

## بررسی خصلت آروماتیکی برخی نانوساختارهای کربنی پلی سیکلی کاسه‌ای شکل

عادل رئیسی وانانی\* و فاطمه حاجی زاده

گروه شیمی فیزیک، دانشکده‌ی شیمی، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۵/۷/۱۸

تاریخ تصحیح: ۹۵/۷/۱۳

تاریخ دریافت: ۹۵/۳/۳

### چکیده

در دو دهه‌ی اخیر، شاخص جابجایی شیمیایی مستقل هسته‌ای (NICS) در بسیاری از مقالات برای سنجش میزان آروماتیسیته ترکیبات آلی و معدنی استفاده شده است. در این پژوهش خصلت آروماتیکی، غیرآروماتیکی و ضدآروماتیکی در حلقه‌های مختلف نانوساختارهای کاسه‌ای شکل کورونن<sup>۱</sup> (C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>)، کورانولن<sup>۲</sup> (C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>)، سومانن<sup>۳</sup> (C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>) و سیرکیومتربندن<sup>۴</sup> (C<sub>36</sub>H<sub>12</sub>) که زیرساخت‌های فولرن (C<sub>60</sub>) می‌باشند، با استفاده از این شاخص بررسی شده است. ابتدا ساختارها در سطح نظری B3LYP/6-311+G(d,p) بهینه شدند و محاسبات فرکانسی در همین سطح برای اطمینان از رسیدن به ساختارهای صحیح مربوطه، انجام شد. محاسبات NMR در همین سطح برای تعیین تنسورهای پوشیدگی مغناطیسی به منظور محاسبه‌ی شاخص آروماتیسیته NICS و NICS<sub>zz</sub> در سطح مولکول و یک آنگستروم بالا و پایین و برای حلقه‌های مختلف هر مولکول انجام شد و از آن‌ها برای بحث در خصوص آروماتیکی، غیرآروماتیکی یا ضدآروماتیکی بودن موضعی و نیز خصلت آروماتیکی کلی چهار مولکول فوق استفاده شد. نتایج نشان داد به طور کلی مقادیر NICS یا NICS<sub>zz</sub> مربوط به سطح مقعر نسبت به سطح محدب هر مولکول، منفی‌تر می‌باشند. میانگین NICS<sub>zz</sub> برای مولکول‌های کورونن، کورانولن، سومانن و سیرکیومتربندن به ترتیب مقادیر ۲۱/۵۷، -۷/۴۶، -۱۶/۱۳ و -۰/۵۲ به دست آمد که نشان می‌دهد کورونن و سومانن کاملاً آروماتیکی، کورانولن تاحدودی آروماتیکی و سیرکیومتربندن غیر آروماتیکی می‌باشد.

واژگان کلیدی: زیرساخت‌های فولرن، جابجایی شیمیایی مستقل هسته‌ای، آروماتیسیته، نانوساختار کربنی، ترکیبات پلی سیکلیک

### ۱- مقدمه

آروماتیسیته در شیمی از اهمیت اساسی برخوردار است. در ابتدا این مفهوم برای توجیه ساختار، پایداری و واکنش پذیری بنزن و ساختارهای مشابه آن استفاده می‌شد. با توسعه ترکیبات آروماتیکی جدید، کاربرد قاعده هوکل برای الکترون‌های π غیر مستقر که آروماتیسیته را با مسطح بودن ترکیب مرتبط می‌دانست، محدود شد و باعث گردید مفهوم سنتی آروماتیسیته بازتعریف شود [۱-۳]. آروماتیسیته به دو صورت موضعی و یکپارچه بررسی می‌شود. آروماتیسیته‌ی موضعی به وسیله‌ی توانش

areisi@kashanu.ac.ir

\* نویسنده مسئول: دانشیار شیمی فیزیک، دانشکده‌ی شیمی، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

