P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703
2011 ,(5), (2) :32-48

(*JUAPS*) مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة

Open Access

دراسة ترددات الاهتزاز لجزيئة الكورأنيولين وجذورها الأيونية الموجبة والسالبة باستخدام حسابات مكانيك الكم

رحاب ماجد كبة منال عبيد الدليمي مثنى شنشل

جامعة بغداد- كلية العلوم

معلومات البحث:
تاريخ التسليم: 2010/10/17
تاريخ القبول: 2011/6/13
تاريخ النشر: / / 2022
DOI: 10.37652/juaps.2011.44100

الكلمات المفتاحية:
ترددات الاهتزاز ،
الكورأنيولين ،
حسابات مكانيك الكم.

الخلاصة:

تم حساب ترددات الاهتزاز وشدة امتصاص الأشعة تحت الحمراء والإحداثيات المتعامدة لجذري أيون الكورونين الموجب الشحنة والسالب الشحنة، باستخدام حسابات ميكانيك الكم شبه التجريبية ممثلة بنموذجي الحساب MINDO/3 و PM3 و باستخدام طرق الحساب الاساسية ممثلة بنظرية دوال الكثافة (DFT) وباسلوب (B3LYP) وعناصر قاعدة (6-311G). وقد مكنت الحسابات من التعريف الصحيح لجميع ترددات الاهتزاز المقاسة تجريبيا للايون الموجب لهذه الجزيئة، وبالصيغتين التماثلية و التكافؤية. كما أمكن التنبؤ بجميع ترددات الاهتزاز للايون السالب للجزيئة نفسها. و بناء على هذه التعريفات فقد أمكن إجراء المقارنة بين ترددات الاهتزاز للايونين والجزيئة المتعادلة.

المقدمة

اشتق اسم الكورانيولين من كلمة لاتينية مكونة من مقطعين ((Cor) وتعني القلب او اللب و annula وتعني الحلقة) وقد جاءت هذه التسمية لتضمن علاقة جزيئة الكورانيولين بمنشأها (جزيئة الكورونين)، تتميز الجزيئة بتركيب الكتروني فريد اذ تمتلك صيغة رنينية فريدة resonance form فالحلقة الخماسية الداخلية An inner cyclopentadienyl anion ذي شحنة سالبة بينما تكون حلقات البنزين الخارجية An outer cyclopentadecaheptaenyl cation ذات شحنة موجبة [2,1] وتنطبق قاعدة هكل (4n+2) لكل صيغة منهما على انفراد. وقد اثبتت حسابات SCF-MO التي اجراها Gleicher عام (1967)[3] ان هذه الصيغة المستقطبة تتفق مع توزيع الكترونات π للنظام شكل (1).

تتميز الجزيئة أيضا بنظام متوتر strain system ناتج عن شد اجزائه وانحناء كل حلقة من حلقات البنزين الخارجية لتتخذ بذلك شكلا شبيها بالصحن Bowl or Dash shaped كنتيجة لهذا التوتر شكل(2)، حيث اظهرت دراسة الشكل البلوري للجزيئة بواسطة حيود الاشعة السينية x-ray diffraction التي قام بها Hanson & Nordman عام (1976) [4] ، انحراف زوايا التآصر عن قيمها الطبيعية. تم تحضير Dibenzo fluoranthene المعروف بالكورانيولين Corannulene لاول مرة على يد Barth & [2,1] Lawton، وقاما بقياس طيف الاشعة تحت الحمراء للجزيئة تجريبيا. وبعد اكتشاف الفلرين (C60) Fullerene المعروف بالكرات الضخمة Bulckyballs عام (1985) توجه اهتمام الكيميائيين مرة اخرى الى الهيدروكربونات العطرية متعددة النويات منحنية السطح Curved Surface polynuclear aromatic hydrocarbons المعروفة بالصحون الضخمة Bulckybowls لاهميتها كاجزاء تركيبية مهمة (Polar end cap) لتصنيع الفلرين التي يمثل الكورانيولين ابسط مثال لها ، فتمت محاولة اعادة تحضيره

* Corresponding author at: Baghdad University - College of Science, , Baghdad, Iraq;
ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5859-6212 .Mobil:777777
E-mail address: scianb@yahoo.com

بكميات كبيرة نسبيا وبزمن قصير من قبل Scoot et al. عام (1991)[5] و Sygula et al. عام (1992)[6, 7]. اجريت العديد من الحسابات النظرية لجزيئة الكورانيولين [8] باستخدام طرائق ميكانيك الكم شبه التجريبية (MNDO, PM3, AM1) والاساسية ab inito وقد اقتصرت تلك الحسابات على حساب حرارة التكوين للجزيئة Heat of formation من قبل Chickos et al. عام [9] (2002). وحساب طاقة الأنحناء Curvature energy والطاقة الكلية وطاقة الانقلاب Bowl-to-bowl inversion barriers من قبل Narhari et al. و Dinadayalane et al. عامي 2001 و 2002 [11,10] .

النتائج والمناقشة:

نظرا لافتقار ادبيات الكيمياء للتشخيص الطيفي المتكامل للجزيئة فقد تم اعتماد برنامج كاوس (Gaussian 3)[12]، لاستخدام اسلوب الحساب التام (B3LYP/6-311G) (DFT بصورة رئيسة واسلوبي الحساب شبه التجريبي MINDO/3 و PM3 لغرض المقارنة لحساب ترددات الاهتزاز وشدة امتصاص الاشعة تحت الحمراء عند الشكل الهندسي التوازني للجزيئة.

كما تم تصنيف الترددات الاهتزازية المحسوبة تكافؤيا وتماثليا بالاستعانة ببرنامج الرسم DRAW.MOL [13] العائد لبرنامج MINDO/3-FORCES .

و يبين الشكل (3) انموذجا من انماط الحركة الاهتزازية التي تم تصنيفها من خلال هذا البرنامج. كذلك اجريت عملية مقايسة لتحسين القيم العددية للترددات المحسوبة على وفق MINDO/3-FORCES والتي جاءت قريبة من القيم المقاسة تجريبيا من قبل بارث ولاوتن.

وقد تم استخدام طريقة IUPAC شكل (4a) والطريقة النظامية شكل (4b) في ترقيم الذرات، وقورنت النتائج مع القيم المقاسة تجريبيا من قبل هانسون ونوردمان Hanson & Nordman [4] ومع المحسوبة نظريا من قبل Kao & Allinger عام (1976)[14].

تنتمي جزيئة الكورانيولين إلى المجموعة التماثلية C5v وفقا لجدول القيم الذاتية (Character table) [13] وتبعا لذلك تم استخراج العدد الكلي للأصناف التماثلية (rtot.) كما يأتي:

$$rtot. = 3N = 3 \times 30 = 90 = 10\ A1 + 8\ A2 + 18\ E1 + 18\ E2$$

وبعد طرح درجات الحرية الانتقالية الثلاث [E1(x, y), A1(z)] و درجات الحرية الدورانية الثلاث [E1(Rx,Ry), A2(Rz)] يصبح عدد تماثلات الحركة الاهتزازية rvib كالآتي:

$$rvib. = 3N-6 = (3 \times 30) - 6 = 84 = 9A1 + 7A2 + 16\ E1 + 18\ E2$$

وعند الاطلاع على جدول القيم الذاتية يلاحظ امتلاك الجزيئة 36 نمطا (18E2) فعالا في طيف رامان، و 41 نمطا (16E1, 9A1) فعالا في طيف رامان و طيف الاشعة تحت الحمراء معا، و 7 انماط (7A2) غير فعالة في طيف رامان او طيف الاشعة تحت الحمراء.

