rysunku 3.8, stosunkowo niewielka bariera energetyczna o wartości 1.2 kcal/mol powoduje, że wpływ ukrytych rotacji na funkcję podziału, a co za tym idzie stałą szybkości reakcji, jest znaczący. Stosunek  $Q_{HR}/Q_{HO}$  pokazuje, że uwzględnienie anharmoniczności jest istotne w całym badanym zakresie temperatur, aczkolwiek wartość ta osiąga maksimum w niższych temperaturach.

Dla benzenu liczba symetrii jest równa 12 (grupa punktowa  $D_{6h}$ ) a dla rodnika OH $\cdot$  równa 1. Stan przejściowy ma tylko jeden element symetrii (płaszczyzna symetrii – grupa punktowa  $C_s$ ) stąd  $\sigma^\ddagger$  wynosi 1. Zatem liczba symetrii reakcji obliczona ze wzoru (2.17) wzięta do obliczenia stałej szybkości to  $\sigma = 12$ . Elektronowa funkcja podziału dla rodnika OH $\cdot$  została poprawiona, biorąc pod uwagę eksperymentalną stałą sprzężenia spinowo-orbitalnego stanu podstawowego  $A_0 = 139.21 \text{ cm}^{-1}$  i korzystając ze wzoru<sup>156</sup>:

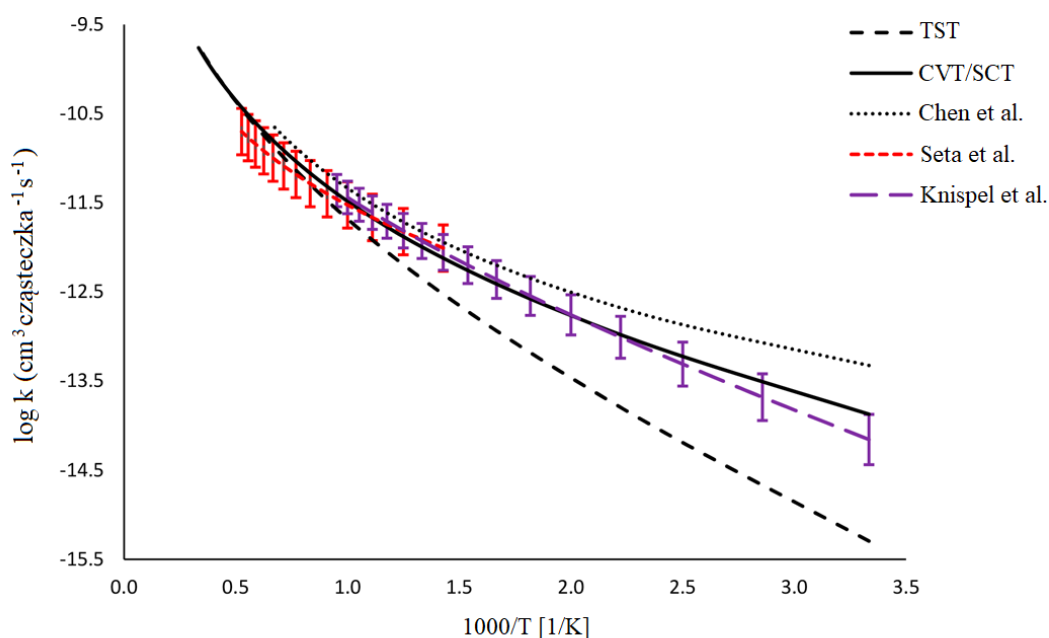
$$Q^E(OH) = 2 + 2 \exp\left(-\frac{139.21 h c_0}{k_B T}\right), \quad (3.10)$$

gdzie  $h$  to stała Plancka a  $c_0$  to prędkość światła w próżni.

Ostateczna stała szybkości reakcji referencyjnej  $C_6H_6 + OH^\cdot \rightarrow C_6H_5^\cdot + H_2O$  w ujęciu CVT z tunelowaniem SCT i szczegółowym potraktowaniem drgań anharmonicznych w jednostkach [ $cm^3$  cząsteczka $^{-1}$  s $^{-1}$ ] dana jest równaniem 3.11.

$$k_r(t)^{CVT/SCT/HR}(T) = (1.93 \times 10^{-21})T^{3.19}\exp\left(-\frac{733.5}{T}\right) \quad (3.11)$$

Stała ta została naniesiona na wykres Arrheniusa (rys. 3.9). Dla porównania pokazano również stałą szybkości według klasycznej TST oraz wartości literaturowe z deklarowanymi słupkami błędów.



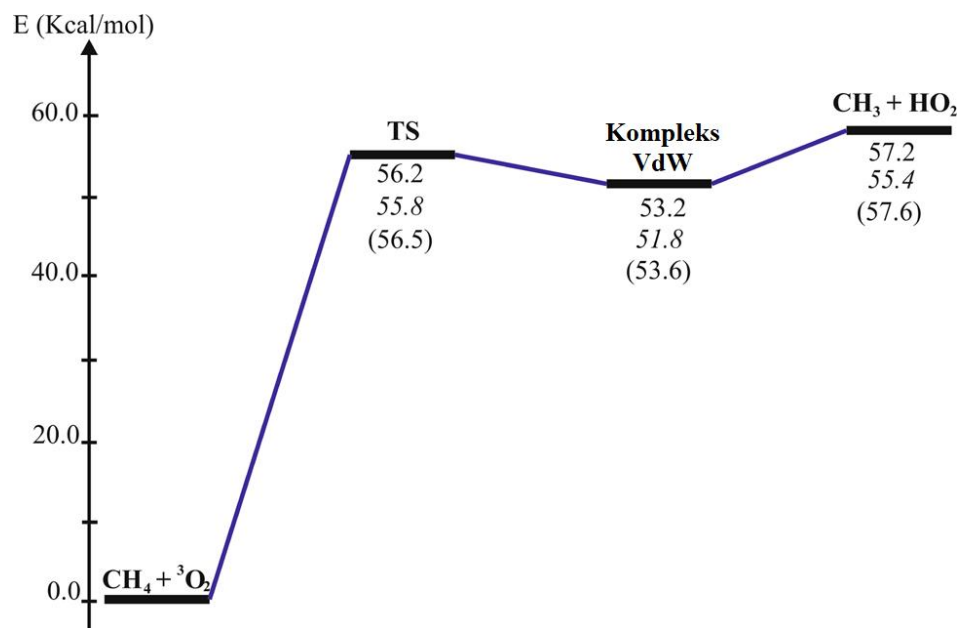
**Rysunek 3.9.** Wykres Arrhenius stałej szybkości reakcji  $C_6H_6 + OH^\cdot \rightarrow C_6H_5^\cdot + H_2O$  w zakresie temperatur 300-3000K. Wartości literaturowe z prac Chen et al.<sup>98</sup>, Seta et al.<sup>97</sup>. oraz Knispel et al.<sup>76</sup>.

W pracy Knispel et al.<sup>76</sup>, autorzy przeprowadzili eksperyment z użyciem fotolizy błyskowej. Stałą szybkości reakcji przeniesienia atomu H wyznaczono poprzez analizę krzywej zaniku  $OH^\cdot$  w różnych warunkach. Otrzymana tutaj teoretyczna stała  $k^{CVT/SCT/HR}$  jest w znakomitej zgodności z deklarowaną przez eksperymentatorów, w szczególności w wysokich temperaturach ( $T > 500K$ ), gdzie przeniesienie atomu wodoru dominuje. W niskich temperaturach można zauważyć pewne odstępstwa, aczkolwiek krzywa  $k^{CVT/SCT/HR}$  cały czas mieści się

w deklarowanych granicach błędu pomiaru. Seta et al.<sup>97</sup> przeprowadzili badania empiryczne reakcji benzen + OH<sup>•</sup> w zakresie temperatur 908 – 1736 K. Wykorzystali do tego swoją autorską metodę do wysokotemperaturowych pomiarów stężenia rodników *shock tube/pulsed laser-induced fluorescence imaging* (ST-PLIFI)<sup>157</sup>. Porównując ich wyniki z naszymi można zauważyć, że również w tym przypadku osiągnięto bardzo dobrą zgodność w całym przedziale T, aczkolwiek przebieg krzywej doświadczalnej wskazuje, że dla T > 1800K mogłyby potencjalnie nastąpić odchylenia. Dane otrzymane przez Chen et al.<sup>98</sup> z obliczeń teoretycznych kwantową metodą Rice-Ramsperger-Kassel (QRRK) zaczynają być zbliżone w temperaturach > 800K. W T < 800K można dostrzec zawyżenie stałej szybkości zarówno w porównaniu do tej obliczonej w niniejszej pracy, jak i pozostałych. Powodem takiej rozbieżności może być użycie w obliczeniach funkcjonału B3LYP lub zastosowanie nieadekwatnego przybliżenia dla tunelowania. Autorzy tej pracy podają współczynnik przejścia, obliczony metodą Eckarta w temperaturze 300K, jako  $\kappa = 58.3$ . Wartość ta jest znacznie większa niż otrzymana w tej pracy tą samą metodą ( $\kappa = 4.2$ ) oraz metodą SCT ( $\kappa = 26.5$ ). Jako że obliczona stała szybkości  $k^{CVT/SCT/HR}$  wykazuje satysfakcjonującą zgodność z danymi eksperymentalnymi, zostanie ona użyta do ekstrapolacji pozostałych stałych wewnątrz klasy reakcji  $WWA + OH^{\bullet} \rightarrow WWA^{\bullet} + H_2O$ .

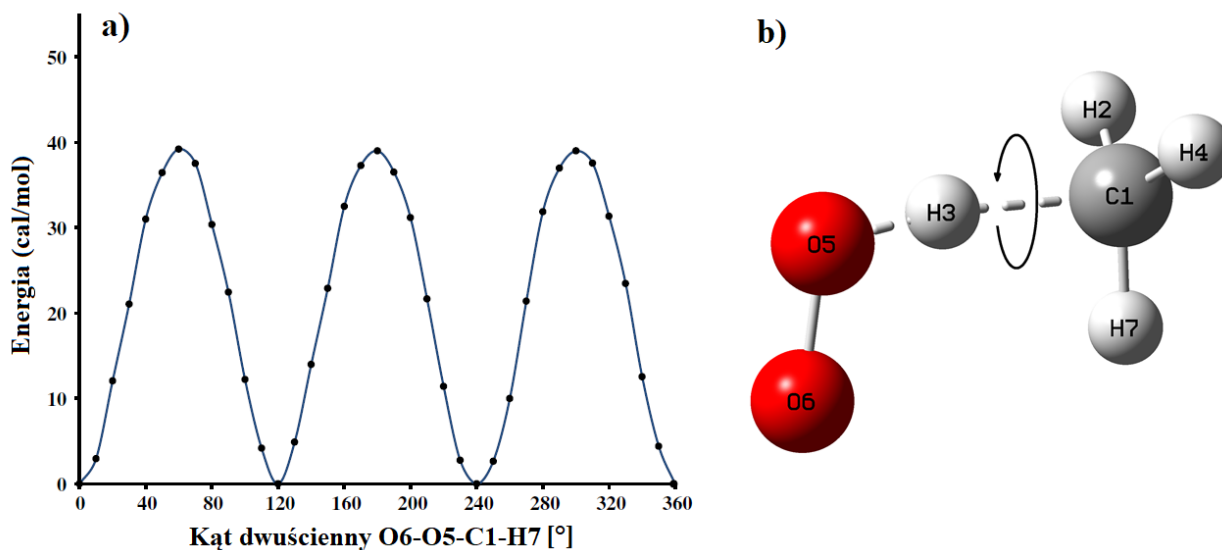
### 3.3.2. Reakcja referencyjna dla klasy reakcji $C_nH_{2n+2} + O_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}^{\bullet} + HO_2^{\bullet}$

Reakcją z udziałem najmniejszej cząsteczki wewnątrz klasy, w przypadku omawianej grupy reakcji pomiędzy węglowodorami alifatycznymi a O<sub>2</sub> jest  $CH_4 + O_2 \rightarrow CH_3^{\bullet} + HO_2^{\bullet}$ . Ze szczegółowych badań tego procesu wynika<sup>114</sup>, że przebiega on w dwóch etapach, gdzie najpierw dochodzi do oderwania atomu H, a następnie powstałe rodniki CH<sub>3</sub><sup>•</sup> i HO<sub>2</sub><sup>•</sup> tworzą niestabilny kompleks Van der Waalsa (VdW), który ostatecznie rozpada się do indywidualnych produktów (rys. 3.10). Dowiedziono jednak<sup>111,112,114</sup>, że tworzenie kompleksu nie wpływa istotnie na stałe szybkości reakcji zarówno z udziałem metanu jak i etanu. Z tego powodu etap ten zostanie pominięty przy wyprowadzaniu parametrów kinetycznych omawianej klasy reakcji. Założenie to zapewnia także adekwatność proponowanej metodologii do zastosowania w automatycznej generacji stałych szybkości reakcji<sup>158–161</sup>.



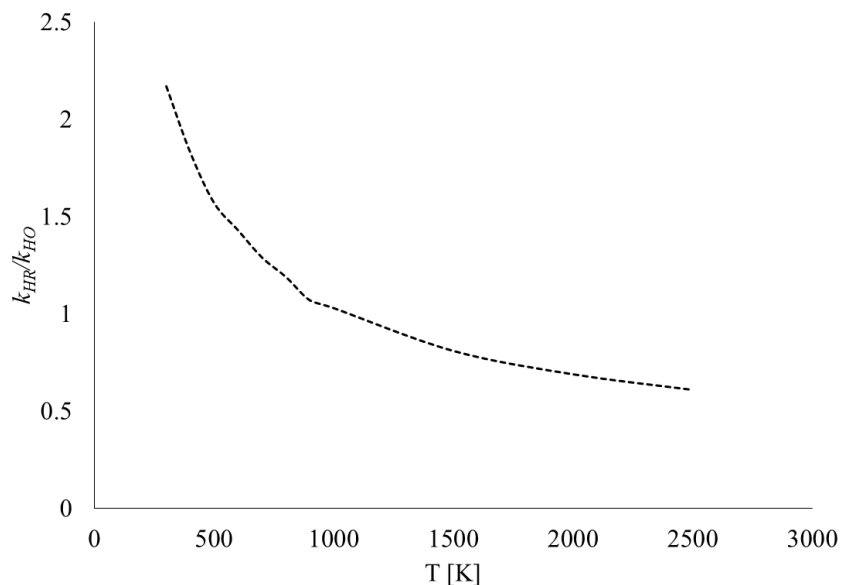
**Rysunek 3.10.** Wykres energii potencjalnej dla reakcji  $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HO}_2$  na poziomie teorii CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//BH&HLYP/aug-cc-pVDZ<sup>114</sup>. Kursywą podano wartości z obliczeń QCISD(T)/aug-cc-pVDZ<sup>114</sup> a wartości w nawiasach pochodzą z pracy Srinivasan et al<sup>112</sup>. Energia w kcal/mol.

Stała szybkości reakcji  $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HO}_2$  ( $R_0$ ) została dogłębnie zbadana w pracy Mai et al.<sup>114</sup>, gdzie punkty stacjonarne na PES zostały obliczone na poziomie teorii CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//BH&HLYP/aug-cc-pVDZ (rys. 3.10). Do znalezienia jej wartości autorzy posłużyli się metodą wariacyjną CVT. Uwzględniono również wpływ ukrytej rotacji w stanie przejściowym, wynikającej z obrotu grupy HO<sub>2</sub> względem grupy metylowej (rys. 3.11b). W tym celu rozwiązano jednowymiarowe równanie Schrödingera, używając bariery rotacji HO<sub>2</sub> wzdłuż osi C1-O5. Obliczenia skanu energii potencjalnej kąta dwuściennego odpowiadającego temu drganiu wykonano co 10° na poziomie teorii BH&HLYP/aug-cc-pVDZ dla pełnego obrotu HO<sub>2</sub> (rys. 3.11a).



**Rysunek 3.11.** Ukryta rotacja w strukturze stanu przejściowego reakcji  $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HO}_2$  odpowiadająca obrotowi  $\text{HO}_2$  względem grupy metylowej. a) skan energii potencjalnej (w cal/mol) kąta dwuściennego O6-O5-C1-H7 na poziomie teorii BH&HLYP/aug-cc-pVTZ, b) struktura stanu przejściowego.

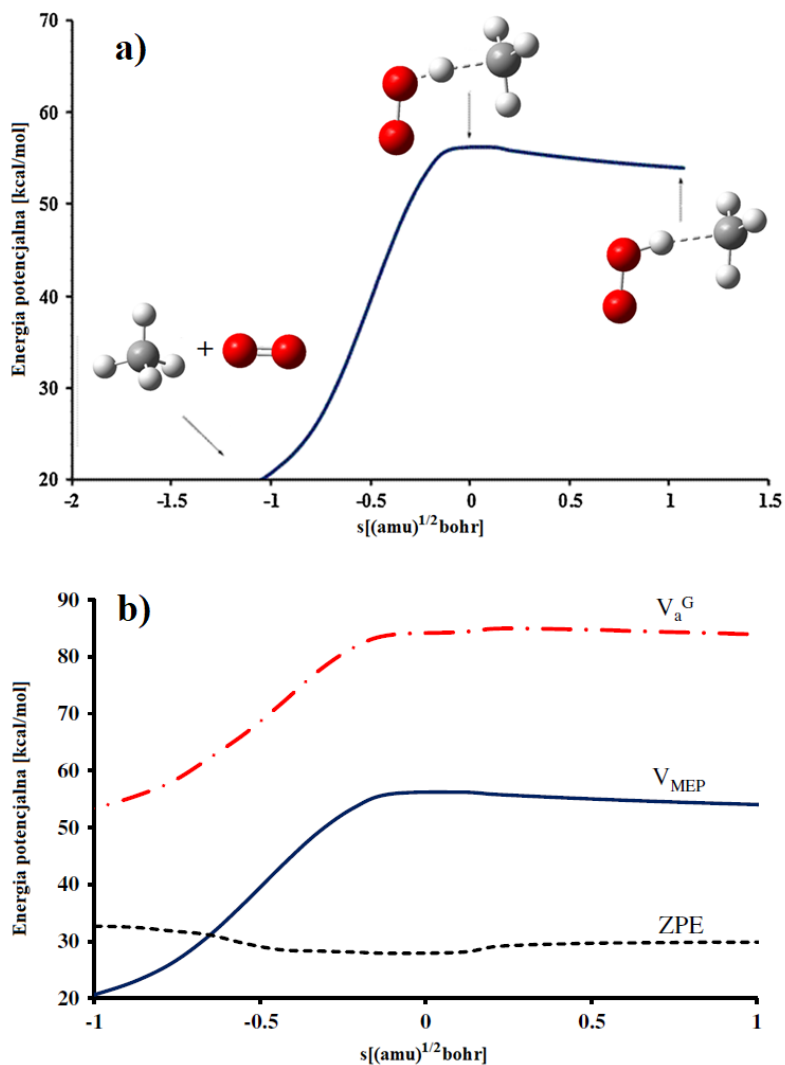
Bardzo niska bariera reakcji wynosząca 0.04 kcal/mol sprawia, że obrót grupy  $\text{HO}_2$  można w efekcie zaklasyfikować jako wolną rotację. Wpływ szczegółowego potraktowania drgania anharmonicznego dla rozważanej reakcji  $R_0$  przedstawiono na rysunku 3.12, gdzie porównano stałą szybkości w oparciu o przybliżenie oscylatora harmonicznego ( $k_{HO}$ ) oraz uwzględniając ukryte rotacje ( $k_{HR}$ ). Z analizy tego wykresu wynika, że wpływ HR jest najbardziej widoczny w niskich temperaturach, powodując wzrost stałej szybkości reakcji o współczynnik 2.17 w 300K. W wysokich temperaturach obserwuje się natomiast zniżenie stałej szybkości o 40%. Dla pośrednich temperatur, w okolicach 1000K, stosunek  $k_{HR}/k_{HO}$  jest bliski jedności co oznacza, że wpływ anharmoniczności drgań jest w tych warunkach znikomy.



**Rysunek 3.12.** Wpływ uwzględnienia ukrytych rotacji, w postaci  $k_{HR}/k_{HO}$ , na stałą szybkości reakcji  $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{HO}_2\cdot$  ( $R_0$ ) w przedziale temperatur 300 – 2500K.  $k_{HO}$  - stała szybkości w oparciu o przybliżenie oscylatora harmonicznego,  $k_{HR}$  - stała szybkości uwzględniająca ukryte rotacje.

Aby zbadać rolę tunelowania oraz efektu ponownego przejścia na stałą szybkości reakcji  $R_0$ , autorzy przeprowadzili obliczenia IRC na poziomie teorii BH&HLYP/aug-cc-pVDZ<sup>114</sup>, które ukazują zmienność energii potencjalnej układu wzdłuż ścieżki minimalnej energii (Rys. 3.13a). Wielkość pojedynczego kroku IRC wynosiła  $0.1 \text{ amu}^{1/2}\cdot\text{bohr}$ . Współrzędna reakcji  $s$  zdefiniowana jest jako dystans wzdłuż MEP w izoinercyjnym układzie współrzędnych, gdzie stan przejściowy przyjmuje wartość  $s = 0$  i łączy ze sobą reagenty ( $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ ) oraz kompleks VdW ( $\text{CH}_3\cdots\text{HO}_2$ ). Wartości ZPE obliczone w poszczególnych krokach procedury IRC, pozwalają na znalezienie oscylacyjnie adiabatycznej krzywej energii potencjalnej stanu podstawowego  $V_a^G$  (Rys. 3.13b), która następnie posłużyła do obliczeń wariacyjnej stałej szybkości z tunelowaniem wielowymiarowym.





**Rysunek 3.13.** Krzywe energii potencjalnej wzdłuż współrzędnej reakcji dla procesu  $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HO}_2$ ; a) klasyczna krzywa energii potencjalnej  $V_{MEP}$  otrzymana na podstawie obliczeń IRC na poziomie teorii BH&HLYP/aug-cc-pVDZ<sup>114</sup>, b) oscylacyjnie adiabatyczna krzywa energii potencjalnej stanu podstawowego  $V_a^G$ , oraz krzywe  $V_{MEP}$  i ZPE. Energie podano w kcal/mol względem energii reagentów.

Wyniki pokazują, że wpływ tunelowania dla badanego procesu jest znikomy, a współczynnik przejścia jest bliski jedności nawet w temperaturze 298K. Jest to spowodowane bardzo małą krzywizną ścieżki reakcji w okolicach stanu przejściowego, a także wysoką barierą reakcji w stronę produktów (58.2 kcal/mol dla  $T = 298\text{K}$ ) oraz niską barierą reakcji odwrot-

nej  $\text{CH}_3\cdot + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{CH}_4 + \text{O}_2$  (2.4 kcal/mol dla  $T = 298\text{K}$ ). Z tego względu tunelowanie dla badanego procesu może być z dobrym przybliżeniem zignorowane<sup>114</sup>.

Z wykresu 3.13b można zauważyć, że ZPE wzdłuż współrzędnej reakcji jest w przybliżeniu stałe i zawyża klasyczną barierę  $V_{MEP}$  o około 30 kcal/mol. Różnica pomiędzy maksimum krzywej  $V_a^G$  oraz  $V_{MEP}$  odzwierciedla znaczenie rachunku wariacyjnego przy obliczeniach CVT. Istotnie, efekt ponownego przejścia okazał się tutaj ważnym zjawiskiem, przede wszystkim w wysokich temperaturach. Stałe szybkości obliczone w oparciu o klasyczną teorię TST, oraz odmianę wariacyjną CVT wraz z uwzględnieniem HR podane są w tabeli 3.5. Z danych tych wynika, że efekt ponownego przejścia w niskich temperaturach jest minimalny i obniża stałą szybkości TST o 1%, co opisuje stosunek  $k^{CVT}/k^{TST}$ . Efekt ten jednak przybiera na znaczeniu w wysokich temperaturach, gdzie stała szybkości  $k^{CVT}$  w porównaniu do  $k^{TST}$  jest zaniżona o 60% dla  $T = 2500\text{K}$ .

T [K]	$k^{TST}$	$k^{CVT}/k^{TST}$	faktor HR <sup>a</sup>	$k^{CVT/HR}$	$k^b$
300	$4.10 \times 10^{-50}$	0.99	2.17	$8.81 \times 10^{-50}$	$4.26 \times 10^{-50}$
400	$2.40 \times 10^{-40}$	0.88	1.83	$3.87 \times 10^{-40}$	$2.49 \times 10^{-40}$
500	$2.10 \times 10^{-34}$	0.80	1.57	$2.64 \times 10^{-34}$	$2.08 \times 10^{-34}$
600	$2.10 \times 10^{-30}$	0.74	1.43	$2.22 \times 10^{-30}$	$2.02 \times 10^{-30}$
700	$1.70 \times 10^{-27}$	0.69	1.29	$1.52 \times 10^{-27}$	$1.52 \times 10^{-27}$
800	$2.70 \times 10^{-25}$	0.65	1.19	$2.08 \times 10^{-25}$	$2.29 \times 10^{-25}$
900	$1.50 \times 10^{-23}$	0.62	1.07	$9.92 \times 10^{-24}$	$1.18 \times 10^{-23}$
1,000	$3.70 \times 10^{-22}$	0.59	1.03	$2.24 \times 10^{-22}$	$2.84 \times 10^{-22}$
1,500	$8.30 \times 10^{-18}$	0.50	0.81	$3.35 \times 10^{-18}$	$5.09 \times 10^{-18}$
2,000	$1.60 \times 10^{-15}$	0.44	0.69	$4.84 \times 10^{-16}$	$8.59 \times 10^{-16}$
2,500	$4.40 \times 10^{-14}$	0.40	0.61	$1.08 \times 10^{-14}$	$2.14 \times 10^{-14}$

**Tabela 3.5.** Stałe szybkości reakcji  $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{HO}_2\cdot$  [ $\text{cm}^3$  cząsteczka<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>] obliczone w oparciu o metody TST oraz CVT<sup>114</sup>. Stosunek  $k^{CVT}/k^{TST}$  ukazuje wpływ efektu ponownego przejścia. <sup>a</sup> poprawka do stałej szybkości reakcji wynikająca z uwzględnienia ukrytych rotacji, <sup>b</sup> wartości z pracy Srinivasan et al.<sup>112</sup>

Wyrażanie na ostateczną stałą szybkości  $k^{CVT/HR}$  (w jednostkach  $\text{cm}^3$  cząsteczka<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) dla reakcji R<sub>0</sub>, gdzie uwzględniono wpływ anharmoniczności drgań oraz efekt ponownego przejścia, ma następującą postać<sup>114</sup>:

$$k_{R_0}^{CVT/HR}(T) = 2.157 \times 10^{-18} \times T^{2.412} \exp\left(-\frac{25812}{T}\right) \quad (3.12)$$

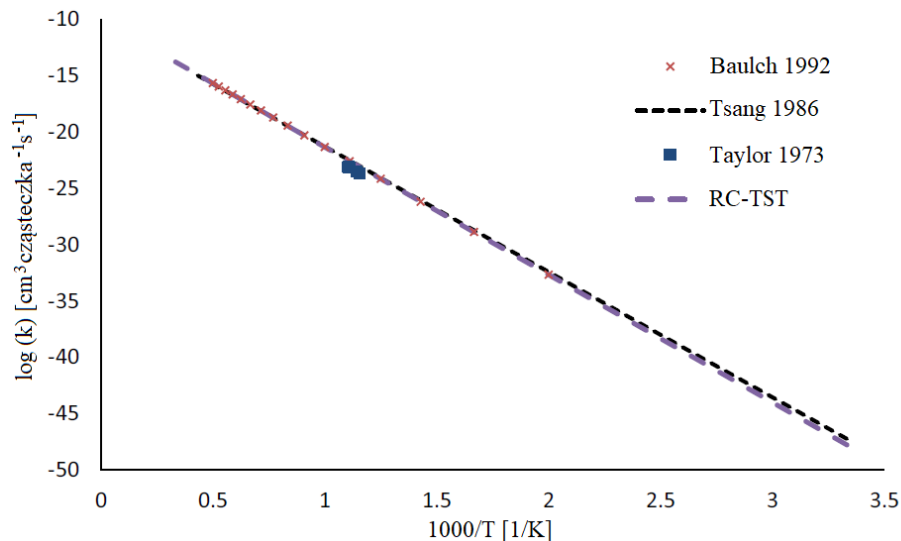
Podczas wstępnych badań z uwzględnieniem przeniesienia atomu wodoru z cząsteczki metanu jako reakcji referencyjnej okazało się, że nie jest ona w stanie w satysfakcjonujący sposób odtworzyć atrybutów dla całej rozważanej klasy reakcji. W związku z wysoką symetrią cząsteczki CH<sub>4</sub> wykazuje ona wyjątkową stabilność, co wraz z brakiem wiązania C-C występującego w pozostałych węglowodorach powoduje, że reakcja CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> → CH<sub>3</sub>· + HO<sub>2</sub>· ma nietypowe właściwości względem pozostałych alkanów. W szczególności zauważalne jest to przy analizie profilu energetycznego tego procesu, gdzie Δ*E* oraz Δ*V* obliczone na poziomie teorii M06-2X/aug-cc-pVTZ wynoszą odpowiednio 64.6 oraz 55.6 kcal/mol. Dla porównania analogiczne wartości dla etanu są równe 54.3 oraz 50.3 kcal/mol, które to wartości są porównywalne do pozostałych reakcji zachodzących na pierwszorzędowych atomach węgla. Jako że metoda RC-TST próbuje odzwierciedlić różnice pomiędzy reakcją referencyjną a pozostałymi analogicznymi procesami, wybór CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> → CH<sub>3</sub>· + HO<sub>2</sub>· do ekstrapolacji parametrów kinetycznych dla tej klasy powodowałby znaczące odchylenia, co wpłynęłoby negatywnie na dokładność otrzymanego modelu. Taki sam wniosek został wyciągnięty w podobnych badaniach<sup>36,50,51,53,69–71</sup> dotyczących alkanów z użyciem RC-TST, gdzie znacznie lepszą reakcją referencyjną okazał się układ C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + O<sub>2</sub> → C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>· + HO<sub>2</sub>·. Użycie etanu zamiast metanu niesie za sobą lepszą korelację przy wyprowadzaniu faktorów RC-TST, w szczególności w przypadku fatora energii potencjalnej *f<sub>V</sub>* oraz funkcji podziału *f<sub>Q</sub>*. W konsekwencji, jako reakcję referencyjną (R<sub>1</sub>) wybrano przeniesienie atomu wodoru z cząsteczki C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

Ze względu na tą samą cechę strukturalną w reakcjach R<sub>0</sub> jak i R<sub>1</sub>, ścieżka reakcji oraz PES w obu przypadkach są do siebie również zbliżone. Zakłada się więc, że przeprowadzona tutaj dyskusja dotycząca wpływu poszczególnych efektów dla R<sub>0</sub>, opierająca się na wynikach z pracy Mai et al.<sup>114</sup>, jest stosowna również dla R<sub>1</sub>. Dlatego też stała szybkości reakcji referencyjnej R<sub>1</sub> używana w badaniu klasy C<sub>*n*</sub>H<sub>2*n*+2</sub> + O<sub>2</sub> → C<sub>*n*</sub>H<sub>2*n*+1</sub>· + HO<sub>2</sub>·, została wyprowadzona w oparciu o proces R<sub>0</sub> w następujący sposób:

- wykonano obliczenia struktur elektronowych dla metanu, O<sub>2</sub> i stanu przejściowego (R<sub>0</sub>) na poziomie teorii M06-2X/aug-cc-pVTZ, który jest używany dla całej badanej klasy,
- otrzymane wyniki posłużyły do oszacowania bariery reakcji oraz stałej szybkości reakcji R<sub>0</sub> klasyczną metodą TST, uwzględniając obrót grupy HO<sub>2</sub> w stanie przejściowym jako HR,
- znając barierę reakcji R<sub>0</sub> na poziomie teorii M06-2X/aug-cc-pVTZ oraz CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//BH&HLYP/aug-cc-pVDZ obliczono współczynnik, który posłuży do dopasowania bariery reakcji R<sub>1</sub> obliczonej przy użyciu funkcjonu M06-2X/aug-cc-pVTZ do wyższego poziomu teorii CCSD(T),
- wykorzystano równania na faktory RC-TST (2.33–2.37), gdzie w miejscu parametrów  $\sigma$ ,  $\kappa$ ,  $\Phi$ ,  $Q$ ,  $\Delta V^\ddagger$  oraz  $c_{HR}$  podstawiono wartości odpowiadające reakcji R<sub>0</sub> jako procesu odniesienia (indeks dolny *ref*), natomiast jako parametry wybranej reakcji (indeks dolny *a*) użyto wartości odpowiadających reakcji R<sub>1</sub>,
- ostateczna stała szybkości reakcji referencyjnej (R<sub>1</sub>) C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + O<sub>2</sub> → C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>· + HO<sub>2</sub>· dla badanej klasy została obliczona na podstawie równania (2.32) z wykorzystaniem otrzymanych wyżej faktorów RC-TST oraz stałej szybkości reakcji R<sub>0</sub> (3.12). Przyjmuje ona następującą postać:

$$k_{R_1}^{CVT/HR}(T) = 10^{-10} \exp\left(-\frac{26105}{T}\right). \quad (3.13)$$

Porównanie otrzymanej stałej szybkości do wartości literaturowych przedstawiono na rysunku 3.14. Jako że bezpośredni eksperymentalny pomiar stałej szybkości dla reakcji referencyjnej R<sub>1</sub> jest kłopotliwy, dostępne są wyłącznie dane oszacowane na podstawie dopasowania do złożonego mechanizmu reakcji. Spośród sugerowanych wartości, najlepszą zgodność z otrzymaną tutaj stałą szybkości reakcji R<sub>1</sub> obserwuje się w artykułach przeglądowych Baulch et al.<sup>162</sup> oraz Tsang et al.<sup>163</sup> Parametry te wykazują znakomite podobieństwo, w szczególności w wysokich temperaturach. Jako że zaproponowana w niniejszej pracy stała jest wyznaczona dla szerszego zakresu temperatur, będzie ona używana do wyznaczania stałych szybkości pozostałych reakcji dla badanej klasy.



**Rysunek 3.14.** Wykres Arrheniusa stałej szybkości reakcji  $C_2H_6 + O_2 \rightarrow C_2H_5 + HO_2$  w zakresie temperatur 300-3000K. Wartości literaturowe z prac Baulch et al.<sup>162</sup>, Tsang et al.<sup>163</sup> oraz Taylor et al.<sup>164</sup>

### 3.3.3. Reakcja referencyjna dla klasy reakcji $C_nH_{2n+2} + HO_2 \cdot \rightarrow C_nH_{2n+1} \cdot + H_2O_2$

Dla omawianej w tym podrozdziale klasy, reakcją podstawową jest proces uwzględniający cząsteczkę metanu. Jednakże ze względu na wyjątkową stabilność  $CH_4$  spowodowaną wysoką symetrią, bariera reakcji  $CH_4 + HO_2 \cdot \rightarrow CH_3 \cdot + H_2O_2$  jest wyższa niż w przypadku pozostałych procesów wewnątrz klasy. Zostało to potwierdzone we wstępnych obliczeniach a także w pracy Aguilera-Iparraguirre et al.<sup>133</sup>, gdzie podane przez autorów bariery tej reakcji są większe o około 5 kcal/mol w porównaniu do przeniesienia atomu wodoru z etanu dla wszystkich testowanych poziomów teorii. Przy stosowaniu metodologii RC-TST taka różnica może negatywnie wpłynąć na wyniki dla pozostałych reakcji wewnątrz klasy, gdyż to właśnie reakcja referencyjna jest używana do ekstrapolacji wszystkich innych stałych szybkości. Stąd też jako reakcję referencyjną wybrano proces  $C_2H_6 + HO_2 \cdot \rightarrow C_2H_5 \cdot + H_2O_2$ , gdyż cząsteczka etanu posiada wymagane cechy charakterystyczne dla rozważanej klasy, takie jak wiązanie C-C oraz cecha strukturalna C-H-OOH. Jest to powszechne rozwiązanie dla reakcji przeniesienia atomu wodoru z cząsteczek alkanów, które zostało już wcześniej zaaplikowane

w opisywanej tutaj pracy dotyczącej klasy reakcji  $C_nH_{2n+2} + O_2 \rightarrow C_nH_{2n+1} + HO_2$ <sup>48</sup>, a także w szeregu badań RC-TST z udziałem innych rodników<sup>36,50,51,53,69–71</sup>.

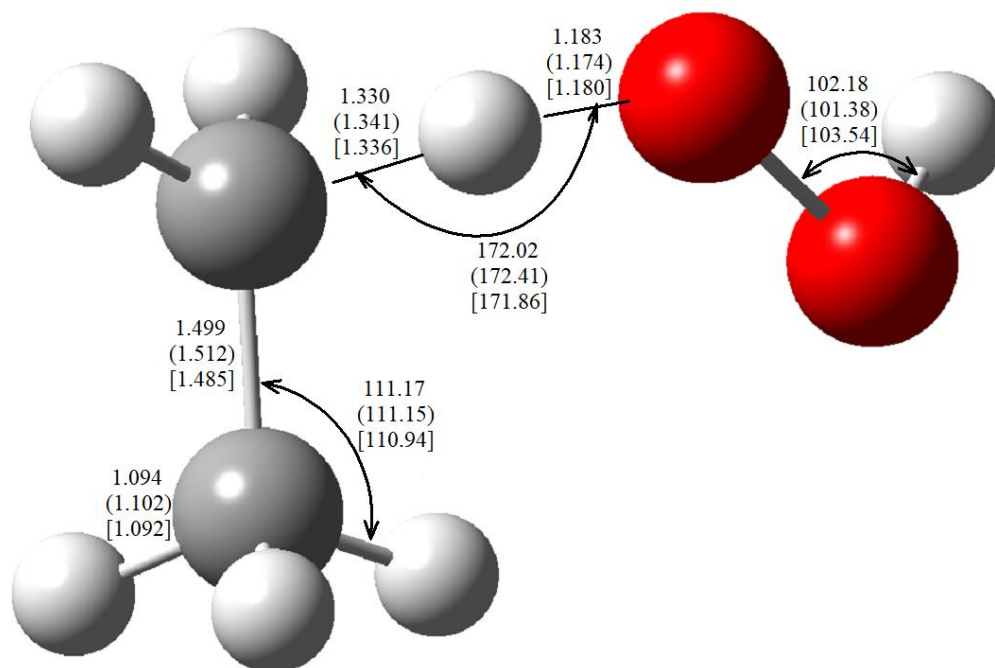
Dogłębną analizę reakcji referencyjnej  $C_2H_6 + HO_2 \rightarrow C_2H_5 + H_2O_2$  ( $R_1$ ) rozpoczęto od obliczeń punktów stacjonarnych na PES. Otrzymane wartości barier oraz energii reakcji na różnych poziomach teorii przedstawiono w tabeli 3.6, wraz z wartościami literaturowymi z pracy Aguilera-Iparraguirre et al.<sup>133</sup>

Metoda	$\Delta E$	$\Delta E$ ZPE	$\Delta V^\ddagger$	$\Delta V^\ddagger$ ZPE
M062X/cc-pVDZ	19.1	17.3	20.2	18.0
M062X/aug-cc-pVDZ	16.7	14.6	20.2	18.0
M062X/cc-pVTZ	17.1	14.8	20.7	18.3
M062X/aug-cc-pVTZ	16.3	14.1	20.9	18.3
M062X/6-311++G (d,p)	16.5	14.3	20.5	18.2
B97D3/DEF2TZVP	19.9	17.7	16.4	13.8
BH&HLYP/cc-pVDZ	21.5	19.2	25.7	23.2
BH&HLYP/aug-cc-pVDZ	18.3	16.1	25.6	23.1
B3LYP/CBSB7	20.2	17.9	20.4	17.9
B3LYP/6-311++G (2d,2p)	18.0	15.8	20.6	18.0
CAM-B3LYP/6-31G (d)	24.9	22.5	24.5	21.8
MP2/cc-pVDZ//M06-2x/aug-cc-pVTZ	16.5	14.8	23.0	20.8
MP2/aug-cc-pVDZ//M06-2x/aug-cc-pVTZ	11.7	9.9	18.7	16.5
MP2/cc-pVTZ//M06-2x/aug-cc-pVTZ	12.7	11.0	20.4	18.2
MP2/aug-cc-pVTZ//M06-2x/aug-cc-pVTZ	11.5	9.7	19.1	16.9
MP4/cc-pVDZ//M06-2x/aug-cc-pVTZ	19.4	17.7	24.7	22.5
MP4/aug-cc-pVDZ//M06-2x/aug-cc-pVTZ	14.8	13.0	20.1	17.8
MP4/cc-pVTZ//M06-2x/aug-cc-pVTZ	28.1	26.3	21.9	19.6
MP4/aug-cc-pVTZ//M06-2x/aug-cc-pVTZ	14.5	12.8	20.4	18.2
CCSD(T)/cc-pVDZ//M06-2x/aug-cc-pVTZ	20.4	18.7	25.2	22.9
CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//M06-2x/aug-cc-pVTZ	16.5	14.7	21.4	19.2
CCSD(T)/cc-pVTZ//M06-2x/aug-cc-pVTZ	17.4	15.7	23.1	20.9
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//M06-2x/aug-cc-pVTZ	16.5	14.7	22.0	19.8
G4		14.0		19.1
W1U		13.8		19.9
CBS-QB3		14.0		17.8 <sup>133</sup>
CBS-APNO		14.1		19.5 <sup>133</sup>

**Tabela 3.6.** Wartości barier ( $\Delta V^\ddagger$ ) i energii reakcji ( $\Delta E$ ) w ujęciu klasycznym oraz z uwzględnieniem energii drgań zerowych (ZPE) na różnych poziomach teorii dla reakcji referencyjnej  $C_2H_6 + HO_2 \rightarrow C_2H_5 + H_2O_2$ . Wartości energii podano w kcal/mol.

Analogicznie jak dla klasy reakcji omówionej uprzednio oczekuje się, iż spośród zestawionych w tabeli 3.6 poziomów teorii, metody kompozytowe CBS-QB3, CBS-APNO oraz W1U dają rezultaty najbliższe wartościom eksperymentalnym<sup>148–153</sup>. Wyniki otrzymane tymi metodami są w bardzo dobrej zgodności z tymi otrzymanymi przy użyciu mniej czasochłonnych obliczeń DFT na poziomie M06-2X. Dobór bazy funkcyjnej w przypadku metody M06-2X nie ma znaczącego wpływu na barierę reakcji  $\Delta V_{ZPE}$ , która wynosi około 18.0 kcal/mol i jest bardzo bliska barierze z obliczeń CBS-QB3 (17.8 kcal/mol). Wartym uwagi jest fakt, iż wielkość bazy funkcyjnej ma znacznie większy wpływ na wynik  $\Delta E_{ZPE}$  zarówno dla funkcjonału M06-2X jak i pozostałych rozważanych metod. Używany w przeszłości funkcjonał BH&HLYP<sup>36</sup> okazał się mocno zawyżać barierę  $\Delta V_{ZPE}^\ddagger$ , natomiast funkcjonał B3LYP, który zwykle zaniża barierę, tu daje wartość prawidłową. Niestety zawyża on energię reakcji  $\Delta E_{ZPE}$  w porównaniu do precyzyjniejszych metod CBS-APNO oraz W1U. Zarówno bariery jak i energie reakcji w przypadku M06-2X są w najlepszej zgodności z wartościami otrzymanymi metodami kompozytowymi. Dodatkowo funkcjonał ten okazał się optymalny dla innych klas reakcji badanych metodami RC-TST<sup>13,48</sup>, w tym dla klasy  $C_nH_{2n+2} + O_2 \rightarrow C_nH_{2n+1} \cdot + HO_2 \cdot$ , która wykazuje duże podobieństwo do rozważanej tutaj grupy procesów. Jako że cc-pVDZ w połączeniu z metodą M06-2X zawyża energię reakcji o około 3 kcal/mol w porównaniu do innych baz funkcyjnych, zdecydowano się na użycie większej bazy cc-pVTZ. W celu poprawnej reprodukcji dużej gęstości elektronowej na rodniku  $HO_2 \cdot$  konieczne też okazało się dodanie funkcji dyfuzyjnych. Mając na uwadze powyższe, dla badanej klasy reakcji wybrano poziom teorii M06-2X/aug-cc-pVTZ.

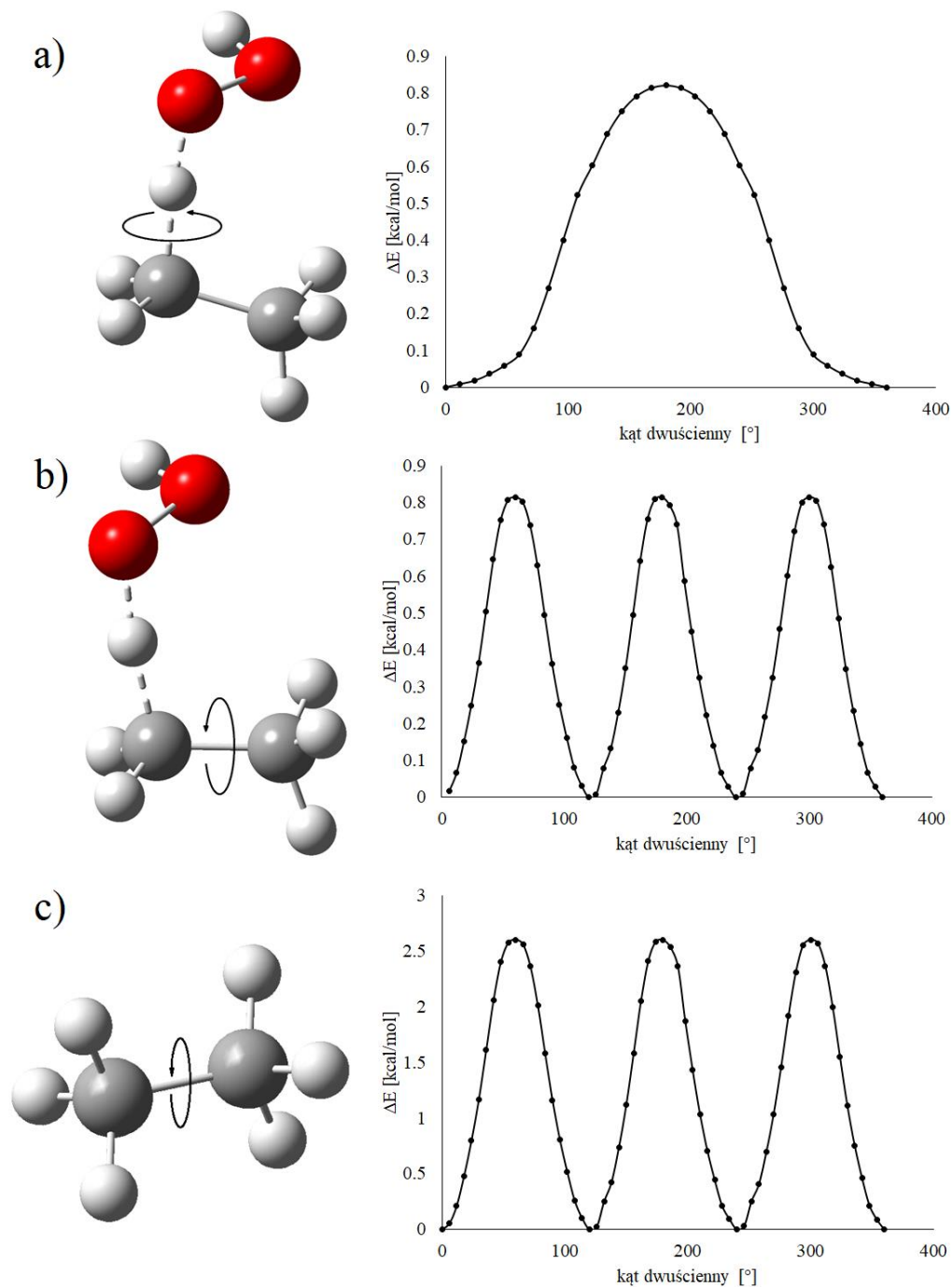
Strukturę stanu przejściowego reakcji referencyjnej obliczoną na wybranym poziomie teorii przedstawiono na rysunku 3.15. Analiza drgań normalnych wykazała tylko jedną częstotliwość urojoną, odpowiadającej przeniesieniu atomu wodoru z  $C_2H_6$  do  $HO_2 \cdot$ , co potwierdza, że jest to faktycznie stan przejściowy. W celu uwierzytelnienia otrzymanych wyników porównano również otrzymane parametry geometryczne z tymi obliczonymi na wyższym poziomie teorii QCISD/aug-cc-pVDZ oraz CBS-APNO. Jak widać struktura TS jest zbliżona dla wszystkich rozpatrywanych poziomów teorii. Zakłada się więc, że metoda M06-2X/aug-cc-pVTZ może być z powodzeniem użyta do obliczeń TS dla pozostałych reakcji wewnątrz klasy.



**Rysunek. 3.15.** Geometria stanu przejściowego reakcji  $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}_2$  otrzymanego na poziomie M06-2X/aug-cc-pVTZ. Wartości w nawiasach z optymalizacji QCISD/aug-cc-pVDZ a w nawiasach kwadratowych z CBS-APNO. Długości wiązań w [Å] a kąty w stopniach.

Zgodnie z równaniem (2.16) aby obliczyć stałą szybkości reakcji klasyczną metodą TST, należy obliczyć iloraz funkcji podziału stanu przejściowego  $Q^\ddagger$  oraz reagentów  $\Phi^R$ . W celu oszacowania wpływu anharmoniczności drgań na te funkcje niezbędna jest analiza swobodnych rotacji zarówno w TS jak i reagentach. W reakcji  $R_1$  można zidentyfikować trzy ukryte rotacje: obrót grupy metylowej i grupy  $\text{H}_2\text{O}_2$  w kompleksie TS oraz obrót grupy  $\text{CH}_3$  w cząsteczce etanu. Skany PES, wykonane na poziomie teorii M06-2X/aug-cc-pVTZ z rozdzielczością  $6^\circ$  dla obrotu grup metylowych oraz  $12^\circ$  dla obrotu grupy  $\text{H}_2\text{O}_2$  przedstawione są na rysunku 3.16.



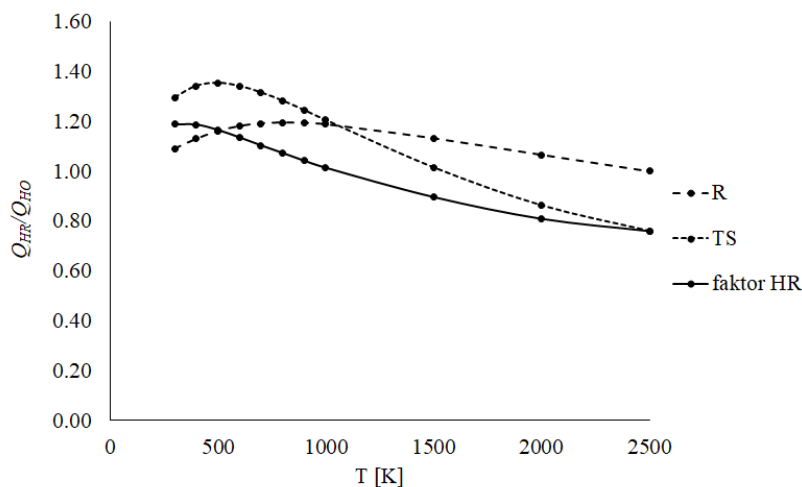


**Rysunek 3.16.** Ukryte rotacje występujące w indywidualnych chemicznych zaangażowanych w reakcję referencyjną  $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}_2$ . Przedstawiono skan energii potencjalnej kąta dwuściennego odpowiadającego za: a) obrót grupy  $\text{H}_2\text{O}_2$  w strukturze TS, b) obrót grupy metylowej w strukturze TS oraz c) obrót grupy metylowej w cząsteczce etanu.

Uzyskane krzywe energii potencjalnej zostały użyte do rozwiązywania jednowymiarowego równania Schrödingera za pomocą programu MSMC<sup>22</sup>, a otrzymane wyniki posłużyły do przeanalizowania wpływu ukrytych rotacji na stałą szybkości reakcji referencyjnej. Stosunek  $Q_{HR}/Q_{HO}$  wyraża zmianę wartości funkcji podziału przy uwzględnieniu ukrytych rotacji (HR) w porównaniu do funkcji podziału obliczonej w oparciu o przybliżenie oscylatora harmonicznego (HO). Jako że drgania anharmoniczne występują zarówno w stanie przejściowym jak i reagentach  $Q_{HR}/Q_{HO}$  obliczono jako:

$$Q_{HR}/Q_{HO} = \frac{Q_{HR}^{\ddagger}}{\Phi_{HR}^R} / \frac{Q_{HO}^{\ddagger}}{\Phi_{HO}^R}, \quad (3.14)$$

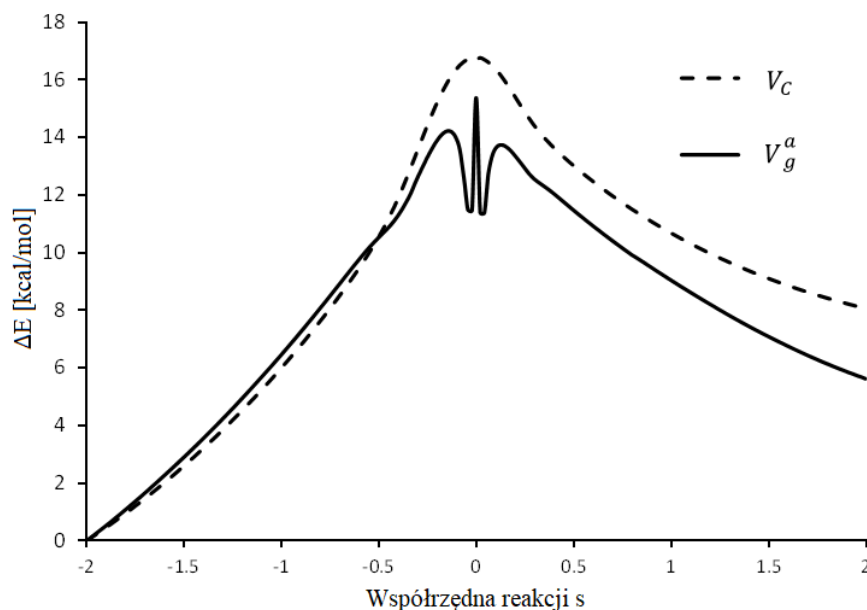
gdzie  $Q^{\ddagger}$  i  $\Phi^R$  jest odpowiednio funkcją podziału stanu przejściowego i reagentów a indeks dolny HR i HO odnosi się do typu zastosowanego przybliżenia. Zależność (3.14) zilustrowano na rysunku 3.17 jako faktor HR (nie mylić z faktorem HR w metodzie RC-TST), który należy rozumieć jako współczynnik, przez który mnoży się stałą szybkości reakcji po uwzględnieniu poprawki na HR. Na rysunku 3.17 znajdują się również indywidualne wartości  $\Phi_{HR}^R/\Phi_{HO}^R$  dla reagentów (R) oraz  $Q_{HR}^{\ddagger}/Q_{HO}^{\ddagger}$  dla stanu przejściowego (TS).



**Rysunek 3.17.** Wpływ ukrytych rotacji  $Q_{HR}/Q_{HO}$  dla reagentów (R), stanu przejściowego (TS) oraz na stałą szybkości (faktor HR) dla reakcji referencyjnej  $C_2H_6 + HO_2 \rightarrow C_2H_5 + H_2O_2$  jako funkcja temperatury.

Z wykresu 3.17 wynika, że szczegółowe potraktowanie drgań anharmonicznych w niskich temperaturach zawyża, a w wysokich zaniża stałą szybkości reakcji  $R_1$  o około 20%. W okolicach  $T = 1000\text{K}$  faktor HR jest bliski jedności, co oznacza, że przybliżenia HR i HO dają niemalże identyczne wyniki.

Obliczenia ścieżki reakcji wykonano metodą IRC na poziomie teorii M06-2X/aug-cc-pVTZ dla 200 punktów wzdłuż MEP, po 100 punktów w stronę reagentów oraz produktów startując ze stanu przejściowego. Tego samego poziomu teorii użyto do znalezienia macierzy stałych siłowych (hesjanu), koniecznej do obliczenia ZPE w poszczególnych krokach IRC. Otrzymana w ten sposób klasyczna ( $V_c$ ) oraz oscylacyjnie adiabatyczna krzywa energii potencjalnej ( $V_g^a = V_c + ZPE$ ) przedstawiona jest na rysunku 3.18. Uwzględnienie poprawki ZPE obniża barierę reakcji o około 2 kcal/mol i odpowiada  $\sim 10\%$  całkowitej wysokości bariery, co jest typowe dla reakcji przeniesienia atomu wodoru. Jednakże w okolicach  $s = 0$  dochodzi do nagłego spadku wartości  $V_g^a$  o około 4 kcal/mol a następnie ponownego wzrostu do typowych wartości. Niestety nie udało się znaleźć stosownego wytłumaczenia dla tej anomalii i wymaga ona dogłębniejszego zbadania.



**Rysunek 3.18.** Adiabatyczne krzywe energii potencjalnej stanu podstawowego wzdłuż współrzędnej reakcji  $s$  dla procesu  $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{HO}_2' \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5' + \text{H}_2\text{O}_2$ : klasyczna ( $V_c$ ) oraz oscylacyjna ( $V_g^a$ ). Energie podano w kcal/mol względem energii reagentów.

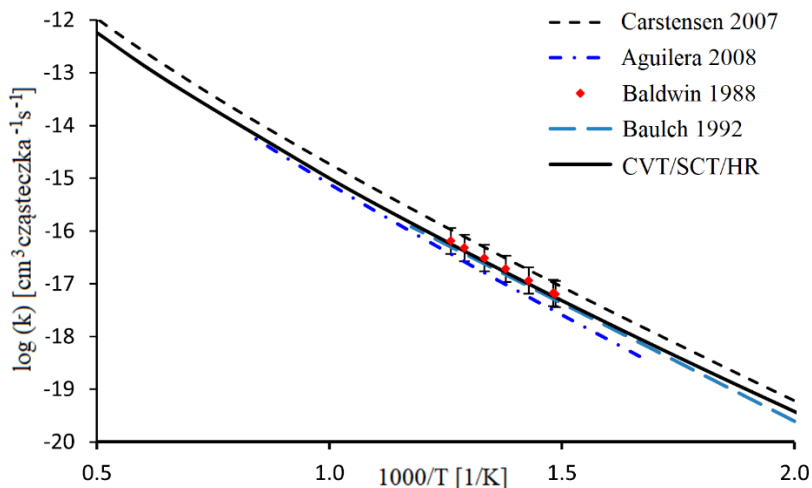
Dane otrzymane z obliczeń ścieżki reakcji posłużyły do wyznaczenia stałej szybkości procesu  $R_1$  w programie Polyrate 17c<sup>38</sup> w oparciu o wariacyjną metodę TST (CVT), oraz uwzględniając efekt tunelowania SCT i ukryte rotacje. Otrzymana stała szybkości  $k^{CVT/SCT/HR}$  przedstawiona jest w tabeli 3.7, gdzie pokazano również wpływ poszczególnych poprawek.

T[K]	$k^{TST}$	$k^{CVT}/k^{TST}$	$k^{HR}/k^{HO}$	$k^{SCT}/k^{TST}$	$k^{CVT/SCT/HR}$
300	$2.43 \times 10^{-26}$	0.77	1.19	15.71	$3.49 \times 10^{-25}$
400	$8.02 \times 10^{-23}$	0.81	1.19	5.62	$4.33 \times 10^{-22}$
500	$1.22 \times 10^{-20}$	0.83	1.17	3.11	$3.65 \times 10^{-20}$
600	$3.87 \times 10^{-19}$	0.84	1.14	2.36	$8.71 \times 10^{-19}$
700	$4.98 \times 10^{-18}$	0.85	1.10	1.98	$9.25 \times 10^{-18}$
800	$3.61 \times 10^{-17}$	0.85	1.07	1.77	$5.84 \times 10^{-17}$
900	$1.77 \times 10^{-16}$	0.86	1.04	1.62	$2.56 \times 10^{-16}$
1000	$6.55 \times 10^{-16}$	0.86	1.01	1.52	$8.72 \times 10^{-16}$
1500	$4.46 \times 10^{-14}$	0.87	0.90	1.29	$4.46 \times 10^{-14}$
2000	$4.77 \times 10^{-13}$	0.87	0.81	1.20	$4.03 \times 10^{-13}$
2500	$2.77 \times 10^{-12}$	0.87	0.76	1.15	$2.11 \times 10^{-12}$

**Tabela 3.7.** Stałe szybkości  $k^{TST}$  i  $k^{CVT/SCT/HR}$  dla reakcji  $C_2H_6 + HO_2 \rightarrow C_2H_5 + H_2O_2$  [ $cm^3$  cząsteczka<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>] oraz wpływ uwzględnienia: efektu ponownego przejścia ( $k^{CVT}/k^{TST}$ ), ukrytych rotacji ( $k^{HR}/k^{HO}$ ) i efektu tunelowania ( $k^{SCT}/k^{TST}$ ) w temperaturach 300-2500K.

Wartość  $k^{SCT}/k^{TST}$ , która jest równoważna ze współczynnikiem przejścia  $\kappa_{SCT}$  wskazuje na to, że efekt tunelowania ma znaczenie nawet w wysokich temperaturach, przyspieszając reakcję  $R_1$  o około 20% dla  $T=2000K$ . Na uwagę zasługuje fakt, że dla rozważanej uprzednio reakcji  $C_2H_6 + O_2 \rightarrow C_2H_5 + HO_2$  wartość  $\kappa_{SCT}$  była bliska jedności nawet w temperaturze 300K, natomiast w przypadku przeniesienia atomu wodoru przez rodnik  $HO_2$  wartość ta wynosi 15.71. Efekt ponownego przejścia w postaci stosunku  $k^{CVT}/k^{TST}$  wskazuje na to, że zaniża on stałą szybkości reakcji o około 13% dla  $T > 1000K$  i pozostaje na tym poziomie ze wzrostem temperatury. Ostateczna stała szybkości reakcji referencyjnej  $k^{CVT/SCT/HR}$  w jednostkach [ $cm^3$  cząsteczka<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>] ma postać daną równaniem 3.15. Zależność ta, wraz z odpowiednimi wartościami literaturowymi, została zilustrowana na rysunku 3.19.

$$k^{CVT/SCT/HR} = 5.22 \times 10^{-25} \times T^{4.13} \times \exp\left(\frac{-7206.9}{T}\right) \quad (3.15)$$



**Rysunek 3.19.** Wykres Arrheniusa dla stałej szybkości  $k^{CVT/SCT/HR}$  reakcji  $C_2H_6 + HO_2 \rightarrow C_2H_5 + H_2O_2$  w zakresie temperatur 500-2000K. Wartości literaturowe z prac Carstensen et al.<sup>165</sup>, Aguilera-Iparraguirre et al.<sup>133</sup>, Baldwin et al.<sup>130</sup> oraz Baulch et al.<sup>162</sup>

Otrzymana tu stała  $k^{CVT/SCT/HR}$  jest nieco wyższa od tej obliczonej przez Aguilera-Iparraguirre et al.<sup>133</sup> oraz wartości rekomendowanych w pracy Baulch et al.<sup>162</sup>, aczkolwiek w obu przypadkach wraz ze wzrostem temperatury obserwuje się coraz większą zgodność. W przypadku porównania  $k^{CVT/SCT/HR}$  do danych z badań teoretycznych Carstensen et al.<sup>165</sup> różnica jest zauważalna w całym zakresie temperatur, co może być spowodowane użyciem mniej precyzyjnego przybliżenia Wignera dla tunelowania, a także zastosowanie klasycznej teorii TST, która wyznacza górną granicę stałej szybkości. Dla reakcji  $R_1$  brak jest pomiarów bezpośrednich. Jedyne dane eksperymentalne opierają się na pośrednim wyznaczeniu stałej<sup>130</sup> i są one w znakomitej zgodności z wynikami otrzymanymi w niniejszej rozprawie. Z tego względu stała  $k^{CVT/SCT/HR}$  zostanie użyta do ekstrapolacji stałych szybkości innych procesów w ramach klasy  $C_nH_{2n+2} + HO_2 \rightarrow C_nH_{2n+1} + H_2O_2$ .

### 3.4. Zbiór reprezentatywny

Praktyczne zastosowanie RC-TST wymaga znalezienia wyrażeń wiążących ze sobą parametry reakcji referencyjnej z innymi reakcjami w ramach danej klasy, zwanych także korelacjami RC-TST. Wyznacza się je w oparciu o uprzednio zdefiniowany zestaw procesów, zwanych dalej zbiorem reprezentatywnym (*ang. training set*). Zakłada się przy tym, że

otrzymane zależności są słuszne dla wszystkich reakcji w danej klasie, także tych nienależących do zbioru reprezentatywnego. W podrozdziałach 3.4.1-3.4.3 przedstawione zostaną procesy, na podstawie których wyprowadzono korelacje RC-TST poszczególnych klas oraz podział na podklasy, ze względu na pozycję centrum reakcji.

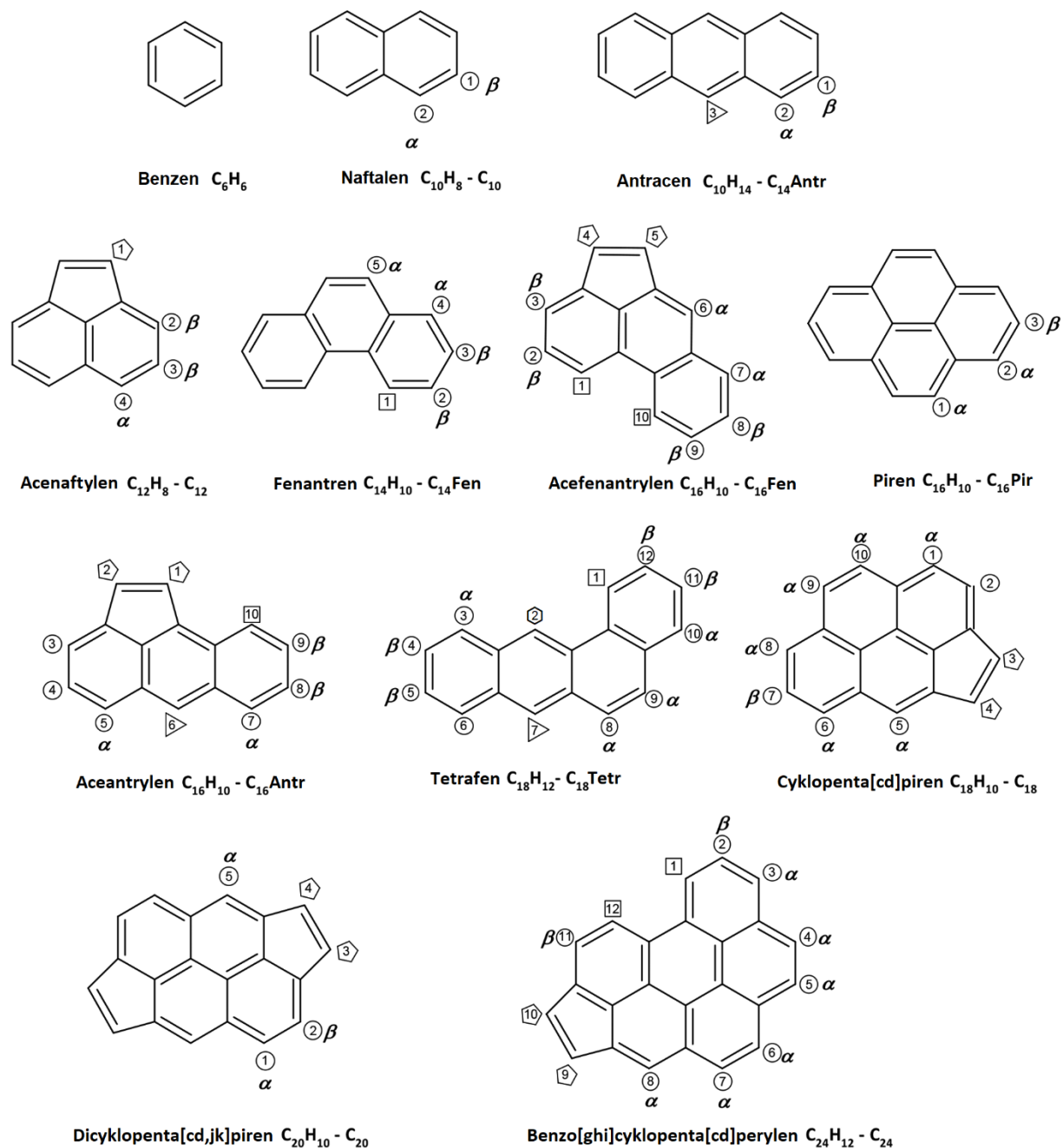
### 3.4.1. Zbiór reprezentatywny dla klasy reakcji $WWA + OH^{\cdot} \rightarrow WWA^{\cdot} + H_2O$

Dla tej klasy reakcji zastosowano zbiór reprezentatywny, który był uprzednio użyty z dobrym skutkiem dla podobnych klas<sup>64,65</sup>. W jego skład wchodzi reakcje z udziałem benzeno oraz jedenastu związków wielopierścieniowych o różnej liczbie sześć- oraz pięcioczłonowych pierścieni aromatycznych (rys. 3.20).

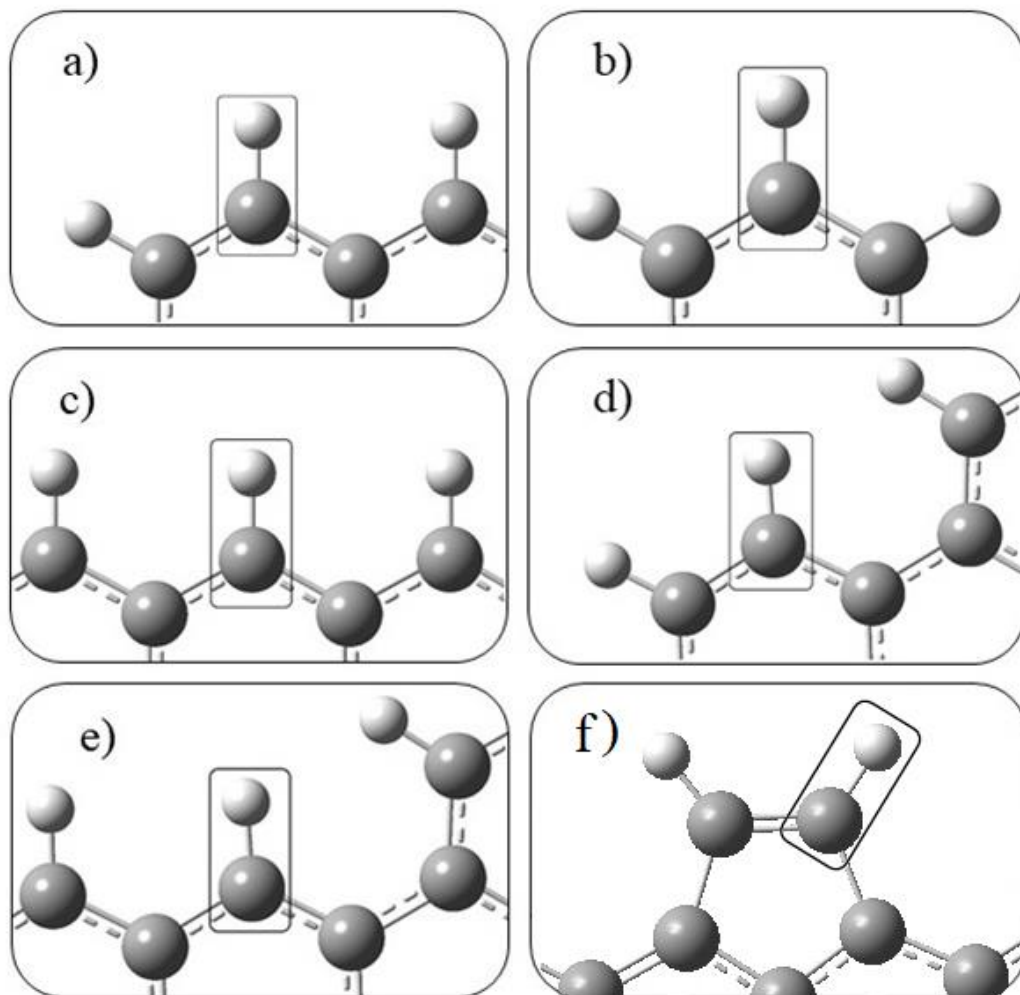
W celu jak najdokładniejszego odzwierciedlenia specyfiki badanej klasy, konstrukcja zbioru umożliwia wyodrębnienie wszystkich możliwych centrów reakcji. Ich podział jest następujący:

- pozycje  $\alpha$  – jeden pierścień aromatyczny skondensowany przy centrum reakcji (rys. 3.21a)
- pozycje  $\beta$  – brak skondensowanych pierścieni przy centrum reakcji (rys. 3.21b),
- pozycje *zigzag* ( $\triangleright$ ) – dwa pierścienie aromatyczne skondensowane z centrum reakcji po obu stronach (rys. 3.21c)
- pozycje *armchair* ( $\square$ ) – dwa pierścienie aromatyczne po jednej stronie centrum reakcji (rys. 3.21d)
- pozycje *zigzag-armchair* ( $\diamond$ ) – dwa pierścienie aromatyczne po jednej stronie i jeden pierścień po drugiej stronie centrum reakcji (rys. 3.21e)
- pozycje C5 ( $\diamond$ ) – proces przeniesienia atomu wodoru zachodzi na pierścieniu pięcioczłonowym (rys. 3.21f)

Podział ten został przyjęty na podstawie nomenklatury użytej w pracy Hemelsoet et al.<sup>166</sup>



**Rysunek 3.20.** Lista rozpatrywanych cząsteczek wraz ze skróconym zapisem używanym w tej pracy. Centra reakcji zostały ponumerowane i oznaczone zgodnie z ich klasyfikacją uwzględniającą otoczenie chemiczne (opis w tekście oraz na rysunku 3.21).



**Rysunek 3.21.** Pozycje w jakich może zachodzić reakcja przeniesienia atomu wodoru w zależności od otoczenia chemicznego: a) alfa, b) beta, c) *zigzag*, d) *armchair*, e) *zigzag-armchair*, f) C5 (opis w tekście).

W zestawie cząsteczek danych na rysunku. 3.20 można rozróżnić 77 nierównoważnych pozycji, na których może zachodzić reakcja. Spośród tych możliwości wybrano 34 reakcje do utworzenia zbioru reprezentatywnego, na podstawie którego opracowano parametry RC-TST (tab. 3.8). Dobór poszczególnych pozycji motywowany był najwyższą wartością współczynnika determinacji  $R^2$  dla zależności liniowej pomiędzy barierą a energią reakcji. Zbiór składa się z 11 procesów przeniesienia wodoru z pozycji alfa, 13 z pozycji beta, 5 z pozycji C5 oraz 5 w pozostałych pozycjach, zaklasyfikowanych dalej jako „inne”. Takie połączenie w jedną kategorię wynika stąd, że pozycje *zigzag*, *armchair* oraz *zigzag-armchair* wykazują podobne

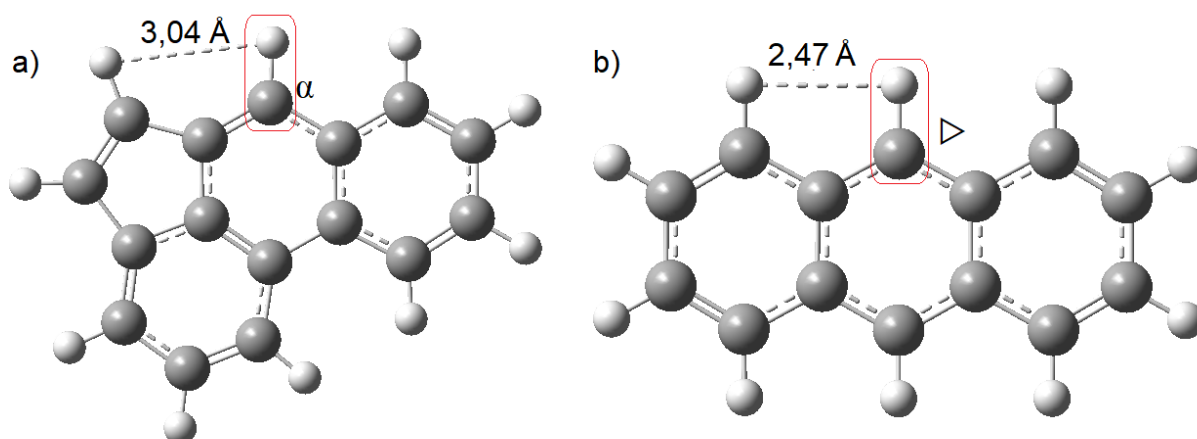


wartości bariery reakcji, funkcji podziału oraz współczynnika tunelowania. Tego rodzaju analogię zaobserwowano również dla pozycji C5, które niezależnie od otoczenia charakteryzowały się zbliżonymi parametrami.

Nr.	Reakcja
R1 ( $\beta$ )	$C_6H_6 + OH^\cdot \rightarrow C_6H_5^\cdot + H_2O$
R2 ( $\alpha$ )	$C_{10} + OH^\cdot \rightarrow 2^*C_{10}^\cdot + H_2O$
R3 ( $\beta$ )	$C_{12} + OH^\cdot \rightarrow 3^*C_{12}^\cdot + H_2O$
R4 ( $\beta$ )	$C_{14}\text{-Antr} + OH^\cdot \rightarrow 1^*C_{14}\text{-Antr}^\cdot + H_2O$
R5 ( $\alpha$ )	$C_{14}\text{-Antr} + OH^\cdot \rightarrow 2^*C_{14}\text{-Antr}^\cdot + H_2O$
R6 ( $\square$ )	$C_{14}\text{-Fen} + OH^\cdot \rightarrow 1^*C_{14}\text{-Fen}^\cdot + H_2O$
R7 ( $\alpha$ )	$C_{14}\text{-Fen} + OH^\cdot \rightarrow 4^*C_{14}\text{-Fen}^\cdot + H_2O$
R8 ( $\beta$ )	$C_{16}\text{-Antr} + OH^\cdot \rightarrow 4^*C_{16}\text{-Antr}^\cdot + H_2O$
R9 ( $\Delta$ )	$C_{16}\text{-Antr} + OH^\cdot \rightarrow 6^*C_{16}\text{-Antr}^\cdot + H_2O$
R10 ( $\alpha$ )	$C_{16}\text{-Antr} + OH^\cdot \rightarrow 7^*C_{16}\text{-Antr}^\cdot + H_2O$
R11 ( $\beta$ )	$C_{16}\text{-Antr} + OH^\cdot \rightarrow 9^*C_{16}\text{-Antr}^\cdot + H_2O$
R12 ( $\square$ )	$C_{16}\text{-Antr} + OH^\cdot \rightarrow 10^*C_{16}\text{-Antr}^\cdot + H_2O$
R13 ( $\square$ )	$C_{16}\text{-Fen} + OH^\cdot \rightarrow 1^*C_{16}\text{-Fen}^\cdot + H_2O$
R14 ( $\beta$ )	$C_{16}\text{-Fen} + OH^\cdot \rightarrow 2^*C_{16}\text{-Fen}^\cdot + H_2O$
R15 (C5)	$C_{16}\text{-Fen} + OH^\cdot \rightarrow 4^*C_{16}\text{-Fen}^\cdot + H_2O$
R16 (C5)	$C_{16}\text{-Fen} + OH^\cdot \rightarrow 5^*C_{16}\text{-Fen}^\cdot + H_2O$
R17 ( $\beta$ )	$C_{16}\text{-Fen} + OH^\cdot \rightarrow 8^*C_{16}\text{-Fen}^\cdot + H_2O$
R18 ( $\beta$ )	$C_{16}\text{-Fen} + OH^\cdot \rightarrow 9^*C_{16}\text{-Fen}^\cdot + H_2O$
R19 ( $\alpha$ )	$C_{16}\text{-Pir} + OH^\cdot \rightarrow 2^*C_{16}\text{-Pir}^\cdot + H_2O$
R20 ( $\alpha$ )	$C_{18} + OH^\cdot \rightarrow 1^*C_{18}^\cdot + H_2O$
R21 ( $\square$ )	$C_{18}\text{Tetr} + OH^\cdot \rightarrow 1^*C_{18}\text{Tetr}^\cdot + H_2O$
R22 ( $\beta$ )	$C_{18}\text{Tetr} + OH^\cdot \rightarrow 4^*C_{18}\text{Tetr}^\cdot + H_2O$
R23 ( $\beta$ )	$C_{18}\text{Tetr} + OH^\cdot \rightarrow 5^*C_{18}\text{Tetr}^\cdot + H_2O$
R24 ( $\alpha$ )	$C_{18}\text{Tetr} + OH^\cdot \rightarrow 6^*C_{18}\text{Tetr}^\cdot + H_2O$
R25 ( $\beta$ )	$C_{18}\text{Tetr} + OH^\cdot \rightarrow 11^*C_{18}\text{Tetr}^\cdot + H_2O$
R26 ( $\beta$ )	$C_{18}\text{Tetr} + OH^\cdot \rightarrow 12^*C_{18}\text{Tetr}^\cdot + H_2O$
R27 (C5)	$C_{20} + OH^\cdot \rightarrow 3^*C_{20}^\cdot + H_2O$
R28 (C5)	$C_{20} + OH^\cdot \rightarrow 4^*C_{20}^\cdot + H_2O$
R29 ( $\beta$ )	$C_{24} + OH^\cdot \rightarrow 2^*C_{24}^\cdot + H_2O$
R30 ( $\alpha$ )	$C_{24} + OH^\cdot \rightarrow 3^*C_{24}^\cdot + H_2O$
R31 ( $\alpha$ )	$C_{24} + OH^\cdot \rightarrow 5^*C_{24}^\cdot + H_2O$
R32 ( $\alpha$ )	$C_{24} + OH^\cdot \rightarrow 6^*C_{24}^\cdot + H_2O$
R33 ( $\alpha$ )	$C_{24} + OH^\cdot \rightarrow 8^*C_{24}^\cdot + H_2O$
R34 (C5)	$C_{24} + OH^\cdot \rightarrow 10^*C_{24}^\cdot + H_2O$

**Tabela 3.8.** Zbiór reprezentatywny dla klasy reakcji  $WWA + OH^\cdot \rightarrow WWA^\cdot + H_2O$ . Nazewnictwo cząsteczek podano na (rys. 3.20). Asterysk przy produkcie reakcji oznacza numer atomu wodoru który uległ oderwaniu oraz pozycję gdzie znajduje się niesparowany elektron.

