

# تعیین نظری مواضع فعال نفتالن، نیتروفتالن، متوکسی نفتالن، کینولین و ایزوکینولین در واکنش حلقه‌افزایی با فولرن C<sub>20</sub>

موسی سلیمانی\*

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آیت‌الله العظمی بروجردی (ره)، بروجرد، ایران

**چکیده:** در این پژوهش، مطالعه نظری واکنش حلقه‌افزایی بین فولرن C<sub>20</sub> و برخی آروماتیک‌های دو حلقه‌ای جوش خورده شامل نفتالن، ۲- متوکسی نفتالن، ۲- نیتروفتالن، کینولین و ایزوکینولین با اهدافی همچون امکان‌دار کردن فولرن، بررسی واکنش‌پذیری و ناحیه‌گزینی این مواد انجام شد. برای این منظور واکنش حلقه‌افزایی [۴+۲] بین سامانه‌های آروماتیک بالا و فولرن بررسی شد که در آن‌ها فولرن به عنوان دی‌ان‌دوست و سامانه آروماتیک به عنوان دی‌ان عمل می‌کند. به جز نفتالن، برای سایر سامانه‌های آروماتیک دو واکنش در نظر گرفته شد که در یکی حلقه دارای استخلاف (نیترو یا متوکسی) یا هترواتم (کینولین و ایزوکینولین) و در دیگری حلقه بدون استخلاف یا هترواتم واکنش می‌دهد. با بهینه‌سازی مواد اولیه و فرآورده‌ها و به دنبال آن تعیین حالت‌گذار هر واکنش، پارامترهای ترمودینامیکی و سینتیکی تعیین شد. به منظور بررسی واکنش‌پذیری موقعیت‌های گوناگون نفتالن، ۲- متوکسی نفتالن، ۲- نیتروفتالن، کینولین و ایزوکینولین، سه روش گوناگون شامل محاسبه تابع‌های پار، تابع‌های فوکویی و محاسبه میزان مشارکت اتم‌های گوناگون در بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال‌شده HOMO هر ماده مورد استفاده قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد که تابع‌های فوکویی به طور کامل و تابع‌های پار و میزان مشارکت اتم‌های گوناگون در HOMO تا حدود زیادی می‌توانند واکنش‌پذیری موقعیت‌های گوناگون این سامانه‌های آروماتیک در واکنش حلقه‌افزایی را توصیف کنند. همچنین میزان انتقال کلی چگالی الکترون GEDT در این واکنش‌ها مورد محاسبه قرار گرفت و نتیجه‌ها نشان داد که همه واکنش‌ها ماهیت قطبی دارند و الکترون از ماده آروماتیک به فولرن منتقل می‌شود. سرانجام محاسبه میزان هم‌زمانی واکنش‌ها نشان داد که واکنش نفتالن و همچنین واکنش حلقه دارای هترواتم در کینولین و ایزوکینولین دارای هم‌زمانی بیش‌تری نسبت به سایر واکنش‌ها می‌باشد.

**واژه‌های کلیدی:** تابع‌های فوکویی؛ تابع‌های پار؛ HOMO؛ فولرن C<sub>20</sub>؛ آروماتیک دو حلقه‌ای جوش خورده؛ عامل‌دار کردن.

**KEYWORDS:** Fukui functions; Parr functions; HOMO, Fullerene C<sub>20</sub>; Fused bicyclic aromatic; Functionalization.

## مقدمه

به ۱۲ می‌رسد. پس از کشف C<sub>60</sub>، سایر نانوساختارهای کربنی کروی یا بیضی‌شکل ساخته شدند که همگی در دسته فولرن‌ها قرار می‌گیرند. کوچک‌ترین فولرن ممکن C<sub>20</sub> است که تنها از ساختارهای پنج‌گوشه‌ای

با کشف فولرن C<sub>60</sub> در سال ۱۹۸۵ میلادی تحولی شگرف در شیمی کربن ایجاد شد [۱]. در این فولرن، اتم‌های کربن ساختارهای شش‌گوشه‌ای و پنج‌گوشه‌ای تشکیل داده‌اند که تعداد هر یک از آن‌ها

\* عهده دار مکاتبات

+E-mail: m.soleymani@abru.ac.ir, m\_soleymani2007@yahoo.com

دارای نیتروژن شامل پیریدوکسین (ویتامین B<sub>6</sub>)، پورفیرین‌های گوناگون، ملامین و آلکالوئیدها هستند. مشتق‌های کینولین در اسفنج‌های دریایی [۲۱]، میکسوباکتری‌ها [۲۲] و سیانوباکتری‌ها [۲۳] وجود دارند. ترکیب‌های کینولینی شامل کینولین و ایزوکینولین همچنین در بسیاری از فراورده‌هایی مانند قطران زغال سنگ، مواد دارویی، آفت‌کش‌ها و رنگ‌ها نیز وجود دارند [۲۴، ۲۵]. از آنجایی که بسیاری از این مواد سمی، سرطان‌زا و جهش‌زا هستند [۲۶، ۲۷]، ضرورت تخریب و تجزیه آن‌ها از محیط زیست احساس می‌شود. روش‌های بسیاری برای بی‌خطرسازی این مواد گزارش شده است که از جمله می‌توان به تجزیه آن‌ها توسط آب فوق بحرانی [۲۸]، تجزیه زیستی [۲۹، ۳۰]، تجزیه نوری - زیستی [۳۱] و تجزیه فوتوکاتالیستی [۳۲] اشاره کرد.

نفتالن ماده‌ای آروماتیک و فرار است که بخار آن سمی و آتش‌گیر است. یکی از کاربردهای مهم این ماده تولید فتالیک اسید به عنوان پیش‌ماده برای ساختن ترکیب‌های پلیمری است. در این واکنش، نفتالن در حضور کاتالیست وانادیم توسط اکسیژن مولکولی اکسایش می‌یابد. در گذشته از این ماده به عنوان ضدید در پوشاک استفاده می‌شد. تماس طولانی‌مدت با بخارات این ماده باعث آسیب‌رسانی به گلبول‌های قرمز خون می‌شود. همچنین این ماده باعث سردرگمی، تهوع، استفراغ، اسهال، خون در ادرار و زردی می‌شود. آژانس بین‌المللی پژوهشات سرطان (IARC) (۳) نفتالن را در زمره سرطان‌زا معرفی کرده است [۳۳]. قرار گرفتن حاد در برابر نفتالن همچنین باعث آب مروارید و فقر آهن می‌شود. برخی خوشبوکننده‌های هوا با داشتن نفتالن، عامل سرطان‌زا هستند [۳۴]. بنابراین جداسازی این مواد از محیط زیست می‌تواند یکی از هدف‌های شیمی‌دان‌ها باشد.

واکنش‌های آلی بر اساس ماهیت الکترونی کلی تشکیل یا شکست پیوند می‌توانند در دسته واکنش‌های قطبی (۴) یا ناقطبی (۵) قرار گیرند. بیش‌تر ترکیب‌های آلی دارای گروه‌های قطبی، واکنش‌های قطبی انجام می‌دهند که با برهم‌کنش‌های الکتروفیلی - نوکلئوفیلی همراه است. الکتروفیل‌ها گونه‌هایی هستند که تعدادی الکترون در یک واکنش می‌پذیرند در حالی که نوکلئوفیل‌ها گونه‌هایی هستند که می‌توانند تعدادی الکترون در یک واکنش بدهند. قدرت الکتروفیلی یا نوکلئوفیلی یک گونه به میزان توانایی آن به تبادل الکترون

تشکیل شده است. این فولرن از شکل تمام‌هیدروژنه‌ی خود یعنی C<sub>۶۰</sub>H<sub>۲</sub> و جایگزینی اتم‌های هیدروژن با برم و سرانجام واکنش برم‌زدایی سنتز شده است [۲]. طیف‌های فوتوالکترونی با استفاده از فن EII<sup>(۱)</sup> در دستگاه طیف سنج جرمی نشان داده است که این فولرن پایدار است (البته نسبت به سایر فولرن‌ها پایداری کم‌تری دارد) و الکترون‌خواهی آن  $2/25 \pm 0/03$  eV می‌باشد [۳]. فولرن‌ها به همراه نانوله‌های کربنی اهمیت زیادی در نانو فناوری دارند. از جمله کاربردهای این نانومواد کربنی می‌توان به موارد استفاده آن‌ها در پزشکی و صنعت اشاره کرد. به عنوان نمونه می‌توان به کاربرد در سلول‌های فوتوولتایی [۴، ۵]، دارورسانی [۶] و ساخت نانوکاتالیست‌ها [۷] اشاره کرد. فولرن‌ها و نانوله‌های کربنی، موادی ناقطبی هستند و با واکنش عامل‌دار کردن<sup>(۲)</sup> می‌توان بسیاری از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن‌ها را بهبود بخشید. روش‌های متنوعی برای عامل‌دار کردن فولرن‌ها در سال‌های گذشته گزارش شده است که به عنوان نمونه به چند مورد از آن‌ها اشاره می‌گردد: سنتز فولرول (هیدروکسی فولرن) از طریق هیدروپوردار کردن فولرن C<sub>۶۰</sub> [۸]، اتصال رزین عامل‌دار شده با فوران به فولرن C<sub>۶۰</sub> [۹]، اتصال زنجیره چندین آمینی نوع سوم کاتیونی به فولرن C<sub>۶۰</sub> و بررسی کاربرد آن به عنوان یک سامانه ضد میکروبی [۱۰]، سنتز فولرن‌های عامل‌دار شده با گروه کربوکسیل محلول در آب و بررسی خاصیت آنتی‌اکسیدانی آن‌ها [۱۱]، سنتز فولرن‌های محلول در آب و بررسی امکان استفاده از آن‌ها در سامانه‌های دارورسانی و غیره [۱۲]. از آنجایی که فولرن‌ها، مولکول‌هایی با کمبود الکترون هستند می‌توانند به عنوان دی‌ان‌دوست در واکنش‌های دیلز - آلدل شرکت کنند که به عنوان روشی دیگر برای عامل‌دار کردن آن‌ها در نظر گرفته می‌شود [۱۳، ۱۴]. در سال‌های گذشته روش‌های تجربی و نظری متنوعی برای عامل‌دار کردن فولرن‌ها با واکنش‌های حلقه‌زایی گزارش شده است. از جمله روش‌های تجربی گزارش شده می‌توان به برهم‌کنش C<sub>۶۰</sub> با آسن‌ها [۱۵، ۱۶] و از جمله روش‌های نظری می‌توان به عامل‌دار کردن C<sub>۶۰</sub> با ترکیب‌های ۳،۱-دوقطبی [۱۷] و عامل‌دار کردن C<sub>۶۰</sub> با بنزن [۱۸]، کتن [۱۹] و پیرن [۲۰] اشاره کرد.