تصنيف ترددات الاهتزاز لجزيئة الكورانيولين المتعادلة

وتشتمل ترددات الاهتزاز لجزيئة الكورانيولين على اربعة وثمانين نمطا اهتزازيا تم تصنيفها كالآتي:

أ- ترددات الانماط الاهتزازية الواقعة في مستوى سطح الجزيئة وتتضمن:

1- ترددات مط الاصرة CH

وعددها 10 ترددات بقدر عدد اواصر CH وتتراوح قيم تردداتها بين (3051-3028) سم−1 وشدة امتصاصها بين (121.379-0.00) كم مول−1. وبالاطلاع على جدول (2) والاشكال الواصفة للانماط الاهتزازية يمكن ملاحظة ان:

νsym (CH str.) (3046 cm-1) >

νasym (CH str.) (3026 cm-1)

2- ترددات المط الحلقية.

The CC stretching vibrations

وتشتمل على 19 ترددا (NC-1) حيث NC عدد ذرات الكاربون في الجزيئة. وتتراوح القيم العددية لتردداتها بين (1659-1444) سم−1 وشدة امتصاصها بين (2.453-0.00) كم مول−1، جدول (2) كما يمكن ملاحظة العلاقة الآتية:

νsym (CC str.) (1659 cm-1) >

νasym (CC str.) (1654) cm-1

3- ترددات انحناء الآصرة CH عند مستوى سطح الجزيئة (δCH).

وعددها 10 ترددات بقدر عدد اواصر CH. تتراوح القيم العددية لتردداتها بين (1486-1171) سم−1 وشدةh متصاصها بين (4.353 −0.00) كم مول−1، جدول (2). كما يمكن ملاحظة العلاقة الآتية:

νasym (δH) (1486 cm-1) >

νsym (δCH) (1276 cm-1)

4-ترددات انحناء الحلقات العطرية عند مستوى سطح الجزيئة (δCCC).

وعددها 18 ترددا تتراوح قيمها بين (1202-448) سم−1 وشدةامتصاصها بين (3.380-0.00) كم مول−1. وعند الاطلاع على جدول (2) يلاحظ ان:

νasym (δCCC)(872 cm-1) >

νsym (δCCC)(603 cm-1)

ب- ترددات الانماط الاهتزازية الواقعة خارج مستوى سطح الجزيئة.

Out of plane modes of vibrations

1- ترددات انحناء الآصرة CH خارج مستوى سطح الجزيئة. (γCH).

وعددها 10 ترددات بقدر عدد اواصر CH. تتراوح قيمها بين (992-771) سم−1 وشدة امتصاصها بين (153.339-0.00) كم مول−1. ويلاحظ فيها العلاقة الآتية:

νasym (γ CH) (992 cm-1) >

νsym (γ CH) (876 cm-1)

2- ترددات انحناء الحلقات العطرية خارج مستوى سطح الجزيئة(γCC).

وعددها 17 ترددا (NC-3) تتراوح قيمها بين (679-143) سم−1 وشدة امتصاصها بين 22.803-0.00) كم مول−1 .

νsym (γCC) (563 cm-1) >

νasym (γCC) (316 cm-1)

ويبين (شكل-5) الإشكال البيانية الواصفة لبعض أنماط الحركة الاهتزازية لجزيئة الكورانيولين المتعادلة.

ترددات الاهتزاز لجذر الكورانيولين الموجب +.(C20H10).

اقتصرت الدراسات الطيفية لجذر الكورانيولين الموجب التي وردت في الادبيات على طيف الامتصاص المرئي Visible spectrum للجزيئة الذي قاسه بارث ولاوتن والباحثين معهم عام (1967) [18].

و لم يتم العثور خلال مراجعة الادبيات على اي دراسة تجريبية او نظرية لحساب ترددات الاهتزاز او شدة امتصاص الاشعة تحت الحمراء او القيم الهندسية للجزيئة.

ونظرا لأهمية ترددات الاهتزاز وشدة الامتصاص للأيونات الموجبة لافتراض عائدية الحزم المنبعثة من الفضاء اليها [19]، فقد تم حسابها عند الشكل الهندسي التوازني للجزيئة وفق نظرية دوال الكثافة وباسلوب (B3LYP) وعناصر قاعدة كاوس (6-311G) (شكل- 6) جدول (3).

ينتمي جذر الكورانيولين الموجب الى المجموعة التماثلية CS و يمتلك اربعة وثمانون ترددا اساسيا (3N-6 = 84) تتوزع احداثياتها المتعامدة استنادا الى نظرية المجموعة الى (57) نمطا اهتزازيا تقع ضمن مستوى سطح الجزيئة و (27) نمطا اهتزازيا تقع خارج مستوى سطح الجزيئة وجميع هذه الانماط فعالة في طيف رامان و طيف الاشعة تحت الحمراء. اما االعدد الكلي للأصناف التماثلية rtot. وعدد تماثلات الحركة الاهتزازية rvib فقد تم استخراجها كما يأتي: rtot. = 3N =3

× 30 rtot. = 90

rvib = 3N-6= (3 × 30) - 6 = 84 = 43 A' + 41 A''

rop = N-3 = 27 , rip = 2N-3 = 57

rip: يشير الى الانماط الاهتزازية الواقعة ضمن مستوى سطح الجزيئة.

rop: يشير الى الانماط الاهتزازية الواقعة خارج مستوى سطح الجزيئة.'A: يشير الى الانماط المتماثلة نسبة لسطح تماثل الجزيئة σ الذي يخترق الجزيئة من الوسط.

A'' : يشير الى الانماط غير المتماثلة نسبة لسطح تماثل الجزيئة σ.

وقد تم تصنيف الانماط الاهتزازية العائدة للجزيئة تماثليا وتكافؤيا بالاستعانة بأشكال الحركة الاهتزازية لبرنامج كاوس.

تصنيف ترددات الاهتزاز لجذر الكورانيولين الموجب +(C20H10).

أ- ترددات الانماط الاهتزازية الواقعة عند مستوى سطح الجزيئة.

وتشتمل على (57A') نمطا اهتزازيا فعالا في طيف رامان وطيف الاشعة تحت الحمراء تم تصنيفها كما يأتي:

1- ترددات مط الاصرة CH وتتراوح قيم ترددتها بين (3076-3056) سم-1 وشدة امتصاصها بين (0.0140-21.190) كم مول-1 جدول (4)

2- ترددات المط الحلقية. وتتراوح قيم ترددتها بين (1572-1652) سم-1 وشدةامتصاصها بين (1.708-200.647) كم مول-1.

3- ترددات انحناء الآصرة CH عند مستوى سطح الجزيئة (δCH). وتتراوح قيم ترددتها بين (1102-1536) سم-1 وشدة امتصاصها بين (0.034-502) كم مول-1.

4- ترددات انحناء الحلقات العطرية عند مستوى سطح الجزيئة (δCCC). وتتراوح قيمها بين (22-1113) سم-1 وشدة امتصاصها بين (0.076-380) كم مول-1.

ب- ترددات الانماط الاهتزازية الواقعة خارج مستوى سطح الجزيئة.

وتشتمل على (57A') نمطا اهتزازيا فعالا في طيف رامان و طيف الاشعة تحت الحمراء تم تصنيفها كما يأتي:

1- ترددات انحناء الآصرة CH خارج مستوى سطح الجزيئة (γCH). وتتراوح قيمها بين (276-1022) سم-1 وشدة امتصاصها بين (0.844-148.596) كم مول-1.

2- ترددات انحناء الحلقات العطرية خارج مستوى سطح الجزيئة (γCC).

وتتراوح قيمها بين (135-747) سم-1 وشدة امتصاصها بين (0.079-31.755) كم مول-1.

ترددات الاهتزاز لجذر الكورانيولين السالب $(C20H10)^{\cdot}$

كما في حالة الجذر الموجب لجزيئة الكورانيولين فقد اقتصرت الدراسات الطيفية لجذر الكورانيولين السالب التي وردت في الادبيات على طيف الامتصاص المرئي Visible spectrum للجزيئة الذي قاسه بارث ولاوتن عام (1967) [15] .