Ze względu na obecność pierścieni pięcioczłonowych należało, w niektórych przypadkach, przyjąć pewien kompromis przy klasyfikacji centrów reakcji. Uwzględnienie wszystkich kombinacji skondensowanych pierścieni w otoczeniu sprawiłoby, że uzyskany podział byłby zbyt powikłany. W ten sposób dla cząsteczki  $C_{16}Fen$ , centrum w pozycji 6 przyjęto jako alfa, pomimo że w sąsiedztwie znajduje się pierścień pięcioczłonowy. Analogicznie w  $C_{12}$  wodór w pozycji 2 oznaczono jako pozycja beta, a wodór w pozycji 1 w cząsteczce  $C_{16}Antr$  jako C5. Kąt nachylenia wodoru znajdującego się w pięcioczłonowym pierścieniu powoduje, że odległość od niego a sąsiadujących atomów H jest większa, niż ma to miejsce w przypadku pierścieni sześcioczłonowych (rys. 3.22). Dzięki temu wodorzy C5 nie wpływają znacząco na przebieg reakcji, a poszczególne pozycje wykazują właściwe dla siebie cechy charakterystyczne.



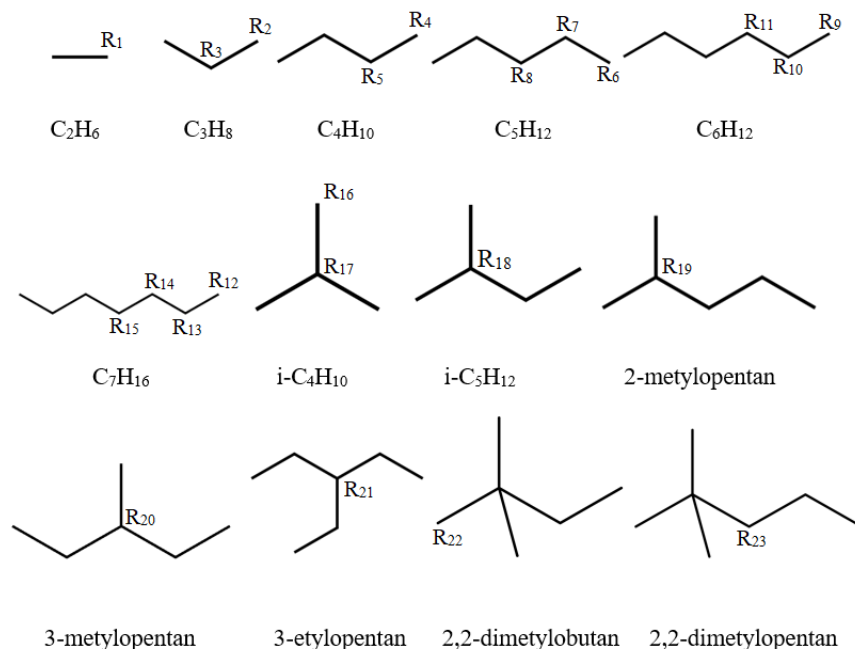
**Rysunek 3.22.** Porównanie odległości pomiędzy sąsiadującymi atomami wodoru w pierścieniu: a) pięcioczłonowym i b) sześcioczłonowym. Geometrie zoptymalizowane na poziomie M06-2X/cc-pVTZ. Centrum reakcji (kolor czerwony) oznaczono w antracenie (b) jako ziczag zgodnie z rysunkiem 3.21. Pomimo obecności pierścienia pięcioczłonowego w acefenatrylenie (a) sąsiadujące centrum oznaczono jako alfa, gdyż zachowuje właściwości charakterystyczne dla tych pozycji.

W celu uzyskania danych potrzebnych do wyprowadzenia korelacji RC-TST, obliczono w zakresie 300–3000K stałe szybkości wszystkich procesów tworzących zbiór reprezentatywny. Zastosowano przy tym klasyczny wariant TST z tunelowaniem Eckarta oraz uwzględnieniem HR. Zależności pomiędzy otrzymanymi wartościami funkcji podziału, ener-

giami i barierami reakcji a także współczynnikami tunelowania zostaną omówione w rozdziale dotyczącym wyprowadzania czynników RC-TST.

### 3.4.2. Zbiór reprezentatywny dla klasy reakcji $C_nH_{2n+2} + O_2 \rightarrow C_nH_{2n+1} + HO_2$

Zestaw reprezentatywny dla tej klasy reakcji został skonstruowany na podstawie 13 alkanów, w tym także zawierających łańcuchy rozgałęzione (rys. 3.23). Wybrano 23 reakcje zachodzące z ich udziałem na atomach węgla o różnej rzędowości. Procesy wchodzące w skład zestawu reprezentatywnego zostały przedstawione w tabeli 3.9. Zbiór ten został podzielony na trzy podklasy różniące się rzędowością centrum reakcji. W dalszej części tej pracy, podklasy te będą nazywane w oparciu o zalecenia IUPAC dla nazewnictwa grupy alkilowej utworzonej po oderwaniu atomu wodoru<sup>167</sup>, a mianowicie *primary* (*p*), *secondary* (*s*) lub *tertiary* (*t*) dla reakcji zachodzących na odpowiednio pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowych atomach węgla.

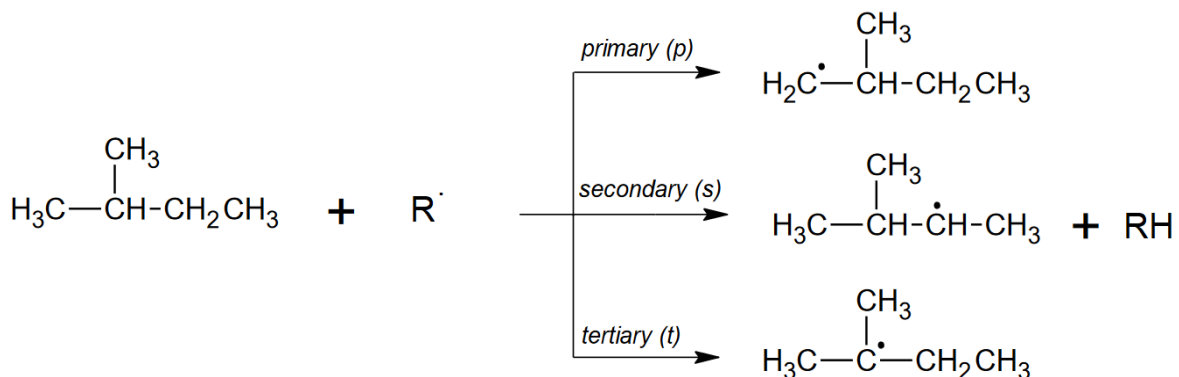


**Rysunek 3.23.** Lista cząsteczek rozpatrywanych w tej pracy dla klasy reakcji  $C_nH_{2n+2} + O_2 \rightarrow C_nH_{2n+1} + HO_2$ . Oznaczono również numery reakcji (tab. 3.9) na atomach węgla, gdzie następuje przeniesienie H przez  $O_2$ .

No	Reakcja
R <sub>1</sub> ( <i>p</i> )	$C_2H_6 + O_2 \rightarrow C_2H_5\cdot + HO_2\cdot$
R <sub>2</sub> ( <i>p</i> )	$C_3H_8 + O_2 \rightarrow 1^*C_3H_7\cdot + HO_2\cdot$
R <sub>3</sub> ( <i>s</i> )	$C_3H_8 + O_2 \rightarrow 2^*C_3H_7\cdot + HO_2\cdot$
R <sub>4</sub> ( <i>p</i> )	$C_4H_{10} + O_2 \rightarrow 1^*C_4H_9\cdot + HO_2\cdot$
R <sub>5</sub> ( <i>s</i> )	$C_4H_{10} + O_2 \rightarrow 2^*C_4H_9\cdot + HO_2\cdot$
R <sub>6</sub> ( <i>p</i> )	$C_5H_{12} + O_2 \rightarrow 1^*C_5H_{11}\cdot + HO_2\cdot$
R <sub>7</sub> ( <i>s</i> )	$C_5H_{12} + O_2 \rightarrow 2^*C_5H_{11}\cdot + HO_2\cdot$
R <sub>8</sub> ( <i>s</i> )	$C_5H_{12} + O_2 \rightarrow 3^*C_5H_{11}\cdot + HO_2\cdot$
R <sub>9</sub> ( <i>p</i> )	$C_6H_{14} + O_2 \rightarrow 1^*C_6H_{13}\cdot + HO_2\cdot$
R <sub>10</sub> ( <i>s</i> )	$C_6H_{14} + O_2 \rightarrow 2^*C_6H_{13}\cdot + HO_2\cdot$
R <sub>11</sub> ( <i>s</i> )	$C_6H_{14} + O_2 \rightarrow 3^*C_6H_{13}\cdot + HO_2\cdot$
R <sub>12</sub> ( <i>p</i> )	$C_7H_{16} + O_2 \rightarrow 1^*C_7H_{15}\cdot + HO_2\cdot$
R <sub>13</sub> ( <i>s</i> )	$C_7H_{16} + O_2 \rightarrow 2^*C_7H_{15}\cdot + HO_2\cdot$
R <sub>14</sub> ( <i>s</i> )	$C_7H_{16} + O_2 \rightarrow 3^*C_7H_{15}\cdot + HO_2\cdot$
R <sub>15</sub> ( <i>s</i> )	$C_7H_{16} + O_2 \rightarrow 4^*C_7H_{15}\cdot + HO_2\cdot$
R <sub>16</sub> ( <i>p</i> )	$i-C_4H_{10} + O_2 \rightarrow i-1^*C_4H_9\cdot + HO_2\cdot$
R <sub>17</sub> ( <i>t</i> )	$i-C_4H_{10} + O_2 \rightarrow i-2^*C_4H_9\cdot + HO_2\cdot$
R <sub>18</sub> ( <i>t</i> )	$i-C_5H_{12} + O_2 \rightarrow i-2^*C_5H_{11}\cdot + HO_2\cdot$
R <sub>19</sub> ( <i>t</i> )	$2\text{-Metylopentan} + O_2 \rightarrow 2\text{-Metylopent-2-yl}\cdot + HO_2\cdot$
R <sub>20</sub> ( <i>t</i> )	$3\text{-Metylopentan} + O_2 \rightarrow 3\text{-Metylopent-3-yl}\cdot + HO_2\cdot$
R <sub>21</sub> ( <i>t</i> )	$3\text{-Etylopentan} + O_2 \rightarrow 3\text{-Etylopent-3-yl}\cdot + HO_2\cdot$
R <sub>22</sub> ( <i>p</i> )	$2,2\text{-Dimetylobutan} + O_2 \rightarrow 2,2\text{-Dimetylobut-1-yl}\cdot + HO_2\cdot$
R <sub>23</sub> ( <i>s</i> )	$2,2\text{-Dimetylopentan} + O_2 \rightarrow 2,2\text{-Dimetylopent-3-yl}\cdot + HO_2\cdot$

**Tabela 3.9.** Zbiór reprezentatywny dla klasy reakcji  $C_nH_{2n+2} + O_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}\cdot + HO_2\cdot$ . Reakcje oznaczone jako „*p*”, „*s*” i „*t*” przebiegają odpowiednio na pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowych atomach węgla. Asterysk przy produkcie reakcji oznacza numer atomu wodoru, który uległ oderwaniu oraz pozycję gdzie znajduje się niesparowany elektron.

Dla przejrzystości proces przeniesienia atomu H $\cdot$  przez rodnik R $\cdot$  dla poszczególnych pozycji *p*, *s* i *t* przedstawiono na rysunku 3.24, gdzie jako przykład użyto cząsteczki 2-metylobutanu. Spośród 23 reakcji w zbiorze reprezentatywnym, 8 z nich zachodzi na atomach węgla *p*, 10 reakcji w pozycji *s* a pozostałe 5 należy do podklasy *t*. R<sub>1</sub> jest natomiast reakcją referencyjną. Taki podział ze względu na rzędowość atomów węgla jest spowodowany silną korelacją parametrów RC-TST dla poszczególnych podklas *p*, *s* oraz *t* w niniejszym badaniu. Jest to również klasyfikacja, która znalazła potwierdzenie w uprzednio opublikowanych pracach, dotyczących aplikacji RC-TST do reakcji z udziałem nasyconych węglowodorów alifatycznych<sup>50,51,53,69–71</sup>.



**Rysunek 3.24.** Definicje pozycji dla reakcji zachodzących na pierwszorzędowych (*p*), drugorzędowych (*s*) i trzeciorzędowych (*t*) atomach węgla.

### 3.4.3. Zbiór reprezentatywny dla klasy reakcji $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2$

Aby wyprowadzić wszystkie potrzebne formuły RC-TST dla niniejszej klasy reakcji wybrano 12 cząsteczek węglowodorów alifatycznych o łańcuchach liniowych oraz rozgałęzionych (rys. 3.25). Przeprowadzono wstępne obliczenia dla każdej możliwej reakcji przeniesienia atomu wodoru, biorąc pod uwagę równoważność atomów H na pierwszo- i drugorzędowych atomach węgla. Do zestawu reprezentatywnego ostatecznie wyselekcjonowano 24 reakcje. Wśród nich 9 zachodzi na pierwszorzędowych (pozycje *p*), 10 na drugorzędowych (pozycje *s*) i 5 na trzeciorzędowych (pozycje *t*) atomach węgla. Reakcje należące do zbioru reprezentatywnego przedstawiono w tabeli 3.10.

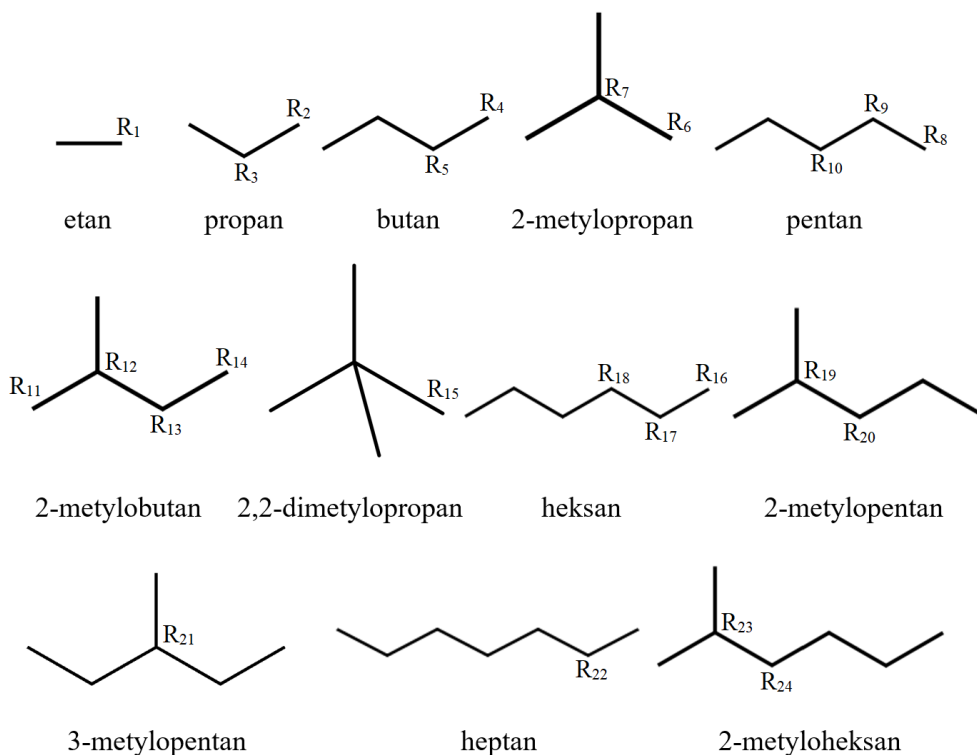
No	Reakcja
R <sub>1</sub> ( <i>p</i> )	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\cdot + \text{H}_2\text{O}_2$
R <sub>2</sub> ( <i>p</i> )	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{HO}_2\cdot \rightarrow 1*\text{C}_3\text{H}_7\cdot + \text{H}_2\text{O}_2$
R <sub>3</sub> ( <i>s</i> )	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{HO}_2\cdot \rightarrow 2*\text{C}_3\text{H}_7\cdot + \text{H}_2\text{O}_2$
R <sub>4</sub> ( <i>p</i> )	$\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{HO}_2\cdot \rightarrow 1*\text{C}_4\text{H}_9\cdot + \text{H}_2\text{O}_2$
R <sub>5</sub> ( <i>s</i> )	$\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{HO}_2\cdot \rightarrow 2*\text{C}_4\text{H}_9\cdot + \text{H}_2\text{O}_2$
R <sub>6</sub> ( <i>p</i> )	$i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{HO}_2\cdot \rightarrow i\text{-}1*\text{C}_4\text{H}_9\cdot + \text{H}_2\text{O}_2$
R <sub>7</sub> ( <i>t</i> )	$i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{HO}_2\cdot \rightarrow i\text{-}2*\text{C}_4\text{H}_9\cdot + \text{H}_2\text{O}_2$
R <sub>8</sub> ( <i>p</i> )	$\text{C}_5\text{H}_{12} + \text{HO}_2\cdot \rightarrow 1*\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2$
R <sub>9</sub> ( <i>s</i> )	$\text{C}_5\text{H}_{12} + \text{HO}_2\cdot \rightarrow 2*\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2$
R <sub>10</sub> ( <i>s</i> )	$\text{C}_5\text{H}_{12} + \text{HO}_2\cdot \rightarrow 3*\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2$

Tabela 3.10. – Kontynuacja na następnej stronie

Tabela 3.10. – Kontynuacja

R <sub>11</sub> ( <i>p</i> )	$i\text{-C}_5\text{H}_{12} + \text{HO}_2 \cdot \rightarrow i\text{-1}^*\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot + \text{H}_2\text{O}_2$
R <sub>12</sub> ( <i>t</i> )	$i\text{-C}_5\text{H}_{12} + \text{HO}_2 \cdot \rightarrow i\text{-2}^*\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot + \text{H}_2\text{O}_2$
R <sub>13</sub> ( <i>s</i> )	$i\text{-C}_5\text{H}_{12} + \text{HO}_2 \cdot \rightarrow i\text{-3}^*\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot + \text{H}_2\text{O}_2$
R <sub>14</sub> ( <i>p</i> )	$i\text{-C}_5\text{H}_{12} + \text{HO}_2 \cdot \rightarrow i\text{-4}^*\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot + \text{H}_2\text{O}_2$
R <sub>15</sub> ( <i>p</i> )	$2,2\text{-Dimetylopropan} + \text{HO}_2 \cdot \rightarrow 2,2\text{-Dimetyloprop-1-yl} \cdot + \text{H}_2\text{O}_2$
R <sub>16</sub> ( <i>p</i> )	$\text{C}_6\text{H}_{14} + \text{HO}_2 \cdot \rightarrow 1^*\text{C}_6\text{H}_{13} \cdot + \text{H}_2\text{O}_2$
R <sub>17</sub> ( <i>s</i> )	$\text{C}_6\text{H}_{14} + \text{HO}_2 \cdot \rightarrow 2^*\text{C}_6\text{H}_{13} \cdot + \text{H}_2\text{O}_2$
R <sub>18</sub> ( <i>s</i> )	$\text{C}_6\text{H}_{14} + \text{HO}_2 \cdot \rightarrow 3^*\text{C}_6\text{H}_{13} \cdot + \text{H}_2\text{O}_2$
R <sub>19</sub> ( <i>t</i> )	$2\text{-Metylopentan} + \text{HO}_2 \cdot \rightarrow 2\text{-Metylopent-2-yl} \cdot + \text{H}_2\text{O}_2$
R <sub>20</sub> ( <i>s</i> )	$2\text{-Metylopentan} + \text{HO}_2 \cdot \rightarrow 2\text{-Metylopent-3-yl} \cdot + \text{H}_2\text{O}_2$
R <sub>21</sub> ( <i>t</i> )	$3\text{-Metylopentan} + \text{HO}_2 \cdot \rightarrow 3\text{-Metylopent-3-yl} \cdot + \text{H}_2\text{O}_2$
R <sub>22</sub> ( <i>s</i> )	$\text{C}_7\text{H}_{16} + \text{HO}_2 \cdot \rightarrow 2^*\text{C}_7\text{H}_{15} \cdot + \text{H}_2\text{O}_2$
R <sub>23</sub> ( <i>t</i> )	$2\text{-Metyloheksan} + \text{HO}_2 \cdot \rightarrow 3\text{-Metyloheks-2-yl} \cdot + \text{H}_2\text{O}_2$
R <sub>24</sub> ( <i>s</i> )	$2\text{-Metyloheksan} + \text{HO}_2 \cdot \rightarrow 3\text{-Metyloheks-3-yl} \cdot + \text{H}_2\text{O}_2$

**Tabela 3.10.** Zestaw reakcji wybranych do zbioru reprezentatywnego dla klasy reakcji  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} + \text{HO}_2 \cdot \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1} \cdot + \text{H}_2\text{O}_2$ . Reakcje oznaczone jako „*p*”, „*s*” i „*t*” przebiegają odpowiednio na pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowych atomach węgla.



**Rysunek 3.25.** Lista alkanów wybranych do zestawu reprezentatywnego dla klasy reakcji  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} + \text{HO}_2 \cdot \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1} \cdot + \text{H}_2\text{O}_2$ . Oznaczono również pozycje centrów reakcji.

### 3.5. Wyprowadzenie czynników RC-TST

Mając dane z obliczeń struktury elektronicznej dla zbioru reprezentatywnego, można przystąpić do wyprowadzenia korelacji RC-TST, które posłużą do wyznaczania stałych szybkości wewnątrz badanej klasy reakcji za pomocą wzoru (2.32). Czynniki te są zdefiniowane jako iloraz danego parametru, występującego w równaniu TST, dla reakcji  $a$  (dowolnej reakcji wewnątrz klasy) oraz tego samego parametru dla reakcji referencyjnej. Jego zadaniem jest odzwierciedlenie wpływu zmiany podstawników przy centrum reakcji na wielkości występujące w równaniu TST. Miarą odchylenia wartości przybliżonych korelacjami RC-TST od dokładnych wyników są średni błąd bezwzględny MAE (ang. *mean absolute error*) oraz średni błąd względny MRE (ang. *mean relative error*). Wartość MAE zdefiniowana jest jako suma błędów bezwzględnych  $|x_i - y_i|$  podzielona przez liczebność zbioru<sup>168</sup>:

$$MAE = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - y_i|}{n}, \quad (3.16)$$

gdzie  $x_i$  to wartość przybliżona,  $y_i$  to dokładnie znana wartość a  $n$  to liczebność zbioru danych. MRE zdefiniowany jako suma błędów względnych  $|x_i - y_i|/|y_i|$  podzielona przez liczebność zbioru:

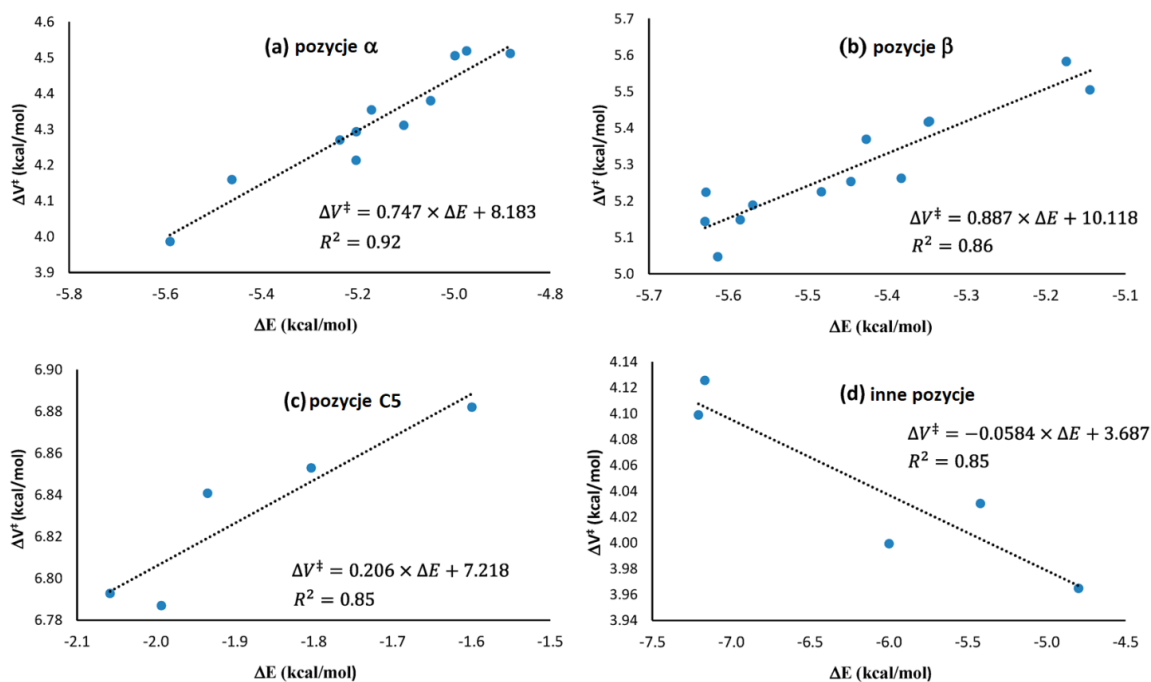
$$MRE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|x_i - y_i|}{|y_i|}. \quad (3.17)$$

### 3.6. Czynniki energii potencjalnej $f_v$

Jako pierwszy rozpatrywany jest czynnik energii potencjalnej  $f_v$ , obliczony bezpośrednio ze wzoru (2.36). W poprzednich pracach z użyciem metodologii RC-TST dowiedziono<sup>36</sup>, że wewnątrz klasy reakcji obserwuje się liniową zależność pomiędzy klasycznymi (bez uwzględnienia ZPE) barierami a energiami reakcji, analogiczną do reguły Bella-Evansa-Polanyia. Jej dokładna postać zależy od klasy reakcji oraz, w niektórych przypadkach, od typu (rzędowości) centrum reakcji.

### 3.6.1. Faktor energii potencjalnej $f_V$ dla klasy reakcji $WWA + OH^{\cdot} \rightarrow WWA^{\cdot} + H_2O$

Obliczenia barier oraz energii reakcji wykonano na poziomie M06-2X/cc-pVTZ dla wszystkich procesów ze zbioru reprezentatywnego. Rezultaty dzielą się na cztery podgrupy (rys. 3.26), odpowiadające zdefiniowanym uprzednio typom centrum reakcji. Przedstawiono również współczynniki determinacji  $R^2$  będące miarą dopasowania obliczonych danych do otrzymanego modelu.



**Rysunek 3.26.** Wykresy liniowej zależności energii (LER) pomiędzy barierą reakcji  $\Delta V^{\ddagger}$  a energią reakcji  $\Delta E$  otrzymanych z obliczeń M06-2X/cc-pVTZ. Wyodrębniono cztery indywidualne proste dla reakcji w pozycjach: a)  $\alpha$ , b)  $\beta$  c) C5 i d) „inne”.

Odpowiednie równania mają postać:

$$\Delta V_{\alpha}^{\ddagger} = 0.747 \times \Delta E^{M06-2X} + 8.183 \quad (\alpha), \quad (3.18)$$

$$\Delta V_{\beta}^{\ddagger} = 0.887 \times \Delta E^{M06-2X} + 10.118 \quad (\beta), \quad (3.19)$$



$$\Delta V_{C5}^\ddagger = 0.206 \times \Delta E^{M06-2X} + 7.218 \quad (C5), \quad (3.20)$$

$$\Delta V_{inne}^\ddagger = -0.0584 \times \Delta E^{M06-2X} + 3.687 \quad („inne”). \quad (3.21)$$

W ten sposób klasę reakcji  $WWA + OH^\cdot \rightarrow WWA^\cdot + H_2O$  podzielono na cztery indywidualne podklasy, które wykazują podobne parametry przy ustalaniu faktorów RC-TST.

Z analizy prostych zaprezentowanych na rysunku 3.26 da się zauważyć, że bariery reakcji dla pozycji  $\alpha$  oraz  $\beta$  są ze sobą mocno skorelowane. Dla tej samej wartości energii reakcji, bariera dla pozycji  $\beta$  jest większa o około 1 kcal/mol od bariery reakcji zachodzącej w pozycji  $\alpha$ . Przeniesienie atomu wodoru w przypadku C5 wyróżnia się największymi wartościami  $\Delta V^\ddagger$ , sięgającymi prawie 7 kcal/mol, oraz największymi wartościami  $\Delta E$  w okolicy -2 kcal/mol (najniższą egzotermicznością). Zarówno dla pozycji „inne” jak i C5 obserwuje się małą zmianę wysokości bariery przy wzroście energii reakcji. Jest to szczególnie widoczne dla prostej odpowiadającej podzbiorowi „inne”, gdzie współczynnik kierunkowy jest bardzo mały i jako jedyny ma wartość ujemną.

Znając  $\Delta E$  oszacowaną na poziomie teorii M06-2X/cc-pVTZ dla jakiegokolwiek reakcji wewnątrz badanej klasy, można obliczyć barierę tego procesu na podstawie równań (3.18–3.21) i zastosować ją do wyznaczenia stałej szybkości reakcji. Jest to istota podejścia LER. Jeszcze dalej idącym przybliżeniem jest BHG, gdzie dla każdej podklasy przyjmuje się jedną barierę, uśrednioną po wszystkich reakcjach do niej przynależnych. Żadne dodatkowe obliczenia nie są już potrzebne. Bariery te zostały usystematyzowane w analogiczny sposób jak dla LER, a rezultaty podane są w tabeli 3.11.

Pozycja	Bariera reakcji $\Delta V^\ddagger$ (BHG)	MAE
$\alpha$	4.32	0.12
$\beta$	5.29	0.13
„inne”	4.04	0.03
C5	6.83	0.05

**Tabela 3.11.** Uśrednione wartości barier reakcji  $\Delta V^\ddagger$  w przybliżeniu BHG oraz średni błąd bezwzględny (MAE) dla poszczególnych pozycji. Wartości energii w kcal/mol.

Jak już wcześniej zauważono, dla pozycji C5 oraz „inne”, bariery  $\Delta V^\ddagger$  wykazują słabą zależność od  $\Delta E$  (3.96 – 4.13 kcal/mol dla pozycji inne, oraz 6.79 – 6.88 kcal/mol dla pozycji C5). W tym przypadku zastosowanie BHG wiąże się z relatywnie małymi odchyleniami i wydaje się być racjonalne. Sprawa ma się inaczej, kiedy rozpatruje się pozycje  $\alpha$  oraz  $\beta$ , gdzie rozrzut pomiędzy wartościami  $\Delta V^\ddagger$  wynosi około 0.5 kcal/mol i błąd wynikający z przyjęcia takiego założenia jest większy. Widać to dobrze w tabeli 3.11 przy porównaniu wartości MAE dla pozycji  $\alpha$  i  $\beta$ , dla których obserwuje się największe błędy.

Dane z obliczeń barier oraz energii reakcji na poziomie teorii M06-2X/cc-pVTZ dla całego zestawu reprezentatywnego zostały umieszczone w tabeli 3.12. W zestawieniu tym umieszczono również bariery  $\Delta V^\ddagger$  otrzymane w oparciu o LER oraz BHG a także błąd bezwzględny wynikający z użycia tych przybliżeń. Z danych tych wynika, że użycie liniowej zależności energii dla całej klasy daje niewielki błąd MAE. Jedyne poważne odchylenie można zauważyć dla reakcji R<sub>15</sub>, odpowiadającej przeniesieniu atomu wodoru w acefenantrylenie z pozycji C5. Jako że zarówno produkty tej reakcji jak i stan przejściowy są analogiczne do pozostałych w podklasie C5, nie udało się znaleźć satysfakcjonującego wytłumaczenia tego odstępstwa. Pomimo tego, uśredniony błąd związany z LER jest na poziomie 0.06 kcal/mol. W przypadku użycia grupowania barier reakcji, MAE jest również stosunkowo niewielkie (0.11 kcal/mol), aczkolwiek prawie dwa razy większe niż dla LER. Niemniej jednak szybkość i wygoda zastosowania gotowych formuł może, w pewnych sytuacjach, zrekompensować utratę dokładności. Błędy związane z obydwoma przybliżeniami są znacznie mniejsze od średniego błędu obliczeń DFT (~1.5-2 kcal/mol).

Reakcja	$\Delta E$ M06-2X <sup>a</sup>	$\Delta V^\ddagger$			$ \Delta V^\ddagger_{\text{M06-2X}} - \Delta V^\ddagger_{\text{przybliżone}} $	
		M06-2X <sup>a</sup>	LER	BHG	LER	BHG
R <sub>1</sub>	-5.57	5.19	5.18	5.29	0.01	0.10
R <sub>2-<math>\alpha</math></sub>	-5.20	4.29	4.29	4.32	0.00	0.03
R <sub>3-<math>\beta</math></sub>	-5.63	5.14	5.13	5.29	0.02	0.15
R <sub>4-<math>\beta</math></sub>	-5.48	5.22	5.26	5.29	0.03	0.07
R <sub>5-<math>\alpha</math></sub>	-5.24	4.27	4.27	4.32	0.00	0.05
R <sub>6-<math>\square</math></sub>	-7.17	4.13	4.11	4.04	0.02	0.08
R <sub>7-<math>\alpha</math></sub>	-5.20	4.21	4.29	4.32	0.08	0.11
R <sub>8-<math>\beta</math></sub>	-5.59	5.15	5.17	5.29	0.02	0.14
R <sub>9-<math>\Delta</math></sub>	-4.80	3.96	3.97	4.04	0.01	0.08
R <sub>10-<math>\alpha</math></sub>	-5.46	4.16	4.10	4.32	0.06	0.16
R <sub>11-<math>\beta</math></sub>	-5.63	5.22	5.13	5.29	0.10	0.07

Tabela 3.12. – Kontynuacja na następnej stronie

Tabela 3.12. – Kontynuacja

R <sub>12</sub> -□	-5.42	4.03	4.02	4.04	0.02	0.01
R <sub>13</sub> -□	-6.00	4.00	4.00	4.04	0.00	0.04
R <sub>14</sub> -β	-5.61	5.05	5.14	5.29	0.09	0.24
R <sub>15</sub> -C <sub>5</sub>	-1.93	6.84	6.06	6.83	0.78	0.01
R <sub>16</sub> -C <sub>5</sub>	-1.60	6.88	6.82	6.83	0.06	0.05
R <sub>17</sub> -β	-5.14	5.50	5.56	5.29	0.05	0.21
R <sub>18</sub> -β	-5.35	5.42	5.38	5.29	0.04	0.13
R <sub>19</sub> -α	-4.97	4.52	4.47	4.32	0.05	0.20
R <sub>20</sub> -α	-5.10	4.31	4.37	4.32	0.06	0.01
R <sub>21</sub> -□	-7.21	4.10	4.11	4.04	0.01	0.06
R <sub>22</sub> -β	-5.35	5.42	5.38	5.29	0.04	0.13
R <sub>23</sub> -β	-5.43	5.37	5.31	5.29	0.06	0.08
R <sub>24</sub> -α	-5.17	4.35	4.32	4.32	0.04	0.04
R <sub>25</sub> -β	-5.17	5.58	5.53	5.29	0.05	0.29
R <sub>26</sub> -β	-5.45	5.25	5.29	5.29	0.04	0.04
R <sub>27</sub> -C <sub>5</sub>	-2.06	6.79	6.79	6.83	0.00	0.04
R <sub>28</sub> -C <sub>5</sub>	-1.80	6.85	6.85	6.83	0.00	0.02
R <sub>29</sub> -β	-5.38	5.26	5.35	5.29	0.08	0.03
R <sub>30</sub> -α	-4.88	4.51	4.53	4.32	0.02	0.19
R <sub>31</sub> -α	-5.05	4.38	4.41	4.32	0.03	0.06
R <sub>32</sub> -α	-5.00	4.51	4.45	4.32	0.06	0.19
R <sub>33</sub> -α	-5.59	3.99	4.00	4.32	0.02	0.33
R <sub>34</sub> -C <sub>5</sub>	-1.99	6.79	6.81	6.83	0.02	0.04
<b>MAE<sup>b</sup></b>					<b>0.06</b>	<b>0.11</b>

**Tabela 3.12.** Wartości klasycznych barier  $\Delta V_a^\ddagger$  oraz energii reakcji  $\Delta E$  (bez uwzględnienia ZPE) dla reakcji w zbiorze reprezentatywnym. Podano również bariery obliczone za pomocą przybliżeń LER oraz BHG a także odchylenia bezwzględne  $|\Delta V_{M06-2X}^\ddagger - \Delta V_{przyblizone}^\ddagger|$  wynikające z tych przybliżeń. <sup>a</sup> Wartości obliczone bezpośrednio z M06-2X/cc-pVTZ. <sup>b</sup> Średni błąd bezwzględny. Wszystkie wartości w kcal/mol.

Znając barierę reakcji  $\Delta V_a^\ddagger$  otrzymaną za pomocą przybliżenia LER lub BHG dla dowolnego procesu wewnątrz rozpatrywanej klasy reakcji, można obliczyć faktor energii potencjalnej  $f_V$  na podstawie wzoru (2.36) gdzie  $\Delta V_{ref}^\ddagger$  jest barierą reakcji referencyjnej  $C_6H_6 + OH^\cdot \rightarrow C_6H_5^\cdot + H_2O$  i zgodnie z tabelą 3.12 wynosi 5.19 kcal/mol. Do zastosowania LER potrzebna jest energia reakcji obliczona na poziomie teorii M06-2X/cc-pVTZ, którą następnie podstawia się do jednej z formuł (3.18–3.21). BHG nie wymaga dodatkowych informacji, ponieważ jako  $\Delta V_a^\ddagger$  podstawia się jedną z wartości podanych w tabeli 3.11.

### 3.6.2. Faktor energii potencjalnej $f_V$ dla klasy reakcji $C_nH_{2n+2} + O_2 \rightarrow C_nH_{2n+1} + HO_2$

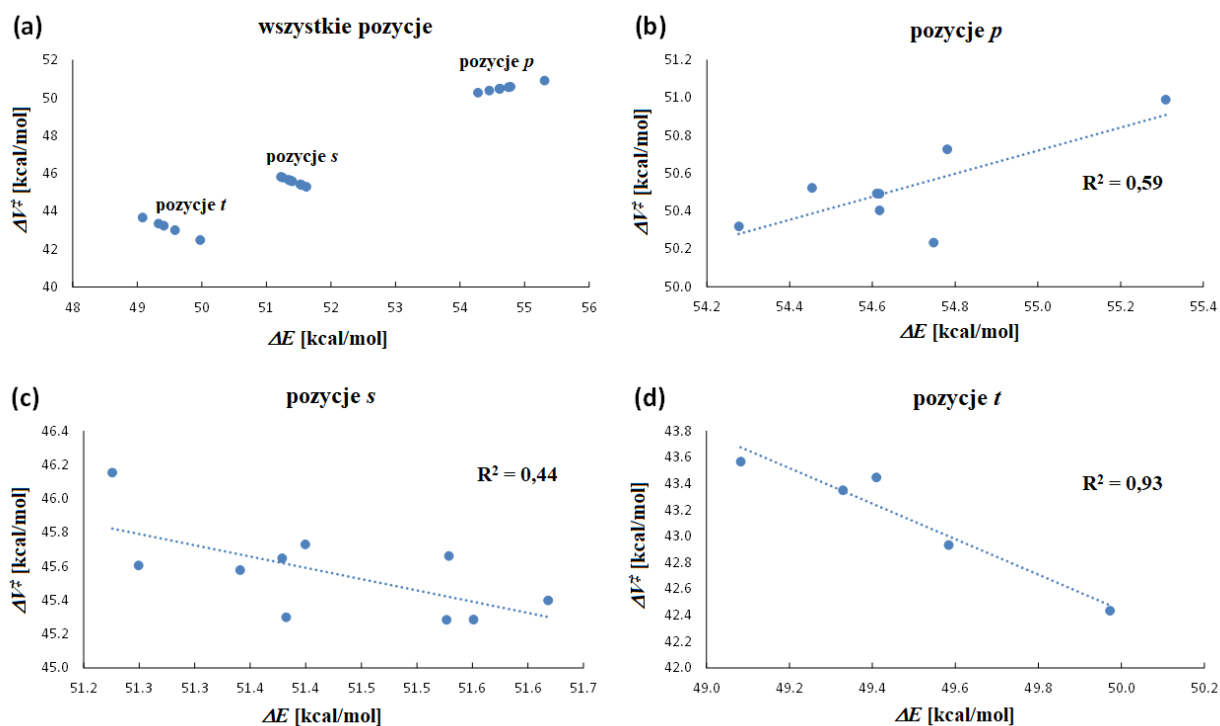
Faktor energii potencjalnej  $f_V$  dla rozważanej tutaj klasy reakcji został wyprowadzony na podstawie obliczeń energii na poziomie M06-2X/aug-cc-pVTZ. W tabeli 3.13 zestawiono wyniki tych obliczeń dla barier  $\Delta V^\ddagger$  oraz energii reakcji  $\Delta E$  dla wszystkich procesów ze zbioru reprezentatywnego. Pokazano również wartości  $\Delta V^\ddagger$  obliczone w oparciu o przybliżenia LER oraz BHG.

Reakcja	$\Delta E$	$\Delta V^\ddagger$	$\Delta V^\ddagger$	$\Delta V^\ddagger$	$ \Delta V^\ddagger - \Delta V^\ddagger_{\text{przybliżone}} $	
	M06-2X <sup>a</sup>	M06-2X <sup>a</sup>	LER <sup>b</sup>	BHG	LER <sup>b</sup>	BHG
R <sub>1</sub> (p)	54.28	50.32	-	-	-	-
R <sub>2</sub> (p)	54.78	50.73	50.59	50.55	0.14	0.18
R <sub>3</sub> (s)	51.23	46.15	45.82	45.57	0.33	0.58
R <sub>4</sub> (p)	54.45	50.52	50.39	50.55	0.14	0.03
R <sub>5</sub> (s)	51.40	45.73	45.59	45.57	0.14	0.16
R <sub>6</sub> (p)	54.62	50.49	50.49	50.55	0.01	0.06
R <sub>7</sub> (s)	51.38	45.65	45.62	45.57	0.03	0.08
R <sub>8</sub> (s)	51.62	45.40	45.30	45.57	0.10	0.17
R <sub>9</sub> (p)	54.62	50.40	50.49	50.55	0.08	0.15
R <sub>10</sub> (s)	51.34	45.58	45.67	45.57	0.09	0.01
R <sub>11</sub> (s)	51.55	45.28	45.39	45.57	0.10	0.28
R <sub>12</sub> (p)	54.61	50.49	50.48	50.55	0.01	0.06
R <sub>13</sub> (s)	51.25	45.60	45.79	45.57	0.19	0.03
R <sub>14</sub> (s)	51.53	45.28	45.42	45.57	0.14	0.29
R <sub>15</sub> (s)	51.38	45.30	45.61	45.57	0.32	0.27
R <sub>16</sub> (p)	54.75	50.23	50.57	50.55	0.33	0.32
R <sub>17</sub> (t)	49.08	43.57	43.68	43.15	0.11	0.42
R <sub>18</sub> (t)	49.33	43.35	43.34	43.15	0.01	0.20
R <sub>19</sub> (t)	49.41	43.45	43.23	43.15	0.21	0.30
R <sub>20</sub> (t)	49.58	42.93	43.00	43.15	0.07	0.21
R <sub>21</sub> (t)	49.97	42.43	42.48	43.15	0.04	0.71
R <sub>22</sub> (p)	55.31	50.99	50.91	50.55	0.08	0.44
R <sub>23</sub> (s)	51.53	45.66	45.42	45.57	0.24	0.09
				<b>MAE</b>	<b>0.13</b>	<b>0.23</b>

**Tabela 3.13.** Wartości klasycznych (bez uwzględnienie ZPE) barier  $\Delta V^\ddagger$  oraz energii reakcji  $\Delta E$  dla procesów ze zbioru reprezentatywnego. Podano również bariery obliczone za pomocą przybliżeń LER oraz BHG a także odchylenia bezwzględne  $|\Delta V^\ddagger - \Delta V^\ddagger_{\text{przybliżone}}|$  wynikające z tych przybliżeń.

<sup>a</sup> Wartości obliczone bezpośrednio na poziomie teorii M06-2X/aug-cc-pVTZ. <sup>b</sup> Obliczone na podstawie LER używając energii reakcji M06-2X/aug-cc-pVTZ. Wszystkie wartości w kcal/mol.

Zbiór reprezentatywny został podzielony na podzbiory różniące się rzędowością centrum reakcji. Na rysunku 3.27a zestawiono zależność  $\Delta V^\ddagger$  od  $\Delta E$  dla wszystkich tych procesów, z wyłączeniem reakcji referencyjnej R<sub>1</sub>. Można na nim zauważyć trzy charakterystyczne korelacje dla podklas *p*, *s* oraz *t*, którym przypisano indywidualne formuły LER. Zauważalny jest również odmienny trend dla reakcji zachodzących na pierwszorzędowych atomach węgla *p*, gdzie obserwuje się dodatnią korelację pomiędzy  $\Delta V^\ddagger$  a  $\Delta E$ , w porównaniu do pozycji *s* i *t*, gdzie obserwuje się korelację ujemną.



**Rysunek 3.27.** Wykresy LER dla bariery reakcji  $\Delta V^\ddagger$  oraz energii reakcji  $\Delta E$  otrzymanych z obliczeń M06-2X/aug-cc-pVTZ. Wyodrębniono trzy indywidualne proste (a) dla reakcji zachodzących na: b) pierwszorzędowych, c) drugorzędowych oraz d) trzeciorzędowych atomach węgla.

Używając metody najmniejszych kwadratów wyznaczono równania regresji liniowej dla prostych z rysunku 3.27. Wyrażenia LER dla pozycji *p*, *s*, oraz *t* mają następującą postać:

$$\Delta V_p^\ddagger = 0.610 \times \Delta E^{M06-2X} + 17.16 \quad (p), \quad (3.22)$$

$$\Delta V_s^\ddagger = -1.332 \times \Delta E^{M06-2X} + 114.06 \text{ (s)}, \quad (3.23)$$

$$\Delta V_t^\ddagger = -1.349 \times \Delta E^{M06-2X} + 109.89 \text{ (t)}. \quad (3.24)$$

Z analizy danych zestawionych w tabeli 3.13 oraz rysunku 3.27 wynika, że dla poszczególnych podklas bariery reakcji są do siebie zbliżone, a rozstęp tych wartości dla pozycji  $p$ ,  $s$  i  $t$  wynosi odpowiednio 0.76, 0.87 oraz 1.14 kcal/mol. Sprawia to, że uzasadnione jest użycie przybliżenia BHG i przypisanie dla każdej podklasy jednej wartości  $\Delta V^\ddagger$ . Bariery reakcji w ujęciu BHG dla pozycji  $p$ ,  $s$  i  $t$  wynoszą odpowiednio 50.55, 45.57 oraz 43.15 kcal/mol.

W tabeli 3.13 zestawiono wartości błędu bezwzględnego  $|\Delta V^\ddagger - \Delta V^\ddagger_{\text{przybliżone}}|$  wynikające z użycia przybliżenia LER oraz BHG, w porównaniu do bariery  $\Delta V^\ddagger$  z bezpośrednich obliczeń M06-2X/aug-cc-pVTZ. Korzystając z uśrednionych barier BHG, największy błąd obserwuje się dla reakcji  $R_3$  oraz  $R_{21}$  gdzie odchylenie od dokładnej wartości wynosi odpowiednio 0.71 oraz 0.58 kcal/mol. Jednakże średni błąd bezwzględny MAE dla całego zestawu reprezentatywnego wynosi w tym przypadku tylko 0.23 kcal/mol.

Współczynnik determinacji  $R^2$  otrzymany dla linii trendu na wykresach 3.27b-d, odzwierciedla dopasowanie danych do proponowanego modelu. Najlepszą korelację liniową obserwuje się dla pozycji  $t$ , gdzie  $R^2$  wynosi 0.93. W przypadku podklasy  $p$  i  $s$  wartość tego współczynnika jest mniejsza i wynosi odpowiednio 0.59 oraz 0.44, co wskazuje na słabsze dopasowanie danych. Mimo to, wartości  $|\Delta V^\ddagger - \Delta V^\ddagger_{\text{przybliżone}}|$  w tabeli 3.13 dla przybliżenia LER sugerują, że błąd wynikający z użycia formuł (3.22–3.24) jest niewielki a wartość MAE dla całego zestawu reprezentatywnego wynosi zaledwie 0.13 kcal/mol. Największe odstępstwo wykazują reakcje  $R_3$  i  $R_{16}$ , dla których błąd jest równy 0.33 kcal/mol. Jako że wyrażenia LER mają za zadanie odtworzyć barierę reakcji z zadowalającą dokładnością, brak istotnej statystycznie zależności liniowej pomiędzy  $\Delta V^\ddagger$  a  $\Delta E$  dla pozycji  $p$  i  $s$  nie stanowi tutaj problemu, gdyż błąd wynikający z użycia przybliżenia LER jest znacznie niższy niż dokładność używanych metod obliczeniowych DFT. Biorąc pod uwagę powyższe, oraz porównując błędy MAE dla metody LER (0.13 kcal/mol) oraz BHG (0.23 kcal/mol) można stwierdzić, że

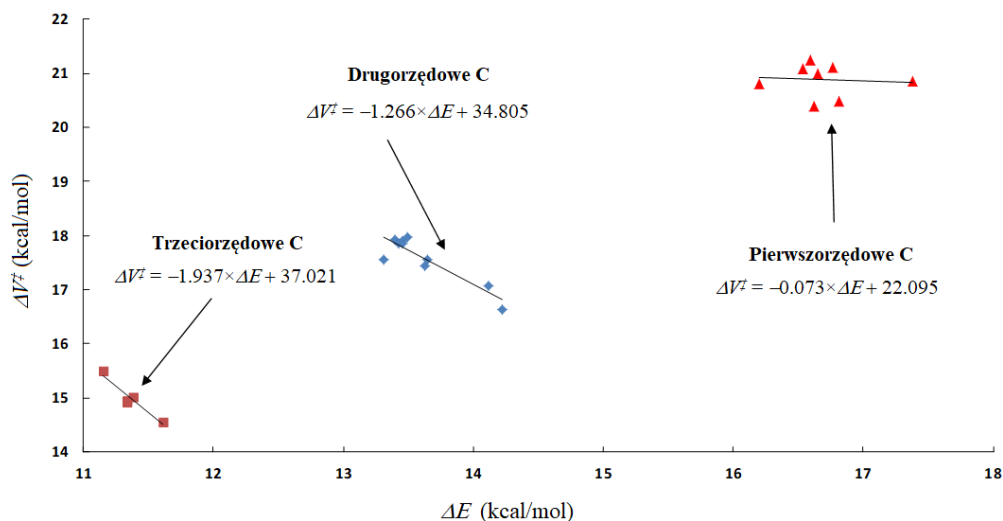
wyprowadzone formuły LER (3.22–3.24) potrafią z powodzeniem oszacować bariery reakcji badanej klasy z błędem niemalże dwukrotnie mniejszym od niż przy użyciu uśrednionych wartości  $\Delta V^\ddagger$ .

### 3.6.3. Faktor energii potencjalnej $f_V$ dla klasy reakcji $C_nH_{2n+2} + HO_2 \cdot \rightarrow C_nH_{2n+1} \cdot + H_2O_2$

W tabeli 3.14 przedstawiono wyniki obliczeń teoretycznych na poziomie M06-2X/aug-cc-pVTZ dla barier  $\Delta V^\ddagger$  oraz energii  $\Delta E$  wszystkich reakcji z zestawu reprezentatywnego dla klasy  $C_nH_{2n+2} + HO_2 \cdot \rightarrow C_nH_{2n+1} \cdot + H_2O_2$ .

Reakcja	$\Delta E$	$\Delta V^\ddagger$	$\Delta V^\ddagger$	$\Delta V^\ddagger$	$ \Delta V^\ddagger - \Delta V^\ddagger_{\text{przybliżone}} $	
	DFT <sup>a</sup>	DFT <sup>a</sup>	LER <sup>b</sup>	BHG	LER <sup>b</sup>	BHG
<b>R<sub>1</sub> (p)</b>	16.35	20.92	-	-	-	-
R <sub>2</sub> (p)	16.60	21.25	20.88	20.87	0.37	0.38
R <sub>3</sub> (s)	13.31	17.55	17.96	17.57	0.41	0.03
R <sub>4</sub> (p)	16.65	20.99	20.88	20.87	0.12	0.12
R <sub>5</sub> (s)	13.40	17.93	17.84	17.57	0.09	0.36
R <sub>6</sub> (p)	16.81	20.49	20.86	20.87	0.37	0.38
R <sub>7</sub> (t)	11.15	15.50	15.41	14.99	0.09	0.51
R <sub>8</sub> (p)	16.76	21.11	20.87	20.87	0.24	0.24
R <sub>9</sub> (s)	13.45	17.89	17.78	17.57	0.11	0.32
R <sub>10</sub> (s)	13.65	17.54	17.53	17.57	0.01	0.03
R <sub>11</sub> (p)	16.62	20.40	20.88	20.87	0.48	0.47
R <sub>12</sub> (t)	11.38	15.01	14.94	14.99	0.07	0.02
R <sub>13</sub> (s)	14.11	17.06	16.94	17.57	0.12	0.51
R <sub>14</sub> (p)	16.20	20.80	20.91	20.87	0.10	0.07
R <sub>15</sub> (p)	17.38	20.84	20.82	20.87	0.02	0.03
R <sub>16</sub> (p)	16.54	21.09	20.88	20.87	0.20	0.22
R <sub>17</sub> (s)	13.43	17.84	17.81	17.57	0.04	0.27
R <sub>18</sub> (s)	13.62	17.44	17.56	17.57	0.12	0.13
R <sub>19</sub> (t)	11.33	14.94	15.04	14.99	0.10	0.05
R <sub>20</sub> (s)	14.22	16.64	16.81	17.57	0.17	0.93
R <sub>21</sub> (t)	11.61	14.56	14.50	14.99	0.05	0.43
R <sub>22</sub> (s)	13.45	17.86	17.77	17.57	0.08	0.29
R <sub>23</sub> (t)	11.33	14.93	15.04	14.99	0.11	0.06
R <sub>24</sub> (s)	13.50	17.97	17.72	17.57	0.24	0.39
		<b>MAE</b>			<b>0.16</b>	<b>0.23</b>

**Tabela 3.14.** Wartości  $\Delta V^\ddagger$  oraz  $\Delta E$  bez uwzględnienia ZPE dla reakcji w zbiorze reprezentatywnym. Podano również bariery obliczone za pomocą przybliżeń LER oraz BHG. <sup>a</sup> Wartości obliczone bezpośrednio na poziomie teorii M06-2X/aug-cc-pVTZ. <sup>b</sup> Obliczone na podstawie LER z  $\Delta E$  obliczonym na poziomie M06-2X/aug-cc-pVTZ. Wszystkie wartości w kcal/mol.



**Rysunek 3.28.** Wykres przedstawiający zależności LER dla reakcji zachodzących na: pierwszo-, drugo- oraz trzeciorzędowych atomach węgla.  $\Delta V^\ddagger$  oraz  $\Delta E$  otrzymano z obliczeń na poziomie teorii M06-2X/aug-cc-pVTZ.

Wynikowe formuły LER mają następującą postać:

$$\Delta V_p^\ddagger = -0.073 \times \Delta E + 22.095 \quad (3.25)$$

dla reakcji przebiegających w pozycji  $p$ ,

$$\Delta V_s^\ddagger = -1.266 \times \Delta E + 34.805 \quad (3.26)$$

dla pozycji  $s$ , oraz

$$\Delta V_t^\ddagger = -1.937 \times \Delta E + 37.021 \quad (3.27)$$

dla pozycji  $t$ . Aby otrzymać wartość  $\Delta V^\ddagger$  dla wybranej reakcji, należy w jednej z powyższych formuł podstawić  $\Delta E$  w kcal/mol. Alternatywnie można posłużyć się gotowymi wartościami barier otrzymanymi w oparciu o przybliżenie BHG, które dla pozycji  $p$ ,  $s$  i  $t$  wynoszą odpowiednio: 20.87, 17.57 i 14.99 kcal/mol.



Współczynnik determinacji  $R^2$  otrzymany dla poszczególnych krzywych z rysunku 3.28 wynosi 0.81 dla drugorzędowych oraz 0.92 dla trzeciorzędowych atomów węgla. W przypadku pierwszorzędowych atomów C,  $R^2$  jest bliski zeru, co sugeruje brak korelacji liniowej pomiędzy rozpatrywanymi wartościami. Pomimo tego, wyniki są lepsze od tych otrzymanych za pomocą przybliżenia BHG, co widać przy porównaniu uśrednionego błędu (tab. 3.15). Jako że korelacja między energiami reakcji a ich barierami nie jest celem samym w sobie, równanie (3.27) uznaje się za odpowiednie.

pozycja	MAE (LER)	MAE (BHG)
<i>p</i>	0.20	0.24
<i>s</i>	0.14	0.33
<i>t</i>	0.08	0.21

**Tabela 3.15.** Średnie błędy bezwzględne (MAE), uśrednione względem poszczególnych pozycji, wynikające z użycia przybliżenia LER oraz BHG dla barier reakcji z zestawu reprezentatywnego. Wartości w kcal/mol.

Wartości błędu bezwzględnego  $|\Delta V^\ddagger - \Delta V^\ddagger_{\text{przybliżone}}|$  podane w tabeli 3.14 wskazują na to, że największe bezwzględne odchylenie w przypadku przybliżenia LER ma wartość 0.48 kcal/mol dla reakcji R<sub>11</sub>. Przy zastosowaniu uśrednionych barier (BHG) błąd ten może sięgać nawet 0.93 kcal/mol, tak jak to ma miejsce dla reakcji R<sub>20</sub>. MAE dla LER oraz BHG wynosi, odpowiednio 0.16 i 0.23 kcal/mol, co stanowi mniej niż 2% całkowitej wysokości bariery dla każdej z podklas. Wyniki otrzymane za pomocą LER są dokładniejsze niż BHG, a szczegółowa dyskusja efektywności tych przybliżeń będzie omówiona w podrozdziale dotyczącym analizy błędów.

### 3.7. Faktor liczby symetrii $f_\sigma$

Faktor  $f_\sigma$ , zdefiniowany jest jako iloraz liczby symetrii rozpatrywanej reakcji oraz liczby symetrii reakcji referencyjnej (równ. 2.33). Jako jedyny z faktorów RC-TST nie zależy on od temperatury. Do wyznaczenia jego wartości nie są wymagane dane z obliczeń kwantowo-mechanicznych, a jedynie znajomość grupy punktowej reagentów i stanu przejściowego<sup>20</sup>.

### 3.7.1. Faktor liczby symetrii $f_\sigma$ dla klasy reakcji $\text{WWA} + \text{OH}^\cdot \rightarrow \text{WWA}^\cdot + \text{H}_2\text{O}$

Jako że żadna ze struktur stanów przejściowych spośród rozpatrywanych reakcji, poza benzenem, nie zawierała żadnych elementów symetrii ( $\sigma^\ddagger = 1$ ), poszczególne liczby symetrii reakcji  $\sigma$  (równ. 2.17) są równe liczbie symetrii cząsteczki WWA, z której zachodziło odebranie atomu wodoru.

Reakcja	Reagent (R)	Grupa punktowa R	Liczba symetrii reakcji $\sigma$	Faktor liczby symetrii $f_\sigma$
<b>R<sub>1</sub></b>	<b>benzen</b>	<b><i>D</i><sub>6h</sub></b>	<b>12</b>	<b>1</b>
R <sub>2-<math>\alpha</math></sub>	naftalen	<i>D</i> <sub>2h</sub>	4	0.333
R <sub>3-<math>\beta</math></sub>	acenaftalen	<i>C</i> <sub>2v</sub>	2	0.167
R <sub>4-<math>\beta</math></sub>	antracen	<i>D</i> <sub>2h</sub>	4	0.333
R <sub>5-<math>\alpha</math></sub>	antracen	<i>D</i> <sub>2h</sub>	4	0.333
R <sub>6-<math>\square</math></sub>	fenantren	<i>C</i> <sub>2v</sub>	2	0.167
R <sub>7-<math>\alpha</math></sub>	fenantren	<i>C</i> <sub>2v</sub>	2	0.167
R <sub>8-<math>\beta</math></sub>	aceantrylen	<i>C</i> <sub>s</sub>	1	0.083
R <sub>9-<math>\Delta</math></sub>	aceantrylen	<i>C</i> <sub>s</sub>	1	0.083
R <sub>10-<math>\alpha</math></sub>	aceantrylen	<i>C</i> <sub>s</sub>	1	0.083
R <sub>11-<math>\beta</math></sub>	aceantrylen	<i>C</i> <sub>s</sub>	1	0.083
R <sub>12-<math>\square</math></sub>	aceantrylen	<i>C</i> <sub>s</sub>	1	0.083
R <sub>13-<math>\square</math></sub>	acefentantrylen	<i>C</i> <sub>s</sub>	1	0.083
R <sub>14-<math>\beta</math></sub>	acefentantrylen	<i>C</i> <sub>s</sub>	1	0.083
R <sub>15-<i>C</i><sub>5</sub></sub>	acefentantrylen	<i>C</i> <sub>s</sub>	1	0.083
R <sub>16-<i>C</i><sub>5</sub></sub>	acefentantrylen	<i>C</i> <sub>s</sub>	1	0.083
R <sub>17-<math>\beta</math></sub>	acefentantrylen	<i>C</i> <sub>s</sub>	1	0.083
R <sub>18-<math>\beta</math></sub>	acefentantrylen	<i>C</i> <sub>s</sub>	1	0.083
R <sub>19-<math>\alpha</math></sub>	piren	<i>D</i> <sub>2h</sub>	4	0.333
R <sub>20-<math>\alpha</math></sub>	cyklopenta[cd]piren	<i>C</i> <sub>s</sub>	1	0.083
R <sub>21-<math>\square</math></sub>	tetrafen	<i>C</i> <sub>s</sub>	1	0.083
R <sub>22-<math>\beta</math></sub>	tetrafen	<i>C</i> <sub>s</sub>	1	0.083
R <sub>23-<math>\beta</math></sub>	tetrafen	<i>C</i> <sub>s</sub>	1	0.083
R <sub>24-<math>\alpha</math></sub>	tetrafen	<i>C</i> <sub>s</sub>	1	0.083
R <sub>25-<math>\beta</math></sub>	tetrafen	<i>C</i> <sub>s</sub>	1	0.083
R <sub>26-<math>\beta</math></sub>	tetrafen	<i>C</i> <sub>s</sub>	1	0.083
R <sub>27-<i>C</i><sub>5</sub></sub>	dicyklopenta[cd,jk]piren	<i>C</i> <sub>2h</sub>	2	0.167
R <sub>28-<i>C</i><sub>5</sub></sub>	dicyklopenta[cd,jk]piren	<i>C</i> <sub>2h</sub>	2	0.167
R <sub>29-<math>\beta</math></sub>	benzo[ghi]cyklopenta[cd]perylene	<i>C</i> <sub>s</sub>	1	0.083
R <sub>30-<math>\alpha</math></sub>	benzo[ghi]cyklopenta[cd]perylene	<i>C</i> <sub>s</sub>	1	0.083
R <sub>31-<math>\alpha</math></sub>	benzo[ghi]cyklopenta[cd]perylene	<i>C</i> <sub>s</sub>	1	0.083
R <sub>32-<math>\alpha</math></sub>	benzo[ghi]cyklopenta[cd]perylene	<i>C</i> <sub>s</sub>	1	0.083
R <sub>33-<math>\alpha</math></sub>	benzo[ghi]cyklopenta[cd]perylene	<i>C</i> <sub>s</sub>	1	0.083
R <sub>34-<i>C</i><sub>5</sub></sub>	benzo[ghi]cyklopenta[cd]perylene	<i>C</i> <sub>s</sub>	1	0.083

**Tabela 3.16.** Faktory liczby symetrii  $f_\sigma$  dla reakcji z zestawu reprezentatywnego. Liczby symetrii reakcji zostały policzone na podstawie grupy symetrii reagenta (R), biorącego udział w reakcji.

Wartości  $f_\sigma$  dla badanej klasy reakcji zestawione są w tabeli 3.16. Dla reakcji referencyjnej  $f_\sigma$  wynosi 1. Dla kolejnych procesów w obrębie klasy odpowiedni współczynnik jest równy liczbie symetrii reagującej cząsteczki WWA, wynikającej z grupy punktowej, podzielonej przez 12. Jako że większość cząsteczek posiadała wyłącznie jeden element symetrii, a mianowicie płaszczyznę symetrii (grupa punktowa  $C_s$ ), faktor  $f_\sigma$  przyjmuje dla nich wartość  $1/12 = 0.083$ .

### 3.7.2. Faktor liczby symetrii $f_\sigma$ dla klasy reakcji $C_nH_{2n+2} + O_2 \rightarrow C_nH_{2n+1} + HO_2$

Dla cząsteczki etanu wartość liczby symetrii, wynikającej z grupy punktowej  $D_{3h}$ , wynosi 6, natomiast stan przejściowy  $[C_2H_6 + O_2]^\ddagger$  posiada tylko jedną płaszczyznę symetrii, stąd  $\sigma^\ddagger = 1$ . Liczba symetrii reakcji referencyjnej  $\sigma$  jest zatem równa 6. Jako że struktury TS albo nie zawierały żadnych elementów symetrii, albo dało się wyróżnić jedynie płaszczyznę symetrii (grupa punktowa  $C_s$ ), to dla wszystkich z nich  $\sigma^\ddagger = 1$ . Z tego powodu liczby symetrii poszczególnych reakcji zależą tylko od liczby symetrii alkanu, na którym następuje przeniesienie atomu wodoru (równ. 2.17). Faktory  $f_\sigma$  wszystkich pozostałych reakcji wewnątrz zbioru reprezentatywnego pokazano w tabeli 3.17. Zostały one obliczone jako liczba symetrii danej reakcji podzielona przez 6.

Reakcja	Reagent (R)	Grupa punktowa R	Liczba symetrii reakcji $\sigma$	Faktor liczby symetrii $f_\sigma$
R <sub>1</sub> (p)	<b>etan</b>	$D_{3d}$	<b>6</b>	<b>1</b>
R <sub>2</sub> (p)	propan	$C_{2v}$	2	0.33
R <sub>3</sub> (s)	propan	$C_{2v}$	2	0.33
R <sub>4</sub> (p)	butan	$C_{2h}$	2	0.33
R <sub>5</sub> (s)	butan	$C_{2h}$	2	0.33
R <sub>6</sub> (p)	pentan	$C_{2v}$	2	0.33
R <sub>7</sub> (s)	pentan	$C_{2v}$	2	0.33
R <sub>8</sub> (s)	pentan	$C_{2v}$	2	0.33
R <sub>9</sub> (p)	heksan	$C_{2h}$	2	0.33
R <sub>10</sub> (s)	heksan	$C_{2h}$	2	0.33
R <sub>11</sub> (s)	heksan	$C_{2h}$	2	0.33
R <sub>12</sub> (p)	heptan	$C_{2v}$	2	0.33
R <sub>13</sub> (s)	heptan	$C_{2v}$	2	0.33
R <sub>14</sub> (s)	heptan	$C_{2v}$	2	0.33
R <sub>15</sub> (s)	heptan	$C_{2v}$	2	0.33

Tabela 3.17. – Kontynuacja na następnej stronie

Tabela 3.17. – Kontynuacja

R <sub>16</sub> (p)	2-metylopropan	C <sub>3v</sub>	3	0.50
R <sub>17</sub> (t)	2-metylopropan	C <sub>3v</sub>	3	0.50
R <sub>18</sub> (t)	2-metylobutan	C <sub>1</sub>	1	0.17
R <sub>19</sub> (t)	2-metylopentan	C <sub>1</sub>	4	0.67
R <sub>20</sub> (t)	3-metylopentan	C <sub>s</sub>	1	0.17
R <sub>21</sub> (t)	3-etylopentan	C <sub>s</sub>	1	0.17
R <sub>22</sub> (p)	2,2-dimetylopropan	T <sub>d</sub>	12	2.00
R <sub>23</sub> (s)	2,2-dimetylobutan	C <sub>s</sub>	1	0.17

**Tabela 3.17.** Faktory liczby symetrii  $f_{\sigma}$  dla klasy reakcji  $C_nH_{2n+2} + O_2 \rightarrow C_nH_{2n+1} + HO_2$ . Liczby symetrii reakcji z zestawu reprezentatywnego zostały policzone na podstawie grupy punktowej reagenta (R), biorącego udział w reakcji przeniesienia atomu wodoru.

### 3.7.3. Faktor liczby symetrii $f_{\sigma}$ dla klasy reakcji $C_nH_{2n+2} + HO_2 \rightarrow C_nH_{2n+1} + H_2O_2$

Tak samo jak w przypadku klasy  $C_nH_{2n+2} + O_2 \rightarrow C_nH_{2n+1} + HO_2$ , reakcją referencyjną jest proces przeniesienia atomu wodoru z cząsteczki etanu, dla której liczba symetrii reakcji  $\sigma_{ref}$  jest równa 6. Ze względu na bardzo duże podobieństwo reakcji w wyżej wymienionej klasie, dyskusja dotycząca liczby symetrii reakcji w poprzednim podrozdziale jest w pełnej zgodności z omawianymi tutaj procesami z udziałem rodnika wodoronadtlenkowego  $C_nH_{2n+2} + HO_2 \rightarrow C_nH_{2n+1} + H_2O_2$ . Wartość  $\sigma_a$  zależy tylko od liczby symetrii alkanu, zaś faktory  $f_{\sigma}$  obliczone jako  $\sigma_a/\sigma_{ref}$  dla 24 reakcji ze zbioru reprezentatywnego podane są w tabeli 3.18.

Reakcja	Reagent (R)	Grupa punktowa R	Liczba symetrii reakcji $\sigma$	Faktor liczby symetrii $f_{\sigma}$
R <sub>1</sub> (p)	<b>etan</b>	<b>D<sub>3d</sub></b>	<b>6</b>	<b>1</b>
R <sub>2</sub> (p)	propan	C <sub>2v</sub>	2	0.33
R <sub>3</sub> (s)	propan	C <sub>2v</sub>	2	0.33
R <sub>4</sub> (p)	butan	C <sub>2h</sub>	2	0.33
R <sub>5</sub> (s)	butan	C <sub>2h</sub>	2	0.33
R <sub>6</sub> (p)	2-metylopropan	C <sub>3v</sub>	3	0.50
R <sub>7</sub> (t)	2-metylopropan	C <sub>3v</sub>	3	0.50
R <sub>8</sub> (p)	pentan	C <sub>2v</sub>	2	0.33
R <sub>9</sub> (s)	pentan	C <sub>2v</sub>	2	0.33
R <sub>10</sub> (s)	pentan	C <sub>2v</sub>	2	0.33
R <sub>11</sub> (p)	2-metylobutan	C <sub>1</sub>	1	0.17
R <sub>12</sub> (t)	2-metylobutan	C <sub>1</sub>	1	0.17

Tabela 3.18. – Kontynuacja na następnej stronie

Tabela 3.18. – Kontynuacja

R <sub>13</sub> ( <i>s</i> )	2-metylobutan	<i>C<sub>1</sub></i>	1	0.17
R <sub>14</sub> ( <i>p</i> )	2-metylobutan	<i>C<sub>1</sub></i>	1	0.17
R <sub>15</sub> ( <i>p</i> )	2,2-dimetylopropan	<i>T<sub>d</sub></i>	12	2.00
R <sub>16</sub> ( <i>p</i> )	heksan	<i>C<sub>2h</sub></i>	2	0.33
R <sub>17</sub> ( <i>s</i> )	heksan	<i>C<sub>2h</sub></i>	2	0.33
R <sub>18</sub> ( <i>s</i> )	heksan	<i>C<sub>2h</sub></i>	2	0.33
R <sub>19</sub> ( <i>t</i> )	2-metylopentan	<i>C<sub>1</sub></i>	1	0.17
R <sub>20</sub> ( <i>s</i> )	2-metylopentan	<i>C<sub>1</sub></i>	1	0.17
R <sub>21</sub> ( <i>t</i> )	3-metylopentan	<i>C<sub>s</sub></i>	1	0.17
R <sub>22</sub> ( <i>s</i> )	heptan	<i>C<sub>2v</sub></i>	2	0.33
R <sub>23</sub> ( <i>t</i> )	2-metyloheksan	<i>C<sub>1</sub></i>	1	0.17
R <sub>24</sub> ( <i>s</i> )	2-metyloheksan	<i>C<sub>1</sub></i>	1	0.17

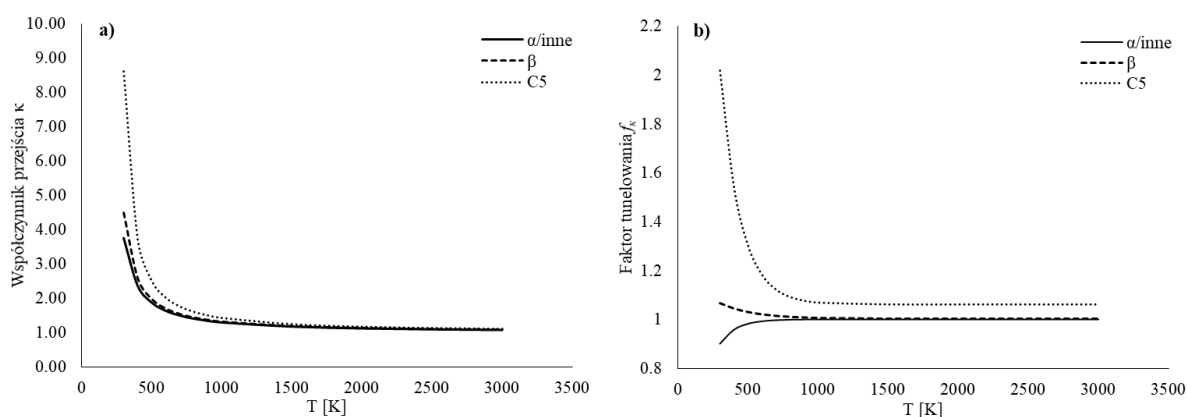
**Tabela 3.18.** Faktory liczby symetrii  $f_{\sigma}$  dla reakcji z zestawu reprezentatywnego klasy reakcji  $C_nH_{2n+2} + HO_2^{\cdot} \rightarrow C_nH_{2n+1}^{\cdot} + H_2O_2$ . Liczby symetrii reakcji zostały policzone na podstawie grupy punktowej reagenta (R), na którym zachodzi reakcja przeniesienia atomu wodoru.

### 3.8. Faktor tunelowania $f_{\kappa}$

Faktor tunelowania  $f_{\kappa}$  opisuje różnice w tunelowaniu kwantowym pomiędzy reakcją referencyjną a rozpatrywanym procesem w ramach danej klasy reakcji. Jest on zdefiniowany jako iloraz współczynników przejścia  $\kappa$  dla wybranej reakcji przynależnej do danej klasy oraz reakcji referencyjnej (równ. 2.34). Jak już wspomniano, przybliżenia 1-wymiarowe 1D (np. Eckarta) nie dają z reguły wiarygodnych bezwzględnych wartości współczynnika tunelowania. Ze względu na konieczność wyznaczenia MEP i odpowiednich stałych siłowych, znalezienie współczynnika tunelowania wielowymiarowego dla każdego procesu z zestawu reprezentatywnego jest niepraktyczne. Wykazano jednak<sup>1,35,36,53</sup>, że relatywna zmienność  $\kappa$  w przybliżeniu Eckarta pokrywa się z analogiczną relacją dla współczynników wielowymiarowych. W konsekwencji można założyć, iż korelacje RC-TST wyprowadzone w oparciu o jednowymiarowe współczynniki tunelowania poprawnie reprodukują efekt podstawnikowy w ramach danej rodziny reakcji.

### 3.8.1. Faktor tunelowania $f_\kappa$ dla klasy reakcji $\text{WWA} + \text{OH} \cdot \rightarrow \text{WWA} \cdot + \text{H}_2\text{O}$

Podobnie jak miało to miejsce dla innych faktorów opisujących tę klasę reakcji, współczynniki przejścia  $\kappa$  otrzymane metodą Eckarta dla reakcji w zestawie reprezentatywnym, wykazywały podobieństwo w ramach zdefiniowanych wcześniej podklas  $\alpha$ ,  $\beta$ , C5 oraz „inne”. Po uśrednieniu wyodrębniono trzy charakterystyczne krzywe zależności  $\kappa$  od temperatury. Okazuje się, że uśrednione wartości dla pozycji  $\alpha$  oraz „inne” są niemalże identyczne, dlatego zostały one zgrupowane w jeden faktor „ $\alpha$ /inne”.



**Rysunek 3.29.** Wyodrębnione dla klasy reakcji  $\text{WWA} + \text{OH} \cdot \rightarrow \text{WWA} \cdot + \text{H}_2\text{O}$  zależności od temperatury: a) uśrednionych współczynników przejścia oraz b) faktorów tunelowania  $f_\kappa$ .

Z wykresów zależności  $\kappa$  od temperatury (rys. 3.29a) można zauważyć, że efekt tunelowania ma największe znaczenie dla procesów zachodzących w pozycjach C5, gdzie w temperaturze 300K współczynnik ten jest niemalże dwukrotnie większy niż dla pozycji  $\alpha$  „inne” oraz  $\beta$ . Ponieważ wszystkie centra reakcji w molekuie benzenu odpowiadają pozycji  $\beta$ , to tunelowanie dla pozostałych reakcji wewnątrz podklasy  $\beta$  wykazuje znaczące podobieństwo, odzwierciedlone w wartości faktora  $f_\kappa$  bliskiej jedności (rys. 3.29b). W niskich temperaturach można dostrzec, że  $f_\kappa$  dla pozycji  $\alpha$  „inne” jest mniejszy od jedności, co oznacza że tunelowanie w tych pozycjach ma mniejsze znaczenie niż dla reakcji referencyjnej. Wszystkie faktory zaczynają osiągać stałą wartość bliską jedności w temperaturze  $\sim 1000\text{K}$ , za wyjątkiem pozycji C5, gdzie nawet w wysokich temperaturach  $\kappa$  jest wyższe od pozostałych o około 6%.

Uśrednione wartości czynników tunelowania zilustrowano na rysunku 3.29b. Okazuje się, iż ich wartość średnia jest najlepiej reprodukowana równaniami eksponencjalnymi. Wyrażenia opisujące zależności  $f_{\kappa}$  od  $T$  dla poszczególnych podklas mają następującą postać:

$$f_{\kappa,\alpha/\text{inne}}(T) = 1 - 1.296 \times \exp\left(-\frac{T}{117.04}\right), \quad (3.28)$$

$$f_{\kappa,\beta}(T) = 1 + 0.225 \times \exp\left(-\frac{T}{237.29}\right), \quad (3.29)$$

$$f_{\kappa,C5}(T) = 1.063 + 7.550 \times \exp\left(-\frac{T}{149.19}\right). \quad (3.30)$$

Uśrednione wartości czynników tunelowania otrzymane z bezpośrednich obliczeń w temperaturze 300K oraz tych obliczonych na podstawie równań (3.28–3.30) zestawiono w tabeli 3.19. Jak widać równania te w satysfakcjonujący sposób aproksymują wartość uśrednioną ze średnim błędem względnym (MRE) mniejszym niż 5%. Największe odchylenie zaobserwowano dla reakcji R<sub>14</sub> (C<sub>16</sub>-Fen + OH<sup>·</sup> → 2\*C<sub>16</sub>-Fen<sup>·</sup> + H<sub>2</sub>O), dla której błąd względny wynosi 14.13%. Jako że wpływ tunelowania na szybkość reakcji staje się coraz mniejszy wraz ze wzrostem temperatury, wartość MRE również odpowiednio maleje, osiągając około 2% w temperaturze 500K. Analiza danych przedstawionych na rysunku 3.29 pozwala na wysunięcie wniosku, że w rzeczywistych warunkach spalania dla reakcji zachodzących w obrębie sześciocząłonowych pierścieni aromatycznych można, z dobrym przybliżeniem, pominąć wpływ tunelowania. Założenie to dla pozycji C5 może jednak prowadzić do istotnego niedoszacowania stałej szybkości.

