



## بررسی تئوری مولکول فناترن و مشتقات آن

راحله ژیانی<sup>۱</sup>، مرجان مرادی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نیشابور، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، نیشابور، ایران

<sup>۲</sup> دانشگاه آزاد اسلامی، واحد قوچان، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، قوچان، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۴/۸/۱۹، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۴/۹/۲۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۴/۱۰/۳

### چکیده

ایجاد دوده ناشی از احتراق ذرات، نقش مهمی در تولید هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای دارد و حضورشان در ذرات معلق گرد و غبار موجود در اتمسفر به طور نامحدودی مشاهده شده است. ما در این مقاله به مقایسه بین مدل‌های مختلف شیمیایی پرداخته‌ایم، همچنین استخلاف‌های الکترون‌دهنده و الکترون‌کشنده، آنتالپی و آنتروپی مقایسه می‌شوند. تانسورهای ایزوتروپی و آنیزوتروپی فناترن با مدل‌های شیمیایی مختلفی از قبیل: BLYP/6-31G\*، HF/6-31G، B3LYP/6-31G، B3LYP/6-31G\*، HF/6-31G\* و BLYP/6-31G محاسبه خواهد شد.

**کلمات کلیدی:** هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای، فناترن، ساختار الکترونی، مدل‌های شیمیایی

### ۱. مقدمه

هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAHs) گروه بزرگی از ترکیبات آلی با دو یا تعداد بیشتر از حلقه‌های جوش خورده آروماتیک می‌باشند. این ترکیبات را می‌توان به دو دسته: ۱- سبک (۲-۳ حلقه‌ای) و ۲- سنگین (۴ حلقه و بیشتر) تقسیم کرد. این ترکیبات از حلالیت کمی در آب برخوردارند و خاصیت چربی دوستی زیادی دارند. بیشتر این ترکیبات از فشار بخار پایینی برخوردارند و جذب ذرات می‌شوند. PAHs در اثر سوختن ناقص مواد آلی به وجود می‌آیند. تمام ترکیبات دارای کربن و هیدروژن می‌توانند به عنوان پیش‌ساز در تشکیل PAHs عمل نمایند. این ترکیبات طی پیرولیز با شکسته شدن به بخش‌های ناپایدار کوچک‌تر (غالباً رادیکال‌های آزاد) و سپس ترکیب شدن با یکدیگر در مجاورت گرما (پیروسنتزی) PAHs را تولید کنند. دمای مطلوب تولید PAHs در فاصله‌ی دمایی ۷۰۰-۵۰۰°C است و تولید آن‌ها در اثر کاهش فشار اکسیژن شدت می‌یابد. این ترکیبات در طبیعت می‌توانند در اثر احتراق و سوختن به وجود بیایند [۱-۲].

عهده دار مکاتبات: راحله ژیانی

نشانی: سمنان، دانشگاه آزاد اسلامی، گروه شیمی

پست الکترونیک: E-mail: r\_zhiani2006@yahoo.com

تلفن: ۰۹۱۵۵۰۲۰۸۴۵

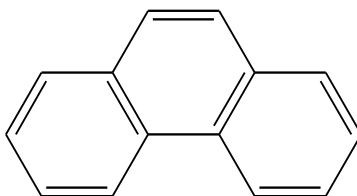
از آنجایی که تمدن بشر وابستگی زیادی به احتراق و سوختن دارد، بنابراین ناچاراً هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای (PAH) به تولید انرژی ما وابسته‌اند. ایجاد دوده ناشی از احتراق ذرات، نقش مهمی در تولید هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای دارد و حضورشان در ذرات معلق گرد و غبار موجود در اتمسفر به طور نامحدودی مشاهده شده است [۳]. از این نظر، مولکول هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAH) را می‌توان به‌عنوان مولکول‌های نشانگر در نظر گرفت زیرا فراوانی آن‌ها ارتباط مستقیمی با فرآیند احتراق در منطقه دارد و بنابراین مستقیماً به کیفیت آب و هوایی مرتبط است [۴-۵]. انواع مختلف احتراق، باعث توزیع مختلف هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای (PAH) می‌شوند که این ترکیبات فعالیت سرطان‌زایی بسیار زیادی دارند.