لذا فقد تم استخدام اسلوب MINDO/3-FORCES لحساب ترددات الاهتزاز وشدة امتصاص الاشعة تحت الحمراء للجزيئة، وصنفت الانماط الاهتزازية العائدة للجزيئة تماثليا وتكافؤيا بالاستعانة ببرنامج الرسم MOL. DRAW. وكما مبين في الشكل (8) الذي يمثل انموذجا من انماط الحركة الاهتزازية للجزيئة.

ينتمي جذر الكورانيولين السالب الى المجموعة التماثلية CS حيث انها تمتلك (σ, E) من عمليات التماثل ولها 84 ترددا اساسيا حسب العلاقة (3N-6) وعدد الاصناف التماثلية (rtot.) والتماثلات غير القابلة للاختزال irreducible representation هي:

rtot. = 3N = 84

rvib = 43 A' + 41 A"

rip = N - 3 = 57, rop = N - 3 = 27

كذلك تم حساب حرارة التكوين وقيم الاحداثيات الهندسية الداخلية (اطوال وزوايا التآصر) للجزيئة، ونظرا لعدم توفر قيم تجريبية او نظرية فقد تم استخدام برنامج PM3 لغرض المقارنة جدول (3).

تصنيف ترددات الاهتزاز لجذر الكورانيولين السالب $(C20H10)^{-\cdot}$

أ- ترددات الانماط الاهتزازية الواقعة عند مستوى سطح الجزيئة.

1-ترددات مط الاصرة CH. وتتراوح قيم ترددتها بين (3047-2987) سم-1 وشدة امتصاصها بين (219.432-0.012) كم مول-1 جدول (4)

2- ترددات المط الحلقية. و تتراوح قيم ترددتها بين (1675-1601) سم-1 وشدة امتصاصها بين (65.334-0.962) كم مول-1.

3- ترددات انحناء الآصرة CH عند مستوى سطح الجزيئة (δCH). و تتراوح قيم ترددتها بين (1538-1038) سم-1 وشدة امتصاصها بين (127.408-0.686) كم مول-1.

4- ترددات انحناء الحلقات العطرية عند مستوى سطح الجزيئة (δCCC). وتتراوح قيمها بين (1120-125) سم-1 وشدة امتصاصها بين (64.818- 0.0740) كم مول-1.

ب- ترددات الأنماط الاهتزازية الواقعة خارج مستوى سطح الجزيئة.

1- ترددات انحناء الآصرة CH خارج مستوى سطح الجزيئة (γCH). وتتراوح قيمها بين (964-763) سم-1 وتمتلك شدة امتصاص بين (133.847-0.403) كم مول-1.

2- ترددات انحناء الحلقات العطرية خارج مستوى سطح الجزيئة (γCCC). وتتراوح قيمها بين (720-94) سم-1 وتمتلك شدة امتصاص بين (19.462-0.039) كم مول-1.

علاقات المقارنة Comparisions

1- ترددات مط الاصرة

(The CH stretching vibrations)

تتعاقب ترددات مط الاصرة CH المتماثلة العائدة للاصناف الثلاثة (متعادل وموجب وسالب) لجزيئة الكورانيولين حسب العلاقات الآتية:

νsym CHβ str. $(C20H10)^{\cdot+}$ > νsym CHβ str. $(C20H10)$ > νsym CHβ str. $(C20H10)^{\cdot-}$

νsym CHα str. $(C20H10)^{\cdot+}$ >νsym CHα str. $(C20H10)$ > νsym CHα str. $C20H10)^{\cdot-}$ 2- ترددات المط الحلقية

The CC stretching vibrations

تكون ترددات المط الحلقية المتماثلة لأواصر CCلجزيئة الكورانيولين اكبر من نظيرتها للجذر الموجب الذي تكون ترددات اكبر منه للجذر السالب اي ان:

νsym CC str. (C20H10) >

νsym CC str. (C20H10) $^{\cdot+}$ >

νsym CC str. (C20H10) $^{\cdot-}$

3- ترددات انحناء الآصرة CH عند مستوى سطح الجزيئة (δCH).

و تتبع ترددات الانحناء المتماثلة للآصرة CH عند مستوى سطح الجزيئة ولاصناف جزيئة الكورانيولين الثلاثة التسلسل الآتي :

δsym CH (C20H10) $^{\cdot-}$ >

δsym CH (C20H10) >

δsym CH (C20H10) $^{\cdot+}$

وتنطبق العلاقة نفسها لترددات الانحناء غير المتماثلة.

4- ترددات انحناء الحلقات العطرية عند مستوى سطح الجزيئة (δCCC).

δsym CCC (C20H10) $^{\cdot-}$ >

δsym CCC (C20H10) $^{\cdot+}$ >

δsym CCC (C20H10)

و تعود اعلى شدة امتصاص للتردد العائد لجزيئة الكورانيولين المتعادل.

δasym CCC (C20H12) $^{\cdot-}$ >

δasym CCC (C20H12) $^{\cdot+}$ >

δasym CCC (C20H12)

5- ترددات انحناء الآصرة CH خارج مستوى سطح الجزيئة. (γCH)

γCH (C20H10) $^{\cdot+}$ > γCH (C20H10) $^{\cdot-}$ > γCH (C20H10)

6- ترددات انحناء الحلقات العطرية خارج مستوى سطح الجزيئة (γCC).

γCC (C20H10) $^{\cdot+}$ > γCC (C20H10) $^{\cdot-}$ > γCC (C20H10)

الاستنتاجات: Conclusions

أعطت نتائج الحساب لترددات الاهتزاز للجزيئة المتعادلة وفق نظرية دوال الكثافة الاساسية DFT وطريقة الحساب شبه التجريبية MINDO/3 المقيسة القيم الاقرب للقيم التجريبية المقاسة من طريقة الحساب شبه التجريبية PM3. و يؤمل أن تكون نتائج الحساب لترددات الاهتزاز وشدة امتصاصها للجذر الموجب والجذر السالب مثل ذلك، ولهذه الترددات أهمية كبيرة لافتراض عائدية الحزم المنبعثة من الفضاء للجزيئات أمثالها، ولعدم ورود القياسات التجريبية لها في الادبيات.

وأشارت محصلة النتائج الى أن اكتساب الكترون في الجذر السالب وفقدان الكترون في الجذر الموجب ادى الى تغير التماثل من C2v في الجزيئة المتعادلة الى Cs في الجذرين الموجب والسالب أتبعه تغير في أطوال الاواصر ورتبها وثوابت القوى وفي العلاقات بين ترددات الاهتزاز للاصناف الثلاثة.

كذلك لوحظ وجود علاقة طردية بين حرارة تكوين و ترددات الاهتزاز فالجذر السالب يمتلك أقل حرارة تكوين وأقل ترددات مط للاصرة CH، والجذر الموجب يمتلك أكبر حرارة تكوين وأكبر ترددات مط للاصرة CH، والجزيئة المتعادلة تمتلك قيم لحرارة التكوين وترددات مط للاصرة CH وسط بين قيمها للجذر الموجب وللجذر السالب. ويتوقع لهذه النتائج أن يكون لها أهمية ومساهمة في اغناء المعرفة العلمية للمركبات الاروماتية العضوية متعددة الحلقات، Poly Aromatic Hydrocarbons (PAHs).