در طبیعت، ترکیب‌های هتروسیکلی دارای نیتروژن عوامل بیولوژیکی مهمی هستند. این ترکیب‌های در ساختار DNA، RNA و مولکول‌هایی مانند ATP وجود دارند. سایر ترکیب‌های هتروسیکلی

(۱) Electron impact ionization

(۳) International Agency for Research on Cancer

(۵) Non-polar reactions

(۲) Functionalization

(۴) Polar reactions molecules (AIM)

شیوه‌های ارتعاشی و تصحیح نقطه صفر انجام شده است. محاسبه‌های حالت گذار با استفاده از روش STQN<sup>(۱)</sup> انجام شد و محاسبه‌های فرکانس روی ساختار بهینه شده حالات گذار نشان داد که این ساختارها یک و تنها یک فرکانس موهومی دارند [۴۱]. همچنین محاسبه‌های IRC<sup>(۲)</sup> حالات گذار را تأیید کرد [۴۲]. ثابت سرعت واکنش‌ها به کمک رابطه ایرینگ<sup>(۳)</sup> به دست آمد (معادله (۱)):

$$k = \left(\frac{k_B T}{h}\right) \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (1)$$

که در آن  $k_B$  ثابت بولتزمن،  $T$  دمای کلین،  $h$  ثابت پلانک،  $\Delta G^\ddagger$  انرژی آزاد فعال سازی و  $R$  ثابت گازهاست [۴۳]. هم‌زمانی واکنش  $S_y$  به کمک رابطه (۲) به دست آمد:

$$S_y = 1 - \frac{1}{2n-2} \sum \frac{|\delta B_i - \delta B_{av}|}{\delta B_{av}} \quad (2)$$

که در آن  $\delta B_i$  تغییر نسبی مرتبه پیوند در حالت گذار،  $\delta B_{av}$  میزان پیشرفت حالت گذار در طول واکنش را نشان می‌دهد و  $n$  بیانگر تعداد پیوندهایی است که به طور مستقیم در واکنش مشارکت می‌کنند [۴۴]. برای تعیین  $\delta B_i$  یک پیوند مشخص  $i$  که در واکنش دخالت مستقیم دارد، ابتدا به کمک روش NBO، مرتبه پیوند و بیرگ<sup>۴</sup> آن  $B_i$  در مواد واکنش‌دهنده ( $B_i^R$ )، حالت گذار ( $B_i^{TS}$ ) و فرآورده‌های ( $B_i^P$ ) به دست آمد و سپس به کمک رابطه (۳) مقدار  $\delta B_i$  محاسبه شد:

$$\delta B_i = \frac{(B_i^{TS} - B_i^R)}{(B_i^P - B_i^R)} \quad (3)$$

این کمیت برای سایر پیوندهای درگیر در واکنش حلقه‌افزایی تعیین شد و سپس با میانگین گرفتن از مقادیر  $\delta B_i$ ها، پارامتر  $\delta B_{av}$  و به دنبال آن، هم‌زمانی واکنش  $S_y$  به کمک رابطه (۲) تعیین شد. با توجه به مقدار  $S_y$  واکنش‌ها را می‌توان به واکنش‌های حدی مرحله‌ای  $S_y=0$  و هماهنگ  $S_y=1$  طبقه بندی کرد و بسته به مقدار  $S_y$  واکنش‌هایی با درجه‌های متفاوتی از هم‌زمانی وجود دارد.

به کمک روش NBO، بارهای الکتریکی اتم‌ها در واکنش دهنده‌ها، ساختارهای حالت‌های گذار و فرآورده‌های آن‌ها محاسبه شد [۴۵]. شاخص الکتروفیلی ( $\omega$ ) با استفاده از معادله (۴) محاسبه شد:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (4)$$

برمی‌گردد. پیش‌بینی تغییرهای پیوندی در یک واکنش قطبی یکی از چالش‌برانگیزترین مباحث واکنش‌پذیری شیمیایی است [۳۵،۳۶]. واکنش‌های دیلز - آلدِر قطبی بین واکنش‌گرهای استخلاف شده به صورت نامتقارن با حالت‌های گذار نامتقارن پیش می‌روند.

امروزه استفاده از نانوذرها برای حذف آلاینده‌ها از محیط زیست به واسطه نسبت سطح به حجم بالای آن‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. فولرن‌ها هم که ساختاری در مقیاس نانو دارند از این قاعده مستثنی نیستند. بنابراین در ادامه مطالعه‌های نظری پیشین [۳۷،۳۸،۳۹،۴۰] هدف از این پژوهش در درجه اول بررسی نظری واکنش‌پذیری موقعیت‌های گوناگون نفتالن، ۲- نیتروفتالن، ۲- متوکسی نفتالن، کینولین و ایزو کینولین با استفاده تابع‌های فوکویی، تابع‌های پار و درصد مشارکت اوربیتال‌های اتمی در بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) می‌باشد. هدف دوم این پژوهش بررسی امکان عامل‌دار کردن فولرن  $C_{60}$  به وسیله ترکیب‌های دو حلقه‌ای یاد شده با واکنش‌های حلقه‌زایی می‌باشد که می‌تواند به عنوان روشی برای جذب و غیرفعال سازی این ترکیب‌ها هم در نظر گرفته شود. به طور کلی در این مقاله سعی بر این است که موارد زیر بررسی شود:

- بررسی واکنش‌پذیری موقعیت‌های گوناگون نفتالن، ۲- نیتروفتالن، ۲- متوکسی نفتالن، کینولین و ایزو کینولین.
- تعیین و تبیین پارامترهای سینتیکی و ترمودینامیکی واکنش فولرن  $C_{60}$  با ترکیب‌های بالا.
- بررسی ناحیه‌گزینی در واکنش به منظور یافتن حلقه فعال تر هر یک از ترکیب‌های هتروسیکلی در واکنش حلقه‌زایی.
- مقایسه نتیجه به دست آمده با نتیجه‌های واکنش فولرن با نفتالن.
- بررسی انتقال بار در حالت‌های گذار واکنش‌ها.
- تعیین هم‌زمانی واکنش‌های حلقه‌زایی.

## بخش نظری

### روش‌های محاسبه‌ها

همه محاسبه‌های کوانتومی با استفاده از نرم‌افزار گوسین ۰۹ انجام شد [۳۹]. برای مطالعه واکنش حلقه‌افزایی فولرن  $C_{60}$  با سامانه‌های آروماتیک دو حلقه‌ای جوش خورده، ساختار مواد اولیه و فرآورده‌ها به روش B3LYP/6-311G\*\* بهینه شد [۴۰]. محاسبه‌های فرکانس نیز در سطح محاسباتی اشاره شده در بالا برای بررسی

(۱) Synchronous transit-guided quasi-Newton

(۲) Intrinsic reaction coordinates

(۳) Eyring equation

(۴) Wiberg bond index

وسيله قدرتمندی برای توجیه واکنش‌پذیری و ناحیه‌گزینی در واکنش‌های قطبی آلی هستند [۳۵]. این شاخص‌ها بر اساس تابع توزیع چگالی الکترونی بوده و در توجیه واکنش‌پذیری بسیاری از واکنش‌های شیمیایی که شامل انتقال بار و در نتیجه تغییر توزیع چگالی الکترونی می‌باشند (مانند واکنش‌های اسید-باز، اکسایش-کاهش و الکتروفیل-نوکلئوفیل) بسیار مناسب هستند [۴۹]. بنابراین در ادامه، خواص الکترونی کلی یعنی پتانسیل شیمیایی الکترونی، سختی شیمیایی، الکتروفیلی کلی و نوکلئوفیلی کلی  $N$  برای کینولین، ایزوکیولین، نفتالن و مشتق‌های ۲-نیتر و ۲-متوکسی آن و نیز برای فولرن  $C_{60}$  محاسبه شد. جدول ۱ پارامترهای مذکور را خلاصه کرده است.

اطلاعات جدول ۱ نشان می‌دهد که پتانسیل شیمیایی فولرن  $C_{60}$  نسبت به نفتالن و مشتق‌های آن کمتر است (به جز ۲-نیترونفتالن). شاخص الکتروفیلی نیز نشان می‌دهد که فولرن قدرت الکتروفیلی زیادی داشته و می‌تواند به عنوان یک پذیرنده الکترون عمل کند. بنابراین می‌توان انتظار داشت که طی واکنش حلقه‌زایی مربوطه، الکترون از نفتالن و مشتق‌های آن به فولرن منتقل می‌شود. وارد شدن استخلاف‌های الکترون‌کشنده نیتر و الکترون‌دهنده متوکسی در نفتالن به ترتیب باعث کاهش و افزایش پتانسیل شیمیایی، افزایش و کاهش شاخص الکتروفیلی و نیز کاهش و افزایش شاخص نوکلئوفیلی می‌شود. همچنین جایگزینی یکی از اتم‌های کربن موجود در نفتالن با اتم نیترژن در کینولین و ایزوکیولین سبب کاهش پتانسیل شیمیایی و شاخص نوکلئوفیلی و افزایش شاخص الکتروفیلی شده است. بنابراین به طور کلی می‌توان به این نتیجه رسید که در واکنش مورد نظر، فولرن به عنوان الکتروفیل و نفتالن و مشتق‌های آن و همچنین کینولین و ایزوکیولین به عنوان نوکلئوفیل عمل می‌کنند.

به منظور بررسی‌های سینتیکی، حالت گذار هر یک از واکنش‌های حلقه‌زایی فولرن  $C_{60}$  با ترکیب‌های نفتالن، مشتق‌های نفتالن، کینولین و ایزوکیولین (شکل ۱) با استفاده از روش B3LYP/6-311G\*\* تعیین شد. شکل ۲ ساختار بهینه شده این حالت‌های گذار را به همراه فرکانس موهومی آن‌ها نشان می‌دهد. کلیه حالت‌های گذار دارای یک و تنها یک فرکانس موهومی در جهت تشکیل پیوند هستند و محاسبه‌های IRC این حالت‌های گذار را تأیید کرده است. شکل ۲ نشان می‌دهد که در حالت‌های گذار واکنش‌های VI، VIII و تشکیل دو پیوند بین فولرن و سامانه آروماتیک به‌طور تقریب به میزان یکسانی پیشرفت داشته است و می‌توان نتیجه گرفت این سه واکنش

که در آن  $\mu$  و  $\eta$  به ترتیب پتانسیل شیمیایی و سختی شیمیایی هستند [۴۶].

شاخص نوکلئوفیلی  $N$  با استفاده از انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال‌شده HOMO نوکلئوفیل،  $E_{\text{HOMO(Nu)}}$  و مطابق رابطه (۵) تعیین شد [۴۷]:

$$N = E_{\text{HOMO(Nu)}} - E_{\text{HOMO(TCE)}}(5)$$

که در آن،  $E_{\text{HOMO(TCE)}}$  انرژی اوربیتال HOMO تتراسیانواتیلن به عنوان مولکول مرجع می‌باشد، زیرا این مولکول کم‌ترین مقدار انرژی HOMO را در بین بسیاری از مولکول‌های با قابلیت انجام واکنش حلقه‌زایی دارد.