در واقع هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAHs) دارای دو یا چند حلقه بنزنی بوده و این مواد به علت پتانسیل بالای سرطان‌زایی و ایجاد جهش‌های ژنی از اهمیت ویژه‌ای در مطالعات زیست‌محیطی برخوردارند. سرطان‌زایی PAHها در اثر پیوند بین این ترکیبات به مولکول‌های درشت DNA، RNA، و یا پروتئین حاصل می‌شود و با افزایش تعداد حلقه‌های آروماتیک و در نتیجه افزایش وزن مولکولی قابلیت انحلال این ترکیبات در آب کاهش می‌یابد. PAHها در اغلب حلال‌های آبی به خوبی حل می‌شوند و به دلیل خاصیت چربی‌دوستی پس از ورود به بدن به راحتی قادرند در بافت‌های چرب تجمع یابند و به مرور اثرات خطرناک خود را در بدن موجودات ظاهر نمایند [۶].

ساختار الکترونیکی فنانترن موضوع مطالعه‌ی حال حاضر ما است. محاسبات مدل‌های متفاوت شیمیایی با استفاده از بسته نرم‌افزاری گوسین ۹۸ صورت گرفته است.

تانسورهای محافظتی ایزوتروپی و آنیزوتروپی NMR برای ساختارهای جالب توجه با مدل‌های متفاوت شیمیایی و با استفاده از مجموعه پایه و متد اوربیتال اتمی (GIAO) محاسبه شده است [۷].

در این مطالعه با استفاده از متدهای HF، BLYP و B3LYP به بررسی مولکول فنانترن و مشتقات آن پرداخته‌ایم. ساختار هندسی این مولکول در شکل ۱ مشاهده می‌گردد.



شکل ۱. ساختار هندسی فنانترن.

## ۲. بحث و بررسی

### ۲-۱. مطالعه خواص ترمودینامیکی

از مقایسه خواص ترمودینامیکی از قبیل آنتالپی، آنترپی و انرژی آزاد گیبس مشاهده شده است که مجموعه پایه  $6-31G^*$  و متد B3LYP دارای منفی‌ترین مقادیر می‌باشد که در جدول ۱ مشاهده می‌گردد.

جدول ۱. مقایسه خواص ترمودینامیکی فناترون و مشتقات آن در دمای ۲۹۸،۱۵ کلوین.