References

1- Barth E. and Lawton G., **(1966).** Synthesis of corannulene ***J. Am. Chem. Soc*. ;88 (2). 380-381.**

2- Barth E. and Lawton G., **(1971).** Synthesis of corannulene. ***J. Am.Chem. Soc***. ;**93 (7):1730–1745.**

3-Gleicher G.H., **(1967).** Calculation on the corannulene system. ***Tetrahydron* ; 23: 4257.**

4- Hanson J.C. and C.E. Nordman, **(1976).** The crystal and molecular structure of corannulene, $C_{20}H_{10}$. ***Acta Crystallog. Sect.*;B32:1147-1153.**

5- (a) Scott L.T., Hashemi M.M., Meyer D.T. and Warren H.B., **(1991).** Corannulene. A convenient new synthesis. ***J. Am. Chem. Soc.* ; 113 (18): 7082-7084.**

(b) Scott L.T., Hashemi M.M. and Bratcher M.S., (1992). Corannulene bowl-to-bowl inversion is rapid at room temperature. ***J. Am. Chem. Soc.* ; 114(5): 1920-1921.**

(c) Scott L.T., Cheng P.C., Hashemi M.M. and Bratcher M.S., Meyer D.T., and Warren H.B.,(1997). Corannulene. A Three-Step Synthesis. ***J. Am. Chem. Soc.* ;119 (45): 10963-10968.**

6- Sygula A., and Rabideau P.W., **(1999).** Non-Pyrolytic Syntheses of Buckybowls: Corannulene, Cyclopentacorannulene, and a Semibuckminsterfullerene **;121 (34): 7800–7803.**

7- Sygula A. and Rabideau P.W. **(2000).** A Simple, Large Scale Synthesis of the Corannulene System. ***J. Am. Chem. Soc.*; 122: 6323.**

8- Biedermann P.U., Pogodin S. and Agranat I., **(1999). *J. Org. Chem.*; 64: 3655.**

9- Chickos S., Webb P., Nichols G., Kiyabayshi T., Pei-Chaoand, Scott, L. **(2002).** The enthalpy of vaporization and sublimation of corannulene, coronene, and perylene at T= 298.15 K., ***J. Chem. Thermodynamics,* ;34: 1195-1206.**

10- a)-Narhari Sastry G. and Deva Priyakumar U., **(2001).** The role of heteroatom substitution in the rigidity and curvature of buckybowls. A Theoretical study., ***J. Chem. Soc. Perkin Trans.* ; 2: 30-40.**

11- Dinadayalane T.C. and Narhari Sastry G., **(2002). *J. Mol. Structure, Theochem.,* 579: 63-72.**

12- Frish M.J., **(2003).** Gaussian 03, RevisionB.03,

as Caused by Different Molecular Charge. ***Z. Naturforsch.*** **;58a: 645-655.**

17- Lewars E., **(2004).** COMPUTATIONAL CHEMISTRY "Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics", Chemistry Department, Trent University, Peterborough, Ontario, Canada.

18- Janata J., Gendell J., Chi-Yuan Ling, Barth E., Backes L., Mark H. B., and R. J. Lawton G., **(1967).** Concerning the anion and cation radicals of corannulene. *J. Am. Chem. Soc.*; **89(12); 3056–3058.**

19- a)- Joblin C., Boissel P., Legar A., D'Hendcourt L. and Defourneau D., **(1994).** Infrared spectroscopy of gas-phase PAH molecules. ***Astronomy and Astrophys.;*** **281: 923-936.** :b)- Hudgins M. and Allamandola L., **(1995).** Infrared Spectroscopy of Matrix Isolated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Cations.2. The Members of the Thermodynamically Available Series Through Corannulene. ***J. Phys.Chem.;*** **99: 3033-3046.**, :c)- Camerman A. and Trotter. (**1964). *J. Proc. R. Soc. London, Ser.* ; A279: 129.**

Gaussian Pittsburgh, PA.

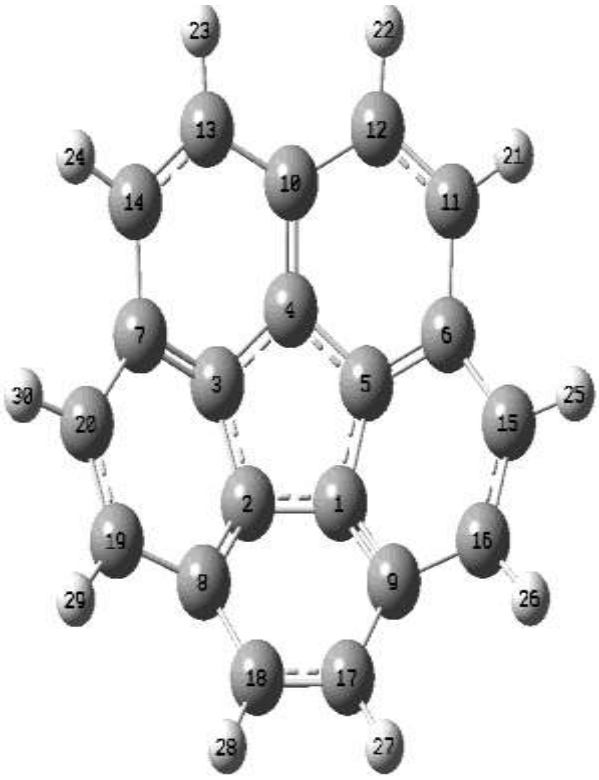
13- Al-Maamury A.M. and Shanshal M., (1990). **Chim. Acta Turc.;18: 99.**

14- J. Kao and L. Allinger, **(1977).** ***J.Am.Chem.Soc.*** **99; No.4: 975.**

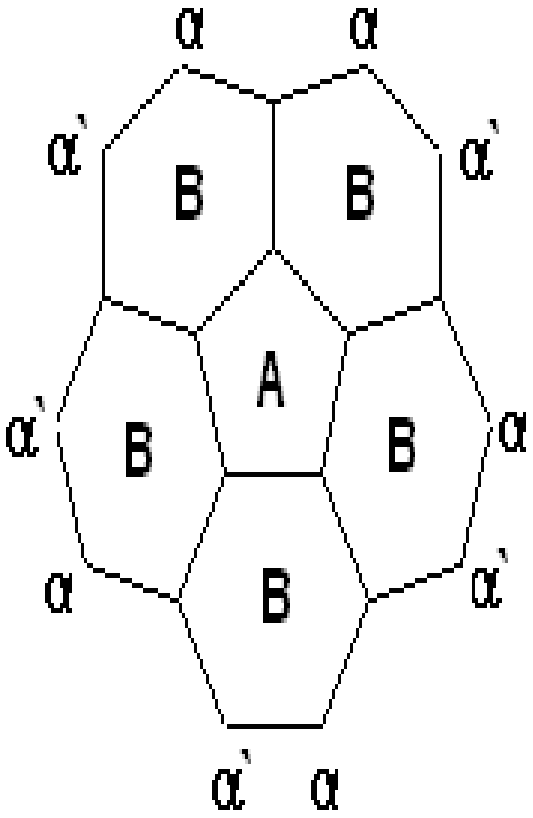
15- G. Davidson, **(1990).** *"*Introduction in Group Theory For Chemists*", Applied Science Publishers Ltd. London***,*** Elsevier Publishing Comp. Ltd.