Reakcja	Faktor tunelowania. $f_{\kappa}(T = 300 \text{ K})$			
	Eckart <sup>a</sup>	Dopasowanie <sup>b</sup>	Błąd bezwzględny <sup>c</sup>	Błąd względny <sup>d</sup> [%]
<b>R1</b>	<b>(4.225)<sup>c</sup></b>	-	-	-
R2- $\alpha$	0.89	0.89	0.00	0.00
R3- $\beta$	1.01	1.07	0.06	5.94
R4- $\beta$	1.14	1.07	0.07	6.14
R5- $\alpha$	0.89	0.89	0.00	0.00
R6- $\square$	0.98	0.91	0.07	7.14
R7- $\alpha$	0.85	0.89	0.04	4.71

Tabela 3.19. – Kontynuacja na następnej stronie

Tabela 3.19. – Kontynuacja

R8- $\beta$	1.10	1.07	0.03	2.73
R9- $\Delta$	0.89	0.91	0.02	2.25
R10- $\alpha$	0.86	0.89	0.03	3.49
R11- $\beta$	1.10	1.07	0.03	2.73
R12- $\square$	0.88	0.91	0.03	3.41
R13- $\square$	0.86	0.91	0.05	5.81
R14- $\beta$	0.92	1.05	0.13	14.13
R15-C5	1.98	2.02	0.04	2.02
R16-C5	2.20	2.02	0.18	8.18
R17- $\beta$	1.15	1.07	0.08	6.96
R18- $\beta$	1.09	1.07	0.02	1.83
R19- $\alpha$	0.89	0.89	0.00	0.00
R20- $\alpha$	0.86	0.89	0.03	3.49
R21- $\square$	0.91	0.91	0.00	0.00
R22- $\beta$	1.06	1.07	0.01	0.94
R23- $\beta$	1.09	1.07	0.02	1.83
R24- $\alpha$	0.93	0.89	0.04	4.30
R25- $\beta$	1.13	1.07	0.06	5.31
R26- $\beta$	1.06	1.07	0.01	0.94
R27-C5	2.08	2.02	0.06	2.88
R28-C5	1.80	2.02	0.22	12.22
R29- $\beta$	1.02	1.07	0.05	4.90
R30- $\alpha$	1.00	0.89	0.11	11.00
R31- $\alpha$	0.89	0.89	0.00	0.00
R32- $\alpha$	0.91	0.89	0.02	2.20
R33- $\alpha$	0.82	0.89	0.07	8.54
R34-C5	2.13	2.02	0.11	5.16
			<b>MAE<sup>f</sup>: 0.05</b>	<b>MRE<sup>g</sup>: 4.34</b>

**Tabela 3.19.** Wartości czynników tunelowania  $f_k$  dla T=300K. <sup>a</sup> Obliczone bezpośrednio metodą Eckarta z użyciem barier, energii reakcji oraz częstotliwości urojonych na poziomie M06-2X/cc-pVTZ. <sup>b</sup> Przybliżone za pomocą równań (3.28–3.30). <sup>c</sup> Błąd bezwzględny oraz <sup>d</sup> błąd względny (w procentach) pomiędzy wartościami przybliżonymi równaniami regresji a tymi z obliczeń bezpośrednich. <sup>e</sup> Współczynnik tunelowania obliczony dla reakcji referencyjnej metodą Eckarta. <sup>f</sup> Średni błąd bezwzględny oraz <sup>g</sup> średni błąd względny w procentach przy porównaniu wartości przybliżonych i z obliczeń bezpośrednich.

### 3.8.2. Faktor tunelowania $f_k$ dla klasy reakcji $C_nH_{2n+2} + O_2 \rightarrow C_nH_{2n+1} \cdot + HO_2 \cdot$

Badania<sup>114</sup> przeprowadzone dla reakcji R<sub>0</sub> ( $CH_4 + O_2 \rightarrow CH_3 \cdot + HO_2 \cdot$ ) z użyciem metody tunelowania wielowymiarowego SCT wykazały, że współczynnik przejścia jest bliski jedności nawet dla T = 300K. Jak już to zostało omówione w podrozdziale dotyczącym reak-



cji referencyjnej, spowodowane jest to kształtem ścieżki reakcji, gdzie obserwuje się bardzo małą krzywiznę w okolicach stanu przejściowego w połączeniu z wysoką barierą reakcji  $R_0$  (~56 kcal/mol) oraz niską barierą reakcji odwrotnej (~3 kcal/mol). Jako że jednym z głównych założeń metodologii RC-TST jest to, że hiperpowierzchnia energii potencjalnej dla wszystkich reakcji wewnątrz klasy jest do siebie podobna oczekuje się, że dla niniejszej klasy reakcji wpływ tunelowania jest również nieznaczący. Istotnie, współczynniki przejścia oszacowane z użyciem przybliżenia Eckarta w oparciu o wyniki obliczeń struktur elektronowych na poziomie M06-2X/aug-cc-pVTZ były równe 1.00 dla wszystkich reakcji w całym zakresie temperatur 300-3000K. W związku z tym można z dobrym przybliżeniem przyjąć, iż faktor tunelowania dla niniejszej klasy reakcji nie zależy od temperatury i jest równy jedności dla każdej wyodrębnionej podklasy (równ. 3.31).

$$f_k = 1 \quad (3.31)$$

### 3.8.3. Faktor tunelowania $f_k$ dla klasy reakcji $C_nH_{2n+2} + HO_2 \cdot \rightarrow C_nH_{2n+1} \cdot + H_2O_2$

Stosownie do założeń metodologii RC-TST, wpływ tunelowania na stałe szybkości reakcji wewnątrz tej klasy został zbadany metodą Eckarta w oparciu o wyniki obliczeń M06-2X/aug-cc-pVTZ. Otrzymany współczynnik przejścia  $\kappa_{ref}$  dla reakcji referencyjnej ( $R_1$ ) wynosi 14.26. Dla pozostałych procesów z zestawu reprezentatywnego wpływ tunelowania przedstawiony jest w odniesieniu do  $R_1$  w postaci faktora tunelowania  $f_k = \kappa_k/\kappa_{ref}$  (tab. 3.20).

Reakcja	Faktor tunelowania $f_k$			
	Eckart <sup>a</sup>	Dopasowanie <sup>b</sup>	Błąd bezwzględny <sup>c</sup>	% Błąd względny <sup>d</sup>
<b>R<sub>1</sub> (p)</b>	<b>(14.26)<sup>e</sup></b>	-	-	-
R <sub>2</sub> (p)	0.96	0.89	0.08	8.6
R <sub>3</sub> (s)	0.95	0.85	0.1	11.3
R <sub>4</sub> (p)	0.93	0.89	0.05	5.4
R <sub>5</sub> (s)	0.96	0.85	0.11	13.1
R <sub>6</sub> (p)	0.83	0.89	0.05	6.1
R <sub>7</sub> (t)	0.86	0.81	0.05	6.4
R <sub>8</sub> (p)	1.01	0.89	0.12	13.3
R <sub>9</sub> (s)	1.02	0.85	0.17	20
R <sub>10</sub> (s)	0.86	0.85	0.01	0.9

Tabela 3.20. – Kontynuacja na następnej stronie

Tabela 3.20. – Kontynuacja

R <sub>11</sub> ( <i>p</i> )	0.73	0.89	0.16	17.6
R <sub>12</sub> ( <i>t</i> )	0.78	0.81	0.03	3.4
R <sub>13</sub> ( <i>s</i> )	0.78	0.85	0.07	8.3
R <sub>14</sub> ( <i>p</i> )	0.92	0.89	0.04	4.3
R <sub>15</sub> ( <i>p</i> )	0.77	0.89	0.12	13
R <sub>16</sub> ( <i>p</i> )	0.98	0.89	0.09	10
R <sub>17</sub> ( <i>s</i> )	0.99	0.85	0.14	16.8
R <sub>18</sub> ( <i>s</i> )	0.84	0.85	0.01	1.4
R <sub>19</sub> ( <i>t</i> )	0.73	0.81	0.08	9.9
R <sub>20</sub> ( <i>s</i> )	0.51	0.85	0.34	40.6
R <sub>21</sub> ( <i>t</i> )	0.51	0.81	0.3	37.1
R <sub>22</sub> ( <i>s</i> )	0.98	0.85	0.13	14.7
R <sub>23</sub> ( <i>t</i> )	1.28	0.81	0.08	10.2
R <sub>24</sub> ( <i>s</i> )	0.67	0.85	0.18	21.2
			<b>MAE<sup>f</sup>: 0.11</b>	<b>MRE<sup>g</sup>: 12.8</b>

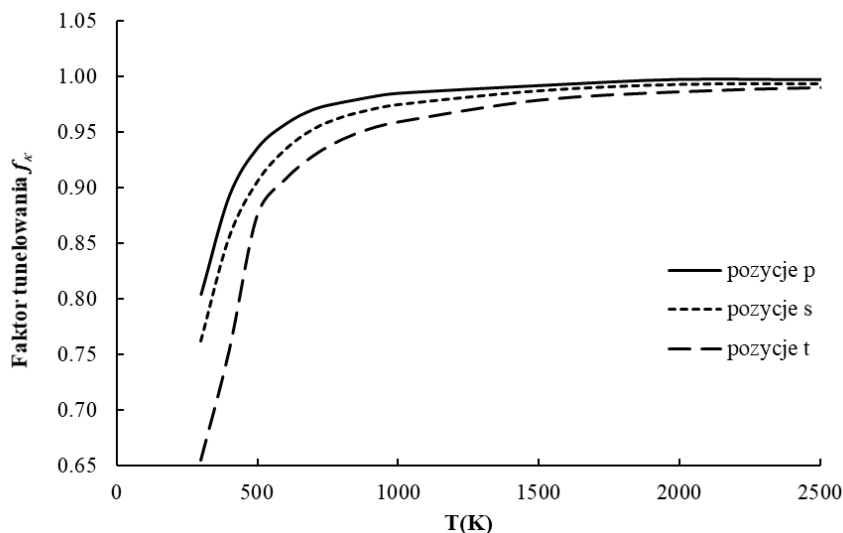
**Tabela 3.20.** Wartości czynników tunelowania  $f_{\kappa}$  dla T=300K. <sup>a</sup> Obliczone bezpośrednio metodą Eckarta z użyciem barier, energii reakcji oraz częstotliwości urojonych na poziomie M06-2X/aug-cc-pVTZ. <sup>b</sup> Przybliżone za pomocą równań (3.32–3.34). <sup>c</sup> Błąd bezwzględny oraz <sup>d</sup> błąd względny (w procentach) pomiędzy wartościami przybliżonymi formułami RC-TST a tymi z obliczeń bezpośrednich. <sup>e</sup> Współczynnik tunelowania obliczony dla reakcji referencyjnej metodą Eckarta. <sup>f</sup> Średni błąd bezwzględny oraz <sup>g</sup> średni błąd względny (w %) przy porównaniu wartości przybliżonych i z obliczeń bezpośrednich.

Jako że współczynnik przejścia w metodzie Eckarta zależy od wysokości bariery, wyróżniono trzy charakterystyczne podtypy czynnika  $f_{\kappa}$ , pokrywające się z rzędowością centrum reakcji. Wartości  $f_{\kappa}$  z bezpośrednich obliczeń dopasowano do równań, które dla pozycji *p*, *s* i *t* mają postać:

$$f_{\kappa,p}(T) = 0.99 - 1.12 \times \exp\left(-\frac{T}{169.7}\right), \quad (3.32)$$

$$f_{\kappa,s}(T) = 0.99 - 0.94 \times \exp\left(-\frac{T}{207.6}\right), \quad (3.33)$$

$$f_{\kappa,t}(T) = 0.98 - 0.98 \times \exp\left(-\frac{T}{232.4}\right). \quad (3.34)$$



**Rysunek 3.30.** Faktor tunelowania  $f_{\kappa}$  dla reakcji zachodzących na pierwszorzędowych ( $p$ ), drugorzędowych ( $s$ ), i trzeciorzędowych ( $t$ ) atomach węgla w zakresie temperatur 300-2500K.

Krzywe odpowiadające równaniom (3.32-3.34) są zaprezentowane na rysunku 3.30. Jak widać na tym wykresie, tunelowanie w istotny sposób wpływa na stałą szybkości dla każdego procesu wewnątrz klasy reakcji  $C_nH_{2n+2} + HO_2 \cdot \rightarrow C_nH_{2n+1} \cdot + H_2O_2$ . Współczynnik przejścia dla reakcji referencyjnej w  $T = 300K$  wynosi 14.26 a uśrednione wartości tego współczynnika dla pozycji  $p$ ,  $s$  i  $t$  w tych samych warunkach wynoszą odpowiednio 11.44, 10.92 oraz 10.16. Reakcje przebiegające na trzeciorzędowych atomach węgla na ogół charakteryzują się najmniejszym współczynnikiem przejścia, natomiast dla reakcji zachodzących na pierwszorzędowych atomach węgla współczynnik ten osiąga średnio największą wartość. W niskich temperaturach obserwuje się największe zróżnicowanie  $f_{\kappa}$ , gdyż wraz ze wzrostem temperatury wpływ tunelowania maleje i wszystkie wartości współczynnika  $\kappa$  zbiegają do jedności. Błędy wynikające z użycia formuł (3.32-3.34) przedstawiono w tabeli 3.20. Zauważalny jest duży błąd względny dla niektórych procesów, sięgający aż 40% dla reakcji  $R_{20}$  i 37% dla  $R_{21}$ . Przenosi się to na błąd względny, uśredniony względem całego zestawu reprezentatywnego, o wartości 12.8%. Dla porównania ten sam błąd w badaniach klas reakcji przeniesienia atomu wodoru z alkanów przez rodnik alkilowy<sup>71</sup> lub hydroksylowy<sup>53</sup>, wynosił odpowiednio 5% i 10%. Wskazuje to na specyficzną naturę efektu tunelowania dla rozpatrywanych tutaj procesów, który wymaga bardziej szczegółowych badań. Należy mieć jednak na uwadze, że błędy podane w tabeli 3.20 dotyczą temperatur 300K, gdzie wartości  $\kappa$  są naj-

większe i dla poszczególnych pozycji wykazują znaczne zróżnicowanie. Z uwagi na to, że niniejsza klasa reakcji jest szczególnie istotna dla zakresu temperatur 700-1300K<sup>2,79,81,121-124</sup>, gdzie wpływ tunelowania jest coraz mniejszy, błąd wynikający z użycia formuł RC-TST w tych warunkach staje się znikomy, gdyż faktor  $f_k$  jest coraz bliższy jedności.

### 3.9. Faktor funkcji podziału $f_Q$

Wpływ anharmoniczności drgań (ukrytych rotacji) na funkcję podziału został potraktowany indywidualnie i nie jest zawarty w niniejszych rozważaniach na temat faktora  $f_Q$ . Funkcje podziału dla wszystkich procesów wewnątrz badanych klas reakcji zostały wyznaczone na podstawie geometrii i częstotliwości z obliczeń DFT. Jak wspomniano we wstępie, całkowita funkcja podziału jest iloczynem składowych: translacyjnej, rotacyjnej, oscylacyjnej i elektronowej (równ. 2.19). Spośród tych składowych, elektronowa funkcja podziału, aproksymowana przez degenerację stanu podstawowego, jest stała dla wszystkich temperatur. Składowe translacyjna i rotacyjna zmieniają się z temperaturą w niewielkim stopniu. Główny wpływ na wartość całkowitej funkcji podziału ma zatem część oscylacyjna. Stąd też faktor funkcji podziału  $f_Q$  zależy przede wszystkim od częstotliwości drgań normalnych reagentów i TS. Różne wartości tego parametru dla poszczególnych pozycji w badanej klasie reakcji wynikają ze sprzężenia podstawników z centrum reakcji. Jeżeli jako miarę oddziaływania podstawnika z centrum reakcji przyjmie się entalpię dysocjacji wiązania (BDE) oraz wartości podane w tabeli 3.21 można zauważyć, że najsilniejsze wiązania w węglowodorach alifatycznych tworzone są pomiędzy atomami wodoru a atomem węgla.

Wiązanie	BDE [kcal/mol]
H <sub>3</sub> C – H	104.9
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> – H	101.1
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH – H	98.6
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C – H	96.5
C – C (alkany)	78.6 – 90.1

**Tabela 3.21.** Literaturowe wartości<sup>169</sup> BDE dla typowych wiązań w węglowodorach alifatycznych.

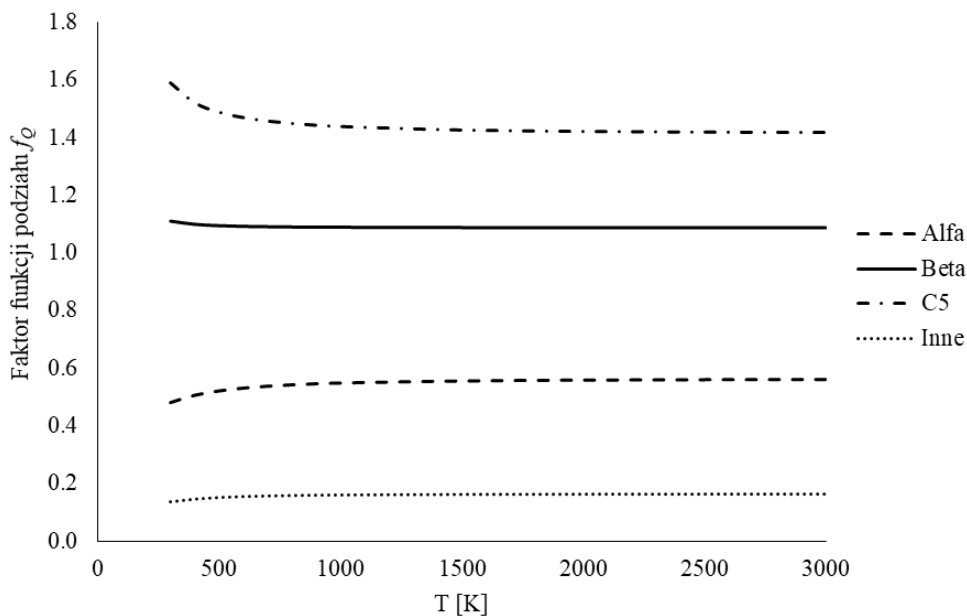
Z poprzednich badań wynika<sup>36,47</sup>, że  $f_Q$  rośnie wraz ze wzrostem siły oddziaływania pomiędzy centrum reakcji a podstawnikami. Wynika stąd, że  $f_Q$  dla reakcji zachodzących na pierwszorzędowych atomach węgla jest większe niż dla tych na drugorzędowych atomach

węgla, a te zaś są większe niż w przypadku trzeciorzędowego atomu C. Wniosek ten jest również potwierdzony w niniejszej pracy.

### 3.9.1. Faktor funkcji podziału $f_Q$ dla klasy reakcji $\text{WWA} + \text{OH} \cdot \rightarrow \text{WWA} \cdot + \text{H}_2\text{O}$

Powyższe rozważania dotyczące wpływu podstawników na wartości  $f_Q$  dla alkanów nie przekładają się wprost na związki aromatyczne. Można jednak dostrzec pewne podobieństwa, gdyż reakcja referencyjna zachodzi w pozycji  $\beta$ , gdzie centrum reakcji nie jest bezpośrednio sprzężone z żadnymi pierścieniami aromatycznymi (rys. 3.21b), stąd też dodatkowe pierścienie można rozpatrywać jako podstawniki, które oddziałują z centrum reakcji.

Podobnie jak to miało miejsce w przypadku fatora energii potencjalnej dla rozważanej tutaj klasy  $\text{WWA} + \text{OH} \cdot \rightarrow \text{WWA} \cdot + \text{H}_2\text{O}$ , znaleziono cztery typy zależności uśrednionej wartości  $f_Q$  od temperatury, zilustrowane na rysunku 3.31.



**Rysunek 3.31.** Zależność fatora funkcji podziału  $f_Q$  od temperatury dla różnych pozycji reakcji przeniesienia atomu wodoru.

Z analizy rysunku 3.31 można wywnioskować, że obecność dodatkowych pierścieni w okolicy centrum reakcji prowadzi do zmniejszenia wartości współczynnika funkcji podzia-

lu. Ponieważ reakcja referencyjna zachodzi w pozycji  $\beta$  nie jest zaskakujący fakt, że pozostałe reakcje zachodzące w tej pozycji są podobne, co oddaje faktor  $f_{Q,\beta}$  bliski jedności ( $\sim 1.1$ ). W przypadku pozycji  $\alpha$ , gdzie sprzężony jest tylko jeden pierścień,  $f_Q$  przyjmuje wartość około 0.55. Największy spadek wartości współczynnika  $f_Q$  ( $\sim 0.16$ ) ma miejsce dla pozycji „inne”. Dla tej podklasy, z centrum reakcji sprzężone są co najmniej dwa pierścienie aromatyczne – jeden po obu stronach (*zigzag*, rys. 3.21c) lub dwa po jednej stronie dla pozycji *armchair* (rys. 3.21d). Reakcje zachodzące w obrębie podklasy C5 ponownie wykazują zupełnie inny charakter, osiągając największą wartość  $f_Q$  w okolicach 1.43. Jak widać z rysunku 3.31,  $f_Q$  wykazuje słabą zależność od temperatury i już od 700K można z dobrym przybliżeniem uznać, że jest on stały dla każdej pozycji. W przypadku pozycji  $\beta$  można z powodzeniem przyjąć, że faktor funkcji podziału jest stały w całym zakresie temperatur. Odpowiednie równania przedstawione są poniżej:

$$f_{Q,\alpha}(T) = 0.56 - 0.2 \times \exp\left(-\frac{T}{308.80}\right), \quad (3.35)$$

$$f_{Q,\beta} = 1.1, \quad (3.36)$$

$$f_{Q,C5}(T) = 1.42 - 0.55 \times \exp\left(-\frac{T}{241.86}\right), \quad (3.37)$$

$$f_{Q,inne}(T) = 0.15 + 0.15 \times \exp\left(-\frac{T}{312.50}\right). \quad (3.38)$$

### 3.9.2. Faktor funkcji podziału $f_Q$ dla klasy reakcji $C_nH_{2n+2} + O_2 \rightarrow C_nH_{2n+1} + HO_2$

W niniejszej klasie reakcji różnica pomiędzy centrum reakcji referencyjnej  $R_1$  a pozostałymi procesami jest spowodowana wydłużeniem łańcucha węglowodorowego w przypadku pozycji  $p$ . Dla podklas  $s$  i  $t$  dochodzi jeszcze rozgałęzienie łańcucha. Jak już wcześniej wspomniano, faktor funkcji podziału w przypadku reakcji przeniesienia atomu wodoru z cząsteczek alkanów rośnie wraz ze wzrostem siły oddziaływania centrum reakcji z podstawnikami. Znalazło to również potwierdzenie w tym badaniu, gdzie największe wartości  $f_Q$  zaobserwowano dla pierwszorzędowych atomów C, tworzących trzy wiązania C–H o wysokiej

wartości BDE (tab. 3.21). Wartość fatora maleje dla pozycji  $s$ , najniższą zaś wartość wykazują pozycje  $t$ , gdzie występuje tylko jedno wiązanie C–H. Korelacje odpowiadające tym trzem podklasom naniesiono na rysunek 3.32, a formuły aproksymujące wartości uśrednione mają następującą postać:

$$f_{Q,p}(T) = 0.56 - 0.15 \times \exp\left(-\frac{T}{370.87}\right) \quad (3.39)$$

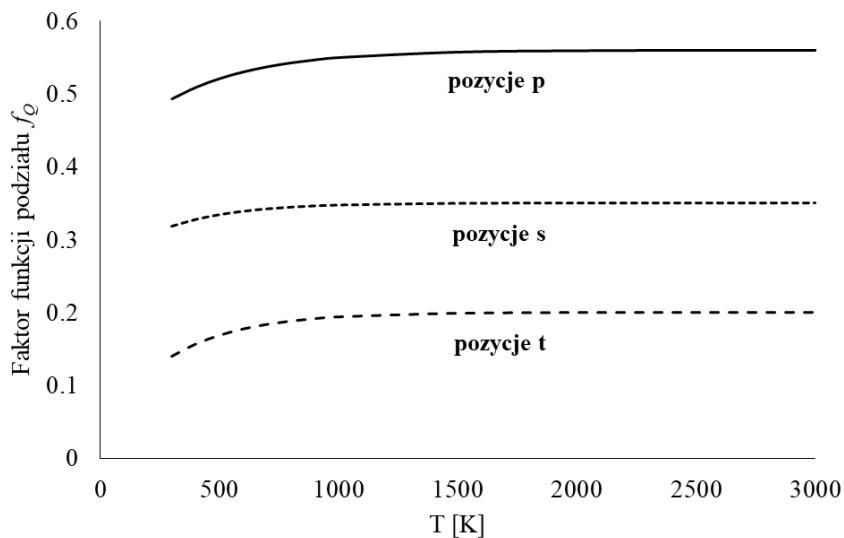
dla pozycji  $p$ ;

$$f_{Q,s}(T) = 0.35 - 0.09 \times \exp\left(-\frac{T}{290.60}\right) \quad (3.40)$$

dla pozycji  $s$ ; oraz

$$f_{Q,t}(T) = 0.20 - 0.16 \times \exp\left(-\frac{T}{308.03}\right) \quad (3.41)$$

dla reakcji zachodzących w pozycjach  $t$ .

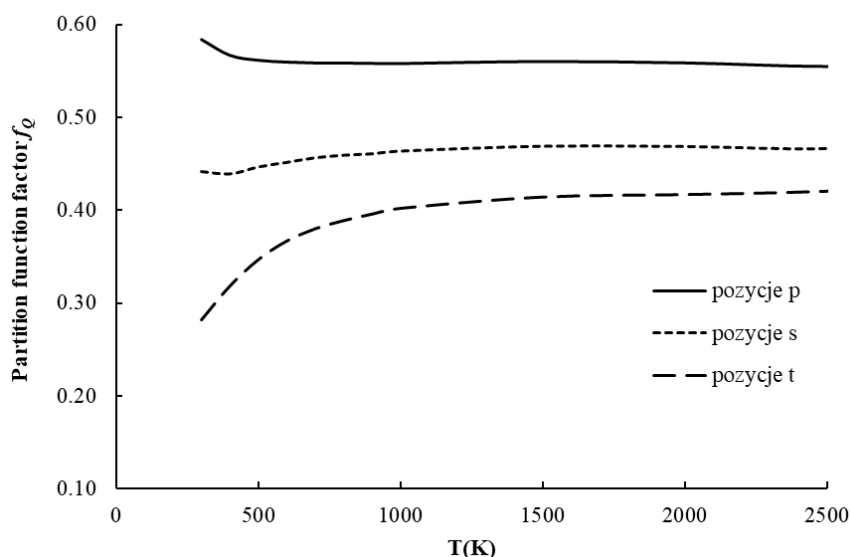


**Rysunek 3.32.** Wykres zależności fatora funkcji podziału  $f_Q$  od temperatury dla klasy reakcji  $C_nH_{2n+2} + O_2 \rightarrow C_nH_{2n+1} + HO_2$ .

Z analizy krzywych przedstawionych na rysunku 3.32 można zauważyć, że faktor  $f_Q$  wykazuje zależność od temperatury przede wszystkim poniżej 1000K. Powyżej tej temperatury można założyć, że  $f_Q$  jest stałe a granica do której zbiegają poszczególne krzywe dla pozycji  $p$ ,  $s$  i  $t$  mają, odpowiednio, wartości 0.56, 0.35 oraz 0.20.

### 3.9.3. Faktor funkcji podziału $f_Q$ dla klasy reakcji $C_nH_{2n+2} + HO_2 \cdot \rightarrow C_nH_{2n+1} \cdot + H_2O_2$

Zgodnie z oczekiwaniami, dla tej klasy centra reakcji o tej samej rzędowości wykazywały analogiczne wartości  $f_Q$ . Jednakże, dla reakcji zachodzących na pierwszo- i drugorzędowych atomach C,  $f_Q$  jest niemalże niezależny od T, dlatego też przyjęto wartości stałe. Jedynie reakcje zachodzące na trzeciorzędowych atomach C wymagały wyprowadzenia formuły zależnej od T, gdyż wyrażenie ich jako stałej powodowałoby zbyt duże odchylenia dla  $T < 1000K$ .



**Rysunek 3.33.** Faktor funkcji podziału  $f_Q$  w zakresie temperatur 300-2500K dla pozycji  $p$ ,  $s$  i  $t$  należących do klasy reakcji  $C_nH_{2n+2} + HO_2 \cdot \rightarrow C_nH_{2n+1} \cdot + H_2O_2$ .

Uśrednione faktory  $f_Q$  dla poszczególnych podklas  $p$ ,  $s$  i  $t$  przedstawione są na rysunku 3.33 i przyjmują następujące wartości:



$$f_{q,p} = 0.56, \quad (3.42)$$

$$f_{q,s} = 0.46, \quad (3.43)$$

$$f_{q,t} = 0.057 \times \ln(T) - 0.0083. \quad (3.44)$$

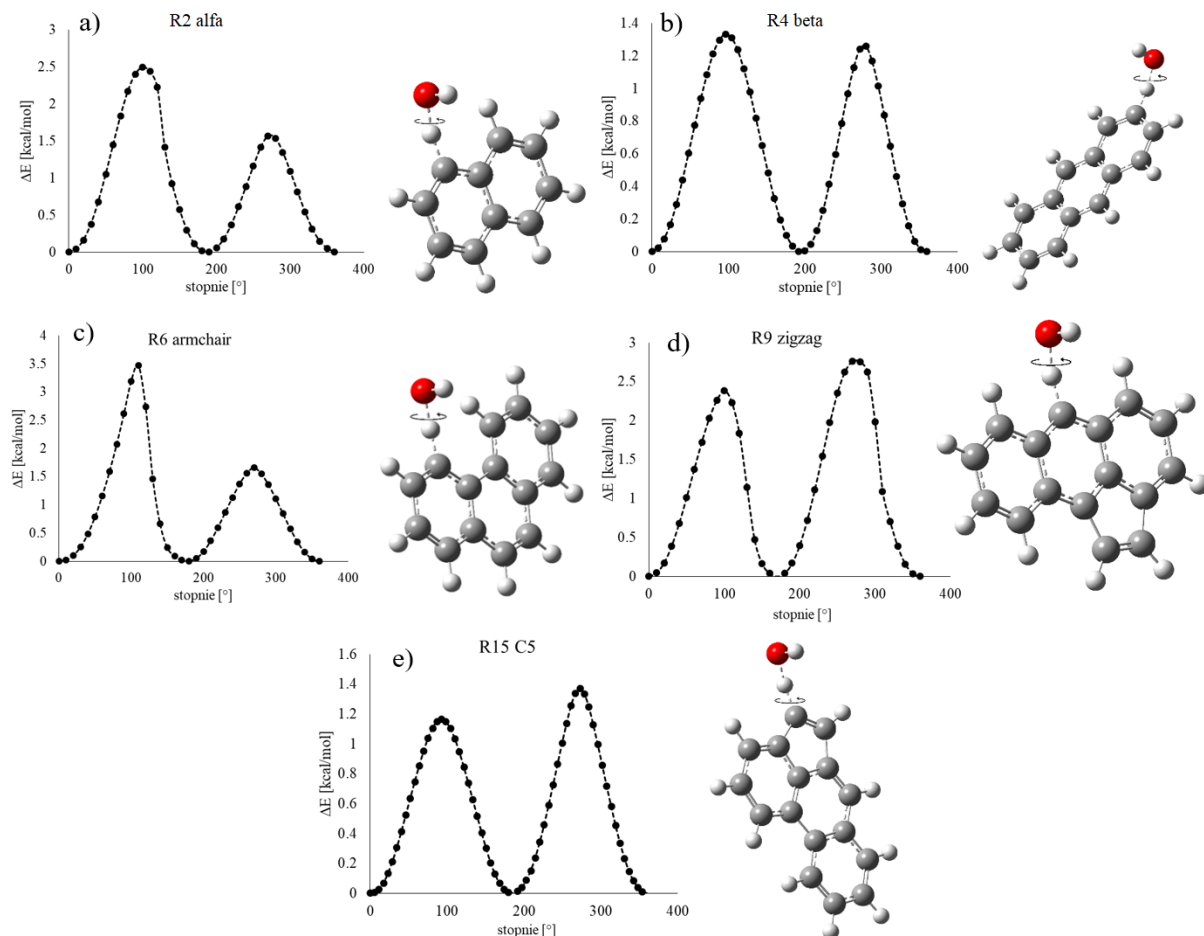
Przybliżone wartości  $f_Q$  są w zgodności z wcześniejszymi aplikacjami RC-TST do podobnych klas reakcji<sup>50,53,69–71</sup>, gdzie wartość fatora także maleje ze wzrostem rzędowości centrum aktywnego. Efekt ten został już omówiony w poprzednich podrozdziałach dotyczących  $f_Q$ .

### 3.10. Faktor ukrytych rotacji $f_{HR}$

Jako że ukryte rotacje zostały potraktowane w szczególny sposób (poprzez rozwiązanie jednowymiarowego równania Schrödingera), nie są one uwzględnione w faktorze całkowitej funkcji podziału  $f_Q$ . Faktor  $f_{HR}$  (równ. 2.37) jest zatem miarą tego, w jaki sposób podstawniki sprzężone z centrum reakcji wpływają na oscylacyjną funkcję podziału a co za tym idzie na stałą szybkości reakcji.

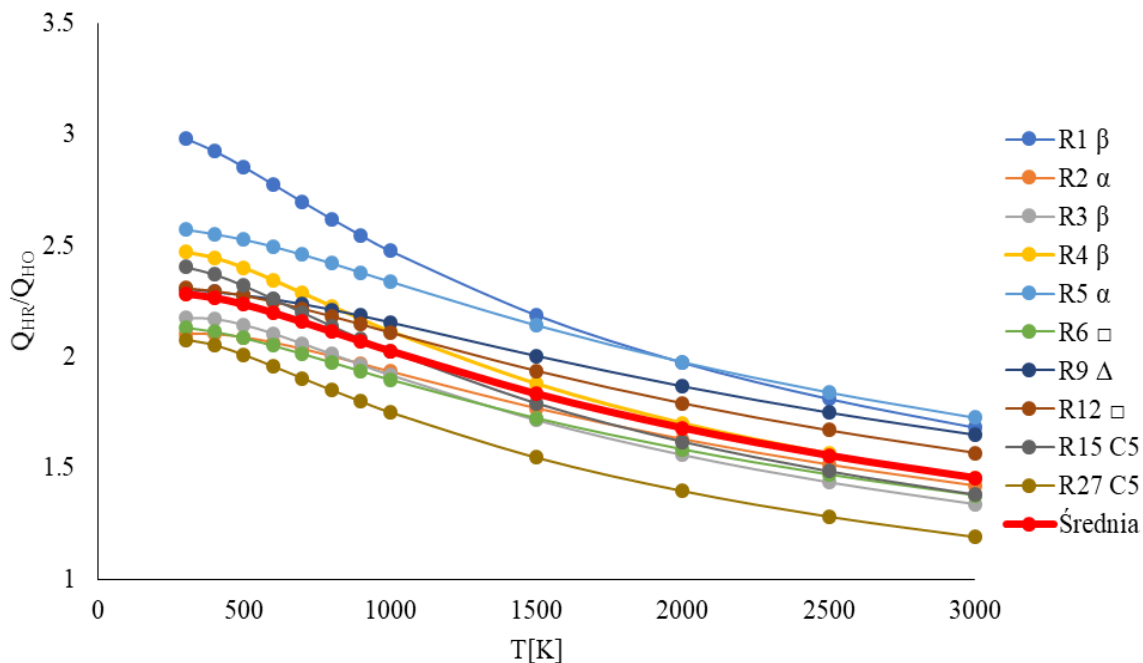
#### 3.10.1. Faktor ukrytych rotacji $f_{HR}$ dla klasy reakcji $WWA + OH \cdot \rightarrow WWA \cdot + H_2O$

Dla badanej tutaj klasy, w każdej z badanych reakcji można wyróżnić jedno drganie anharmoniczne, odpowiadające obrotowi grupy OH względem reszty cząsteczki w stanie przejściowym. Aby zbadać jego wpływ na całkowitą funkcję podziału, wykonano skany energii potencjalnej dla reakcji z zestawu reprezentatywnego na poziomie M06-2X/cc-pVTZ (rys. 3.34). Skan przeprowadzono dla kąta dwuściennego odpowiadającego obrotowi grupy OH dobierając liczbę kroków tak, aby znaleźć wszystkie minima i maksima z jak najlepszą dokładnością. Jako że otoczenie grupy OH ulegającej rotacji jest niemalże takie same dla poszczególnych pozycji, odpowiadające krzywe energii potencjalnej są również podobne.

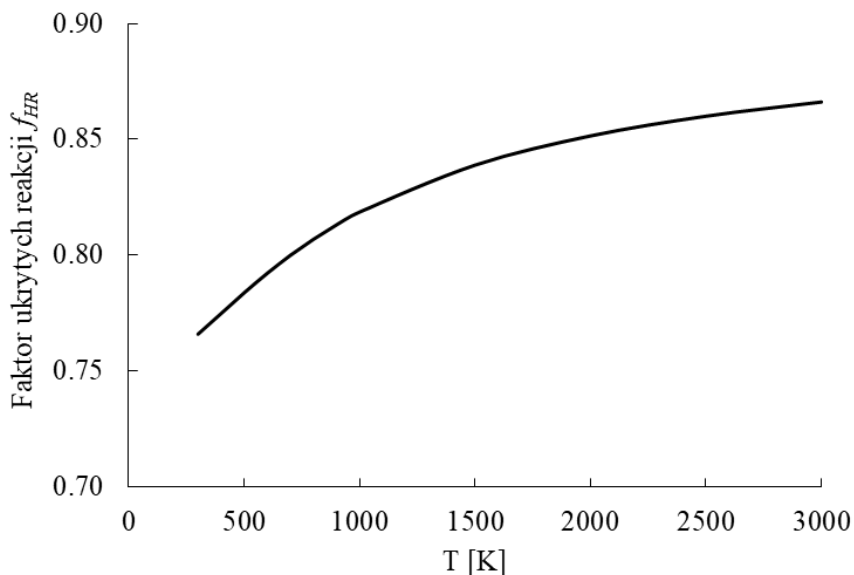


**Rysunek 3.34.** Skan energii potencjalnej kąta dwuściennego odpowiadającego za obrót grupy OH wzdłuż osi C-OH dla pięciu wybranych reprezentatywnych pozycji. Stany przejściowe reakcji oraz odpowiadające pozycje to a) R2( $\alpha$ ), b) R4( $\beta$ ), c) R6( $\square$ ), d) R9( $\Delta$ ) oraz e) R15(C5).

Znając krzywe energii potencjalnej, wykorzystano oprogramowanie MSMC do znalezienia poprawki na ukryte rotacje  $Q_{HR}$ , po czym porównano ją do funkcji podziału w oparciu o model oscylatora harmonicznego  $Q_{HO}$ . Iloraz tych dwóch wartości odzwierciedla wpływ anharmoniczności drgań na stałą szybkości badanej reakcji (rys. 3.35). Faktor  $f_{HR}$  znaleziono poprzez porównanie stosunków  $Q_{HR}/Q_{HO}$  rozpatrywanej reakcji oraz reakcji referencyjnej (równ. 2.37). Obliczenia wykazały, że nie ma istotnego zróżnicowania pomiędzy czynnikami  $f_{HR}$  ze względu na centrum reakcji, tak jak to miało miejsce w przypadku  $f_Q$ ,  $f_V$  czy też  $f_K$ . W konsekwencji, przyjęto dla wszystkich procesów ze zbioru testowego jedną wspólną zależność  $f_{HR}(T)$ , zilustrowaną na rysunku 3.36.



**Rysunek 3.35.** Zależność temperaturowa stosunku funkcji podziału z uwzględnieniem ukrytych rotacji  $Q_{HR}$  do funkcji podziału w oparciu o model oscylatora harmonicznego  $Q_{HO}$  dla wybranych reakcji ze zbioru reprezentatywnego. Zestawiono również uśrednioną wartość (pogrubiona czerwona krzywa) dla wszystkich badanych reakcji.



**Rysunek 3.36.** Zależność faktora ukrytych rotacji  $f_{HR}$  od temperatury.

Najlepsze równanie regresji ( $R^2 > 0.99$ ) dla powyższej krzywej otrzymuje się poprzez jej dopasowanie do równania wielomianowego w postaci:

$$f_{HR}(T) = -1.6 \times 10^{-8}T^2 + 8.75 \times 10^{-5}T + 0.745. \quad (3.45)$$

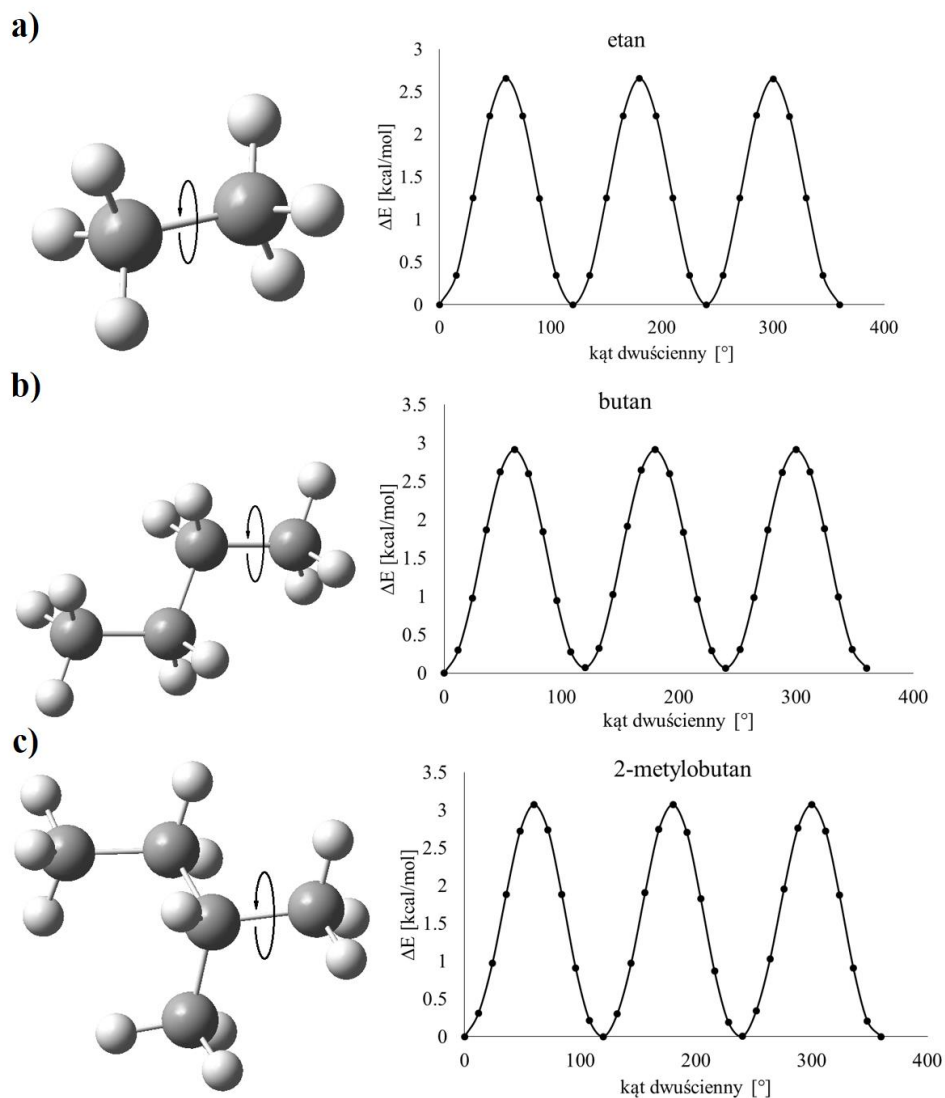
Analiza faktora  $f_{HR}$  przedstawionego na rysunku 3.36 sugeruje, że uwzględnienie ukrytych rotacji wpływa w mniejszym stopniu na związki wielopierścieniowe niż na benzen ( $f_{HR} < 1$  w całym zakresie temperatur). Wpływ anharmoniczności jest najistotniejszy w niskich temperaturach, ze wzrostem  $T$  faktor  $f_{HR}$  dąży do jedności. Oznacza to, że stosunek  $Q_{HR}/Q_{HO}$  rozpatrywanej reakcji osiąga wartość coraz bliższą  $Q_{HR}/Q_{HO}$  reakcji referencyjnej.

### 3.10.2. Faktor ukrytych rotacji $f_{HR}$ dla klasy reakcji $C_nH_{2n+2} + O_2 \rightarrow C_nH_{2n+1} + HO_2$

W alkanach można wyróżnić rotacje odpowiadające grupom metylowym, etylowym, propylowym etc. Jednakże, dotychczasowa praktyka pokazuje, iż uwzględnienie obrotów grup większych niż  $CH_3$  nie zmienia zasadniczo całkowitej funkcji podziału, w konsekwencji rozważania ogranicza się do obrotów grup metylowych<sup>35,36,44,45,51-53</sup>. W strukturze stanu przejściowego reakcji należących do omawianej klasy można dodatkowo zaobserwować obrót grupy  $HO_2$ . Odpowiednie drgania normalne mają niskie częstotliwości i powinny zostać potraktowane jako HR. W toku badań potwierdziło się, że znaczący wpływ na stałą szybkości reakcji miały jedynie drgania HR odpowiedzialne za obrót grup metylowych, zarówno w przypadku reagentów jak i TS, oraz obrót grupy  $HO_2$  w strukturze TS. Zmiany w funkcji podziału wynikające z rotacji grup etylowych i propylowych znosiły się wzajemnie, przez co stosunek  $Q_{HR}/Q_{HO}$  był bliski jedności.

Do określenia wkładu drgań anharmonicznych do funkcji podziału niezbędna jest znajomość zredukowanych momentów bezwładności, które zostały obliczone w oparciu o geometrie M06-2X/aug-cc-pVTZ. Tego samego poziomu teorii użyto do skanu zależności energii potencjalnej od zmiany kąta dwuściennego, odpowiadającego rotacji grup  $CH_3$  oraz  $HO_2$ . Na rysunku 3.37a-c przedstawiono wyniki skanu dla trzech reprezentatywnych cząsteczek,

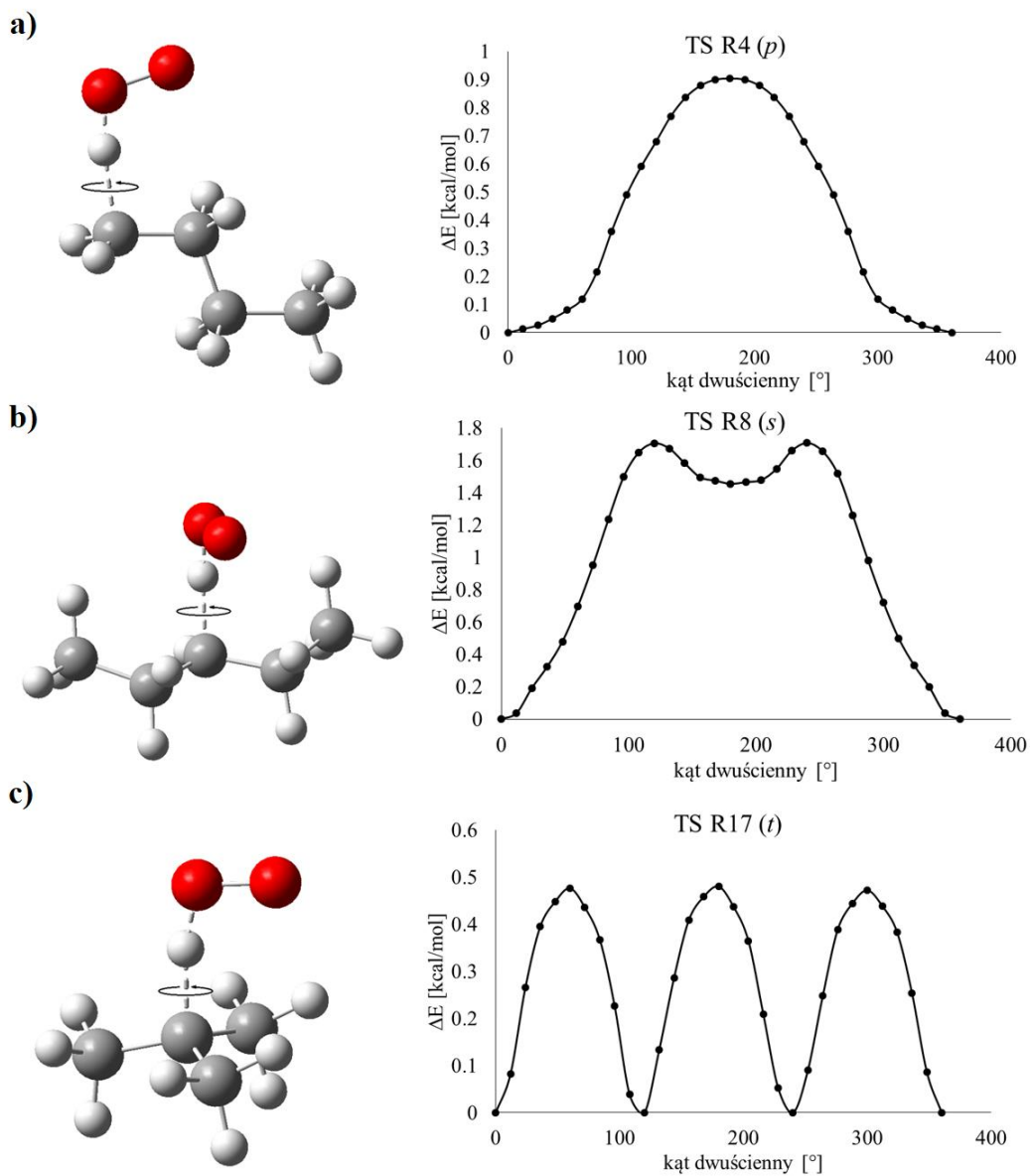
gdzie następuje obrót grupy metylowej przy pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowych atomach węgla.



**Rysunek 3.37.** Skan energii potencjalnej kąta dwuściennego odpowiadającego za obrót grupy metylowej wewnątrz cząsteczek alkanów. Wybrano trzy reprezentatywne rotacje zachodzące na: a) pierwszo-, b) drugo- i c) trzeciorzędowych atomach węgla.

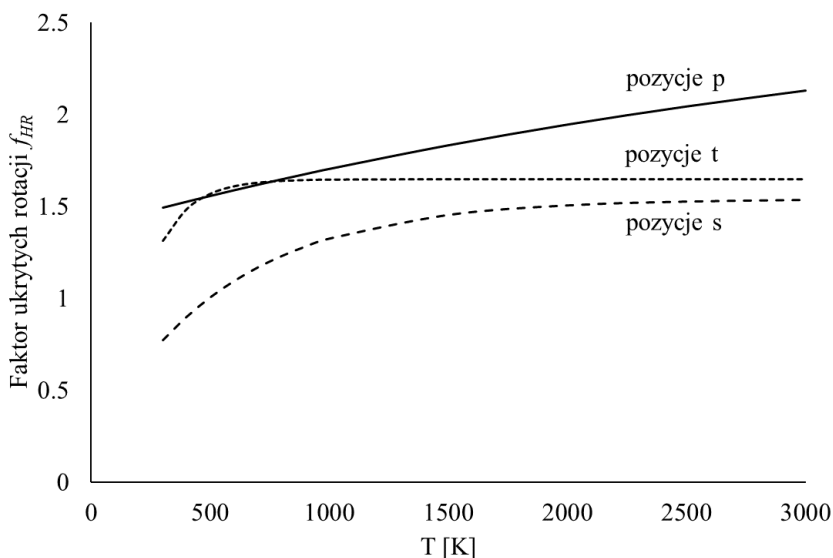
Z grafik 3.37a-c wynika, że centrum reakcji, na którym zachodzi rotacja grupy  $\text{CH}_3$  nie ma znaczącego wpływu na postać wykresu energii potencjalnej. Kształt poszczególnych krzywych jest taki sam, a wartości maksimum wynoszące w przybliżeniu 2.75, 2.91 i 3.07 kcal/mol dla etanu, butanu i 2-metylobutanu (rys. 3.37a-c), są także do siebie podobne. Ana-

logiczne wyniki otrzymano dla obrotu grup metylowych w TS-ach, gdzie bariery rotacji są zbliżone do 3 kcal/mol i nie ma rozróżnienia ze względu na pozycje *p*, *s* i *t*. W związku z tym wyznaczony został tylko jeden uśredniony faktor ukrytych rotacji  $f_{HR, CH_3}$  dla całej klasy reakcji.



**Rysunek 3.38.** Wyniki skanu energii potencjalnej kąta dwuściennego odpowiadającego za obrót grupy HO<sub>2</sub> wewnątrz struktury TS [alkan + O<sub>2</sub>]<sup>‡</sup>. Pokazano trzy reprezentatywne rotacje zachodzące w pozycjach: a) *p* – TS reakcji butan + O<sub>2</sub> → but-1-yl + HO<sub>2</sub>, b) *s* – TS reakcji pentan + O<sub>2</sub> → pent-3-yl + HO<sub>2</sub> oraz c) *t* – TS reakcji 2-metylopropan + O<sub>2</sub> → 2-metyloprop-2-yl + HO<sub>2</sub>.

W przeciwieństwie do grupy metylowej, energia potencjalna związana z obrotem grupy HO<sub>2</sub> w kompleksie TS zależy od rzędowości centrum reakcji. Na rysunku 3.38 pokazano krzywe odpowiadające pozycjom *p*, *s* i *t*, gdzie zauważalne jest znaczne zróżnicowanie wysokości barier rotacji (*p* – 0.92, *s* – 1.76, *t* – 0.49 kcal/mol) oraz odmienny kształt tych krzywych. W rezultacie wyodrębniono trzy indywidualne składowe  $f_{HR}$ :  $f_{HR, HO_2(p)}$ ,  $f_{HR, HO_2(s)}$  oraz  $f_{HR, HO_2(t)}$ . Jako że  $f_{HR}$  dla obrotu grupy CH<sub>3</sub> jest taki sam dla całej klasy, wyprowadzono jeden całkowity faktor ukrytych rotacji dla każdej z podklas *p*, *s* i *t*, będący iloczynem  $f_{HR, CH_3}$  oraz odpowiadających uśrednionych faktorów  $f_{HR, HO_2}$ . Otrzymane w ten sposób współczynniki korelacji  $f_{HR(p)}$ ,  $f_{HR(s)}$  i  $f_{HR(t)}$  przedstawiono na rysunku 3.39 jako funkcje temperatury.



**Rysunek 3.39.** Faktory ukrytych rotacji  $f_{HR}$  odpowiadające obrotom grupy CH<sub>3</sub> oraz HO<sub>2</sub> dla pozycji *p*, *s* oraz *t* jako funkcja temperatury.

Odpowiednie korelacje RC-TST mają następującą postać:

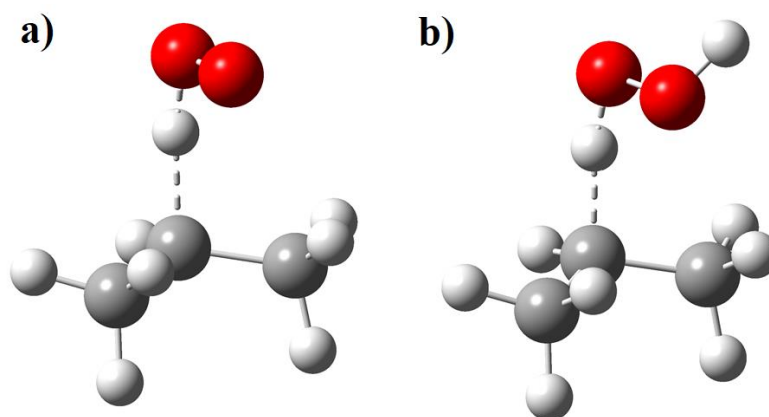
$$f_{HR(p)}(T) = 2.74 - 1.35 \times \exp\left(-\frac{T}{3765}\right) \quad (3.46)$$

$$f_{HR(s)}(T) = 1.54 - 1.32 \times \exp\left(-\frac{T}{551}\right) \quad (3.47)$$

$$f_{HR(t)}(T) = 1.65 - 2.95 \times \exp\left(-\frac{T}{138}\right) \quad (3.48)$$

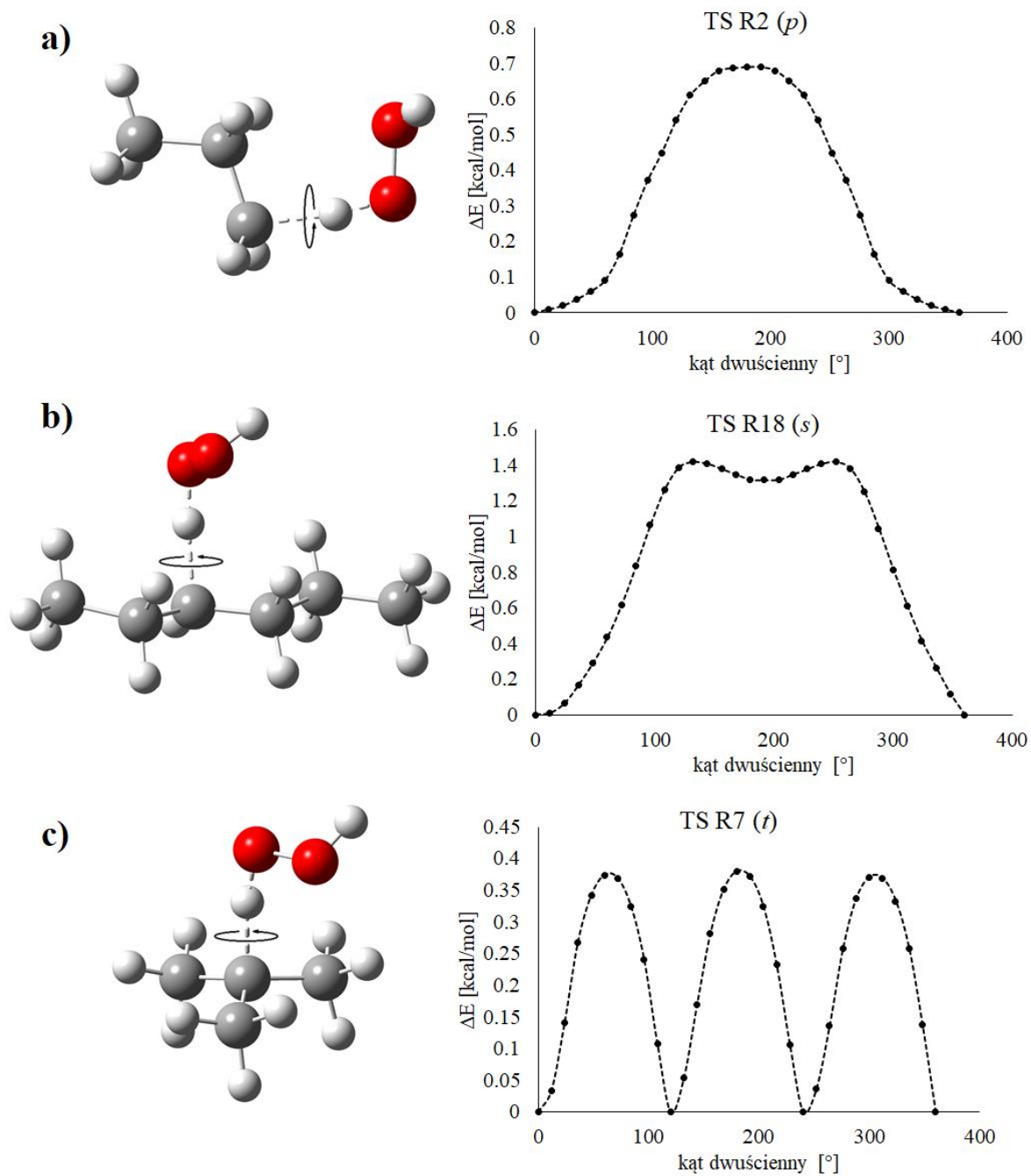
### 3.10.3. Faktor ukrytych rotacji $f_{HR}$ dla klasy reakcji $C_nH_{2n+2} + HO_2 \cdot \rightarrow C_nH_{2n+1} \cdot + H_2O_2$

Analogicznie do poprzedniej, dla klasy  $C_nH_{2n+2} + HO_2 \cdot \rightarrow C_nH_{2n+1} \cdot + H_2O_2$  można wyróżnić trzy typy rotacji, które należy potraktować jako HR. Pierwszym z nich jest obrót grupy  $CH_3$  w reagentach, natomiast dwa kolejne to rotacje grup  $H_2O_2$  oraz  $CH_3$  w strukturze stanu przejściowego. Rotacje większych grup alkilowych jak np. etylowych lub propylo- wych, nie powodują zmian w funkcji podziału gdyż ich wpływ znosi się nawzajem, co zostało również potwierdzone w omawianej powyżej klasie reakcji  $C_nH_{2n+2} + O_2 \rightarrow C_nH_{2n+1} \cdot + HO_2 \cdot$  oraz w innych pracach RC-TST<sup>36,44,45,51-53</sup>. Obliczenia potencjału rotacyjnego przeprowadzono na tym samym poziomie teorii, co dla klasy poprzednio omówionej, dlatego wyniki są niemal identyczne. Różnicę obserwuje się w strukturze stanu przejściowego, gdzie pojawia się dodatkowy atom H związany z tlenem (rys. 3.40). Okazało się jednak, że nie wpływa on znacząco na bariery rotacji grupy  $CH_3$  w stanie przejściowym. Jedyną różnicą warta uwagi wystąpiła dla barier rotacji grupy  $H_2O_2$  w strukturze TS, które były nieco niższe niż dla grupy  $HO_2$ . Wyniki skanu energii potencjalnej kąta dwuściennego odpowiadającego obroto- wi grupy  $H_2O_2$  w TS pokazano na rysunku 3.41. Jak widać, kształt tych krzywych jest bardzo podobny do tych z rysunku 3.38 dla obrotu grupy  $HO_2$ , czego można było oczekiwać ze względu na podobne otoczenie chemiczne.



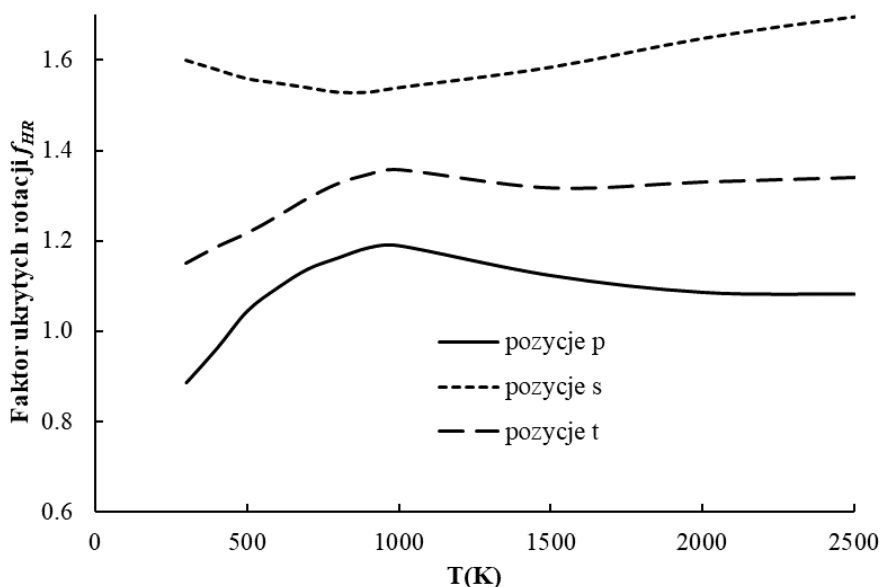
**Rysunek 3.40.** Stan przejściowy obliczony na poziomie teorii M06-2X/aug-cc-pVTZ dla analogicznej reakcji z udziałem propanu należącej do klasy a)  $C_nH_{2n+2} + O_2 \rightarrow C_nH_{2n+1} \cdot + HO_2 \cdot$  oraz b)  $C_nH_{2n+2} + HO_2 \cdot \rightarrow C_nH_{2n+1} \cdot + H_2O_2$ .





**Rysunek 3.41.** Skany energii potencjalnej kąta dwuściennego odpowiadające za obrót grupy  $\text{H}_2\text{O}_2$  stanów przejściowych reakcji a)  $\text{propan} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{prop-1-yl} + \text{H}_2\text{O}_2$  (pozycja *p*), b)  $\text{heksan} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{heks-3-yl} + \text{H}_2\text{O}_2$  (pozycja *s*) oraz c)  $\text{2-metylopropan} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{2-metyloprop-2-yl} + \text{H}_2\text{O}_2$  (pozycja *t*). Obliczenia na poziomie teorii M06-2X/aug-cc-pVTZ.

Pomimo podobieństwa w kształcie krzywych potencjalnych oraz barier rotacji grupy  $\text{CH}_3$ , wpływ uwzględnienia drgań anharmonicznych na funkcję podziału dla badanej klasy reakcji jest zupełnie inny niż w przypadku klasy  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1} + \text{HO}_2$ . Zaprezentowany tutaj faktor  $f_{HR}$  uwzględnia poprawkę na ruch obrotowy grup  $\text{CH}_3$  oraz  $\text{H}_2\text{O}_2$  jako ukrytych rotacji, i pokazuje jak zmienia się stała szybkości wybranej reakcji z zestawu reprezentatywnego w odniesieniu do reakcji referencyjnej. Został on wyprowadzony w analogiczny sposób jak dla klasy reakcji  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1} + \text{HO}_2$  jako jeden faktor  $f_{HR}$  będący iloczynem  $f_{HR, CH_3}$  oraz poszczególnych faktorów  $f_{HR, H_2O_2}$  dla pozycji  $p$ ,  $s$  oraz  $t$ . Uśrednione wartości faktora  $f_{HR}$  przedstawione są na rysunku 3.42.



**Rysunek 3.42.** Wykres faktorów ukrytych rotacji  $f_{HR}$  jako funkcja temperatury dla klasy reakcji  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1} + \text{H}_2\text{O}_2$ .

Otrzymane wartości  $f_{HR}$  wykazują zależność od rzędowości centrum reakcji. I tak, efekt ten jest największy przy reakcjach zachodzących na drugorzędowych atomach węgla ( $f_{HR,s}$ ), który to współczynnik najbardziej odbiega od jedności. Wszystkie krzywe wykazują ekstremum dla podobnej wartości  $T \approx 1000\text{K}$  (maksimum dla pozycji  $p$  i  $t$  oraz minimum dla  $s$ ). Wynikowe korelacje dla poszczególnych centrów aktywnych mają postać:

$$f_{HR,p}(T) = -2 \times 10^{-7} \times T^2 + 5 \times 10^{-4} \times T + 0.818 \quad (p), \quad (3.49)$$

$$f_{HR,s}(T) = 4 \times 10^{-8} \times T^2 - 7 \times 10^{-5} \times T + 1.584 \quad (s), \quad (3.50)$$

$$f_{HR,t}(T) = -6 \times 10^{-8} \times T^2 + 3 \times 10^{-4} \times T + 1.123 \quad (t). \quad (3.51)$$

### 3.11. Obliczanie stałych szybkości reakcji w ramach danej klasy

W poprzednich podrozdziałach wyprowadzono wszystkie niezbędne równania regresji poszczególnych czynników RC-TST, potrzebnych do policzenia stałej szybkości dla dowolnego procesu wewnątrz danej klasy. W celu znalezienia tej stałej należy wykonać następujące kroki:

1. obliczyć czynnik energii potencjalnej  $f_V$  (równ. 2.36) podstawiając za  $\Delta V_{ref}^\ddagger$  wartość bariery reakcji referencyjnej. Wartość bariery rozpatrywanej reakcji  $\Delta V_a^\ddagger$  może zostać przybliżona korzystając z zależności LER, gdzie należy przeprowadzić kalkulację energii reakcji  $\Delta E$  na odpowiednim poziomie teorii lub alternatywnie zastosować gotowe bariery BHG;
2. wyznaczyć wartość czynnika liczby symetrii na podstawie równania (2.33), lub skorzystać z gotowych wartości podanych w tabelach w podrozdziale dotyczącym czynnika liczby symetrii;
3. z podanych formuł wyznaczyć czynniki tunelowania, funkcji podziału oraz ukrytych rotacji;
4. podstawiając stałą szybkości reakcji referencyjnej  $k_{ref}^{CVT/SCT/HR}(T)$  oraz pięciu powyższych parametrów do wyrażenia na stałą szybkości w metodologii RC-TST (równ. 2.32) otrzymuje się docelową stałą szybkości reakcji wewnątrz klasy.

Wszystkie niezbędne parametry RC-TST wymagane do obliczenia stałych szybkości reakcji należących do klas rozważanych w niniejszej pracy zestawiono w tabelach w dodatku A. Jeżeli użyje się uśrednionych barier oraz odpowiednich uśrednionych czynników (RC-TST/BHG) to, jak już wcześniej wspomniano, nie są wymagane żadne dodatkowe obliczenia. Dlatego też, dla ułatwienia wyprowadzono gotowe równania na stałe szybkości reakcji przeniesienia atomu wodoru zachodzących na poszczególnych pozycjach.

### 3.12.1. Stałe szybkości RC-TST/BHG dla klasy reakcji $\text{WWA} + \text{OH} \rightarrow \text{WWA} + \text{H}_2\text{O}$

Wszystkie niezbędne parametry RC-TST dla rozważanej klasy są zestawione w tabeli 1A w dodatku A. Dla wyróżnionych uprzednio pozycji  $\alpha$ ,  $\beta$ , C5 oraz „inne” wyrażenia na stałe szybkości  $k^{RC-TST/BHG}$  w jednostkach [ $\text{cm}^3 \text{s}^{-1} \text{cząsteczka}^{-1}$ ] mają postać:

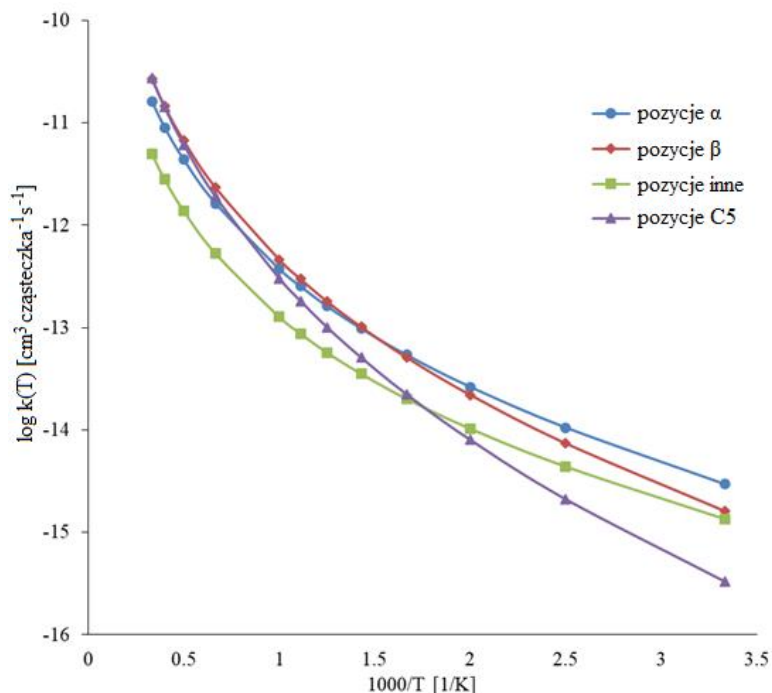
$$k_{\alpha}^{RC-TST/BHG}(T) = 2.1 \times 10^{-22} \times T^{3.4} \times \exp\left(\frac{-411.2}{T}\right), \quad (3.52)$$

$$k_{\beta}^{RC-TST/BHG}(T) = 1.1 \times 10^{-22} \times T^{3.46} \times \exp\left(\frac{-415.9}{T}\right), \quad (3.53)$$

$$k_{C5}^{RC-TST/BHG}(T) = 1.7 \times 10^{-22} \times T^{3.45} \times \exp\left(\frac{-795.4}{T}\right), \quad (3.54)$$

$$k_{\text{inne}}^{RC-TST/BHG}(T) = 2.7 \times 10^{-22} \times T^{3.35} \times \exp\left(\frac{-420.9}{T}\right). \quad (3.55)$$

Wykresy Arrheniusa dla podanych wyżej stałych nakreślono na rysunku 3.43. Analiza tych uśrednionych wartości pozwala na wysunięcie ogólnych wniosków na temat reaktywności poszczególnych pozycji. W niskich temperaturach ( $T < 600\text{K}$ ) największą reaktywność wykazują pozycje  $\alpha$ , następnie  $\beta$  będące bliskie pozycjom „inne”, najmniej zaś reaktywne okazują się centra w obrębie pierścieni pięciocłonowych. Sytuacja zmienia się diametralnie w wyższych temperaturach, gdzie wyniki wskazują na dominację procesów przeniesienia atomu wodoru z pozycji C5 oraz  $\beta$ , zaś te odpowiadające podklasom  $\alpha$  i „inne” przebiegają wyraźnie wolniej. Przyczyną są różnice w zależnościach temperaturowych poszczególnych czynników składających się na stałą  $k^{RC-TST/BHG}$ , a w szczególności czynnika energii potencjalnej oraz tunelowania, gdyż czynnik funkcji podziału zmienia się w niewielkim stopniu z temperaturą, a współczynnik  $f_{HR}$  jest wspólny dla wszystkich podklas.



**Rysunek 3.43.** Wykres Arrheniusa dla stałych szybkości reakcji otrzymanych w przybliżeniu RC-TST/BHG dla czterech pozycji  $\alpha$ ,  $\beta$ , C5 oraz inne, wyróżnionych wewnątrz klasy reakcji  $\text{WWA} + \text{OH} \rightarrow \text{WWA} + \text{H}_2\text{O}$ .

Stałe szybkości (równ. 3.52-3.55) obliczone za pomocą przybliżenia RC-TST/BHG są mniej dokładne niż w przypadku RC-TST/LER, gdyż stosuje się tę samą, uśrednioną barierę dla każdego reprezentanta danej podklasy. Niemniej jednak, ułatwienie w postaci gotowych do użycia wyrażeń w przypadku mechanizmów zawierających ogromną liczbę reakcji elementarnych, może być lepszą alternatywą niż przeprowadzanie obliczeń wartości  $\Delta E$  dla każdego procesu, wymaganych w przybliżeniu LER.

### 3.12.2. Stałe szybkości RC-TST/BHG dla klasy reakcji $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1} + \text{HO}_2$

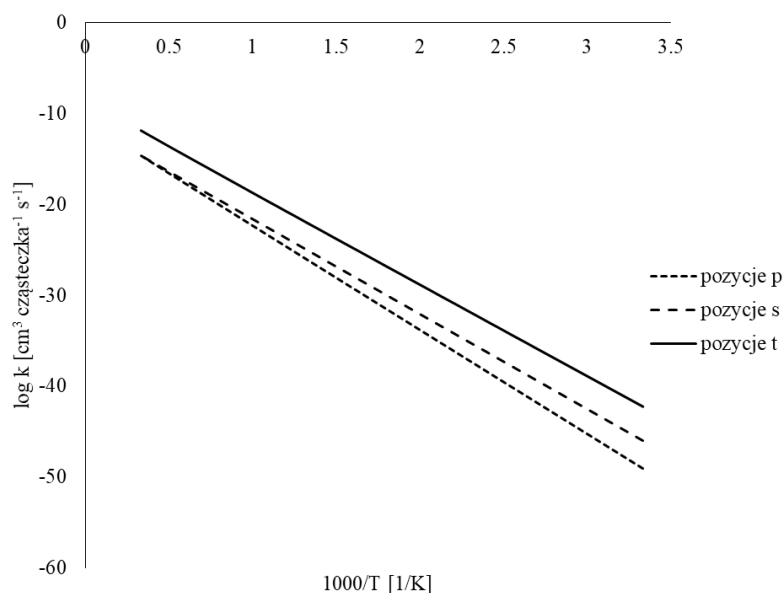
Parametry RC-TST wymagane do obliczenia stałych szybkości reakcji należących do klasy  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1} + \text{HO}_2$  zestawiono w tabeli 2A w dodatku A. Stosując uśrednione bariery BHG, gotowe równania na stałe szybkości RC-TST/BHG (w jednostkach  $\text{cm}^3 \text{s}^{-1} \text{cząsteczka}^{-1}$ ) po dopasowaniu do zmodyfikowanego równania Arrheniusa, dla pozycji  $p$ ,  $s$  i  $t$  mają następującą postać:

$$k_p^{RC-TST/BHG}(T) = 2.57 \times 10^{-12} \times T^{0.92} \times \exp\left(\frac{-26215}{T}\right) \quad (3.56)$$

$$k_s^{RC-TST/BHG}(T) = 5.14 \times 10^{-12} \times T^{0.017} \times \exp\left(\frac{-24005}{T}\right) \quad (3.57)$$

$$k_t^{RC-TST/BHG}(T) = 1.21 \times 10^{-10} \times T^{-0.387} \times \exp\left(\frac{-22985}{T}\right) \quad (3.58)$$

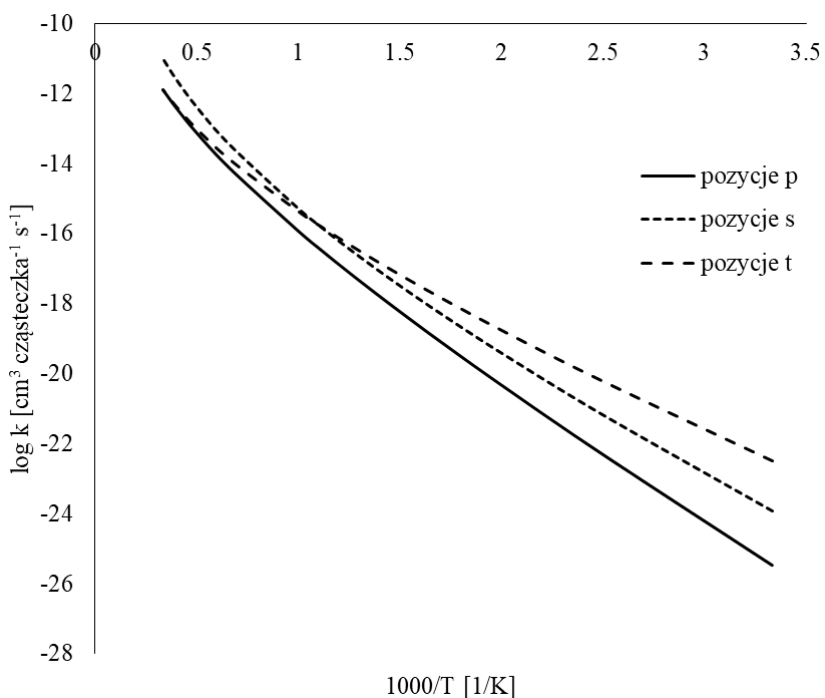
Na rysunku 3.44 przedstawiono wykresy Arrheniusa odpowiadające powyższym równaniom. Przebieg tych krzywych dostarcza orientacyjnych informacji na temat szybkości reakcji w zależności od rzędowości atomu węgla, na którym następuje przeniesienie atomu wodoru. W niskich temperaturach obserwuje się sporą różnicę rzędu  $10^3$  pomiędzy poszczególnymi pozycjami. Najbardziej reaktywne są centra typu  $t$ , które przeważają nad pozostałymi w całym zakresie temperatur. Pozycje  $p$  i  $s$  zbiegają do jednej wartości dla  $T > 1500\text{K}$ , natomiast w niskich temperaturach reakcje zachodzące w pozycji  $s$  znacząco dominują nad tymi w pozycji  $p$ . Jest to konsekwencją znaczących różnic między wartościami uśrednionych barier  $\Delta V^\ddagger$ , odpowiadających poszczególnym centrom reakcji. Z tego powodu faktor energii potencjalnej przyjmuje diametralnie różne wartości dla niskich  $T$ .



**Rysunek 3.44.** Wykres Arrheniusa stałych szybkości RC-TST/BHG dla reakcji zachodzących w pozycji  $p$ ,  $s$ , oraz  $t$ , wyróżnionych wewnątrz klasy  $C_nH_{2n+2} + O_2 \rightarrow C_nH_{2n+1} + HO_2$ .

### 3.12.3. Stałe szybkości RC-TST/BHG dla klasy reakcji $C_nH_{2n+2} + HO_2 \cdot \rightarrow C_nH_{2n+1} \cdot + H_2O_2$

Parametry RC-TST wymagane do obliczenia poniższych stałych szybkości reakcji znajdują się w tabeli 3A w dodatku A.



**Rysunek 3.45.** Wykres Arrheniusa dla stałych szybkości  $k^{RC-TST/BHG}$  reakcji należących do klasy  $C_nH_{2n+2} + HO_2 \cdot \rightarrow C_nH_{2n+1} \cdot + H_2O_2$ .

Jeżeli wykorzystana się uśrednione bariery BHG, to gotowe równania na stałe szybkości po dopasowaniu do zmodyfikowanego równania Arrheniusa mają następującą postać:

$$k_p^{RC-TST/BHG}(T) = 1.85 \times 10^{-25} \times T^{4.00} \times \exp\left(\frac{-7353.8}{T}\right) \quad (3.59)$$

dla pozycji  $p$ ;

$$k_s^{RC-TST/BHG}(T) = 4.14 \times 10^{-30} \times T^{5.52} \times \exp\left(\frac{-5669.1}{T}\right) \quad (3.60)$$

dla pozycji  $s$ ; oraz

$$k_t^{RC-TST/BHG}(T) = 3.38 \times 10^{-27} \times T^{4.39} \times \exp\left(\frac{-4759.7}{T}\right) \quad (3.61)$$

dla pozycji  $t$ . Podane stałe są w jednostkach  $\text{cm}^3 \text{s}^{-1} \text{cząsteczka}^{-1}$  a odpowiadające im krzywe są zaprezentowane na wykresie 3.45. Zgodnie z wartościami  $k^{RC-TST/BHG}$  otrzymanymi dla klasy reakcji  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1} + \text{HO}_2$  na podstawie uśrednionych barier, w niskich temperaturach największą reaktywność wykazują centra reakcji na trzeciorzędowych atomach węgla. Jednakże w przypadku rozważanej tutaj klasy reaktywność ta ulega zmianie w  $T > 1000\text{K}$ , gdzie zaczynają dominować reakcje na drugorzędowych atomach C. Najwolniejszego przebiegu reakcji należy spodziewać się na pierwszorzędowych atomach węgla w całym zakresie temperatur, co jest również analogiczne do klasy reakcji z uwzględnieniem tlenu cząsteczkowego.