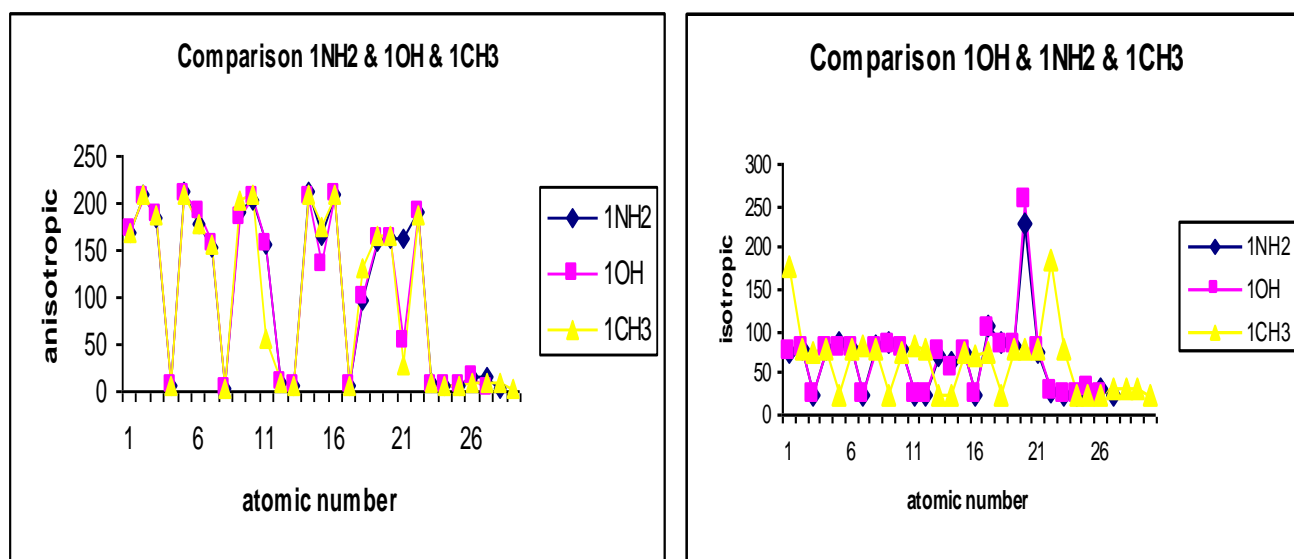
ساختار	متد	مجموعه پایه	-H (electronic and Termal Kcal.mol <sup>-1</sup> )	-G (electronic and Termal Kcal.mol <sup>-1</sup> )	S (electronic and Termal Kcal.mol <sup>-1</sup> k <sup>-1</sup> )	-E (electronic and Termal Kcal.mol <sup>-1</sup> )
C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	HF	6-31g	383609.2317	383637.1189	0.09353	383609.8241
	BLYP	6-31g	386019.3702	386048.5569	0.09790	386019.9626
	B3LYP	6-31g	386178.2418	386207.0389	0.09790	386178.8348
C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	HF	6-31g*	383744.3237	383772.5003	0.09479	383744.9156
	BLYP	6-31g*	386099.1524	386128.5136	0.09848	386099.7440
	B3LYP	6-31g*	386266.2858	386295.278	0.09724	386266.878
C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> Cl	HF	6-31g	671564.0686	671593.3965	0.09837	671713.0538
	BLYP	6-31g	674405.8345	674437.2256	0.10587	674406.4268
	B3LYP	6-31g	674671.4385	674671.5431	0.10440	673566.9248
C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> Cl	HF	6-31g*	671712.4614	671742.6252	0.10117	671713.0538
	BLYP	6-31g*	674497.4439	674528.9506	0.10567	674498.0362
	B3LYP	6-31g*	674702.6013	674702.5059	0.10460	674672.0202
C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> Br	HF	6-31g	1995799.493	1995830.045	0.10250	1995800.086
	BLYP	6-31g	1999339.970	1999373.0212	0.1110	1999340.563
	B3LYP	6-31g	1999664.063	1999695.869	0.10668	1999664.655
C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> Br	HF	6-31g*	1996013.687	1996044.593	0.10366	1996014.279
	BLYP	6-31g*	1999342.937	1999374.965	0.10742	1999343.529
	B3LYP	6-31g*	1999664.063	1999695.869	0.10668	1999664.655
C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	HF	6-31g	408075.3163	408105.1224	0.01000	408075.9087
	BLYP	6-31g	410650.3154	410681.6664	0.10515	4106509078
	B3LYP	6-31g	410681.6549	410681.6664	0.10115	410826.185
C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	HF	6-31g*	408250.3875	408250.49	0.10241	408220.9776
	BLYP	6-31g*	410735.5054	410767.0271	0.10573	410736.0978
	B3LYP	6-31g*	410919.7491	410950.836	0.10427	410920.342
C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O	HF	6-31g	430558.299	430587.6853	0.09856	430558.8911
	BLYP	6-31g	433196.5648	433227.3278	0.10318	433197.1571
	B3LYP	6-31g	433358.0807	433388.4145	0.10174	433358.672
C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O	HF	6-31g*	430713.292	430742.9776	0.09957	430713.8842
	BLYP	6-31g*	433291.1186	433322.0655	0.10380	433291.710
	B3LYP	6-31g*	433462.1802	433492.7217	0.10244	433462.772

ادامه جدول ۱.						
ساختار	متد	مجموعه پایه	-H (electronic and Termal Kcal.mol <sup>-1</sup> )	-G (electronic and Termal Kcal.mol <sup>-1</sup> )	S (electronic and Termal Kcal.mol <sup>-1</sup> k <sup>-1</sup> )	-E (electronic and Termal Kcal.mol <sup>-1</sup> )
C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> N	HF	6-31g	418118.1651	418143.3970	0.0980	418114.7543
	BLYP	6-31g	420723.6482	420754.1879	0.1024	420724.2406
	B3LYP	6-31g	420891.9946	420922.0567	0.1008	420892.5870
C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> N	HF	6-31g*	418259.8288	418289.8357	0.1006	418260.4218
	BLYP	6-31g*	420811.5372	420842.7088	0.1045	420812.1240
	B3LYP	6-31g*	420988.7867	421019.5497	0.1032	420989.3907