16- a)- Kubba, R.M., Al-Ani R.L. and Shanshal, M. **(2005).** Carbon σ-Electron Densities and C-H Stretching Vibration Frequencies of Phenanthrene. ***Z. Naturforsch,*** **60a, 165-170**.: b)- Kubba, R.M., Al-Ani R.R., and Shanshal, M. **(2005).** Frequencies and Normal Modes of Vibration of Benz(a)anthracene Radical Ions. ***Z. Naturforsch.;*** **60a:158-164**.: c)- Kubba R.M., S.H. Rida and A.H. Hanoon, **(2005).** Vibration Frequencies, Normal Coordinates and IR Absorption Intensities of 1-; 1,2-; 1,3- and 1,2,3- Methylene Cyclobutane Dirivatives, ***Z. Naturforsch.*** **;60a: 411-418.** :d)- Kubba R.M., Rida S.H. and Hanoon A.H., **(2005).** Geometry, Vibration Frequencies, Normal Coordinates and IR Absorption Intensities of 6-Radialine. ***Z. Naturforsch.*** ;**60a: 419-423**. :e)- Kubba R.M., **(2005).** Aromatic C-H Bond Rupture; ADensity Functional, B3LYP, Study. ***Z. Naturforsch.*** **;60a: 861-862**. :f)- Abdullah H.H., Kubba R.M., and Shanshal M., **(2003).** Vibration Frequencies Shifts of Naphthalene and Anthracene

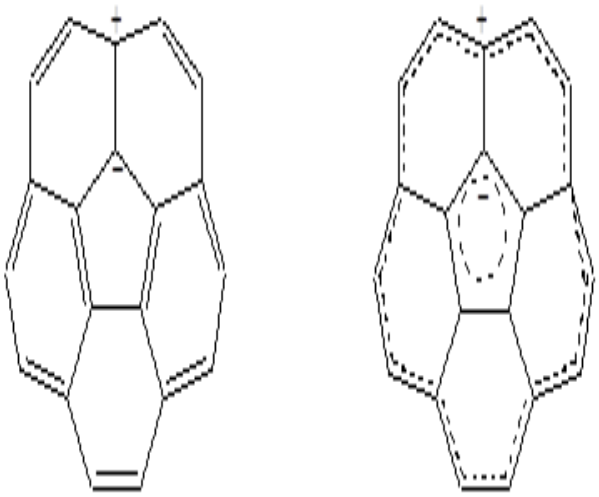
P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703
2011 ,(5), (2) :32-48



(a)

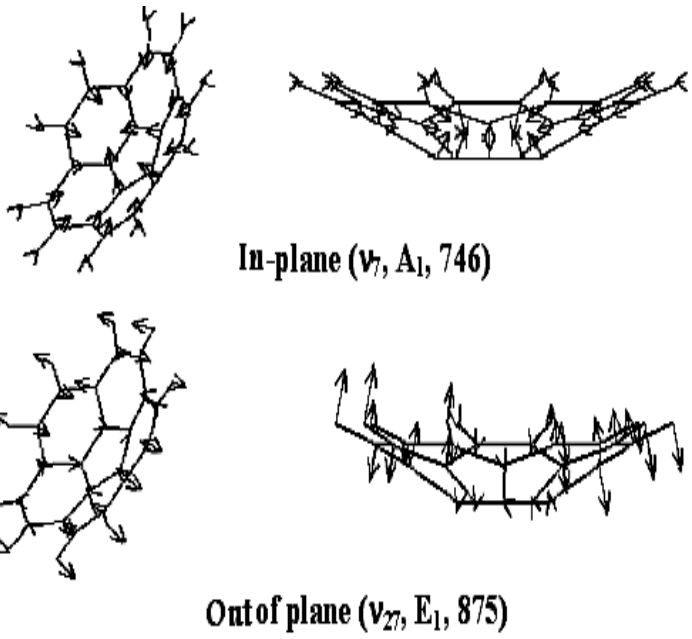


(b)



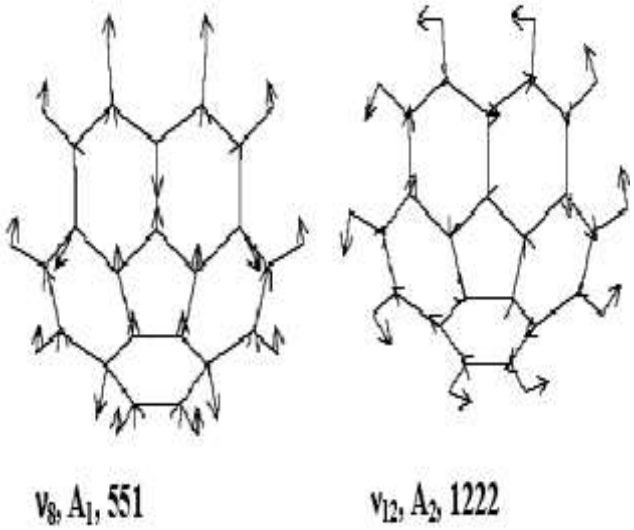
شكل (1) الصيغة الرنينية لجزيئة الكورانيولين.

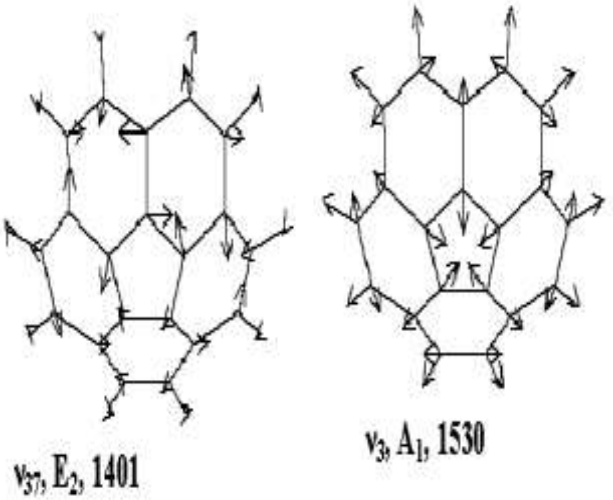
شكل (2)

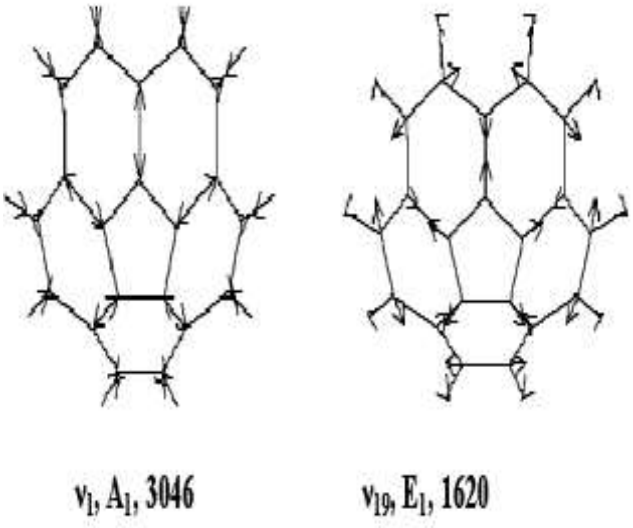


شكل (3) النموذج من انماط الحركة الاهتزازية لجزيئة الكورانيولين المتعادلة

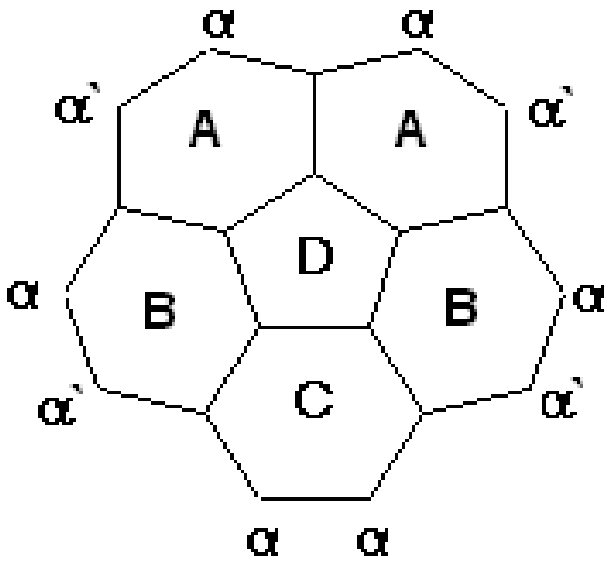
شكل (4): ترميز الذرات حسب (a) برنامج كاوس و (b) الطريقة النظامية، في جريئة الكورانيولين المتعادلة على وفق الشكل الهندسي التماثلي المحسوب لها (C_{5v}).