---



---

## Rozdział 4. Analiza Błędów

W tym rozdziale przeprowadzona zostanie analiza błędów wynikających z zastosowania metodologii RC-TST. Zaczyna się ona od porównania otrzymanych stałych szybkości do dostępnych danych literaturowych. Kolejnym sposobem walidacji dokładności metodologii RC-TST jest zbadanie błędu systematycznego, wynikającego z użycia poszczególnych czynników w porównaniu do wartości otrzymanych bezpośrednio z kompletnych (tj. obejmujących znalezienie stanów przejściowych) obliczeń DFT. Analiza ta ma na celu pokazanie, który z czynników RC-TST w największym stopniu przyczynia się do błędów w aproksymacji stałych szybkości. Ostatnia analiza dokładności parametrów RC-TST polega na porównaniu przybliżonych stałych szybkości do tych otrzymanych z obliczeń DFT. Aby tego dokonać oblicza się błąd względny  $\delta$  dla wszystkich reakcji z zestawu reprezentatywnego, zarówno przy użyciu podejścia LER ( $\delta_{LER}$ ), jak i BHG ( $\delta_{BHG}$ ). W przypadku podejścia LER błąd ten jest zdefiniowany jako:

$$\delta_{LER} = \frac{|k^{RC-TST} - k^{RC-TST/LER}|}{k^{RC-TST}}, \quad (4.1)$$

natomiast w przypadku przybliżenia BHG jako:

$$\delta_{BHG} = \frac{|k^{RC-TST} - k^{RC-TST/BHG}|}{k^{RC-TST}}, \quad (4.2)$$

gdzie  $k^{RC-TST}$  jest dokładną stałą z bezpośrednich obliczeń dla danej reakcji, a parametry  $k^{RC-TST/LER}$  i  $k^{RC-TST/BHG}$  są stałymi wyliczonymi za pomocą równań regresji LER oraz BHG.

### 4.1.1. Porównanie do wartości literaturowych dla klasy reakcji WWA + OH<sup>•</sup> → WWA<sup>•</sup> + H<sub>2</sub>O

Eksperymentalne stałe szybkości reakcji dla związków WWA są ograniczone i prowadzą się do wartości dla najmniejszych cząsteczek z tej grupy tj. naftalenu<sup>103</sup>, antracenu<sup>170</sup> i fenantrenu<sup>171</sup>. Wyniki podawane przez eksperymentatorów są sumą stałych dwóch, wzajemnie konkurencyjnych, kanałów reakcji: addycji rodnika do pierścienia aromatycznego

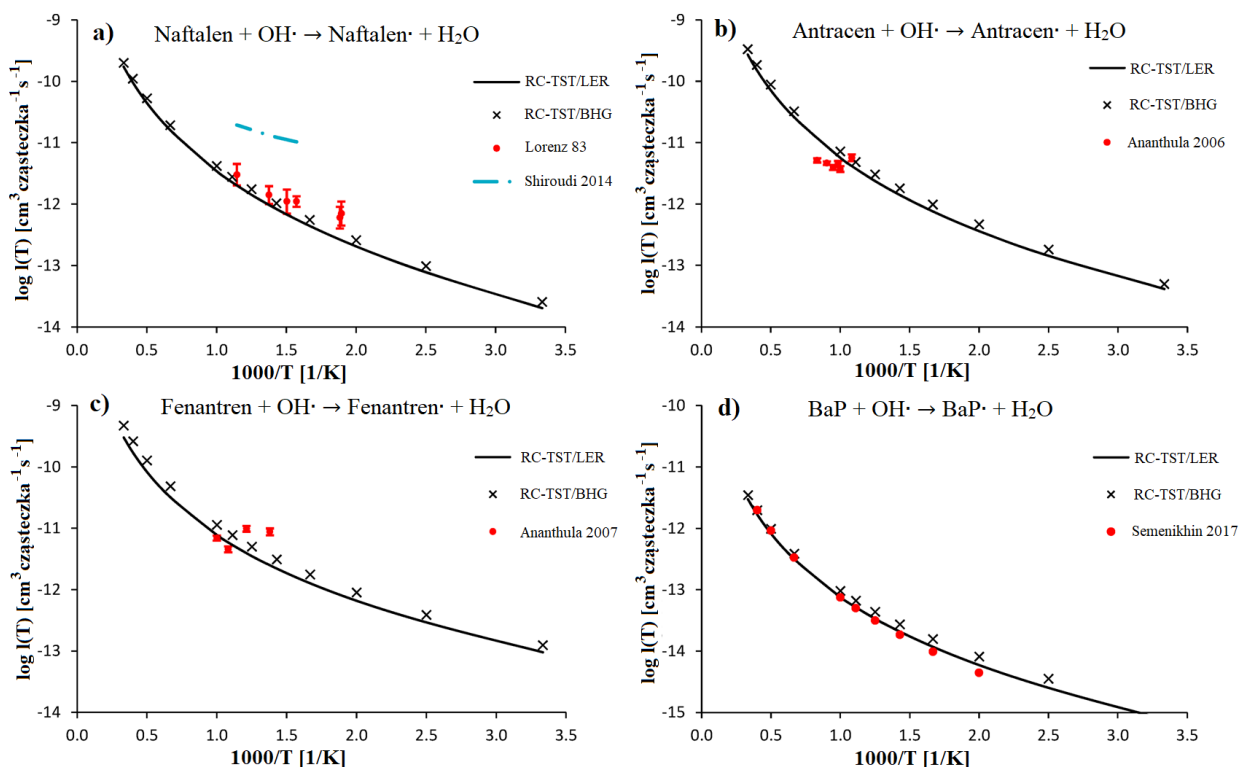
oraz przeniesienia atomu wodoru. Addycja OH<sup>•</sup> nie jest istotna w wysokich temperaturach<sup>101</sup> i dla T>700K można uznać, że głównym kanałem jest reakcja przeniesienia atomu wodoru. W związku z powyższym, w niniejszej analizie rozważane są tylko eksperymentalne stałe szybkości z tego zakresu temperatur.

Jako że otrzymane w tej pracy stałe szybkości  $k^{RC-TST}$  są wyznaczone dla reakcji zachodzących w ściśle określonych pozycjach, aby móc przyrównać je do eksperymentu należy obliczyć całkowitą stałą szybkości  $k$ , która jest sumą  $k^{RC-TST}$  wszystkich centrów reakcji wewnątrz danego związku. Jako przykład w równaniu (4.3) zaprezentowano obliczenia całkowitej stałej szybkości  $k_{antr}$  dla antracenu:

$$k_{antr}(T) = 4 \times k_{\alpha}^{RC-TST} + 4 \times k_{\beta}^{RC-TST} + 2 \times k_{inne}^{RC-TST}, \quad (4.3)$$

która jest sumą  $k^{RC-TST}$  czterech pozycji  $\alpha$ , czterech pozycji  $\beta$  oraz dwóch pozycji *zigzag*, w których może zachodzić proces przeniesienia atomu wodoru.

W pracy Semenikhin et al.<sup>94</sup> zaprezentowano wyniki dla reakcji przeniesienia atomu wodoru z cząsteczek chryzenu oraz benzo[a]pirenu przez rodnik hydroksylowy, otrzymane klasyczną wersją TST w oparciu o obliczenia struktur elektronowych na poziomie teorii G3(MP2, CC). Autorzy tej pracy wyodrębnili jednak tylko dwa typy centrów reakcji, mianowicie *zigzag* i *armchair*. Pozycję *armchair* zdefiniowano w taki sam sposób jak w tej pracy (rys. 3.21d), natomiast pozycja *zigzag* stanowiła zbiór wszystkich innych pozycji, potraktowanych tutaj indywidualnie tj.  $\alpha$ ,  $\beta$ , oraz  $\Delta$ . Z tego względu miarodajne jest porównanie parametrów otrzymanych w tej pracy dla podklasy „inne”, do pozycji *armchair* z pracy Semenikhin et al. Dostępne są również wyniki obliczeń teoretycznych dla reakcji z naftaleniem<sup>147,151</sup>. Przegląd danych literaturowych oraz dostępnych parametrów kinetycznych w bazie National Institute of Standards and Technology<sup>172</sup> (NIST) nie dostarczył żadnych wyników mogących posłużyć do porównania stałej szybkości reakcji przeniesienia atomu wodoru przez rodnik hydroksylowy w pozycji C5.



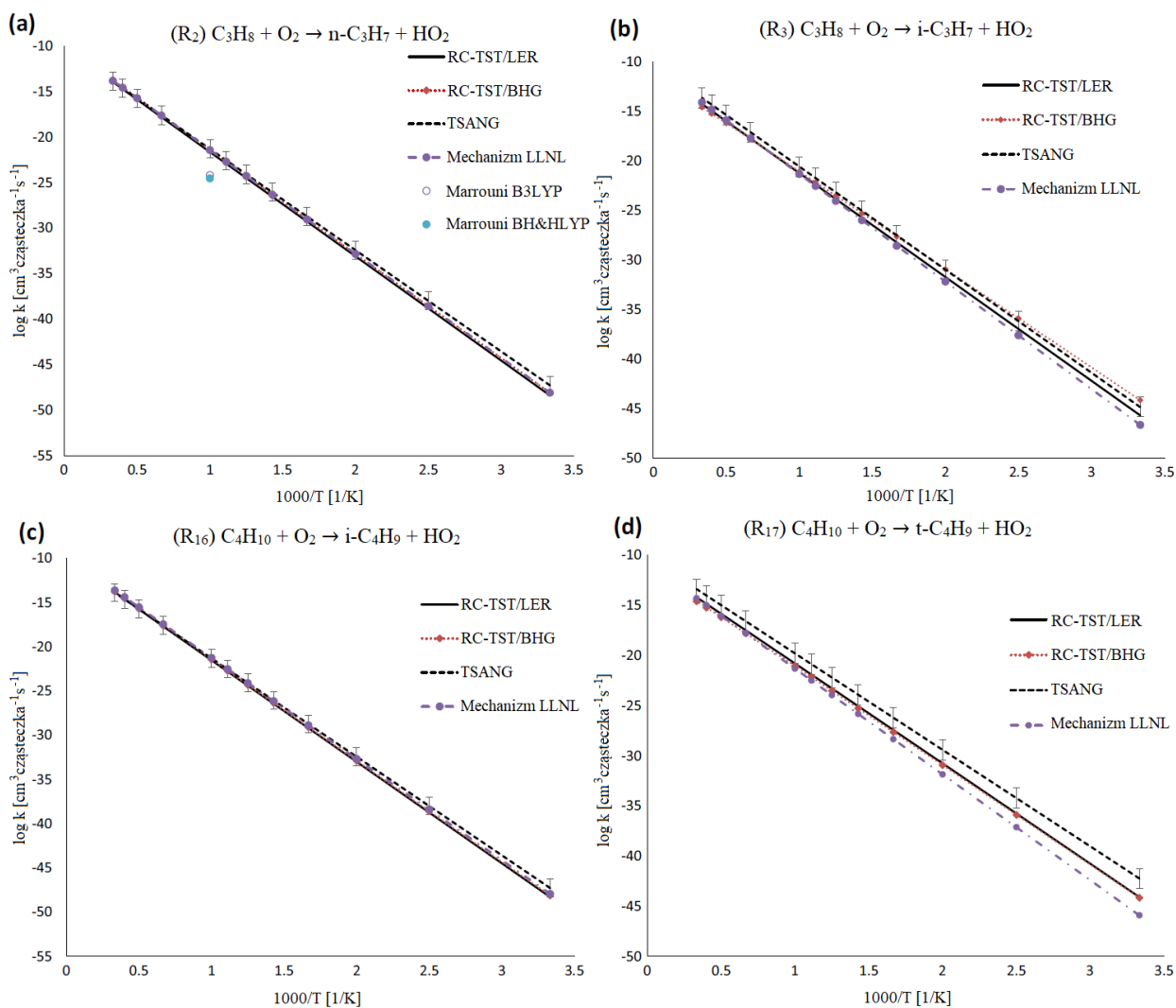
**Rysunek 4.1.** Wykresy Arrheniusa przedstawiające porównanie wartości otrzymanych za pomocą przybliżeń RC-TST/LER i RC-TST/BHG oraz wartości literaturowych. Na wykresach a-c nakreślono całkowite eksperymentalne stałe szybkości reakcji WWA + OH· → WWA· + H<sub>2</sub>O dla cząsteczek a) naftalenu<sup>103,151</sup>, b) antracenu<sup>170</sup> i c) fenantrenu<sup>171</sup>. Wykres d) przedstawia porównanie pojedynczej pozycji *armchair* z pracy Semenikhin et al.<sup>94</sup>

Zestawienie opublikowanych danych oraz tych otrzymanych w niniejszym badaniu znajduje się na rysunku 4.1. Pokazano również słupki błędów deklarowane w pracach eksperymentalnych. Z wykresów tych wynika, że parametry kinetyczne otrzymane w niniejszej pracy są w zadowalającej zgodności z wartościami literaturowymi, co ma miejsce dla obu zastosowanych tu przybliżeń (LER oraz BHG). Bardziej zauważalne są, dla niższych temperatur, różnice w stosunku do wyników eksperymentów Ananthula et al.<sup>170,171</sup> oraz Lorenz et al.<sup>103</sup> (rys. 4.1a-c), co można tłumaczyć kombinacją reakcji powstawania i dysocjacji adduktu zachodzącą w pośrednim zakresie temperatury<sup>101</sup>. Wyniki otrzymane w pracy teoretycznej Semenikhin et al. dla pozycji *armchair* są natomiast w bardzo dobrej zgodności z wynikami RC-TST dla pozycji „inne” z niniejszej pracy (rys. 4.1d), w szczególności kiedy użyje się podejścia LER. Największe odchylenia obserwuje się w przypadku stałych szybkości z pracy

Shiroudi et al.<sup>151</sup> dla naftalenu, aczkolwiek są one znacznie zawyżone także w porównaniu do wartości eksperymentalnych opublikowanych przez Lorenz et al.<sup>103</sup> (rys. 4.1a).

#### 4.1.2. Porównanie do wartości literaturowych dla klasy reakcji $C_nH_{2n+2} + O_2 \rightarrow C_nH_{2n+1} + HO_2$

Liczba literaturowych stałych szybkości dla rozważanej klasy reakcji jest bardzo umiarkowana, co więcej żadne z nich nie pochodzą z pomiarów bezpośrednich. Dostępne są oszacowania z artykułów przeglądowych autorstwa Tsang et al.<sup>163,173,174</sup> lub otrzymanych przez dopasowanie do złożonego mechanizmu reakcji opracowanego przez LLNL<sup>59</sup>. Niepewności tych oszacowań są bardzo znaczące, współczynnik niepewności  $f$  (*ang. uncertainty factor*) może wynosić nawet 10. Wartość danej stałej szybkości  $k$ , może leżeć pomiędzy  $k/f$  i  $k*f$ . Zestawienie danych literaturowych oraz tych obliczonych w oparciu o metodologię RC-TST znajduje się na rysunku 4.2, gdzie pokazano wykresy Arrheniusa dla reakcji przeniesienia atomu wodoru z pierwszorzędowego (reakcja R<sub>2</sub>), drugorzędowego (reakcja R<sub>3</sub> i R<sub>16</sub>) oraz trzeciorzędowego (reakcja R<sub>17</sub>) atomu węgla. Naniesiono również słupki błędów związane z deklarowanymi niepewnościami<sup>163,173,174</sup>. Jak widać na rysunku, otrzymane w tej pracy stałe szybkości wykazują dobrą zgodność z tymi raportowanymi przez innych autorów, w szczególności w wysokich temperaturach. Wartości dostępne w mechanizmie spalania paliw węglowodorowych LLNL niemalże pokrywają się z parametrami RC-TST w przypadku procesów R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> i R<sub>16</sub>. Dane opublikowane przez Tsang et al. w zakresie niskich temperatur są zwykle nieco wyższe niż te z niniejszej pracy. Istotne różnice pomiędzy stałymi szybkości deklarowanymi przez Tsang et al. a LLNL obserwuje się dla reakcji R<sub>17</sub> w pozycji  $t$  (rys. 4.2d), aczkolwiek proponowane tutaj stałe szybkości RC-TST znajdują się pomiędzy tymi krzywymi, co może stanowić dobry kompromis. Dla  $T > 600K$  wszystkie zestawione wartości RC-TST mieszczą się w granicach błędów z prac Tsang et al. Największe odchylenie można zauważyć przy porównaniu danych z pracy Marrouni et al.<sup>119</sup> aczkolwiek przedstawione tam wyniki nie zgadzają się również z pozostałymi danymi literaturowymi (rys. 4.2a).

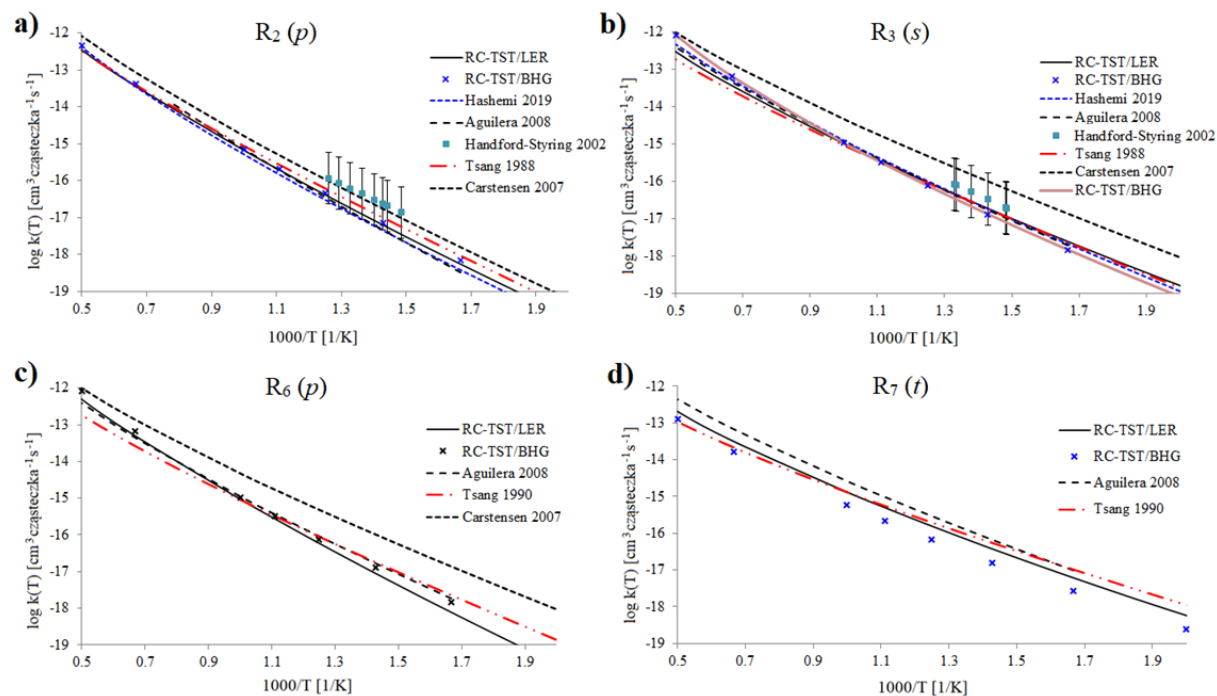


**Rysunek 4.2.** Wykresy Arrheniusa przedstawiające porównanie stałych szybkości RC-TST/LER, RC-TST/BHG oraz wartości literaturowych. Uwzględniono reakcje przeniesienia atomu wodoru przez tlen cząsteczkowy dla: a) propanu (pozycja *p*), b) propanu (pozycja *s*), c) butanu (pozycja *s*) i d) izobutanu (pozycja *t*). W przypadku LER użyto barier reakcji M06-2X/aug-cc-pVTZ. Dane literaturowe pochodzą z prac a) Marrouni et al.<sup>119</sup>, Tsang<sup>173</sup>, LLNL<sup>59</sup>, b) Tsang<sup>173</sup>, LLNL<sup>59</sup>, c) i d) Tsang<sup>174</sup>, LLNL<sup>59</sup>.

#### 4.1.3. Porównanie do wartości literaturowych dla klasy reakcji $C_nH_{2n+2} + HO_2 \cdot \rightarrow C_nH_{2n+1} \cdot + H_2O_2$

Jak już wspomniano we wstępie dotyczącym klasy reakcji  $C_nH_{2n+2} + HO_2 \cdot \rightarrow C_nH_{2n+1} \cdot + H_2O_2$ , dane eksperymentalne ograniczone są do najmniejszych alkanów<sup>122,130–132,173,174</sup>,

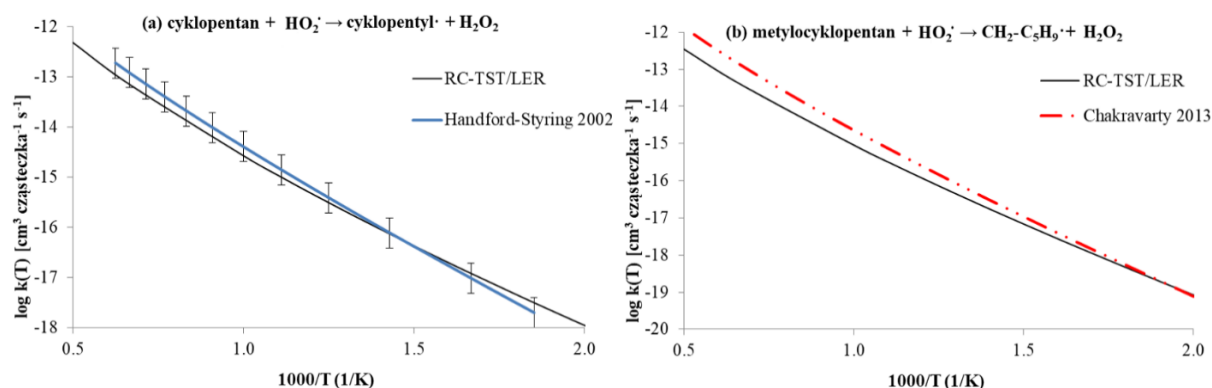
z czego żadne z nich nie dotyczą bezpośrednich pomiarów reakcji przeniesienia atomu wodoru. Dostępne są również dane z prac teoretycznych<sup>128,133,165</sup>. Pomimo tego, że reakcje z udziałem związków cyklicznych<sup>121,122,175</sup> nie należą *stricte* do badanej tutaj klasy związków, wykazują one pewien stopień podobieństwa i zostaną również wzięte pod uwagę. Wyniki porównania przedstawiono na rysunku 4.3. Odnoszą się one do reakcji zachodzących na pierwszorzędowych (4.3a, 4.3c), drugorzędowych (4.3b) i trzeciorzędowych (4.3d) atomach węgla.



**Rysunek 4.3.** Porównanie stałych szybkości RC-TST/LER i RC-TST/BHG do wartości literaturowych. Przedstawiono reakcje: a) propan +  $\text{HO}_2^\cdot \rightarrow$  prop-1-yl $^\cdot$  +  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $R_2$ ), b) propan +  $\text{HO}_2^\cdot \rightarrow$  prop-2-yl $^\cdot$  +  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $R_3$ ), c) 2-metylopropan +  $\text{HO}_2^\cdot \rightarrow$  2-metyloprop-1-yl $^\cdot$  +  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $R_6$ ) oraz d) 2-metylopropan +  $\text{HO}_2^\cdot \rightarrow$  2-metyloprop-2-yl $^\cdot$  +  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $R_7$ ).

Z danych przedstawionych na rysunku 4.3 wynika, że otrzymane w niniejszej pracy stałe  $k^{RC-TST/LER}$  i  $k^{RC-TST/BHG}$  są w najlepszej zgodności z wartościami opublikowanymi przez Aguilera et al.<sup>133</sup>, Hashemi et al.<sup>128</sup> oraz z wartościami rekomendowanymi w pracach przeglądowych Tsang et al.<sup>173,174</sup> Stałe szybkości otrzymane z obliczeń teoretycznych w pracy Carstensen et al.<sup>165</sup> są zawyżone w porównaniu do wyników RC-TST oraz pozostałych wartości literaturowych dla każdej z rozważanych reakcji. Dane raportowane przez Handford-

Styring et al.<sup>122</sup> dla reakcji  $R_2$  i  $R_3$  są również nieco większe od prezentowanych tutaj, aczkolwiek mieszczą się one w deklarowanej przez autorów granicy błędu. Dodatkowe porównanie przeprowadzono dla stałych szybkości z pomiarów eksperymentalnych Handford-Styring et al.<sup>122</sup> dla reakcji zachodzących w cząsteczce cyklopentanu oraz z obliczeń teoretycznych Chakravarty et al.<sup>175</sup> dla metylocyklopentanu (rys. 4.4). Oba te procesy nie należą do klasy reakcji  $C_nH_{2n+2} + HO_2 \cdot \rightarrow C_nH_{2n+1} \cdot + H_2O_2$  lecz są na tyle podobne, że można przyjmując proces cyklopentan +  $HO_2 \cdot \rightarrow$  cyklopentyl $\cdot$  +  $H_2O_2$  (rys. 4.4a) jako reakcję na drugorzędowym atomie węgla, zaś przeniesienie atomu wodoru z grupy metylowej metylocyklopentan +  $HO_2 \cdot \rightarrow CH_2-C_5H_9 \cdot + H_2O_2$  (rys. 4.4b) jako reakcję zachodzącą na pierwszorzędowym atomie węgla. Założenie o stosowalności wyprowadzonych tutaj korelacji dla reakcji nienależących do danej klasy, ale mających zbliżone centrum reakcji, okazało się być poprawne także w poprzednich aplikacjach metody RC-TST<sup>51,52</sup>.



**Rysunek 4.4.** Porównanie stałych szybkości RC-TST/LER do wartości literaturowych z pracy: a) Handford-Styring et al.<sup>122</sup> (cyklopentan +  $HO_2 \cdot \rightarrow$  cyklopentyl $\cdot$  +  $H_2O_2$ ) oraz b) Chakravarty et al.<sup>175</sup> (metylocyklopentan +  $HO_2 \cdot \rightarrow CH_2-C_5H_9 \cdot + H_2O_2$ ) w postaci wykresów Arrheniusa.

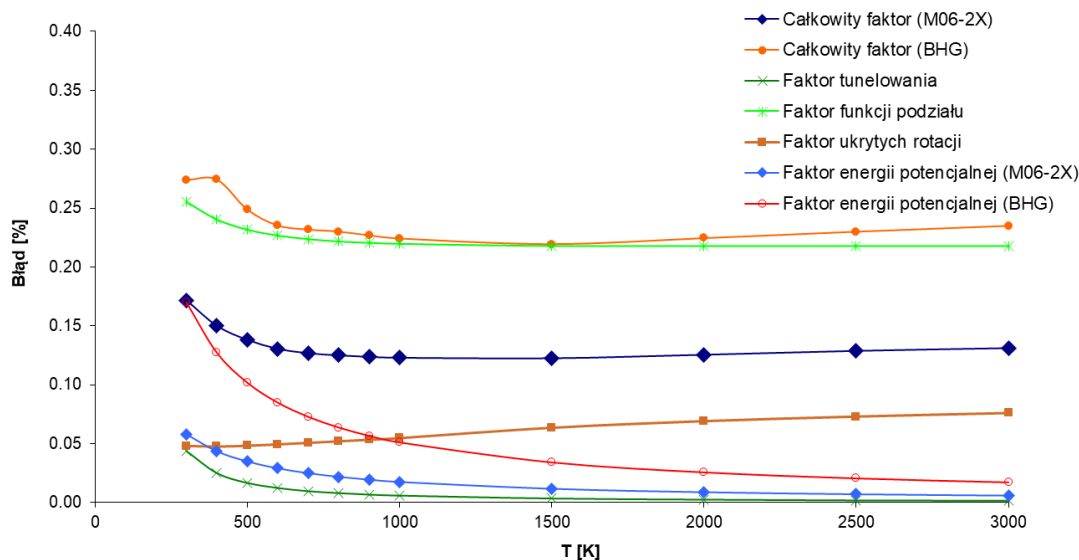
Stałe szybkości RC-TST/LER zostały otrzymane przez obliczenie energii reakcji na poziomie M06-2X/aug-cc-pVTZ dla obu procesów analizowanych na rysunku 4.4. Jak widać w przypadku reakcji z cyklopentanem, dane z niniejszej pracy znajdują się w granicy błędu z pomiarów Handford-Styring et al.<sup>122</sup>, a dla temperatur 600-900K wykazują znakomitą zgodność. Dane dotyczące przeniesienia atomu wodoru z grupy  $CH_3$  w metylocyklopentanie wykazują odchylenia w wysokich temperaturach, lecz dla  $T < 700K$  są one porównywalne.

Użycie przybliżenia BHG w obu tych przypadkach okazało się nieadekwatne i stałe  $k^{RC-TST/BHG}$  nie zostały zaprezentowane.

W większości przypadków stałe szybkości RC-TST są w satysfakcjonującej zgodności z danymi literaturowymi, w szczególności w zakresie temperatur 700-1300K, gdzie przeniesienie atomu wodoru z udziałem  $\text{HO}_2\cdot$  ma największe znaczenie. W przypadku reakcji nienależących *stricte* do badanej klasy reakcji również zaobserwowano zgodność wyników, aczkolwiek dla wysokich temperatur występowały pewne rozbieżności.

#### 4.2.1. Błąd systematyczny czynników RC-TST dla klasy reakcji $\text{WWA} + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{WWA}\cdot + \text{H}_2\text{O}$

Aby zbadać błąd systematyczny wynikający z użycia poszczególnych czynników, obliczono błąd względny pomiędzy wartościami otrzymanymi z równań regresji a dokładnymi (tj. wyznaczonymi ze znajomością struktury elektronowej stanu przejściowego) wartościami danego czynnika. Czynność tę wykonano dla 33 reakcji ze zbioru reprezentatywnego (R<sub>2</sub>-R<sub>34</sub>) w zakresie temperatur 300-3000K. Wyznaczony błąd uśredniono po wszystkich rozważanych procesach.



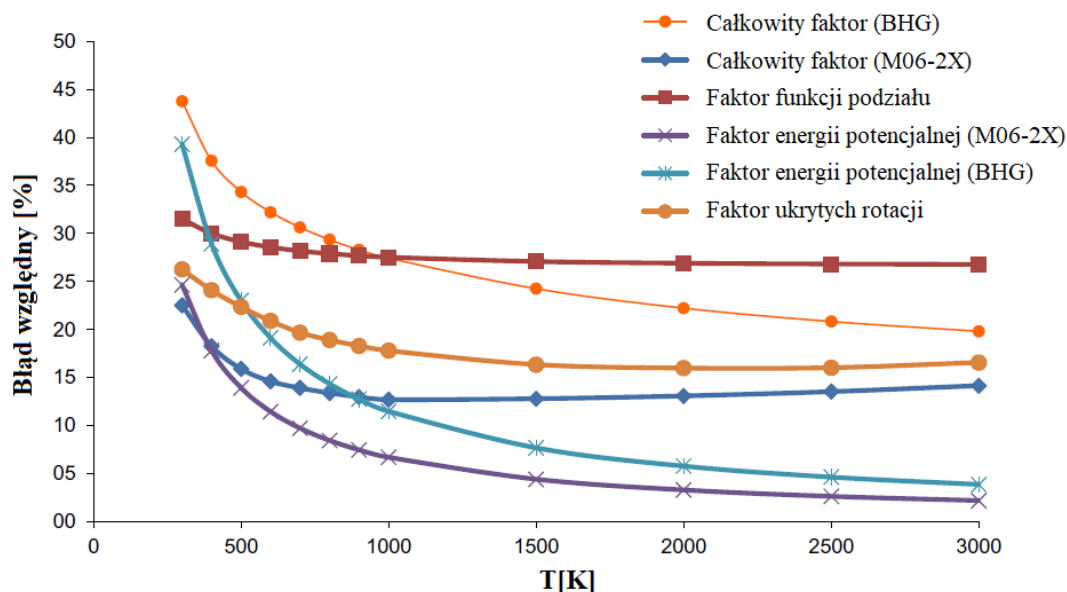
**Rysunek 4.5.** Średni błąd względny [%] dla poszczególnych czynników RC-TST oraz całkowitych czynników uzyskanych w przybliżeniu LER (M06-2X) i BHG jako funkcja temperatury.



Rezultat jest przedstawiony na rysunku 4.5, gdzie nakreślono jako funkcję temperatury wkład każdego z wyprowadzonych parametrów RC-TST: faktora tunelowania  $f_{\kappa}$ , faktora funkcji podziału  $f_Q$ , faktora energii potencjalnej  $f_V$  oraz faktora ukrytych rotacji  $f_{HR}$ . Dodatkowo, dla obu stosowanych metodologii, analizie poddano współczynnik całkowity, będący iloczynem wyżej wymienionych składowych. Z analizy tego wykresu wynika, że główny wkład do całkowitego błędu pochodzi od faktora funkcji podziału. W przypadku przybliżenia BHG w temperaturach  $T < 1000\text{K}$  znaczący wpływ na odchylenia od dokładnych wartości ma również faktor energii potencjalnej. Trend zaniżania błędu w wysokich temperaturach jest zauważalny dla wszystkich faktorów z wyjątkiem  $f_{HR}$  który, w przeciwieństwie do reszty, rośnie nieznacznie ze wzrostem  $T$ . Najmniejszy błąd (ok. 5% w 300K, zmierza do zera dla wysokich  $T$ ) wiąże się z faktorem tunelowania oraz energii potencjalnej z użyciem LER. Współczynnik  $f_{HR}$  jest również stosunkowo niski, utrzymując wartość poniżej 10% w całym przedziale temperatur. Fakt, że błąd wynikający z użycia faktora  $f_Q$  jest większy niż całkowity faktor w przybliżeniu LER jest spowodowany tym, że rozważane tu są wartości bezwzględne i dochodzi do wzajemnego znoszenia się błędów. Zasadniczo, podejście LER daje znacznie dokładniejsze rezultaty niż BHG, z którym wiąże się niemal dwukrotnie większy błąd systematyczny w całym zakresie temperatur.

#### 4.2.2. Błąd systematyczny faktorów RC-TST dla klasy reakcji $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1} + \text{HO}_2$

Dla omawianej klasy reakcji faktor tunelowania wynosi jeden dla wszystkich podklas, więc zostanie tutaj omówiona dokładność równań regresji dla faktorów funkcji podziału, energii potencjalnej oraz ukrytych rotacji. Dodatkowo, porównano całkowity faktor RC-TST/LER gdzie użyto energii reakcji obliczonych na poziomie M06-2X/aug-cc-pVTZ oraz całkowity faktor RC-TST/BHG gdzie użyto uśrednionych wartości barier reakcji dla pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowych atomów węgla. Wyniki naniesiono na rysunek 4.6, gdzie przedstawiono błąd względny dla poszczególnych faktorów jako funkcję temperatury.



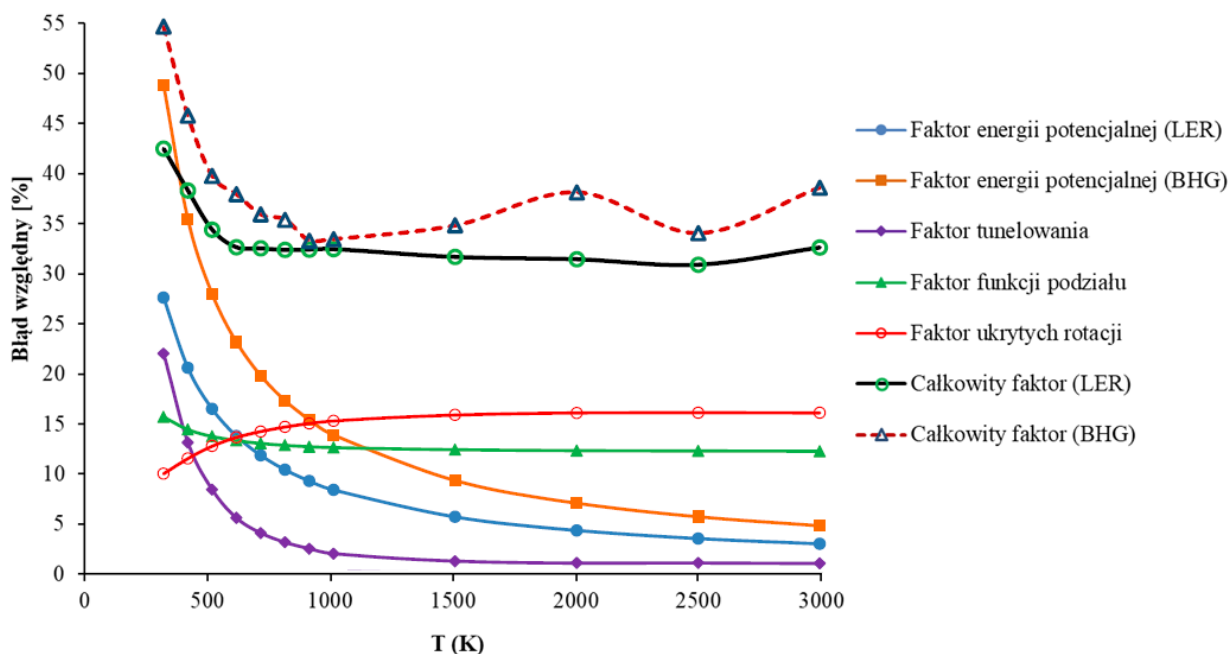
**Rysunek 4.6.** Błąd względný [%] uśredniony względem reakcji z zestawu reprezentatywnego dla czynników RC-TST, uzyskanych w przybliżeniu LER (M06-2X) i BHG jako funkcja temperatury.

Zgodnie z wykresem 4.6, największy błąd wynikający z użycia formuł RC-TST dla klasy reakcji  $C_nH_{2n+2} + O_2 \rightarrow C_nH_{2n+1} + HO_2$  pochodzi od czynnika podziału i wynosi 28% dla  $T > 1000K$ . Następny jest czynnik ukrytych rotacji, dla którego obserwuje się odchylenia na poziomie 18% w wysokich temperaturach. Najmniejszy błąd bierze się z zastosowania czynnika energii potencjalnej, gdzie metoda LER oferuje dokładniejsze wyniki niż BHG w całym zakresie temperatur. W związku z tym, całkowity czynnik z wykorzystaniem energii reakcji na poziomie M06-2X/aug-cc-pVTZ jest również dokładniejszy niż całkowity czynnik BHG, a jego wartość dla zakresu  $T > 600K$  znajduje się poniżej 16%. Warto też zauważyć, że analogicznie do poprzednio omówionej klasy reakcji, całkowity czynnik LER jest mniejszy niż poszczególne składowe  $f_{HR}$ ,  $f_Q$  czy  $f_V$ , co jest konsekwencją wzajemnego znoszenia się błędów.

#### 4.2.3. Błąd systematyczny czynników RC-TST dla klasy reakcji $C_nH_{2n+2} + HO_2 \rightarrow C_nH_{2n+1} + H_2O_2$

Dokładność poszczególnych czynników RC-TST dla klasy reakcji  $C_nH_{2n+2} + HO_2 \rightarrow C_nH_{2n+1} + H_2O_2$  została przebadana przez porównanie do dokładnych wyników otrzymanych

dla zestawu reprezentatywnego. Rozbieżność wynikająca z użycia formuł RC-TST dla poszczególnych czynników została przedstawiona na rysunku 4.7 jako średni błąd względny w zakresie temperatur 300-3000K.

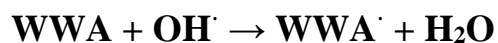


**Rysunek 4.7.** Średni błąd względny [%] dla czynników RC-TST uśredniony względem reakcji z zestawu reprezentatywnego.

Spośród wszystkich czynników RC-TST dla badanej klasy reakcji, najmniejszy błąd (<5% dla  $T > 700\text{K}$ ) wiąże się z czynnikiem tunelowania  $f_{\kappa}$ . Najmniej wyraźną zależność od temperatury wykazują czynniki  $f_{HR}$  oraz  $f_Q$ , które w wysokich temperaturach są niemalże stałe i przyjmują wartości odpowiednio 16.7% oraz 12.5%. Ze wszystkich indywidualnych czynników,  $f_V$  w przybliżeniu BHG osiąga największy błąd względny w niskich temperaturach. W konsekwencji błąd dla całkowitego czynnika BHG jest większy niż dla całkowitego czynnika LER w całym zakresie temperatur. Wszystkie krzywe przedstawione na rysunku 4.7, oprócz tej odpowiadającej  $f_{HR}$ , osiągają maksimum dla  $T=300\text{K}$ . Wraz ze wzrostem temperatury błąd względny z reguły maleje. Jeżeli porówna się przybliżone stałe szybkości do dokładnych obliczeń na poziomie M06-2X/aug-cc-pVTZ to dla temperatur powyżej 700K, czyli tych istotnych dla rozważanej klasy reakcji, formuły RC-TST są w stanie przy-

bliżyć te stałe z błędem nieprzekraczającym 35% w przypadku LER, oraz 40% w przypadku BHG.

### 4.3.1. Analiza wydajności przybliżeń LER oraz BHG dla klasy reakcji

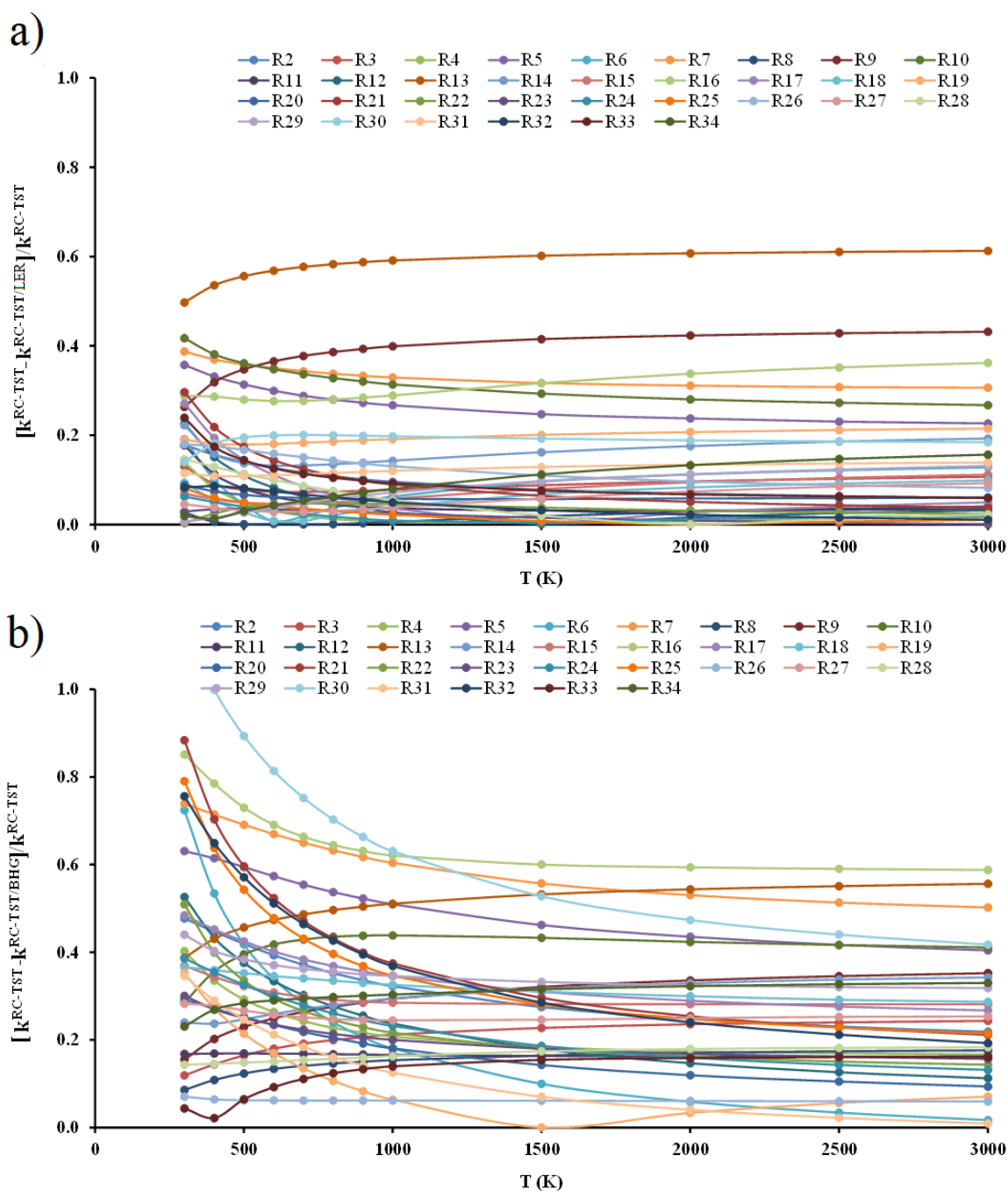


Aby sprawdzić wydajność przybliżeń LER oraz BHG, ich rezultaty porównano do stałych znalezionych z użyciem pełnej wersji metody, tj. z użyciem formuł (2.31–2.37), których bezpośrednie zastosowanie wymaga znajomości struktury stanu przejściowego. Błędy te wynikają z dwóch podstawowych przyczyn:

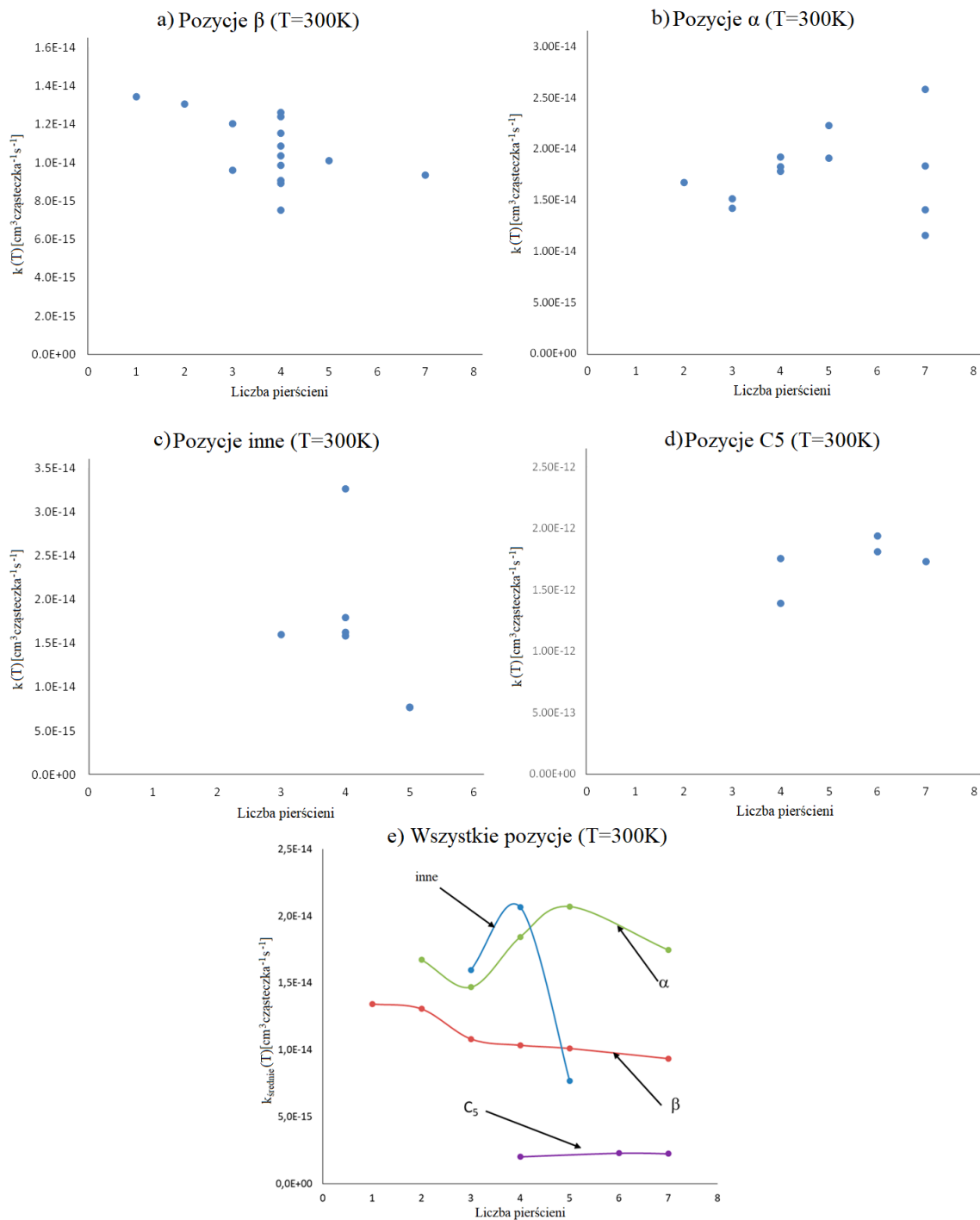
- Zastosowania wartości uśrednionych zamiast dokładnych dla każdego procesu
- Nie do końca poprawnej reprodukcji wartości uśrednionych przez korelacje RC-TST

Błąd względny określono dla 33 reakcji z zestawu reprezentatywnego (R<sub>2</sub>-R<sub>34</sub>) zarówno przy użyciu podejścia LER, jak i BHG. Wyniki zestawiono na rysunku 4.8. Wykres ten może wydawać się nieczytelny ze względu na liczbę nakładających się nawzajem krzywych, aczkolwiek należy mieć na uwadze, że ma on na celu ilustrację zakresu błędu dla całej klasy reakcji, a nie błędy indywidualnych procesów.

Z wykresów przedstawionych na rysunku 4.8 widać, że istnieje znaczna różnica w precyzji pomiędzy wariantami metodologii RC-TST. W przypadku podejścia LER błąd względny dla 32 z 33 rozpatrywanych reakcji jest mniejszy niż 40%. Odchylenia te są zauważalnie większe dla metodologii BHG, co ma miejsce zarówno w niskich jak i wysokich temperaturach. Dla 12 spośród 33 reakcji z zestawu reprezentatywnego błąd względny jest większy niż 50%, a największe odstępstwo obserwuje się dla reakcji R<sub>30</sub>, gdzie w niskich temperaturach błąd przewyższa 100%. Zarówno w przypadku LER jak i BHG zależność od temperatury jest najbardziej istotna dla T < 1000K, powyżej tej wartości błąd jest niemalże stały. Można zatem stwierdzić, że dla tej rodziny reakcji, RC-TST może oszacować termiczne stałe szybkości z błędem w granicach 40% w stosunku do tych obliczonych jawnie metodą TST/Eckart. Podobna analiza pokazuje, że wydajność dla podejścia RC-TST/BHG jest nieco gorsza, tj. 60%.



**Rysunek 4.8.** Błąd względny pomiędzy stałymi szybkości  $k^{RC-TST}$  z bezpośrednich obliczeń RC-TST a stałymi szybkości otrzymanymi przy użyciu równań regresji (Tabela 1A) jako funkcja temperatury. Na wykresach przedstawiono wyniki dla reakcji (R<sub>2</sub>-R<sub>34</sub>) przybliżonych za pomocą: a) LER ( $k^{RC-TST/LER}$ ) gdzie użyto energii reakcji M06-2X/cc-pVTZ oraz b) BHG ( $k^{RC-TST/BHG}$ ).

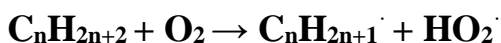


**Rysunek 4.9.** Stałe szybkości RC-TST/LER w temperaturze 300K dla reakcji przeniesienia atomu wodoru z cząsteczek WWA przez rodnik  $\text{OH}\cdot$  w poszczególnych pozycjach. Na wykresach a-d przedstawiono indywidualne  $k(T)$  reakcji ze zbioru reprezentatywnego dla poszczególnych pozycji. Wykres e) przedstawia wartości  $k(T)$  uśrednione względem liczby pierścieni w WWA.

Jako że w zestawie reprezentatywnym zestawiono cząsteczki o różnej liczbie pierścieni aromatycznych uznano, że może być warty zbadania wpływ liczby pierścieni badanego związku WWA na stałą szybkości reakcji. Zależność  $k(T)$  procesów zachodzących w poszczególnych pozycjach od liczby sprzężonych pierścieni aromatycznych w cząsteczce WWA, zestawiono na rysunku 4.9. Pozycje 4.9a-d przedstawiają  $k(T)$  indywidualnych reakcji R<sub>1</sub>-R<sub>34</sub>, natomiast wykres 4.9e pokazuje krzywe odpowiadające wartościom  $k(T)$  uśrednionych względem liczby pierścieni.

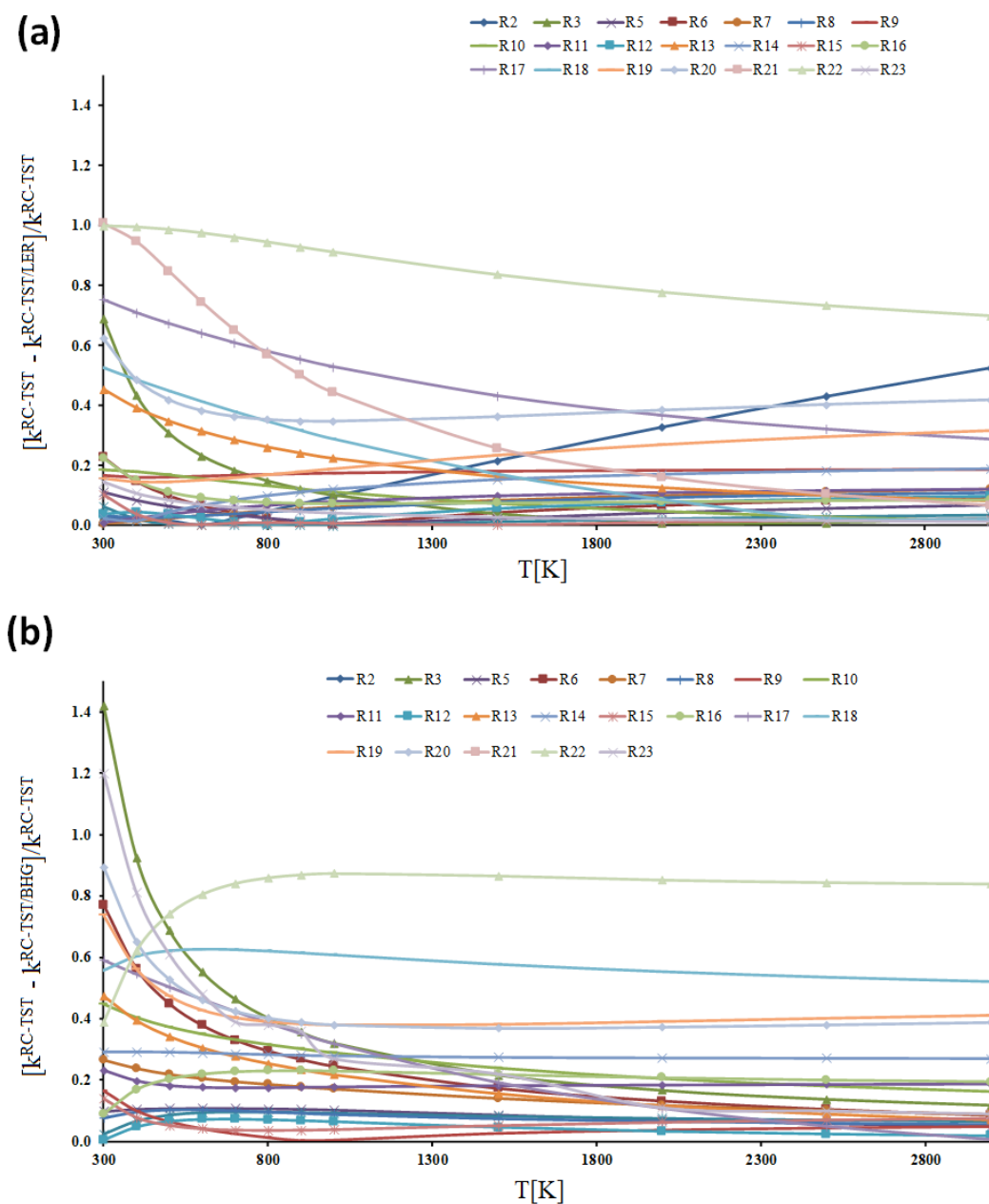
Z analizy wykresów zawartych na rysunku 4.9 można dostrzec, że nakreślenie prostych zależności pomiędzy stałą szybkości reakcji dla różnych pozycji a liczbą pierścieni w cząsteczce WWA nie jest w stanie dostarczyć jednoznacznych wniosków na temat korelacji pomiędzy tymi dwoma wartościami. Dla uśrednionych wartości  $k(t)$  (rys. 4.9e) w pozycji  $\beta$  oraz C5 można zaobserwować pewną zależność od wielkości cząsteczek. Dla pozycji  $\beta$  średnia wartość  $k(t)$  ulega zmniejszeniu, natomiast dla pozycji C5 nieznacznie wzrasta, wraz z pojawianiem się dodatkowych pierścieni. Centra reakcji zaklasyfikowane jako „inne” wykazują największą różnorodność, gdyż łączą w sobie trzy różne pozycje: *armchair*, *zigzag* oraz *zigzag-armchair*. Z tego powodu systematyzacja badanej zależności  $k(t)$  od liczby pierścieni dla pozycji „inne” jest problematyczna. Podobnie, zróżnicowany charakter reakcji przebiegających w pozycjach  $\alpha$  (rys. 4.9b), nie pozwala na jednoznaczną interpretację tej zależności. Rozbieżności pomiędzy reakcjami zachodzącymi w tych samych typach centrów aktywnych dla cząsteczek z taką samą liczbą pierścieni, pokazuje znaczny stopień skomplikowania oddziaływań pomiędzy sprzężonymi pierścieniami aromatycznymi w cząsteczkach WWA. Z tego względu, ustalenie zasad do automatycznego generowania mechanizmu reakcji w oparciu o wielkość cząsteczki, które są dostępne w literaturze dla alkanów, cykloalkanów i związków z grupą allilową<sup>176</sup>, może nie być stosowne do badanej klasy reakcji.

### 4.3.2. Analiza wydajności przybliżeń LER oraz BHG dla klasy reakcji



W przypadku klasy reakcji  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1} \cdot + \text{HO}_2 \cdot$  określono błąd względny wynikający z użycia formuł RC-TST dla poszczególnych reakcji z zestawu reprezentatywnego (R<sub>2</sub>-R<sub>23</sub>), bez uwzględnienia procesu referencyjnego. Porównanie wartości z bezpośred-

nich obliczeń na poziomie teorii M06-2X/aug-cc-pVTZ ( $k^{RC-TST}$ ) do przybliżonych stałych  $k^{RC-TST/LER}$  oraz  $k^{RC-TST/BHG}$  przedstawiono na rysunku 4.10.

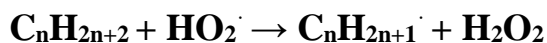


**Rysunek 4.10.** Zależność temperaturowa dla błędu względnego pomiędzy stałymi szybkości  $k^{RC-TST}$  z bezpośrednich obliczeń a stałymi szybkości otrzymanymi przy użyciu formuł RC-TST dla klasy  $C_nH_{2n+2} + O_2 \rightarrow C_nH_{2n+1} + HO_2$ . Na wykresach przedstawiono wyniki dla reakcji (R<sub>2</sub>-R<sub>23</sub>) przybliżonych za pomocą: a) LER ( $k^{RC-TST/LER}$ ) gdzie użyto energii reakcji M06-2X/aug-cc-pVTZ oraz b) BHG ( $k^{RC-TST/BHG}$ ).

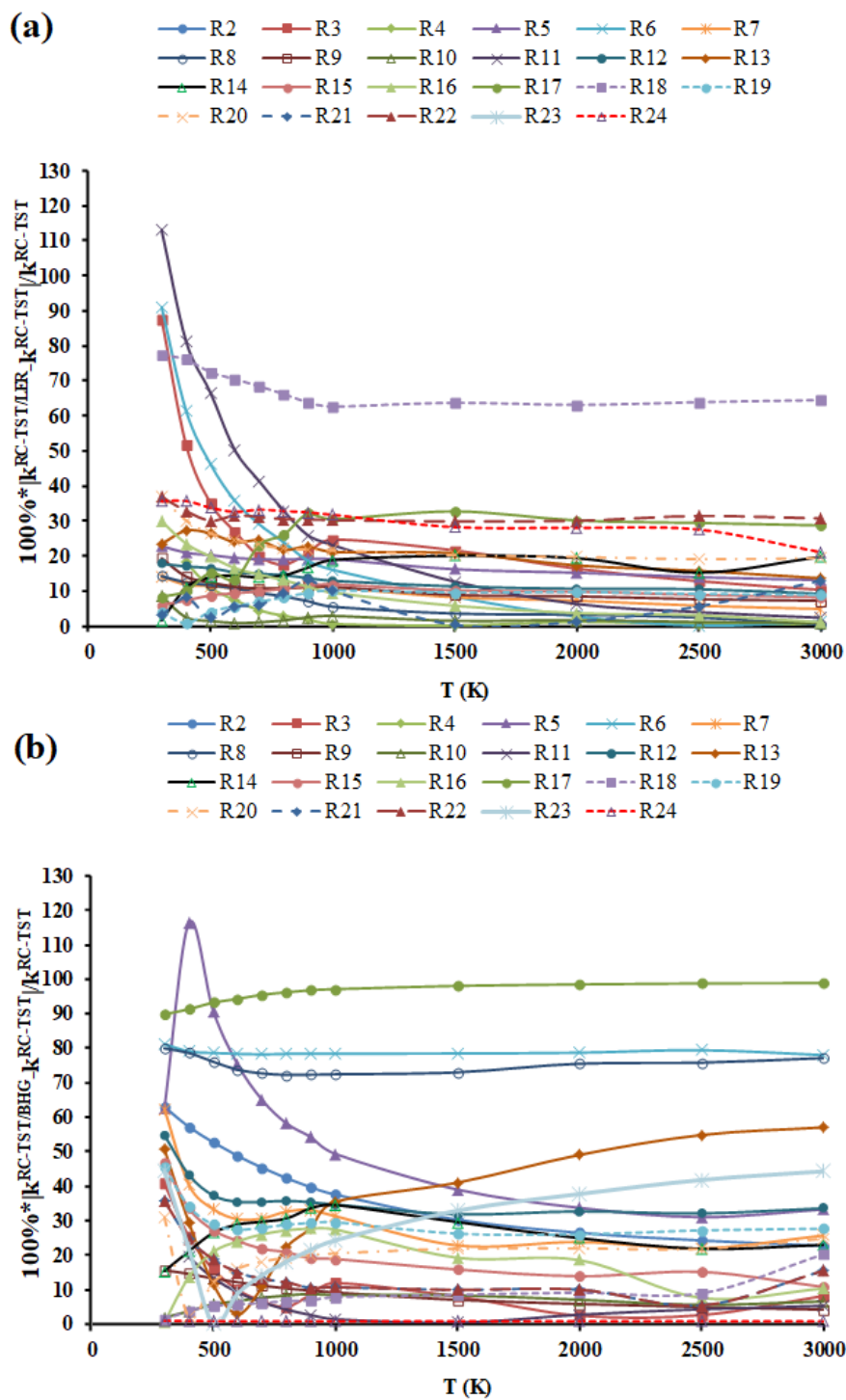


Z wykresów tych wynika, że największe odchylenia od dokładnych rezultatów obserwuje się w niskich temperaturach, gdzie dla  $T=300\text{K}$  błąd względny wynikający z użycia formuł RC-TST/LER sięga 100% dla reakcji  $R_{22}$  oraz  $R_{21}$ , a w przypadku przybliżenia RC-TST/BHG maksymalne odchylenie wynosi około 140% dla reakcji  $R_3$ . Wraz ze wzrostem temperatury dokładność stałych szybkości oszacowanych formułami RC-TST z reguły rośnie, aczkolwiek istnieją wyjątki jak w przypadku reakcji  $R_2$  (rys. 4.10a) czy też  $R_{22}$  (rys. 4.10b). Dla  $T>800\text{K}$  omawiany błąd wynosi mniej niż 60% dla wszystkich reakcji za wyjątkiem  $R_2$  i  $R_{22}$  w przypadku LER oraz  $R_{18}$  i  $R_{22}$  w przypadku BHG. Na ogół jednak wyniki otrzymane w oparciu o formuły RC-TST/LER wykazują lepszą dokładności niż RC-TST/BHG, w szczególności w niskich temperaturach, co jest również potwierdzone przy analizie błędu poszczególnych czynników RC-TST.

### 4.3.3. Analiza wydajności przybliżeń LER oraz BHG dla klasy reakcji



Analogicznie jak powyżej, analizę przeprowadzono dla wszystkich procesów ze zbioru reprezentatywnego za wyjątkiem reakcji referencyjnej  $R_1$ . Otrzymany błąd względny dla reakcji  $R_2$ - $R_{24}$  przedstawiono na rysunku 4.11. Porównując wyniki otrzymane za pomocą przybliżeń LER oraz BHG można zauważyć przewagę tego pierwszego. Dla temperatur powyżej 700K tylko jedna stała LER ( $R_{18}$ ) wykazuje błąd na poziomie 70%, pozostałe znajdują się poniżej 40%. Sytuacja ma się inaczej w przypadku przybliżenia BHG, gdzie błąd utrzymuje się na poziomie 80-100% dla 3 reakcji ( $R_6$ ,  $R_8$  i  $R_{17}$ ) w całym zakresie temperatur, a pozostałe charakteryzują się błędem w granicy 60%. Dla  $T<700\text{K}$  zarówno w przypadku LER jak i BHG można zaobserwować największe odchylenia od dokładnych wartości. Generalnie przybliżenie RC-TST/LER sprawdza się lepiej dla badanej klasy reakcji i w większości przypadków (22 z 23 reakcji) dla  $T>700\text{K}$  przewiduje stałe z błędem nie większym niż 40%, natomiast RC-TST/BHG w tym samym przedziale temperatur daje rezultaty z błędem w okolicach 60% dla 20 z 23 reakcji. Dla obu metodologii błąd otrzymany w temperaturach poniżej 700K jest jednak znacznie większy i może sięgać nawet 120%.



**Rysunek 4.11.** Błąd względny [%] dla 23 reakcji należących do klasy  $C_nH_{2n+2} + HO_2 \cdot \rightarrow C_nH_{2n+1} \cdot + H_2O_2$  wynikający z użycia formuł: a) RC-TST/LER gdzie użyto energii reakcji M06-2X/aug-cc-pVTZ oraz b) RC-TST/BHG, w zakresie temperatur 300-3000K.

#### 4.4. Wnioski

W niniejszej rozprawie zastosowano metodologię RC-TST do uzyskania formuł, za pomocą których można w prosty sposób aproksymować stałe szybkości dowolnych procesów należących do klas reakcji:

- 1)  $WWA + OH^{\cdot} \rightarrow WWA^{\cdot} + H_2O$
- 2)  $C_nH_{2n+2} + O_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}^{\cdot} + HO_2^{\cdot}$
- 3)  $C_nH_{2n+2} + HO_2^{\cdot} \rightarrow C_nH_{2n+1}^{\cdot} + H_2O_2$

W przypadku klasy  $WWA + OH^{\cdot} \rightarrow WWA^{\cdot} + H_2O$ , wyróżniono cztery charakterystyczne pozycje, dla których funkcje podziału, współczynnik przejścia oraz zależność bariery od energii reakcji przyjmują podobne wartości. Podobieństwo w otrzymanych parametrach dla pozycji *zigzag*, *armchair* oraz *zigzag-armchair* spowodowało, że zgrupowano je w jedną podklasę zwaną „inne”. Analiza błędów wykazała, że jest to rozsądne założenie, aczkolwiek w zbiorze reprezentatywnym rozpatrzono wyłącznie 5 takich pozycji i dopiero bardziej szczegółowe badania mogą pokazać, jaka jest różnica w reaktywności poszczególnych centrów reakcji w tej podklasie. Pozostałe pozycje wyróżnione w tym badaniu to  $\alpha$ ,  $\beta$  oraz C5. Uśrednione wartości stałych szybkości dla tych centrów reakcji wskazują na to, że w wysokich temperaturach najszybciej powinny przebiegać reakcje w pozycjach C5 oraz  $\beta$ , natomiast wolniej w pozycjach  $\alpha$  a najwolniej dla pozycji „inne”. Nie udało się znaleźć jednoznacznej korelacji pomiędzy stałą szybkości a rozmiarem (liczbą pierścieni) cząsteczki WWA. Efekt tunelowania dla rozważanej klasy okazuje się być istotny dla pozycji C5 nawet w wysokich temperaturach, a dla pozostałych pozycji wyłącznie dla  $T < 1000K$ .

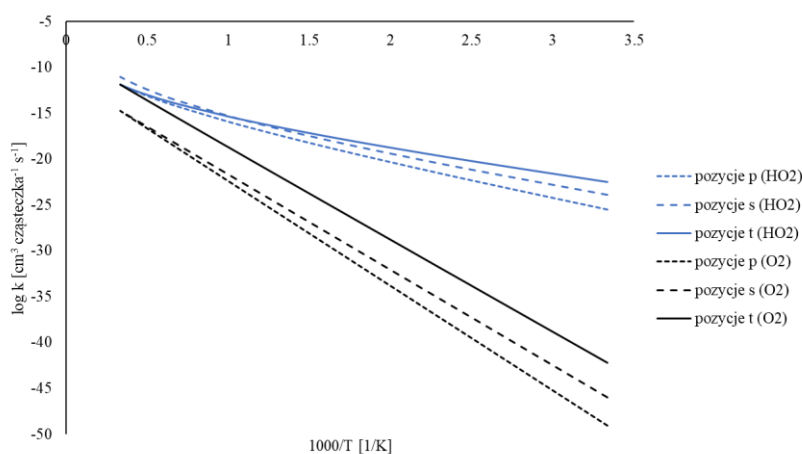
Obie klasy reakcji z udziałem cząsteczek alkanów zostały podzielone na trzy podklasy, zależne od rzędowości centrum aktywnego. Pomimo podobieństw pomiędzy tymi klasami, związanymi z udziałem tych samych reagentów (alkanów), podobnej cząsteczki atakującej ( $O_2$  i  $HO_2^{\cdot}$ ) oraz zbliżonych barier rotacji odpowiadających drganiom anharmonicznym, można było zauważyć pewne fundamentalne różnice. Pierwszą z nich jest wpływ efektu tunelowania na przeniesienie atomu wodoru  $C_nH_{2n+2} + R \rightarrow C_nH_{2n+1}^{\cdot} + RH$ , który dla  $R = O_2$  jest pomijalny w całym zakresie temperatur, zaś w przypadku  $R = HO_2^{\cdot}$  ma istotne znaczenie i dla większości reakcji z zestawu reprezentatywnego dla  $T = 300K$  zwiększa szybkość reak-

cji dziesięciokrotnie. Wysokości barier dla reakcji zachodzących w pozycjach  $p$ ,  $s$  i  $t$  wykazują podobny trend dla obu klas, a mianowicie  $\Delta V_{p}^{\ddagger} > \Delta V_{s}^{\ddagger} > \Delta V_{t}^{\ddagger}$ , aczkolwiek w przypadku ataku węglowodoru przez  $O_2$  uśrednione bariery są większe o około 30 kcal/mol (tab. 4.1).

	$\Delta V_{BHG,p}^{\ddagger}$	$\Delta V_{BHG,s}^{\ddagger}$	$\Delta V_{BHG,t}^{\ddagger}$
R= $O_2$	50.55	45.57	43.15
R= $HO_2^{\cdot}$	20.87	17.57	14.99

**Tabela 4.1.** Porównanie uśrednionych barier BHG dla pozycji  $p$ ,  $s$  i  $t$  należących do klas reakcji  $C_nH_{2n+2} + R \rightarrow C_nH_{2n+1}^{\cdot} + RH$ , gdzie  $R = O_2$  lub  $HO_2^{\cdot}$ . Energie w kcal/mol.

Wysokie wartości  $\Delta V^{\ddagger}$  dla klasy reakcji  $C_nH_{2n+2} + O_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}^{\cdot} + HO_2^{\cdot}$  przekładają się również na mniejszą reaktywność. Porównanie stałych szybkości przybliżonych formułami RC-TST z użyciem barier BHG ( $k^{RC-TST/BHG}$ ) przedstawiono na rysunku 4.12. Zauważalna jest znacznie większa szybkość reakcji z udziałem rodnika  $HO_2^{\cdot}$  w porównaniu do  $O_2$ . Dla reakcji z udziałem  $O_2$  stałe szybkości rosną z rzędowością centrum aktywnego. Atak cząsteczki  $O_2$  na trzeciorzędowy atom C wyróżnia się największą reaktywnością, co jest również dostrzegalne dla ataku przez rodnik  $HO_2^{\cdot}$ , ale wyłącznie w niskich temperaturach. Dla  $T > 1000K$  dominować zaczyna reakcja z udziałem  $HO_2^{\cdot}$  na drugorzędowym atomie węgla.



**Rysunek 4.12.** Wykres Arrheniusa dla stałych szybkości  $k^{RC-TST/BHG}$  reakcji  $C_nH_{2n+2} + R \rightarrow C_nH_{2n+1}^{\cdot} + RH$ , gdzie  $R = O_2$  lub  $HO_2^{\cdot}$ .

Badanie efektu ponownego przejścia wykonano wyłącznie dla reakcji referencyjnych poszczególnych klas z użyciem metody CVT. Zakłada się jednak, że ze względu na podobną cechę strukturalną, hiperpowierzchnie energii potencjalnej (PES) wzdłuż współrzędnej reakcji są, dla danej klasy, również podobne. Na tej podstawie wyciągnięto wniosek, że efekt ponownego przejścia nie ma szczególnego znaczenia dla reakcji rodnika  $\text{OH}^\cdot$  z WWA. Jest on jednak istotny w przypadku klas reakcji z alkanami  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} + \text{R} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1}^\cdot + \text{RH}$ , gdzie  $\text{R} = \text{O}_2$  lub  $\text{HO}_2^\cdot$ . W przypadku  $\text{HO}_2^\cdot$  zaobserwowano obniżenie stałej szybkości o około 15% w temperaturach istotnych dla tej klasy reakcji (700-1300K). Efekt ponownego przejścia przybiera na znaczeniu dla reakcji z tlenem cząsteczkowym. Jest to szczególnie widoczne w wysokich temperaturach, gdzie zaobserwowano obniżenie stałej szybkości dla  $T=1000\text{K}$  o 40% a dla  $T=2500\text{K}$  nawet o 60%.

Uwzględnienie efektu ukrytych rotacji okazało się być konieczne dla wszystkich rozważanych klas reakcji w całym zakresie temperatur. Dla grupy procesów  $\text{WWA} + \text{OH}^\cdot \rightarrow \text{WWA}^\cdot + \text{H}_2\text{O}$  dało się wyróżnić tylko jedno drganie anharmoniczne, odpowiadające za obrót grupy  $\text{OH}^\cdot$  w stanie przejściowym poszczególnych reakcji. Z tego powodu klasa ta posiada, jako jedyna, prostą pojedynczą zależność dla wszystkich pozycji, a wartość  $Q_{HR}/Q_{HO}$  dla reakcji z zestawu reprezentatywnego wynosi średnio 2.25 dla  $T=300\text{K}$  i spada do 1.5 dla  $T=3000\text{K}$ . Dla klas reakcji, w których zaangażowane były cząsteczki alkanów zidentyfikowano trzy główne typy ukrytych rotacji. Dwa pierwsze odpowiadają za obrót grup metylo- wych w TS oraz w reagentach. Ostatni wiąże się z obrotem cząsteczki biorącej udział w ode- rwananiu atomu wodoru z alkanu (w zależności od klasy  $\text{O}_2$  lub  $\text{HO}_2$ ) w strukturze TS. Wpływ drgań anharmonicznych na funkcję podziału jest tu znacznie bardziej skomplikowany niż w przypadku reakcji z WWA. W konsekwencji, wpływ ten jest tu najlepiej kwantyfikowany przez osobne formuły dla centrów o różnej rzędowości.

Porównanie do danych eksperymentalnych oraz innych prac teoretycznych wykazało, że otrzymane rezultaty są w dobrej zgodności z wartościami literaturowymi. Błąd systematyczny wynikający z użycia formuł RC-TST został ustalony przez porównanie do wartości z bezpośrednich obliczeń. Poza nielicznymi wyjątkami, formuły RC-TST/LER i RC-TST/BHG są w stanie przybliżyć stałe szybkości reakcji dla rozważanych klas z błędem poniżej wartości podanych w tabeli 4.2.

Klasa reakcji	Błąd względny (LER)	Błąd względny (BHG)
$WWA + OH^{\cdot} \rightarrow WWA^{\cdot} + H_2O$	60%	100%
$C_nH_{2n+2} + O_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}^{\cdot} + HO_2^{\cdot}$	60%	80%
$C_nH_{2n+2} + HO_2^{\cdot} \rightarrow C_nH_{2n+1}^{\cdot} + H_2O_2$	40%	80%

**Tabela 4.2.** Błędy względne wynikające z użycia formuł RC-TST/LER i RC-TST/BHG przy porównaniu do wyników z dokładnych obliczeń teoretycznych dla klas reakcji rozważanych w niniejszej pracy doktorskiej.

Rozbieżność na poziomie 100% w badaniach kinetyki reakcji jest w normie, gdyż ma się do czynienia ze skalą logarytmiczną a niepewności pomiarów z pracy eksperymentalnych oraz rekomendowanych stałych są powszechnie na podobnym poziomie<sup>14,102,163,173,174</sup>. Generalnie w każdej z rozważanych klas reakcji, metodologia RC-TST/LER, gdzie wymagana jest wyłącznie liczba symetrii oraz energia reakcji, dawała dokładniejsze rezultaty. Niemniej jednak przybliżenie RC-TST/BHG dostarcza gotowe do użycia stałe szybkości i nie wymaga żadnych dodatkowych obliczeń, co może w pewnych sytuacjach zrekompensować utratę dokładności. Z pozoru niewielka różnica rezultatów obu przybliżeń może być jednak myląca. Jest to szczególnie odczuwalne przy próbie zastosowanie wyprowadzonych korelacji do reakcji o podobnych centrach aktywnych, lecz nieprzynależnych do danej klasy, np. przeniesienie atomu H z cykloalkanów. Jak wykazano m. in. w niniejszej pracy, przybliżenie BHG jest w takich sytuacjach całkowicie nieadekwatne, podczas gdy LER nadal pozostaje wiarygodne.

Używając otrzymanych formuł RC-TST unika się najbardziej czasochłonnego etapu wyznaczania stałych szybkości, a mianowicie obliczeń stanów przejściowych. Sprawia to, że otrzymane korelacje mogą być przydatne w programach służących do automatycznej generacji sieci reakcji złożonej (*ang. ARMG – Automated Reaction Mechanism generator*).



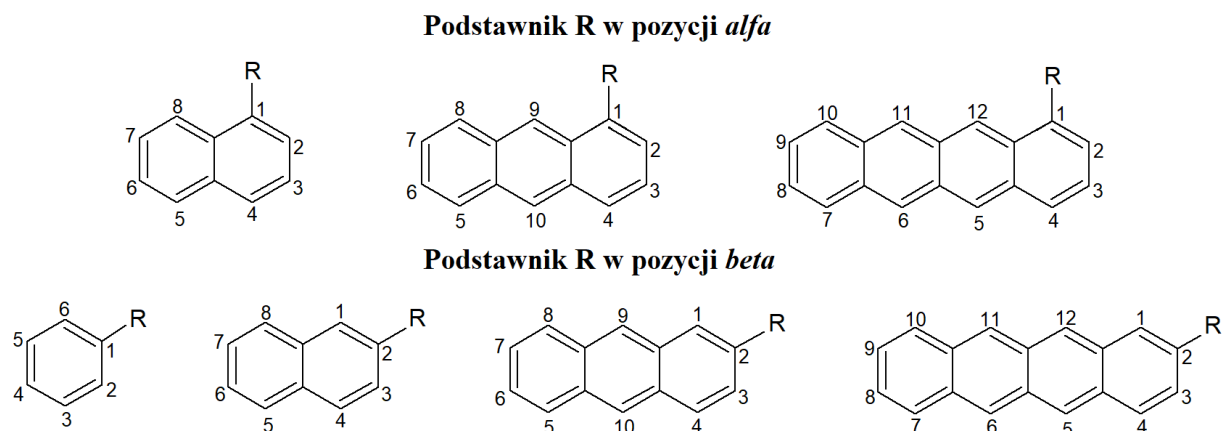
## Rozdział 5. Badanie Kinetyki Reakcji WWA z Podstawnikami

### 5.1. Wstęp

Wyniki przedstawione w tym rozdziale dotyczą badania wpływu podstawnika (R) na kinetykę reakcji przeniesienia atomu wodoru z jednopodstawionych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA-R) przez rodnik hydroksylowy. Procesy te są podobne (tzn. mają zbliżone centrum aktywne) do tych z omawianej wcześniej klasy reakcji WWA + OH<sup>•</sup> → WWA<sup>•</sup> + H<sub>2</sub>O. W związku z istotnym zróżnicowaniem otoczenia chemicznego w strukturze stanu przejściowego dla rozpatrywanych tutaj reakcji, zastosowanie metodologii RC-TST może stać się nieefektywne. Jest to związane z obecnością podstawnika, który znacząco wpływa na ścieżkę reakcji oderwania atomu wodoru z sąsiadujących centrów reakcji. Teoretycznie, należałoby zatem opracować nowe korelacje RC-TST dla każdego podstawnika, co wymagałoby przeprowadzenia oddzielnych obliczeń CVT/SCT reakcji referencyjnych (w tym przypadku 11). Nawet jeżeli reakcją referencyjną byłby proces z udziałem jednopodstawionej cząsteczki benzenu, tego typu obliczenia byłyby bardzo kosztowne. Dodatkowo poszczególne klasy reakcji, dalej dzieliłyby się na indywidualne podklasy ze względu na pozycje. Takie podejście jest niewydajne i skomplikowane, w związku z tym zdecydowano się na stworzenie modelu ilościowej zależności struktura-aktywność (QSAR).