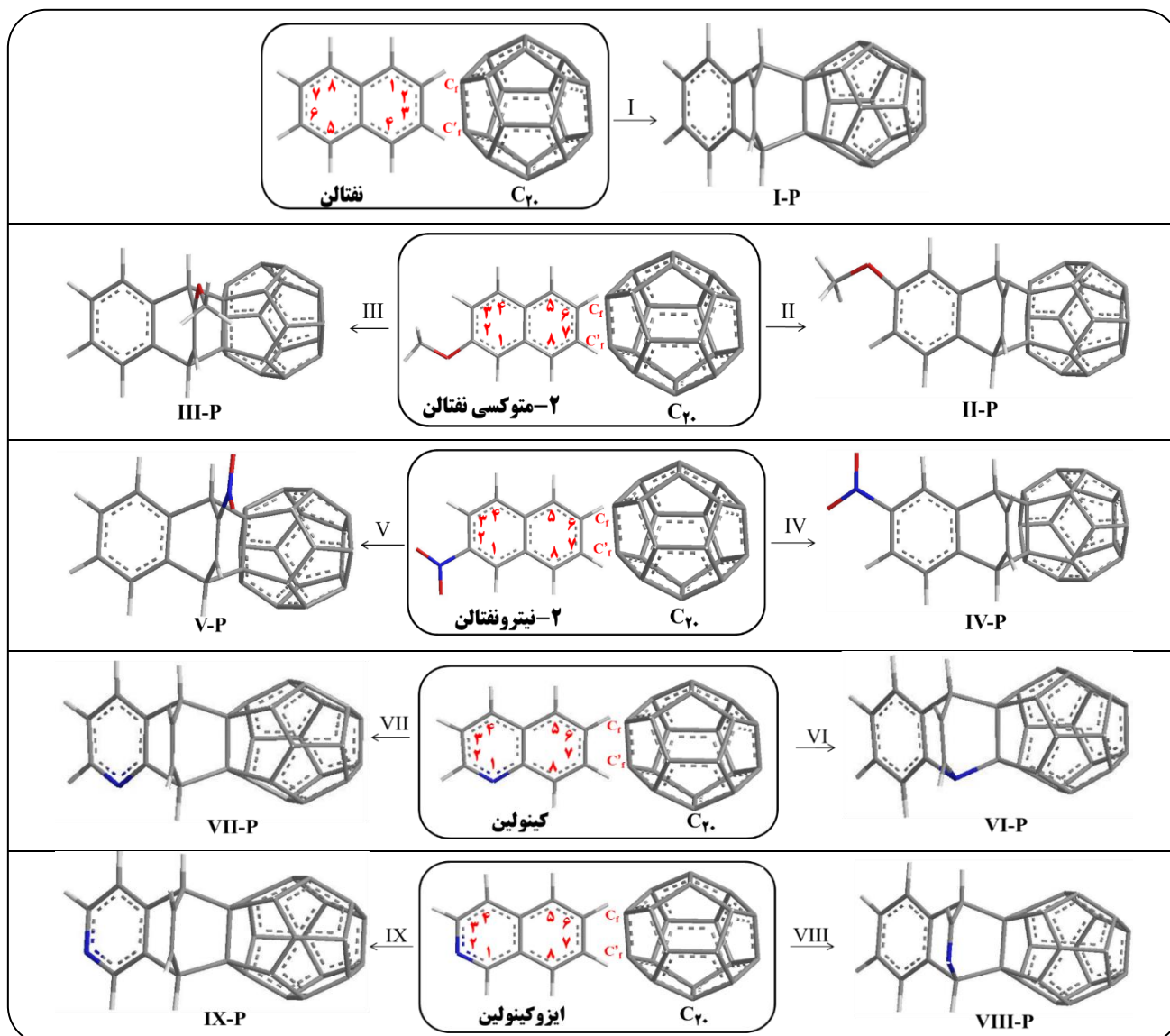
انتقال کلی چگالی الکترون  $GEDT^{(1)}$  برابر میزان جدایی بار بین دو قطعه واکنش‌دهنده در حالت گذار است و نشان می‌دهد الکترون از یک قطعه به قطعه دیگر منتقل شده است [۴۸]. برای این منظور پس از تعیین حالت گذار، با محاسبه NBO بار اتم‌های سازنده تعیین شد. مجموع بار اتم‌های تشکیل‌دهنده هر قطعه در حالت گذار معرف مقدار GEDT است که برای قطعه الکترون‌دهنده مقداری مثبت و برای قطعه الکترون‌گیرنده مقداری به همان اندازه ولی با علامت منفی است.

## نتیجه‌ها و بحث

از آنجایی که در متون گزارش شده، این نکته به اثبات رسیده است که فولرن‌ها تنها می‌توانند به عنوان دی‌ان‌دوست در برابر سامانه‌های پای‌گوناگون عمل کنند و محاسبه‌های نظری و همچنین نتیجه‌های تجربی آن را تأیید کرده است [۲۰ - ۱۳]، به منظور بررسی واکنش فولرن  $C_{60}$  با نفتالن و مشتق‌های آن و ترکیب‌های هتروسیکلی کینولین و ایزوکیولین، دو واکنش دیلز-آلدر ممکن برای هر ترکیب در نظر گرفته شد (به جز نفتالن) که در آن‌ها یک - فولرن به عنوان دی‌ان‌دوست عمل کرده است و دوم - در یکی از واکنش‌ها حلقه بدون استخلاف (برای مشتق‌های نفتالن) و یا نیترژن (برای کینولین و ایزوکیولین) و در دیگری حلقه دارای استخلاف یا نیترژن وارد واکنش شده است. کینولین و ایزوکیولین از لحاظ ساختاری مانند نفتالن هستند و علت انتخاب آن‌ها بررسی تأثیر اتم نیترژن روی واکنش‌پذیری و ناحیه‌گزینی است. شکل ۱ واکنش‌های دیلز - آلدر ممکن بین فولرن  $C_{60}$  با کینولین، ایزوکیولین و نفتالن‌ها را نشان می‌دهد.

در ادامه، هر یک از ساختارهای یاد شده به کمک روش محاسباتی B3LYP/6-311G\*\* بهینه شد. شاخص‌های واکنش‌پذیری کلی DFT،

(۱) Global Electron Density Transfer



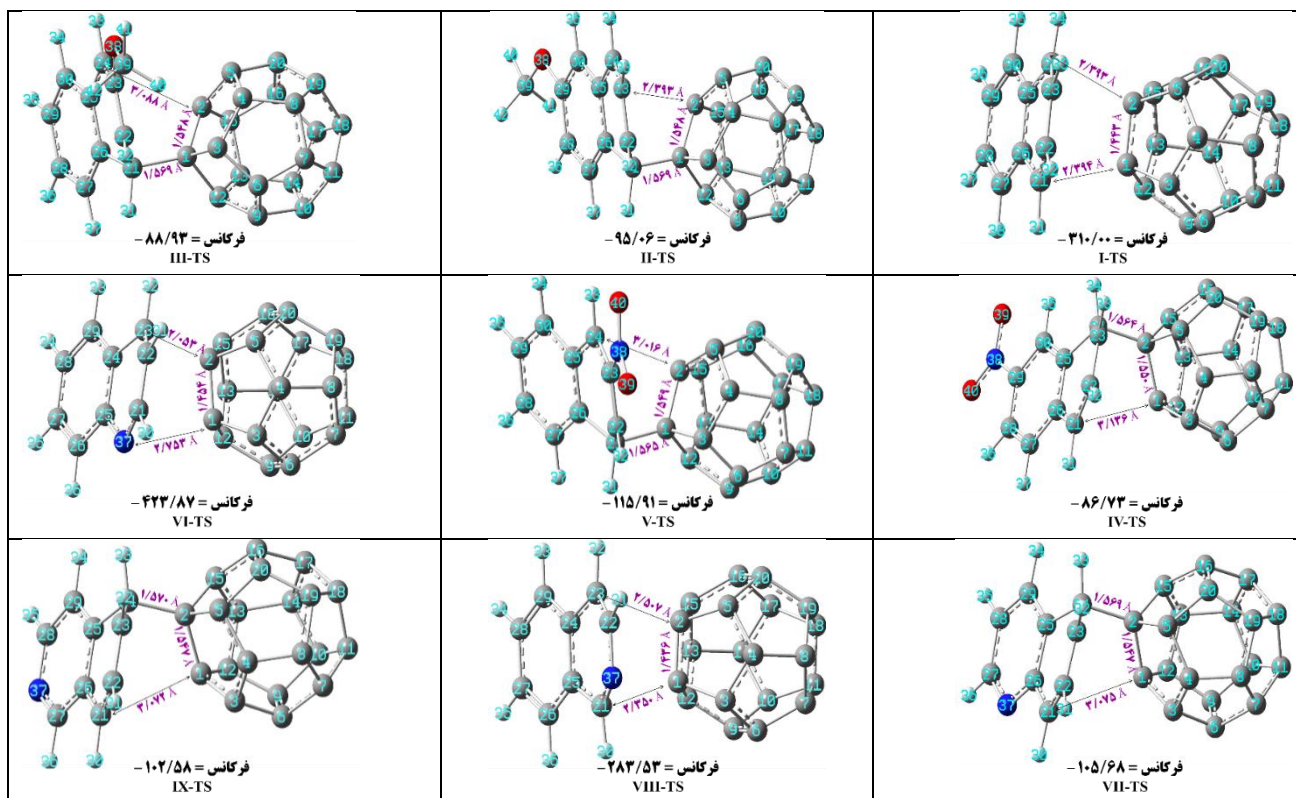
شکل ۱- واکنش‌های حلقه‌زایی ممکن با نفتالن، مشتق‌های نفتالن، کینولین و ایزوکینولین که فولرن در آن‌ها به عنوان دی‌ان‌دوست عمل کرده است.

جدول ۱- شاخص‌های DFT (بر حسب eV) برای کینولین، ایزوکینولین، نفتالن، مشتق‌های ۲-نیترو و ۲-متوکسی نفتالن و فولرن C<sub>20</sub>.

(N)	نوکلئوفیلی کلی (ω)	سختی شیمیایی (η)	پتانسیل شیمیایی الکترونی (μ)	ترکیب
۳/۳۱۴	۲/۷۸۳	۲/۴۰۰	-۳/۶۵۵	نفتالن
۲/۶۲۲	۵/۴۴۱	۲/۰۳۸	-۴/۷۰۹	۲-نیترونفتالن
۳/۷۰۶	۲/۶۲۲	۲/۲۳۷	-۳/۴۲۵	۲-متوکسی نفتالن
۲/۸۲۴	۳/۴۴۶	۲/۴۴۲	-۴/۱۰۲	کینولین
۲/۹۰۷	۳/۴۱۶	۲/۴۰۷	-۴/۰۵۵	ایزوکینولین
۳/۹۱۶	۱۰/۳۳۸	۰/۹۷۳	-۴/۴۸۱	فولرن C <sub>20</sub>

واکنش کم‌تر باشد. همچنین سه واکنش اول (VI و VIII) که هم‌زمانی بیشتری دارند فرکانس موهومی منفی‌تری نسبت به شش واکنش دیگر دارند.

هم‌زمانی بیشتری دارند. از طرف دیگر، در سایر حالت‌های گذار میزان تشکیل یکی از پیوندهای بین فولرن و سامانه آروماتیک نسبت به پیوند دیگر بیشتر است و انتظار می‌رود در این واکنش هم‌زمانی



شکل ۲- حالت‌های گذار بهینه شده به همراه فرکانس‌های موهومی آن‌ها برای واکنش نفتالن‌ها، کینولین و ایزو کینولین با فولرن C<sub>70</sub> به دست آمده از محاسبات B3LYP/6-311G\*\*.

قرار دارد و تأثیر مستقیم روی کاهش سرعت دارد.

۳- سامانه‌های کینولین و ایزو کینولین تا حدودی سریع‌تر از نفتالن وارد واکنش شده‌اند؛ در ایزو کینولین، حلقه دارای نیتروژن در کینولین، واکنشی که حلقه‌زایی روی حلقه بدون نیتروژن انجام شده است، سریع‌تر می‌باشد.

در واکنش‌های قطبی که شامل واکنش‌گرهای نامتقارن باشد، زمانی که الکتروفیل و نوکلئوفیل به هم نزدیک می‌شوند، محتمل‌ترین اتفاق شامل برهمکنش الکتروفیلی‌ترین اتم الکتروفیل و نوکلئوفیلی‌ترین اتم نوکلئوفیل است. به‌تازگی دومینگو<sup>(۱)</sup> و همکاران، تابع‌های پار<sup>(۲)</sup> نوکلئوفیلی و الکتروفیلی  $P_k^+$  را به عنوان ابزاری قدرتمند در مطالعه واکنش‌پذیری موضعی فرآیندهای قطبی پیشنهاد کرده‌اند [۵۰، ۵۱]. تابع‌های پار بر اساس تغییرهای چگالی اسپین الکترون است که در الکتروفیل و نوکلئوفیل رخ می‌دهد. از آنجا که در این واکنش‌ها، نفتالن و مشتق‌های آن به عنوان نوکلئوفیل عمل می‌کنند تابع‌های پار نوکلئوفیلی  $P_k^-$  برای آن‌ها محاسبه شد. شکل ۴ نتیجه‌های مربوط به محاسبه تابع‌های پار برای نفتالن، مشتق‌های نفتالن، کینولین و ایزو کینولین را نشان می‌دهد.