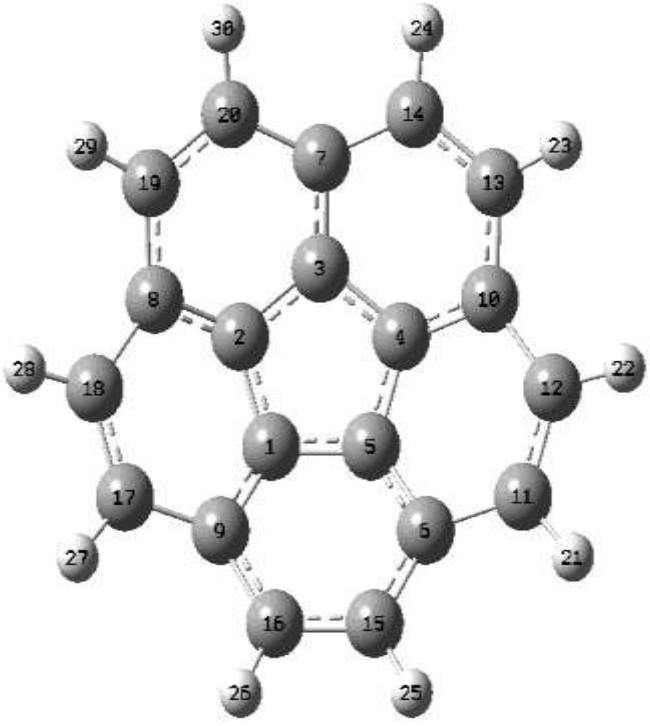




شكل (5): الإشكال البيانية الواصفة لبعض أنماط الحركة الاهتزازية لجزيئة الكورانيولين المتعادلة.



(a)

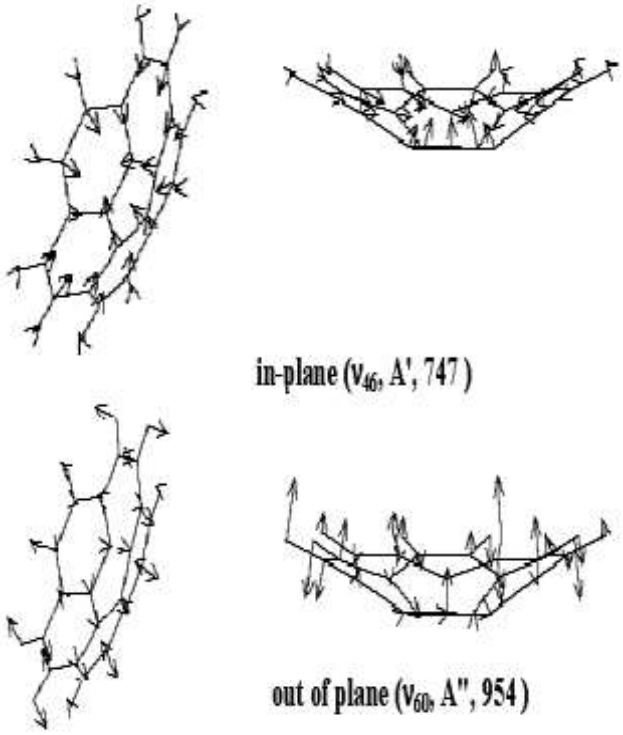


(b)

شكل (6): ترميز الذرات حسب (a) برنامج كاوس و (b) الطريقة النظامية، لجذري الكورأنيولين الموجب والسالب على وفق الشكل الهندسي التماثلي المحسوب لهما (C_s).

Table (1): Calculated geometry for Corannulene molecule.

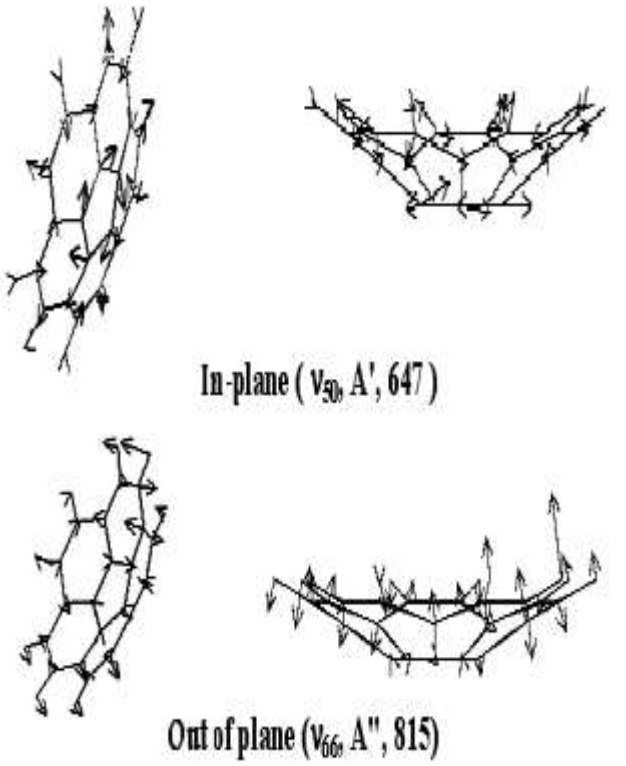
Bond length (Å) & Bond angles (deg.)	This work			Other works	
	Mindo/ 3-Forces	PM3	DFT	Calc. [4]	Expt. [14]
$C_3\,C_4$	1.470	1.431	1.419	1.413	1.418
$C_4\,C_{10}$	1.417	1.378	1.385	1.402	1.392
$C_{10}\,C_{13}$	1.466	1.440	1.450	1.440	1.440
$C_{13}\,C_{14}$	1.386	1.376	1.391	1.391	1.397
$H_{23}\,C_{13}$	1.107	1.095	1.083	------	------
$< C_2\,C_3\,C_4$	107.9	107.9	108.000	------	------
$< C_6\,C_{11}C_{12}$	123.3	122.2	121.966	------	------
$< C_4\,C_{10}\,C_{12}$	111.8	114.6	114.363	------	------
$< H_{10}C_{12}\,C_{22}$	117.9	118.0	119.332	------	------
$< H_{30}C_{20}\,C_{19}$	117.9	118.0	118.482	------	------
Dipole moment Debye	------	2.43407	2.3279	------	------
Heat of formation	178.441	139.416	153	------	------
(ΔH_f kcal)					



شكل (7): أنموذجين من أنماط الحركة الاهتزازية، عند مستوى سطح الجزيئة و خارج مستوى سطح الجزيئة لجذر الكورانيولين الموجب.

Table (2): Vibrational frequencies and IR absorption intensities for neutral Corannulene molecule.

Symmetry & description		Frequency cm^{-1}				Intensity (km/mol)
		Mindo/ 3-Forces Scaled	PM3	DFT B3LYP	Exptl. [2]	DFT B3LYP
A_1						
ν_1	CH str.	3046	3406	3051	3050	8.666
ν_2	ring (C=C **str.**)	1634	1785	1659	------	0.094
ν_3	ring (CCC **str.**)	1530	1579	1467	------	1.887
ν_4	δCH **(sciss.)** + ring (δCCC)	1215	1348	1276	------	1.427
ν_5	δCH **(sciss.)** + ring (δCCC)	1029	1132	1054	------	2.162
ν_6	γCH	893	939	876	905	153.339



شكل (8): أنموذج من أنماط الحركة الاهتزازية، عند مستوى سطح الجزيئة و خارج مستوى سطح الجزيئة لجذر الكورانيولين السالب.