Zestaw reakcji próbnych utworzono w oparciu o reakcje z benzenem oraz cząsteczkami WWA, które zawierały do czterech pierścieni aromatycznych w układzie liniowym. Taka konstrukcja pozwala na pominięcie różnic związanych z wzajemnym układem pierścieni aromatycznych. Przyjęto taką samą klasyfikację centrów reakcji, jak dla klasy WWA + OH<sup>•</sup> → WWA<sup>•</sup> + H<sub>2</sub>O metodą RC-TST (rys. 3.21). Ograniczenie do acenów pozwala na redukcję liczby typów centrów aktywnych do trzech (*alfa*, *beta* oraz *zigzag*). Ze względu na konieczność ograniczenia rozmiaru zbioru testowego, skupiono się na dwóch pierwszych (rys. 5.1). Biorąc pod uwagę symetrię badanych molekuł, wszystkie pozycje *alfa* lub *beta* są równoważne, przez co dla pojedynczego związku WWA-R wystarczająca jest analiza tylko jednego położenia podstawnika. Dla przykładu, w naftalenie położenia *alfa* C(1,4,5,8) oraz *beta* C(2,3,6,7) są wzajemnie równoważne. Ponadto, tak jak to miało miejsce w przypadku badania reakcji pomiędzy WWA i OH<sup>•</sup> przyjęto, że benzen zalicza się do rozważanej tutaj klasy,

mimo że technicznie nie jest on związkiem WWA. Jednakże ze względu na swoje podobieństwo do pozostałych WWA oraz istotność i powszechność podstawionych pochodnych benzenu, zdecydowano się na takie założenie. W przypadku benzenu możliwe są tylko podstawniki *beta*.



**Rysunek 5.1.** Związki aromatyczne biorące udział w reakcji z rodnikiem hydroksylowym wraz z numeracją atomów węgla, z którego może zostać przeniesiony atom wodoru.

Do analizy wybrano 11 podstawników, a mianowicie: atomy halogenów (Br, Cl, F), podstawniki alkilowe (CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) oraz CHO, COOH, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, OH i HO<sub>2</sub>. W rezultacie zestaw testowanych cząsteczek składał się z 4 niepodstawionych WWA oraz 77 podstawionych związków aromatycznych WWA-R. Biorąc pod uwagę wszystkie atomy wodoru, które mogą zostać oderwane przez OH<sup>•</sup>, całkowita liczba reakcji próbnych wynosi 636 (tab. 5.1).

	benzen	naftalen	antracen	tetracen
Niepodstawiony WWA	1	2	3	3
Podstawiony WWA-R ( <i>alfa</i> )	-	11x7	11x9	11x11
Podstawiony WWA-R ( <i>beta</i> )	11x3	11x7	11x9	11x11
Suma: 636				

**Tabela 5.1.** Liczba możliwych reakcji przeniesienia atomu wodoru na rodnik OH<sup>•</sup>. W przypadku WWA-R liczba możliwych reakcji wynosi 11 (dla każdego R) razy liczba atomów wodoru związanych z pierścieniami aromatycznymi. Uwzględniono równoważność pozycji wynikającą z symetrii w przypadku niepodstawionych związków WWA oraz dla benzenu z podstawnikiem (położenia orto, meta i para).



## 5.2. Deskryptory użyte do stworzenia modelu QSAR

Głównym celem niniejszej pracy było znalezienie zależności pomiędzy właściwościami chemicznymi cząsteczek a ich reaktywnością. Przede wszystkim dążono do znalezienia parametrów reprezentatywnych dla poszczególnych centrów reakcji, które mogłyby posłużyć do aproksymacji stałych szybkości. Jako że obliczenia stanów przejściowych stanowią najbardziej czasochłonny etap teoretycznego wyznaczania parametrów kinetycznych, skupiono się na atrybutach opisujących reagenty oraz produkty. W celu opracowania modelu QSAR należy znaleźć serię ilościowych parametrów chemicznych (deskryptorów) cząsteczki. Mogą nimi być polaryzowalność, moment dipolowy, parametry termodynamiczne, energie HOMO i LUMO oraz wiele innych. Każdy parametr charakterystyczny dla reakcji zachodzącej w danej pozycji, który może być przedstawiony w postaci liczbowej, może być uznany za deskryptor.

Często stosowaną grupą deskryptorów związanych z reaktywnością są opracowane przez Parr et al.<sup>177</sup> wartości tzw. funkcji Fukui  $f(\mathbf{r})$ :

$$f(\mathbf{r}) = \left( \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_V, \quad (5.1)$$

gdzie  $r$  to współrzędne,  $\rho$  to gęstość elektronowa,  $N$  to liczba elektronów w układzie a stały parametr  $V$  to potencjał zewnętrzny. Liczba elektronów  $N$  jest liczbą całkowitą, zatem odpowiednie pochodne gęstości nie są funkcjami ciągłymi. Z tego względu przybliża się je za pomocą tzw. metody różnic skończonych<sup>178</sup> (*finite difference approximation*), w wyniku czego otrzymuje się trzy typy funkcji Fukui, wiążących się z podatnościami układu na różne rodzaje reakcji chemicznych. W szczególności, wyróżnia się:

$$f^+(\mathbf{r}) = \rho_{N+1}(\mathbf{r}) - \rho_N(\mathbf{r}) \quad (5.2)$$

dla ataku nukleofilowego,

$$f^-(\mathbf{r}) = \rho_N(\mathbf{r}) - \rho_{N-1}(\mathbf{r}) \quad (5.3)$$

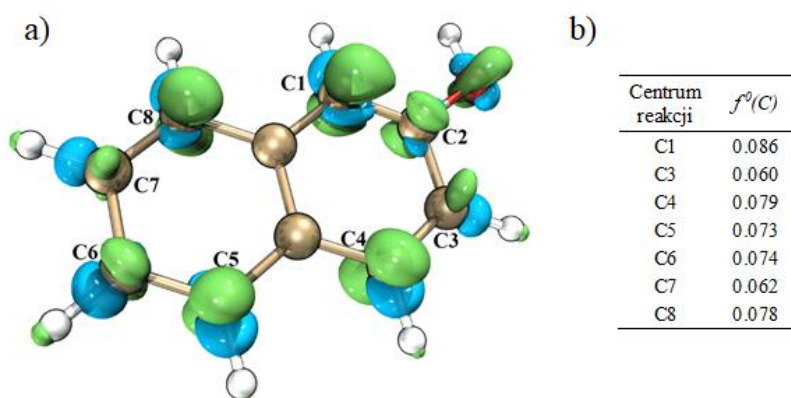
dla ataku elektrofilowego, oraz

$$f^0(\mathbf{r}) = \frac{f^+(\mathbf{r}) + f^-(\mathbf{r})}{2} = \frac{\rho_{N+1}(\mathbf{r}) - \rho_{N-1}(\mathbf{r})}{2} \quad (5.4)$$

dla ataku rodnikowego. Gęstości elektronowe  $\rho_{N+1}$  i  $\rho_{N-1}$  odnoszą się do układów z dodatkowym elektronem ( $N+1$ ) oraz bez jednego elektronu ( $N-1$ )<sup>179</sup>. Innym parametrem służącym do określenia lokalnej reaktywności jest *dual-descriptor*<sup>180</sup> ( $\Delta f$ ) i jest on ściśle powiązany z funkcjami Fukui:

$$\Delta f(\mathbf{r}) = f^+(\mathbf{r}) + f^-(\mathbf{r}) = \rho_{N+1}(\mathbf{r}) - 2\rho_N(\mathbf{r}) + \rho_{N-1}(\mathbf{r}). \quad (5.5)$$

W odróżnieniu od funkcji Fukui, za pomocą  $\Delta f$  można przewidzieć jednocześnie podatność na atak nukleofilowy ( $\Delta f > 0$ ) oraz elektrofilowy ( $\Delta f < 0$ ).



**Rysunek 5.2.** Cząsteczka 2-hydroksynaftalenu. a) izopowierzchnia odpowiadająca funkcji Fukui  $f^0$  dla ataku rodnikowego. Kolor zielony i niebieski to odpowiednio dodatnie i ujemne wartości  $f^0$ , b) skondensowane funkcje Fukui  $f^0$  dla poszczególnych atomów węgla.

Podane wyżej parametry są funkcjami w przestrzeni rzeczywistej. Na przykładzie izopowierzchni funkcji  $f^0$  dla cząsteczki 2-hydroksynaftalenu (rys. 5.2) widać, że nie da się w prosty sposób określić centrum najkorzystniejszego dla ataku rodnikowego. Lepszy pogląd na reaktywność poszczególnych pozycji dają tzw. skondensowane funkcje Fukui, zwane również indeksami Fukui. Za ich pomocą można jednoznacznie, w sposób ilościowy, określić reaktywność danego centrum.

Dla ataku nukleofilowego, elektrofilowego i rodnikowego na atom A odpowiednie indeksy Fukui przyjmują postać:

$$f_A^+ = q_N^A - q_{N+1}^A, \quad (5.6)$$

$$f_A^- = q_{N-1}^A - q_N^A, \quad (5.7)$$

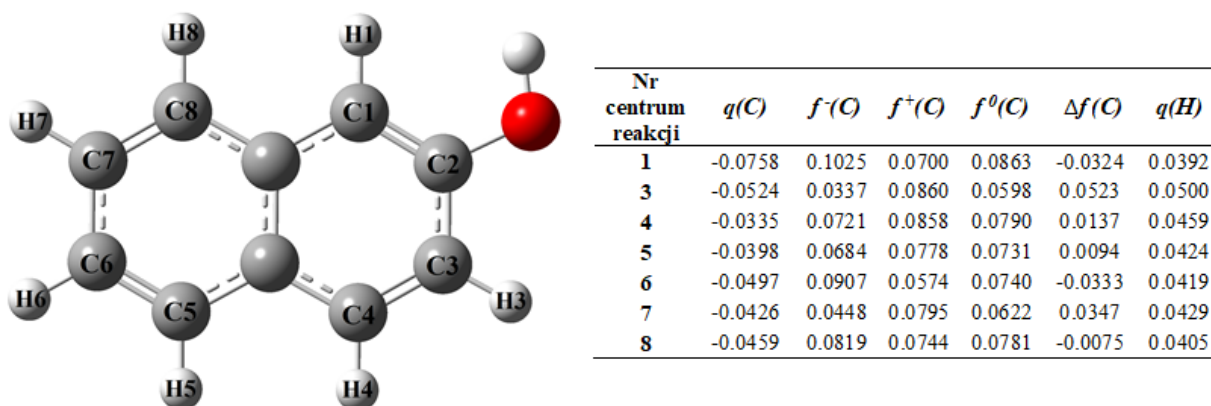
$$f_A^0 = \frac{(q_{N-1}^A - q_{N+1}^A)}{2}. \quad (5.8)$$

Podobnie, skondensowany *dual-descriptor* może być zapisano jako:

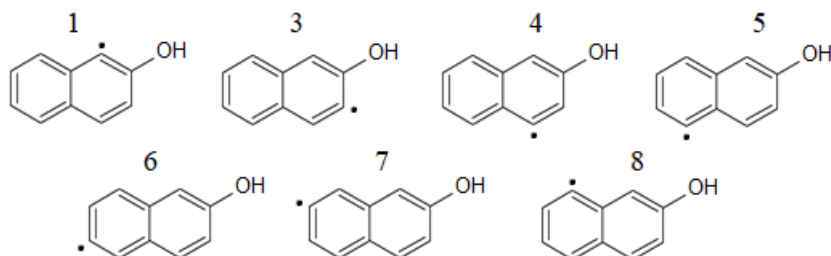
$$\Delta f_A = f_A^+ - f_A^- = 2q_N^A - q_{N+1}^A - q_{N-1}^A. \quad (5.9)$$

Do wyznaczenia powyższych wartości potrzebny jest ładunek cząstkowy  $q$  atomu A, którą to wartość dostarcza analiza populacyjna. Pomimo że istnieje wiele jej wariantów, na chwilę obecną nie ma konsensusu co do tego, który z nich jest najlepszy do wyznaczania indeksów Fukui i *dual-descriptora*. W pracy Wang et al.<sup>181</sup> przetestowano 15 różnych sposobów obliczania ładunków cząstkowych dla 50 układów molekularnych. Jako najbardziej optymalny wariant analizy populacyjnej do wyznaczania elektrofilowości i nukleofilowości wybrano analizę Hirshfelda<sup>182</sup>. Rzetelność tej metoda została również potwierdzona w innych badaniach z użyciem indeksów Fukui<sup>183-185</sup>. W związku z tym, w niniejszej pracy zdecydowano się na obliczenie ładunków cząstkowych metodą Hirshfelda.

Do opracowania modelu QSAR w pierwszej kolejności wybrano serię deskryptorów obliczonych w oparciu o właściwości chemiczne reagentów, do których należą: skondensowane funkcje Fukui dla ataku nukleofilowego ( $f^+$ ), elektrofilowego ( $f^-$ ) i rodnikowego ( $f^0$ ), ładunki cząstkowe Hirshfelda dla atomów węgla ( $q_C$ ) i wodoru ( $q_H$ ), oraz wartości *dual-descriptora* ( $\Delta f$ ) na centrach reakcji (rys. 5.3).



**Rysunek 5.3.** Deskryptory opisujące właściwości chemiczne poszczególnych centrów reakcji reagenta na przykładzie 2-hydroksynaftalenu. Centrum reakcji składa się z atomu węgla (C) oraz związanego z nim atomu wodoru (H).



Nr centrum reakcji	HOMO [Hartree]	LUMO [Hartree]	HOMO-LUMO [Hartree]	$\alpha$ [bohr <sup>3</sup> ]	$\mu$ [D]	$E_{SCF}$ [Hartree]	$C_p$ [cal/mol*K]	$S^0$ [cal/mol*K]	$\Delta H_{nr}^0$ [kcal/mol]
1	-0.2705	-0.0207	0.2498	123.77	0.70	-460.3082	32.72	88.72	-280.09
3	-0.2659	-0.0206	0.2452	123.08	0.92	-460.3088	32.94	88.70	-280.71
4	-0.2686	-0.0215	0.2471	123.04	1.79	-460.3097	32.87	88.66	-281.25
5	-0.2683	-0.0212	0.2470	123.11	1.70	-460.3100	32.82	88.59	-281.39
6	-0.2692	-0.0211	0.2480	122.04	1.41	-460.3100	32.90	88.58	-281.46
7	-0.2675	-0.0200	0.2475	122.30	0.60	-460.3106	32.91	88.54	-281.90
8	-0.2700	-0.0210	0.2490	123.17	0.28	-460.3100	32.81	88.56	-281.34

**Rysunek 5.4.** Deskryptory opisujące właściwości chemiczne poszczególnych produktów reakcji przeniesienia atomu wodoru na przykładzie 2-hydroksynaftalenu. Każde centrum reakcji wymagało znalezienia deskryptorów w oparciu o właściwości indywidualnych produktów.

Kolejny zestaw charakterystycznych parametrów został opracowany na podstawie właściwości chemicznych produktów. Wśród nich znajdują się deskryptory otrzymane z obliczeń DFT, takie jak: energie najwyższego obsadzonego orbitalu molekularnego (HOMO),

najniższego nieobsadzonego orbitalu molekularnego (LUMO), różnica HOMO-LUMO, polaryzowalność ( $\alpha$ ), moment dipolowy ( $\mu$ ) oraz całkowita energia cząsteczki ( $E_{SCF}$ ). Kolejne trzy deskryptory to obliczone w programie MSMC parametry termodynamiczne produktów (dla  $T = 300\text{K}$ ): ciepło właściwe ( $C_p$ ), entropia ( $S^0$ ) oraz entalpia tworzenia ( $\Delta H_{tw}^0$ ). W przeciwieństwie do parametrów charakterystycznych dla reagentów, gdzie do opisu wszystkich centrów reakcji służy jeden zestaw danych na cząsteczkę, każdy z wyżej wymienionych deskryptorów opisuje indywidualny produkt przeniesienia atomu wodoru (rys. 5.4). W związku z tym, logiczne jest oczekiwanie lepszej ich „przekładalności” na wielkości charakterystyczne dla poszczególnych reakcji.

Ostatnim rozważanym deskryptorem jest energia reakcji  $\Delta E$ , której wartość jest zależna zarówno od reagentów jak i produktów reakcji. W ten sposób otrzymano w sumie po 16 deskryptorów dla 636 procesów z zestawu reakcji próbnych. Wszystkie otrzymane wartości zestawiono w dodatku C. Jako że do znalezienia bariery reakcji  $\Delta V^\ddagger$  oraz współczynnika przejścia  $\kappa$  wymagane są obliczenia struktury elektronowej TS, parametry te nie są uwzględnione w zestawie deskryptorów używanych w tej pracy.

### 5.3. Metody obliczeniowe

Struktury elektronowe reagentów, produktów i stanów przejściowych dla wszystkich reakcji próbnych zostały obliczone na poziomie teorii M06-2X/aug-cc-pVDZ w programie Gaussian 16<sup>63</sup>. Otrzymane rezultaty posłużyły do obliczeń stałych szybkości reakcji z użyciem klasycznej teorii TST, parametrów termodynamicznych oraz współczynników tunelowania metodą Eckarta w programie MSMC<sup>22</sup>. Aby otrzymać informacje na temat gęstości elektronowej, potrzebnej do obliczeń indeksów Fukui oraz ładunków cząstkowych Hirshfelda, wykonano obliczenia *single-point* (SP) dla zoptymalizowanych struktur reagujących cząsteczek WWA oraz WWA-R na poziomie teorii M06-2X/aug-cc-pVDZ. Tego typu obliczenia należało wykonać dla każdego reagenta w trzech stanach, zależnych od liczby elektronów  $N$ :  $N-1$  (kation),  $N+1$  (anion) oraz  $N$  (stan neutralny). W wyniku otrzymano pliki .wfn, które następnie posłużyły do obliczeń indeksów Fukui, ładunków Hirshfelda oraz wartości *dual-descriptors* z użyciem oprogramowania Multiwfn<sup>186</sup>.

### 5.4. Wpływ podstawnika na reaktywność jednopodstawionych WWA

Analizę wpływu podstawnika na reaktywność poszczególnych pozycji rozpoczęto od porównania wartości barier reakcji  $\Delta V^\ddagger$ , współczynnika przejścia  $\kappa$  oraz stałej szybkości  $k$  dla reakcji zachodzących w cząsteczce z podstawnikiem (indeks dolny R) oraz bez (indeks dolny 0). Względną zmianę w wysokości bariery reakcji pod wpływem podstawnika R, przedstawiono jako:

$$\Delta\Delta V^\ddagger = \Delta V_R^\ddagger - \Delta V_0^\ddagger, \quad (5.10)$$

gdzie  $\Delta V_R^\ddagger$  to bariera reakcji w podstawionej cząsteczce WWA-R, natomiast  $\Delta V_0^\ddagger$  to reakcja w tej samej pozycji, dla tej samej cząsteczki WWA bez podstawnika. Miarą wpływu R na tunelowanie kwantowe jest, analogicznie jak w faktorzach tunelowania w metodzie RC-TST, iloraz:

$$\Delta\kappa = \frac{\kappa_R}{\kappa_0}, \quad (5.11)$$

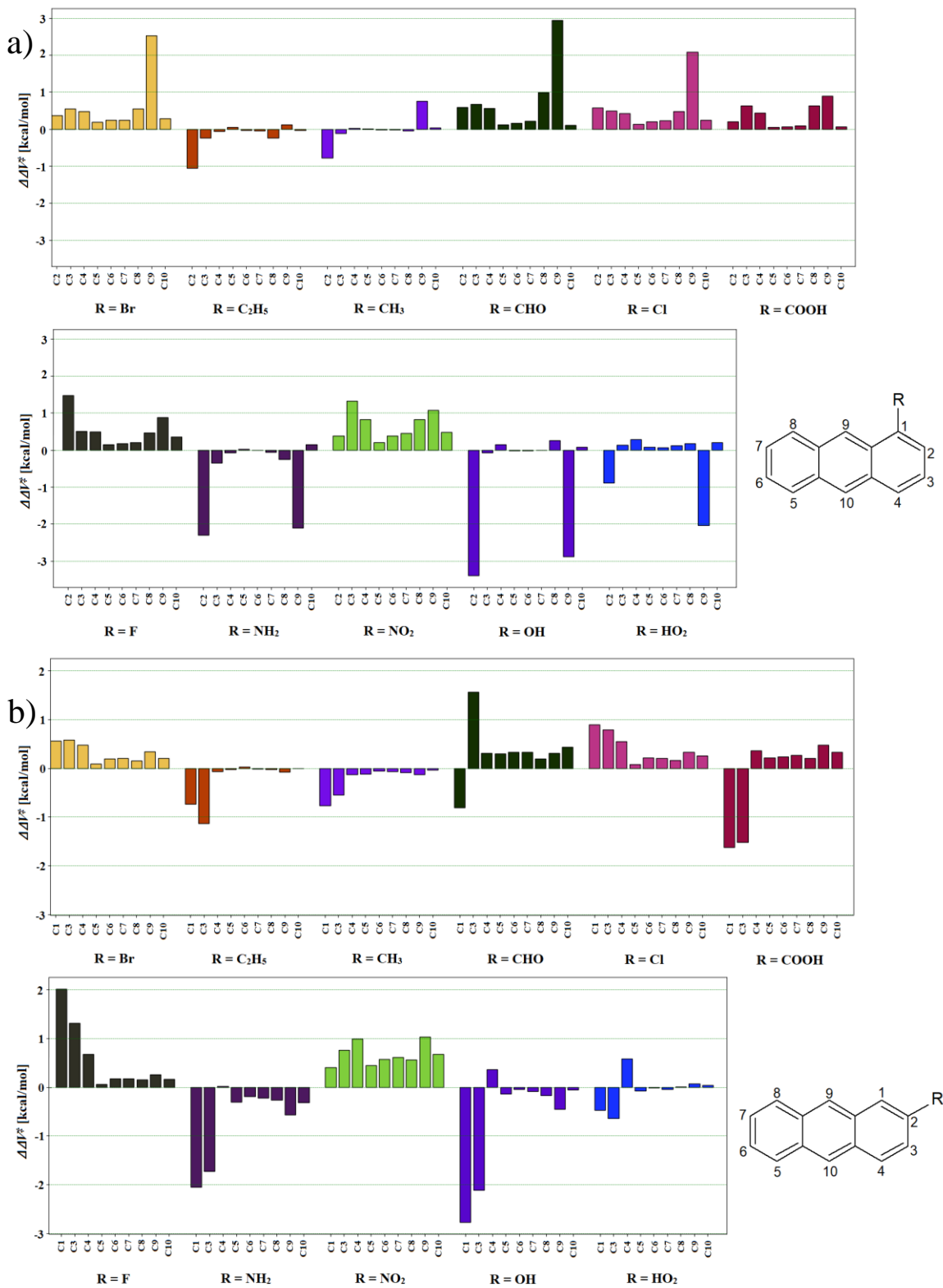
gdzie  $\kappa_R$  i  $\kappa_0$  to odpowiednio współczynniki przejścia dla reakcji z udziałem cząsteczek WWA-R i WWA. Jako że tunelowanie ma największe znaczenie w niskich temperaturach, przedstawione zostaną wyłącznie wartości  $\Delta\kappa$  dla  $T=300\text{K}$ . Wpływ podstawnika na szybkość reakcji, odzwierciedlają wartości  $\Delta k$  (równ. 5.12), gdzie indeksy oznaczają to samo, co w równaniu (5.11). Wartości te obliczono zarówno dla temperatur 300K oraz 1500K.

$$\Delta k = \frac{k_R}{k_0}, \quad (5.12)$$

### 5.4.1. Wpływ podstawnika na wysokość bariery

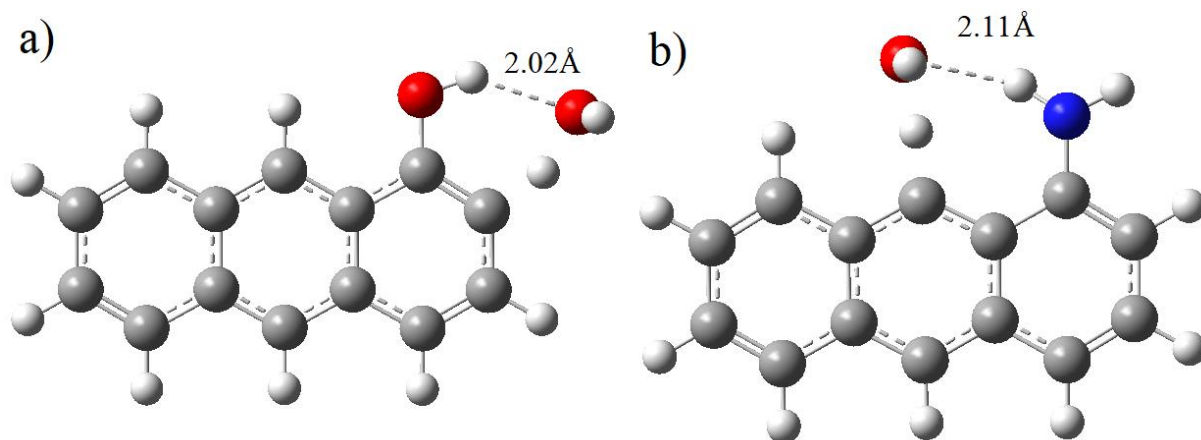
W pierwszej kolejności przeanalizowany został wpływ podstawnika na wysokość bariery reakcji. Miarą tego wpływu jest wartość  $\Delta\Delta V^\ddagger$ , zdefiniowana równaniem 5.10. Wartości większe od zera oznaczają, że energie aktywacji dla WWA-R są większe niż dla związków niepodstawionych i *vice versa*. Rzecz jasna, największy efekt podstawnikowy spodziewany jest dla centrów reakcji bezpośrednio sąsiadujących z podstawionym elementem pierścienia aromatycznego. Zaprezentowane zostaną jedynie wartości  $\Delta\Delta V^\ddagger$  dla pochodnych antracenu (rys. 5.5) podstawionych w pozycjach *alfa* oraz *beta*, pozostałe zestawione są w dodatku B. Ze względu na podobieństwo otoczenia chemicznego podstawnika, różnice pomiędzy poszczególnymi acenami są tylko ilościowe, a ogólne trendy są podobne.

Zgodnie z przewidywaniami, największe zmiany zauważalne są dla centrów reakcji w bezpośrednim sąsiedztwie podstawnika R. W przypadku antracenu są to pozycje C2 i C9 (R w pozycji *alfa*) lub C1 i C3 (R w pozycji *beta*). Wpływ podstawnika na wysokość bariery maleje ze wzrostem jego odległości od centrum reakcji. Odstępstwo od tej reguły obserwuje się przede wszystkim dla grupy NO<sub>2</sub>, gdzie największy wzrost  $\Delta V^\ddagger$  następuje w pozycjach C3 i C9 (R w pozycji *alfa*) lub C4 i C9 (R w pozycji *beta*). W bliskim sąsiedztwie R można wyróżnić dwie grupy podstawników: zaniżające (CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, OH, NH<sub>2</sub>, HO<sub>2</sub>) oraz zawyżające (F, Cl, Br, NO<sub>2</sub>) barierę. W przypadku CHO i COOH nie da się jednoznacznie określić takiego trendu, gdyż w zależności od pozycji podstawnika obserwuje się zarówno dodatnie i ujemne wartości  $\Delta\Delta V^\ddagger$ . Grupy alkilowe (CH<sub>3</sub> i C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) w pozycji *alfa* powodują lekki wzrost  $\Delta V^\ddagger$  w pozycji C9, mimo tego, że dla pozostałych pozycji trend jest odwrotny. Podobnie, OH i HO<sub>2</sub> zawyżają barierę w pozycji C4 (zarówno przy podstawieniu w pozycji *alfa* jak i *beta*), a w pozostałych pozycjach ją obniżają. Spadek wysokości bariery na sąsiadujących pozycjach można wytłumaczyć tworzeniem się wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego pomiędzy atakującym rodnikiem OH<sup>•</sup> a podstawnikiem w strukturze TS (rys. 5.6). Takie oddziaływanie prowadzi do zredukowania energii potencjalnej układu, a co za tym idzie mniejsza  $\Delta V^\ddagger$ .



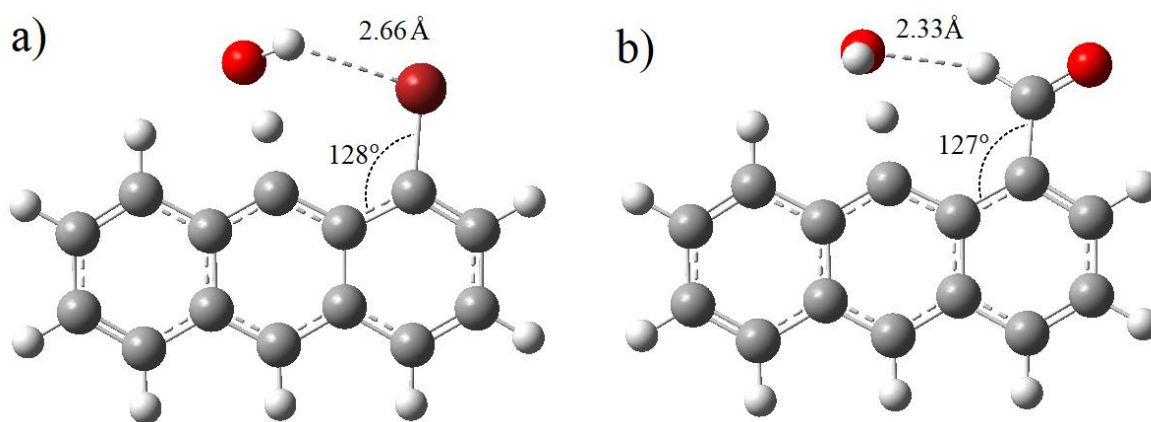
**Rysunek 5.5.** Względne zmiany w wysokości bariery  $\Delta\Delta V^\ddagger$  dla poszczególnych centrów reakcji w antracenie pod wpływem podstawnika R w pozycji a) *alfa* i b) *beta*.





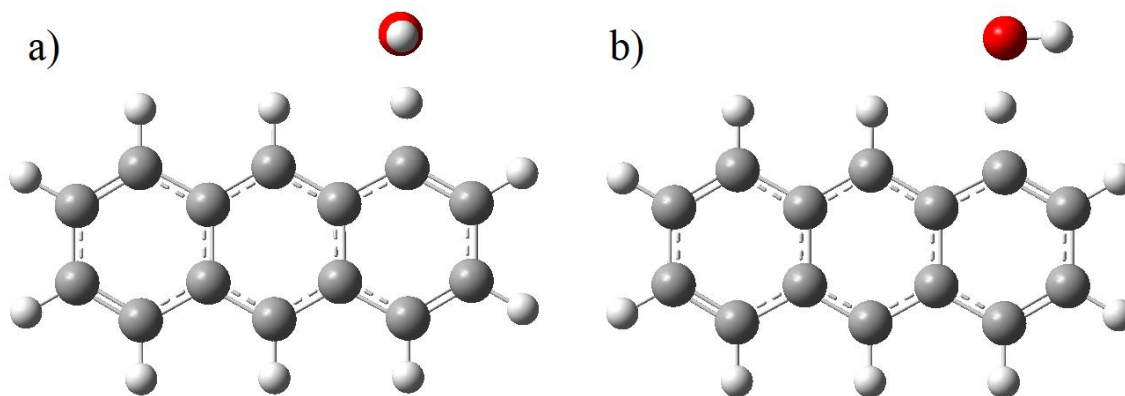
**Rysunek 5.6.** Wewnętrzne wiązania wodorowe pomiędzy rodnikiem OH a podstawnikiem w stanie przejściowym: a) 1-hydroksyantracenu (centrum reakcji C2), b) 1-aminoantracenu (centrum reakcji C9).

Za zawyżenie bariery reakcji odpowiedzialna jest zawada steryczna, zależna od rozmiaru podstawnika. Obecności dużej grupy zbyt blisko rodnika hydroksylowego w kompleksie TS powoduje wzrost energii potencjalnej przez wzajemne odpychanie. Dodatkowo dochodzi do deformacji cząsteczki, co prowadzi do znacznej zmiany geometrii kompleksu aktywnego (rys. 5.7).



**Rysunek 5.7.** Zawady steryczne w strukturach TS: a) 1-bromoantracenu (centrum reakcji C9), b) 1-formyloantracenu (centrum reakcji C9). Pokazano oddziaływania międzycząsteczkowe oraz deformację kątów, które w strukturach bez zawady sterycznej mają wartość  $120 \pm 1^\circ$ .

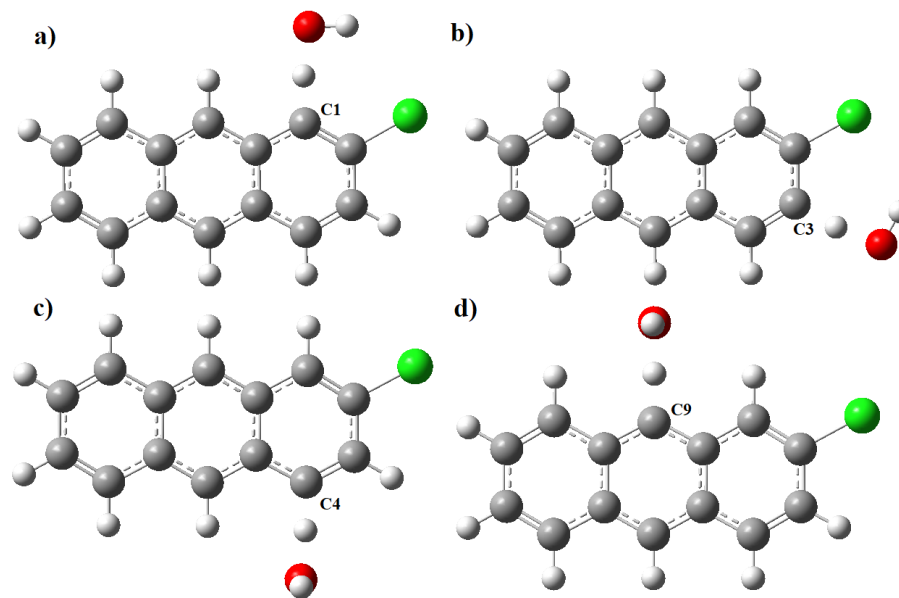
Istotna jest również orientacja rodnika OH' względem płaszczyzny cząsteczki WWA. Okazało się, że struktura TS w której kąt ten wynosi  $\sim 90^\circ$  jest korzystniejsza energetycznie niż ta, w której rodnik hydroksylowy znajduje się w tej samej płaszczyźnie (rys. 5.8). W przypadku niepodstawionego antracenu różnica ta wynosi około 2 kcal/mol.



**Rysunek 5.8.** Ułożenie rodnika hydroksylowego w strukturze TS antracenu. a) Najkorzystniejsza energetycznie struktura TS, gdzie OH' tworzy kąt  $90^\circ$  względem płaszczyzny antracenu. b) Mniej korzystna struktura TS, gdzie rodnik OH' jest ułożony w tej samej płaszczyźnie, co antracen. Różnica pomiędzy strukturami a) i b) wynosi około 2 kcal/mol.

Niekiedy jednak ułożenie rodnika OH' sprzyja powstawaniu wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego z podstawnikiem. W takich przypadkach TS o najniższej energii to ten, w którym rodnik OH' znajduje się w tej samej płaszczyźnie co WVA (rys. 5.9). Jeżeli reakcja nie zachodzi bezpośrednio obok podstawnika, to OH' jest zawsze prostopadłe względem WVA.

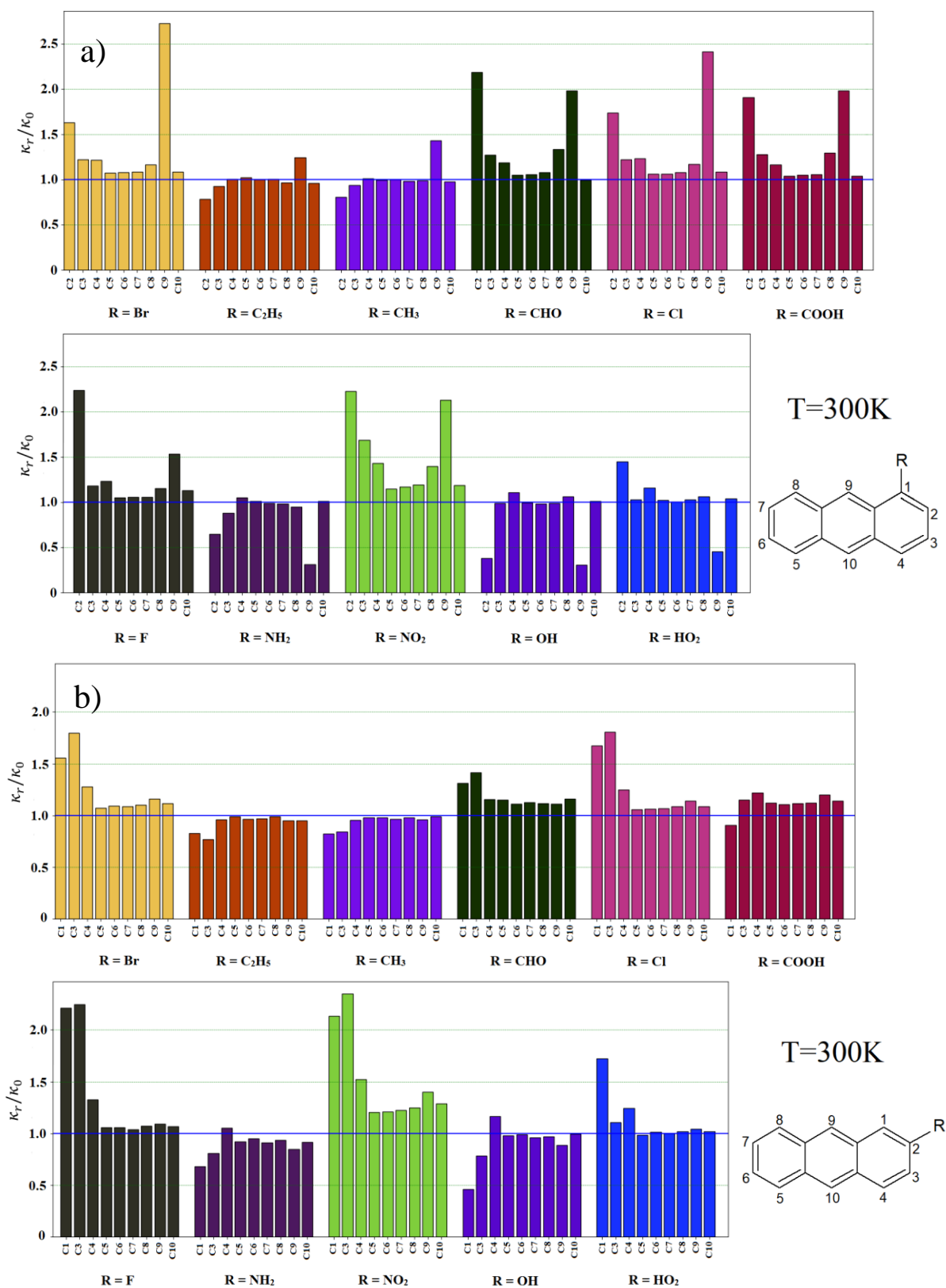
O ostatecznej wysokości bariery decydują wszystkie wyżej wymienione czynniki. Jak widać na rysunku 5.7, w obu strukturach TS zaobserwować można zarówno tworzenie się stabilizujących oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych, jak i zawady steryczne prowadzące do destabilizacji kompleksu. W przykładach podanych na rysunku 5.7 odkształcenie od optymalnej geometrii jest jednak znaczące. W konsekwencji wartość  $\Delta\Delta V^\ddagger$  dla antracenu podstawionego w pozycji *alfa* wynosi +2.5 kcal/mol (R = Br) oraz +3 kcal/mol (R = CHO). Warto zwrócić uwagę na fakt, że rodnik OH' w kompleksie TS może pełnić rolę zarówno donora (rys. 5.9a i b), jak i akceptora (rys. 5.6) wiązania wodorowego.



**Rysunek 5.9.** Ułożenie rodnika hydroksylowego w strukturze TS 2-chloroantracenu dla reakcji z rodnikiem OH<sup>•</sup> przebiegającej w pozycji a) C1, b) C3, c) C4 i d) C9.

### 5.4.2. Wpływ podstawnika na efekt tunelowania

Analiza wpływu podstawnika na efekt tunelowania została przeprowadzona w temperaturze 300K. Jak wiadomo, współczynnik ten maleje z temperaturą dążąc do jedności. W związku z tym, różnice wysokotemperaturowych współczynników przejścia są znikome. Istotna jest jednak sama wielkość efektu, który dla większości badanych procesów zwiększa szybkości reakcji o 20-30% nawet w temperaturze 1000K. Wszystkie pozycje wykazywały dokładnie taki sam trend, niezależnie od wielkości acenu. Z tego powodu, analogicznie jak w poprzednim podrozdziale, przedstawione zostaną wyłącznie wyniki  $\Delta\kappa$  dla antracenu podstawionego w pozycji *alfa* oraz *beta* (rys. 5.10). Rezultaty dla pozostałych badanych związków zestawione są w dodatku B. Na wykresach przedstawiony jest iloraz współczynników  $\kappa$  (równ. 5.11). Oznacza to brak wpływu podstawnika dla  $\Delta\kappa \approx 1$  oraz wzrost i spadek istotności tunelowania dla, odpowiednio,  $\Delta\kappa > 1$  oraz  $\Delta\kappa < 1$ .

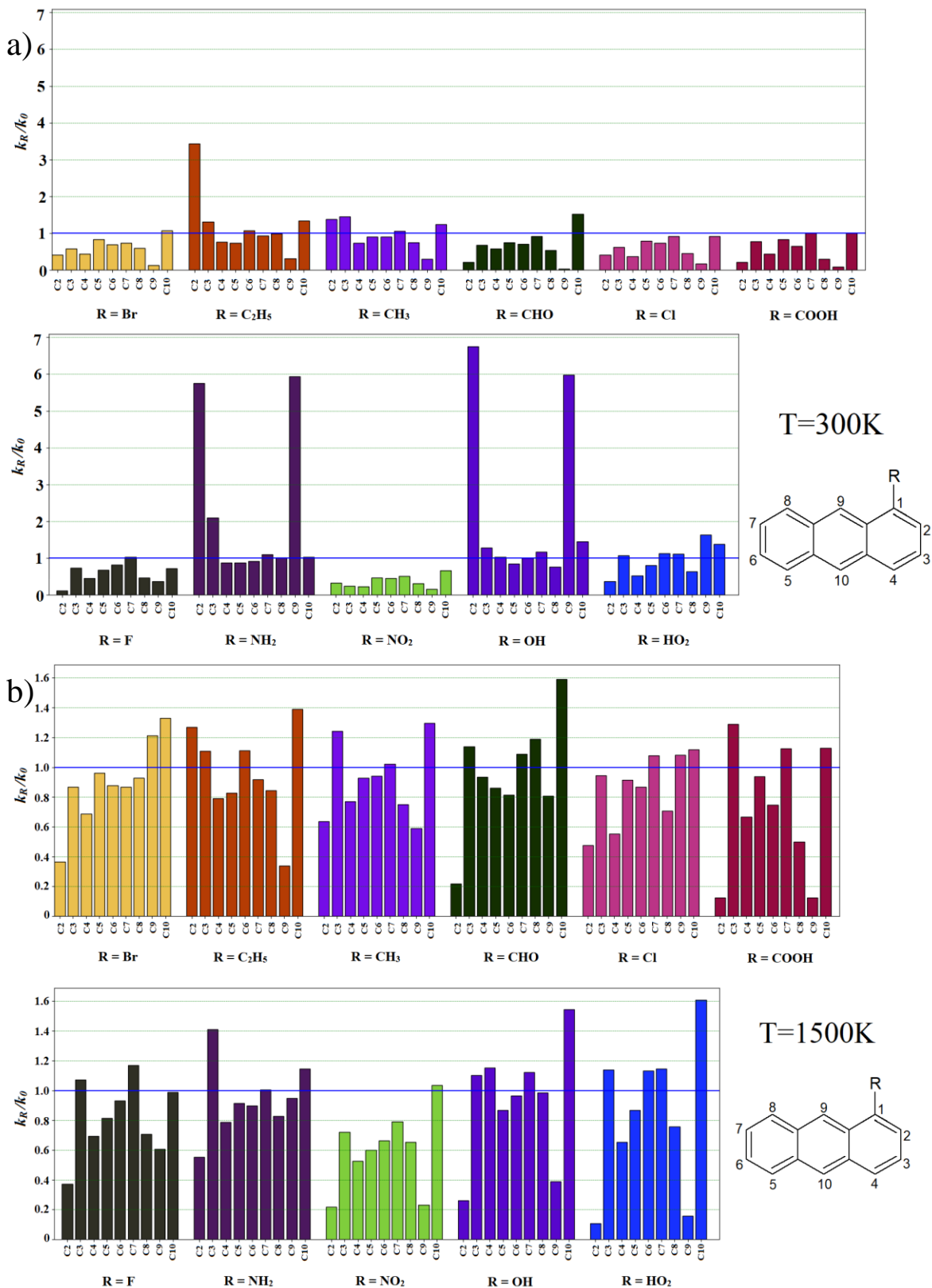


**Rysunek 5.10.** Względne zmiany w wartości współczynnika przejścia  $\kappa$  (Eckart) dla poszczególnych centrów reakcji w antracenie podstawionym w pozycji a) *alfa* i b) *beta*.

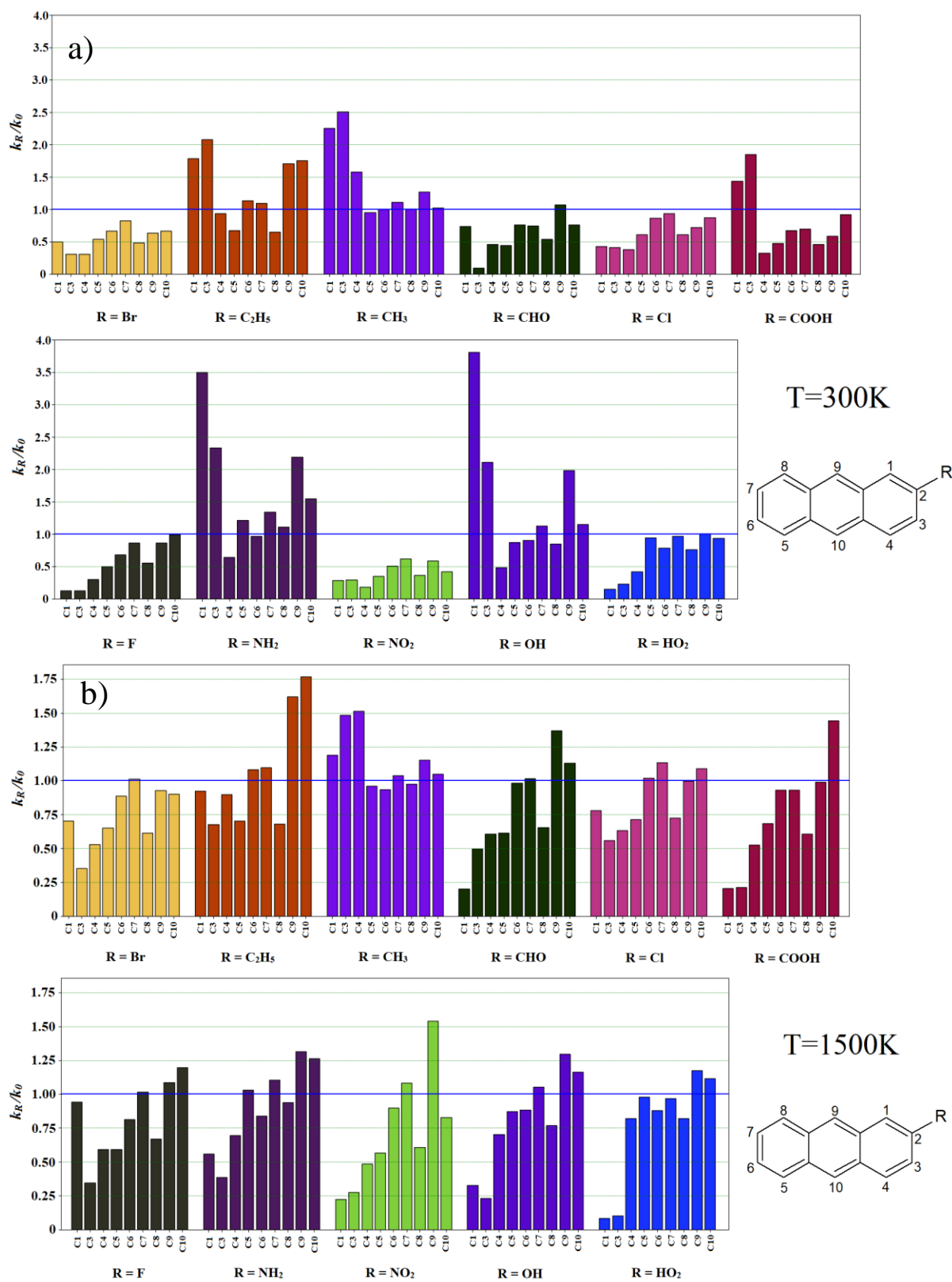
Zmienność współczynnika przejścia ściśle koreluje ze zmianami bariery reakcji. Porównując wykresy na rysunkach 5.5 i 5.10 można dostrzec, że zmiany w wartości  $\Delta V^\ddagger$  w danej pozycji są wprost proporcjonalne do zmiany  $\kappa$ . Względne wartości wzrostu lub spadku  $\kappa$  dla poszczególnych pozycji jest również podobne. W związku z tym, poniższa dyskusja dotyczyć będzie wyłącznie rozbieżności pomiędzy  $\Delta\Delta V^\ddagger$  a  $\Delta\kappa$ . Pierwszą zauważalną różnicą jest fakt, że dla podstawnika  $\text{HO}_2$  w pozycji *beta* bariery reakcji C1 i C3 są zaniżone, natomiast współczynnik przejścia rośnie. Jest to także prawdą dla C2, gdy  $\text{HO}_2$  znajduje się w pozycji *alfa*, oraz dla C1, gdy podstawnikiem jest  $\text{CHO}$  w pozycji *beta*. Ostatni przykład rozbieżności pomiędzy zmianami w barierach a wpływem tunelowania obserwowany jest dla centrum reakcji C3 dla  $\text{R} = \text{COOH}$  w pozycji *beta*. Jako że współczynnik przejścia  $\kappa$  obliczony metodą Eckarta zależy od wysokości bariery reakcji, wzajemna proporcjonalność tych wielkości nie jest zaskoczeniem. Parametr  $\kappa$  jest również powiązany z energią reakcji oraz wartością częstotliwości urojonej, które to wielkości mogą wiązać się z rozbieżnościami obserwowanymi dla podstawników  $\text{HO}_2$ ,  $\text{CHO}$  i  $\text{COOH}$ .

### 5.4.3. Wpływ podstawnika na stałą szybkości reakcji

Wykresy 5.11 i 5.12 przedstawiają względne zmiany (równ. 5.12) stałych szybkości reakcji. Jeżeli wartość  $\Delta k$  jest większa od jedności, to szybkość reakcji zachodzącej na pochodnej WWA-R jest większa niż dla odpowiadającego związku WWA. Analogicznie wartości poniżej jedności wskazują na wolniejszy przebieg reakcji w związkach WWA-R. Ze względu na zmienność reaktywności niektórych centrów aktywnych, przedyskutowane zostaną zmiany  $\Delta k$  w temperaturze 300K oraz 1500K. Jak uprzednio, dyskutowane są tylko wyniki dotyczące antracenu, gdyż trendy jakościowe są analogiczne dla pozostałych cząstek. Szczegółowe rezultaty dla benzenu, naftalenu oraz tetracenu zestawione są w dodatku B.



**Rysunek 5.11.** Względne zmiany w stałej szybkości reakcji  $\Delta k$  dla pochodnych antracenu z podstawnikiem R w pozycji *alfa* w a) temperaturze 300K i b) temperaturze 1500K.



**Rysunek 5.12.** Względne zmiany w stałej szybkości reakcji  $\Delta k$  dla pochodnych antracenu z podstawnikiem R w pozycji *beta* w a) temperaturze 300K i b) temperaturze 1500K.

Zarówno bariera reakcji, jak i współczynnik tunelowania pojawiają się bezpośrednio w równaniu na stałą szybkości reakcji TST (równanie 2.16). Dlatego też zmienność stałej szybkości reakcji jest wypadkową  $\Delta\Delta V^\ddagger$  i  $\Delta\kappa$ . Dodatkowo, zgodnie z równaniem Eyringa, przy obliczaniu względnych zmian  $\Delta k$  należy uwzględnić różnice w funkcjach podziału dla WWA i WWA-R. Zgodnie z oczekiwaniami, w temperaturze 300K zaobserwowano znaczne zwiększenie szybkości reakcji dla pozycji, w których bariery były przez wpływ podstawnika zaniżone. Analogicznie, wyższe bariery skutkowały mniejszymi wartościami  $k$ . Względne zmiany  $\Delta\Delta V^\ddagger$  są głównym czynnikiem warunkującym zmienność stałych szybkości reakcji w poszczególnych pozycjach. Względne zawyżenie współczynników przejścia nie jest aż tak istotne. Jako przykład można przytoczyć proces przeniesienia atomu wodoru przez OH<sup>-</sup> w pozycji C9 w 1-bromoantracenie. Wartość  $\Delta\kappa$  wynosi w tym przypadku 2.81 (rys. 5.10). Oznacza to, że reakcja ta przebiega niemalże trzykrotnie szybciej w porównaniu do niepodstawionego antracenu. Zmiana ta wiąże się ze wzrostem  $\kappa$ , spowodowanym efektem podstawnikowym. Jednakże, wartość  $\Delta V^\ddagger$  (rys. 5.5) dla tego procesu jest większa o 2.48 kcal/mol względem antracenu. W końcowym rozrachunku stała szybkości reakcji w pozycji C9 w 1-bromoantracenie jest prawie 8 razy mniejsza ( $\Delta k = 0.13$ ) w porównaniu do tego samego procesu bez podstawnika (rys. 5.11). Taki wynik jest zrozumiały, gdy weźmie się pod uwagę fakt, że w temperaturze 300K, dla tej samej reakcji, zmiana bariery o 2.5 kcal/mol powoduje zmianę stałej szybkości o współczynnik 64. W związku z decydującym wpływem barier reakcji na jej stałą szybkości, otrzymane rezultaty dla  $\Delta k$  są, w większości przypadków, odwrotnie proporcjonalne do  $\Delta\Delta V^\ddagger$  (względny wzrost  $\Delta V^\ddagger$  powoduje spadek  $k$ ). Zaobserwowano jednak kilka odstępstw od tej reguły. Pierwszym z nich jest reakcja C1 dla CHO w pozycji *beta*, gdzie następuje względne zaniżenie stałej szybkości, pomimo zaniżenia bariery oraz zawyżenia współczynnika przejścia. Taką samą tendencję wykazuje podstawnik HO<sub>2</sub> w przypadku centrów reakcji C1 i C3 (podstawnik w pozycji *beta*) oraz C2 (podstawnik w pozycji *alfa*). Kolejną anomalią są reakcje zachodzące na atomach węgla C9 i C10, gdy antracen jest podstawiony grupą etylową w pozycji *beta*. W tym przypadku zarówno  $\Delta\Delta V^\ddagger$  jak i  $\Delta\kappa$  nie wykazują prawie żadnych zmian względem reakcji bez podstawnika, a mimo to względna zmiana stałej szybkości  $\Delta k$  wynosi około 1.75.

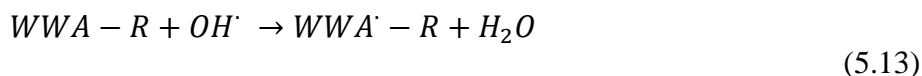


Jako że w temperaturze 1500K efekt tunelowania jest znikomy, a współczynnik przejścia dla reakcji z podstawnikiem i bez jest niemalże identyczny, jedyny wpływ na zmianę w reaktywności można przypisać różnicom w barierze reakcji oraz funkcji podziału. Porównanie wyników w temperaturach 300 i 1500K wskazuje na brak istotnej zależności temperaturowej względnej reaktywności. W większości przypadków zmienność stałej szybkości w 1500K podąża za tą dla 300K. Jak poprzednio, istnieje jednak kilka wyjątków. Przede wszystkim można zauważyć, że pochodne o największej względnej zmianie reaktywności w  $T = 300\text{K}$  ( $R = \text{OH}$  lub  $\text{NH}_2$ ), w wysokich temperaturach charakteryzują się mniejszą reaktywnością niż antracen niepodstawiony. Odpowiednie centra reakcji to C2 i C9 dla podstawienia w pozycji *alfa*, oraz C1 i C3 dla pozycji *beta*. Podobnie, ale w mniejszym stopniu, efekt ten jest zauważalny dla  $\text{COOH}$  w pozycji *beta*, gdzie  $\Delta k \approx 1.5$  dla centrów C1 i C3, a ze wzrostem temperatury spada do  $\sim 0.25$ . To samo widać również dla  $\text{HO}_2$  podstawionego w pozycji *alfa*, gdzie centrum reakcji C9 wykazuje podobne zmiany w  $\Delta k$ , co w przypadku  $\text{COOH}$ . Odwrotny efekt obserwuje się zaś dla centrum reakcji C9 w antracenie podstawionym atomami Cl i Br w pozycji *alfa*. W niskich temperaturach efekt podstawnikowy jest wyraźnie ujemny. Jednakże, ze wzrostem temperatury  $\Delta k$  zmierza do jedności. Relatywny wzrost reaktywności ze wzrostem T obserwuje się również dla podstawników w pozycji *beta*, gdy oderwanie atomu H zachodzi na centrum C9 ( $R = \text{NO}_2$ ) oraz C1 ( $R = \text{F}$ ). Łatwo zauważyć, iż zróżnicowanie względnej reaktywności w wysokich i niskich T dotyczy przede wszystkim procesów, dla których zachodziły najbardziej skrajne zmiany w barierze reakcji. Efekt ten można częściowo wytłumaczyć tym, że wpływ wielkości  $\Delta V^\ddagger$  w wysokich temperaturach nie jest aż tak istotny jak w niskich. Jak wspomniano uprzednio, zmiana bariery o 2.5 kcal/mol w  $T = 300\text{K}$  prowadzi do 64-krotnej zmiany stałej szybkości. Taka sama różnica w  $T = 1500\text{K}$  prowadzi do zmiany o czynnik 2.3. Należy też mieć na uwadze, że poza współczynnikiem tunelowania oraz wysokością bariery, wpływ na stałą szybkości ma również funkcja podziału, przyjmująca różne wartości dla związków z podstawnikiem oraz bez.

## 5.5. Opracowanie modelu QSAR

Aby w sposób ilościowy przedstawić zmianę reaktywności pod wpływem podstawnika, opracowano model QSAR. W tym celu posłużono się 627 procesami przeniesienia atomu wodoru przez rodnik  $\text{OH}\cdot$  z jednopodstawionych pochodnych WWA-R oraz 9 z udziałem

niepodstawionych związków WWA (łącznie 636 procesów). Zestaw ten został podzielony na 11 klas reakcji zależnych od podstawnika R (równ. 5.13).



Dla  $R = Br, C_2H_5, CH_3, CHO, Cl, COOH, F, NH_2, NO_2, OH$  i  $HO_2$

W efekcie, w skład każdej klasy weszło 57 reakcji próbnych, na podstawie których opracowano indywidualne modele QSAR. Przedstawione tutaj wyniki dotyczą reakcji w temperaturze 300K. Ze względu na swoją prostotę i skuteczność, jedną z powszechnie stosowanych metod w badaniach QSAR jest wielokrotna regresja liniowa (MLR)<sup>187,188</sup>. W podejściu tym zakłada się, że zmienna zależna jest powiązana liniowo ze zmiennymi niezależnymi:

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i, \quad (5.14)$$

gdzie  $Y$  to zmienna zależna (aktywność chemiczna, którą chce się obliczyć),  $X_i$  to zmienne niezależne (deskrytory),  $a_0$  jest wartością stałą,  $a_i$  to współczynniki regresji, zaś  $n$  oznacza liczbę deskrytorów<sup>189</sup>. Parametry użyte do stworzenia prezentowanych tu indywidualnych modeli QSAR podsumowano w tabeli 5.2, zaś szczegółowy ich opis znajduje się w podrozdziale 5.2. Wartości każdego z nich dla zestawu reakcji próbnych zestawiono w dodatku C. Większość użytych tutaj deskrytorów znajdowało już wcześniej zastosowanie w badaniach kinetyki reakcji z udziałem rodnika  $OH^{\cdot}$  i opracowywaniu modeli QSAR<sup>190-192</sup>.

W celu wstępnej walidacji otrzymanych modeli przeprowadzono analizę statystyczną z użyciem parametrów  $R^2$  (współczynnik determinacji),  $R^2_s$  (skorygowany współczynnik determinacji) a także wartości  $F$  oraz wartości  $p$  dla poziomu istotności  $\alpha = 0.05$ . Korzystając z metody MLR obliczono powyższe parametry dla zależności:

$$\log(k) = a_0 + a_1 q(c) + a_2 f^-(C) + a_3 f^+(C) + \dots + a_{15} S^0 + a_{16} \Delta H_{tw}^0, \quad (5.15)$$

gdzie  $k$  to stała szybkości reakcji a  $X_i$  to deskryptory podane w tabeli 5.2. Wyniki dla 11 klas reakcji zależnych od podstawnika zestawiono w tabelach 5.3 i 5.4.

Deskryptor	Symbol	Typ	
Ładunek cząstkowy atomu C	$q(C)$	Właściwości reagentów	
Indeks Fukui dla ataku elektrofilowego atomu C	$f^-(C)$		
Indeks Fukui dla ataku nukleofilowego atomu C	$f^+(C)$		
Indeks Fukui dla ataku rodnikowego atomu C	$f^0(C)$		
<i>Dual-descriptor</i> atomu C	$\Delta f(C)$		
Ładunek cząstkowy atomu H	$q(H)$	Właściwości produktów (struktura elektronowa)	
Energia orbitalu HOMO	<b>HOMO</b>		
Energia orbitalu LUMO	<b>LUMO</b>		
Różnica energii orbitali HOMO-LUMO	<b>H-L</b>		
Polaryzowalność	<b><math>\alpha</math></b>		
Moment dipolowy	<b><math>\mu</math></b>		
Energia całkowita	<b>E<sub>scf</sub></b>		
Pojemność cieplna	<b>C<sub>p</sub></b>		Właściwości produktów (termodynamiczne)
Entropia	<b>S<sup>0</sup></b>		
Entalpia tworzenia	<b><math>\Delta H^0_{tw}</math></b>		
Energia reakcji	<b><math>\Delta E</math></b>	Typowe dla reakcji	

**Tabela 5.2.** Lista deskryptorów użytych w tym badaniu do opracowania modelu QSAR. Dzielą się one na parametry opisujące reagenty, produkty (z obliczeń struktury elektronowej M06-2X/avg-cc-pVDZ oraz parametrów termodynamicznych dla T=300K) a także charakterystyczne dla danej reakcji ( $\Delta E$ ) gdzie wymagane są informacje na temat produktów oraz reagentów.

Podstawnik	$R^2$	Skorygowany $R^2$	wartość $F$
Br	0.74	0.64	7.59
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.75	0.64	7.34
CH <sub>3</sub>	0.76	0.67	7.99
CHO	0.70	0.57	5.69
Cl	0.83	0.76	11.80
COOH	0.74	0.63	6.99
F	0.97	0.96	78.15
NH <sub>2</sub>	0.95	0.93	46.78
NO <sub>2</sub>	0.72	0.61	6.54
OH	0.89	0.85	20.78
HO <sub>2</sub>	0.86	0.80	15.37

**Tabela 5.3.** Wartości współczynnika determinacji  $R^2$ , skorygowanego  $R^2$  oraz wartości  $F$  dla modeli QSAR poszczególnych klas WWA-R + OH· → WWA·-R + H<sub>2</sub>O, przy użyciu MLR. Wartość krytyczna  $F$  dla poziomu istotności  $\alpha=0.05$  wynosi 1.904.

Deskryptor	podstawnik										
	Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CHO	Cl	COOH	F	NH <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	OH	HO <sub>2</sub>
$q(C)$	0.41	0.00	0.05	0.19	0.01	0.57	0.00	0.95	0.02	0.00	0.01
$f^-(C)$	0.63	0.85	0.21	0.19	0.68	0.46	0.06	0.84	0.50	0.03	0.48
$f^+(C)$	0.11	0.50	0.09	0.11	0.67	0.21	0.83	0.53	0.87	0.38	0.49
$f^0(C)$	0.03	0.33	0.31	0.05	0.49	0.04	0.16	0.55	0.78	0.09	0.04
$\Delta f(C)$	0.18	0.74	0.03	0.06	0.94	0.94	0.18	0.81	0.59	0.06	0.09
$q(H)$	0.00	0.00	0.06	0.19	0.00	0.90	0.94	0.00	0.02	0.73	0.00
$\Delta E$	0.23	0.10	0.13	0.70	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03	0.53
HOMO	0.91	0.62	0.40	0.59	0.35	0.50	0.41	0.15	0.41	0.11	0.56
LUMO	0.97	0.86	0.67	0.61	0.85	0.58	0.29	0.16	0.32	0.10	0.56
H-L	0.96	0.93	0.55	0.60	0.49	0.55	0.47	0.15	0.39	0.12	0.54
$\alpha$	0.14	0.02	0.07	0.01	0.00	0.01	0.00	0.52	0.01	0.12	0.08
$\mu$	0.01	0.86	0.18	0.59	0.17	0.11	0.15	0.00	0.02	0.51	0.45
$E_{SCF}$	0.06	0.00	0.01	0.00	0.01	0.66	0.03	0.73	0.32	0.36	0.20
$C_V$	0.11	0.03	0.77	0.00	0.41	0.00	0.00	0.00	0.69	0.01	0.21
$S^0$	0.40	0.00	0.36	0.73	0.02	0.02	0.03	0.00	0.02	0.00	0.26
$\Delta H_{rw}$	-	0.00	0.00	0.32	0.02	0.00	0.01	0.35	0.15	0.58	0.84

**Tabela 5.4.** Wartości  $p$  dla deskryptorów odpowiadających poszczególnym modelom QSAR z użyciem MLR. Zaznaczono deskryptory, dla których wartość  $p$  jest mniejsza niż 0.05.

Aby obliczyć stałą szybkości daną równaniem 5.15 dla klasy reakcji z odpowiednim podstawnikiem R, należy w miejsce współczynników  $a_i$  podstawić wartości z tabeli 5.5. Jak wynika z wartości współczynnika determinacji przedstawionego w tabeli 5.3, bardzo dobrą korelację można zaobserwować dla modeli fluoru ( $R^2 = 0.97$ ) i NH<sub>2</sub> ( $R^2 = 0.95$ ). Parametry otrzymane dla OH, HO<sub>2</sub> i Cl znajdują się w przedziale wartości  $R^2$  od 0.8 do 0.9, co również wskazuje na satysfakcjonującą zależność pomiędzy  $\log(k)$  a wyznaczonymi deskryptorami. Pozostałe wartości  $R^2$  są mniejsze, ale wciąż wynoszą ponad 0.7. Wartości F znacznie przewyższające wartość krytyczną  $F_{v1,v2} = 1.904$  ( $v1=16$ ,  $v2=40$  dla  $\alpha=0.05$ ) pozwalają na przypuszczenie, że obserwowana zależność istotnie ma charakter liniowy. Wartości  $p$  z tabeli 5.4 wskazują na to, że najbardziej istotne statystycznie deskryptory to parametry termodynamiczne, energia całkowita produktów, energia reakcji, ładunki atomów C i H, indeksy Fukui oraz polaryzowalność produktu. Dla podstawników Br, NH<sub>2</sub> i NO<sub>2</sub> istotne są również momenty dipolowe. W przypadku użycia jako deskryptora energii orbitali frontalnych, wartości  $p$  dla żadnego podstawnika nie spadły poniżej 0.05.

Deskryptor	$a_i$	podstawnik										
		Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CHO	Cl	COOH	F	NH <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	OH	HO <sub>2</sub>
const.	$a_0$	-230.00	26.24	13.76	-44.92	-30.84	4.06	-2.74	-58.85	6.95	-36.98	0.26
$q(C)$	$a_1$	-0.34	70.02	42.65	-12.57	-36.46	4.91	-21.27	0.19	25.48	-20.55	17.98
$f^-(C)$	$a_2$	-245.9	122.8	113.9	89.6	-168.2	593.5	439.8	-64.4	-337.5	1320.1	361.5
$f^+(C)$	$a_3$	1128.0	534.1	-109.9	-468.7	-207.2	508.6	-46.5	-167.0	111.3	-409.5	339.2
$f^0(C)$	$a_4$	-886.6	-660.1	-13.3	370.5	381.0	-1101.6	-385.3	226.8	230.6	-904.8	-697.7
$\Delta f(C)$	$a_5$	-690.67	-214.54	107.41	281.35	27.93	41.98	244.42	53.67	-226.77	871.98	12.29
$q(H)$	$a_6$	36.76	-116.86	-69.21	44.08	45.27	-2.45	-0.78	-76.42	-51.21	-7.12	-52.05
$\Delta E$	$a_7$	-0.11	-0.18	0.19	0.07	-0.57	0.25	-0.34	-0.18	0.20	-0.17	-0.04
HOMO	$a_8$	-143.2	340.9	591.2	-746.0	-575.6	796.4	369.5	-592.0	-698.5	1070.7	-383.4
LUMO	$a_9$	-40.5	127.1	-303.0	694.7	120.2	-629.7	-467.0	566.8	845.9	-1088.1	380.7
H-L	$a_{10}$	-64.7	63.2	426.8	-715.6	-425.4	693.2	326.1	-582.6	-722.5	1039.6	-395.8
$\alpha$	$a_{11}$	0.028	-0.064	-0.053	0.057	0.060	0.115	0.156	0.011	0.047	0.025	0.025
$\mu$	$a_{12}$	-0.144	-0.018	-0.121	-0.040	-0.055	-0.092	0.037	-0.146	-0.128	-0.028	-0.121
E <sub>SCF</sub>	$a_{13}$	-0.080	-0.529	-0.326	-0.270	-0.121	0.029	0.132	0.012	0.074	-0.065	-0.041
$C_V$	$a_{14}$	-0.984	-0.899	-0.238	-4.491	0.482	-1.961	-1.151	-1.507	0.308	-1.488	-0.509
$S^0$	$a_{15}$	-0.220	0.352	0.102	0.198	-0.709	0.404	0.348	0.968	0.147	0.612	-0.133
$\Delta H_{tw}^0$	$a_{16}$	-	0.720	0.456	-0.055	0.215	-0.132	-0.156	-0.060	-0.034	0.035	0.007

**Tabela 5.5.** Wartości współczynników korelacji  $a_i$  dla 11 podstawników R potrzebnych do wyznaczenia  $\log(k)$  (równ. 5.15) dla klas reakcji WWA-R + OH· → WWA·-R + H<sub>2</sub>O przy użyciu metody MLR. Wartości  $\Delta H_{tw}$  dla atomu bromu nie są zdefiniowane w programie MSMC i nie zostały użyte do wyznaczenia korelacji liniowej.

Deskryptor	No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
$q(C)$	1	1.00															
$f-(C)$	2	-0.11	1.00														
$f+(C)$	3	0.16	0.29	1.00													
$f0(C)$	4	0.01	0.86	0.73	1.00												
$\Delta f(C)$	5	0.21	-0.74	0.43	-0.30	1.00											
$q(H)$	6	0.45	-0.17	-0.02	-0.13	0.14	1.00										
$\Delta E$	7	-0.15	0.13	-0.01	0.09	-0.13	0.38	1.00									
HOMO	8	-0.17	-0.58	-0.25	-0.54	0.37	-0.34	-0.09	1.00								
LUMO	9	-0.36	0.44	0.39	0.52	-0.14	-0.25	-0.14	-0.50	1.00							
H-L	10	-0.10	0.59	0.37	0.61	-0.30	0.06	-0.02	-0.88	0.85	1.00						
$\alpha$	11	0.10	-0.56	-0.40	-0.62	0.25	-0.08	0.03	0.85	-0.82	-0.97	1.00					
$\mu$	12	0.39	-0.05	-0.20	-0.14	-0.09	0.50	0.31	-0.22	-0.50	-0.15	0.11	1.00				
$E_{SCF}$	13	-0.10	0.13	0.06	0.13	-0.09	-0.13	-0.05	-0.10	0.22	0.18	-0.24	-0.03	1.00			
$C_V$	14	0.09	-0.56	-0.39	-0.61	0.26	-0.10	0.00	0.85	-0.82	-0.97	0.98	0.11	-0.13	1.00		
$S^0$	15	0.15	-0.54	-0.40	-0.60	0.23	-0.04	0.02	0.79	-0.85	-0.95	0.97	0.18	-0.19	0.99	1.00	
$\Delta H_{tw}$	16	-0.21	0.44	0.30	0.48	-0.20	-0.15	-0.11	-0.56	0.76	0.77	-0.79	-0.17	0.98	-0.75	-0.78	1.00

**Tabela 5.6.** Macierz korelacji wyznaczona dla deskryptorów użytych przy tworzeniu modelu QSAR metodą MLR. Wartości >0 oznaczają korelację dodatnią a wartości <0 korelację ujemną. Wartości bliskie 0 oznaczają brak korelacji.

W tabeli 5.6 przedstawiono macierz korelacji obliczoną na podstawie wszystkich 636 reakcji z zestawu testowego. Wynika z niej, że deskryptory użyte w niniejszym badaniu wykazują w wielu przypadkach znaczną współliniowość. Istnienie korelacji liniowej pomiędzy indywidualnymi zmiennymi niezależnymi jest niepożądane w metodzie MLR i przyczynia się do błędów w wyznaczanych współczynnikach korelacji. W celu poprawienia jakości wyznaczonego modelu, należy zastosować metody w których eliminuje się problem współliniowości. Zalicza się do nich np. metodę cząstkowych najmniejszych kwadratów (PLS)<sup>191-193</sup>, w której deskryptory przekształca się na nowe niezależne liniowo zmienne, w oparciu o analizę głównych składowych (PCA)<sup>194,195</sup>. Kolejnym powodem niedostatecznej korelacji liniowej, odzwierciedlonej przez wartości skorygowanego  $R^2 < 0.8$  dla 7 z 11 podstawników jest to, że centra reakcji znajdujące się tuż obok podstawnika wykazują największe zmiany reaktywności. Wartości statystyk  $F$  oraz  $R^2$  istotnie wzrastają, jeżeli nie uwzględnimy centrów aktywnych tuż obok podstawnika (tab. 5.7).

Podstawnik	$R^2$	Skorygowany $R^2$	wartość $F$
Br	0.88	0.81	13.54
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.91	0.86	17.83
CH <sub>3</sub>	0.85	0.76	9.40
CHO	0.93	0.89	21.88
Cl	0.94	0.90	24.32
COOH	0.88	0.81	12.25
F	0.94	0.91	26.48
NH <sub>2</sub>	0.87	0.79	10.90
NO <sub>2</sub>	0.94	0.91	28.51
OH	0.88	0.80	12.04
HO <sub>2</sub>	0.88	0.80	11.82

**Tabela 5.7.** Wartości współczynnika  $R^2$ , skorygowanego  $R^2$  oraz  $F$  dla modeli MLR odpowiadających poszczególnym podstawnikom. Nie uwzględniono centrów reakcji znajdujących się bezpośrednio obok podstawnika. Wartość krytyczna  $F$  wynosi  $F_{v1,v2} = 2.036$  ( $v1=16$ ,  $v2=27$  dla  $\alpha=0.05$ ).

## 5.6. Wnioski

Niniejsze badania dotyczyły analizy ilościowej oraz jakościowej dla wpływu 11 podstawników R na stałe szybkości reakcji rodnika hydroksylowego z jednopodstawionymi acenami WWA-R i benzenem. Rezultaty zostały otrzymane w oparciu o obliczenia struktur elektronowych dla 636 reakcji próbnych na poziomie teorii M06-2X/aug-cc-pVTZ. W pierwszej kolejności przeprowadzono analizę jakościową wpływu podstawnika na reaktywność WWA-R. W tym celu porównano bariery, współczynniki tunelowania oraz stałe szybkości reakcji z udziałem WWA-R oraz WWA. Zgodnie z oczekiwaniami, obecność podstawnika najbardziej wpływa na pozycje bezpośrednio z nim sąsiadujące. Jest to związane z oddziaływaniem rodnika OH $\cdot$  z podstawnikiem R w strukturze stanu przejściowego, które może prowadzić zarówno do stabilizacji TS przez tworzenie wewnątrzcząsteczkowych oddziaływań wodorowych, jak i jego destabilizacji z powodu zbyt dużej zawady sterycznej. Czynniki te wpływają na zmianę wysokości bariery reakcji  $\Delta V^\ddagger$ , co w konsekwencji powoduje zróżnicowanie reaktywności. W większości przypadków zmiana  $\Delta V^\ddagger$  prowadzi do proporcjonalnej zmiany współczynnika przejścia, oraz odwrotnie proporcjonalnej zmiany w stałej szybkości reakcji. Wyróżniono 2 grupy podstawników powodujących względny wzrost (OH, NH<sub>2</sub>) lub spadek (F, Cl, Br, NO<sub>2</sub>) szybkości reakcji przebiegających na sąsiadujących centrach. Dla

pozostałych efekt ten nie jest jednoznaczny, a ich wpływ zależy od pozycji podstawnika (*alfa* lub *beta*). Godne odnotowania jest zróżnicowanie reaktywności w niskich ( $T = 300\text{K}$ ) oraz wysokich temperaturach ( $T = 1500\text{K}$ ) dla pozycji, w których zachodzą największe zmiany w barierze reakcji. Procesy, które w niskich temperaturach charakteryzują się znacznie wyższą lub niższą stałą szybkości względem niepodstawionego związku WWA, w wysokich temperaturach wykazują odwrotną tendencję. Jest to związane z malejącym z temperaturą wpływem wysokości bariery na stałą szybkości.

W drugiej części przedstawiono ilościowe zależności pomiędzy reaktywnością poszczególnych centrów reakcji a właściwościami reagentów i produktów. Głównym celem było stworzenie modelu, umożliwiającego uniknięcie konieczności wyznaczania struktur TS. W tym celu znaleziono wartości 16 deskryptorów charakterystycznych dla poszczególnych centrów aktywnych. Posłużyły one do stworzenia indywidualnych modeli MLR dla każdego z 11 podstawników. Wstępna analiza statystyczna wykazała satysfakcjonującą zależność liniową dla 4 grup chemicznych: F,  $\text{NH}_2$ , OH i  $\text{HO}_2$  (skorygowany  $R^2 > 0.8$ ). Mniejsze wartości współczynnika determinacji mogą być spowodowane korelacją liniową pomiędzy poszczególnymi deskryptorami. Dodatkowo stworzenie jednego modelu dla wszystkich centrów reakcji jest utrudnione przez skrajnie odmienną reaktywność atomów węgla znajdujących się bezpośrednio przy podstawniku. Należy jednak podkreślić, że badania te są w toku a przedstawione wyniki stanowią wstępną analizę i wymagają dalszych prac, związanych z poprawą jakości modelu QSAR. Kolejne etapy badań to:

- 1) Wylimitowanie problemu współliniowości poprzez zastosowanie PCA oraz PLS.
- 2) Dogłębniejsza walidacja modelu QSAR, w tym określenie tzw. domeny stosowalności (*applicability domain*). Model QSAR wyprowadzony jest w oparciu o ograniczoną liczbę reakcji próbnych. Jedną z metod walidacji jest dokładne określenie, do jakich związków chemicznych otrzymany model się sprawdza i co równie ważne, w jakich przypadkach zawodzi<sup>196</sup>.
- 3) Analiza błędów wynikająca z zastosowania modelu QSAR w porównaniu do wyników z bezpośrednich obliczeń TST oraz dostępnych wartości literaturowych.
- 4) Znalezienie sposobu na lepsze uwzględnienie wpływu podstawnika na bezpośrednio sąsiadujące centra reakcji.





## Rozdział 6. Podsumowanie

W niniejszej pracy doktorskiej wykorzystano teorię stanu przejściowego do badania kinetyki reakcji przeniesienia atomu wodoru z cząsteczek węglowodorów alifatycznych oraz aromatycznych. Głównym celem badań było opracowanie modeli, które mogłyby posłużyć do oszacowywania stałych szybkości reakcji przy minimalnym koszcie obliczeniowym.

Wyniki zostały uzyskane w oparciu o obliczenia struktury elektronowej na różnych poziomach teorii. Porównanie otrzymanych barier reakcji do wartości eksperymentalnych oraz obliczeń ab-initio na wysokim poziomie teorii wykazało, że najlepszym kompromisem pomiędzy dokładnością a szybkością obliczeń jest użycie funkcjonału M06-2X, stworzonego z myślą o zastosowaniach w kinetyce chemicznej. Ze względu na występowanie oddziaływań niekowalencyjnych (van der Waalsa i wiązań wodorowych) w strukturach TS oraz na udział rodników charakteryzujących się znaczną gęstością elektronową, istotne okazało się uwzględnienie w bazie funkcyjnej funkcji dyfuzyjnych.

W pierwszej części rozprawy skupiono się na zastosowaniu metodologii RC-TST do wyprowadzenia równań, które pozwalają na oszacowanie stałych szybkości dla trzech dotąd nieopracowanych klas reakcji:

- 1)  $WWA + OH^\cdot \rightarrow WWA^\cdot + H_2O$
- 2)  $C_nH_{2n+2} + O_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}^\cdot + HO_2^\cdot$
- 3)  $C_nH_{2n+2} + HO_2^\cdot \rightarrow C_nH_{2n+1}^\cdot + H_2O_2$

Stałe szybkości reakcji referencyjnych zostały wyznaczone z zastosowaniem zaawansowanej metodologii uwzględniającej efekty ponownego przejścia, ukryte rotacje oraz tunelowanie wielowymiarowe. W pracy przeprowadzono ekstrapolację tych wartości do innych procesów w ramach danej klasy. Opierając się na założeniu podobieństwa centrum aktywnego, w pośredni sposób uwzględniono wszystkie istotne czynniki wpływające na stałą szybkości. Dla procesów przeniesienia atomu wodoru ze związków aromatycznych przez  $OH^\cdot$ , efekt ponownego przejścia okazał się być nieistotny. Podobnie, efekt tunelowania dla klasy  $C_nH_{2n+2} + O_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}^\cdot + HO_2^\cdot$  również nie wywierał wpływu na stałą szybkości, nawet w niskich temperaturach. W pozostałych przypadkach oba te efekty miały duże znacznie. Uwzględnie-

nie poprawki na anharmoniczność drgań okazało się być kluczowe dla każdej rozważanej klasy.