در مرحله بعد با استفاده از نتیجه محاسبه‌های بهینه‌سازی مواد اولیه، حالت‌های گذار و فرآورده‌ها، انتالپی H، انتروپی S و انرژی آزاد گیبس G آن‌ها تعیین شد. همچنین انتالپی‌های نسبی  $\Delta H$ ، انتروپی‌های نسبی  $\Delta S$  و انرژی‌های آزاد گیبس نسبی  $\Delta G$  نسبت به مواد واکنش‌دهنده به عنوان مبنا، تعیین شد. به عبارت دیگر، میزان تغییر نسبی هر پارامتر با کم کردن مقدار مربوط به حالت گذار یا فرآورده از مواد اولیه محاسبه شد. نتیجه‌ها در جدول ۲ آورده شده است.

به منظور بررسی دقیق‌تر نتیجه‌های جدول ۲، مقدارهای ثابت‌های سرعت و ثابت‌های سرعت نسبی (نسبت به نفتالن) با استفاده از انرژی آزاد گیبس فعال‌سازی محاسبه شد. نتیجه‌ها در جدول ۳ آورده شده است. مروری بر نتیجه‌ها در جدول‌های ۱ و ۲ و نیز شکل ۳ نشان می‌دهد که:

- ۱- ورود استخلاف متوکسی در نفتالن باعث افزایش چشمگیری در سرعت واکنش شده است و تأثیر این افزایش سرعت در واکنش III (که گروه متوکسی به‌طور مستقیم به حلقه واکنش کرده متصل است) بیش‌تر از واکنش II است.
- ۲- ورود استخلاف نیترو سرعت را برای واکنش V کاهش داده است. در این واکنش، گروه نیترو روی حلقه واکنش کرده

(۱) Domingo

(۲) Parr functions

جدول ۲- مقدارهای انتالپی ها H (au)، انرژی های آزاد G (au)، انتروپی ها S (cal/mol/k)، انتالپی های نسبی  $\Delta H^1$  (kcal/mol)، انرژی های آزاد نسبی  $\Delta G^1$  (kcal/mol) و انتروپی های نسبی  $\Delta S^1$  (cal/mol/k) به دست آمده از روش B3LYP/6-311G\*\* برای همه گونه های شرکت کننده در واکنش بین فولرن C<sub>۶۰</sub> و نفتالن ها، کینولین و ایزوکینولین.

ساختار	H	$\Delta H$	S	$\Delta S$	G	$\Delta G$
C <sub>۶۰</sub>	-۷۶۱/۴۷۰۶	-	۹۰/۴۳	-	-۷۶۱/۵۱۳۶	-
نفتالن	-۳۸۵/۸۳۰۲	-	۸۲/۰۴	-	-۳۸۵/۸۶۹۲	-
I-TS	-۱۱۴۷/۲۸۴۳	۱۰/۳۵	۱۲۶/۴۸	-۴۵/۹۹	-۱۱۴۷/۳۴۴۴	۲۴/۱۰
I-P	-۱۱۴۷/۳۶۸۶	-۴۲/۵۴	۱۱۵/۹۴	-۵۶/۵۳	-۱۱۴۷/۴۲۳۷	-۲۵/۶۶
۲- متوکسی نفتالن	-۵۰۰/۳۴۷۶	-	۹۵/۳۲	-	-۵۰۰/۳۹۲۹	-
II-TS	-۱۲۶۱/۸۰۶۷	۷/۲۲	۱۳۲/۰۷	-۵۳/۶۸	-۱۲۶۱/۸۶۹۵	۲۳/۲۲
II-P	-۱۲۶۱/۸۸۷۱	-۴۳/۲۳	۱۲۹/۰۰	-۵۶/۷۵	-۱۲۶۱/۹۴۸۴	-۲۶/۲۹
III-TS	-۱۲۶۱/۸۰۸۷	۵/۹۶	۱۳۲/۰۱	-۵۳/۷۴	-۱۲۶۱/۸۷۱۴	۲۲/۰۳
III-P	-۱۲۶۱/۸۹۲۱	-۴۶/۳۷	۱۲۸/۵۳	-۵۷/۲۲	-۱۲۶۱/۹۵۳۱	-۲۹/۲۴
۲- نیترونفتالن	-۵۹۰/۳۸۲۰	-	۹۶/۵۲	-	-۵۹۰/۴۲۷۸	-
IV-TS	-۱۳۵۱/۸۴۱۶	۶/۹۰	۱۳۳/۰۱	-۵۳/۹۴	-۱۳۵۱/۹۰۴۸	۲۲/۹۷
IV-P	-۱۳۵۱/۹۱۹۶	-۴۲/۰۴	۱۳۰/۴۶	-۵۶/۴۹	-۱۳۵۱/۹۸۱۶	-۲۵/۲۳
V-TS	-۱۳۵۱/۸۳۸۷	۸/۷۲	۱۳۳/۵۳	-۵۳/۴۲	-۱۳۵۱/۹۰۲۱	۲۴/۶۶
V-P	-۱۳۵۱/۹۱۸۹	-۴۱/۶۰	۱۳۰/۸۲	-۵۶/۱۳	-۱۳۵۱/۹۸۱۰	-۲۴/۸۵
کینولین	-۴۰۱/۸۸۲۹	-	۸۱/۵۵	-	-۴۰۱/۹۲۱۷	-
VI-TS	-۱۱۶۳/۳۲۶۰	۱۷/۲۶	۱۲۶/۹۶	-۴۵/۰۲	-۱۱۶۳/۳۸۶۳	۳۰/۷۵
VI-P	-۱۱۶۳/۴۰۰۴	-۲۹/۴۳	۱۱۵/۰۰	-۵۶/۹۸	-۱۱۶۳/۴۵۵۰	-۱۲/۳۶
VII-TS	-۱۱۶۳/۳۴۰۸	۷/۹۷	۱۱۸/۷۲	-۵۳/۲۶	-۱۱۶۳/۳۹۷۲	۲۳/۹۱
VII-P	-۱۱۶۳/۴۲۱۰	-۴۲/۳۶	۱۱۵/۵۳	-۵۶/۴۵	-۱۱۶۳/۴۷۵۹	-۲۵/۴۸
ایزوکینولین	-۴۰۱/۸۸۰۷	-	۸۱/۷۰	-	-۴۰۱/۹۱۹۵	-
VIII-TS	-۱۱۶۳/۳۳۷۵	۸/۶۶	۱۲۵/۶۵	-۴۶/۴۸	-۱۱۶۳/۳۹۷۲	۲۲/۵۳
VIII-P	-۱۱۶۳/۴۲۶۲	-۴۷/۰۰	۱۱۵/۵۳	-۵۶/۶۰	-۱۱۶۳/۴۸۱۱	-۳۰/۱۲
IX-TS	-۱۱۶۳/۳۳۸۹	۷/۷۸	۱۱۸/۹۳	-۵۳/۲۰	-۱۱۶۳/۳۹۵۴	۲۳/۶۶
IX-P	-۱۱۶۳/۴۱۸۶	-۴۲/۲۳	۱۱۵/۵۶	-۵۶/۵۷	-۱۱۶۳/۴۷۳۵	-۲۵/۳۵

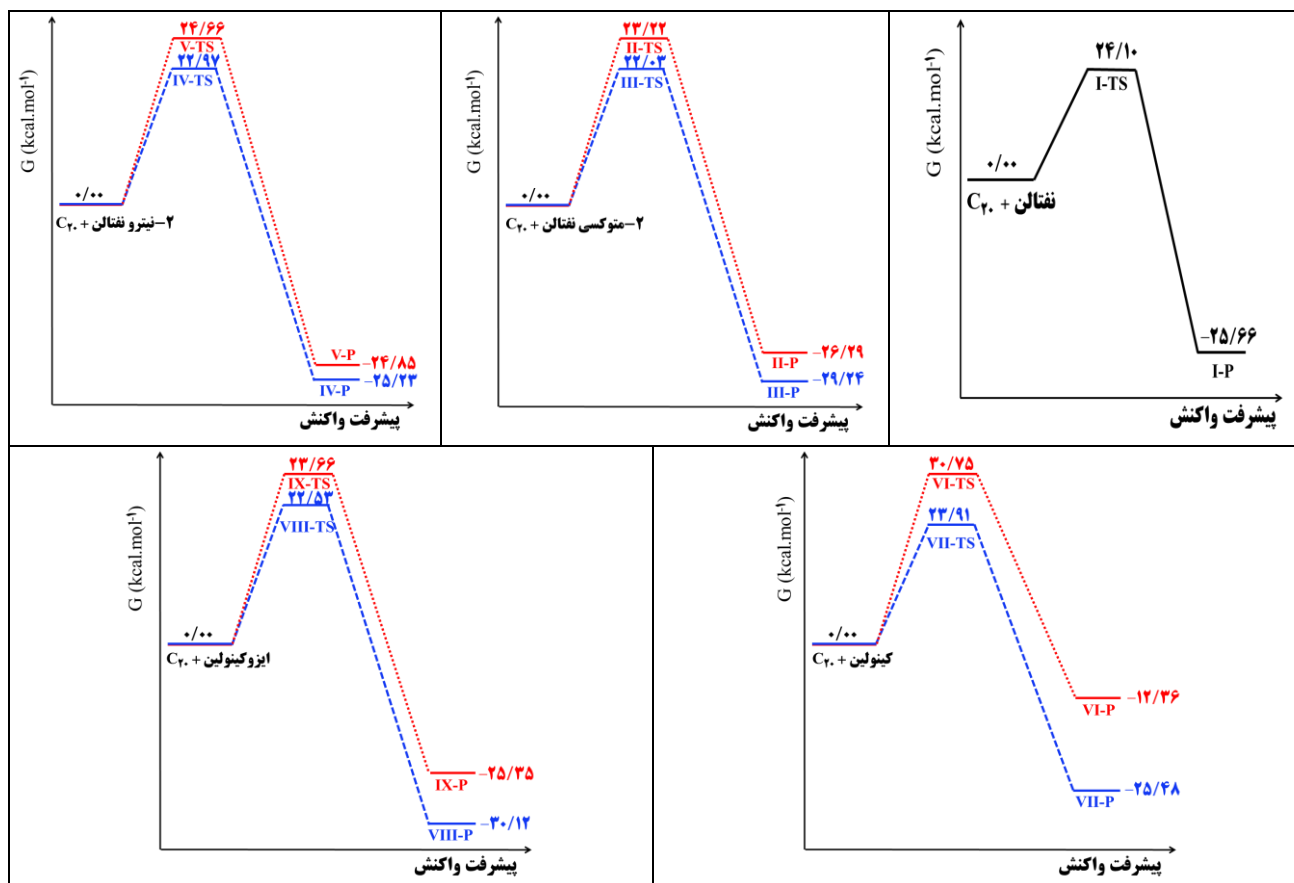
<sup>۱</sup>نسبت به مواد اولیه هر واکنش.