ν38	δring (δCCC)	437	426	416	------	3.020
ν39	δring (δCCC)	437	426	416	------	3.020
ν40	γCC **(ring A)** + γCH	305	313	316	------	0.005
ν41	γCC **(ring A)** + γCH	305	313	316	------	0.005
A2						
ν42	CH **str.**	3026	3395	3028	3010	0.000
ν43	ring (CC **str.**) +δCH	1507	1625	1521	------	0.000
ν44	δCH	1222	1299	1259	------	0.000
ν45	γCH	945	1025	984	------	0.000
ν46	δring (δCCC)	864	909	955	------	0.000
ν47	δring (δCCC) **ring A (clock & unticlock)**	650	664	669	------	0.000
ν48	γCC **(rings B)**	490	471	551	------	0.000
E2						
ν49	CH **str**.	3041	3405	3048	------	0.000
ν50	CH **str**.	3041	3405	3048	------	0.000
ν51	CH **str**.	3028	3395	3029	------	0.000
ν52	CH **str**.	3028	3395	3029	------	0.000
ν53	ring (C=C **str.)**	1583	1743	1658	------	0.000
ν54	ring (C=C **str.)**	1583	1743	1658	------	0.000
ν55	ring (C--C **str.)**	1452	1589	1485	1430	0.000
ν56	ring (C--C **str.)**	1452	1589	1485	1430	0.000
ν57	δCH	1401	1461	1448	------	0.000
ν58	δCH	1401	1461	1448	------	0.000
ν59	ring (C--C **str.**) + δCH	1325	1426	1382	1310	0.000
ν60	ring (C--C **str.**) + δCH	1325	1426	1382	1310	0.000
ν61	δCH	1213	1325	1200	------	0.000
ν62	δCH	1213	1325	1200	------	0.000
ν63	δCH	1184	1247	1171	------	0.000
ν64	δCH	1184	1247	1171	------	0.000
ν65	δring (δCCC) + δCH	1031	1143	1102	------	0.000
ν66	δring (δCCC) + δCH	1031	1143	1102	------	0.000
ν67	γCH	960	1050	1002	------	0.000

ν7	δring (δCCC) **(breathing)**	746	713	603	------	4.380
ν8	γCC **(rings B)**	551	581	563	------	22.803
ν9	γCC **(ring A)**	143	148	146	------	7.246
E1						
ν10	CH **str.**	3043	3406	3049	------	121.379
ν11	CH **str.**	3043	3406	3049	------	121.379
ν12	CH **str.**	3027	3395	3028	------	9.536
ν13	CH **str.**	3027	3395	3028	------	9.536
ν14	ring (CC **str.)**	1620	1754	1654	------	0.713
ν15	ring (CC **str.)**	1620	1754	1654	------	0.713
ν16	δCH	1459	1564	1486	------	4.353
ν17	δCH	1459	1564	1486	------	4.353
ν18	ring (CC **str.**) + δCH	1397	1533	1444	------	2.453
ν19	ring (CC **str.**) + δCH	1397	1533	1444	------	2.453
ν20	ring (CCC **str.)**	1292	1416	1345	------	10.083
ν21	ring (CCC **str.)**	1292	1416	1345	------	10.083
ν22	δCH **(wagging)**	1249	1308	1225	------	0.011
ν23	δCH **(wagging)**	1249	1308	1225	------	0.011
ν24	δCH **(scissoring)**	1171	1231	1181	1135	6.957
ν25	δCH **(scissoring)**	1171	1231	1181	1135	6.957
ν26	γCH	982	1036	992	------	0.818
ν27	γCH	982	1036	992	------	0.818
ν28	δring (δCCC) **ring A**	953	967	872	------	0.762
ν29	δring (δCCC) **ring A**	953	967	872	------	0.762
ν30	γCH	875	913	850	------	6.215
ν31	γCH	875	913	850	------	6.215
ν32	δring (δCCC)	744	762	772	------	2.452
ν33	δring (δCCC)	744	762	772	------	2.452
ν34	γCC + γCH	629	669	679	------	19.377
ν35	γCC + γCH	629	669	679	------	19.377
ν36	γCC + γCH	436	433	458	------	3.248
ν37	γCC + γCH	436	433	458	------	3.248

C_1 C_9	1.397	1.396
C_2 C_3	1.420	1.430
C_2 C_8	1.407	1.388
C_3 C_7	1.392	1.393
C_7 C_{20}	1.452	1.442
C_8 C_{18}	1.453	1.450
C_8 C_{19}	1.430	1.452
C_9 C_{16}	1.429	1.432
C_9 C_{17}	1.467	1.449
C_{15} C_{16}	1.427	1.423
C_{17} C_{18}	1.392	1.392
C_{19} C_{20}	1.413	1.406

ν_{68}	γCH	960	1050	1002	------	0.000
ν_{69}	γCH	825	868	796	840	0.000
ν_{70}	γCH	825	868	796	840	0.000
ν_{71}	γCC **(ring A)** + γCH	749	843	771	------	0.000
ν_{72}	γCC **(ring A)** + γCH	749	843	771	------	0.000
ν_{73}	δring (δCCC) **(rings B)**	679	669	653	------	0.000
ν_{74}	δring (δCCC) **(rings B)**	679	669	653	------	0.000
ν_{75}	γCC	589	602	619	------	0.000
ν_{76}	γCC	589	602	619	------	0.000
ν_{77}	δring (δCCC)	547	567	557	------	0.000
ν_{78}	δring (δCCC)	547	567	557	------	0.000
ν_{79}	δring (δCCC)	417	421	448	------	0.000
ν_{80}	δring (δCCC)	417	421	448	------	0.000
ν_{81}	γCC **(rings B)**	266	268	284	------	0.000
ν_{82}	γCC **(rings B)**	266	268	284	------	0.000
ν_{83}	γCC **(rings B)**	134	136	143	------	0.000
ν_{84}	γCC **(rings B)**	134	136	143	------	0.000

Scaling factors: 0.876 (CH str.); 0.96 (ring (CC) str.); 1.06 (δCH); 1.08 (δring(δCCC); 1.11 (γCH); 1.11 (γCCC); 1.03 (γCC).
Special scaling factors were used for vibration modes with overlaps of different types of motion; 1.06 (ring (CCC) str. + δCH); 1.11 (γCCC + γCH) or (γCC + γCH); 1.03 (γCH + γCC). [16]
Scaling factors: 0.96 (CH str.) for all DFT (B3LYP/6-311G) frequencies, [17].
γ: out of plane bending vibration.
δ :in- plane bending vibration.

Table (3): Calculated geometry for Corannulene anion and cation radical.

Bond length（Å） and Bond angles (deg.)	This work	
	DFT Anion	DFT Cation
C_1 C_2	1.406	1.394
C_1 C_5	1.429	1.449

< C_{19} $C_{20}H_{30}$	118.244	118.244
< $C_{19}C_{20}C_7$	122.032	122.032
< C_8 $C_{19}C_{20}$	122.345	122.345
< $C_8C_{19}H_{29}$	119.548	119.548
< C_{17} $C_{18}C_8$	122.738	122.738
< $C_{17}C_{18}H_{28}$	118.004	118.004
< C_9 $C_{17}H_{27}$	121.900	121.900
< $C_9C_{17}H_{18}$	122.534	122.534
< C_9 $C_{16}C_{15}$	121.900	121.900
< $C_9C_{16}H_{26}$	119.722	119.722
< C_1C_9 C_{17}	112.716	112.716
< $C_1C_9C_{16}$	114.929	114.929
Dipole moment Debye	**3.81351**	
(ΔH_f kcal/ mol)	**109.103**	**336.875**

< C_3C_7 C_{20}	113.939	113.939
< $C_2C_3C_4$	108.477	108.477
< $C_2C_3C_7$	123.358	123.358
< $C_1C_2C_8$	123.646	122.987
< C_1C_2 C_3	107.596	107.252
< $C_2C_1C_9$	123.972	123.459
< C_2C_1 C_5	108.149	108.315
$H_{20}C_{30}$	1.086	1.082
$H_{19}C_{29}$	1.087	1.082
$H_{18}C_{28}$	1.087	1.081
H_{17} C_{27}	1.086	1.081
H_{16} C_{26}	1.086	1.082