Obliczone metodą RC-TST stałe szybkości są w dobrej zgodności z dostępnymi wartościami literaturowymi. Analiza błędu systematycznego wykazała, że wielkość uśrednionego błędu jest rzędu 40-60% dla zdecydowanej większości rozpatrywanych procesów. Można zatem ogólnie stwierdzić, że RC-TST/LER może oszacować termiczne stałe szybkości reakcji w rozważanych klasach z dokładnością w granicach 60% w porównaniu do tych obliczonych z użyciem pełnej wersji metody RC-TST, do zastosowania której niezbędna jest znajomość stanów przejściowych. Ten poziom dokładności jest akceptowalny dla celów inżynierii chemicznej oraz do automatycznych generatorów mechanizmów reakcji (ARMG). Należy tu podkreślić, że błąd ten wprowadzany jest przez zastosowanie uśrednionych faktorów oraz przybliżonych formuł aproksymujących barierę reakcji. Rezultaty otrzymane za pomocą przybliżenia LER (wymagające znajomości energii reakcji) były wyraźnie lepsze od tych otrzymanych przy założeniu uśrednionych barier dla całej podklasy (BHG). Otrzymane rezultaty stanowią uzupełnienie tych opracowanych uprzednio, dając razem spójny obraz kinetyki inicjalizacji reakcji spalania węglowodorów.

Kolejna część pracy dotyczyła badania wpływu podstawnika R na przebieg reakcji rodnika hydroksylogowego ze związkami aromatycznymi WWA-R. W tym celu wybrano 11 podstawników, a mianowicie: atomy halogenów (Br, Cl, F), podstawniki alkilowe (CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) oraz CHO, COOH, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, OH i HO<sub>2</sub>. Jest to klasa reakcji analogiczna do omawianej wcześniej klasy  $WWA + OH^{\cdot} \rightarrow WWA^{\cdot} + H_2O$ , lecz ze względu na zróżnicowane otoczenie chemiczne w strukturze TS spowodowane obecnością podstawnika, metodologia RC-TST jest w tym przypadku niewydajna. W związku z tym, aby kontynuować badanie reaktywności związków aromatycznych z rodnikiem OH<sup>·</sup>, zdecydowano się na analizę ilościową wpływu podstawnika R na reaktywność WWA-R tworząc model QSAR. Najpierw jednak przeprowadzono analizę jakościową, gdzie porównano bariery reakcji, wpływ tunelowania oraz stałe szybkości względem niepodstawionych WWA. Rezultaty wskazują na to, że głównym czynnikiem wpływającym na zmianę stałej szybkości reakcji była zmienność wysokości bariery, wynikająca ze specyficznego oddziaływania atakującego rodnika OH<sup>·</sup> z podstawnikiem R w strukturze TS. Największe zmiany zauważalne były dla sąsiadujących

centrów reakcji, gdzie rodnik hydroksylowy bezpośrednio oddziaływał z podstawnikiem. Na ogół zwiększenie bariery reakcji prowadziło do wzrostu współczynnika tunelowania oraz zaniżenia stałej szybkości reakcji. Rozpatrywane grupy chemiczne R zostały sklasyfikowane ze względu na ich wpływ na wielkość efektu podstawnikowego, zarówno w niskich jak i wysokich temperaturach. Okazało się, że jego zależność temperaturowa jest największa dla procesów, dla których najbardziej zmieniała się bariera reakcji. Analiza ilościowa polegała na znalezieniu zależności liniowej, pomiędzy reaktywnością poszczególnych centrów reakcji w cząsteczce WWA-R a właściwościami chemicznymi produktów i reagentów. Wykorzystano w tym celu metodę MLR, gdzie zmienną zależną był logarytm dziesiętny ze stałej szybkości reakcji, a zmiennymi niezależnymi były: ładunki cząstkowe atomów C i H; indeksy Fukui dla ataku elektrofilowego, nukleofilowego i rodnikowego atomu C; *dual-descriptor* atomu C; energie orbitali granicznych HOMO, LUMO oraz różnica HOMO-LUMO; polaryzowalność; moment dipolowy; energia całkowita z obliczeń struktury elektronowej; pojemność cieplna; entropia; entalpia tworzenia oraz energia reakcji. Dla każdego podstawnika opracowano indywidualny model QSAR, który poddano wstępnej analizie statystycznej. Ze względu na współliniowość rozpatrywanych deskryptorów, oraz wyjątkową reaktywność centrów reakcji bezpośrednio sąsiadujących z podstawnikiem, tylko część wyprowadzonych modeli QSAR przejawiała satysfakcjonującą korelację. Poprawa jakości modelu QSAR wymaga dalszych badań, a wśród planowanych zabiegów znajduje się m. in. zastosowanie metodologii PLS w połączeniu z PCA, która eliminuje problem współliniowości.

Badanie procesów spalania jest problemem wielowymiarowym oraz multidyscyplinarnym, gdzie wymagany jest wspólny wysiłek teoretyków, eksperymentatorów oraz inżynierów. Stałe szybkości reakcji elementarnych stanowią fundament tych badań. Wszystkie wyprowadzone w niniejszej rozprawie doktorskiej formuły, zarówno metodą RC-TST jak i QSAR, mają za zadanie dostarczenie dokładnych wartości stałych szybkości reakcji elementarnych w możliwie szybki sposób. Otrzymane wyniki mają docelowo posłużyć poprawieniu dokładności złożonych mechanizmów reakcji wykorzystywanych do modelowania spalania paliw węglowodorowych. W następstwie nowo wyznaczone parametry mogą przyczynić się do zmniejszenia emisji zanieczyszczeń, zwiększenia wydajności silników spalinowych lub do opracowania nowych paliw węglowodorowych.

## Dodatek A. Podsumowanie parametrów RC-TST

Wszystkie niezbędne wartości potrzebne do obliczeń stałych szybkości w oparciu o procedurę RC-TST zestawiono w poniższych tabelach.

### Reakcja pomiędzy wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi a rodnikiem hydroksylowym

$k^{RC-TST}(T) = f_{\sigma} \times f_{\kappa}(T) \times f_Q(T) \times f_V(T) \times f_{HR}(T) \times k_{ref}(T)$ ( $cm^3$ cząsteczka $^{-1} \cdot s^{-1}$ )		
$f_{\sigma}$	obliczone na podstawie liczby symetrii reakcji	
$f_{\kappa}(T)$	$f_{\kappa(\alpha/inne)}(T) = 1 - 1.296 \times \exp\left(-\frac{T}{117.04}\right)$	dla pozycji $\alpha$ oraz inne ( $\Delta$ , $\square$ , $\diamond$ )
	$f_{\kappa(\beta)}(T) = 1 + 0.225 \times \exp\left(-\frac{T}{237.29}\right)$	dla pozycji $\beta$
	$f_{\kappa,C5}(T) = 1.063 + 7.550 \times \exp\left(-\frac{T}{149.19}\right)$	dla pozycji C5
$f_Q(T)$	$f_{Q(\alpha)}(T) = 0.56 - 0.2 \times \exp\left(-\frac{T}{308.80}\right)$	dla pozycji $\alpha$
	$f_{Q(\beta)} = 1.1$	dla pozycji $\beta$
	$f_{Q(C5)}(T) = 1.42 - 0.55 \times \exp\left(-\frac{T}{241.86}\right)$	dla pozycji C5
	$f_{Q(inne)}(T) = 0.33 + 0.15 \times \exp\left(-\frac{T}{312.50}\right)$	dla pozycji inne ( $\Delta$ , $\square$ , $\diamond$ )
$f_{HR}(T)$	$f_{HR}(T) = -1.6 \times 10^{-8}T^2 + 8.75 \times 10^{-5}T + 0.745$	dla wszystkich pozycji
$f_V(T)$	$\exp[-(\Delta V_{\alpha}^{\ddagger} - \Delta V_{ref}^{\ddagger})/(k_B T)]$ (bez uwzględnienia ZPE)	
	$\Delta V_{\alpha}^{\ddagger} = 0.747 \times \Delta E^{M06-2X} + 8.183$ [kcal/mol]	dla pozycji $\alpha$
	$\Delta V_{\beta}^{\ddagger} = 0.887 \times \Delta E^{M06-2X} + 10.118$ [kcal/mol]	dla pozycji $\beta$
	$\Delta V_{C5}^{\ddagger} = 0.206 \times \Delta E^{M06-2X} + 7.218$ [kcal/mol]	dla pozycji C5
	$\Delta V_{inne}^{\ddagger} = -0.0584 \times \Delta E^{M06-2X} + 3.687$ [kcal/mol]	dla pozycji inne ( $\Delta$ , $\square$ , $\diamond$ )
	$\Delta V_{ref}^{\ddagger} = 5.15$ kcal/mol (obliczone na poziomie M06-2X/cc-pVTZ)	
$k_{ref}(T)$	$k_{ref}(t)^{CVT/SCT/HR}(T) = (1.93 \times 10^{-21})T^{3.19} \exp\left(-\frac{733.5}{T}\right)$	w $cm^3s^{-1}$ cząsteczka $^{-1}$

**Tabela 1A.** Faktory RC-TST oraz wszystkie niezbędne parametry od obliczenia dowolnej reakcji należącej do klasy  $WWA + OH^{\cdot} \rightarrow WWA^{\cdot} + H_2O$ .

## Reakcja pomiędzy węglowodorami alifatycznymi a tlenem cząsteczkowym

$$k^{RC-TST}(T) = f_{\sigma} \times f_{\kappa}(T) \times f_Q(T) \times f_V(T) \times f_{HR}(T) \times k_{ref}(T) \quad (cm^3 \text{ cząsteczka}^{-1} \cdot s^{-1})$$

$f_{\sigma}$	obliczone na podstawie liczby symetrii reakcji	
$f_{\kappa}(T)$	$f_{\kappa}(T) = 1$	dla wszystkich pozycji
$f_Q(T)$	$f_{Q(p)}(T) = 0.56 - 0.15 \times \exp\left(-\frac{T}{370.87}\right)$	dla pozycji $p$
	$f_{Q(s)}(T) = 0.35 - 0.09 \times \exp\left(-\frac{T}{290.60}\right)$	dla pozycji $s$
	$f_{Q(t)}(T) = 0.20 - 0.16 \times \exp\left(-\frac{T}{308.03}\right)$	dla pozycji $t$
$f_{HR}(T)$	$f_{HR(p)}(T) = 2.74 - 1.35 \times \exp\left(-\frac{T}{3765}\right)$	dla pozycji $p$
	$f_{HR(s)}(T) = 1.54 - 1.32 \times \exp\left(-\frac{T}{551}\right)$	dla pozycji $s$
	$f_{HR(t)}(T) = 1.65 - 2.95 \times \exp\left(-\frac{T}{138}\right)$	dla pozycji $t$
$f_V(T)$	$\exp[-(\Delta V_a^{\ddagger} - \Delta V_{ref}^{\ddagger})/(k_B T)]$ (bez uwzględnienia ZPE)	
	$\Delta V_p^{\ddagger} = 0.610 \times \Delta E^{M06-2X} + 17.16$ [kcal/mol]	dla pozycji $p$
	$\Delta V_s^{\ddagger} = -1.332 \times \Delta E^{M06-2X} + 114.06$ [kcal/mol]	dla pozycji $s$
	$\Delta V_t^{\ddagger} = -1.349 \times \Delta E^{M06-2X} + 109.89$ [kcal/mol]	dla pozycji $t$
	$\Delta V_{ref}^{\ddagger} = 50.32$ kcal/mol (obliczone na poziomie teorii M06-2X/aug-cc-pVTZ)	
$k_{ref}(T)$	$k_{ref}(t)^{CVT/HR}(T) = 10^{-10} \exp\left(-\frac{26105}{T}\right)$	w $cm^3 s^{-1}$ cząsteczka $^{-1}$

**Tabela 2A.** Faktory RC-TST oraz wszystkie niezbędne parametry od obliczenia dowolnej reakcji należącej do klasy  $C_n H_{2n+2} + O_2 \rightarrow C_n H_{2n+1} + HO_2$ .

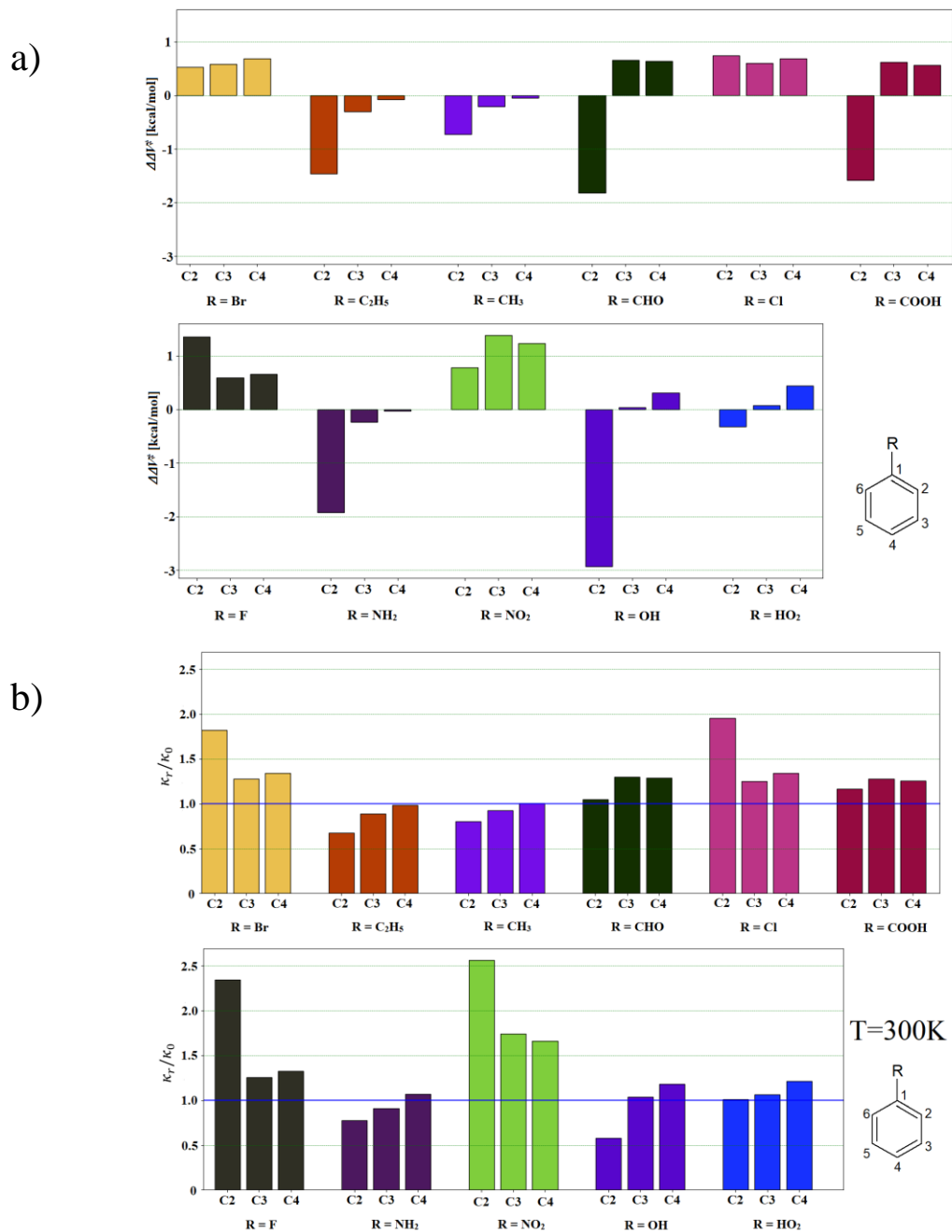
## Reakcja pomiędzy węglowodorami alifatycznymi a rodnikiem wodoronadtlenkowym

$k^{RC-TST}(T) = f_{\sigma} \times f_{\kappa}(T) \times f_Q(T) \times f_V(T) \times f_{HR}(T) \times k_{ref}(T) \quad (\text{cm}^3 \text{cząsteczka}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$		
$f_{\sigma}$	obliczone na podstawie liczby symetrii reakcji	
$f_{\kappa}(T)$	$f_{\kappa(p)}(T) = 0.99 - 1.12 \times \exp\left(-\frac{T}{169.70}\right)$	dla pozycji <i>p</i>
	$f_{\kappa(s)}(T) = 0.99 - 0.94 \times \exp\left(-\frac{T}{207.57}\right)$	dla pozycji <i>s</i>
	$f_{\kappa(t)}(T) = 0.99 - 0.98 \times \exp\left(-\frac{T}{232.40}\right)$	dla pozycji <i>t</i>
$f_Q(T)$	$f_{Q(p)} = 0.56$	dla pozycji <i>p</i>
	$f_{Q(s)} = 0.46$	dla pozycji <i>s</i>
	$f_{Q(t)}(T) = 0.057 \times \ln(T) - 0.0083$	dla pozycji <i>t</i>
$f_{HR}(T)$	$f_{HR,p}(T) = -2 \times 10^{-7} \times T^2 + 5 \times 10^{-4} \times T + 0.818$	dla pozycji <i>p</i>
	$f_{HR,s}(T) = 4 \times 10^{-8} \times T^2 - 7 \times 10^{-5} \times T + 1.584$	dla pozycji <i>s</i>
	$f_{HR,t}(T) = -6 \times 10^{-8} \times T^2 + 3 \times 10^{-4} \times T + 1.123$	dla pozycji <i>t</i>
$f_V(T)$	$\exp[-(\Delta V_a^{\ddagger} - \Delta V_{ref}^{\ddagger})/(k_B T)]$ (bez uwzględnienia ZPE)	
	$\Delta V_p^{\ddagger} = -0.073 \times \Delta E^{M06-2X} + 22.095$ [kcal/mol]	dla pozycji <i>p</i>
	$\Delta V_s^{\ddagger} = -1.266 \times \Delta E^{M06-2X} + 34.805$ [kcal/mol]	dla pozycji <i>s</i>
	$\Delta V_t^{\ddagger} = -1.937 \times \Delta E^{M06-2X} + 37.021$ [kcal/mol]	dla pozycji <i>t</i>
	$\Delta V_{ref}^{\ddagger} = 20.92$ kcal/mol (obliczone na poziomie teorii M06-2X/aug-cc-pVTZ)	
$k_{ref}(T)$	$k_{ref}(t)^{CVT/SCT/HR}(T) = 5.22 \times 10^{-25} \times T^{4.13} \exp\left(-\frac{7206.9}{T}\right)$ w $\text{cm}^3 \text{s}^{-1} \text{cząsteczka}^{-1}$	

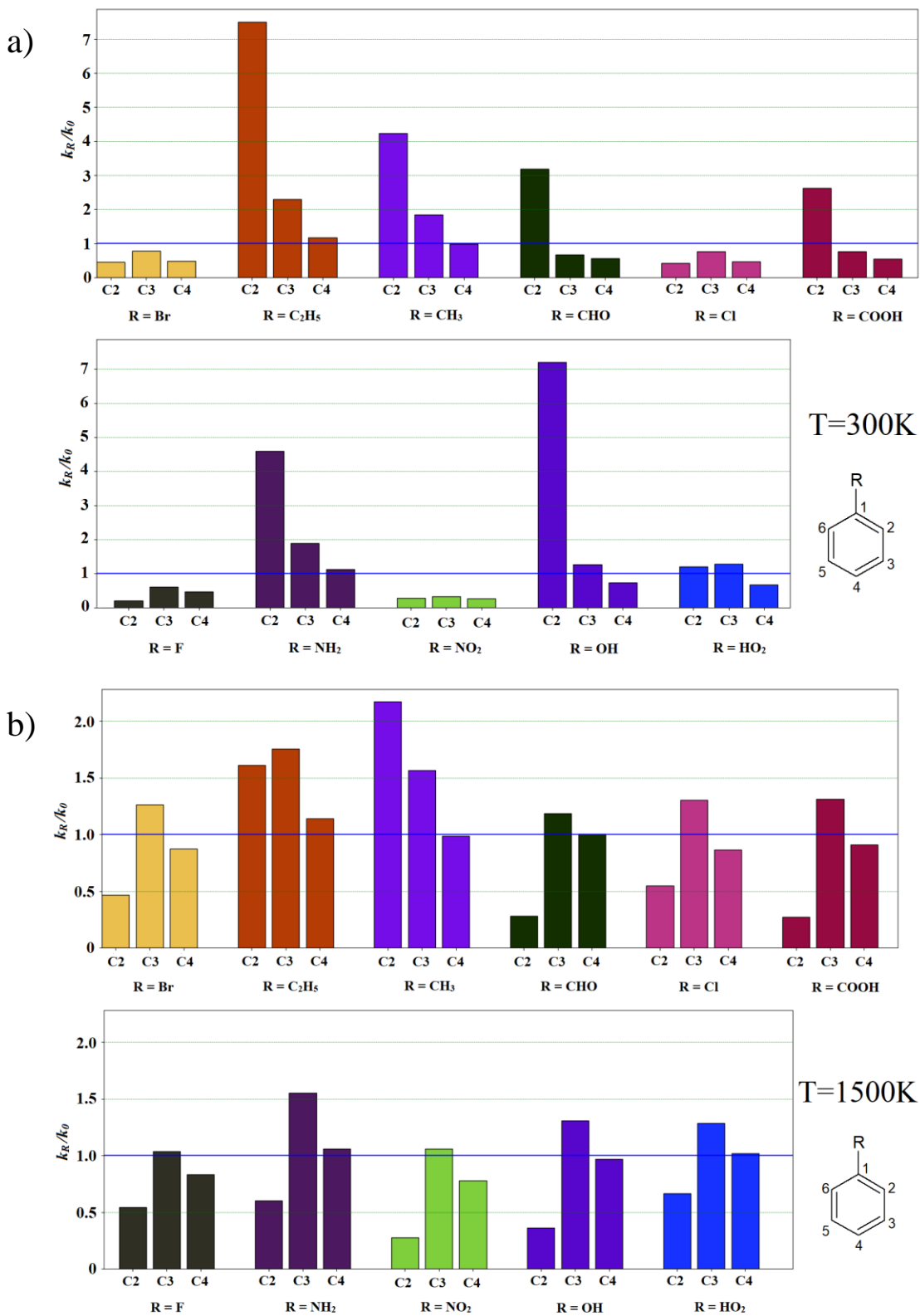
**Tabela 3A.** Faktory RC-TST oraz wszystkie niezbędne parametry do obliczenia dowolnej reakcji należącej do klasy  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} + \text{HO}_2^{\cdot} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1}^{\cdot} + \text{H}_2\text{O}_2$ .

## Dodatek B. Wpływ podstawnika na reaktywność - wykresy

Na poniższych wykresach przedstawiono zmiany w barierach reakcji, współczynnikach przejścia oraz stałej szybkości reakcji przeniesienia atomu wodoru przez rodnik OH<sup>•</sup> dla cząsteczek WWA: benzenu, naftalenu oraz tetracenu.

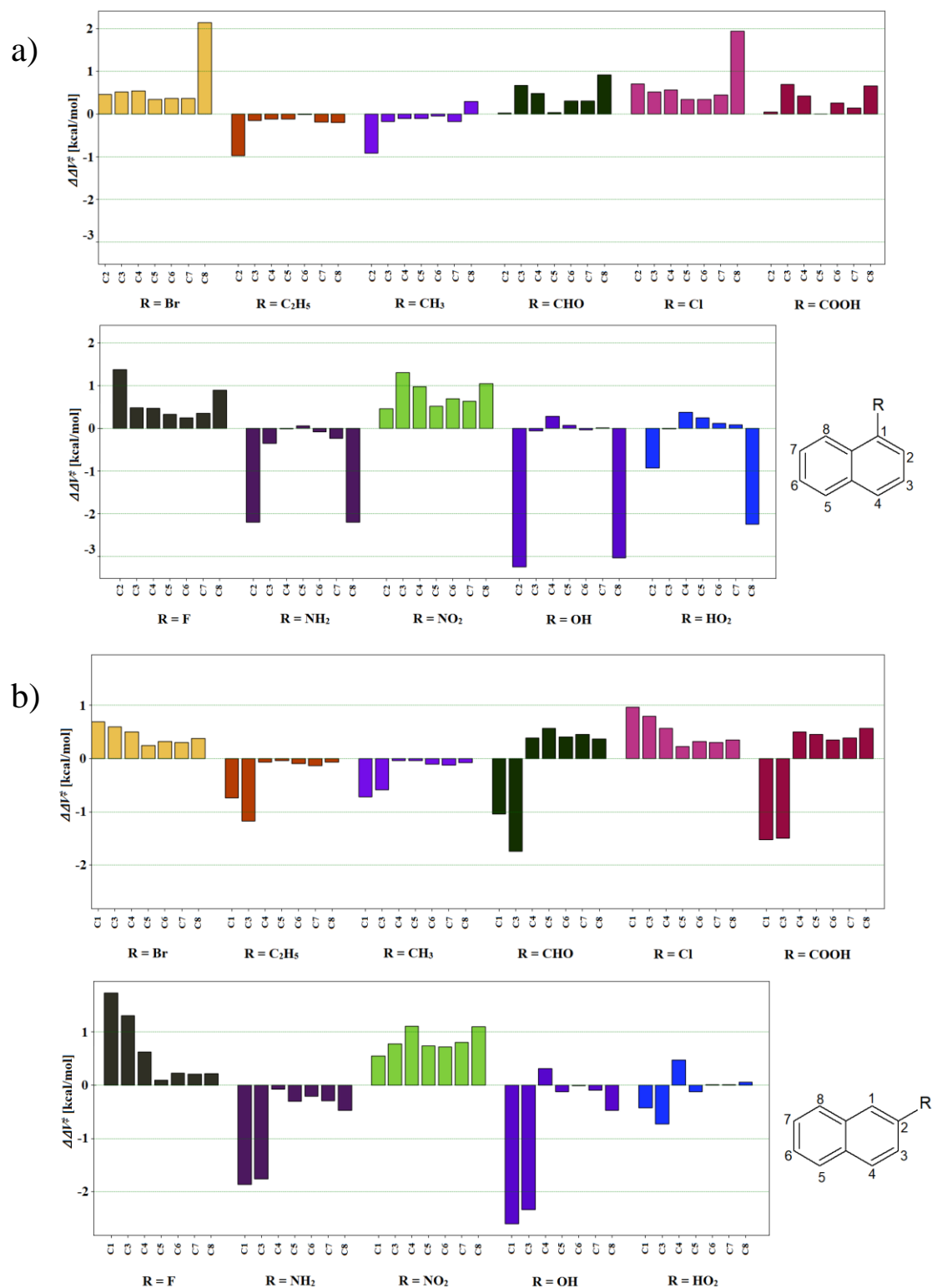


**Rysunek 1B.** Zmiany w: a) barierze reakcji, b) wartości współczynnika przejścia  $\kappa$  dla poszczególnych centrów reakcji w benzenie pod wpływem podstawnika R.

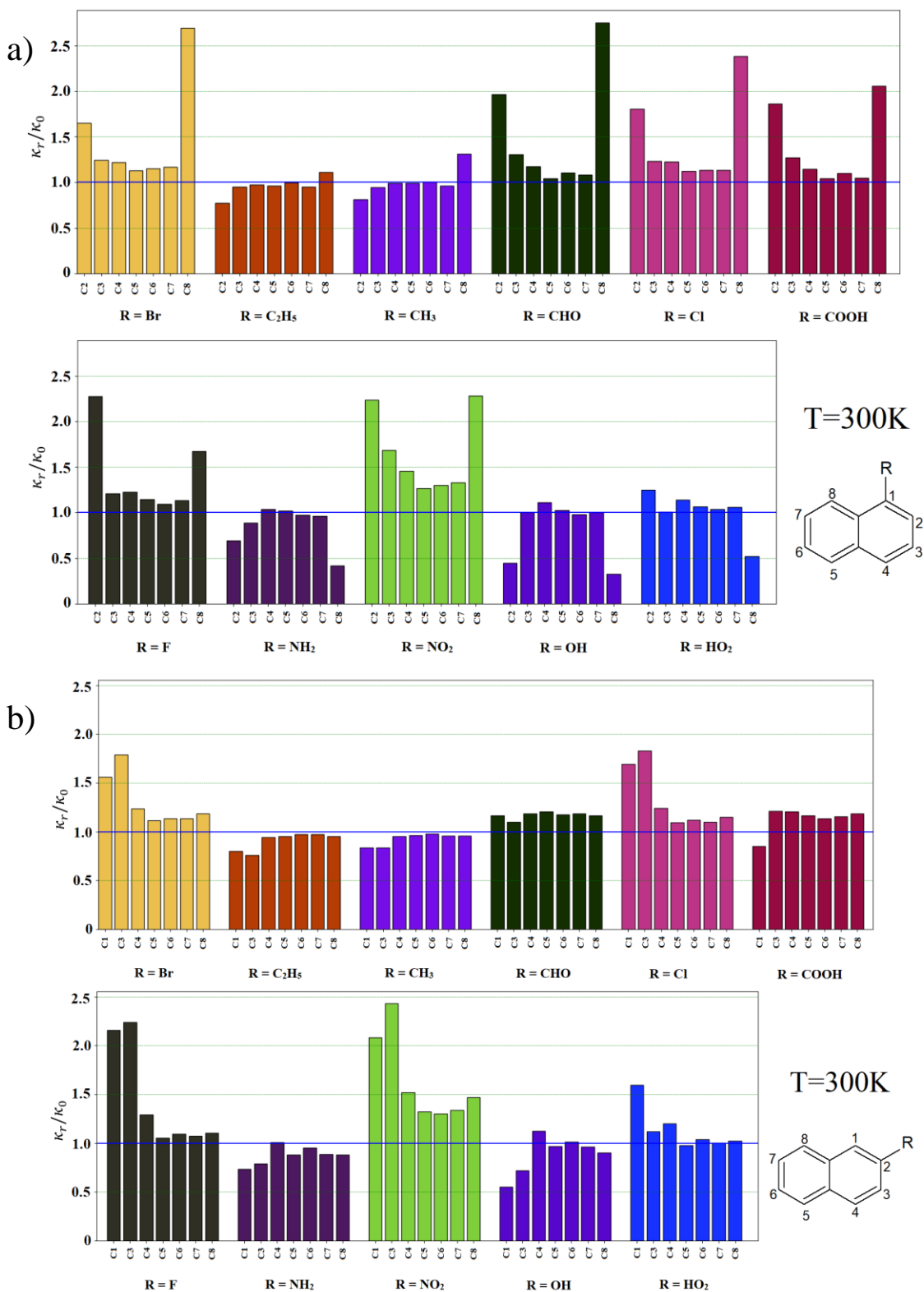


Rysunek 2B. Zmiany w stałej szybkości reakcji  $\Delta k$  dla pochodnych benzenu z podstawnikiem R w temperaturze: a) 300K oraz b) 1500K.

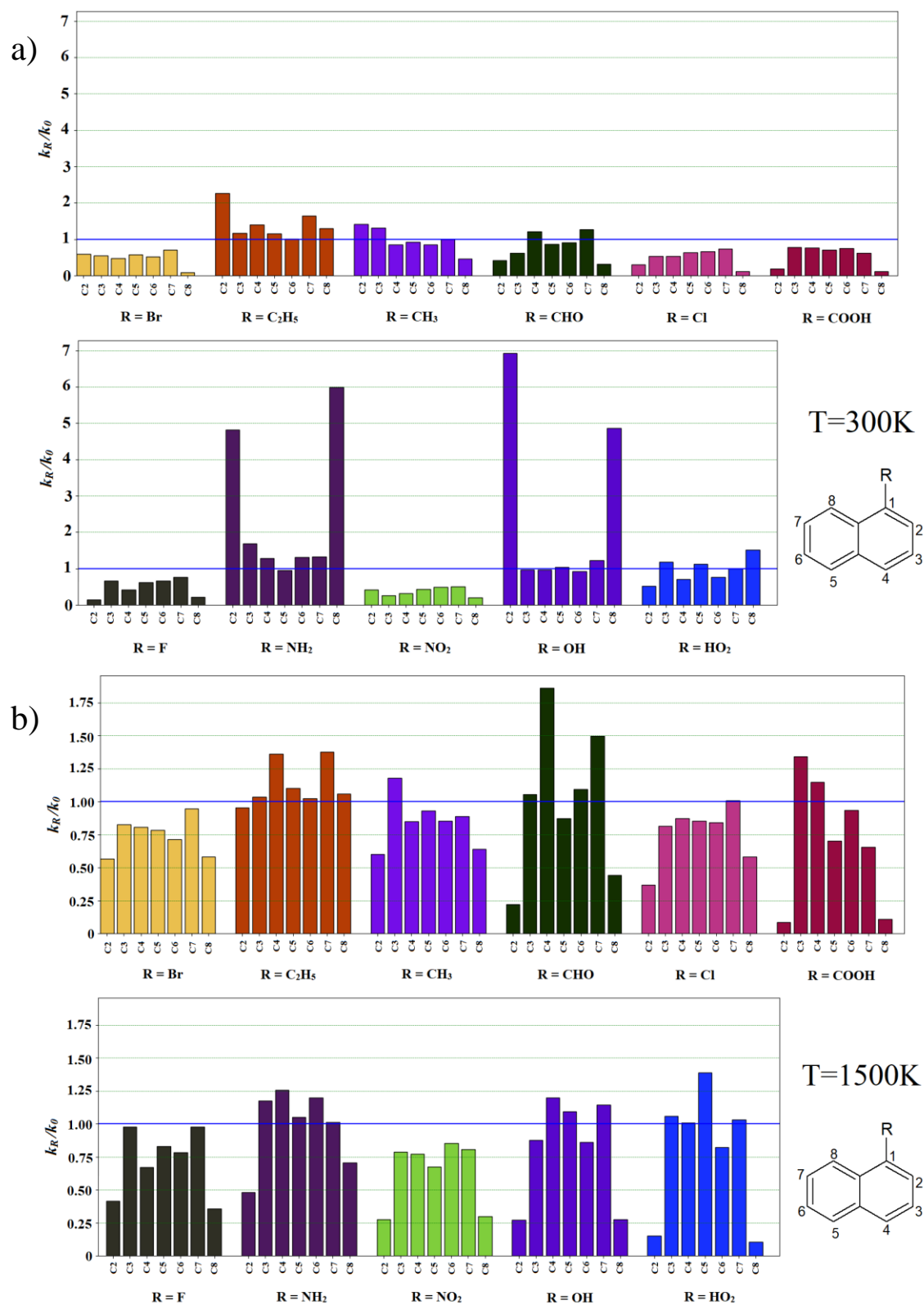




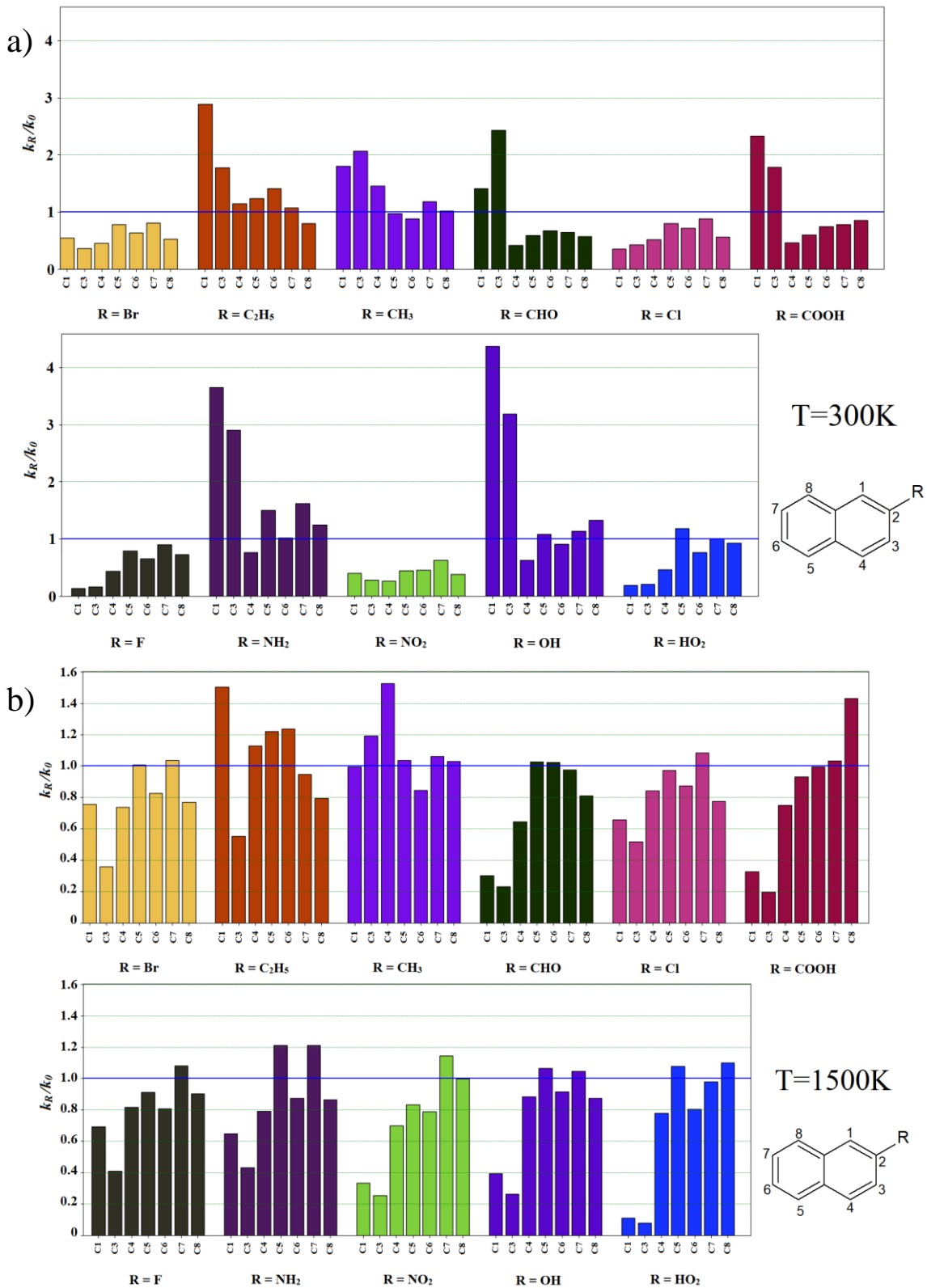
**Rysunek 3B.** Zmiany w wysokości bariery  $\Delta\Delta V^\ddagger$  dla reakcji przeniesienia atomu H z poszczególnych centrów reakcji w naftalenie pod wpływem podstawnika R w pozycji a) *alfa* i b) *beta*.



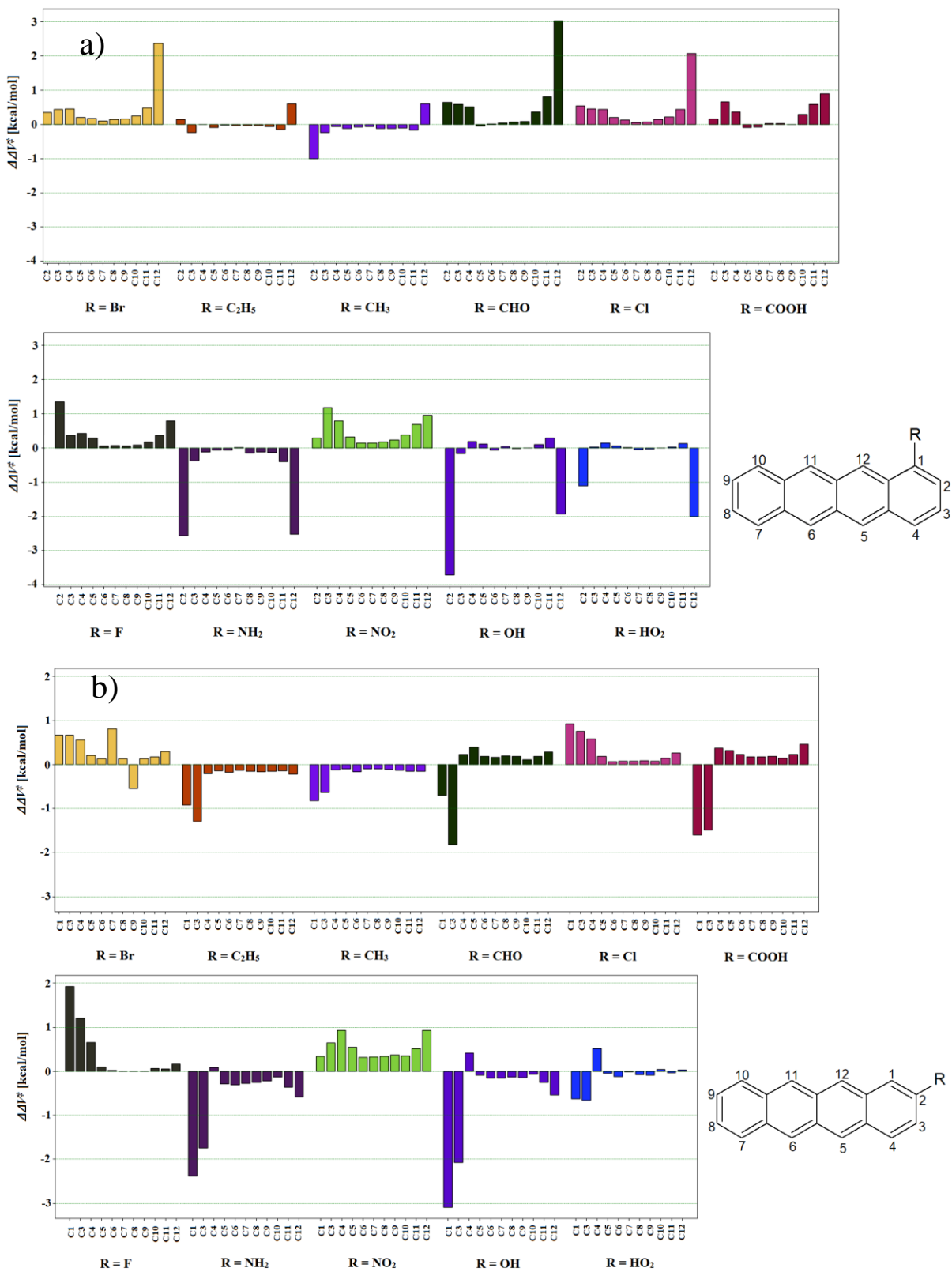
**Rysunek 4B.** Zmiany w wartości współczynnika przejścia  $\kappa$  dla reakcji przeniesienia atomu H z poszczególnych centrów reakcji w naftalenie pod wpływem podstawnika R w pozycji a) *alfa* i b) *beta*.



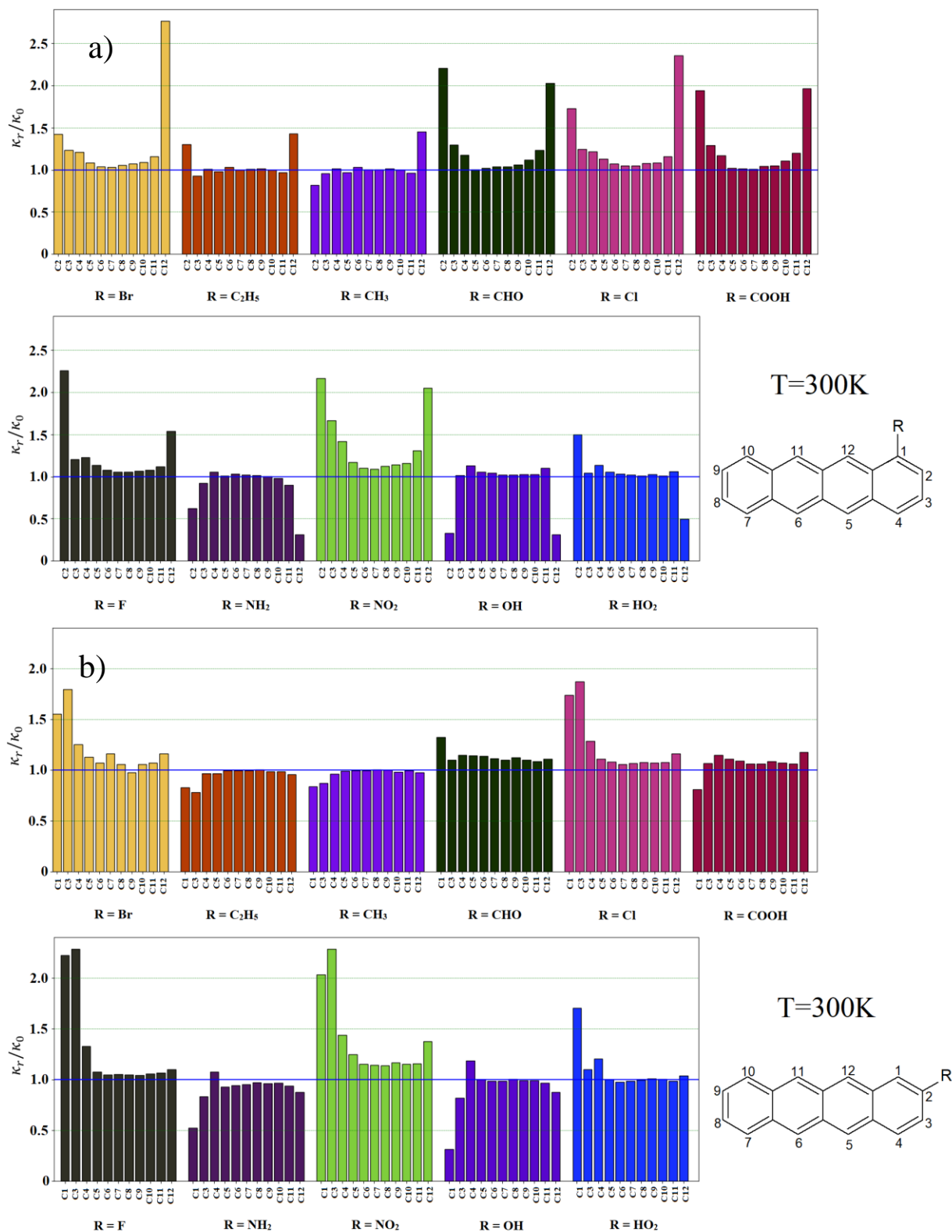
**Rysunek 5B.** Zmiany w stałej szybkości reakcji  $\Delta k$  dla pochodnych naftalenu z podstawnikiem R w pozycji alfa w a) temperaturze 300K i b) temperaturze 1500K.



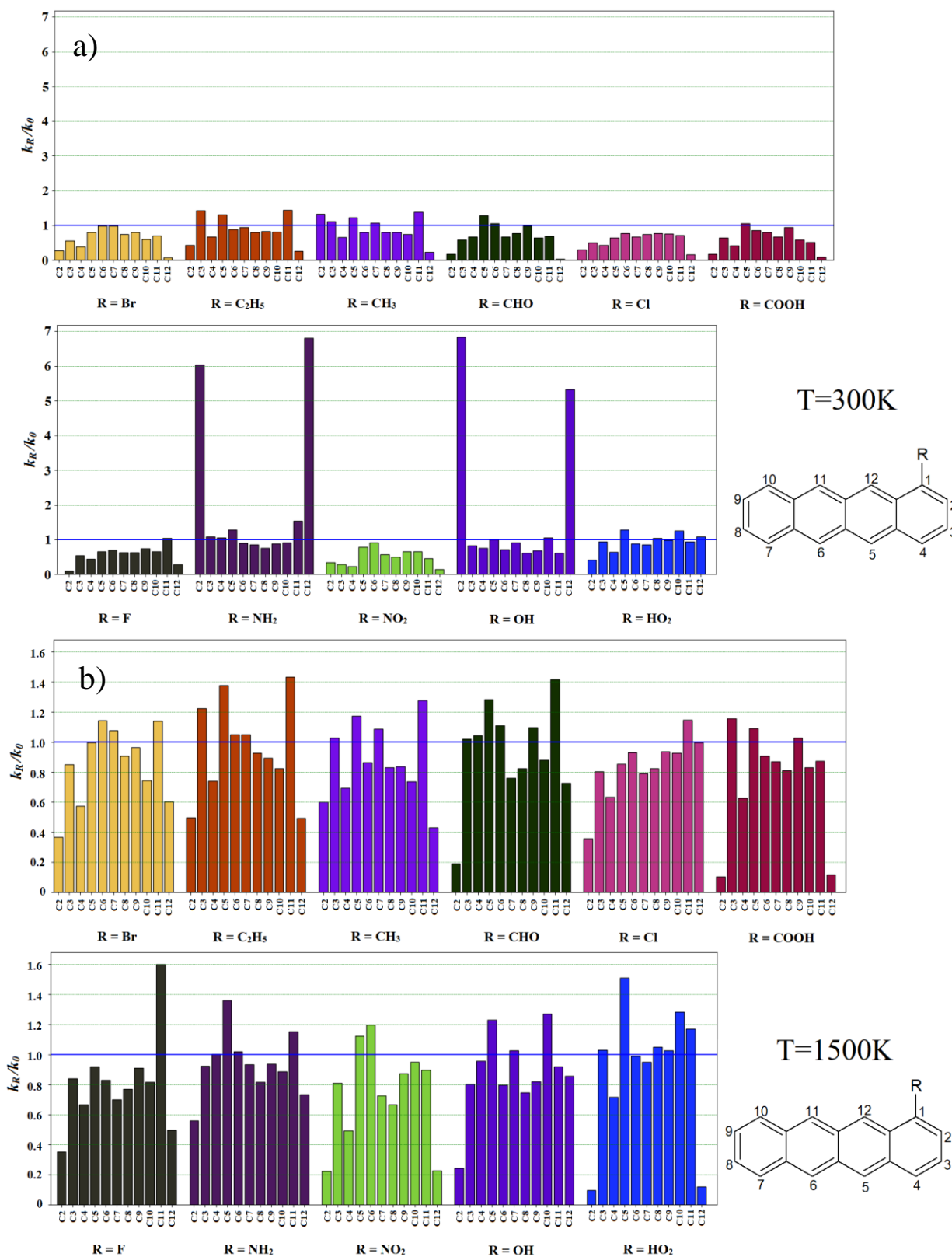
**Rysunek 6B.** Zmiany w stałej szybkości reakcji  $\Delta k$  dla pochodnych naftalenu z podstawnikiem R w pozycji beta w a) temperaturze 300K i b) temperaturze 1500K.



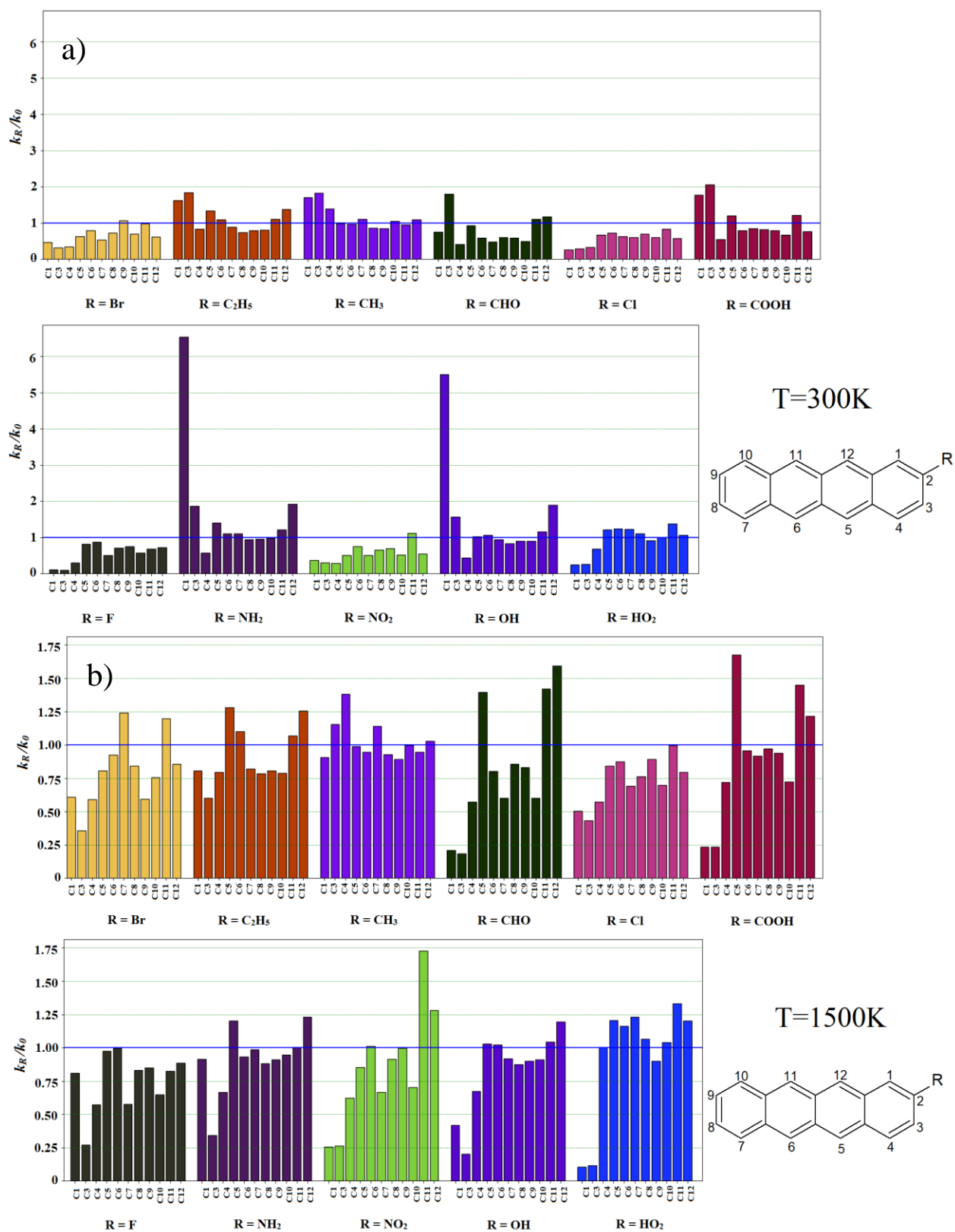
**Rysunek 7B.** Zmiany w wysokości bariery  $\Delta\Delta V^\ddagger$  dla reakcji przeniesienia atomu H z poszczególnych centrów reakcji w tetracenie pod wpływem podstawnika R w pozycji a) *alfa* i b) *beta*.



**Rysunek 8B.** Zmiana współczynnika przejścia  $\Delta\kappa$  dla reakcji przeniesienia atomu wodoru z centrów reakcji w tetralenie pod wpływem podstawnika R w pozycji w pozycji a) *alfa* i b) *beta*.



**Rysunek 9B.** Zmiany w stałej szybkości reakcji  $\Delta k$  dla pochodnych tetracenu z podstawnikiem R w pozycji alfa w a) temperaturze 300K i b) temperaturze 1500K.



**Rysunek 10B.** Zmiany w stałej szybkości reakcji  $\Delta k$  dla pochodnych tetracenu z podstawnikiem R w pozycji beta w a) temperaturze 300K i b) temperaturze 1500K.



## Dodatek C. Lista deskryptorów

**Tabela 1C.** Zestawienie deskryptorów użytych do opracowania modelu ilościowej zależności struktura-aktywność: R – podstawnik w pozycji *alfa* lub *beta*; C – numer atomu węgla będącego centrum reakcji (deskryptor z C lub H w nawiasie dotyczy tego atomu węgla lub związanego z nim wodoru); *q* - ładunki cząstkowe Hirshfelda; *f*-, *f*+ i *f*0 - odpowiednio skondensowane funkcje Fukui dla ataku elektrofilowego, nukleofilowego i rodnikowego,  $\Delta f$  – *dual descriptor*. Wszystkie powyższe wartości otrzymane na podstawie cząsteczki reagenta WWA.  $\Delta E$  – energia reakcji. Pozostałe deskryptory znajdują się w tabeli 2B. Numerację centrów reakcji podano na rysunku 5.1.

No	WWA	R	Pozycja	C	<i>q</i> (C)	<i>f</i> -(C)	<i>f</i> +(C)	<i>f</i> 0(C)	$\Delta f$ (C)	<i>q</i> (H)	$\frac{\Delta E}{[\text{kcal/mol}]}$
1	Benzen	-	beta	2	-0.043	0.079	0.021	0.050	-0.058	0.043	-6.35
2	Benzen	Br	beta	2	-0.044	0.064	0.029	0.046	-0.036	0.049	-4.94
3	Benzen	Br	beta	3	-0.034	0.060	0.041	0.051	-0.019	0.049	-6.12
4	Benzen	Br	beta	4	-0.040	0.137	0.044	0.090	-0.093	0.047	-5.56
5	Benzen	Cl	beta	2	-0.045	0.070	0.030	0.050	-0.040	0.050	-4.52
6	Benzen	Cl	beta	3	-0.034	0.065	0.042	0.053	-0.023	0.049	-6.08
7	Benzen	Cl	beta	4	-0.042	0.148	0.044	0.096	-0.103	0.046	-5.51
8	Benzen	F	beta	2	-0.054	0.084	0.023	0.053	-0.060	0.054	-3.71
9	Benzen	F	beta	3	-0.034	0.075	0.010	0.043	-0.065	0.048	-6.04
10	Benzen	F	beta	4	-0.049	0.170	0.017	0.094	-0.153	0.044	-5.29
11	Benzen	NH2	beta	2	-0.067	0.079	0.106	0.093	0.026	0.038	-5.69
12	Benzen	NH2	beta	3	-0.042	0.057	0.113	0.085	0.056	0.042	-6.65
13	Benzen	NH2	beta	4	-0.065	0.137	0.053	0.095	-0.084	0.038	-5.23
14	Benzen	NO2	beta	2	-0.028	0.134	0.055	0.094	-0.079	0.055	-3.48
15	Benzen	NO2	beta	3	-0.029	0.138	0.048	0.093	-0.090	0.053	-5.33
16	Benzen	NO2	beta	4	-0.022	0.042	0.089	0.066	0.047	0.053	-5.66
17	Benzen	CH3	beta	2	-0.049	0.073	0.026	0.050	-0.048	0.038	-6.50
18	Benzen	CH3	beta	3	-0.044	0.074	0.031	0.052	-0.043	0.042	-6.55
19	Benzen	CH3	beta	4	-0.049	0.160	0.031	0.096	-0.129	0.041	-6.05
20	Benzen	C2H5	beta	2	-0.049	0.068	0.021	0.045	-0.047	0.037	-7.28
21	Benzen	C2H5	beta	3	-0.044	0.076	0.039	0.057	-0.037	0.041	-6.61
22	Benzen	C2H5	beta	4	-0.049	0.157	0.038	0.097	-0.119	0.041	-6.04
23	Benzen	OH	beta	2	-0.070	0.081	0.036	0.059	-0.044	0.040	-5.60
24	Benzen	OH	beta	3	-0.040	0.069	0.032	0.050	-0.037	0.044	-6.40
25	Benzen	OH	beta	4	-0.059	0.154	0.030	0.092	-0.124	0.040	-5.20
26	Benzen	HO2	beta	2	-0.058	0.085	0.029	0.057	-0.056	0.049	-4.84
27	Benzen	HO2	beta	3	-0.037	0.058	0.020	0.039	-0.038	0.046	-6.43
28	Benzen	HO2	beta	4	-0.056	0.148	0.015	0.082	-0.133	0.042	-5.22
29	Benzen	CHO	beta	2	-0.022	0.032	0.069	0.051	0.038	0.051	-5.59
30	Benzen	CHO	beta	3	-0.034	0.041	0.050	0.046	0.009	0.049	-6.00
31	Benzen	CHO	beta	4	-0.027	0.069	0.106	0.088	0.036	0.049	-6.21
32	Benzen	COOH	beta	2	-0.024	0.071	0.068	0.070	-0.003	0.050	-5.26
33	Benzen	COOH	beta	3	-0.036	0.066	0.058	0.062	-0.008	0.048	-5.85
34	Benzen	COOH	beta	4	-0.028	0.160	0.113	0.136	-0.047	0.048	-6.21
35	Naftalen	-	beta	1	-0.041	0.094	0.081	0.087	-0.013	0.043	-5.92
36	Naftalen	-	beta	2	-0.044	0.068	0.070	0.069	0.001	0.043	-6.24
37	Naftalen	Br	beta	1	-0.044	0.087	0.080	0.083	-0.007	0.049	-4.67

Tabela 1C – Kontynuacja na następnej stronie

Tabela 1C – Kontynuacja

38	Naftalen	Br	beta	3	-0.046	0.040	0.063	0.052	0.023	0.049	-4.85
39	Naftalen	Br	beta	4	-0.032	0.079	0.085	0.082	0.006	0.049	-5.75
40	Naftalen	Br	beta	5	-0.038	0.080	0.074	0.077	-0.006	0.045	-5.72
41	Naftalen	Br	beta	6	-0.041	0.076	0.065	0.071	-0.011	0.046	-6.02
42	Naftalen	Br	beta	7	-0.039	0.052	0.067	0.060	0.016	0.046	-6.13
43	Naftalen	Br	beta	8	-0.038	0.087	0.073	0.080	-0.014	0.046	-5.62
44	Naftalen	F	beta	1	-0.058	0.096	0.079	0.088	-0.018	0.054	-3.14
45	Naftalen	F	beta	3	-0.052	0.051	0.086	0.068	0.034	0.055	-3.78
46	Naftalen	F	beta	4	-0.032	0.084	0.088	0.086	0.004	0.048	-5.56
47	Naftalen	F	beta	5	-0.038	0.091	0.078	0.084	-0.013	0.044	-5.85
48	Naftalen	F	beta	6	-0.045	0.081	0.061	0.071	-0.021	0.044	-5.98
49	Naftalen	F	beta	7	-0.040	0.057	0.078	0.068	0.021	0.045	-6.20
50	Naftalen	F	beta	8	-0.041	0.098	0.076	0.087	-0.022	0.044	-5.68
51	Naftalen	Cl	beta	1	-0.046	0.089	0.080	0.085	-0.010	0.050	-4.17
52	Naftalen	Cl	beta	3	-0.046	0.044	0.067	0.055	0.023	0.050	-4.46
53	Naftalen	Cl	beta	4	-0.032	0.081	0.086	0.084	0.005	0.048	-5.67
54	Naftalen	Cl	beta	5	-0.038	0.084	0.075	0.080	-0.009	0.045	-5.73
55	Naftalen	Cl	beta	6	-0.042	0.078	0.065	0.071	-0.013	0.045	-6.02
56	Naftalen	Cl	beta	7	-0.039	0.054	0.070	0.062	0.016	0.046	-6.15
57	Naftalen	Cl	beta	8	-0.039	0.091	0.074	0.082	-0.017	0.045	-5.64
58	Naftalen	NO2	beta	1	-0.023	0.072	0.076	0.074	0.003	0.055	-3.22
59	Naftalen	NO2	beta	3	-0.038	0.072	0.021	0.046	-0.051	0.053	-3.45
60	Naftalen	NO2	beta	4	-0.030	0.085	0.046	0.066	-0.039	0.051	-5.11
61	Naftalen	NO2	beta	5	-0.035	0.102	0.034	0.068	-0.068	0.048	-5.39
62	Naftalen	NO2	beta	6	-0.031	0.063	0.066	0.064	0.003	0.050	-6.01
63	Naftalen	NO2	beta	7	-0.035	0.071	0.038	0.055	-0.033	0.049	-5.77
64	Naftalen	NO2	beta	8	-0.032	0.099	0.039	0.069	-0.061	0.050	-5.27
65	Naftalen	NH2	beta	1	-0.075	0.103	0.066	0.084	-0.037	0.037	-4.98
66	Naftalen	NH2	beta	3	-0.058	0.027	0.082	0.054	0.056	0.041	-5.79
67	Naftalen	NH2	beta	4	-0.037	0.059	0.084	0.072	0.025	0.044	-6.03
68	Naftalen	NH2	beta	5	-0.042	0.050	0.076	0.063	0.027	0.041	-6.18
69	Naftalen	NH2	beta	6	-0.053	0.086	0.056	0.071	-0.030	0.040	-6.01
70	Naftalen	NH2	beta	7	-0.045	0.041	0.078	0.059	0.037	0.041	-6.55
71	Naftalen	NH2	beta	8	-0.047	0.064	0.073	0.068	0.008	0.039	-6.05
72	Naftalen	CH3	beta	1	-0.048	0.095	0.072	0.084	-0.023	0.039	-5.91
73	Naftalen	CH3	beta	3	-0.047	0.049	0.070	0.060	0.021	0.041	-6.41
74	Naftalen	CH3	beta	4	-0.041	0.088	0.081	0.084	-0.008	0.042	-6.03
75	Naftalen	CH3	beta	5	-0.041	0.085	0.080	0.083	-0.005	0.042	-5.97
76	Naftalen	CH3	beta	6	-0.046	0.074	0.064	0.069	-0.011	0.042	-6.19
77	Naftalen	CH3	beta	7	-0.044	0.058	0.072	0.065	0.014	0.043	-6.31
78	Naftalen	CH3	beta	8	-0.042	0.090	0.078	0.084	-0.012	0.042	-5.96
79	Naftalen	C2H5	beta	1	-0.047	0.095	0.070	0.082	-0.024	0.039	-5.96
80	Naftalen	C2H5	beta	3	-0.045	0.047	0.061	0.054	0.013	0.041	-6.68
81	Naftalen	C2H5	beta	4	-0.041	0.088	0.077	0.083	-0.011	0.042	-6.05
82	Naftalen	C2H5	beta	5	-0.041	0.083	0.077	0.080	-0.006	0.042	-5.96
83	Naftalen	C2H5	beta	6	-0.046	0.073	0.064	0.069	-0.010	0.042	-6.19
84	Naftalen	C2H5	beta	7	-0.045	0.057	0.068	0.062	0.010	0.042	-6.32
85	Naftalen	C2H5	beta	8	-0.042	0.088	0.076	0.082	-0.012	0.042	-5.96
86	Naftalen	OH	beta	1	-0.076	0.103	0.070	0.086	-0.032	0.039	-4.88
87	Naftalen	OH	beta	3	-0.052	0.034	0.086	0.060	0.052	0.050	-5.24
88	Naftalen	OH	beta	4	-0.034	0.072	0.086	0.079	0.014	0.046	-5.82
89	Naftalen	OH	beta	5	-0.040	0.068	0.078	0.073	0.009	0.042	-6.02
90	Naftalen	OH	beta	6	-0.050	0.091	0.057	0.074	-0.033	0.042	-5.98
91	Naftalen	OH	beta	7	-0.043	0.045	0.080	0.062	0.035	0.043	-6.39
92	Naftalen	OH	beta	8	-0.046	0.082	0.074	0.078	-0.008	0.041	-5.97
93	Naftalen	HO2	beta	1	-0.072	0.099	0.067	0.083	-0.032	0.038	-3.20
94	Naftalen	HO2	beta	3	-0.053	0.034	0.087	0.061	0.054	0.050	-4.17
95	Naftalen	HO2	beta	4	-0.033	0.071	0.085	0.078	0.014	0.047	-5.65
96	Naftalen	HO2	beta	5	-0.040	0.071	0.078	0.074	0.007	0.043	-5.93
97	Naftalen	HO2	beta	6	-0.048	0.089	0.057	0.073	-0.032	0.043	-5.97

Tabela 1C – Kontynuacja na następnej stronie

Tabela 1C – Kontynuacja

98	Naftalen	HO2	beta	7	-0.042	0.045	0.079	0.062	0.034	0.044	-6.35
99	Naftalen	HO2	beta	8	-0.044	0.083	0.074	0.079	-0.009	0.042	-5.80
100	Naftalen	CHO	beta	1	-0.024	0.076	0.080	0.078	0.004	0.046	-5.25
101	Naftalen	CHO	beta	3	-0.031	0.069	0.024	0.047	-0.044	0.050	-3.97
102	Naftalen	CHO	beta	4	-0.034	0.088	0.048	0.068	-0.040	0.047	-5.73
103	Naftalen	CHO	beta	5	-0.037	0.097	0.044	0.070	-0.053	0.046	-5.57
104	Naftalen	CHO	beta	6	-0.035	0.063	0.078	0.070	0.015	0.047	-6.13
105	Naftalen	CHO	beta	7	-0.039	0.068	0.041	0.055	-0.027	0.047	-5.92
106	Naftalen	CHO	beta	8	-0.035	0.094	0.051	0.073	-0.044	0.046	-5.67
107	Naftalen	COOH	beta	1	-0.024	0.078	0.086	0.082	0.008	0.046	-5.00
108	Naftalen	COOH	beta	3	-0.032	0.070	0.027	0.049	-0.043	0.049	-4.10
109	Naftalen	COOH	beta	4	-0.036	0.091	0.059	0.075	-0.031	0.047	-5.52
110	Naftalen	COOH	beta	5	-0.038	0.096	0.051	0.074	-0.045	0.046	-5.61
111	Naftalen	COOH	beta	6	-0.036	0.062	0.078	0.070	0.016	0.047	-6.20
112	Naftalen	COOH	beta	7	-0.040	0.070	0.044	0.057	-0.026	0.046	-5.97
113	Naftalen	COOH	beta	8	-0.035	0.093	0.057	0.075	-0.036	0.046	-5.63
114	Naftalen	Br	alfa	2	-0.046	0.061	0.067	0.064	0.007	0.049	-5.39
115	Naftalen	Br	alfa	3	-0.038	0.063	0.064	0.063	0.001	0.049	-5.97
116	Naftalen	Br	alfa	4	-0.039	0.096	0.081	0.088	-0.015	0.046	-5.40
117	Naftalen	Br	alfa	5	-0.038	0.076	0.074	0.075	-0.002	0.045	-5.73
118	Naftalen	Br	alfa	6	-0.039	0.059	0.065	0.062	0.007	0.046	-5.96
119	Naftalen	Br	alfa	7	-0.037	0.062	0.066	0.064	0.004	0.047	-6.04
120	Naftalen	Br	alfa	8	-0.042	0.073	0.073	0.073	0.000	0.034	-6.13
121	Naftalen	Cl	alfa	2	-0.047	0.063	0.068	0.066	0.005	0.050	-4.79
122	Naftalen	Cl	alfa	3	-0.039	0.065	0.065	0.065	-0.001	0.048	-5.94
123	Naftalen	Cl	alfa	4	-0.040	0.098	0.080	0.089	-0.018	0.046	-5.34
124	Naftalen	Cl	alfa	5	-0.038	0.079	0.076	0.078	-0.003	0.045	-5.69
125	Naftalen	Cl	alfa	6	-0.039	0.060	0.067	0.063	0.006	0.046	-5.99
126	Naftalen	Cl	alfa	7	-0.038	0.064	0.067	0.066	0.003	0.047	-6.03
127	Naftalen	Cl	alfa	8	-0.042	0.077	0.076	0.077	-0.001	0.037	-5.80
128	Naftalen	F	alfa	2	-0.059	0.072	0.068	0.070	-0.004	0.054	-3.57
129	Naftalen	F	alfa	3	-0.038	0.070	0.066	0.068	-0.004	0.047	-5.97
130	Naftalen	F	alfa	4	-0.048	0.104	0.072	0.088	-0.032	0.044	-5.06
131	Naftalen	F	alfa	5	-0.038	0.084	0.087	0.085	0.004	0.045	-5.64
132	Naftalen	F	alfa	6	-0.040	0.063	0.073	0.068	0.010	0.046	-6.18
133	Naftalen	F	alfa	7	-0.040	0.069	0.070	0.069	0.002	0.046	-6.00
134	Naftalen	F	alfa	8	-0.038	0.083	0.090	0.087	0.006	0.045	-4.95
135	Naftalen	NO2	alfa	2	-0.027	0.051	0.068	0.059	0.017	0.055	-4.22
136	Naftalen	NO2	alfa	3	-0.035	0.069	0.045	0.057	-0.023	0.053	-5.11
137	Naftalen	NO2	alfa	4	-0.022	0.074	0.087	0.080	0.013	0.051	-5.57
138	Naftalen	NO2	alfa	5	-0.035	0.105	0.040	0.073	-0.065	0.047	-5.51
139	Naftalen	NO2	alfa	6	-0.035	0.067	0.044	0.056	-0.024	0.049	-5.77
140	Naftalen	NO2	alfa	7	-0.031	0.067	0.052	0.060	-0.015	0.050	-6.04
141	Naftalen	NO2	alfa	8	-0.039	0.108	0.024	0.066	-0.084	0.039	-7.14
142	Naftalen	NH2	alfa	2	-0.074	0.081	0.045	0.063	-0.036	0.037	-5.67
143	Naftalen	NH2	alfa	3	-0.044	0.055	0.042	0.049	-0.013	0.043	-6.58
144	Naftalen	NH2	alfa	4	-0.061	0.115	0.046	0.081	-0.069	0.038	-5.00
145	Naftalen	NH2	alfa	5	-0.039	0.052	0.060	0.056	0.008	0.043	-5.98
146	Naftalen	NH2	alfa	6	-0.044	0.051	0.047	0.049	-0.004	0.043	-6.23
147	Naftalen	NH2	alfa	7	-0.046	0.059	0.050	0.054	-0.010	0.042	-6.16
148	Naftalen	NH2	alfa	8	-0.045	0.044	0.057	0.050	0.013	0.037	-7.96
149	Naftalen	CH3	alfa	2	-0.050	0.066	0.061	0.063	-0.005	0.039	-6.47
150	Naftalen	CH3	alfa	3	-0.045	0.068	0.068	0.068	0.000	0.043	-6.38
151	Naftalen	CH3	alfa	4	-0.046	0.102	0.074	0.088	-0.028	0.041	-5.76
152	Naftalen	CH3	alfa	5	-0.040	0.079	0.080	0.080	0.002	0.042	-6.09
153	Naftalen	CH3	alfa	6	-0.045	0.061	0.063	0.062	0.002	0.043	-6.27
154	Naftalen	CH3	alfa	7	-0.044	0.065	0.070	0.067	0.005	0.042	-6.43
155	Naftalen	CH3	alfa	8	-0.043	0.077	0.078	0.077	0.001	0.040	-7.17
156	Naftalen	C2H5	alfa	2	-0.048	0.065	0.060	0.063	-0.005	0.039	-6.56
157	Naftalen	C2H5	alfa	3	-0.045	0.065	0.065	0.065	0.000	0.043	-6.37

Tabela 1C – Kontynuacja na następnej stronie

Tabela 1C – Kontynuacja

158	Naftalen	C2H5	alfa	4	-0.046	0.100	0.074	0.087	-0.027	0.041	-5.77
159	Naftalen	C2H5	alfa	5	-0.040	0.077	0.078	0.077	0.000	0.042	-6.07
160	Naftalen	C2H5	alfa	6	-0.045	0.061	0.063	0.062	0.002	0.043	-6.24
161	Naftalen	C2H5	alfa	7	-0.044	0.064	0.067	0.065	0.003	0.042	-6.41
162	Naftalen	C2H5	alfa	8	-0.041	0.075	0.074	0.075	-0.001	0.040	-7.70
163	Naftalen	OH	alfa	2	-0.077	0.077	0.062	0.069	-0.015	0.039	-5.38
164	Naftalen	OH	alfa	3	-0.043	0.066	0.064	0.065	-0.002	0.044	-6.33
165	Naftalen	OH	alfa	4	-0.057	0.112	0.066	0.089	-0.046	0.040	-4.97
166	Naftalen	OH	alfa	5	-0.041	0.068	0.088	0.078	0.020	0.043	-5.80
167	Naftalen	OH	alfa	6	-0.042	0.056	0.073	0.064	0.018	0.043	-6.36
168	Naftalen	OH	alfa	7	-0.044	0.067	0.067	0.067	0.001	0.043	-6.14
169	Naftalen	OH	alfa	8	-0.039	0.064	0.090	0.077	0.027	0.042	-7.07
170	Naftalen	HO2	alfa	2	-0.073	0.073	0.058	0.066	-0.015	0.038	-4.73
171	Naftalen	HO2	alfa	3	-0.041	0.066	0.067	0.066	0.001	0.045	-6.38
172	Naftalen	HO2	alfa	4	-0.054	0.111	0.066	0.088	-0.045	0.041	-4.92
173	Naftalen	HO2	alfa	5	-0.039	0.067	0.088	0.078	0.022	0.044	-5.79
174	Naftalen	HO2	alfa	6	-0.041	0.055	0.069	0.062	0.015	0.044	-6.26
175	Naftalen	HO2	alfa	7	-0.042	0.066	0.070	0.068	0.005	0.044	-6.11
176	Naftalen	HO2	alfa	8	-0.042	0.063	0.090	0.077	0.027	0.041	-5.67
177	Naftalen	CHO	alfa	2	-0.026	0.049	0.071	0.060	0.022	0.045	-5.96
178	Naftalen	CHO	alfa	3	-0.043	0.070	0.055	0.063	-0.015	0.048	-5.57
179	Naftalen	CHO	alfa	4	-0.022	0.072	0.098	0.085	0.026	0.049	-6.10
180	Naftalen	CHO	alfa	5	-0.039	0.104	0.046	0.075	-0.058	0.044	-5.87
181	Naftalen	CHO	alfa	6	-0.039	0.063	0.045	0.054	-0.017	0.046	-6.15
182	Naftalen	CHO	alfa	7	-0.034	0.069	0.059	0.064	-0.011	0.047	-6.42
183	Naftalen	CHO	alfa	8	-0.038	0.103	0.031	0.067	-0.072	0.040	-6.73
184	Naftalen	COOH	alfa	2	-0.027	0.051	0.075	0.063	0.025	0.044	-6.29
185	Naftalen	COOH	alfa	3	-0.043	0.068	0.055	0.061	-0.013	0.048	-5.57
186	Naftalen	COOH	alfa	4	-0.024	0.072	0.096	0.084	0.025	0.048	-6.12
187	Naftalen	COOH	alfa	5	-0.039	0.104	0.049	0.076	-0.056	0.043	-5.89
188	Naftalen	COOH	alfa	6	-0.041	0.065	0.050	0.058	-0.016	0.046	-6.09
189	Naftalen	COOH	alfa	7	-0.036	0.069	0.059	0.064	-0.010	0.046	-6.50
190	Naftalen	COOH	alfa	8	-0.041	0.106	0.038	0.072	-0.068	0.037	-6.48
191	Antracen	-	beta	1	-0.040	0.054	0.052	0.053	-0.003	0.043	-5.97
192	Antracen	-	beta	2	-0.044	0.056	0.057	0.057	0.001	0.044	-6.34
193	Antracen	-	beta	9	-0.039	0.089	0.074	0.081	-0.015	0.042	-5.49
194	Antracen	Br	beta	1	-0.045	0.049	0.050	0.049	0.001	0.049	-4.74
195	Antracen	Br	beta	3	-0.046	0.045	0.053	0.049	0.008	0.048	-4.84
196	Antracen	Br	beta	4	-0.031	0.048	0.055	0.052	0.007	0.049	-5.81
197	Antracen	Br	beta	5	-0.039	0.053	0.048	0.050	-0.005	0.044	-5.87
198	Antracen	Br	beta	6	-0.041	0.057	0.054	0.055	-0.002	0.045	-6.23
199	Antracen	Br	beta	7	-0.041	0.052	0.055	0.054	0.003	0.045	-6.26
200	Antracen	Br	beta	8	-0.039	0.054	0.048	0.051	-0.006	0.045	-5.84
201	Antracen	Br	beta	9	-0.038	0.087	0.070	0.079	-0.017	0.045	-5.22
202	Antracen	Br	beta	10	-0.036	0.083	0.072	0.078	-0.011	0.044	-5.32
203	Antracen	Cl	beta	1	-0.046	0.050	0.050	0.050	-0.001	0.050	-4.22
204	Antracen	Cl	beta	3	-0.046	0.046	0.055	0.051	0.009	0.050	-4.48
205	Antracen	Cl	beta	4	-0.031	0.049	0.056	0.052	0.007	0.049	-5.73
206	Antracen	Cl	beta	5	-0.039	0.053	0.049	0.051	-0.005	0.044	-5.88
207	Antracen	Cl	beta	6	-0.042	0.057	0.055	0.056	-0.003	0.045	-6.22
208	Antracen	Cl	beta	7	-0.041	0.053	0.056	0.055	0.003	0.045	-6.26
209	Antracen	Cl	beta	8	-0.039	0.055	0.048	0.051	-0.006	0.044	-5.84
210	Antracen	Cl	beta	9	-0.038	0.089	0.071	0.080	-0.018	0.045	-5.23
211	Antracen	Cl	beta	10	-0.036	0.084	0.073	0.078	-0.011	0.044	-5.34
212	Antracen	F	beta	1	-0.059	0.057	0.050	0.053	-0.008	0.054	-3.05
213	Antracen	F	beta	3	-0.051	0.049	0.066	0.058	0.017	0.055	-3.86
214	Antracen	F	beta	4	-0.030	0.049	0.057	0.053	0.008	0.049	-5.54
215	Antracen	F	beta	5	-0.039	0.055	0.051	0.053	-0.004	0.044	-5.87
216	Antracen	F	beta	6	-0.043	0.060	0.054	0.057	-0.005	0.044	-6.16
217	Antracen	F	beta	7	-0.041	0.054	0.059	0.057	0.005	0.045	-6.28