جدول ۳- مقدار ثابت های سرعت و ثابت های سرعت نسبی (نسبت به نفتالن) برای واکنش فولرن و نفتالن، ۲ - متوکسی نفتالن، ۲ - نیترونفتالن، کینولین و ایزوکینولین به دست آمده از محاسبه های حالت گذار به روش B3LYP/6-311G\*\*.

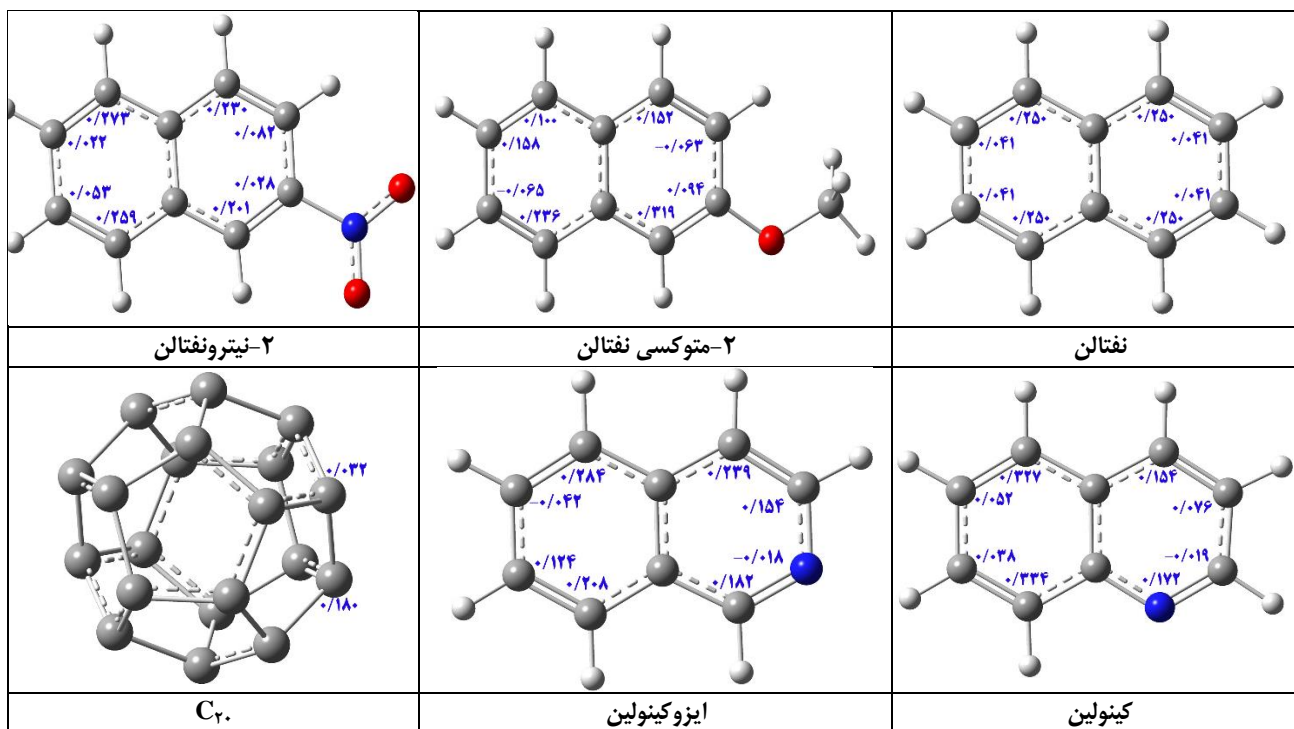
واکنش	ثابت سرعت (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	ثابت سرعت نسبی <sup>۱</sup>
I	$1/34 \times 10^{-5}$	۱
II	$5/91 \times 10^{-5}$	۴/۴۱
III	$4/41 \times 10^{-4}$	۳۲/۸۸
IV	$9/01 \times 10^{-5}$	۶/۷۳
V	$5/20 \times 10^{-6}$	۰/۳۹
VI	$1/79 \times 10^{-10}$	$1/33 \times 10^{-5}$
VII	$1/84 \times 10^{-5}$	۱/۳۸
VIII	$1/89 \times 10^{-4}$	۱۴/۱۴
IX	$2/81 \times 10^{-5}$	۲/۱۰

<sup>۱</sup>نسبت به ثابت سرعت واکنش نفتالن و فولرن

همچنین نمودارهای انرژی آزاد گیبس نسبی مربوط به هر یک از واکنش ها ترسیم شد که در شکل ۳ آورده شده است.



شکل ۳- انرژی آزاد گیبس نسبی مربوط به واکنش‌های حلقه‌افزایی فولرن  $C_{7H_8}$  با نفتالن و مشتقات آن، کینولین و ایزوکینولین.



شکل ۴- نتیجه‌ها مربوط به محاسبه تابع‌های پار برای واکنش‌پذیر نفتالن، مشتق‌های نفتالن، کینولین، ایزوکینولین و فولرن.



از آنجا که مطابق جدول ۱ در واکنش بین فولرن و سامانه‌های آروماتیک (نفتالن، مشتقات نفتالن، کینولین و ایزو کینولین)، فولرن به عنوان پذیرنده الکترون (الکتروفیل) و سامانه‌های فوق به عنوان دهنده الکترون عمل می‌کنند، به کمک تابع‌های پار می‌توان نوکلئوفیلی‌ترین مراکز نوکلئوفیلی را به دست آورد. شکل ۴ نشان می‌دهد که در درجه اول موقعیت‌های  $\alpha$  در نفتالن، مشتق‌های نفتالن، کینولین و ایزو کینولین دارای ویژگی نوکلئوفیلی بیش‌تری نسبت به موقعیت‌های  $\beta$  هستند زیرا دارای تابع‌های پار بزرگ‌تری هستند. به‌عنوان نمونه مقدار تابع‌های پار نفتالن برای کربن  $\alpha$  برابر  $0.250$  و برای کربن  $\beta$  برابر  $0.041$  است که نشان می‌دهد نفتالن تمایل دارد در واکنش حلقه‌افزایی با یک الکتروفیل مانند فولرن، از موقعیت  $\alpha$  واکنش دهد. نکته دوم این است که وارد کردن استخلاف یا هترواتم در نفتالن می‌تواند تابع‌های پار را تحت تاثیر قرار دهد و حلقه واکنش پذیرتر را تعیین کند. در ۲- نیتروفتالن موقعیت‌های  $\alpha$  در حلقه بدون استخلاف نیترو، دارای تابع‌های پار بزرگ‌تری نسبت به حلقه دارای استخلاف است. بنابراین حلقه بدون استخلاف، نوکلئوفیلی‌تر بوده و شاید واکنش سریع‌تری با الکتروفیل بدهند. در ۲- متوکسی نفتالن حلقه دارای استخلاف متوکسی، تابع‌های پار بزرگ‌تری داشته و در نتیجه نوکلئوفیلی‌تر است و می‌توان انتظار داشت که واکنش سریع‌تری با فولرن انجام دهد. در کینولین و ایزو کینولین نیز حلقه بدون هترواتم نیتروژن، تابع‌های پار بزرگ‌تری داشته و در نتیجه انتظار می‌رود کربن‌های این حلقه متحمل حلقه‌زایی سریع‌تری با الکتروفیل می‌شوند. با مقایسه داده‌های مربوط به تابع‌های پار در شکل ۴ با نتیجه‌های مربوط به ثابت سرعت واکنش‌ها در جدول ۳ می‌توان به این نتیجه رسید که تابع‌های پار تا حدود زیادی توانسته است ناحیه‌گزینی واکنش را پیش‌بینی کنند، زیرا در مورد ۲- متوکسی نفتالن، ۲- نیتروفتالن و کینولین به ترتیب حلقه دارای استخلاف متوکسی، حلقه بدون استخلاف نیترو و حلقه بدون هترواتم نیتروژن سریع‌تر از حلقه دیگر وارد واکنش شده است. البته این تابع‌ها در توجیه ناحیه‌گزینی برای ایزو کینولین ناموفق عمل کرده‌اند زیرا بر خلاف نتیجه‌های آنالیز تابع‌های پار، حلقه دارای هترواتم نیتروژن تمایل بیش‌تری برای واکنش با فولرن نشان داده است و ثابت سرعت بالاتری دارد.

پارامتر دیگری که می‌توان از آن برای بررسی واکنش‌پذیری استفاده کرد تابع‌های فوکوئی هستند [۵۲]. این تابع‌ها بر اساس بارهای

مولیکن در یک مولکول پیشنهاد می‌شوند:

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N-1) \quad \text{برای حمله الکتروفیلی}$$

$$f_k^+ = q_k(N+1) - q_k(N) \quad \text{برای حمله نوکلئوفیلی}$$

تابع‌های فوکوئی می‌توانند برخی شاخص‌های واکنش‌پذیری از قبیل الکتروفیلیسیته و نوکلئوفیلیسیته مربوط به یک اتم در یک مولکول و در نتیجه الکتروفیلی‌ترین و نوکلئوفیلی‌ترین مرکز یک واکنش‌گر را تعیین کند [۵۳، ۵۴].

$$\omega_k = \omega f_k^+ \quad \text{الکتروفیلیسیته موضعی}$$

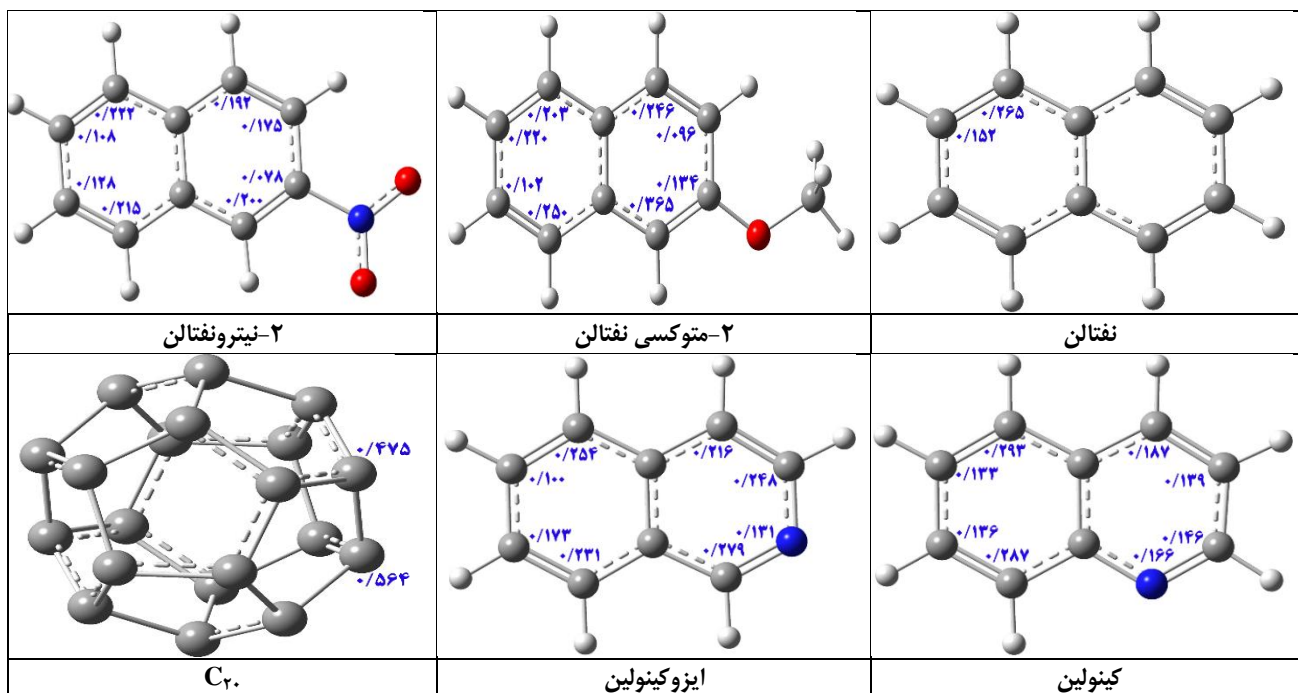
$$N_k = N f_k^- \quad \text{نوکلئوفیلیسیته موضعی}$$

این تابع‌ها برای بررسی ناحیه‌گزینی مناسب هستند.