ν_{19}	δCH **(rings A, α)**	1177	3.027	1169	23.779
ν_{20}	δring (δCCC)	1113	0.378	1120	64.818
ν_{21}	δring (δCCC)	1097	380.260	1104	28.658
ν_{22}	δCH (ring C)	1034	261.159	1038	2.358
ν_{23}	γCH **(rings B)**	1022	2.120	964	2.172
ν_{24}	γCH **(rings A & B)**	1010	14.938	912	3.561
ν_{25}	γCH **(ring C)**	911	148.596	867	9.119
ν_{26}	γCH **(rings C & A)**	885	0.844	809	133.847
ν_{27}	δring (δCCC)	861	47.958	789	22.841
ν_{28}	γCH **(rings B & C)**	812	7.259	769	2.068
ν_{29}	δring (δCCC)	764	12.452	758	39.018
ν_{30}	γring (γCCC)	747	13.653	720	10.768
ν_{31}	γring (γCCC) + γCH	655	7.486	659	4.952
ν_{32}	δring (δCCC)	636	31.315	648	0.821
ν_{33}	γring (γCCC) + γCH	597	4.464	598	0.939
ν_{34}	γring (γCCC) + γCH	584	22.087	587	1.552
ν_{35}	γring (γCCC)+ γCH **(rings B)**	555	1.141	552	19.462
ν_{36}	γring (γCCC) + γCH **(ring A)**	544	21.549	546	6.780
ν_{37}	δCH + δring (δCCC)	455	0.69	446	1.654
ν_{38}	δring (δCCC)	416	29.723	438	0.557
ν_{39}	δring (δCCC)	393	75.434	400	26.323
ν_{40}	γring (γCCC)	298	25.917	299	0.039
ν_{41}	γring (γCCC)	271	2.023	262	0.744
ν_{42}	γring (γCCC)	145	5.219	132	0.964
ν_{43}	γring (γCCC) **(rings C& A)**	135	4.839	94	4.341

Table (4): Vibration frequencies and IR absorption intensities for Corannulene cation and anion radicals.

Symmetry & description		DFT (cation)		DFT (anion)	
		Freq. cm^{-1}	Intensity (km/mol)	Freq. cm^{-1}	Intensity (km/mol)
A'					
ν_1	CH str. **(rings B)**	3076	2.559	3047	86.364
ν_2	CH str. **(rings A)**	3072	12.482	3044	211.214
ν_3	CH str. **(ring C)**	3071	3.843	3030	38.858
ν_4	CH str. **(rings B)**	3059	0.669	2991	24.903
ν_5	CH str. **(rings A)**	3057	2.067	2989	0.012
ν_6	ring (C--C **str.) (ring D)**	1638	39.043	1675	10.663
ν_7	ring (C--C **str.**)+δCH **(ring C)**	1610	184.770	1659	0.962
ν_8	ring(C--C **str.**)+ δCH **(rings A)**	1582	6.660	1645	65.334
ν_9	δCH **(rings A & B)**	1492	3.806	1536	9.229
ν_{10}	ring(CCCstr.)+δCH**(rings A,C)**	1477	0.366	1488	0.061
ν_{11}	δCH **(rings A & B)**	1456	0.407	1472	16.480
ν_{12}	ring(CCC str.)+δCH **(rings A)**	1454	2.780	1436	0.044
ν_{13}	δCH **(rings A)**	1414	15.425	1418	127.408
ν_{14}	δCH **(ring C)**	1348	60.207	1386	5.787
ν_{15}	δCH **(rings B) α**	1296	116.224	1344	101.855
ν_{16}	δCH **(rings A, α` & rings C)**	1281	46.683	1284	23.744
ν_{17}	δCH **(rings A, α)**	1217	8.348	1227	46.170
ν_{18}	δCH **(rings A, α`)**	1192	135.565	1213	7.830

ν64	γCH **(rings A & C)**	1005	12.582	952	0.501
ν65	γCH **(rings B & A)**	999	1.427	925	14.433
ν66	δring (δCCC)	958	8.502	896	3.292
ν67	δring (δCCC) **(ring C)**	948	43.040	862	1.424
ν68	γCH **(rings A & B)**	869	0.756	841	7.471
ν69	δring (δCCC)	859	69.276	789	o.126
ν70	γCH **(rings A & B)**	801	21.811	763	0.703
ν71	δring (δCCC)	767	15.711	753	0.526
ν72	γCC **(rings B & D)**	735	17.927	698	4.347
ν73	δring (δCCC) **(ring C)**	663	0.076	666	0.000
ν74	γCC **(rings A & B)**	643	14.671	640	4.745
ν75	δring (δCCC)	613	1.599	630	120.093
ν76	δring (δCCC)	563	2.736	550	2.081
ν77	γCC **(rings B)**	537	2.908	513	1.750
ν78	γCC (**ring C)**	505	21.541	501	6.631
ν79	γCC **(ring C)**	437	0.079	410	4.241
ν80	δring (δCCC)	412	19.098	397	7.405
ν81	γCC **(rings B & D)**	310	2.239	381	9.237
ν82	γCC **(rings C & B)**	276	31.755	275	1.818
ν83	δring (δCCC)	183	85.543	257	3.183
ν84	δring (δCCC)	22	132.860	125	0.740

A"					
ν44	CH str. **(rings B)**	3075	21.190	3040	33.602
ν45	CH str. **(rings A)**	3072	3.145	3029	219.432
ν46	CH str. **(rings B)**	3059	0.014	3022	12.531
ν47	CH str. **(rings A)**	3057	1.058	2991	182.616
ν48	CH str. **(ring C)**	3056	1.493	2989	1.137
ν49	ring (C--C str.) **(ring D)**	1652	1.708	1635	46.071
ν50	ring (C--C str.) **(ring C)**	1572	200.647	1601	1.076
ν51	δCH **(rings A & C)**	1536	0.034	1522	2.605
ν52	δCH **(rings A & C)**	1503	2.283	1507	23.793
ν53	δCH **(rings B & C)**	1460	8.232	1482	46.819
ν54	δCH **(rings B, α`)**	1444	121.533	1437	6.644
ν55	δCH **(rings A)**	1373	62.696	1404	20.299
ν56	δCH **(rings A, α`)**	1308	181.590	1346	34.713
ν57	δCH	1274	0.308	1314	3.501
ν58	δCH + δCCC **(rings A & C)**	1247	17.615	1252	0.686
ν59	δCH **(rings A)** + δCCC	1218	48.238	1224	37.606
ν60	δCH **(rings B)**	1189	101.914	1182	5.209
ν61	δCH **(rings B)**	1184	16.767	1166	12.626
ν62	δCH **(rings A)**	1102	502.734	1124	22.348
ν63	γCH **(rings B & A)**	1022	0.166	964	0.403

P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703 (*JUAPS*) مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة Open Access
2011 ,(5), (2) :32-48

STUDYING THE VIBRATION FREQUENCIES OF CORANNULENE AND IT'S POSITIVE AND NEGATIVE RADICAL IONS USING QUANTUM MECHANICAL CALCULATIONS

REHAB M. KUBBA, MANAL AL-DELEIMY AND MUTHANA SHANSHAL

E.mail: scianb@yahoo.com

ABSTRACT.:

The vibration frequencies, IR absorption intensities and normal coordinates of the Corannulene radical cation and anion were calculated applying the MINDO/3, PM3, (DFT (B3LYP/6-311G)) quantum mechanical methods. The results allowed proper assignments for the frequencies of the experimentally known, radical cation vibrations. They provided pre estimation of the radical anion frequencies. Comparison is done for the frequencies of the ions with those of the neutral Corannulene molecules.