Tabela 1C – Kontynuacja na następnej stronie

Tabela 1C – Kontynuacja

218	Antracen	F	beta	8	-0.040	0.056	0.050	0.053	-0.006	0.044	-5.83
219	Antracen	F	beta	9	-0.041	0.092	0.071	0.081	-0.021	0.043	-5.20
220	Antracen	F	beta	10	-0.036	0.085	0.075	0.080	-0.010	0.044	-5.37
221	Antracen	NO2	beta	1	-0.020	0.037	0.072	0.054	0.035	0.055	-3.29
222	Antracen	NO2	beta	3	-0.041	0.058	0.020	0.039	-0.038	0.052	-3.52
223	Antracen	NO2	beta	4	-0.030	0.048	0.047	0.048	-0.001	0.051	-5.21
224	Antracen	NO2	beta	5	-0.037	0.059	0.032	0.046	-0.027	0.046	-5.61
225	Antracen	NO2	beta	6	-0.036	0.055	0.052	0.054	-0.003	0.048	-6.12
226	Antracen	NO2	beta	7	-0.038	0.058	0.040	0.049	-0.018	0.048	-6.00
227	Antracen	NO2	beta	8	-0.036	0.058	0.034	0.046	-0.025	0.047	-5.58
228	Antracen	NO2	beta	9	-0.028	0.085	0.059	0.072	-0.026	0.049	-4.93
229	Antracen	NO2	beta	10	-0.035	0.089	0.047	0.068	-0.042	0.047	-5.02
230	Antracen	NH2	beta	1	-0.079	0.075	0.038	0.056	-0.037	0.037	-4.93
231	Antracen	NH2	beta	3	-0.055	0.026	0.065	0.046	0.038	0.042	-5.89
232	Antracen	NH2	beta	4	-0.035	0.048	0.054	0.051	0.006	0.045	-6.02
233	Antracen	NH2	beta	5	-0.041	0.041	0.052	0.046	0.011	0.042	-6.14
234	Antracen	NH2	beta	6	-0.049	0.059	0.053	0.056	-0.007	0.041	-6.28
235	Antracen	NH2	beta	7	-0.045	0.044	0.060	0.052	0.016	0.042	-6.53
236	Antracen	NH2	beta	8	-0.043	0.045	0.051	0.048	0.005	0.041	-6.09
237	Antracen	NH2	beta	9	-0.049	0.085	0.068	0.076	-0.018	0.039	-5.47
238	Antracen	NH2	beta	10	-0.038	0.065	0.074	0.070	0.009	0.041	-5.67
239	Antracen	CH3	beta	1	-0.049	0.054	0.044	0.049	-0.010	0.039	-5.93
240	Antracen	CH3	beta	3	-0.046	0.047	0.056	0.052	0.009	0.041	-6.45
241	Antracen	CH3	beta	4	-0.040	0.052	0.050	0.051	-0.002	0.043	-6.06
242	Antracen	CH3	beta	5	-0.041	0.052	0.052	0.052	0.001	0.043	-6.01
243	Antracen	CH3	beta	6	-0.045	0.057	0.056	0.056	-0.001	0.043	-6.28
244	Antracen	CH3	beta	7	-0.044	0.053	0.058	0.056	0.004	0.043	-6.34
245	Antracen	CH3	beta	8	-0.041	0.052	0.052	0.052	-0.001	0.043	-6.01
246	Antracen	CH3	beta	9	-0.041	0.089	0.072	0.080	-0.017	0.041	-5.47
247	Antracen	CH3	beta	10	-0.039	0.085	0.074	0.080	-0.011	0.042	-5.45
248	Antracen	C2H5	beta	1	-0.048	0.053	0.044	0.048	-0.010	0.039	-5.95
249	Antracen	C2H5	beta	3	-0.044	0.046	0.053	0.049	0.006	0.041	-6.76
250	Antracen	C2H5	beta	4	-0.040	0.052	0.050	0.051	-0.002	0.043	-6.07
251	Antracen	C2H5	beta	5	-0.041	0.051	0.051	0.051	0.000	0.043	-5.98
252	Antracen	C2H5	beta	6	-0.045	0.056	0.055	0.056	-0.001	0.043	-6.28
253	Antracen	C2H5	beta	7	-0.044	0.053	0.057	0.055	0.004	0.043	-6.33
254	Antracen	C2H5	beta	8	-0.041	0.052	0.051	0.051	-0.001	0.043	-5.97
255	Antracen	C2H5	beta	9	-0.041	0.088	0.071	0.080	-0.017	0.041	-5.47
256	Antracen	C2H5	beta	10	-0.039	0.085	0.073	0.079	-0.012	0.042	-5.39
257	Antracen	OH	beta	1	-0.079	0.064	0.041	0.053	-0.023	0.039	-4.79
258	Antracen	OH	beta	3	-0.050	0.039	0.066	0.053	0.027	0.051	-5.11
259	Antracen	OH	beta	4	-0.032	0.049	0.055	0.052	0.006	0.047	-5.83
260	Antracen	OH	beta	5	-0.040	0.049	0.052	0.051	0.003	0.043	-6.04
261	Antracen	OH	beta	6	-0.046	0.060	0.053	0.057	-0.007	0.043	-6.25
262	Antracen	OH	beta	7	-0.043	0.050	0.060	0.055	0.011	0.043	-6.45
263	Antracen	OH	beta	8	-0.042	0.052	0.051	0.052	-0.001	0.042	-6.03
264	Antracen	OH	beta	9	-0.047	0.091	0.069	0.080	-0.022	0.040	-5.50
265	Antracen	OH	beta	10	-0.037	0.078	0.075	0.077	-0.003	0.043	-5.55
266	Antracen	HO2	beta	1	-0.075	0.060	0.040	0.050	-0.019	0.038	-4.02
267	Antracen	HO2	beta	3	-0.051	0.040	0.066	0.053	0.026	0.051	-4.22
268	Antracen	HO2	beta	4	-0.032	0.047	0.054	0.050	0.007	0.048	-5.63
269	Antracen	HO2	beta	5	-0.040	0.050	0.052	0.051	0.002	0.043	-5.97
270	Antracen	HO2	beta	6	-0.045	0.060	0.053	0.056	-0.006	0.043	-6.20
271	Antracen	HO2	beta	7	-0.043	0.050	0.060	0.055	0.010	0.043	-6.34
272	Antracen	HO2	beta	8	-0.041	0.053	0.051	0.052	-0.002	0.043	-5.92
273	Antracen	HO2	beta	9	-0.044	0.091	0.069	0.080	-0.021	0.042	-5.31
274	Antracen	HO2	beta	10	-0.037	0.080	0.075	0.077	-0.004	0.043	-5.45
275	Antracen	CHO	beta	1	-0.022	0.039	0.063	0.051	0.025	0.047	-5.30
276	Antracen	CHO	beta	3	-0.034	0.056	0.026	0.041	-0.030	0.050	-4.30
277	Antracen	CHO	beta	4	-0.034	0.050	0.045	0.048	-0.005	0.047	-5.81

Tabela 1C – Kontynuacja na następnej stronie

Tabela 1C – Kontynuacja

278	Antracen	CHO	beta	5	-0.038	0.056	0.039	0.048	-0.017	0.045	-5.70
279	Antracen	CHO	beta	6	-0.038	0.055	0.057	0.056	0.002	0.046	-6.18
280	Antracen	CHO	beta	7	-0.040	0.056	0.044	0.050	-0.012	0.046	-6.10
281	Antracen	CHO	beta	8	-0.038	0.056	0.041	0.049	-0.014	0.045	-5.77
282	Antracen	CHO	beta	9	-0.032	0.085	0.069	0.077	-0.016	0.045	-5.29
283	Antracen	CHO	beta	10	-0.036	0.089	0.057	0.073	-0.031	0.045	-5.15
284	Antracen	COOH	beta	1	-0.022	0.041	0.063	0.052	0.023	0.047	-5.15
285	Antracen	COOH	beta	3	-0.035	0.057	0.031	0.044	-0.026	0.049	-4.99
286	Antracen	COOH	beta	4	-0.037	0.052	0.049	0.050	-0.003	0.047	-5.67
287	Antracen	COOH	beta	5	-0.039	0.056	0.041	0.049	-0.014	0.045	-5.83
288	Antracen	COOH	beta	6	-0.039	0.054	0.057	0.056	0.003	0.046	-6.30
289	Antracen	COOH	beta	7	-0.041	0.057	0.047	0.052	-0.010	0.046	-6.20
290	Antracen	COOH	beta	8	-0.038	0.055	0.043	0.049	-0.012	0.045	-5.85
291	Antracen	COOH	beta	9	-0.032	0.085	0.069	0.077	-0.016	0.046	-5.31
292	Antracen	COOH	beta	10	-0.037	0.089	0.061	0.075	-0.028	0.045	-5.26
293	Antracen	Br	alfa	2	-0.046	0.050	0.056	0.053	0.006	0.049	-5.46
294	Antracen	Br	alfa	3	-0.040	0.056	0.054	0.055	-0.002	0.048	-5.96
295	Antracen	Br	alfa	4	-0.038	0.054	0.054	0.054	-0.001	0.046	-5.41
296	Antracen	Br	alfa	5	-0.039	0.052	0.047	0.050	-0.006	0.044	-5.77
297	Antracen	Br	alfa	6	-0.040	0.053	0.054	0.053	0.001	0.045	-6.21
298	Antracen	Br	alfa	7	-0.041	0.055	0.054	0.054	-0.001	0.045	-6.16
299	Antracen	Br	alfa	8	-0.037	0.051	0.046	0.048	-0.005	0.046	-5.63
300	Antracen	Br	alfa	9	-0.041	0.082	0.071	0.076	-0.011	0.033	-5.74
301	Antracen	Br	alfa	10	-0.036	0.083	0.071	0.077	-0.012	0.044	-5.32
302	Antracen	Cl	alfa	2	-0.048	0.052	0.056	0.054	0.005	0.050	-4.89
303	Antracen	Cl	alfa	3	-0.040	0.057	0.055	0.056	-0.002	0.048	-6.00
304	Antracen	Cl	alfa	4	-0.040	0.055	0.053	0.054	-0.003	0.046	-5.40
305	Antracen	Cl	alfa	5	-0.039	0.053	0.048	0.050	-0.005	0.044	-5.81
306	Antracen	Cl	alfa	6	-0.041	0.053	0.055	0.054	0.002	0.045	-6.27
307	Antracen	Cl	alfa	7	-0.041	0.055	0.055	0.055	-0.001	0.045	-6.23
308	Antracen	Cl	alfa	8	-0.037	0.051	0.047	0.049	-0.004	0.046	-5.72
309	Antracen	Cl	alfa	9	-0.040	0.083	0.072	0.078	-0.010	0.035	-5.43
310	Antracen	Cl	alfa	10	-0.036	0.084	0.072	0.078	-0.012	0.044	-5.34
311	Antracen	F	alfa	2	-0.061	0.059	0.056	0.058	-0.003	0.054	-3.52
312	Antracen	F	alfa	3	-0.039	0.059	0.055	0.057	-0.003	0.047	-6.03
313	Antracen	F	alfa	4	-0.048	0.060	0.048	0.054	-0.012	0.044	-5.08
314	Antracen	F	alfa	5	-0.039	0.053	0.051	0.052	-0.002	0.044	-5.80
315	Antracen	F	alfa	6	-0.041	0.054	0.058	0.056	0.004	0.045	-6.23
316	Antracen	F	alfa	7	-0.042	0.057	0.057	0.057	0.001	0.045	-6.18
317	Antracen	F	alfa	8	-0.038	0.052	0.051	0.052	-0.001	0.046	-5.72
318	Antracen	F	alfa	9	-0.036	0.085	0.078	0.081	-0.007	0.044	-4.47
319	Antracen	F	alfa	10	-0.037	0.085	0.076	0.081	-0.010	0.044	-5.18
320	Antracen	NO2	alfa	2	-0.025	0.041	0.068	0.055	0.027	0.055	-4.55
321	Antracen	NO2	alfa	3	-0.038	0.056	0.046	0.051	-0.010	0.053	-5.08
322	Antracen	NO2	alfa	4	-0.021	0.040	0.075	0.057	0.035	0.052	-5.69
323	Antracen	NO2	alfa	5	-0.038	0.061	0.032	0.047	-0.029	0.045	-5.65
324	Antracen	NO2	alfa	6	-0.037	0.057	0.042	0.049	-0.014	0.047	-6.13
325	Antracen	NO2	alfa	7	-0.037	0.058	0.046	0.052	-0.012	0.047	-6.11
326	Antracen	NO2	alfa	8	-0.034	0.060	0.028	0.044	-0.032	0.049	-5.44
327	Antracen	NO2	alfa	9	-0.038	0.089	0.042	0.066	-0.048	0.038	-7.11
328	Antracen	NO2	alfa	10	-0.034	0.088	0.054	0.071	-0.034	0.046	-5.19
329	Antracen	NH2	alfa	2	-0.076	0.069	0.046	0.058	-0.023	0.036	-5.60
330	Antracen	NH2	alfa	3	-0.045	0.053	0.053	0.053	-0.001	0.043	-6.63
331	Antracen	NH2	alfa	4	-0.061	0.083	0.041	0.062	-0.043	0.039	-5.06
332	Antracen	NH2	alfa	5	-0.040	0.038	0.053	0.045	0.014	0.043	-5.87
333	Antracen	NH2	alfa	6	-0.044	0.046	0.057	0.051	0.011	0.043	-6.30
334	Antracen	NH2	alfa	7	-0.045	0.050	0.057	0.053	0.007	0.043	-6.26
335	Antracen	NH2	alfa	8	-0.041	0.035	0.052	0.043	0.017	0.042	-6.00
336	Antracen	NH2	alfa	9	-0.043	0.060	0.075	0.067	0.015	0.037	-7.36
337	Antracen	NH2	alfa	10	-0.038	0.068	0.075	0.071	0.008	0.042	-5.44

Tabela 1C – Kontynuacja na następnej stronie

Tabela 1C – Kontynuacja

338	Antracen	CH3	alfa	2	-0.050	0.053	0.051	0.052	-0.002	0.039	-6.50
339	Antracen	CH3	alfa	3	-0.045	0.057	0.056	0.057	-0.001	0.043	-6.39
340	Antracen	CH3	alfa	4	-0.045	0.058	0.049	0.053	-0.009	0.042	-5.71
341	Antracen	CH3	alfa	5	-0.040	0.051	0.050	0.051	0.000	0.043	-5.90
342	Antracen	CH3	alfa	6	-0.044	0.053	0.055	0.054	0.001	0.043	-6.28
343	Antracen	CH3	alfa	7	-0.044	0.055	0.057	0.056	0.002	0.043	-6.29
344	Antracen	CH3	alfa	8	-0.041	0.049	0.049	0.049	0.000	0.043	-6.00
345	Antracen	CH3	alfa	9	-0.041	0.083	0.071	0.077	-0.012	0.039	-6.59
346	Antracen	CH3	alfa	10	-0.038	0.084	0.073	0.079	-0.011	0.042	-5.51
347	Antracen	C2H5	alfa	2	-0.048	0.053	0.050	0.052	-0.002	0.039	-6.72
348	Antracen	C2H5	alfa	3	-0.045	0.056	0.055	0.055	-0.001	0.043	-6.52
349	Antracen	C2H5	alfa	4	-0.045	0.058	0.048	0.053	-0.010	0.042	-5.84
350	Antracen	C2H5	alfa	5	-0.040	0.050	0.050	0.050	0.000	0.043	-5.99
351	Antracen	C2H5	alfa	6	-0.044	0.053	0.055	0.054	0.002	0.043	-6.38
352	Antracen	C2H5	alfa	7	-0.044	0.054	0.056	0.055	0.002	0.043	-6.39
353	Antracen	C2H5	alfa	8	-0.041	0.049	0.049	0.049	0.001	0.043	-6.06
354	Antracen	C2H5	alfa	9	-0.039	0.082	0.070	0.076	-0.012	0.040	-7.28
355	Antracen	C2H5	alfa	10	-0.039	0.084	0.073	0.078	-0.011	0.042	-5.62
356	Antracen	OH	alfa	2	-0.080	0.063	0.049	0.056	-0.014	0.039	-5.27
357	Antracen	OH	alfa	3	-0.044	0.058	0.054	0.056	-0.004	0.044	-6.41
358	Antracen	OH	alfa	4	-0.057	0.070	0.043	0.057	-0.027	0.041	-5.00
359	Antracen	OH	alfa	5	-0.041	0.047	0.053	0.050	0.006	0.043	-5.89
360	Antracen	OH	alfa	6	-0.043	0.050	0.058	0.054	0.009	0.043	-6.34
361	Antracen	OH	alfa	7	-0.045	0.055	0.057	0.056	0.002	0.043	-6.25
362	Antracen	OH	alfa	8	-0.039	0.045	0.053	0.049	0.008	0.044	-5.91
363	Antracen	OH	alfa	9	-0.036	0.076	0.077	0.076	0.002	0.042	-6.31
364	Antracen	OH	alfa	10	-0.040	0.080	0.075	0.078	-0.005	0.042	-5.30
365	Antracen	HO2	alfa	2	-0.076	0.060	0.048	0.054	-0.011	0.038	-2.65
366	Antracen	HO2	alfa	3	-0.041	0.058	0.055	0.057	-0.004	0.045	-6.40
367	Antracen	HO2	alfa	4	-0.054	0.067	0.043	0.055	-0.025	0.042	-5.00
368	Antracen	HO2	alfa	5	-0.040	0.047	0.052	0.050	0.005	0.043	-5.84
369	Antracen	HO2	alfa	6	-0.042	0.050	0.057	0.054	0.007	0.044	-6.29
370	Antracen	HO2	alfa	7	-0.043	0.054	0.057	0.056	0.003	0.044	-6.20
371	Antracen	HO2	alfa	8	-0.039	0.045	0.052	0.049	0.007	0.045	-5.85
372	Antracen	HO2	alfa	9	-0.039	0.076	0.077	0.077	0.001	0.041	-5.21
373	Antracen	HO2	alfa	10	-0.038	0.080	0.076	0.078	-0.004	0.043	-5.28
374	Antracen	CHO	alfa	2	-0.023	0.041	0.067	0.054	0.026	0.046	-6.06
375	Antracen	CHO	alfa	3	-0.044	0.056	0.053	0.054	-0.003	0.048	-5.55
376	Antracen	CHO	alfa	4	-0.021	0.039	0.078	0.058	0.039	0.049	-6.15
377	Antracen	CHO	alfa	5	-0.040	0.060	0.034	0.047	-0.026	0.044	-5.83
378	Antracen	CHO	alfa	6	-0.040	0.055	0.043	0.049	-0.012	0.045	-6.24
379	Antracen	CHO	alfa	7	-0.040	0.058	0.048	0.053	-0.010	0.046	-6.23
380	Antracen	CHO	alfa	8	-0.035	0.058	0.030	0.044	-0.028	0.049	-5.52
381	Antracen	CHO	alfa	9	-0.035	0.089	0.044	0.067	-0.044	0.039	-5.67
382	Antracen	CHO	alfa	10	-0.036	0.089	0.057	0.073	-0.032	0.043	-5.40
383	Antracen	COOH	alfa	2	-0.024	0.042	0.068	0.055	0.026	0.045	-6.50
384	Antracen	COOH	alfa	3	-0.044	0.055	0.052	0.054	-0.003	0.048	-5.66
385	Antracen	COOH	alfa	4	-0.023	0.040	0.074	0.057	0.034	0.049	-6.18
386	Antracen	COOH	alfa	5	-0.040	0.059	0.036	0.047	-0.023	0.044	-5.89
387	Antracen	COOH	alfa	6	-0.041	0.056	0.045	0.050	-0.010	0.044	-6.35
388	Antracen	COOH	alfa	7	-0.041	0.058	0.049	0.053	-0.009	0.045	-6.35
389	Antracen	COOH	alfa	8	-0.035	0.057	0.033	0.045	-0.024	0.048	-5.61
390	Antracen	COOH	alfa	9	-0.039	0.091	0.050	0.071	-0.040	0.036	-5.98
391	Antracen	COOH	alfa	10	-0.037	0.089	0.059	0.074	-0.030	0.043	-5.41
392	Tetracen	-	beta	1	-0.040	0.036	0.036	0.036	0.000	0.043	-5.97
393	Tetracen	-	beta	2	-0.043	0.047	0.048	0.047	0.000	0.044	-6.33
394	Tetracen	-	beta	12	-0.039	0.066	0.058	0.062	-0.008	0.043	-5.49
395	Tetracen	Br	beta	1	-0.045	0.030	0.033	0.032	0.003	0.049	-4.75
396	Tetracen	Br	beta	3	-0.046	0.040	0.045	0.043	0.005	0.048	-4.84
397	Tetracen	Br	beta	4	-0.031	0.032	0.038	0.035	0.007	0.049	-5.82

Tabela 1C – Kontynuacja na następnej stronie

Tabela 1C – Kontynuacja

398	Tetracen	Br	beta	5	-0.035	0.062	0.060	0.061	-0.003	0.045	-5.35
399	Tetracen	Br	beta	6	-0.037	0.066	0.056	0.061	-0.010	0.044	-5.40
400	Tetracen	Br	beta	7	-0.039	0.036	0.033	0.035	-0.003	0.044	-5.90
401	Tetracen	Br	beta	8	-0.042	0.047	0.045	0.046	-0.002	0.045	-6.26
402	Tetracen	Br	beta	9	-0.042	0.046	0.046	0.046	0.000	0.045	-6.28
403	Tetracen	Br	beta	10	-0.039	0.036	0.033	0.035	-0.004	0.044	-5.88
404	Tetracen	Br	beta	11	-0.038	0.067	0.055	0.061	-0.012	0.044	-5.37
405	Tetracen	Br	beta	12	-0.037	0.064	0.058	0.061	-0.006	0.045	-5.22
406	Tetracen	Cl	beta	1	-0.047	0.032	0.033	0.032	0.002	0.050	-4.22
407	Tetracen	Cl	beta	3	-0.046	0.041	0.046	0.044	0.006	0.049	-4.50
408	Tetracen	Cl	beta	4	-0.031	0.032	0.038	0.035	0.007	0.049	-5.75
409	Tetracen	Cl	beta	5	-0.035	0.063	0.060	0.061	-0.003	0.044	-5.37
410	Tetracen	Cl	beta	6	-0.037	0.066	0.056	0.061	-0.010	0.043	-5.42
411	Tetracen	Cl	beta	7	-0.039	0.037	0.034	0.035	-0.003	0.044	-5.91
412	Tetracen	Cl	beta	8	-0.042	0.047	0.046	0.047	-0.002	0.045	-6.27
413	Tetracen	Cl	beta	9	-0.042	0.046	0.046	0.046	0.000	0.045	-6.30
414	Tetracen	Cl	beta	10	-0.039	0.037	0.034	0.035	-0.003	0.044	-5.91
415	Tetracen	Cl	beta	11	-0.038	0.067	0.056	0.062	-0.012	0.044	-5.39
416	Tetracen	Cl	beta	12	-0.038	0.065	0.058	0.061	-0.007	0.045	-5.27
417	Tetracen	F	beta	1	-0.060	0.038	0.034	0.036	-0.004	0.054	-3.07
418	Tetracen	F	beta	3	-0.050	0.043	0.053	0.048	0.011	0.055	-3.92
419	Tetracen	F	beta	4	-0.030	0.033	0.039	0.036	0.007	0.049	-5.58
420	Tetracen	F	beta	5	-0.035	0.063	0.060	0.061	-0.002	0.044	-5.45
421	Tetracen	F	beta	6	-0.037	0.067	0.058	0.062	-0.008	0.043	-5.47
422	Tetracen	F	beta	7	-0.040	0.037	0.035	0.036	-0.002	0.044	-5.95
423	Tetracen	F	beta	8	-0.043	0.048	0.046	0.047	-0.002	0.044	-6.28
424	Tetracen	F	beta	9	-0.042	0.047	0.048	0.047	0.001	0.044	-6.32
425	Tetracen	F	beta	10	-0.040	0.037	0.035	0.036	-0.003	0.044	-5.91
426	Tetracen	F	beta	11	-0.039	0.069	0.057	0.063	-0.012	0.043	-5.41
427	Tetracen	F	beta	12	-0.042	0.067	0.057	0.062	-0.010	0.043	-5.29
428	Tetracen	NO2	beta	1	-0.019	0.022	0.052	0.037	0.031	0.056	-3.37
429	Tetracen	NO2	beta	3	-0.043	0.047	0.025	0.036	-0.022	0.052	-3.61
430	Tetracen	NO2	beta	4	-0.030	0.031	0.039	0.035	0.008	0.051	-5.33
431	Tetracen	NO2	beta	5	-0.034	0.062	0.051	0.057	-0.011	0.047	-5.12
432	Tetracen	NO2	beta	6	-0.036	0.071	0.043	0.057	-0.028	0.045	-5.22
433	Tetracen	NO2	beta	7	-0.038	0.040	0.026	0.033	-0.014	0.046	-5.72
434	Tetracen	NO2	beta	8	-0.038	0.047	0.043	0.045	-0.005	0.047	-6.20
435	Tetracen	NO2	beta	9	-0.039	0.048	0.039	0.043	-0.010	0.047	-6.15
436	Tetracen	NO2	beta	10	-0.037	0.040	0.027	0.033	-0.013	0.046	-5.73
437	Tetracen	NO2	beta	11	-0.034	0.069	0.047	0.058	-0.022	0.046	-5.23
438	Tetracen	NO2	beta	12	-0.026	0.058	0.060	0.059	0.002	0.049	-5.06
439	Tetracen	NH2	beta	1	-0.081	0.050	0.023	0.036	-0.026	0.036	-4.92
440	Tetracen	NH2	beta	3	-0.053	0.029	0.052	0.040	0.023	0.042	-5.92
441	Tetracen	NH2	beta	4	-0.034	0.035	0.037	0.036	0.002	0.045	-5.97
442	Tetracen	NH2	beta	5	-0.037	0.059	0.058	0.059	0.000	0.042	-5.70
443	Tetracen	NH2	beta	6	-0.039	0.054	0.059	0.057	0.005	0.041	-5.68
444	Tetracen	NH2	beta	7	-0.041	0.030	0.036	0.033	0.006	0.042	-6.15
445	Tetracen	NH2	beta	8	-0.046	0.046	0.046	0.046	0.000	0.042	-6.38
446	Tetracen	NH2	beta	9	-0.045	0.041	0.048	0.045	0.007	0.042	-6.44
447	Tetracen	NH2	beta	10	-0.042	0.031	0.036	0.034	0.005	0.042	-6.01
448	Tetracen	NH2	beta	11	-0.043	0.061	0.057	0.059	-0.004	0.041	-5.61
449	Tetracen	NH2	beta	12	-0.051	0.072	0.052	0.062	-0.020	0.039	-5.55
450	Tetracen	CH3	beta	1	-0.050	0.035	0.029	0.032	-0.006	0.039	-5.95
451	Tetracen	CH3	beta	3	-0.045	0.041	0.046	0.044	0.005	0.041	-6.48
452	Tetracen	CH3	beta	4	-0.040	0.034	0.034	0.034	-0.001	0.043	-6.18
453	Tetracen	CH3	beta	5	-0.039	0.065	0.058	0.061	-0.007	0.042	-5.59
454	Tetracen	CH3	beta	6	-0.039	0.064	0.059	0.061	-0.005	0.042	-5.67
455	Tetracen	CH3	beta	7	-0.040	0.035	0.036	0.035	0.002	0.043	-6.06
456	Tetracen	CH3	beta	8	-0.044	0.047	0.047	0.047	0.001	0.043	-6.43
457	Tetracen	CH3	beta	9	-0.044	0.046	0.048	0.047	0.002	0.043	-6.43

Tabela 1C – Kontynuacja na następnej stronie



Tabela 1C – Kontynuacja

458	Tetracen	CH3	beta	10	-0.041	0.035	0.036	0.035	0.001	0.043	-6.05
459	Tetracen	CH3	beta	11	-0.040	0.065	0.058	0.062	-0.007	0.042	-5.58
460	Tetracen	CH3	beta	12	-0.041	0.067	0.056	0.062	-0.011	0.041	-5.66
461	Tetracen	C2H5	beta	1	-0.048	0.034	0.029	0.031	-0.006	0.039	-6.03
462	Tetracen	C2H5	beta	3	-0.044	0.041	0.044	0.042	0.003	0.041	-6.87
463	Tetracen	C2H5	beta	4	-0.040	0.035	0.034	0.034	-0.001	0.043	-6.27
464	Tetracen	C2H5	beta	5	-0.039	0.065	0.058	0.061	-0.008	0.042	-5.65
465	Tetracen	C2H5	beta	6	-0.039	0.063	0.058	0.061	-0.005	0.042	-5.68
466	Tetracen	C2H5	beta	7	-0.040	0.034	0.036	0.035	0.001	0.043	-6.07
467	Tetracen	C2H5	beta	8	-0.044	0.046	0.047	0.046	0.001	0.043	-6.41
468	Tetracen	C2H5	beta	9	-0.044	0.045	0.047	0.046	0.002	0.043	-6.43
469	Tetracen	C2H5	beta	10	-0.040	0.034	0.036	0.035	0.001	0.043	-6.12
470	Tetracen	C2H5	beta	11	-0.040	0.065	0.058	0.061	-0.007	0.042	-5.64
471	Tetracen	C2H5	beta	12	-0.041	0.067	0.056	0.062	-0.011	0.041	-5.66
472	Tetracen	OH	beta	1	-0.081	0.042	0.027	0.035	-0.016	0.039	-4.77
473	Tetracen	OH	beta	3	-0.049	0.037	0.053	0.045	0.016	0.051	-5.09
474	Tetracen	OH	beta	4	-0.032	0.033	0.037	0.035	0.004	0.047	-5.84
475	Tetracen	OH	beta	5	-0.036	0.062	0.059	0.060	-0.003	0.043	-5.59
476	Tetracen	OH	beta	6	-0.038	0.062	0.059	0.061	-0.002	0.042	-5.59
477	Tetracen	OH	beta	7	-0.040	0.034	0.036	0.035	0.002	0.043	-6.07
478	Tetracen	OH	beta	8	-0.045	0.048	0.046	0.047	-0.001	0.043	-6.35
479	Tetracen	OH	beta	9	-0.044	0.044	0.049	0.047	0.004	0.043	-6.43
480	Tetracen	OH	beta	10	-0.041	0.035	0.036	0.035	0.001	0.043	-6.04
481	Tetracen	OH	beta	11	-0.042	0.066	0.058	0.062	-0.009	0.041	-5.56
482	Tetracen	OH	beta	12	-0.048	0.070	0.054	0.062	-0.016	0.040	-5.54
483	Tetracen	HO2	beta	1	-0.076	0.039	0.026	0.032	-0.012	0.039	-3.96
484	Tetracen	HO2	beta	3	-0.050	0.038	0.053	0.045	0.015	0.051	-4.27
485	Tetracen	HO2	beta	4	-0.031	0.032	0.036	0.034	0.005	0.048	-5.68
486	Tetracen	HO2	beta	5	-0.036	0.062	0.059	0.060	-0.003	0.043	-5.57
487	Tetracen	HO2	beta	6	-0.038	0.063	0.059	0.061	-0.004	0.042	-5.56
488	Tetracen	HO2	beta	7	-0.040	0.035	0.036	0.035	0.001	0.043	-6.04
489	Tetracen	HO2	beta	8	-0.044	0.048	0.046	0.047	-0.001	0.043	-6.28
490	Tetracen	HO2	beta	9	-0.043	0.045	0.048	0.047	0.004	0.044	-6.36
491	Tetracen	HO2	beta	10	-0.041	0.035	0.036	0.036	0.000	0.043	-5.95
492	Tetracen	HO2	beta	11	-0.040	0.067	0.057	0.062	-0.009	0.042	-5.50
493	Tetracen	HO2	beta	12	-0.045	0.069	0.055	0.062	-0.014	0.042	-5.39
494	Tetracen	CHO	beta	1	-0.020	0.023	0.043	0.033	0.020	0.047	-5.38
495	Tetracen	CHO	beta	3	-0.035	0.047	0.029	0.038	-0.017	0.049	-4.30
496	Tetracen	CHO	beta	4	-0.035	0.032	0.035	0.034	0.003	0.047	-5.98
497	Tetracen	CHO	beta	5	-0.036	0.064	0.054	0.059	-0.010	0.045	-5.39
498	Tetracen	CHO	beta	6	-0.037	0.069	0.049	0.059	-0.020	0.044	-5.44
499	Tetracen	CHO	beta	7	-0.039	0.038	0.030	0.034	-0.008	0.045	-5.87
500	Tetracen	CHO	beta	8	-0.040	0.047	0.045	0.046	-0.002	0.046	-6.34
501	Tetracen	CHO	beta	9	-0.041	0.047	0.041	0.044	-0.006	0.046	-6.21
502	Tetracen	CHO	beta	10	-0.039	0.038	0.030	0.034	-0.008	0.045	-5.89
503	Tetracen	CHO	beta	11	-0.035	0.067	0.052	0.060	-0.015	0.044	-5.44
504	Tetracen	CHO	beta	12	-0.031	0.059	0.061	0.060	0.001	0.046	-5.55
505	Tetracen	COOH	beta	1	-0.020	0.024	0.043	0.034	0.018	0.047	-5.15
506	Tetracen	COOH	beta	3	-0.036	0.047	0.032	0.039	-0.015	0.048	-5.02
507	Tetracen	COOH	beta	4	-0.037	0.034	0.036	0.035	0.003	0.047	-5.78
508	Tetracen	COOH	beta	5	-0.037	0.065	0.055	0.060	-0.010	0.045	-5.34
509	Tetracen	COOH	beta	6	-0.038	0.068	0.050	0.059	-0.018	0.044	-5.41
510	Tetracen	COOH	beta	7	-0.039	0.037	0.031	0.034	-0.007	0.045	-5.91
511	Tetracen	COOH	beta	8	-0.041	0.047	0.045	0.046	-0.001	0.045	-6.36
512	Tetracen	COOH	beta	9	-0.041	0.047	0.042	0.045	-0.005	0.045	-6.23
513	Tetracen	COOH	beta	10	-0.039	0.037	0.031	0.034	-0.006	0.045	-5.87
514	Tetracen	COOH	beta	11	-0.036	0.067	0.053	0.060	-0.014	0.044	-5.47
515	Tetracen	COOH	beta	12	-0.030	0.061	0.060	0.061	0.000	0.046	-5.42
516	Tetracen	Br	alfa	2	-0.046	0.041	0.046	0.043	0.005	0.049	-5.55
517	Tetracen	Br	alfa	3	-0.040	0.047	0.046	0.047	-0.001	0.048	-5.99

Tabela 1C – Kontynuacja na następnej stronie

Tabela 1C – Kontynuacja

518	Tetracen	Br	alfa	4	-0.038	0.034	0.037	0.036	0.003	0.046	-5.48
519	Tetracen	Br	alfa	5	-0.036	0.063	0.059	0.061	-0.004	0.044	-5.50
520	Tetracen	Br	alfa	6	-0.038	0.066	0.055	0.061	-0.012	0.043	-5.44
521	Tetracen	Br	alfa	7	-0.039	0.036	0.033	0.035	-0.004	0.044	-5.95
522	Tetracen	Br	alfa	8	-0.041	0.046	0.045	0.046	-0.001	0.045	-6.29
523	Tetracen	Br	alfa	9	-0.042	0.047	0.045	0.046	-0.002	0.045	-6.26
524	Tetracen	Br	alfa	10	-0.039	0.036	0.032	0.034	-0.004	0.045	-5.82
525	Tetracen	Br	alfa	11	-0.035	0.065	0.054	0.060	-0.011	0.046	-5.32
526	Tetracen	Br	alfa	12	-0.040	0.062	0.059	0.061	-0.003	0.033	-5.90
527	Tetracen	Cl	alfa	2	-0.048	0.042	0.046	0.044	0.004	0.050	-4.91
528	Tetracen	Cl	alfa	3	-0.040	0.048	0.046	0.047	-0.001	0.048	-5.97
529	Tetracen	Cl	alfa	4	-0.040	0.035	0.037	0.036	0.002	0.046	-5.41
530	Tetracen	Cl	alfa	5	-0.036	0.063	0.059	0.061	-0.004	0.044	-5.45
531	Tetracen	Cl	alfa	6	-0.038	0.067	0.055	0.061	-0.011	0.043	-5.45
532	Tetracen	Cl	alfa	7	-0.039	0.037	0.033	0.035	-0.003	0.044	-5.96
533	Tetracen	Cl	alfa	8	-0.041	0.046	0.046	0.046	0.000	0.045	-6.29
534	Tetracen	Cl	alfa	9	-0.042	0.047	0.046	0.046	-0.001	0.045	-6.26
535	Tetracen	Cl	alfa	10	-0.039	0.036	0.033	0.035	-0.003	0.045	-5.83
536	Tetracen	Cl	alfa	11	-0.035	0.065	0.055	0.060	-0.010	0.045	-5.35
537	Tetracen	Cl	alfa	12	-0.039	0.063	0.060	0.061	-0.003	0.036	-5.52
538	Tetracen	F	alfa	2	-0.061	0.049	0.047	0.048	-0.002	0.054	-3.54
539	Tetracen	F	alfa	3	-0.039	0.049	0.047	0.048	-0.002	0.047	-6.08
540	Tetracen	F	alfa	4	-0.048	0.039	0.034	0.036	-0.005	0.044	-5.15
541	Tetracen	F	alfa	5	-0.037	0.065	0.060	0.062	-0.005	0.044	-5.27
542	Tetracen	F	alfa	6	-0.038	0.066	0.058	0.062	-0.009	0.043	-5.42
543	Tetracen	F	alfa	7	-0.040	0.037	0.035	0.036	-0.001	0.044	-5.91
544	Tetracen	F	alfa	8	-0.042	0.047	0.048	0.047	0.001	0.045	-6.31
545	Tetracen	F	alfa	9	-0.042	0.047	0.047	0.047	0.000	0.045	-6.28
546	Tetracen	F	alfa	10	-0.039	0.036	0.035	0.036	-0.001	0.045	-5.87
547	Tetracen	F	alfa	11	-0.036	0.065	0.058	0.062	-0.007	0.045	-5.41
548	Tetracen	F	alfa	12	-0.036	0.064	0.061	0.063	-0.003	0.044	-4.53
549	Tetracen	NO2	alfa	2	-0.023	0.034	0.059	0.047	0.025	0.055	-4.78
550	Tetracen	NO2	alfa	3	-0.039	0.046	0.044	0.045	-0.002	0.052	-5.15
551	Tetracen	NO2	alfa	4	-0.020	0.025	0.056	0.041	0.031	0.052	-5.82
552	Tetracen	NO2	alfa	5	-0.032	0.059	0.056	0.058	-0.003	0.046	-5.46
553	Tetracen	NO2	alfa	6	-0.036	0.072	0.043	0.058	-0.029	0.044	-5.39
554	Tetracen	NO2	alfa	7	-0.039	0.041	0.025	0.033	-0.016	0.045	-5.87
555	Tetracen	NO2	alfa	8	-0.039	0.048	0.039	0.044	-0.010	0.046	-6.30
556	Tetracen	NO2	alfa	9	-0.039	0.049	0.040	0.045	-0.009	0.046	-6.28
557	Tetracen	NO2	alfa	10	-0.037	0.040	0.025	0.033	-0.016	0.046	-5.76
558	Tetracen	NO2	alfa	11	-0.032	0.072	0.040	0.056	-0.031	0.048	-5.08
559	Tetracen	NO2	alfa	12	-0.037	0.060	0.049	0.055	-0.011	0.038	-7.37
560	Tetracen	NH2	alfa	2	-0.077	0.055	0.038	0.047	-0.017	0.036	-5.60
561	Tetracen	NH2	alfa	3	-0.045	0.049	0.045	0.047	-0.004	0.043	-6.69
562	Tetracen	NH2	alfa	4	-0.061	0.055	0.028	0.042	-0.027	0.039	-5.16
563	Tetracen	NH2	alfa	5	-0.038	0.064	0.057	0.061	-0.006	0.043	-5.56
564	Tetracen	NH2	alfa	6	-0.039	0.054	0.059	0.057	0.005	0.043	-5.51
565	Tetracen	NH2	alfa	7	-0.040	0.029	0.037	0.033	0.008	0.043	-6.03
566	Tetracen	NH2	alfa	8	-0.044	0.041	0.048	0.044	0.007	0.043	-6.35
567	Tetracen	NH2	alfa	9	-0.044	0.043	0.048	0.045	0.005	0.043	-6.34
568	Tetracen	NH2	alfa	10	-0.040	0.028	0.036	0.032	0.008	0.043	-6.07
569	Tetracen	NH2	alfa	11	-0.039	0.050	0.059	0.054	0.008	0.042	-5.61
570	Tetracen	NH2	alfa	12	-0.043	0.059	0.058	0.058	-0.002	0.037	-7.43
571	Tetracen	CH3	alfa	2	-0.049	0.044	0.042	0.043	-0.001	0.039	-6.55
572	Tetracen	CH3	alfa	3	-0.045	0.048	0.047	0.047	-0.001	0.043	-6.44
573	Tetracen	CH3	alfa	4	-0.045	0.037	0.033	0.035	-0.004	0.042	-5.83
574	Tetracen	CH3	alfa	5	-0.038	0.065	0.058	0.062	-0.008	0.042	-5.63
575	Tetracen	CH3	alfa	6	-0.039	0.064	0.058	0.061	-0.006	0.042	-5.52
576	Tetracen	CH3	alfa	7	-0.040	0.035	0.035	0.035	0.001	0.043	-6.02
577	Tetracen	CH3	alfa	8	-0.044	0.046	0.047	0.046	0.001	0.043	-6.38

Tabela 1C – Kontynuacja na następnej stronie

Tabela 1C – Kontynuacja

578	Tetracen	CH3	alfa	9	-0.044	0.046	0.047	0.047	0.001	0.043	-6.39
579	Tetracen	CH3	alfa	10	-0.040	0.034	0.035	0.035	0.001	0.043	-6.04
580	Tetracen	CH3	alfa	11	-0.039	0.063	0.057	0.060	-0.006	0.042	-5.55
581	Tetracen	CH3	alfa	12	-0.041	0.065	0.057	0.061	-0.008	0.039	-6.69
582	Tetracen	C2H5	alfa	2	-0.050	0.042	0.041	0.041	-0.001	0.038	-7.36
583	Tetracen	C2H5	alfa	3	-0.045	0.048	0.047	0.047	-0.001	0.042	-6.50
584	Tetracen	C2H5	alfa	4	-0.045	0.037	0.033	0.035	-0.004	0.042	-5.75
585	Tetracen	C2H5	alfa	5	-0.038	0.065	0.058	0.061	-0.008	0.042	-5.65
586	Tetracen	C2H5	alfa	6	-0.039	0.064	0.058	0.061	-0.006	0.042	-5.48
587	Tetracen	C2H5	alfa	7	-0.040	0.034	0.035	0.035	0.001	0.043	-5.90
588	Tetracen	C2H5	alfa	8	-0.044	0.045	0.046	0.046	0.001	0.043	-6.33
589	Tetracen	C2H5	alfa	9	-0.044	0.046	0.047	0.046	0.001	0.043	-6.33
590	Tetracen	C2H5	alfa	10	-0.040	0.034	0.035	0.035	0.001	0.043	-5.99
591	Tetracen	C2H5	alfa	11	-0.039	0.063	0.057	0.060	-0.006	0.042	-5.52
592	Tetracen	C2H5	alfa	12	-0.041	0.065	0.056	0.061	-0.009	0.039	-6.98
593	Tetracen	OH	alfa	2	-0.081	0.051	0.041	0.046	-0.011	0.039	-5.25
594	Tetracen	OH	alfa	3	-0.044	0.049	0.045	0.047	-0.004	0.044	-6.47
595	Tetracen	OH	alfa	4	-0.057	0.045	0.030	0.038	-0.015	0.041	-5.09
596	Tetracen	OH	alfa	5	-0.040	0.066	0.058	0.062	-0.009	0.042	-5.37
597	Tetracen	OH	alfa	6	-0.040	0.061	0.059	0.060	-0.002	0.042	-5.48
598	Tetracen	OH	alfa	7	-0.040	0.033	0.036	0.035	0.004	0.043	-5.97
599	Tetracen	OH	alfa	8	-0.043	0.044	0.048	0.046	0.004	0.043	-6.37
600	Tetracen	OH	alfa	9	-0.044	0.046	0.048	0.047	0.002	0.043	-6.32
601	Tetracen	OH	alfa	10	-0.040	0.032	0.037	0.034	0.004	0.044	-5.97
602	Tetracen	OH	alfa	11	-0.036	0.059	0.059	0.059	0.001	0.044	-5.42
603	Tetracen	OH	alfa	12	-0.035	0.063	0.060	0.062	-0.003	0.042	3.17
604	Tetracen	HO2	alfa	2	-0.077	0.048	0.040	0.044	-0.008	0.038	-2.78
605	Tetracen	HO2	alfa	3	-0.042	0.049	0.046	0.047	-0.004	0.045	-6.51
606	Tetracen	HO2	alfa	4	-0.054	0.043	0.030	0.036	-0.013	0.042	-5.14
607	Tetracen	HO2	alfa	5	-0.038	0.065	0.058	0.062	-0.007	0.043	-5.43
608	Tetracen	HO2	alfa	6	-0.039	0.062	0.059	0.061	-0.004	0.043	-5.55
609	Tetracen	HO2	alfa	7	-0.040	0.034	0.036	0.035	0.002	0.044	-6.06
610	Tetracen	HO2	alfa	8	-0.043	0.044	0.048	0.046	0.004	0.044	-6.39
611	Tetracen	HO2	alfa	9	-0.043	0.046	0.047	0.047	0.002	0.044	-6.35
612	Tetracen	HO2	alfa	10	-0.039	0.033	0.036	0.035	0.003	0.044	-5.97
613	Tetracen	HO2	alfa	11	-0.036	0.060	0.059	0.059	-0.001	0.044	-5.42
614	Tetracen	HO2	alfa	12	-0.038	0.063	0.060	0.062	-0.003	0.041	-5.38
615	Tetracen	CHO	alfa	2	-0.021	0.033	0.056	0.045	0.022	0.046	-6.17
616	Tetracen	CHO	alfa	3	-0.045	0.046	0.048	0.047	0.002	0.048	-5.54
617	Tetracen	CHO	alfa	4	-0.020	0.024	0.056	0.040	0.032	0.049	-6.21
618	Tetracen	CHO	alfa	5	-0.035	0.061	0.057	0.059	-0.004	0.044	-5.57
619	Tetracen	CHO	alfa	6	-0.038	0.071	0.045	0.058	-0.026	0.043	-5.47
620	Tetracen	CHO	alfa	7	-0.040	0.039	0.027	0.033	-0.013	0.044	-5.96
621	Tetracen	CHO	alfa	8	-0.041	0.047	0.039	0.043	-0.008	0.045	-6.35
622	Tetracen	CHO	alfa	9	-0.042	0.049	0.041	0.045	-0.008	0.045	-6.31
623	Tetracen	CHO	alfa	10	-0.038	0.039	0.026	0.032	-0.013	0.046	-5.83
624	Tetracen	CHO	alfa	11	-0.033	0.070	0.042	0.056	-0.028	0.048	-5.10
625	Tetracen	CHO	alfa	12	-0.034	0.061	0.049	0.055	-0.012	0.039	-5.54
626	Tetracen	COOH	alfa	2	-0.023	0.035	0.056	0.045	0.021	0.045	-6.49
627	Tetracen	COOH	alfa	3	-0.044	0.046	0.047	0.046	0.001	0.048	-5.58
628	Tetracen	COOH	alfa	4	-0.022	0.026	0.053	0.039	0.028	0.049	-6.17
629	Tetracen	COOH	alfa	5	-0.036	0.062	0.056	0.059	-0.006	0.043	-5.55
630	Tetracen	COOH	alfa	6	-0.038	0.070	0.047	0.059	-0.024	0.043	-5.48
631	Tetracen	COOH	alfa	7	-0.040	0.039	0.028	0.033	-0.011	0.044	-5.92
632	Tetracen	COOH	alfa	8	-0.042	0.047	0.041	0.044	-0.007	0.044	-6.31
633	Tetracen	COOH	alfa	9	-0.042	0.048	0.042	0.045	-0.007	0.044	-6.29
634	Tetracen	COOH	alfa	10	-0.038	0.038	0.027	0.033	-0.011	0.045	-5.90
635	Tetracen	COOH	alfa	11	-0.033	0.069	0.044	0.057	-0.025	0.047	-5.16
636	Tetracen	COOH	alfa	12	-0.038	0.063	0.052	0.058	-0.012	0.036	-5.93

Tabela 1C. Opis nad tabelą.

**Tabela 2C.** Zestawienie deskryptorów użytych do opracowania modelu ilościowej zależności struktura-aktywność: energie orbitali granicznych HOMO i LUMO; różnica energii HOMO-LUMO;  $\alpha$  – polaryzowalność,  $\mu$  – moment dipolowy,  $E_{SCF}$  – energia całkowita,  $C_p$  – pojemność cieplna,  $S^0$  – entropia,  $\Delta H_{tw}^0$  – entalpia tworzenia. Parametry termodynamiczne wyznaczono w T=300K. Cząsteczka WWA, podstawnik R oraz numer atomu węgla będącego centrum reakcji zostały zdefiniowane w tabeli 1C, a odpowiadające numery reakcji są takie same jak w tej tabeli.

Nr reakcji	HOMO [Hartree]	LUMO [Hartree]	HOMO-LUMO [Hartree]	$\alpha$ [bohr <sup>3</sup> ]	$\mu$ [D]	$E_{SCF}$ [Hartree]	$C_p$	$S^0$	$\Delta H_{tw}^0$
1	-0.3034	-0.0028	0.3007	66.99	0.82	-231.4881	44.24	110.03	-94.55
2	-0.3070	-0.0061	0.3009	89.03	2.29	-2805.0686	46.32	123.98	-
3	-0.3061	-0.0056	0.3005	88.82	1.61	-2805.0704	46.36	123.86	-
4	-0.3080	-0.0054	0.3026	88.09	1.04	-2805.0695	46.36	123.85	-
5	-0.3113	-0.0054	0.3059	81.35	2.28	-691.0802	46.24	120.92	-379.47
6	-0.3104	-0.0046	0.3058	81.19	1.55	-691.0827	46.29	120.86	-381.11
7	-0.3128	-0.0045	0.3083	80.66	0.99	-691.0818	46.29	120.86	-380.55
8	-0.3155	-0.0046	0.3109	66.73	2.17	-330.7095	45.97	117.42	-181.66
9	-0.3144	-0.0037	0.3107	66.63	1.36	-330.7132	46.03	117.46	-184.10
10	-0.3174	-0.0029	0.3145	66.63	0.79	-330.7120	46.03	117.48	-183.38
11	-0.2677	-0.0064	0.2613	79.03	1.39	-286.8366	53.28	125.88	-125.65
12	-0.2646	-0.0087	0.2559	78.61	2.05	-286.8382	53.34	125.93	-126.74
13	-0.2680	-0.0083	0.2597	78.17	2.11	-286.8359	53.31	125.80	-125.25
14	-0.3455	-0.0643	0.2812	83.96	5.15	-435.9563	56.16	136.81	-209.76
15	-0.3339	-0.0650	0.2689	83.69	4.24	-435.9593	56.20	136.79	-211.67
16	-0.3366	-0.0637	0.2729	83.32	3.81	-435.9598	56.21	136.80	-212.01
17	-0.2985	-0.0025	0.2960	80.88	0.62	-270.7891	56.97	130.84	-127.61
18	-0.2991	-0.0032	0.2959	80.62	1.09	-270.7892	56.99	130.24	-127.70
19	-0.3011	-0.0033	0.2979	80.33	1.22	-270.7884	56.99	130.43	-127.22
20	-0.2974	-0.0029	0.2945	93.10	0.63	-310.0872	69.59	147.52	-158.03
21	-0.2969	-0.0039	0.2929	92.99	1.26	-310.0862	69.59	146.19	-157.26
22	-0.3001	-0.0041	0.2960	92.60	1.37	-310.0853	69.56	146.09	-156.65
23	-0.2900	-0.0040	0.2861	72.63	0.82	-306.7033	49.66	121.71	-175.31
24	-0.2881	-0.0092	0.2789	72.08	2.04	-306.7045	49.72	121.85	-176.26
25	-0.2911	-0.0084	0.2827	71.96	1.45	-306.7026	49.70	121.82	-175.04
26	-0.2955	-0.0070	0.2885	78.35	1.78	-381.8129	55.17	135.05	-190.80
27	-0.2931	-0.0105	0.2826	78.30	1.49	-381.8154	55.20	134.92	-192.39
28	-0.2960	-0.0105	0.2855	77.99	1.54	-381.8135	55.19	135.17	-191.16
29	-0.3215	-0.0447	0.2768	83.48	3.34	-344.7919	54.64	131.04	-192.38
30	-0.3127	-0.0452	0.2675	83.39	3.41	-344.7925	54.67	130.80	-192.83
31	-0.3216	-0.0427	0.2790	82.81	2.65	-344.7929	54.66	130.73	-193.02
32	-0.3186	-0.0325	0.2861	86.70	2.04	-420.0398	59.88	141.14	-292.82
33	-0.3159	-0.0329	0.2829	86.42	1.21	-420.0407	59.91	141.01	-293.43
34	-0.3189	-0.0307	0.2882	85.95	1.54	-420.0413	59.91	140.94	-293.80
35	-0.2765	-0.0232	0.2533	117.14	0.78	-385.0932	72.05	147.00	-199.47
36	-0.2752	-0.0226	0.2526	116.24	0.89	-385.0937	72.08	146.97	-199.87
37	-0.2838	-0.0333	0.2505	142.43	2.55	-2958.6738	74.11	160.84	-
38	-0.2811	-0.0335	0.2476	141.63	2.52	-2958.6741	74.17	160.91	-
39	-0.2829	-0.0341	0.2488	142.21	2.04	-2958.6755	74.16	160.78	-
40	-0.2827	-0.0342	0.2485	141.91	1.66	-2958.6755	74.18	160.75	-
41	-0.2827	-0.0336	0.2491	140.65	1.19	-2958.6760	74.19	160.65	-
42	-0.2817	-0.0334	0.2483	141.07	1.76	-2958.6761	74.21	160.73	-
43	-0.2838	-0.0342	0.2496	141.98	2.35	-2958.6753	74.16	160.62	-
44	-0.2832	-0.0294	0.2538	116.92	2.36	-484.3141	73.76	154.30	-286.27
45	-0.2810	-0.0287	0.2523	115.94	2.31	-484.3151	73.83	154.29	-287.11
46	-0.2821	-0.0298	0.2523	116.71	1.63	-484.3180	73.85	154.37	-288.89

Tabela 2C – Kontynuacja na następnej stronie

Tabela 2C – Kontynuacja

47	-0.2821	-0.0296	0.2525	116.78	1.27	-484.3184	73.85	154.42	-289.19
48	-0.2817	-0.0292	0.2525	115.86	0.81	-484.3187	73.88	154.45	-289.42
49	-0.2809	-0.0284	0.2525	115.95	1.50	-484.3190	73.90	154.39	-289.67
50	-0.2830	-0.0294	0.2536	116.80	2.06	-484.3182	73.85	154.32	-289.01
51	-0.2841	-0.0326	0.2515	133.87	2.52	-844.6853	74.02	157.81	-484.39
52	-0.2814	-0.0324	0.2490	132.98	2.49	-844.6857	74.08	157.86	-484.84
53	-0.2831	-0.0331	0.2500	133.66	1.94	-844.6877	74.08	157.77	-486.02
54	-0.2831	-0.0332	0.2499	133.52	1.57	-844.6878	74.10	157.77	-486.11
55	-0.2829	-0.0326	0.2503	132.32	1.10	-844.6882	74.11	157.72	-486.44
56	-0.2820	-0.0323	0.2496	132.64	1.69	-844.6884	74.11	157.74	-486.58
57	-0.2840	-0.0331	0.2509	133.56	2.28	-844.6876	74.07	157.68	-485.95
58	-0.3018	-0.0691	0.2328	137.21	5.86	-589.5619	83.95	173.59	-315.03
59	-0.3008	-0.0688	0.2320	136.32	5.85	-589.5623	84.01	173.63	-315.43
60	-0.3016	-0.0680	0.2336	136.92	5.15	-589.5649	84.02	173.64	-317.04
61	-0.3020	-0.0681	0.2339	136.81	4.80	-589.5654	84.01	173.60	-317.28
62	-0.3006	-0.0672	0.2334	135.77	4.37	-589.5664	84.03	173.53	-317.99
63	-0.3006	-0.0680	0.2326	135.77	4.79	-589.5660	84.05	173.67	-317.79
64	-0.3019	-0.0684	0.2335	136.87	5.47	-589.5652	84.01	173.62	-317.19
65	-0.2561	-0.0152	0.2409	131.74	1.55	-440.4416	81.07	162.77	-230.48
66	-0.2524	-0.0143	0.2381	130.81	1.49	-440.4428	81.15	162.72	-231.47
67	-0.2522	-0.0159	0.2363	131.18	2.01	-440.4432	81.15	162.79	-231.69
68	-0.2517	-0.0158	0.2359	131.22	2.26	-440.4435	81.14	162.73	-231.82
69	-0.2535	-0.0158	0.2376	129.86	2.49	-440.4432	81.17	162.76	-231.75
70	-0.2514	-0.0145	0.2369	130.44	2.44	-440.4440	81.18	162.61	-232.27
71	-0.2538	-0.0156	0.2382	131.26	1.92	-440.4433	81.13	162.60	-231.65
72	-0.2724	-0.0183	0.2541	132.67	0.64	-424.3945	84.78	166.62	-232.76
73	-0.2704	-0.0180	0.2523	131.80	0.61	-424.3953	84.82	166.33	-233.34
74	-0.2721	-0.0189	0.2532	132.41	0.97	-424.3947	84.83	166.22	-232.98
75	-0.2720	-0.0189	0.2531	132.28	1.13	-424.3946	84.82	166.20	-232.90
76	-0.2713	-0.0187	0.2527	131.22	1.39	-424.3950	84.84	166.16	-233.20
77	-0.2708	-0.0182	0.2526	131.42	1.31	-424.3952	84.85	166.13	-233.32
78	-0.2726	-0.0189	0.2538	132.35	0.93	-424.3946	84.82	166.12	-232.88
79	-0.2721	-0.0188	0.2533	146.13	0.63	-463.6918	97.40	184.28	-262.68
80	-0.2700	-0.0183	0.2517	145.39	0.57	-463.6929	97.46	184.28	-263.57
81	-0.2718	-0.0192	0.2526	145.84	1.01	-463.6919	97.46	184.18	-262.91
82	-0.2717	-0.0193	0.2524	145.67	1.16	-463.6918	97.46	184.07	-262.81
83	-0.2710	-0.0190	0.2520	144.56	1.41	-463.6921	97.48	184.02	-263.10
84	-0.2705	-0.0187	0.2518	144.78	1.33	-463.6923	97.47	184.00	-263.21
85	-0.2722	-0.0193	0.2530	145.74	0.92	-463.6917	97.45	184.08	-262.79
86	-0.2705	-0.0207	0.2498	123.77	0.70	-460.3082	77.43	158.36	-280.09
87	-0.2659	-0.0206	0.2452	123.08	0.92	-460.3088	77.51	158.54	-280.71
88	-0.2686	-0.0215	0.2471	123.04	1.79	-460.3097	77.52	158.49	-281.25
89	-0.2683	-0.0212	0.2470	123.11	1.70	-460.3100	77.50	158.37	-281.39
90	-0.2692	-0.0211	0.2480	122.04	1.41	-460.3100	77.53	158.42	-281.46
91	-0.2675	-0.0200	0.2475	122.30	0.60	-460.3106	77.54	158.41	-281.90
92	-0.2700	-0.0210	0.2490	123.17	0.28	-460.3100	77.50	158.33	-281.34
93	-0.2700	-0.0193	0.2507	130.34	0.80	-535.4169	82.93	173.36	-295.10
94	-0.2713	-0.0209	0.2504	128.76	1.86	-535.4184	82.99	171.79	-296.10
95	-0.2724	-0.0224	0.2500	129.41	1.74	-535.4208	83.04	171.89	-297.64
96	-0.2721	-0.0220	0.2501	129.44	1.65	-535.4212	83.03	171.63	-297.88
97	-0.2728	-0.0220	0.2508	128.34	1.55	-535.4213	83.04	171.68	-297.97
98	-0.2713	-0.0208	0.2505	128.64	1.55	-535.4219	83.03	171.53	-298.31
99	-0.2738	-0.0219	0.2518	129.49	1.61	-535.4210	83.02	171.84	-297.76
100	-0.2914	-0.0521	0.2393	137.30	3.99	-498.3980	82.45	167.83	-298.01
101	-0.2908	-0.0516	0.2392	136.37	4.59	-498.3960	82.50	167.90	-296.90
102	-0.2919	-0.0509	0.2410	137.23	4.07	-498.3988	82.49	167.62	-298.58
103	-0.2921	-0.0509	0.2412	136.87	3.72	-498.3985	82.49	167.59	-298.41
104	-0.2908	-0.0496	0.2412	135.78	3.10	-498.3994	82.52	167.55	-299.07
105	-0.2907	-0.0510	0.2397	135.89	2.98	-498.3991	82.52	167.57	-298.86
106	-0.2920	-0.0513	0.2407	136.96	3.62	-498.3987	82.49	167.53	-298.50

Tabela 2C – Kontynuacja na następnej stronie

Tabela 2C – Kontynuacja

107	-0.2884	-0.0456	0.2428	139.96	2.61	-573.6454	87.69	178.06	-398.17
108	-0.2874	-0.0454	0.2421	139.02	3.29	-573.6440	87.75	178.27	-397.42
109	-0.2884	-0.0444	0.2439	139.71	2.87	-573.6462	87.74	177.92	-398.76
110	-0.2886	-0.0448	0.2438	139.59	2.55	-573.6464	87.73	177.83	-398.81
111	-0.2872	-0.0434	0.2438	138.50	1.91	-573.6473	87.76	177.83	-399.49
112	-0.2872	-0.0447	0.2425	138.61	1.59	-573.6469	87.77	177.95	-399.31
113	-0.2884	-0.0451	0.2433	139.65	2.19	-573.6464	87.73	177.87	-398.85
114	-0.2795	-0.0337	0.2458	138.13	2.42	-2958.6744	74.13	160.56	-
115	-0.2794	-0.0347	0.2448	137.88	1.72	-2958.6753	74.17	160.41	-
116	-0.2807	-0.0353	0.2454	138.10	1.18	-2958.6744	74.13	160.28	-
117	-0.2801	-0.0353	0.2449	138.55	1.06	-2958.6749	74.14	160.44	-
118	-0.2790	-0.0347	0.2443	137.49	1.37	-2958.6753	74.19	160.59	-
119	-0.2790	-0.0346	0.2444	137.64	2.28	-2958.6754	74.20	160.55	-
120	-0.2792	-0.0346	0.2446	138.68	2.44	-2958.6755	74.17	160.71	-
121	-0.2797	-0.0328	0.2469	130.41	2.38	-844.6858	74.03	157.50	-484.70
122	-0.2795	-0.0334	0.2461	130.17	1.63	-844.6876	74.09	157.45	-485.98
123	-0.2809	-0.0341	0.2467	130.59	1.10	-844.6867	74.05	157.37	-485.26
124	-0.2804	-0.0341	0.2463	130.93	0.96	-844.6872	74.07	157.54	-485.67
125	-0.2791	-0.0335	0.2456	129.95	1.29	-844.6877	74.09	157.47	-486.04
126	-0.2792	-0.0334	0.2457	130.04	2.20	-844.6878	74.12	157.62	-486.16
127	-0.2796	-0.0335	0.2462	131.02	2.39	-844.6874	74.07	157.54	-485.82
128	-0.2788	-0.0274	0.2514	115.97	2.21	-484.3147	73.73	153.97	-286.57
129	-0.2784	-0.0273	0.2510	115.72	1.40	-484.3186	73.83	154.22	-289.22
130	-0.2798	-0.0282	0.2516	116.66	0.84	-484.3171	73.78	154.09	-288.15
131	-0.2793	-0.0280	0.2513	116.69	0.69	-484.3180	73.81	154.18	-288.81
132	-0.2779	-0.0278	0.2500	115.80	1.08	-484.3189	73.83	154.09	-289.40
133	-0.2781	-0.0279	0.2502	115.81	1.97	-484.3186	73.85	154.24	-289.29
134	-0.2790	-0.0279	0.2511	116.70	2.22	-484.3169	73.80	154.23	-288.12
135	-0.2988	-0.0732	0.2256	134.12	5.47	-589.5569	83.99	177.88	-312.02
136	-0.2988	-0.0667	0.2321	132.89	4.36	-589.5583	84.03	173.49	-312.97
137	-0.2999	-0.0672	0.2328	133.47	3.97	-589.5591	84.01	173.48	-313.34
138	-0.3007	-0.0671	0.2336	133.73	3.88	-589.5590	84.01	173.56	-313.28
139	-0.2994	-0.0653	0.2340	132.65	4.03	-589.5594	84.02	173.39	-313.60
140	-0.2994	-0.0665	0.2329	132.97	5.03	-589.5598	84.04	173.56	-313.92
141	-0.3011	-0.0717	0.2294	134.62	5.31	-589.5616	84.02	175.88	-315.02
142	-0.2535	-0.0171	0.2364	128.23	1.17	-440.4418	81.03	161.99	-230.43
143	-0.2509	-0.0175	0.2335	127.58	1.90	-440.4433	81.12	162.31	-231.59
144	-0.2539	-0.0189	0.2350	128.12	1.89	-440.4408	81.05	162.06	-229.83
145	-0.2513	-0.0183	0.2330	128.44	2.05	-440.4423	81.07	162.09	-230.83
146	-0.2502	-0.0186	0.2315	127.58	2.05	-440.4427	81.10	162.08	-231.16
147	-0.2508	-0.0184	0.2323	127.54	1.50	-440.4426	81.10	162.10	-231.11
148	-0.2468	-0.0156	0.2312	129.05	1.06	-440.4455	81.13	162.44	-233.01
149	-0.2700	-0.0212	0.2487	129.86	0.64	-424.3952	84.78	165.14	-233.04
150	-0.2701	-0.0217	0.2484	129.43	1.15	-424.3950	84.78	164.67	-232.90
151	-0.2716	-0.0227	0.2489	130.08	1.12	-424.3941	84.79	164.81	-232.30
152	-0.2710	-0.0225	0.2486	130.24	1.16	-424.3946	84.75	164.59	-232.52
153	-0.2697	-0.0223	0.2474	129.33	1.17	-424.3949	84.80	164.76	-232.85
154	-0.2698	-0.0220	0.2478	129.42	0.80	-424.3951	84.78	164.62	-232.95
155	-0.2703	-0.0214	0.2489	130.32	0.35	-424.3963	84.81	165.59	-233.87
156	-0.2693	-0.0209	0.2484	142.24	0.61	-463.6917	97.41	182.39	-262.56
157	-0.2692	-0.0215	0.2477	141.77	1.16	-463.6914	97.44	182.16	-262.45
158	-0.2709	-0.0223	0.2485	142.34	1.14	-463.6905	97.41	182.04	-261.75
159	-0.2703	-0.0222	0.2481	142.52	1.19	-463.6909	97.40	181.99	-262.01
160	-0.2690	-0.0219	0.2471	141.61	1.22	-463.6912	97.43	182.04	-262.26
161	-0.2691	-0.0217	0.2474	141.74	0.83	-463.6915	97.44	182.12	-262.47
162	-0.2698	-0.0214	0.2484	142.70	0.34	-463.6936	97.45	182.88	-263.86
163	-0.2636	-0.0171	0.2466	122.00	0.60	-460.3091	77.41	158.03	-280.57
164	-0.2628	-0.0172	0.2456	121.24	0.82	-460.3106	77.51	158.28	-281.78
165	-0.2646	-0.0184	0.2462	122.07	1.31	-460.3085	77.44	158.16	-280.25
166	-0.2634	-0.0181	0.2453	122.17	1.63	-460.3098	77.47	158.19	-281.12

Tabela 2C – Kontynuacja na następnej stronie

Tabela 2C – Kontynuacja

167	-0.2618	-0.0180	0.2438	121.27	2.05	-460.3107	77.48	158.07	-281.71
168	-0.2624	-0.0182	0.2442	121.29	1.94	-460.3103	77.52	158.26	-281.61
169	-0.2638	-0.0229	0.2409	122.26	1.56	-460.3118	77.46	158.13	-282.41
170	-0.2691	-0.0213	0.2479	128.05	1.79	-535.4184	82.92	171.89	-295.95
171	-0.2676	-0.0201	0.2475	127.68	1.54	-535.4210	82.98	171.43	-297.65
172	-0.2695	-0.0216	0.2478	128.36	1.50	-535.4187	82.97	171.71	-296.16
173	-0.2683	-0.0212	0.2471	128.55	1.57	-535.4201	82.96	171.58	-296.98
174	-0.2668	-0.0213	0.2455	127.65	1.78	-535.4208	82.97	171.35	-297.48
175	-0.2672	-0.0212	0.2460	127.64	1.89	-535.4206	82.99	171.47	-297.38
176	-0.2670	-0.0206	0.2464	128.81	1.70	-535.4199	82.98	171.95	-296.98
177	-0.2874	-0.0565	0.2309	133.01	3.49	-498.3963	82.45	167.67	-296.90
178	-0.2882	-0.0570	0.2312	132.86	2.47	-498.3957	82.46	167.45	-296.52
179	-0.2893	-0.0561	0.2333	133.09	2.45	-498.3965	82.41	167.16	-296.90
180	-0.2900	-0.0564	0.2336	133.51	2.56	-498.3962	82.43	167.35	-296.73
181	-0.2887	-0.0555	0.2332	132.59	3.13	-498.3966	82.45	167.29	-297.07
182	-0.2888	-0.0552	0.2336	132.71	3.94	-498.3970	82.47	167.26	-297.39
183	-0.2901	-0.0556	0.2345	133.35	3.96	-498.3975	82.49	167.83	-297.81
184	-0.2847	-0.0494	0.2354	136.18	2.09	-573.6426	87.71	178.43	-396.48
185	-0.2850	-0.0502	0.2348	136.10	1.08	-573.6415	87.74	180.27	-395.80
186	-0.2863	-0.0498	0.2365	136.41	1.15	-573.6424	87.69	179.04	-396.17
187	-0.2869	-0.0499	0.2371	136.73	1.38	-573.6420	87.69	179.19	-395.93
188	-0.2857	-0.0489	0.2368	135.81	2.05	-573.6423	87.72	179.73	-396.24
189	-0.2858	-0.0487	0.2371	135.98	2.68	-573.6430	87.75	178.92	-396.71
190	-0.2871	-0.0483	0.2388	136.73	2.52	-573.6429	87.77	178.65	-396.84
191	-0.2504	-0.0485	0.2019	177.35	0.80	-538.6918	99.98	184.48	-300.81
192	-0.2496	-0.0474	0.2022	175.85	0.96	-538.6923	99.98	184.31	-301.17
193	-0.2515	-0.0488	0.2028	177.68	0.68	-538.6910	99.92	184.43	-300.15
194	-0.2577	-0.0565	0.2012	205.87	2.79	-3112.2726	102.06	198.29	-
195	-0.2561	-0.0558	0.2003	204.41	2.73	-3112.2727	102.13	198.30	-
196	-0.2573	-0.0571	0.2001	205.65	2.36	-3112.2743	102.11	198.06	-
197	-0.2575	-0.0569	0.2005	205.30	1.73	-3112.2744	102.11	198.09	-
198	-0.2571	-0.0559	0.2012	203.46	1.30	-3112.2749	102.13	197.99	-
199	-0.2568	-0.0559	0.2009	203.75	1.87	-3112.2750	102.13	198.03	-
200	-0.2578	-0.0569	0.2009	205.31	2.39	-3112.2743	102.11	198.02	-
201	-0.2590	-0.0573	0.2018	205.71	2.58	-3112.2733	102.06	198.02	-
202	-0.2584	-0.0574	0.2010	205.66	2.05	-3112.2735	102.06	198.06	-
203	-0.2574	-0.0558	0.2016	196.40	2.75	-998.2840	101.95	195.09	-585.82
204	-0.2559	-0.0550	0.2009	194.87	2.68	-998.2844	102.02	195.14	-586.28
205	-0.2568	-0.0563	0.2006	196.15	2.24	-998.2864	102.01	194.99	-587.46
206	-0.2570	-0.0561	0.2009	195.95	1.62	-998.2866	102.01	194.97	-587.59
207	-0.2567	-0.0551	0.2016	194.18	1.19	-998.2872	102.03	194.95	-587.99
208	-0.2564	-0.0550	0.2014	194.46	1.80	-998.2873	102.04	194.93	-588.06
209	-0.2574	-0.0560	0.2014	195.98	2.31	-998.2866	102.02	194.94	-587.56
210	-0.2586	-0.0564	0.2023	196.34	2.49	-998.2856	101.95	194.94	-586.78
211	-0.2580	-0.0566	0.2014	196.31	1.94	-998.2858	101.96	194.98	-586.91
212	-0.2560	-0.0530	0.2029	177.22	2.54	-637.9126	101.71	191.94	-387.64
213	-0.2548	-0.0520	0.2028	175.40	2.45	-637.9139	101.74	191.76	-388.53
214	-0.2551	-0.0534	0.2017	176.88	1.85	-637.9166	101.78	191.92	-390.28
215	-0.2553	-0.0530	0.2023	176.99	1.23	-637.9171	101.80	191.97	-390.65
216	-0.2550	-0.0519	0.2030	175.38	0.83	-637.9176	101.82	191.94	-391.00
217	-0.2546	-0.0519	0.2028	175.54	1.59	-637.9178	101.80	191.79	-391.05
218	-0.2557	-0.0528	0.2029	176.97	2.05	-637.9171	101.79	191.90	-390.56
219	-0.2570	-0.0530	0.2040	177.30	2.22	-637.9160	101.75	191.99	-389.82
220	-0.2563	-0.0536	0.2027	177.30	1.56	-637.9163	101.75	192.00	-390.01
221	-0.2711	-0.0796	0.1914	201.08	6.49	-743.1608	111.90	211.00	-416.64
222	-0.2706	-0.0782	0.1924	199.58	6.46	-743.1612	111.95	210.98	-417.03
223	-0.2709	-0.0777	0.1932	200.74	5.87	-743.1639	111.96	210.98	-418.66
224	-0.2714	-0.0776	0.1938	200.50	5.27	-743.1645	111.95	210.95	-419.03
225	-0.2706	-0.0770	0.1935	198.94	4.86	-743.1653	111.97	210.94	-419.61
226	-0.2706	-0.0770	0.1936	198.82	5.27	-743.1651	111.98	210.86	-419.48

Tabela 2C – Kontynuacja na następnej stronie

Tabela 2C – Kontynuacja

227	-0.2713	-0.0781	0.1932	200.60	5.84	-743.1645	111.95	210.89	-419.00
228	-0.2722	-0.0791	0.1931	201.11	6.11	-743.1634	111.91	210.96	-418.22
229	-0.2724	-0.0777	0.1946	200.97	5.58	-743.1636	111.91	211.00	-418.31
230	-0.2388	-0.0403	0.1985	194.88	1.70	-594.0405	109.00	200.19	-332.02
231	-0.2357	-0.0390	0.1966	193.15	1.63	-594.0420	109.07	200.13	-333.15
232	-0.2360	-0.0409	0.1951	194.18	2.06	-594.0422	109.08	200.31	-333.33
233	-0.2358	-0.0407	0.1951	194.32	2.55	-594.0424	109.09	200.25	-333.45
234	-0.2364	-0.0397	0.1967	192.25	2.84	-594.0426	109.10	200.19	-333.63
235	-0.2353	-0.0395	0.1959	192.95	2.79	-594.0430	109.09	200.05	-333.82
236	-0.2369	-0.0405	0.1965	194.24	2.35	-594.0423	109.07	200.13	-333.33
237	-0.2388	-0.0405	0.1982	194.64	2.04	-594.0414	109.03	200.26	-332.62
238	-0.2363	-0.0412	0.1951	194.62	2.27	-594.0417	109.04	200.33	-332.84
239	-0.2473	-0.0443	0.2031	194.64	0.63	-577.9935	112.69	203.57	-334.28
240	-0.2462	-0.0434	0.2028	193.07	0.61	-577.9944	112.71	203.39	-334.85
241	-0.2472	-0.0447	0.2025	194.34	0.91	-577.9937	112.74	203.18	-334.49
242	-0.2472	-0.0447	0.2025	194.18	1.24	-577.9936	112.74	203.26	-334.45
243	-0.2468	-0.0437	0.2031	192.50	1.53	-577.9941	112.77	203.23	-334.80
244	-0.2466	-0.0436	0.2029	192.70	1.47	-577.9942	112.74	203.12	-334.80
245	-0.2475	-0.0447	0.2028	194.21	1.11	-577.9936	112.72	203.14	-334.40
246	-0.2487	-0.0449	0.2039	194.58	0.83	-577.9928	112.68	203.30	-333.75
247	-0.2483	-0.0451	0.2032	194.55	0.99	-577.9928	112.70	203.41	-333.80
248	-0.2471	-0.0444	0.2027	208.91	0.62	-617.2906	125.31	221.28	-364.15
249	-0.2460	-0.0434	0.2026	207.57	0.58	-617.2919	125.36	221.53	-365.11
250	-0.2470	-0.0447	0.2022	208.58	0.96	-617.2908	125.37	221.07	-364.41
251	-0.2470	-0.0449	0.2021	208.37	1.28	-617.2907	125.38	221.07	-364.32
252	-0.2466	-0.0439	0.2027	206.65	1.56	-617.2912	125.39	221.00	-364.67
253	-0.2464	-0.0438	0.2025	206.86	1.48	-617.2912	125.39	220.99	-364.71
254	-0.2472	-0.0448	0.2024	208.41	1.12	-617.2907	125.37	221.01	-364.30
255	-0.2485	-0.0451	0.2034	208.82	0.83	-617.2899	125.31	221.02	-363.64
256	-0.2481	-0.0452	0.2028	208.76	1.03	-617.2897	125.34	221.17	-363.64
257	-0.2475	-0.0453	0.2022	185.19	0.63	-613.9070	105.36	195.89	-381.59
258	-0.2442	-0.0449	0.1993	183.91	0.99	-613.9075	105.44	196.20	-382.17
259	-0.2462	-0.0459	0.2002	184.26	1.66	-613.9087	105.45	195.88	-382.81
260	-0.2462	-0.0456	0.2006	184.36	1.56	-613.9090	105.45	195.83	-383.02
261	-0.2463	-0.0446	0.2017	182.59	1.44	-613.9093	105.46	195.81	-383.28
262	-0.2456	-0.0445	0.2012	182.97	0.69	-613.9097	105.44	195.62	-383.41
263	-0.2470	-0.0454	0.2016	184.35	0.14	-613.9090	105.43	195.72	-382.94
264	-0.2485	-0.0454	0.2030	184.73	0.27	-613.9081	105.38	195.80	-382.29
265	-0.2470	-0.0462	0.2008	184.66	1.53	-613.9082	105.39	195.87	-382.38
266	-0.2509	-0.0475	0.2034	191.02	1.94	-689.0173	110.88	209.22	-397.56
267	-0.2483	-0.0453	0.2030	189.48	1.82	-689.0176	110.94	208.77	-397.82
268	-0.2489	-0.0469	0.2020	190.85	1.72	-689.0199	110.96	209.05	-399.29
269	-0.2489	-0.0466	0.2023	190.87	1.59	-689.0204	110.96	209.07	-399.62
270	-0.2490	-0.0456	0.2033	189.09	1.58	-689.0208	110.98	208.93	-399.90
271	-0.2484	-0.0454	0.2029	189.45	1.62	-689.0210	110.98	208.98	-400.06
272	-0.2496	-0.0464	0.2032	190.87	1.63	-689.0203	110.95	208.95	-399.54
273	-0.2512	-0.0466	0.2046	191.25	1.64	-689.0193	110.90	208.90	-398.78
274	-0.2498	-0.0471	0.2027	191.18	1.59	-689.0196	110.91	209.13	-398.97
275	-0.2631	-0.0672	0.1960	201.45	4.52	-651.9972	110.36	205.22	-399.68
276	-0.2601	-0.0690	0.1911	198.93	3.84	-651.9956	110.46	205.49	-398.98
277	-0.2635	-0.0659	0.1976	201.33	4.60	-651.9980	110.40	204.94	-400.29
278	-0.2638	-0.0658	0.1979	200.87	3.99	-651.9979	110.40	204.94	-400.18
279	-0.2631	-0.0651	0.1980	199.25	3.46	-651.9986	110.42	204.93	-400.72
280	-0.2630	-0.0652	0.1978	199.20	3.35	-651.9985	110.40	204.82	-400.59
281	-0.2637	-0.0662	0.1974	200.94	3.89	-651.9980	110.39	204.86	-400.21
282	-0.2647	-0.0671	0.1976	201.45	4.21	-651.9972	110.35	204.93	-399.61
283	-0.2648	-0.0660	0.1989	201.33	4.29	-651.9970	110.36	205.02	-399.51
284	-0.2603	-0.0636	0.1967	203.54	3.07	-727.2443	115.64	215.40	-499.77
285	-0.2588	-0.0624	0.1964	201.93	2.51	-727.2441	115.68	215.29	-499.72
286	-0.2603	-0.0623	0.1980	203.28	3.30	-727.2451	115.70	215.29	-500.39