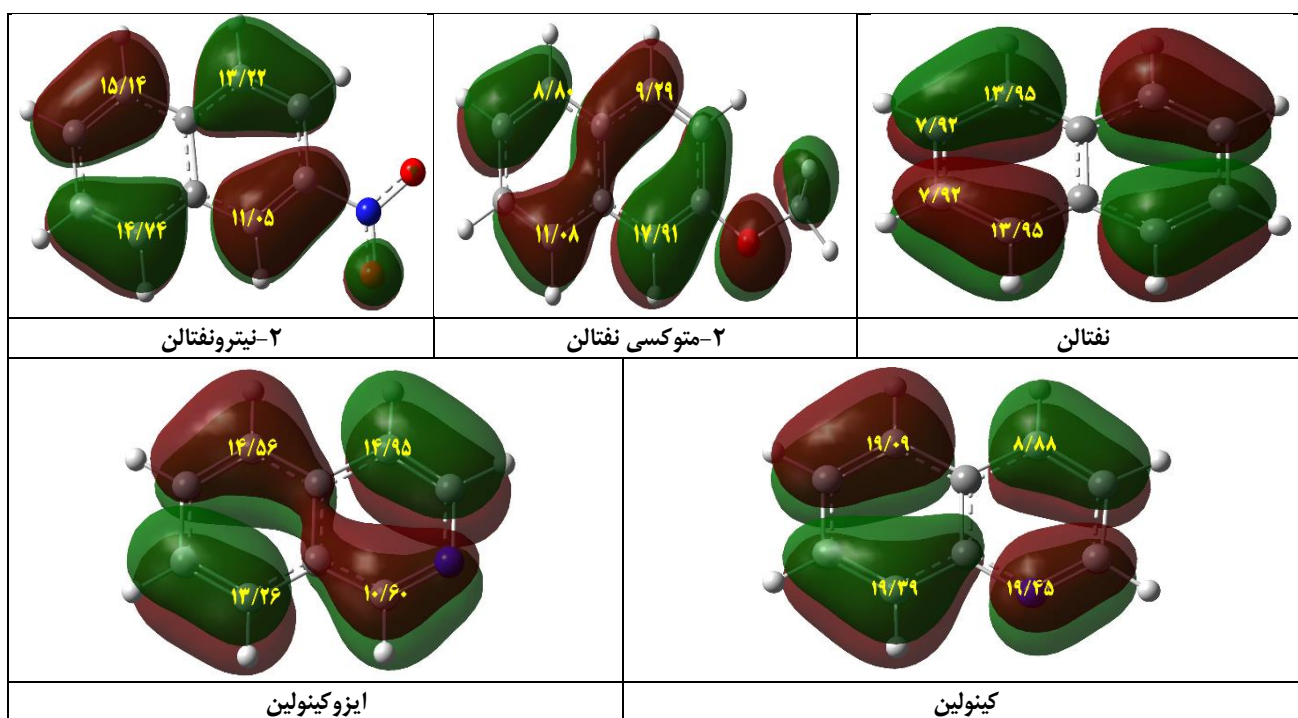
در واکنش‌های حلقه‌زایی، مساعدترین واکنش، شامل قوی‌ترین برهمکنش الکتروفیلیسیته و نوکلئوفیلیسیته موضعی است. بنابراین به منظور بررسی واکنش‌ها از دیدگاهی دیگر، تابع‌های فوکوئی محاسبه شد. از آنجایی که در واکنش موردنظر، سامانه‌های آروماتیک به عنوان الکترون‌دهنده عمل می‌کنند، برای آن‌ها و  $f_k^+$  برای فولرن محاسبه شد. در شکل ۵ تابع‌های فوکوئی محاسبه‌شده برای نفتالن‌ها، کینولین و ایزو کینولین آورده شده است.

تجزیه تحلیل نتیجه‌های ارایه شده در شکل ۵ نشان می‌دهد که تابع‌های فوکوئی می‌توانند ناحیه‌گزینی همه ترکیب‌ها را به طور موفقیت‌آمیزی توجیه کنند. این نتیجه‌ها نشان می‌دهد که در ۲- متوکسی نفتالن حلقه دارای گروه متوکسی در کربن‌های  $\alpha$  دارای تابع‌های فوکوئی بزرگ‌تر است و در نتیجه این حلقه واکنش‌پذیرتر است. در ۲- نیتروفتالن کربن‌های  $\alpha$  حلقه بدون گروه نیترو، در کینولین حلقه‌ی فاقد هترواتم و در ایزو کینولین نیز تا حدودی حلقه دارای هترواتم فعال‌تر است. این نتیجه‌ها با نتیجه‌های ارایه شده در جدول ۳ هم‌خوانی دارد.

از آنجا که در واکنش‌های حلقه‌افزایی، اوربیتال‌های HOMO سامانه‌های الکترون‌دهنده به عنوان یک اوربیتال موثر در واکنش شرکت می‌کنند، تجزیه تحلیل این اوربیتال‌ها نیز می‌تواند جالب توجه باشد. به عنوان آخرین روش برای توجیه ناحیه‌گزینی، میزان مشارکت هر اتم در اوربیتال HOMO هر یک از ترکیب‌های نفتالن، ۲- متوکسی نفتالن، ۲- نیتروفتالن، کینولین و ایزو کینولین تعیین شد. شکل ۶ نتیجه‌های مربوطه را نشان می‌دهد.



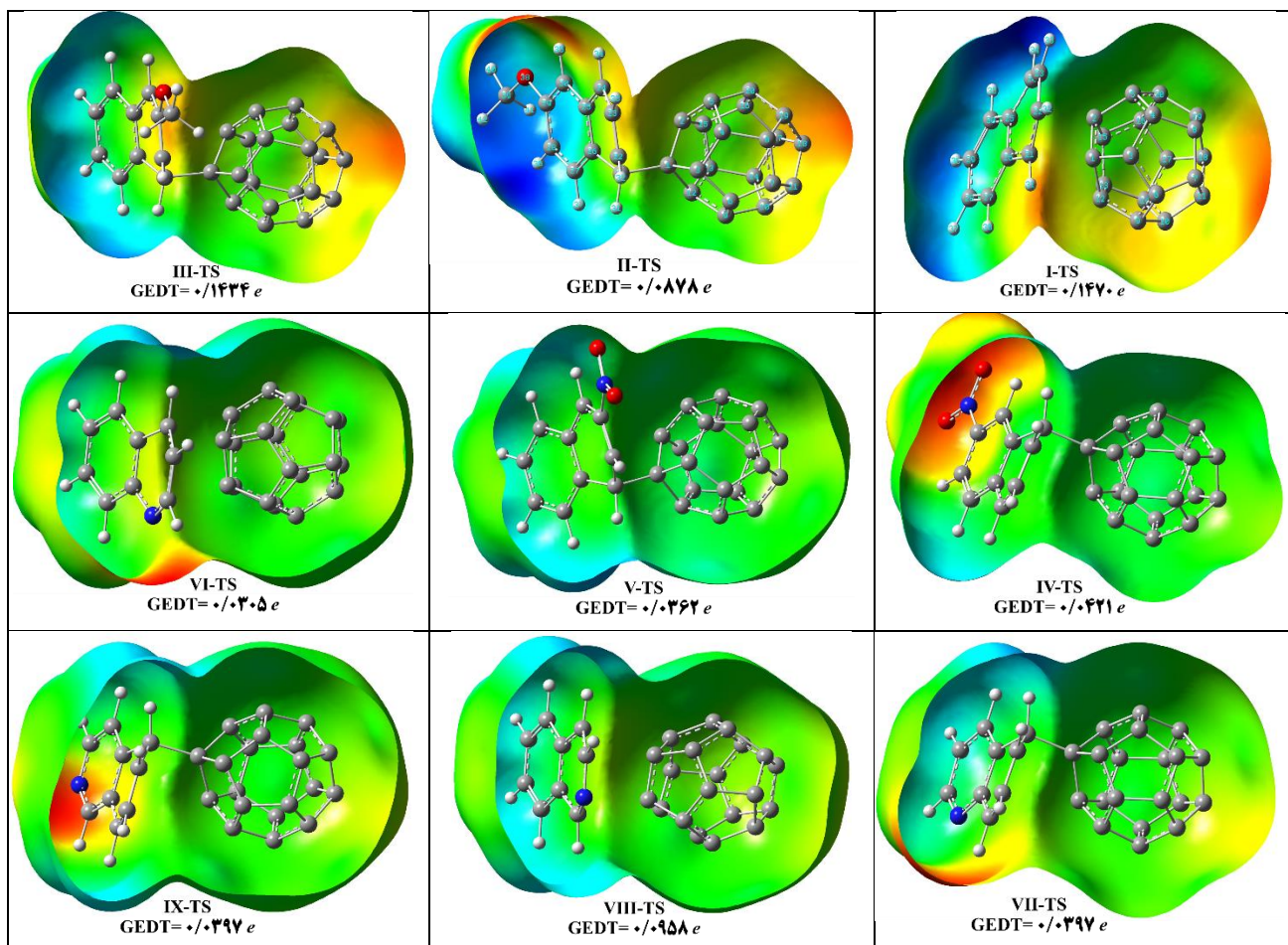
شکل ۵- تابع‌های فوکویی محاسبه شده برای نفتالن‌ها، کینولین، ایزوکینولین و فولرن.



شکل ۶- میزان درصد مشارکت هر یک اتم‌های واکنش‌دهنده نفتالن، مشتق‌های نفتالن، کینولین و ایزوکینولین در اوربیتال HOMO.

واکنش می‌شوند. برای ۲- متوکسی نفتالن و ۲- نیتروفتالن کربن‌های  $\alpha$  به ترتیب در حلقه دارای متوکسی و حلقه بدون گروه نیترو مشارکت بیشتری در اوربیتال HOMO دارند.

نتیجه‌های ارایه شده در شکل ۶ نشان می‌دهد که میزان مشارکت اتم‌های کربن  $\alpha$  در اوربیتال HOMO نفتالن بیش‌تر از کربن‌های  $\beta$  است، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که این اتم‌ها بیش‌تر درگیر



شکل ۷- نقشه پتانسیل الکتروستاتیکی مولکولی برای حالت‌های گذار به همراه مقادیرهای انتقال کلی چگالی الکترون GEDT.

در نقشه پتانسیل الکتروستاتیکی نواحی قرمز رنگ چگالی الکترونی بیشتر و نواحی آبی رنگ چگالی الکترونی کم‌تری دارند). لازم به ذکر است که در همه موارد مقدار GEDT برای فولرن C<sub>۶۰</sub> منفی و برای نفتالن‌ها، کینولین و ایزو کینولین مقدار آن مثبت به دست آمد. به عنوان مثال در واکنش I مقدار GEDT برای نفتالن  $+0.1470 e$  و برای فولرن  $-0.1470 e$  به دست آمد. این عددها نشان می‌دهد که در همه این واکنش‌ها، الکترون در حالت گذار از ترکیب آروماتیک به فولرن منتقل می‌شود. به عبارت دیگر فولرن به عنوان پذیرنده الکترونی و ترکیب آروماتیک به عنوان الکترون‌دهنده عمل می‌کند. تجزیه تحلیل نتیجه‌های شکل ۷ نشان می‌دهد که ارتباط خوبی بین سرعت واکنش و مقدار GEDT مربوطه وجود دارد. مقایسه مقدار GEDT برای واکنش‌های II و III که در آن ۲- متوکسی نفتالن با فولرن واکنش داده است نشان می‌دهد که در واکنش III که طبق جدول ۳ ثابت سرعت بزرگ‌تری دارد (و در آن حلقه دارای گروه متوکسی واکنش می‌دهد) انتقال الکترون بزرگ‌تری اتفاق می‌افتد.