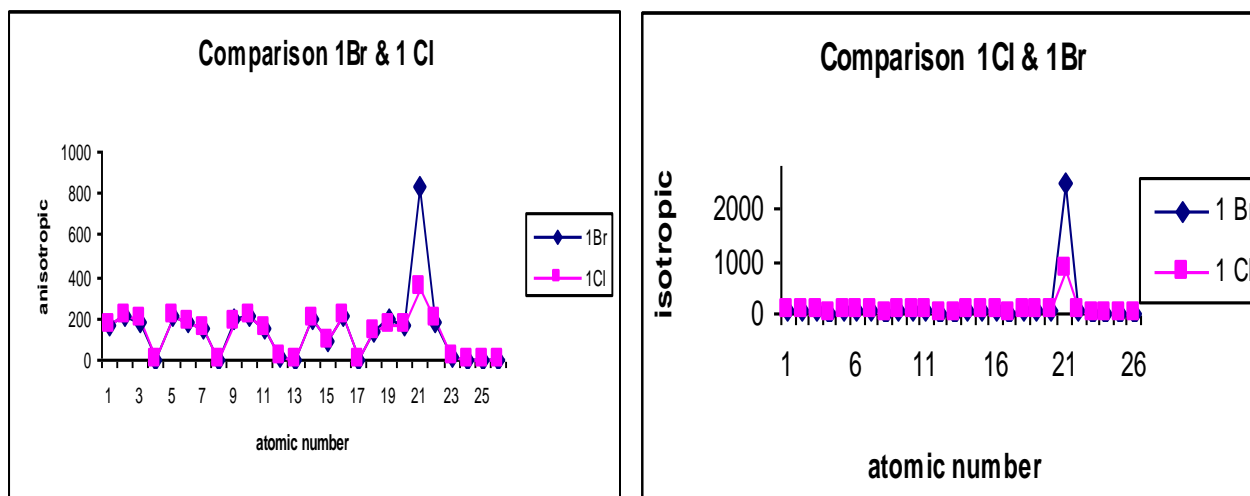
همان طور که در جدول بالا مشاهده می شود مقادیر آنتالپی (H)، آنترپی (S) و انرژی آزاد گیبس (G) در تمامی متدها و مجموعه پایه ها برای استخلاف های الکترون کشنده، منفی تر از الکترون دهنده می باشد.

### ۲-۲. بررسی تانسورهای حفاظتی NMR

در این تحقیق بررسی تانسورهای حفاظتی NMR نیز انجام گرفته است. مقادیر ایزوتروپیک و آنیزوتروپیک برای این ساختارها با مدل های مختلف شیمیایی مقایسه شده است (نمودار ۱ و ۲).



نمودار ۱. مقادیر ایزوتروپیک و آنیزوتروپیک استخلاف های الکترون دهنده.



نمودار ۲. مقادیر ایزوتروپی و آنیزوتروپی استخلاف های الکترون کشنده.

با توجه به نمودار ۱ و ۲ مشاهده می شود که بیشترین تغییرات مربوط به گروه های الکترونگاتیوتر می باشد و هر چه گروه الکترونگاتیو بزرگ تر باشد این تغییرات بیشتر است. به عنوان مثال برم نسبت به کلر تغییرات بیشتری دارد، که می تواند به دلیل همپوشانی بهتر اوربیتال های 2P اتم کربن و 3P اتم کلر نسبت به همپوشانی اوربیتال 2P اتم کربن و اوربیتال 4P اتم برم می باشد.

### ۳. نتیجه گیری

در این مطالعه از متدهای HF، BLYP و B3LYP و مجموعه پایه های 6-31G\* و 6-31G در فاز گازی استفاده شده است. مقادیر آنتالپی (H)، آنتروپی (S) و انرژی آزاد گیبس (G) در تمامی متدها و مجموعه پایه ها در استخلاف های الکترونگاتیو مانند برم و کلر، منفی تر از استخلاف های الکترون دهنده مانند متیل و آمین و هیدروکسیل می باشد. همچنین گروه های الکترونگاتیوتر دارای مقادیر ایزوتروپی و آنیزوتروپی بزرگ تری می باشند.

### ۴. مراجع

- [1] B. Maliszewska-Kordybach, *Polish journal of environmental studies*, 8 (1999) 131.
- [2] M. Lee, M. Novotny, K. Bartle, *Analytical Chemistry*, 48(11) (1976) 1566.
- [3] E.A. Guthire, F.K. faender, *Environ. Sci. Technol.*, 32 (1998) 501.
- [4] G. Cornelissen, H. Rigterink, M.M. Ferdinandy, P.C. Van Noort, *Sci. Technol.*, 32 (1998) 966.
- [5] J.R. Platt, *J. Chem. Phys.*, 22 (1954) 1448.
- [6] ل. سلیمی، پایش زیستی هیدروکربن های چندحلقه ای آروماتیک (PAHs) و فلزات سنگین نیکل و وانادیوم در رسوبات و دوکفه ای آنادونت تالاب انزلی و تعیین کاربرد بایومارکر NRR به عنوان شاخص زیستی این آلاینده ها، رساله دکترای دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران، (۱۳۸۷).
- [7] J.C. Facelli, D.M. Grant, R.K. Harris, *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, Eds., John Wiley and Sons, London, (2002).