Tabela 2C – Kontynuacja na następnej stronie



Tabela 2C – Kontynuacja

287	-0.2605	-0.0624	0.1982	203.05	2.73	-727.2454	115.68	215.23	-500.50
288	-0.2598	-0.0616	0.1982	201.44	2.19	-727.2461	115.71	215.15	-501.05
289	-0.2598	-0.0616	0.1982	201.42	1.87	-727.2460	115.72	215.22	-500.98
290	-0.2604	-0.0627	0.1977	203.14	2.38	-727.2454	115.70	215.19	-500.55
291	-0.2614	-0.0636	0.1978	203.60	2.70	-727.2446	115.63	215.22	-499.85
292	-0.2617	-0.0626	0.1991	203.50	2.99	-727.2445	115.64	215.24	-499.81
293	-0.2559	-0.0558	0.2001	198.15	2.57	-3112.2733	102.02	197.67	-
294	-0.2560	-0.0563	0.1997	197.87	1.86	-3112.2741	102.07	197.57	-
295	-0.2567	-0.0575	0.1992	198.73	1.38	-3112.2732	102.06	197.67	-
296	-0.2567	-0.0574	0.1993	199.05	1.05	-3112.2738	102.05	197.65	-
297	-0.2559	-0.0563	0.1996	197.50	1.26	-3112.2745	102.06	197.51	-
298	-0.2560	-0.0563	0.1997	197.57	2.27	-3112.2744	102.08	197.51	-
299	-0.2564	-0.0573	0.1991	199.20	2.49	-3112.2736	102.07	197.67	-
300	-0.2572	-0.0574	0.1999	199.47	2.40	-3112.2738	102.04	197.92	-
301	-0.2577	-0.0578	0.2000	199.53	1.26	-3112.2731	102.01	197.68	-
302	-0.2555	-0.0552	0.2003	190.22	2.52	-998.2847	101.94	194.78	-586.20
303	-0.2555	-0.0555	0.2000	189.95	1.77	-998.2865	102.00	194.70	-587.42
304	-0.2563	-0.0567	0.1996	190.99	1.29	-998.2855	101.99	194.77	-586.80
305	-0.2562	-0.0566	0.1996	191.29	0.96	-998.2862	102.00	194.79	-587.23
306	-0.2554	-0.0555	0.1999	189.74	1.18	-998.2869	102.01	194.65	-587.70
307	-0.2555	-0.0555	0.2000	189.78	2.18	-998.2868	102.00	194.69	-587.66
308	-0.2560	-0.0565	0.1995	191.38	2.40	-998.2860	101.99	194.73	-587.10
309	-0.2569	-0.0567	0.2002	191.65	2.34	-998.2855	101.94	194.85	-586.72
310	-0.2573	-0.0570	0.2003	191.68	1.15	-998.2854	101.94	194.75	-586.57
311	-0.2542	-0.0522	0.2020	175.45	2.33	-637.9134	101.66	191.43	-387.95
312	-0.2540	-0.0521	0.2019	175.16	1.55	-637.9174	101.73	191.41	-390.61
313	-0.2548	-0.0532	0.2016	176.74	1.05	-637.9159	101.72	191.49	-389.63
314	-0.2545	-0.0534	0.2012	176.80	0.67	-637.9170	101.74	191.57	-390.38
315	-0.2538	-0.0523	0.2015	175.27	0.94	-637.9177	101.75	191.53	-390.86
316	-0.2539	-0.0523	0.2016	175.28	1.93	-637.9176	101.74	191.42	-390.78
317	-0.2544	-0.0535	0.2010	176.82	2.13	-637.9169	101.73	191.47	-390.28
318	-0.2555	-0.0538	0.2018	177.09	2.16	-637.9149	101.69	191.67	-388.95
319	-0.2558	-0.0536	0.2022	177.08	0.87	-637.9160	101.68	191.56	-389.59
320	-0.2676	-0.0816	0.1860	195.00	5.76	-743.1562	111.93	215.28	-413.82
321	-0.2676	-0.0766	0.1910	193.33	4.56	-743.1570	111.98	211.10	-414.45
322	-0.2681	-0.0780	0.1901	194.58	4.24	-743.1580	111.97	211.17	-415.00
323	-0.2690	-0.0764	0.1925	194.71	3.97	-743.1580	111.94	210.97	-414.87
324	-0.2682	-0.0755	0.1927	193.10	4.07	-743.1587	111.97	210.99	-415.44
325	-0.2682	-0.0756	0.1926	193.28	5.10	-743.1587	111.98	211.03	-415.45
326	-0.2690	-0.0758	0.1932	194.63	5.39	-743.1576	111.95	211.01	-414.69
327	-0.2696	-0.0802	0.1894	196.10	5.35	-743.1603	111.92	211.90	-416.31
328	-0.2698	-0.0777	0.1920	195.21	4.17	-743.1572	111.90	211.13	-414.29
329	-0.2393	-0.0431	0.1962	188.14	1.14	-594.0408	108.94	199.27	-331.94
330	-0.2378	-0.0431	0.1946	187.21	1.93	-594.0424	109.02	199.36	-333.17
331	-0.2398	-0.0446	0.1952	188.46	1.87	-594.0399	108.96	199.19	-331.44
332	-0.2377	-0.0448	0.1928	188.76	2.07	-594.0412	109.01	199.36	-332.36
333	-0.2368	-0.0437	0.1931	187.29	2.11	-594.0419	109.03	199.34	-332.85
334	-0.2371	-0.0437	0.1934	187.21	1.55	-594.0418	109.01	199.17	-332.74
335	-0.2369	-0.0447	0.1922	188.99	1.17	-594.0414	109.00	199.30	-332.46
336	-0.2351	-0.0438	0.1913	189.77	1.07	-594.0436	109.01	199.89	-333.91
337	-0.2390	-0.0450	0.1940	189.09	1.95	-594.0405	108.95	199.34	-331.75
338	-0.2472	-0.0456	0.2017	189.55	0.66	-577.9945	112.66	202.16	-334.68
339	-0.2475	-0.0459	0.2016	189.00	1.17	-577.9943	112.70	201.85	-334.63
340	-0.2483	-0.0472	0.2011	190.30	1.10	-577.9933	112.66	201.81	-333.86
341	-0.2480	-0.0472	0.2008	190.39	1.17	-577.9936	112.67	201.85	-334.06
342	-0.2473	-0.0461	0.2012	188.89	1.24	-577.9942	112.69	201.86	-334.51
343	-0.2473	-0.0461	0.2013	188.95	0.89	-577.9942	112.69	201.79	-334.53
344	-0.2478	-0.0471	0.2008	190.52	0.52	-577.9937	112.66	201.74	-334.13
345	-0.2488	-0.0469	0.2019	190.74	0.25	-577.9947	112.64	202.56	-334.76
346	-0.2492	-0.0475	0.2017	190.74	1.05	-577.9929	112.62	201.88	-333.53

Tabela 2C – Kontynuacja na następnej stronie

Tabela 2C – Kontynuacja

347	-0.2466	-0.0454	0.2012	202.08	0.61	-617.2908	125.32	219.58	-364.17
348	-0.2466	-0.0458	0.2009	201.48	1.18	-617.2905	125.36	219.36	-364.05
349	-0.2476	-0.0470	0.2005	202.68	1.12	-617.2894	125.35	219.46	-363.35
350	-0.2472	-0.0471	0.2002	202.85	1.21	-617.2897	125.36	219.42	-363.50
351	-0.2465	-0.0460	0.2005	201.32	1.29	-617.2903	125.37	219.38	-363.93
352	-0.2466	-0.0460	0.2006	201.38	0.93	-617.2903	125.37	219.32	-363.93
353	-0.2471	-0.0470	0.2001	203.00	0.54	-617.2898	125.35	219.43	-363.55
354	-0.2482	-0.0470	0.2012	203.23	0.25	-617.2917	125.33	220.44	-364.80
355	-0.2484	-0.0474	0.2011	203.21	1.08	-617.2891	125.30	219.50	-362.98
356	-0.2441	-0.0435	0.2006	181.79	0.50	-613.9079	105.35	195.53	-382.06
357	-0.2436	-0.0435	0.2001	180.82	0.89	-613.9097	105.42	195.52	-383.37
358	-0.2448	-0.0448	0.2001	182.36	1.22	-613.9075	105.39	195.58	-381.90
359	-0.2439	-0.0451	0.1988	182.43	1.75	-613.9089	105.42	195.61	-382.82
360	-0.2430	-0.0440	0.1989	180.94	2.09	-613.9096	105.44	195.59	-383.33
361	-0.2432	-0.0440	0.1992	180.90	1.94	-613.9095	105.42	195.43	-383.19
362	-0.2435	-0.0452	0.1983	182.52	1.51	-613.9089	105.39	195.41	-382.77
363	-0.2473	-0.0509	0.1964	182.73	1.81	-613.9095	105.36	195.77	-383.16
364	-0.2453	-0.0452	0.2001	182.76	1.44	-613.9079	105.35	195.61	-382.07
365	-0.2526	-0.0523	0.2003	187.20	1.97	-689.0141	110.95	208.76	-395.64
366	-0.2477	-0.0462	0.2015	187.56	1.60	-689.0201	110.92	208.84	-399.32
367	-0.2490	-0.0477	0.2013	188.91	1.50	-689.0179	110.88	208.84	-397.81
368	-0.2481	-0.0478	0.2003	189.11	1.58	-689.0192	110.89	208.85	-398.67
369	-0.2472	-0.0468	0.2004	187.60	1.75	-689.0199	110.91	208.73	-399.16
370	-0.2475	-0.0468	0.2007	187.53	1.87	-689.0198	110.91	208.76	-399.09
371	-0.2477	-0.0478	0.1998	189.21	1.76	-689.0192	110.88	208.87	-398.66
372	-0.2484	-0.0479	0.2005	189.67	1.62	-689.0182	110.85	208.66	-397.92
373	-0.2494	-0.0480	0.2014	189.48	1.50	-689.0183	110.83	208.83	-397.95
374	-0.2587	-0.0676	0.1911	193.23	3.49	-651.9961	110.33	204.38	-398.81
375	-0.2591	-0.0677	0.1914	193.02	2.39	-651.9953	110.34	204.20	-398.32
376	-0.2598	-0.0682	0.1916	193.83	2.33	-651.9962	110.34	204.12	-398.89
377	-0.2605	-0.0672	0.1933	194.16	2.50	-651.9957	110.35	204.31	-398.60
378	-0.2597	-0.0662	0.1934	192.59	2.96	-651.9964	110.36	204.20	-399.06
379	-0.2598	-0.0663	0.1935	192.76	3.86	-651.9963	110.35	204.15	-399.01
380	-0.2604	-0.0667	0.1937	194.20	3.88	-651.9952	110.33	204.19	-398.23
381	-0.2631	-0.0688	0.1943	194.51	4.16	-651.9954	110.36	205.09	-398.54
382	-0.2613	-0.0681	0.1932	194.64	2.43	-651.9950	110.30	204.25	-398.02
383	-0.2561	-0.0631	0.1930	196.46	2.09	-727.2420	115.63	215.41	-498.27
384	-0.2561	-0.0633	0.1928	196.29	0.99	-727.2407	115.65	216.53	-497.44
385	-0.2568	-0.0641	0.1928	197.14	0.96	-727.2415	115.66	216.10	-497.97
386	-0.2575	-0.0631	0.1944	197.45	1.34	-727.2410	115.64	216.25	-497.63
387	-0.2567	-0.0621	0.1946	195.88	1.89	-727.2418	115.65	216.18	-498.11
388	-0.2568	-0.0622	0.1946	196.06	2.60	-727.2418	115.64	216.13	-498.09
389	-0.2575	-0.0627	0.1947	197.46	2.53	-727.2406	115.63	216.44	-497.33
390	-0.2597	-0.0636	0.1961	197.73	2.71	-727.2412	115.66	215.82	-497.84
391	-0.2584	-0.0639	0.1944	197.82	1.15	-727.2403	115.61	216.24	-497.05
392	-0.2330	-0.0656	0.1674	247.64	0.84	-692.2873	127.94	222.01	-400.34
393	-0.2326	-0.0647	0.1679	245.58	1.01	-692.2879	127.95	221.85	-400.71
394	-0.2342	-0.0662	0.1680	248.16	0.67	-692.2866	127.89	222.04	-399.73
395	-0.2395	-0.0723	0.1672	279.16	2.99	-3265.8683	129.98	235.72	-
396	-0.2383	-0.0715	0.1668	277.13	2.90	-3265.8684	130.04	235.63	-
397	-0.2392	-0.0728	0.1664	278.94	2.61	-3265.8700	130.04	235.55	-
398	-0.2403	-0.0733	0.1670	279.06	2.33	-3265.8692	130.00	235.55	-
399	-0.2405	-0.0732	0.1673	279.08	2.08	-3265.8693	130.00	235.62	-
400	-0.2395	-0.0726	0.1669	278.52	1.78	-3265.8701	130.04	235.53	-
401	-0.2392	-0.0717	0.1675	276.20	1.39	-3265.8707	130.06	235.59	-
402	-0.2390	-0.0717	0.1673	276.47	1.97	-3265.8707	130.06	235.52	-
403	-0.2397	-0.0725	0.1671	278.53	2.42	-3265.8701	130.04	235.42	-
404	-0.2409	-0.0731	0.1678	279.09	2.60	-3265.8693	130.00	235.52	-
405	-0.2408	-0.0731	0.1677	279.10	2.79	-3265.8690	130.02	235.31	-
406	-0.2391	-0.0717	0.1674	268.88	2.93	-1151.8796	129.93	232.88	-685.49

Tabela 2C – Kontynuacja na następnej stronie

Tabela 2C – Kontynuacja

407	-0.2381	-0.0709	0.1672	266.69	2.84	-1151.8801	129.97	232.67	-685.87
408	-0.2387	-0.0721	0.1667	268.59	2.48	-1151.8821	129.98	232.72	-687.11
409	-0.2399	-0.0726	0.1673	268.86	2.21	-1151.8815	129.96	232.78	-686.64
410	-0.2400	-0.0725	0.1675	268.89	1.96	-1151.8815	129.96	232.85	-686.69
411	-0.2390	-0.0718	0.1672	268.34	1.66	-1151.8823	130.00	232.72	-687.28
412	-0.2387	-0.0709	0.1678	266.05	1.27	-1151.8829	130.02	232.78	-687.72
413	-0.2385	-0.0710	0.1676	266.30	1.88	-1151.8829	130.00	232.60	-687.69
414	-0.2392	-0.0718	0.1674	268.33	2.33	-1151.8823	129.98	232.61	-687.24
415	-0.2405	-0.0723	0.1681	268.89	2.50	-1151.8815	129.95	232.75	-686.64
416	-0.2404	-0.0724	0.1680	268.87	2.69	-1151.8813	129.93	232.52	-686.45
417	-0.2377	-0.0693	0.1683	247.56	2.69	-791.5082	129.67	229.57	-487.18
418	-0.2369	-0.0685	0.1685	245.01	2.57	-791.5095	129.74	229.51	-488.20
419	-0.2370	-0.0697	0.1673	247.15	2.04	-791.5122	129.77	229.66	-489.92
420	-0.2381	-0.0702	0.1679	247.72	1.77	-791.5120	129.74	229.71	-489.68
421	-0.2383	-0.0701	0.1682	247.77	1.52	-791.5120	129.73	229.71	-489.68
422	-0.2373	-0.0694	0.1679	247.26	1.22	-791.5128	129.76	229.59	-490.25
423	-0.2370	-0.0683	0.1687	245.07	0.86	-791.5133	129.79	229.60	-490.66
424	-0.2368	-0.0684	0.1684	245.28	1.66	-791.5134	129.78	229.50	-490.68
425	-0.2375	-0.0692	0.1683	247.21	2.06	-791.5127	129.77	229.64	-490.25
426	-0.2388	-0.0696	0.1692	247.72	2.19	-791.5119	129.73	229.72	-489.63
427	-0.2388	-0.0695	0.1693	247.70	2.37	-791.5117	129.70	229.50	-489.42
428	-0.2505	-0.0898	0.1607	275.22	7.03	-896.7566	139.83	248.37	-516.26
429	-0.2502	-0.0882	0.1620	273.23	6.98	-896.7570	139.88	248.38	-516.64
430	-0.2504	-0.0880	0.1625	274.84	6.45	-896.7598	139.88	248.26	-518.29
431	-0.2517	-0.0881	0.1637	275.14	6.19	-896.7594	139.85	248.41	-517.99
432	-0.2520	-0.0879	0.1641	275.07	5.95	-896.7596	139.85	248.36	-518.08
433	-0.2509	-0.0877	0.1632	274.45	5.65	-896.7604	139.89	248.26	-518.70
434	-0.2503	-0.0873	0.1630	272.48	5.28	-896.7611	139.91	248.26	-519.23
435	-0.2504	-0.0871	0.1633	272.25	5.67	-896.7611	139.90	248.19	-519.15
436	-0.2508	-0.0881	0.1627	274.54	6.17	-896.7604	139.88	248.30	-518.68
437	-0.2519	-0.0890	0.1628	275.32	6.41	-896.7596	139.85	248.38	-518.08
438	-0.2516	-0.0897	0.1618	275.40	6.66	-896.7593	139.85	248.35	-517.91
439	-0.2247	-0.0581	0.1665	268.11	1.83	-747.6363	136.95	237.79	-431.72
440	-0.2224	-0.0570	0.1654	265.60	1.78	-747.6379	137.04	237.79	-432.97
441	-0.2226	-0.0586	0.1640	267.30	2.14	-747.6380	137.06	237.93	-433.05
442	-0.2231	-0.0592	0.1639	267.95	2.34	-747.6376	137.03	238.00	-432.67
443	-0.2231	-0.0592	0.1639	268.00	2.56	-747.6376	137.01	237.96	-432.62
444	-0.2225	-0.0585	0.1640	267.53	2.83	-747.6383	137.05	237.81	-433.17
445	-0.2229	-0.0575	0.1654	264.86	3.13	-747.6387	137.07	237.82	-433.48
446	-0.2221	-0.0575	0.1646	265.62	3.09	-747.6388	137.06	237.70	-433.52
447	-0.2233	-0.0583	0.1650	267.36	2.69	-747.6381	137.06	237.87	-433.07
448	-0.2248	-0.0586	0.1662	267.89	2.41	-747.6374	137.01	237.89	-432.52
449	-0.2254	-0.0584	0.1670	267.98	2.17	-747.6373	137.00	237.87	-432.44
450	-0.2306	-0.0621	0.1685	266.48	0.63	-731.5891	140.66	241.15	-433.87
451	-0.2299	-0.0613	0.1686	264.31	0.61	-731.5900	140.71	240.95	-434.50
452	-0.2306	-0.0624	0.1682	266.15	0.88	-731.5895	140.72	240.81	-434.20
453	-0.2317	-0.0631	0.1686	266.54	0.92	-731.5885	140.68	240.91	-433.52
454	-0.2317	-0.0631	0.1686	266.53	1.09	-731.5887	140.67	240.87	-433.55
455	-0.2306	-0.0625	0.1681	265.98	1.35	-731.5893	140.70	240.74	-434.04
456	-0.2303	-0.0615	0.1688	263.78	1.64	-731.5899	140.73	240.73	-434.48
457	-0.2301	-0.0616	0.1686	263.97	1.59	-731.5899	140.72	240.67	-434.48
458	-0.2307	-0.0625	0.1683	265.99	1.26	-731.5893	140.72	240.86	-434.08
459	-0.2320	-0.0629	0.1690	266.52	0.98	-731.5885	140.68	240.91	-433.49
460	-0.2320	-0.0628	0.1692	266.59	0.78	-731.5886	140.66	240.82	-433.52
461	-0.2305	-0.0622	0.1683	281.52	0.62	-770.8862	153.31	258.94	-463.80
462	-0.2297	-0.0612	0.1685	279.63	0.59	-770.8875	153.35	259.01	-464.75
463	-0.2304	-0.0624	0.1679	281.17	0.92	-770.8866	153.35	258.62	-464.12
464	-0.2315	-0.0631	0.1683	281.51	0.96	-770.8856	153.32	258.66	-463.41
465	-0.2315	-0.0632	0.1683	281.49	1.13	-770.8856	153.32	258.68	-463.44
466	-0.2304	-0.0626	0.1678	280.96	1.39	-770.8862	153.36	258.58	-463.94

Tabela 2C – Kontynuacja na następnej stronie

Tabela 2C – Kontynuacja

467	-0.2301	-0.0616	0.1685	278.71	1.68	-770.8868	153.39	258.61	-464.37
468	-0.2300	-0.0616	0.1683	278.90	1.61	-770.8868	153.38	258.47	-464.35
469	-0.2305	-0.0626	0.1680	280.97	1.27	-770.8863	153.35	258.53	-463.97
470	-0.2318	-0.0630	0.1687	281.50	0.99	-770.8856	153.31	258.62	-463.38
471	-0.2319	-0.0629	0.1689	281.58	0.78	-770.8856	153.31	258.55	-463.38
472	-0.2310	-0.0626	0.1685	256.61	0.60	-767.5028	133.32	233.50	-481.25
473	-0.2288	-0.0622	0.1666	254.83	1.04	-767.5033	133.42	233.88	-481.89
474	-0.2301	-0.0632	0.1669	255.55	1.58	-767.5045	133.43	233.55	-482.57
475	-0.2310	-0.0637	0.1673	256.09	1.44	-767.5041	133.38	233.53	-482.16
476	-0.2310	-0.0637	0.1674	256.15	1.42	-767.5041	133.37	233.53	-482.14
477	-0.2302	-0.0629	0.1673	255.67	1.52	-767.5048	133.40	233.39	-482.71
478	-0.2302	-0.0619	0.1683	253.31	1.49	-767.5053	133.43	233.41	-483.06
479	-0.2297	-0.0620	0.1678	253.74	0.81	-767.5054	133.42	233.30	-483.14
480	-0.2306	-0.0627	0.1679	255.60	0.33	-767.5048	133.41	233.44	-482.72
481	-0.2321	-0.0631	0.1690	256.11	0.12	-767.5040	133.36	233.47	-482.09
482	-0.2323	-0.0628	0.1694	256.14	0.26	-767.5040	133.33	233.38	-482.01
483	-0.2338	-0.0646	0.1691	262.59	2.01	-842.6131	138.80	246.73	-497.13
484	-0.2318	-0.0628	0.1691	260.32	1.80	-842.6136	138.85	246.42	-497.53
485	-0.2322	-0.0642	0.1680	262.38	1.71	-842.6158	138.87	246.26	-498.93
486	-0.2331	-0.0647	0.1684	262.85	1.58	-842.6156	138.83	246.19	-498.68
487	-0.2332	-0.0647	0.1685	262.90	1.54	-842.6156	138.84	246.35	-498.71
488	-0.2323	-0.0640	0.1683	262.40	1.57	-842.6164	138.89	246.27	-499.32
489	-0.2323	-0.0629	0.1693	260.06	1.60	-842.6168	138.90	246.29	-499.62
490	-0.2319	-0.0630	0.1689	260.47	1.68	-842.6169	138.88	246.16	-499.66
491	-0.2327	-0.0638	0.1689	262.35	1.66	-842.6162	138.87	246.22	-499.20
492	-0.2341	-0.0642	0.1699	262.87	1.62	-842.6155	138.83	246.27	-498.63
493	-0.2343	-0.0641	0.1703	262.91	1.67	-842.6154	138.83	246.30	-498.52
494	-0.2441	-0.0802	0.1640	275.62	4.94	-805.5930	138.35	242.84	-499.43
495	-0.2416	-0.0807	0.1609	272.24	4.09	-805.5913	138.36	242.78	-498.41
496	-0.2444	-0.0790	0.1654	275.41	5.02	-805.5939	138.38	242.51	-500.10
497	-0.2457	-0.0793	0.1664	275.54	4.74	-805.5930	138.34	242.57	-499.40
498	-0.2459	-0.0792	0.1666	275.45	4.49	-805.5931	138.34	242.62	-499.44
499	-0.2447	-0.0789	0.1658	274.83	4.23	-805.5938	138.38	242.48	-499.99
500	-0.2442	-0.0784	0.1658	272.78	3.75	-805.5945	138.40	242.45	-500.52
501	-0.2442	-0.0782	0.1660	272.60	3.64	-805.5943	138.39	242.43	-500.37
502	-0.2446	-0.0793	0.1654	274.89	4.11	-805.5938	138.38	242.56	-500.01
503	-0.2457	-0.0802	0.1656	275.62	4.41	-805.5931	138.34	242.63	-499.45
504	-0.2455	-0.0806	0.1649	275.76	4.67	-805.5933	138.33	242.54	-499.54
505	-0.2416	-0.0774	0.1641	277.07	3.43	-880.8400	143.56	252.80	-599.28
506	-0.2404	-0.0761	0.1643	274.97	2.75	-880.8398	143.59	252.65	-599.23
507	-0.2416	-0.0763	0.1653	276.78	3.63	-880.8410	143.58	252.47	-599.91
508	-0.2429	-0.0767	0.1662	277.16	3.34	-880.8403	143.55	252.56	-599.38
509	-0.2430	-0.0766	0.1664	277.06	3.11	-880.8404	143.55	252.61	-599.45
510	-0.2418	-0.0763	0.1656	276.47	2.89	-880.8412	143.60	252.53	-600.07
511	-0.2413	-0.0757	0.1656	274.44	2.41	-880.8419	143.61	252.51	-600.58
512	-0.2413	-0.0755	0.1658	274.31	2.08	-880.8417	143.61	252.54	-600.45
513	-0.2417	-0.0766	0.1652	276.56	2.54	-880.8411	143.60	252.57	-600.04
514	-0.2429	-0.0774	0.1654	277.27	2.84	-880.8405	143.55	252.53	-599.50
515	-0.2427	-0.0778	0.1648	277.32	3.09	-880.8404	143.55	252.52	-599.45
516	-0.2384	-0.0713	0.1671	268.61	2.71	-3265.8690	129.97	235.07	-
517	-0.2385	-0.0717	0.1668	268.25	2.00	-3265.8697	130.03	235.00	-
518	-0.2390	-0.0728	0.1663	269.62	1.57	-3265.8689	130.01	234.97	-
519	-0.2403	-0.0733	0.1670	270.59	1.45	-3265.8689	129.96	234.86	-
520	-0.2404	-0.0732	0.1672	270.48	1.27	-3265.8688	129.96	234.76	-
521	-0.2392	-0.0726	0.1666	269.94	1.08	-3265.8696	130.01	234.84	-
522	-0.2387	-0.0717	0.1670	267.89	1.20	-3265.8702	130.03	234.87	-
523	-0.2387	-0.0717	0.1670	267.91	2.27	-3265.8701	130.03	234.91	-
524	-0.2391	-0.0726	0.1665	270.04	2.48	-3265.8694	130.02	234.97	-
525	-0.2402	-0.0731	0.1670	270.58	2.47	-3265.8686	129.97	234.86	-
526	-0.2398	-0.0730	0.1668	270.45	2.45	-3265.8695	129.98	234.99	-

Tabela 2C – Kontynuacja na następnej stronie

Tabela 2C – Kontynuacja

527	-0.2381	-0.0709	0.1671	260.38	2.65	-1151.8803	129.91	232.29	-685.80
528	-0.2381	-0.0711	0.1669	260.09	1.91	-1151.8820	129.98	232.26	-687.02
529	-0.2386	-0.0722	0.1664	261.67	1.48	-1151.8811	129.96	232.25	-686.37
530	-0.2398	-0.0727	0.1671	262.48	1.34	-1151.8811	129.90	232.13	-686.24
531	-0.2399	-0.0726	0.1673	262.44	1.17	-1151.8811	129.89	232.12	-686.22
532	-0.2387	-0.0720	0.1667	261.91	0.98	-1151.8820	129.94	232.16	-686.87
533	-0.2382	-0.0711	0.1670	259.87	1.12	-1151.8825	129.97	232.24	-687.31
534	-0.2382	-0.0711	0.1671	259.91	2.18	-1151.8824	129.98	232.16	-687.27
535	-0.2386	-0.0720	0.1666	262.00	2.39	-1151.8817	129.96	232.16	-686.78
536	-0.2397	-0.0726	0.1671	262.51	2.37	-1151.8810	129.90	232.04	-686.12
537	-0.2395	-0.0725	0.1669	262.39	2.38	-1151.8813	129.93	232.37	-686.42
538	-0.2370	-0.0691	0.1679	245.11	2.45	-791.5089	129.65	229.13	-487.58
539	-0.2368	-0.0690	0.1679	244.74	1.69	-791.5130	129.71	229.03	-490.25
540	-0.2374	-0.0699	0.1675	246.89	1.25	-791.5115	129.70	229.07	-489.27
541	-0.2386	-0.0705	0.1681	247.38	1.06	-791.5117	129.66	229.16	-489.28
542	-0.2385	-0.0705	0.1680	247.44	0.87	-791.5119	129.67	229.19	-489.43
543	-0.2373	-0.0700	0.1673	246.92	0.68	-791.5127	129.71	229.13	-490.05
544	-0.2368	-0.0691	0.1677	244.88	0.86	-791.5134	129.73	229.15	-490.52
545	-0.2369	-0.0690	0.1678	244.86	1.91	-791.5133	129.71	228.96	-490.43
546	-0.2372	-0.0700	0.1672	246.94	2.10	-791.5127	129.70	229.08	-489.99
547	-0.2383	-0.0707	0.1677	247.43	2.09	-791.5119	129.65	229.01	-489.38
548	-0.2383	-0.0708	0.1675	247.38	2.19	-791.5105	129.69	229.38	-488.65
549	-0.2469	-0.0893	0.1576	266.28	6.00	-896.7520	139.88	250.09	-513.49
550	-0.2468	-0.0855	0.1612	264.03	4.75	-896.7526	139.93	248.10	-513.94
551	-0.2471	-0.0872	0.1599	265.92	4.47	-896.7537	139.92	248.26	-514.54
552	-0.2486	-0.0872	0.1614	266.70	4.41	-896.7531	139.85	248.16	-513.99
553	-0.2490	-0.0862	0.1628	266.55	4.25	-896.7530	139.85	248.10	-513.93
554	-0.2479	-0.0856	0.1623	265.91	4.08	-896.7538	139.90	248.25	-514.56
555	-0.2473	-0.0847	0.1626	263.80	4.12	-896.7545	139.92	248.02	-515.05
556	-0.2474	-0.0848	0.1626	263.96	5.17	-896.7544	139.93	248.08	-515.04
557	-0.2479	-0.0853	0.1625	265.91	5.45	-896.7536	139.91	248.09	-514.45
558	-0.2491	-0.0856	0.1635	266.37	5.47	-896.7525	139.87	248.10	-513.66
559	-0.2482	-0.0881	0.1600	267.63	5.46	-896.7562	139.89	248.99	-516.06
560	-0.2270	-0.0613	0.1657	258.31	1.13	-747.6365	136.92	236.84	-431.64
561	-0.2262	-0.0613	0.1648	257.13	1.96	-747.6382	137.00	236.88	-432.92
562	-0.2277	-0.0625	0.1651	258.94	1.87	-747.6358	136.95	236.83	-431.25
563	-0.2278	-0.0632	0.1646	259.79	1.91	-747.6364	136.94	236.95	-431.59
564	-0.2273	-0.0633	0.1640	259.77	1.96	-747.6363	136.94	236.97	-431.54
565	-0.2261	-0.0628	0.1633	259.26	2.10	-747.6372	136.98	236.85	-432.17
566	-0.2255	-0.0618	0.1637	257.29	2.16	-747.6377	137.01	236.88	-432.57
567	-0.2257	-0.0618	0.1639	257.15	1.59	-747.6377	136.99	236.72	-432.51
568	-0.2258	-0.0628	0.1631	259.39	1.25	-747.6372	136.98	236.84	-432.20
569	-0.2265	-0.0633	0.1632	259.97	1.12	-747.6365	136.95	236.96	-431.65
570	-0.2250	-0.0627	0.1623	260.53	1.08	-747.6394	137.01	237.61	-433.71
571	-0.2312	-0.0630	0.1682	259.57	0.68	-731.5902	140.65	239.85	-434.40
572	-0.2314	-0.0631	0.1682	258.89	1.20	-731.5900	140.65	239.29	-434.24
573	-0.2320	-0.0643	0.1677	260.73	1.11	-731.5891	140.63	239.36	-433.57
574	-0.2331	-0.0649	0.1682	261.38	1.01	-731.5888	140.61	239.50	-433.29
575	-0.2330	-0.0649	0.1681	261.37	1.04	-731.5886	140.61	239.54	-433.20
576	-0.2318	-0.0643	0.1675	260.85	1.19	-731.5894	140.66	239.47	-433.83
577	-0.2313	-0.0633	0.1680	258.81	1.30	-731.5899	140.68	239.51	-434.25
578	-0.2314	-0.0634	0.1680	258.85	0.97	-731.5900	140.65	239.31	-434.20
579	-0.2318	-0.0642	0.1675	260.93	0.63	-731.5894	140.64	239.40	-433.80
580	-0.2328	-0.0647	0.1681	261.45	0.36	-731.5886	140.61	239.53	-433.22
581	-0.2328	-0.0645	0.1683	261.31	0.24	-731.5905	140.64	240.23	-434.53
582	-0.2308	-0.0624	0.1684	273.15	0.55	-770.8882	153.25	256.81	-464.82
583	-0.2309	-0.0623	0.1686	272.35	1.28	-770.8868	153.24	255.63	-463.78
584	-0.2316	-0.0636	0.1681	274.07	1.24	-770.8856	153.18	255.49	-462.89
585	-0.2327	-0.0642	0.1685	274.75	1.17	-770.8855	153.13	255.40	-462.63
586	-0.2327	-0.0642	0.1684	274.71	1.20	-770.8852	153.14	255.44	-462.47

Tabela 2C – Kontynuacja na następnej stronie

Tabela 2C – Kontynuacja

587	-0.2315	-0.0636	0.1679	274.18	1.37	-770.8859	153.19	255.62	-463.07
588	-0.2310	-0.0627	0.1683	272.13	1.47	-770.8865	153.21	255.39	-463.54
589	-0.2310	-0.0627	0.1684	272.17	1.03	-770.8865	153.22	255.44	-463.55
590	-0.2314	-0.0635	0.1679	274.30	0.63	-770.8860	153.19	255.40	-463.12
591	-0.2325	-0.0640	0.1685	274.83	0.33	-770.8853	153.15	255.48	-462.54
592	-0.2324	-0.0638	0.1686	274.79	0.08	-770.8876	153.23	256.58	-464.30
593	-0.2295	-0.0617	0.1677	251.75	0.44	-767.5036	133.33	233.21	-481.76
594	-0.2291	-0.0617	0.1674	250.57	0.94	-767.5056	133.40	233.11	-483.14
595	-0.2301	-0.0627	0.1674	252.69	1.18	-767.5034	133.36	233.13	-481.67
596	-0.2310	-0.0634	0.1676	253.26	1.34	-767.5038	133.34	233.22	-481.86
597	-0.2307	-0.0635	0.1672	253.27	1.56	-767.5040	133.34	233.24	-481.97
598	-0.2294	-0.0630	0.1664	252.74	1.83	-767.5048	133.39	233.16	-482.60
599	-0.2288	-0.0621	0.1666	250.75	2.13	-767.5054	133.41	233.19	-483.07
600	-0.2290	-0.0621	0.1669	250.64	1.96	-767.5053	133.39	233.02	-482.96
601	-0.2292	-0.0631	0.1661	252.82	1.57	-767.5048	133.38	233.11	-482.57
602	-0.2301	-0.0637	0.1664	253.32	1.27	-767.5039	133.35	233.20	-481.93
603	-0.2352	-0.0697	0.1655	286.89	4.32	-767.4902	133.49	232.13	-473.93
604	-0.2349	-0.0678	0.1671	257.13	1.99	-842.6100	138.87	245.87	-495.22
605	-0.2325	-0.0641	0.1684	257.64	1.65	-842.6159	138.89	246.20	-499.07
606	-0.2334	-0.0653	0.1682	259.51	1.53	-842.6137	138.84	246.09	-497.53
607	-0.2343	-0.0659	0.1684	260.23	1.49	-842.6142	138.80	246.13	-497.69
608	-0.2341	-0.0660	0.1681	260.23	1.50	-842.6144	138.79	246.06	-497.79
609	-0.2329	-0.0655	0.1674	259.68	1.59	-842.6152	138.84	246.09	-498.44
610	-0.2323	-0.0646	0.1677	257.66	1.74	-842.6157	138.87	246.12	-498.87
611	-0.2325	-0.0645	0.1679	257.61	1.86	-842.6157	138.88	246.12	-498.86
612	-0.2327	-0.0655	0.1672	259.78	1.76	-842.6150	138.86	246.14	-498.41
613	-0.2336	-0.0661	0.1675	260.31	1.65	-842.6142	138.81	246.19	-497.74
614	-0.2335	-0.0659	0.1676	260.43	1.60	-842.6141	138.84	246.17	-497.76
615	-0.2394	-0.0776	0.1618	263.86	3.53	-805.5920	138.28	241.87	-498.58
616	-0.2396	-0.0774	0.1622	263.50	2.37	-805.5910	138.31	241.78	-498.04
617	-0.2402	-0.0785	0.1617	264.83	2.30	-805.5921	138.29	241.58	-498.60
618	-0.2416	-0.0786	0.1630	265.83	2.37	-805.5911	138.23	241.61	-497.81
619	-0.2420	-0.0780	0.1639	265.74	2.44	-805.5909	138.23	241.70	-497.71
620	-0.2408	-0.0773	0.1634	265.12	2.48	-805.5917	138.28	241.68	-498.35
621	-0.2402	-0.0764	0.1638	263.05	2.86	-805.5923	138.30	241.73	-498.81
622	-0.2403	-0.0766	0.1637	263.21	3.82	-805.5922	138.30	241.61	-498.76
623	-0.2407	-0.0771	0.1636	265.15	3.85	-805.5915	138.29	241.64	-498.23
624	-0.2419	-0.0773	0.1645	265.64	3.71	-805.5903	138.25	241.76	-497.40
625	-0.2439	-0.0803	0.1636	265.70	4.36	-805.5910	138.35	242.74	-498.20
626	-0.2372	-0.0746	0.1627	266.99	2.12	-880.8377	143.59	252.59	-597.86
627	-0.2371	-0.0744	0.1627	266.67	0.96	-880.8363	143.61	253.87	-596.98
628	-0.2376	-0.0756	0.1621	268.09	0.88	-880.8372	143.59	253.18	-597.50
629	-0.2390	-0.0756	0.1634	268.93	1.03	-880.8362	143.53	253.23	-596.70
630	-0.2394	-0.0752	0.1642	268.97	1.17	-880.8361	143.53	253.37	-596.63
631	-0.2382	-0.0745	0.1637	268.33	1.33	-880.8368	143.58	253.56	-597.23
632	-0.2376	-0.0736	0.1641	266.27	1.81	-880.8374	143.60	253.44	-597.66
633	-0.2377	-0.0737	0.1640	266.41	2.57	-880.8374	143.60	253.42	-597.65
634	-0.2381	-0.0743	0.1638	268.39	2.51	-880.8368	143.57	253.28	-597.16
635	-0.2393	-0.0746	0.1647	268.86	2.34	-880.8356	143.54	253.52	-596.34
636	-0.2407	-0.0759	0.1647	268.77	2.88	-880.8368	143.61	253.01	-597.40

Tabela 2C. Opis nad tabelą

## Dodatek D. Oświadczenie o współudziale

Dr hab. Artur Ratkiewicz, prof. UwB  
wydział Chemii Uniwersytetu w Białymstoku  
ul. Ciołkowskiego 1K 15-245 Białystok

Oświadczam, że w czasie prowadzenia badań, których wyniki zostały opublikowane w wymienionych poniżej artykułach, byłem promotorem rozprawy doktorskiej mgra Macieja Baradyna.

1. **Baradyn, M.**, Ratkiewicz, A. Kinetics of the Hydrogen Abstraction PAH +  $\cdot$ OH  $\rightarrow$  PAH Radical + H<sub>2</sub>O Reaction Class: An Application of the Reaction Class Transition State Theory (RC-TST) and Structure–Activity Relationship (SAR). *J. Phys. Chem. A* **123**, 750–763 (2019).
2. **Baradyn, M.**, Ratkiewicz, A. Kinetics of the hydrogen abstraction alkane + O<sub>2</sub>  $\rightarrow$  alkyl + HO<sub>2</sub> reaction class: an application of the reaction class transition state theory. *Struct. Chem.* **31**, 731–746 (2020)
3. **Baradyn, M.**, Ratkiewicz, A. On-The-Fly Kinetics of the Hydrogen Abstraction by Hydroperoxyl Radical: An Application of the Reaction Class Transition State Theory. *Front. Chem.* **9**, 806873 (2022)

Mój udział polegał na ustaleniu tematyki pracy oraz korekcie manuskryptów. Wykonanie wszystkich obliczeń, rysunków, tabel oraz przygotowanie manuskryptów publikacji było dziełem p. mgra Baradyna. Swoją udział w ww. artykułach oceniam na 10%.

Artur Ratkiewicz

## Bibliografia

1. Truong, T. N. Reaction class transition state theory: Hydrogen abstraction reactions by hydrogen atoms as test cases. *J. Chem. Phys.* **113**, 4957 (2000).
2. Simmie, J. M. Detailed chemical kinetic models for the combustion of hydrocarbon fuels. *Prog. Energy Combust. Sci.* **29**, 599–634 (2003).
3. Ratkiewicz, A. Zastosowanie metody RC-TST w kinetyce rodników alkilowych. *CHEMIK* **68**, 447–458 (2014).
4. Kim, M. J., Park, R. J. & Kim, J.-J. Urban air quality modeling with full O<sub>3</sub>–NO<sub>x</sub>–VOC chemistry: Implications for O<sub>3</sub> and PM air quality in a street canyon. *Atmos. Environ.* **47**, 330–340 (2012).
5. CHEMKIN 10112, Reaction Design: San Diego, 2011.
6. Kee, R., Rupley, F. & Miller, J. *Chemkin-II: A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics*. SAND-89-8009, 5681118, ON: DE90000917 <https://www.osti.gov/servlets/purl/5681118/> (1989) doi:10.2172/5681118.
7. Mechanizm reakcji spalania n-dodekanu LLNL: <https://combustion.llnl.gov/mechanisms/alkanes/n-dodecane> (Data dostępu: 05.01.2023).
8. Kee, R., Rupley, F. & Miller, J. *The Chemkin Thermodynamic Data Base*. SAND-87-8215B, 7073290, ON: DE90007953 <https://www.osti.gov/servlets/purl/7073290/> (1990) doi:10.2172/7073290.
9. Gordon, S. & McBride, B. J. Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman-Jouguet Detonations. NASA SP-273, (1971).
10. Mechanizm GRI-Mech 3.0 dostępny on-line: <http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/version30/text30.html> (Data dostępu: 23.02.2023).
11. Battin-Leclerc, F. *et al.* Construction and simplification of a model for the oxidation of alkanes. *Combust. Flame* **122**, 451–462 (2000).



12. De Witt, M. J., Dooling, D. J. & Broadbelt, L. J. Computer Generation of Reaction Mechanisms Using Quantitative Rate Information: Application to Long-Chain Hydrocarbon Pyrolysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* **39**, 2228–2237 (2000).
13. Baradyn, M. & Ratkiewicz, A. Kinetics of the Hydrogen Abstraction PAH +  $\cdot$ OH  $\rightarrow$  PAH Radical + H<sub>2</sub>O Reaction Class: An Application of the Reaction Class Transition State Theory (RC-TST) and Structure–Activity Relationship (SAR). *J. Phys. Chem. A* **123**, 750–763 (2019).
14. Atkinson, R. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions. *Chem. Rev.* **86**, 69–201 (1986).
15. Piela, L. *Idee chemii kwantowej*. (Wydawnictwo Naukowe PWN, 2006).
16. Schlegel, H. B. Exploring potential energy surfaces for chemical reactions: An overview of some practical methods. *J. Comput. Chem.* **24**, 1514–1527 (2003).
17. Laidler, K. J. The development of the Arrhenius equation. *J. Chem. Educ.* **61**, 494 (1984).
18. Eyring, H. The Activated Complex in Chemical Reactions. *J. Chem. Phys.* **3**, 107–115 (1935).
19. Evans, M. G. & Polanyi, M. Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution. *Trans. Faraday Soc.* **31**, 875 (1935).
20. Fernández-Ramos, A., Ellingson, B. A., Meana-Pañeda, R., Marques, J. M. C. & Truhlar, D. G. Symmetry numbers and chemical reaction rates. *Theor. Chem. Acc.* **118**, 813–826 (2007).
21. Bao, J. L. & Truhlar, D. G. Variational transition state theory: theoretical framework and recent developments. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 7548–7596 (2017).
22. Duong, M. V., Nguyen, H. T., Truong, N., Le, T. N.-M. & Huynh, L. K. Multi-Species Multi-Channel (MSMC): An Ab Initio - based Parallel Thermodynamic and Kinetic Code for Complex Chemical Systems: MULTI-SPECIES MULTI-CHANNEL

- (MSMC) PROGRAM FOR COMPLEX CHEMICAL SYSTEMS. *Int. J. Chem. Kinet.* **47**, 564–575 (2015).
23. Arnaut, L. G. *Chemical kinetics: from molecular structure to chemical reactivity*. (Elsevier, 2021).
24. Gao, Y., He, T., Li, X. & You, X. Effect of hindered internal rotation treatments on predicting the thermodynamic properties of alkanes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 1928–1936 (2019).
25. Ayala, P. Y. & Schlegel, H. B. Identification and treatment of internal rotation in normal mode vibrational analysis. *J. Chem. Phys.* **108**, 2314–2325 (1998).
26. Zheng, J. *et al.* Practical methods for including torsional anharmonicity in thermochemical calculations on complex molecules: The internal-coordinate multi-structural approximation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 10885 (2011).
27. Dzib, E. & Merino, G. The hindered rotor theory: A review. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **12**, (2022).
28. East, A. L. L. & Radom, L. *Ab initio* statistical thermodynamical models for the computation of third-law entropies. *J. Chem. Phys.* **106**, 6655–6674 (1997).
29. Kilpatrick, J. E. & Pitzer, K. S. Energy Levels and Thermodynamic Functions for Molecules with Internal Rotation. III. Compound Rotation. *J. Chem. Phys.* **17**, 1064–1075 (1949).
30. Steinfeld, J. I., Francisco, J. S. & Hase, W. L. *Chemical kinetics and dynamics*. (Prentice Hall, 1999).
31. Eckart, C. The Penetration of a Potential Barrier by Electrons. *Phys. Rev.* **35**, 1303–1309 (1930).
32. Miller, W. H. Tunneling corrections to unimolecular rate constants, with application to formaldehyde. *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6810–6814 (1979).
33. Espinosa-García, J., Olivares del Valle, F. J. & Corchado, J. C. Transition state theory and Eckart's tunnelling factor: a good approximation for the calculation of bimolecular rate constants? *Chem. Phys.* **183**, 95–100 (1994).

34. Fernandez-Ramos, A., Ellingson, B. A., Garrett, B. C. & Truhlar, D. G. Variational Transition State Theory with Multidimensional Tunneling. in *Reviews in Computational Chemistry* (eds. Lipkowitz, K. B. & Cundari, T. R.) 125–232 (John Wiley & Sons, Inc., 2007). doi:10.1002/9780470116449.ch3.
35. Truong, T. N., Duncan, W. T. & Tirtowidjojo, M. A reaction class approach for modeling gas phase reaction rates. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 1061–1065 (1999).
36. Ratkiewicz, A., Huynh, L. K. & Truong, T. N. Performance of First-Principles-Based Reaction Class Transition State Theory. *J. Phys. Chem. B* **120**, 1871–1884 (2016).
37. Tucker, S. C. & Truhlar, D. G. Dynamical Formulation of Transition State Theory: Variational Transition States and Semiclassical Tunneling. in *New Theoretical Concepts for Understanding Organic Reactions* (eds. Beltrán, J. & Csizmadia, I. G.) 291–346 (Springer Netherlands, 1989). doi:10.1007/978-94-009-2313-3\_11.
38. Zheng, J.; Bao, J. L.; Meana-Pañeda, R.; Zhang, S.; Lynch, B. J.; Corchado, J. C.; Chuang, Y.-Y.; Fast, P. L.; Hu, W.-P.; Liu, Y.-P.; Lynch, G. C.; Nguyen, K. A.; Jackels, C. F.; Fernandez Ramos, A.; Ellingson, B. A.; Melissas, V. S.; Villà, J. Rossi, I.; Coitiño, E. L.; Pu, J.; Albu, T. V.; Ratkiewicz, A.; Steckler, R.; Garrett, B. C.; Isaacson, A. D.; Truhlar, D. G. Polyrate-version 2017-C; University of Minnesota: Minneapolis, 2017.
39. Lu, D. *et al.* POLYRATE 4: A new version of a computer program for the calculation of chemical reaction rates for polyatomics. *Comput. Phys. Commun.* **71**, 235–262 (1992).
40. Liu, Y. P. *et al.* Molecular modeling of the kinetic isotope effect for the [1,5]-sigmatropic rearrangement of cis-1,3-pentadiene. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 2408–2415 (1993).
41. Garrett, B. C., Abusalbi, N., Kouri, D. J. & Truhlar, D. G. Test of variational transition state theory and the least-action approximation for multidimensional tunneling probabilities against accurate quantal rate constants for a collinear reaction involving tunneling into an excited state. *J. Chem. Phys.* **83**, 2252–2258 (1985).
42. Rai, S. N. & Truhlar, D. G. Variational transition state theory calculations for an atom–radical reaction with no saddle point: O+OH. *J. Chem. Phys.* **79**, 6046–6059 (1983).

43. Glasstone, S., Laidler, K.J. and Eyring, H. *Theory of Rate Processes*. (McGraw-Hill, New York, 1941).
44. Ratkiewicz, A. & Truong, T. N. Kinetics of the hydrogen abstraction  $R-OH + H \rightarrow R-O^{\bullet} + H_2$  reaction class. *Int. J. Chem. Kinet.* **42**, 414–429 (2010).
45. Bankiewicz, B., Huynh, L. K., Ratkiewicz, A. & Truong, T. N. Kinetics of 1,4-Hydrogen Migration in the Alkyl Radical Reaction Class. *J. Phys. Chem. A* **113**, 1564–1573 (2009).
46. Ratkiewicz, A. & Bankiewicz, B. Kinetics of 1,5-Hydrogen Migration in Alkyl Radical Reaction Class. *J. Phys. Chem. A* **116**, 242–254 (2012).
47. Huynh, L. K., Panasewicz, S., Ratkiewicz, A. & Truong, T. N. Ab Initio Study on the Kinetics of Hydrogen Abstraction for the  $H + \text{Alkene} \rightarrow H_2 + \text{Alkenyl}$  Reaction Class. *J. Phys. Chem. A* **111**, 2156–2165 (2007).
48. Baradyn, M. & Ratkiewicz, A. Kinetics of the hydrogen abstraction  $\text{alkane} + O_2 \rightarrow \text{alkyl} + HO_2$  reaction class: an application of the reaction class transition state theory. *Struct. Chem.* **31**, 731–746 (2020).
49. Baradyn, M. & Ratkiewicz, A. On-The-Fly Kinetics of the Hydrogen Abstraction by Hydroperoxyl Radical: An Application of the Reaction Class Transition State Theory. *Front. Chem.* **9**, 806873 (2022).
50. Kungwan, N. & Truong, T. N. Kinetics of the Hydrogen Abstraction  $^{\bullet}CH_3 + \text{Alkane} \rightarrow CH_4 + \text{Alkyl}$  Reaction Class: An Application of the Reaction Class Transition State Theory. *J. Phys. Chem. A* **109**, 7742–7750 (2005).
51. Muszyńska, M., Ratkiewicz, A., Huynh, L. K. & Truong, T. N. Kinetics of the Hydrogen Abstraction  $C_2H_3^{\bullet} + \text{Alkane} \rightarrow C_2H_4 + \text{Alkyl Radical}$  Reaction Class. *J. Phys. Chem. A* **113**, 8327–8336 (2009).
52. Ratkiewicz, A., Bieniewska, J. & Truong, T. N. Kinetics of the hydrogen abstraction  $R-OH + H \rightarrow R^{\bullet}-OH + H_2$  reaction class: An application of the reaction class transition state theory: Kinetics of the Hydrogen Abstraction  $R-OH + H \rightarrow R^{\bullet}-OH + H_2$  Reaction Class. *Int. J. Chem. Kinet.* **43**, 78–98 (2011).

53. Huynh, L. K., Ratkiewicz, A. & Truong, T. N. Kinetics of the Hydrogen Abstraction  $\text{OH} + \text{Alkane} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Alkyl}$  Reaction Class: An Application of the Reaction Class Transition State Theory. *J. Phys. Chem. A* **110**, 473–484 (2006).
54. Zhang, S. & Truong, T. N. Kinetics of Hydrogen Abstraction Reaction Class  $\text{H} + \text{H}-\text{C}(\text{sp}^3)$ : First-Principles Predictions Using the Reaction Class Transition State Theory. *J. Phys. Chem. A* **107**, 1138–1147 (2003).
55. Evans, M. G. & Polanyi, M. Further considerations on the thermodynamics of chemical equilibria and reaction rates. *Trans. Faraday Soc.* **32**, 1333 (1936).
56. Bell, R. P. The theory of reactions involving proton transfers. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. - Math. Phys. Sci.* **154**, 414–429 (1936).
57. CONCAWE (1987) A Survey of Exposures to Gasoline Vapour (Report No. 4/87), The Hague.
58. Westbrook, C. K. & Dryer, F. L. Chemical kinetic modeling of hydrocarbon combustion. *Prog. Energy Combust. Sci.* **10**, 1–57 (1984).
59. Mehl, M., Pitz, W. J., Westbrook, C. K. & Curran, H. J. Kinetic modeling of gasoline surrogate components and mixtures under engine conditions. *Proc. Combust. Inst.* **33**, 193–200 (2011).
60. Pelucchi, M., Cavallotti, C., Faravelli, T. & Klippenstein, S. J. H-Abstraction reactions by OH, HO<sub>2</sub>, O, O<sub>2</sub> and benzyl radical addition to O<sub>2</sub> and their implications for kinetic modelling of toluene oxidation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 10607–10627 (2018).
61. Falconer, W. E., Knox, J. H. & Trotman-Dickenson, A. F. 169. Competitive oxidations. Part II. The lower alkanes and cyclopropane. *J. Chem. Soc. Resumed* 782 (1961) doi:10.1039/jr9610000782.
62. Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Menucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K.

- Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
63. Gaussian 16, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
64. Mai, T. V.-T. *et al.* On-the-fly kinetics of hydrogen abstraction from polycyclic aromatic hydrocarbons by methyl/ethyl radicals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 23578–23592 (2018).
65. Violi, A., Truong, T. N. & Sarofim, A. F. Kinetics of Hydrogen Abstraction Reactions from Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by H Atoms. *J. Phys. Chem. A* **108**, 4846–4852 (2004).
66. Orrego, J. F., Truong, T. N. & Mondragón, F. A Linear Energy Relationship between Activation Energy and Absolute Hardness: A Case Study with the O(<sup>3</sup>P) Atom-Addition Reactions to Polyaromatic Hydrocarbons. *J. Phys. Chem. A* **112**, 8205–8207 (2008).
67. Ratkiewicz, A. Kinetics of the C–C bond beta scission reactions in alkyl radicals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 15037 (2011).

68. Ratkiewicz, A., Bankiewicz, B. & Truong, T. N. Kinetics of thermoneutral intermolecular hydrogen migration in alkyl radicals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 10988 (2010).
69. Huynh, L. K. & Truong, T. N. Kinetics of the hydrogen abstraction  $\text{CHO} + \text{Alkane} \rightarrow \text{HCHO} + \text{Alkyl}$  reaction class: an application of the reaction class transition state theory. *Theor. Chem. Acc.* **120**, 107–118 (2008).
70. Huynh, L. K., Zhang, S. & Truong, T. N. Kinetics of hydrogen abstraction  $\text{O}(3\text{P}) + \text{alkane} \rightarrow \text{OH} + \text{alkyl}$  reaction class: An application of the reaction class transition state theory. *Combust. Flame* **152**, 177–185 (2008).
71. Ratkiewicz, A., Huynh, L. K., Pham, Q. B. & Truong, T. N. Kinetics of the hydrogen abstraction  $\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{alkane} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{alkyl}$  reaction class: an application of the reaction class transition state theory. *Theor. Chem. Acc.* **132**, 1344 (2013).
72. Huynh, L. K., Barriger, K. & Violi, A. Kinetics Study of the  $\text{OH} + \text{Alkene} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Alkenyl}$  Reaction Class. *J. Phys. Chem. A* **112**, 1436–1444 (2008).
73. Zhao, Y. & Truhlar, D. G. Density Functionals with Broad Applicability in Chemistry. *Acc. Chem. Res.* **41**, 157–167 (2008).
74. Zhao, Y. & Truhlar, D. G. 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 (2008).
75. Perry, R. A., Atkinson, R. & Pitts, J. N. Kinetics and mechanism of the gas phase reaction of hydroxyl radicals with aromatic hydrocarbons over the temperature range 296–473 K. *J. Phys. Chem.* **81**, 296–304 (1977).
76. Knispel, R., Koch, R., Siese, M. & Zetzsch, C. Adduct Formation of OH Radicals with Benzene, Toluene, and Phenol and Consecutive Reactions of the Adducts with  $\text{NO}_x$  and  $\text{O}_2$ . *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.* **94**, 1375–1379 (1990).
77. Lin, S., Kuo, T. & Lee, Y. Detailed rate coefficients and the enthalpy change of the equilibrium reaction  $\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_6 \leftrightarrow {}^M\text{HO} + \text{C}_6\text{H}_6$  over the temperature range 345–385 K. *J. Chem. Phys.* **101**, 2098–2105 (1994).

78. Tully, F. P. *et al.* Kinetics of the reactions of hydroxyl radical with benzene and toluene. *J. Phys. Chem.* **85**, 2262–2269 (1981).
79. Curran, H. J. Developing detailed chemical kinetic mechanisms for fuel combustion. *Proc. Combust. Inst.* **37**, 57–81 (2019).
80. Curran, H. A comprehensive modeling study of iso-octane oxidation. *Combust. Flame* **129**, 253–280 (2002).
81. Curran, H. J., Gaffuri, P., Pitz, W. J. & Westbrook, C. K. A Comprehensive Modeling Study of n-Heptane Oxidation. *Combust. Flame* **114**, 149–177 (1998).
82. Piansawan, T., Kungwan, N. & Jungsuttiwong, S. Application of the reaction class transition state theory to the kinetics of hydrogen abstraction reactions of alkanes by atomic chlorine. *Comput. Theor. Chem.* **1011**, 65–74 (2013).
83. Cao, X.-M., Li, Z.-R., Wang, J.-B. & Li, X.-Y. Rate rules for hydrogen abstraction reaction kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons and vinyl radical. *Theor. Chem. Acc.* **139**, 94 (2020).
84. Wang, B.-Y., Li, Z.-R., Tan, N.-X., Yao, Q. & Li, X.-Y. Interpretation and Application of Reaction Class Transition State Theory for Accurate Calculation of Thermokinetic Parameters Using Isodesmic Reaction Method. *J. Phys. Chem. A* **117**, 3279–3291 (2013).
85. Wang, Q.-D., Wang, X.-J. & Kang, G.-J. An application of the reaction class transition state theory to the kinetics of hydrogen abstraction reactions of hydrogen with methyl esters at the methoxy group. *Comput. Theor. Chem.* **1027**, 103–111 (2014).
86. Bankiewicz, B., Huynh, L. K., Ratkiewicz, A. & Truong, T. N. Kinetics of 1,4-Hydrogen Migration in the Alkyl Radical Reaction Class. *J. Phys. Chem. A* **113**, 1564–1573 (2009).
87. Ratkiewicz, A. Kinetics of 1,6-hydrogen migration in alkyl radical reaction class. *React. Kinet. Mech. Catal.* **108**, 545–564 (2013).
88. Armstrong, B., Hutchinson, E., Unwin, J. & Fletcher, T. Lung Cancer Risk after Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A Review and Meta-Analysis. *Environ. Health Perspect.* **112**, 970–978 (2004).



- 
89. *Industrial exposures in aluminium production, coal gasification, coke production, and iron and steel founding: this publication represents the views and expert opinions of an IARC Working Group on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans which met in Lyon, 18-25 Oct. 1983.* (Agency, 1984).
90. Boffetta, P., Jourenkova, N. & Gustavsson, P. Cancer risk from occupational and environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Cancer Causes Control* **8**, 444–472 (1997).
91. Atkinson, R. & Arey, J. Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: formation of atmospheric mutagens. *Environ. Health Perspect.* **102**, 117–126 (1994).
92. Nikolaou, K., Masclet, P. & Mouvier, G. Sources and chemical reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons in the atmosphere — A critical review. *Sci. Total Environ.* **32**, 103–132 (1984).
93. DYREKTYWA PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY 2008/50/WE z dnia 21 maja 2008 r. w sprawie jakości powietrza i czystszej powietrza dla Europy.
94. Semenikhin, A. S. *et al.* Rate constants for H abstraction from benzo(a)pyrene and chrysene: a theoretical study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 25401–25413 (2017).
95. Skjøth-Rasmussen, M. S. *et al.* Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and soot in fuel-rich oxidation of methane in a laminar flow reactor. *Combust. Flame* **136**, 91–128 (2004).
96. Lee, S.-Y., Turns, S. R. & Santoro, R. J. Measurements of soot, OH, and PAH concentrations in turbulent ethylene/air jet flames. *Combust. Flame* **156**, 2264–2275 (2009).
97. Seta, T., Nakajima, M. & Miyoshi, A. High-Temperature Reactions of OH Radicals with Benzene and Toluene. *J. Phys. Chem. A* **110**, 5081–5090 (2006).
98. Chen, C.-C., Bozzelli, J. W. & Farrell, J. T. Thermochemical Properties, Pathway, and Kinetic Analysis on the Reactions of Benzene with OH: An Elementary Reaction Mechanism. *J. Phys. Chem. A* **108**, 4632–4652 (2004).

99. Lay, T. H., Bozzelli, J. W. & Seinfeld, J. H. Atmospheric Photochemical Oxidation of Benzene: Benzene + OH and the Benzene–OH Adduct (Hydroxyl-2,4-cyclohexadienyl) + O<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem.* **100**, 6543–6554 (1996).
100. Tokmakov, I. V. & Lin, M. C. Kinetics and Mechanism of the OH + C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> Reaction: A Detailed Analysis with First-Principles Calculations. *J. Phys. Chem. A* **106**, 11309–11326 (2002).
101. Atkinson, R. J. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds. *Phys. Chem. Ref. Data, Monogr.* 1989, 1, 1–246.
102. Atkinson, R. & Arey, J. Mechanisms of the gas-phase reactions of aromatic hydrocarbons and PAHs with OH and NO<sub>3</sub> radicals. *Polycycl. Aromat. Compd.* **27**, 15–40 (2007).
103. Lorenz, K. & Zellner, R. Kinetics of the Reactions of OH-Radicals with Benzene, Benzene-d<sub>6</sub> and Naphthalene. *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.* **87**, 629–636 (1983).
104. Gnanaprakasam, M., Sandhiya, L. & Senthilkumar, K. A theoretical investigation on the mechanism and kinetics of the gas-phase reaction of naphthalene with OH radical. *Theor. Chem. Acc.* **136**, 131 (2017).
105. Zeng, M., Liao, Z. & Wang, L. Atmospheric oxidation of gaseous anthracene and phenanthrene initiated by OH radicals. *Atmos. Environ.* **234**, 117587 (2020).
106. *Cleaner Combustion: Developing Detailed Chemical Kinetic Models*. (Springer London, 2013). doi:10.1007/978-1-4471-5307-8.
107. Lapointe, S., Zhang, K. & McNeenly, M. J. Reduced chemical model for low and high-temperature oxidation of fuel blends relevant to internal combustion engines. *Proc. Combust. Inst.* **37**, 789–796 (2019).
108. Zhou, C.-W. *et al.* A comprehensive experimental and modeling study of isobutene oxidation. *Combust. Flame* **167**, 353–379 (2016).
109. G. Kukkadapu, S.W. Wagnon, A. Rodriguez, P.S. Veloo, M. Mehl, C.K. Westbrook, M.J. Mcneenly, S.M. Sarathy, O. Herbinet, F. Battin-Leclerc, C.J. Sung, S. Dooley, S.H

- Won, F.L. Dryer, W.J. Pitz, “An updated comprehensive chemical kinetic model of C8-C20 n-alkanes.” 10th U.S. National Combustion Meeting (2017), paper 2RK-0500.
110. M. Mehl, H. J. Curran, W. J. Pitz and C. K. Westbrook, ‘Chemical kinetic modeling of component mixtures relevant to gasoline,’ European Combustion Meeting, Vienna, Austria, 2009.
111. Aranda, C., Richaud, A., Méndez, F. & Domínguez, A. Theoretical rate constant of methane oxidation from the conventional transition-state theory. *J. Mol. Model.* **24**, 294 (2018).
112. Srinivasan, N. K., Michael, J. V., Harding, L. B. & Klippenstein, S. J. Experimental and theoretical rate constants for  $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HO}_2$ . *Combust. Flame* **149**, 104–111 (2007).
113. Ruscic, B. *et al.* Active Thermochemical Tables: thermochemistry for the 21st century. *J. Phys. Conf. Ser.* **16**, 561–570 (2005).
114. Mai, T. V.-T., Duong, M. V., Le, X. T., Huynh, L. K. & Ratkiewicz, A. Direct ab initio dynamics calculations of thermal rate constants for the  $\text{CH}_4 + \text{O}_2 = \text{CH}_3 + \text{HO}_2$  reaction. *Struct. Chem.* **25**, 1495–1503 (2014).
115. Jasper, A. W., Klippenstein, S. J. & Harding, L. B. Theoretical rate coefficients for the reaction of methyl radical with hydroperoxyl radical and for methylhydroperoxide decomposition. *Proc. Combust. Inst.* **32**, 279–286 (2009).
116. Pelevkin, A. V. & Sharipov, A. S. Interaction of  $\text{CH}_4$  with Electronically Excited  $\text{O}_2$ : Ab Initio Potential Energy Surfaces and Reaction Kinetics. *Plasma Chem. Plasma Process.* **39**, 1533–1558 (2019).
117. Mai, T. V.-T., Le, X. T. & Huynh, L. K. Mechanism and kinetics of low-temperature oxidation of a biodiesel surrogate—methyl acetate radicals with molecular oxygen. *Struct. Chem.* **26**, 431–444 (2015).
118. Shayan, K. & Vahedpour, M. Computational mechanistic study of methanol and molecular oxygen reaction on the triplet and singlet potential energy surfaces. *Struct. Chem.* **24**, 1051–1062 (2013).

119. El Marrouni, K., Abou-Rachid, H. & Kaliaguine, S. Density functional theory kinetic assessment of hydrogen abstraction from hydrocarbons by O<sub>2</sub>. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **681**, 89–98 (2004).
120. Blocquet, M. *et al.* Quantification of OH and HO<sub>2</sub> radicals during the low-temperature oxidation of hydrocarbons by Fluorescence Assay by Gas Expansion technique. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **110**, 20014–20017 (2013).
121. Handford-Styring, S. M. & Walker, R. W. Arrhenius parameters for the reaction HO<sub>2</sub>+cyclohexane between 673 and 773 K, and for H atom transfer in cyclohexylperoxy radicals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 2043–2052 (2001).
122. Handford-Styring, S. M. & Walker, R. W. Rate constants for the reaction of HO<sub>2</sub> radicals with cyclopentane and propane between 673 and 783 K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 620–627 (2002).
123. Carstensen, H.-H. & Dean, A. M. Rate constants for the abstraction reactions RO<sub>2</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>; R = H, CH<sub>3</sub>, and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. *Proc. Combust. Inst.* **30**, 995–1003 (2005).
124. Walker, R. W. Reactions of HO<sub>2</sub> radicals in combustion chemistry. *Symp. Int. Combust.* **22**, 883–892 (1989).
125. Jachimowski, C. J. Chemical kinetic reaction mechanism for the combustion of propane. *Combust. Flame* **55**, 213–224 (1984).
126. Pitz, W. J. & Westbrook, C. K. Chemical kinetics of the high pressure oxidation of n-butane and its relation to engine knock. *Combust. Flame* **63**, 113–133 (1986).
127. Voisin, D., Marchal, A., Reuillon, M., Boettner, J.-C. & Cathonnet, M. Experimental and Kinetic Modeling Study of Cyclohexane Oxidation in a JSR at High Pressure. *Combust. Sci. Technol.* **138**, 137–158 (1998).
128. Hashemi, H., Christensen, J. M., Harding, L. B., Klippenstein, S. J. & Glarborg, P. High-pressure oxidation of propane. *Proc. Combust. Inst.* **37**, 461–468 (2019).
129. Westbrook, C. K. Chemical kinetics of hydrocarbon ignition in practical combustion systems. *Proc. Combust. Inst.* **28**, 1563–1577 (2000).

130. Baldwin, R. R., Jones, P. N. & Walker, R. W. Determination of the rate constant for  $\text{HO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3$  at 443 °C. *J Chem Soc Faraday Trans 2* **84**, 199–207 (1988).
131. Baldwin, R. R., Dean, C. E., Honeyman, M. R. & Walker, R. W. Arrhenius parameters for the reaction  $\text{HO}_2 + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}_2$  over the temperature range 400–500 °C. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **82**, 89 (1986).
132. Baldwin, R. R., Hisham, M. W. M., Keen, A. & Walker, R. W. The decomposition of 2,2,3,3-tetramethylbutane in KCl- and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-coated vessels in the presence of oxygen. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **78**, 1165 (1982).
133. Aguilera-Iparraguirre, J., Curran, H. J., Klopper, W. & Simmie, J. M. Accurate Benchmark Calculation of the Reaction Barrier Height for Hydrogen Abstraction by the Hydroperoxyl Radical from Methane. Implications for  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  where  $n = 2 \rightarrow 4$ . *J. Phys. Chem. A* **112**, 7047–7054 (2008).
134. Montgomery, J. A., Ochterski, J. W. & Petersson, G. A. A complete basis set model chemistry. IV. An improved atomic pair natural orbital method. *J. Chem. Phys.* **101**, 5900–5909 (1994).
135. Ochterski, J. W., Petersson, G. A. & Montgomery, J. A. A complete basis set model chemistry. V. Extensions to six or more heavy atoms. *J. Chem. Phys.* **104**, 2598–2619 (1996).
136. Pickard, F. C., Pokon, E. K., Liptak, M. D. & Shields, G. C. Comparison of CBS-QB3, CBS-APNO, G2, and G3 thermochemical predictions with experiment for formation of ionic clusters of hydronium and hydroxide ions complexed with water. *J. Chem. Phys.* **122**, 024302 (2005).
137. Fukui, K. The path of chemical reactions - the IRC approach. *Acc. Chem. Res.* **14**, 363–368 (1981).
138. Montgomery, J. A., Frisch, M. J., Ochterski, J. W. & Petersson, G. A. A complete basis set model chemistry. VII. Use of the minimum population localization method. *J. Chem. Phys.* **112**, 6532–6542 (2000).

139. Baboul, A. G., Curtiss, L. A., Redfern, P. C. & Raghavachari, K. Gaussian-3 theory using density functional geometries and zero-point energies. *J. Chem. Phys.* **110**, 7650–7657 (1999).
140. Curtiss, L. A., Raghavachari, K., Redfern, P. C., Rassolov, V. & Pople, J. A. Gaussian-3 (G3) theory for molecules containing first and second-row atoms. *J. Chem. Phys.* **109**, 7764–7776 (1998).
141. Boese, A. D. & Martin, J. M. L. Development of density functionals for thermochemical kinetics. *J. Chem. Phys.* **121**, 3405–3416 (2004).
142. Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648–5652 (1993).
143. Lee, C., Yang, W. & Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* **37**, 785–789 (1988).
144. 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).
145. Purvis, G. D. & Bartlett, R. J. A full coupled-cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples. *J. Chem. Phys.* **76**, 1910–1918 (1982).
146. Truhlar, D. G. Basis-set extrapolation. *Chem. Phys. Lett.* **294**, 45–48 (1998).
147. Kislov, V. V., Islamova, N. I., Kolker, A. M., Lin, S. H. & Mebel, A. M. Hydrogen Abstraction Acetylene Addition and Diels–Alder Mechanisms of PAH Formation: A Detailed Study Using First Principles Calculations. *J. Chem. Theory Comput.* **1**, 908–924 (2005).
148. Vandeputte, A. G. *et al.* Theoretical Study of the Thermodynamics and Kinetics of Hydrogen Abstractions from Hydrocarbons. *J. Phys. Chem. A* **111**, 11771–11786 (2007).
149. Murakami, Y., Oguchi, T., Hashimoto, K. & Nosaka, Y. Theoretical Study of the Benzyl + O<sub>2</sub> Reaction: Kinetics, Mechanism, and Product Branching Ratios. *J. Phys. Chem. A* **111**, 13200–13208 (2007).

150. Davis, A. C. & Francisco, J. S. Ab Initio Study of Hydrogen Migration across *n*-Alkyl Radicals. *J. Phys. Chem. A* **115**, 2966–2977 (2011).
151. Shiroudi, A., Deleuze, M. S. & Canneaux, S. Theoretical Study of the Oxidation Mechanisms of Naphthalene Initiated by Hydroxyl Radicals: The OH-Addition Pathway. *J. Phys. Chem. A* **118**, 4593–4610 (2014).
152. Davis, A. C., Tangprasertchai, N. & Francisco, J. S. Hydrogen Migrations in Alkyl-cycloalkyl Radicals: Implications for Chain-Branching Reactions in Fuels. *Chem. - Eur. J.* **18**, 11296–11305 (2012).
153. Davis, A. C. & Francisco, J. S. Ab Initio Study of Key Branching Reactions in Biodiesel and Fischer–Tropsch Fuels. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 19110–19124 (2011).
154. Bartlett, R. J. & Musiał, M. Coupled-cluster theory in quantum chemistry. *Rev. Mod. Phys.* **79**, 291–352 (2007).
155. GaussView, Version 6.0.16, Roy Dennington, Todd A. Keith, and John M. Millam, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.
156. Huber, K.-P. & Herzberg, G. *Molecular spectra and molecular structure. IV, Constants of diatomic molecules.* (Springer Science+Business Media, 1979).
157. Seta, T., Nakajima, M. & Miyoshi, A. Development of a technique for high-temperature chemical kinetics: Shock tube/pulsed laser-induced fluorescence imaging method. *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 064103 (2005).
158. Shi, S. Advances in modeling hydrocarbon cracking kinetic predictions by quantum chemical theory: A review. *Int. J. Energy Res.* **42**, 3164–3181 (2018).
159. Van De Vijver, R. *et al.* Automatic Mechanism and Kinetic Model Generation for Gas- and Solution-Phase Processes: A Perspective on Best Practices, Recent Advances, and Future Challenges: AUTOMATIC MECHANISM GENERATION FOR GAS- AND SOLUTION-PHASE PROCESSES. *Int. J. Chem. Kinet.* **47**, 199–231 (2015).
160. Sumathi, R. & Green Jr., W. H. A priori rate constants for kinetic modeling. *Theor. Chem. Acc. Theory Comput. Model. Theor. Chim. Acta* **108**, 187–213 (2002).

161. De Oliveira, L. P., Hudebine, D., Guillaume, D. & Verstraete, J. J. A Review of Kinetic Modeling Methodologies for Complex Processes. *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. D'IFP Energ. Nouv.* **71**, 45 (2016).
162. Baulch, D. L. *et al.* Evaluated Kinetic Data for Combustion Modelling. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **21**, 411–734 (1992).
163. Tsang, W. & Hampson, R. F. Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part I. Methane and Related Compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **15**, 1087–1279 (1986).
164. Taylor, J. E. & Kulich, D. M. Homogeneous gas-phase pyrolyses with a wall-less reactor. III. The oxygen-ethane reaction. A double reversal in oxygen and surface effects. *Int. J. Chem. Kinet.* **5**, 455–468 (1973).
165. Carstensen, H.-H., Dean, A. M. & Deutschmann, O. Rate constants for the H abstraction from alkanes (R–H) by R' O<sub>2</sub> radicals: A systematic study on the impact of R and R'. *Proc. Combust. Inst.* **31**, 149–157 (2007).
166. Hemelsoet, K. *et al.* Thermochemistry and Kinetics of Hydrogen Abstraction by Methyl Radical from Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *J. Phys. Chem. A* **110**, 13624–13631 (2006).
167. *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology: The Gold Book*. (International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 2019). doi:10.1351/goldbook.
168. Willmott, C. & Matsuura, K. Advantages of the mean absolute error (MAE) over the root mean square error (RMSE) in assessing average model performance. *Clim. Res.* **30**, 79–82 (2005).
169. Blanksby, S. J. & Ellison, G. B. Bond Dissociation Energies of Organic Molecules. *Acc. Chem. Res.* **36**, 255–263 (2003).
170. Ananthula, R., Yamada, T. & Taylor, P. H. Kinetics of OH Radical Reaction with Anthracene and Anthracene-*d*<sub>10</sub>. *J. Phys. Chem. A* **110**, 3559–3566 (2006).



171. Ananthula, R., Yamada, T. & Taylor, P. H. Kinetics of OH radical reaction with phenanthrene: New absolute rate measurements and comparison with other PAHs. *Int. J. Chem. Kinet.* **39**, 629–637 (2007).
172. J. A. Manion, R. E. Huie, R. D. Levin, D. R. Burgess Jr., V. L. Orkin, W. Tsang, W. S. McGivern, J. W. Hudgens, V. D. Knyazev, D. B. Atkinson, E. Chai, A. M. Tereza, C.-Y. Lin, T. C. Allison, W. G. Mallard, F. Westley, J. T. Herron, R. F. Hampson, and D. H. Frizzell, NIST Chemical Kinetics Database Standard Reference Database 17, Version 7.1 (Web Version), Release 1.6.8, Data Version 2023, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, 20899-8320. Web address: <https://kinetics.nist.gov/> (dostęp 27.02.2023).
173. Tsang, W. Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part 3: Propane. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17**, 887–951 (1988).
174. Tsang, W. Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry Part 4. Isobutane. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **19**, 1–68 (1990).
175. Chakravarty, H. K. & Fernandes, R. X. Reaction Kinetics of Hydrogen Abstraction Reactions by Hydroperoxyl Radical from 2-Methyltetrahydrofuran and 2,5-Dimethyltetrahydrofuran. *J. Phys. Chem. A* **117**, 5028–5041 (2013).
176. Carstensen, H.-H. & Dean, A. M. Rate Constant Rules for the Automated Generation of Gas-Phase Reaction Mechanisms. *J. Phys. Chem. A* **113**, 367–380 (2009).
177. Parr, R. G. & Yang, W. Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity. *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 4049–4050 (1984).
178. Sánchez-Márquez, J. New advances in conceptual-DFT: an alternative way to calculate the Fukui function and dual descriptor. *J. Mol. Model.* **25**, 123 (2019).
179. Lu, T. & Chen, Q. Realization of Conceptual Density Functional Theory and Information-Theoretic Approach in Multiwfn Program. in *Conceptual Density Functional Theory* (ed. Liu, S.) 631–647 (Wiley, 2022). doi:10.1002/9783527829941.ch31.
180. Morell, C., Grand, A. & Toro-Labbé, A. New Dual Descriptor for Chemical Reactivity. *J. Phys. Chem. A* **109**, 205–212 (2005).

181. Wang, B., Rong, C., Chattaraj, P. K. & Liu, S. A comparative study to predict regioselectivity, electrophilicity and nucleophilicity with Fukui function and Hirshfeld charge. *Theor. Chem. Acc.* **138**, 124 (2019).
182. Hirshfeld, F. L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theor. Chim. Acta* **44**, 129–138 (1977).
183. Roy, R. K. Stockholders Charge Partitioning Technique. A Reliable Electron Population Analysis Scheme to Predict Intramolecular Reactivity Sequence. *J. Phys. Chem. A* **107**, 10428–10434 (2003).
184. Oláh, J., Van Alsenoy, C. & Sannigrahi, A. B. Condensed Fukui Functions Derived from Stockholder Charges: Assessment of Their Performance as Local Reactivity Descriptors. *J. Phys. Chem. A* **106**, 3885–3890 (2002).
185. Liu, S., Rong, C. & Lu, T. Information Conservation Principle Determines Electrophilicity, Nucleophilicity, and Regioselectivity. *J. Phys. Chem. A* **118**, 3698–3704 (2014).
186. Lu, T. & Chen, F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *J. Comput. Chem.* **33**, 580–592 (2012).
187. Roy, K., Kar, S. & Das, R. N. *Understanding the basics of QSAR for applications in pharmaceutical sciences and risk assessment*. (Academic Press, an imprint of Elsevier, 2015).
188. Fatemi, M. H. & Baher, E. Quantitative structure–property relationship modelling of the degradability rate constant of alkenes by OH radicals in atmosphere. *SAR QSAR Environ. Res.* **20**, 77–90 (2009).
189. Papa, E., Dearden, J. C. & Gramatica, P. Linear QSAR regression models for the prediction of bioconcentration factors by physicochemical properties and structural theoretical molecular descriptors. *Chemosphere* **67**, 351–358 (2007).
190. Liu, Y. *et al.* Quantitative structure activity relationship (QSAR) modelling of the degradability rate constant of volatile organic compounds (VOCs) by OH radicals in atmosphere. *Sci. Total Environ.* **729**, 138871 (2020).

191. Long, X. & Niu, J. Estimation of gas-phase reaction rate constants of alkyl naphthalenes with chlorine, hydroxyl and nitrate radicals. *Chemosphere* **67**, 2028–2034 (2007).
192. Wang, Y. *et al.* Predicting rate constants of hydroxyl radical reactions with organic pollutants: Algorithm, validation, applicability domain, and mechanistic interpretation. *Atmos. Environ.* **43**, 1131–1135 (2009).
193. Öberg, T. A QSAR for the hydroxyl radical reaction rate constant: validation, domain of application, and prediction. *Atmos. Environ.* **39**, 2189–2200 (2005).
194. Gramatica, P., Pilutti, P. & Papa, E. A tool for the assessment of VOC degradability by tropospheric oxidants starting from chemical structure. *Atmos. Environ.* **38**, 6167–6175 (2004).
195. Gramatica, P., Pilutti, P. & Papa, E. Ranking of volatile organic compounds for tropospheric degradability by oxidants: A QSPR approach. *SAR QSAR Environ. Res.* **13**, 743–753 (2002).
196. Netzeva, T. I. *et al.* Current Status of Methods for Defining the Applicability Domain of (Quantitative) Structure-Activity Relationships: The Report and Recommendations of ECVAM Workshop 52. *Altern. Lab. Anim.* **33**, 155–173 (2005).