بنابراین این کربن‌ها باعث واکنش‌پذیری بیش‌تر حلقه مربوطه می‌شوند. در کینولین نیز حلقه بدون هترواتم دارای کربن‌های فعال‌تری است. در مورد ایزو کینولین، یکی از کربن‌های حلقه دارای هترواتم دارای مشارکت زیادی در اوربیتال HOMO است (۱۴/۹۵ درصد) ولی کربن  $\alpha$  مجاور نیتروژن مشارکت کم‌تری دارد (۱۰/۶۰ درصد). از سوی دیگر حلقه بدون هترواتم دارای کربن‌های اندکی فعال‌تر است. بنابراین مانند تابع‌های پار، اوربیتال‌های HOMO نیز تا حدودی در توجیه ناحیه‌گزینی ایزو کینولین ناموفق عمل کرده است ولی برای سایر سامانه‌ها ناحیه‌گزینی را با موفقیت توجیه کرده است.

انتقال چگالی الکترون کلی GEDT یکی از پارامترهای مهم در واکنش‌های آلی است. این کمیت در واکنش‌های حلقه‌افزایی، یکی از ویژگی‌های مهم حالت‌های گذار می‌باشد و در بسیاری از موردها، تعیین‌کننده سد انرژی می‌باشد [۴۸]. به همین دلیل، این پارامتر برای حالت‌های گذار واکنش‌های مورد بررسی محاسبه شد که نتیجه‌های آن به همراه نقشه پتانسیل الکتروستاتیکی مولکول در شکل ۷ آورده شده است

جدول ۴- میزان هم‌زمانی  $S_y$  محاسبه شده برای هر یک از واکنش‌های حلقه‌زایی بین فولرن و سامانه‌های آروماتیک.

واکنش	$\delta_{C_1-C_2}$	$\delta_{C_2-C_3}$	$\delta_{C_3-C_4}$	$\delta_{C_4-C_5}$	$\delta_{C_5-C_6}$	$\delta_{C_6-C_7}$	$\delta_{C_7-C_8}$	$S_y$
I واکنش	۰/۳۵۴	-۰/۲۷۸۵	-۰/۳۵۴۴	۰/۲۷۱۸	-۰/۲۵۷۴	۰/۲۷۱۵	-۰/۲۹۷۹	-۰/۹۲۴۵
II واکنش	۰/۹۵۶۰	-۰/۳۲۲۷	-۰/۲۶۶۰	۰/۰۷۰۳	-۰/۸۸۶۸	۰/۹۶۴۳	-۰/۵۷۷۷	-۰/۶۲۸۲
III واکنش	-۰/۲۴۱۰	-۰/۳۱۴۴	-۰/۹۴۹۷	۰/۹۶۳۱	-۰/۸۸۷۵	۰/۰۶۴۲	-۰/۵۷۰۰	-۰/۶۱۷۴
IV واکنش	-۰/۲۵۶۶	-۰/۳۱۵۹	-۰/۹۶۲۵	۰/۹۷۲۰	-۰/۸۹۱۶	۰/۰۵۵۱	-۰/۵۷۵۶	-۰/۶۱۸۱
V واکنش	-۰/۲۴۹۲	-۰/۳۱۳۵	-۰/۹۷۹۱	۰/۹۷۴۰	-۰/۸۸۹۲	۰/۰۷۴۴	-۰/۵۷۹۹	-۰/۶۱۹۷
VI واکنش	-۰/۲۴۵۳	-۰/۲۶۴۵	-۰/۵۱۴۱	۰/۴۶۳۶	-۰/۳۵۶۰	۰/۱۴۵۱	-۰/۳۳۱۵	-۰/۷۹۵۲
VII واکنش	-۰/۹۵۴۳	-۰/۳۰۴۸	-۰/۲۴۴۳	۰/۰۷۱۲	-۰/۸۸۴۸	۰/۹۶۵۲	-۰/۵۷۰۸	-۰/۶۱۷۳
VIII واکنش	-۰/۳۳۸۴	-۰/۲۶۲۶	-۰/۳۳۰۴	۰/۲۲۰۷	-۰/۲۲۶۱	۰/۲۶۸۶	-۰/۲۷۴۵	-۰/۹۱۲۷
IX واکنش	-۰/۹۵۶۰	-۰/۳۱۷۳	-۰/۲۵۷۱	۰/۰۷۰۰	-۰/۸۸۳۶	۰/۹۶۴۷	-۰/۵۷۴۸	-۰/۶۲۴۲

<sup>۱</sup> شماره اتم‌ها مطابق شکل ۱ می‌باشد و  $C_1$  و  $C_7$  مربوط به اتم‌های فولرن است که درگیر تشکیل پیوند می‌شود.

در مورد سایر واکنش‌ها میزان هم‌زمانی واکنش کاهش یافته است که نشان می‌دهد تشکیل یکی از پیوندهای بین فولرن و سامانه آروماتیک در حالت گذار بر تشکیل پیوند دوم پیشی گرفته است. مقایسه نتیجه‌های جدول ۲ با نتیجه‌های جدول ۴ نشان می‌دهد واکنش‌های I، VI و VIII که انتروپی فعال‌سازی بیش‌تری دارند هم‌زمانی بیش‌تری نیز دارند. از سوی دیگر هر چه انتروپی فعال‌سازی منفی‌تر باشد میزان هم‌زمانی واکنش کم‌تر است.

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش، به کمک سه روش متفاوت، مواضع فعال ترکیب‌های نفتالن، ۲- متوکسی نفتالن، ۲- نیترونتالن، کینولین و ایزوکینولین تعیین شد و با محاسبه حالت‌های گذار واکنش فولرن  $C_7$  با این ترکیب‌ها، ناحیه‌گزینی این واکنش‌ها مورد بررسی قرار گرفت. این سه روش گوناگون شامل محاسبه تابع‌های پار، تابع‌های فوکویی و محاسبه میزان مشارکت اتم‌های گوناگون در بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال‌شده HOMO می‌باشد. برای این منظور، واکنش حلقه‌زایی [۴+۲] بین سامانه‌های آروماتیک بالا و فولرن بررسی شد که در آن‌ها فولرن به عنوان دی‌ان‌دوست و سامانه آروماتیک

همچنین برای واکنش‌های IV و V (مربوط به واکنش فولرن و ۲- نیترونتالن)، واکنش IV هم سرعت بیش‌تر (جدول ۳) و هم GEDT بزرگ‌تری دارد. روند مشابهی نیز برای کینولین و ایزوکینولین دیده می‌شود و در هر دو مورد، واکنش سریع‌تر طبق جدول ۳ (VII برای کینولین و VIII برای ایزوکینولین) مقدار GEDT بزرگ‌تری دارد.

واکنش‌های حلقه‌زایی در بسیاری از زمان‌ها به صورت هم‌زمان روی می‌دهند. در این واکنش‌ها همه تغییرهای پیوندی در یک مرحله اتفاق می‌افتد. پارامتر هم‌زمانی  $S_y$  می‌تواند برای بررسی این تغییرها مناسب باشد، به همین دلیل در مرحله بعد میزان هم‌زمانی  $S_y$  واکنش‌های حلقه‌زایی مورد بررسی تعیین شد. مقدار این پارامتر برای واکنش‌های هم‌زمان حدی برابر ۱ است و هر چه مقدار آن از ۱ کوچک‌تر باشد از میزان هم‌زمانی واکنش کاسته می‌شود. جدول ۴ مقادیر مربوط به این پارامتر را برای واکنش نفتالن و مشتق‌های آن، کینولین و ایزوکینولین نشان می‌دهد. همان‌گونه که پیش از این اشاره شد واکنش‌های I، VI و VIII باید هم‌زمانی بیش‌تری داشته باشند. نتیجه‌ها جدول ۴ این پیش‌بینی را ثابت می‌کند و این واکنش‌ها مقدار هم‌زمانی به ترتیب ۰/۹۲۴۵، ۰/۷۹۵۲ و ۰/۹۱۲۷ دارند. همچنین

آروماتیک به فولرن که کمبود الکترونی دارد منتقل می‌شود. محاسبه میزان همزمانی واکنش‌ها نشان داد که واکنش نفتالن و همچنین واکنش حلقه دارای هترواتم در کینولین و ایزوکینولین دارای همزمانی بیش‌تری نسبت به سایر واکنش‌ها می‌باشد.

### قدردانی

از معاونت پژوهش دانشگاه آیت‌الله العظمی بروجردی (ره) به علت حمایت‌های مالی تشکر می‌شود.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۲/۲۷ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۴/۲۵

به عنوان دی‌ان در نظر گرفته شد. به جز نفتالن، برای سایر سامانه‌های آروماتیک دو واکنش در نظر گرفته شد که در یکی حلقه دارای استخلاف (نیتر و یا متوکسی) یا هترواتم (کینولین و ایزوکینولین) و در دیگری حلقه بدون استخلاف یا هترواتم وارد واکنش شد. نتیجه‌ها نشان داد که تابع‌های فوکویی به طور کامل و تابع‌های پار و میزان مشارکت اتم‌های گوناگون در HOMO تا حدود زیادی می‌توانند واکنش‌پذیری موقعیت‌های گوناگون این سامانه‌های آروماتیک را توجیه کند. همچنین میزان انتقال کلی چگالی الکترون GEDT در این واکنش‌ها مورد محاسبه قرار گرفت و نتیجه‌ها نشان داد که همه واکنش‌ها ماهیت قطبی دارند و الکترون از ماده

### مراجع

- [1] Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E., **C<sub>60</sub>: Uckminsterfullerene**, *Nature*, **318**: 162–163 (1985).
- [2] Prinzbach H., Weiler A., Landenberger P., Wahl F., Wörth J., Scott L.T., Gelmont M., Olevano D., Issendorff B.V., **Gas-phase Production and Photoelectron Spectroscopy of the Smallest Fullerene**, *Nature*, **407**: 60-63 (2000).
- [3] Prinzbach H., Wahl F., Weiler A., Landenberger P., Worth J., Scott L.T., Gelmont M., Olevano D., Sommer F., Issendorff B. von, **C<sub>20</sub> Carbon Clusters: Fullerene-Boat-Sheet Generation, Mass Selection, Photoelectron Characterization**, *Chem. Eur. J.*, **12**: 6268-6280 (2006).
- [4] Jin Z., Gehrig D., Dyer-Smith C., Heilweil E.J., Laquai F., Bonn M., Turchinovich D., **Ultrafast Terahertz Photoconductivity of Photovoltaic Polymer–Fullerene Blends: A Comparative Study Correlated with Photovoltaic Device Performance**, *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**: 3662–3668 (2014).
- [5] Oosterhout S.D., Savikhin V., Zhang J., Zhang Y., Burgers M.A., Marder S.R., Bazan G.C., Toney M.F., **Mixing Behavior in Small Molecule:Fullerene Organic Photovoltaics**, *Chem. Mater.*, **29**: 3062-3069 (2017).
- [6] Lin Zh., Hongyu Li, Lihe T., **A Novel Fullerene-Based Drug Delivery System Delivering Doxorubicin for Potential Lung Cancer Therapy**, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **17**: 5147-5154 (2017).
- [7] Keypour H., Noroozi M., Rashidi A., Shariati Rad M., **Application of Response Surface Methodology for Catalytic Hydrogenation of Nitrobenzene to Aniline Using Ruthenium Supported Fullerene Nanocatalyst**, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **34**: 21-32 (2015).
- [8] Schneider N.S., Darwish A.D., Kroto H.W., Taylor R., Walton D.R.M., **Formation of Fulleroles Via Hydroboration of Fullerene-C<sub>60</sub>**, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 463–464 (1994).
- [9] Nie, B., Hasan K., Greaves M.D., Rotello V.M., **Reversible Covalent Attachment of C<sub>60</sub> to a Furan-Functionalized Resin**, *Tetrahedron Lett.*, **36**: 3617-3618 (1995).

- [10] Zhang Y., Dai T., Wang M., Vecchio D., Chiang L.Y., Hamblin M.R., **Potential of Antimicrobial Photodynamic Inactivation Mediated by a Cationic Fullerene by Added Iodide : *in Vitro* and *in Vivo* Studies**, *Nanomedicine (Lond.)*, **10**: 603–614 (2015).
- [11] Nakamura S., Mashino T., **Biological Activities of Water-soluble Fullerene Derivatives**, *J. Phys. Conf. Ser.*, **159**: 012003 (2009).
- [12] Hsieh F.-Y., Zhilenkov A.V., Voronov I.I., Khakina E.A., Mischenko D.V., Troshin P.A., Hsu S.-H., **Water-Soluble Fullerene Derivatives as Brain Medicine: Surface Chemistry Determines If They Are Neuroprotective and Antitumor**, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**: 11482-11492 (2017).
- [13] Hirsch A., "Fullerenes and Related Structures", Springer, Berlin, (1999).
- [14] Taylor R., **Lecture Notes on Fullerene Chemistry: A Handbook for Chemists By Roger Taylor (University of Sussex)**. Imperial College Press: London. 1999. xiv + 268 pp. \$48.00. ISBN 1-86094-104-4, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**: 4846–4846 (2000).
- [15] Sarova G.H., Berberan-Santos M.N., **Kinetics of the Diels–Alder Reaction Between C<sub>60</sub> and Acenes**, *Chem. Phys. Lett.*, **397**: 402–407 (2004).
- [16] Wang G.-W., Chen Z.-X., Muratac Y., Komatsu K., **[60] Fullerene Adducts with 9-Substituted Anthracenes: Mechanochemical Preparation and Retro Diels–Alder Reaction**, *Tetrahedron*, **61**: 4851–4856 (2005).
- [17] Anafcheh M., Ghafouri R., **Mono- and Multiply-Functionalized Fullerene Derivatives Through 1,3-Dipolar Cycloadditions: A DFT Study**, *Physica E*, **56**: 351-356 (2014).
- [18] Siadati S.A., Nami N., **Investigation of the Possibility of Functionalization of C<sub>20</sub> Fullerene by benzene via Diels–Alder Reaction**, *Physica E*, **84**: 55–59 (2016).
- [19] Soleymani, M. **Theoretical Study of the Possibility of Functionalization of C<sub>20</sub> Fullerene with Simplest Ketene CH<sub>2</sub>CO**, *J. Struct. Chem.*, **60**: 524-535 (2019).
- [20] Soleymani M., Dashti Khavidaki H., **Inactivation Possibility of Pyrene by C<sub>20</sub> Fullerene Via Cycloaddition Reactions: A Theoretical Study**, *Comp. Theor. Chem.*, **1112**: 37–45 (2017).
- [21] Alvarez M., Salas M., Joule J.A. **Marine, Nitrogen-Containing Heterocyclic Natural Products. Structures and Syntheses of Compounds Containing Quinoline and/or Isoquinoline Units**, *Heterocycles*, **32**: 759-794 (1991).
- [22] Böhlendorf B., Bedorf N., Jansen R., Trowitzsch-Kienast W., Höfle G., Forche E., Gerth K., Irschik H., Kunze B., Reichenbach H., **Antibiotics from Gliding Bacteria. LXXIII. Indole and Quinoline Derivatives as Metabolites of Tryptophan in Myxobacteria**, *Eur. J. Org. Chem.*, **1996**: 49-53 (1996).
- [23] Orjala J., Gerwick W.H., **Two Quinoline Alkaloids from the Caribbean Cyanobacterium *Lyngbya Majuscula***, *Phytochem.*, **45**: 1087-1090 (1997).
- [24] Padoley K.V., Mudliar S.N., Pandey R.A., **Heterocyclic Nitrogenous Pollutants in the Environment and their Treatment Options-An Overview**, *Bioresour. Technol.*, **99**: 4029–4043 (2008).

- [25] Mundt M., Hollender J., [Simultaneous Determination of NSO-Heterocycles, Homocycles and Their Metabolites in Groundwater of tar oil Contaminated Sites using LC with Diode Array UV and fluorescence Detection](#), *J. Chromatogr. A*, **1065**: 211–218 (2005).
- [26] Neuwoehner J., Reineke A.-K., Hollender J., Eisentraeger A., [Ecotoxicity of Quinoline and Hydroxylated Derivatives and their Occurrence in Groundwater of a Tar-Contaminated field Site](#), *Ecotoxicol. Environ. Safety*, **72**: 819-827 (2009).
- [27] Sideropoulos A.S., Specht S.M., [Evaluation of Microbial Testing Methods for the Mutagenicity of Quinoline and its Derivatives](#), *Curr. Microbiol.*, **11**: 59–65 (1984).
- [28] Ogunsola O.M., [Decomposition of Isoquinoline and Quinoline by Supercritical Water](#), *J. Hazard. Mater.*, **74**: 187–195 (2000).
- [29] Jianlong W., Xiangchun Q., Liping H., Yi Q., Hegemann W., [Microbial Degradation of Quinoline by Immobilized Cells of Burkholderia Pickettii](#), *Water Res.*, **36**: 2288-2296 (2002).
- [30] Kohsari, S., Mashayekhi, M., Farajpour, E., [Quinoline Biodegradation by Bacillus Licheniformis Strain CRC-75](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **29**(2): 151-158 (2010).
- [31] Chang L., Zhang Y., Gan L., Xu H., Yan N., Liu R., Rittmann B.E., [Internal Loop Photo-Biodegradation Reactor Used for Accelerated Quinoline Degradation and Mineralization](#), *Biodegradation*, **25**., 587–594 (2014).
- [32] Cui J., Gao Y., Gao L., [Preparation of MWCNTs-TiO<sub>2</sub> Photocatalyst in Thin Liquid Films Under Continuous Flow Conditions and Their Photocatalytic Activities for Quinoline Degradation](#), *Carbon*, **110**: 521-522 (2016).
- [33] "IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans". [Monographs on the Evaluation of carcinogenic Risks to Humans, some Traditional Herbal Medicines, some Mycotoxins, Naphthalene and Styrene](#), **82** (2002) (p. 367). Retrieved December 25, (2008).
- [34] "Mothballs, air fresheners and cancer". [Environmental Health Association of Nova Scotia. Environmental Health Association of Nova Scotia](#). Retrieved 24 May (2013).
- [35] Geerlings P., De Proft F., Langenaeker W., [Conceptual Density Functional Theory](#), *Chem. Rev.*, **103**: 1793-1874 (2003).
- [36] Ayers, P.W., Parr, R.G., [A theoretical Perspective on the Bond Length Rule of Grochala, Albrecht, and Hoffmann](#), *J. Phys. Chem. A*, **104**: 2211-2220 (2000).
- [37] Soleymani M., Kazemi Chegeni Z., [A Molecular Electron Density Theory Study on the \[3+2\] Cycloaddition Reaction of 5,5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide with 2-cyclopentenone](#), *J. Mol. Graph. Modell.*, **92**: 256-266 (2019).
- [38] Soleymani M., Sabzyan H., Bagherzadeh M., Ahmadi H., [Voltammetric Studies on 2-oxo-1,2,3,4-Tetrahydropyrimidin-5-Carboxamides: Substituent Effects](#), *J. Phys. Chem. A*, **115**: 8264-8270 (2011).
- [39] Frisch M.J., et al. Gaussian 09, Revision A.1, Gaussian Inc., Wallingford, CT, (2009).

- [40] 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).
- [41] Peng C., Ayala P.Y., Schlegel H.B., Frisch M.J., [Using Redundant Internal Coordinates to Optimize Equilibrium Geometries and Transition States](#), *J. Comput. Chem.*, **17**: 49-56 (1996).
- [42] Gonzalez C., Schlegel H.B., [Reaction Path Following in Mass-Weighted Internal Coordinates](#), *J. Phys. Chem.*, **94**: 5523-5527 (1990).
- [43] Eyring H., [The Activated Complex In Chemical Reactions](#), *J. Chem. Phys.*, **3**: 107-115 (1935).
- [44] Lecea B., Arrieta A., Roa G., Ugalde J.M., Cossio F.P., [Catalytic and Solvent Effects on the Cycloaddition Reaction Between Ketenes and Carbonyl Compounds to form 2-Oxetanones](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **116**: 9613-9619 (1994).
- [45] Reed A.E., Curtiss L.A., Weinhold F., [Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor Viewpoint](#), *Chem. Rev.*, **88**: 899-926 (1988).
- [46] Parr R.G., Szentpaly L.V., Liu S., [Electrophilicity Index](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **121**: 1922–1924 (1999).
- [47] Domingo, L.R., Chamorro E., Pe´rez, P., [Understanding the Reactivity of Captodative Ethylenes in Polar Cycloaddition Reactions. A Theoretical Study](#), *J. Org. Chem.*, **73**: 4615–4624 (2008).
- [48] Domingo L.R., [A New C-C Bond Formation Model Based on the Quantum Chemical Topology of Electron Density](#), *RSC Adv.*, **4**: 32415-32428 (2014).
- [49] Baekelandt, B.G., Cedillo, A., Parr, R.G., [Reactivity Indices and Fluctuation Formulas in Density Functional Theory: Isomorphic Ensembles and a New Measure of Local Hardness](#), *J. Chem. Phys.*, **103**: 8548-8556 (1995).
- [50] Domingo L.R., Pérez P., Sáez J.A., [Understanding the Local Reactivity in Polar Organic Reactions Through Electrophilic and Nucleophilic Parr Functions](#), *RSC Adv.*, **3**: 1486–1494 (2013).
- [51] Chamorro E., Pérez P., Domingo L.R., [On the Nature of Parr Functions to Predict the Most Reactive Sites Along Organic Polar Reactions](#), *Chem. Phys. Lett.*, **582**: 141-143 (2013).
- [52] Yang W., Mortier W.J., [The Use of Global and Local Molecular Parameters for the Analysis of the Gas-Phase Basicity of Amines](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **108**: 5708-5711 (1986).
- [53] Domingo L.R., Aurell M.J., Pêrez P., Contreras R., [Quantitative Characterization of the Local Electrophilicity of Organic Molecules. Understanding the Regioselectivity on Diels-Alder Reactions](#), *J. Phys. Chem. A*, **106**: 6871-6875 (2002).
- [54] Pêrez P., Domingo L.R., Duque-Noreña M., Chamorro E., [A Condensed-to-Atom Nucleophilicity Index. An Application to the Director Effects on the Electrophilic Aromatic Substitutions](#), *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, **895**: 86-91 (2009).