<sup>1</sup> Coronene

<sup>2</sup> Corannulene

<sup>3</sup> Sumanene

<sup>4</sup> Circumtrindene

<sup>5</sup>

حلقه در ایجاد میدان دیامغناطیس تعریف می شود و آروماتیسیته‌ی یکپارچه به وسیله‌ی توانش مولکول کروی در ایجاد میدان دیامغناطیس سراسری در مولکول جهت محافظت در نقطه‌ی ای خاص از مولکول توصیف می گردد. از آنجایی که آروماتیسیته تعریف دقیقی ندارد و به صورت تجربی قابل اندازه‌گیری نیست [۴]، از شاخص‌های مختلف مغناطیسی، الکتریکی و یا ساختاری برای ارزیابی آن استفاده می شود. خواص مغناطیسی نزدیک‌ترین رابطه را با آروماتیسیته دارند و بنابراین مناسب‌ترین گزینه برای ارزیابی آن هستند [۵و۶].

در سال ۱۹۹۶ شاخص جابجایی شیمیایی مستقل هسته‌ای<sup>۶</sup> (NICS) توسط شلیر<sup>۷</sup> و همکارانش برای تعیین آروماتیسیته و ضدآروماتیسیته‌ی انواع ترکیبات حلقوی [۱۰-۶]، کلاسترها [۱۱و۱۲]، حالت‌های گذار [۱۳و۱۴]، کمپلکس‌های فلزات واسطه [۱۷-۱۵] و ... معرفی شد. به دلیل فهم ساده و کارایی مناسب و این‌که محاسبات آن آسان می باشد و نیز در انواع نرم‌افزارهای محاسباتی به سادگی قابل انجام است، به طور گسترده مورد استقبال قرار گرفت [۲۰-۱۸]. هرچند در سال‌های بعد ایرادهای زیادی به آن گرفته شد و برخی محققین آن را زیر سؤال بردند [۲۳-۲۱]، ولی با توسعه و موشکافی آن توسط خود شلیر و همکارانش و سایر محققین هنوز هم به عنوان یکی از پرکاربردترین معیارها برای تعیین آروماتیکی و تعیین جریان حلقه در ترکیبات آلی و معدنی می باشد [۲۴]. مقدار NICS به عنوان منفی مقدار مطلق پوشیدگی الکترونی محاسبه شده در مرکز حلقه یا نقاط دیگر تعریف می شود. حلقه‌های با مقادیر NICS منفی را آروماتیک و با مقادیر مثبت را ضد آروماتیک در نظر می‌گیرند. مقادیر NICS بر حسب واحد ppm می‌باشند. این شاخص هم مانند شاخص‌های دیگر موجود در رشته‌های علوم و مهندسی مزایا و معایبی دارد که در مقالات گوناگون مورد بحث و بررسی قرار گرفته است [۲۵و۲۶]. لازرتی و همکارانش متذکر شده‌اند که عموماً شاخص NICS توصیف معتبری از آروماتیسیته ارائه نمی دهد و صرفاً یک توصیف‌گر موضعی آروماتیسیته است که نمی تواند تصویر واضحی از دانسیته‌ی جریان را فراهم کند [۲۷و۲۸]. در عین حال برخی مزایای شاخص NICS عبارتند از: (۱) نیاز به مرجع و یا معادله‌های کالیبراسیون برای ارزیابی ندارد (۲) برای بررسی آروماتیسیته‌ی موضعی و یکپارچه‌ی مولکول‌ها به کار می رود. (۳) با استفاده از برنامه‌های محاسباتی به سادگی قابل محاسبه است [۲۵].

خیلی زود مشخص شد مقدار NICS در یک آنگستروم بالا یا پایین صفحه‌ی حلقه، معیار بسیار مناسب‌تری از جریان حلقه و در نتیجه آروماتیکی یا ضد آروماتیکی بودن می باشد. همچنین مؤلفه‌ی ZZ تنسور پوشیدگی (NICS<sub>ZZ</sub>) در مقایسه با NICS نتایج بسیار بهتری را نشان می دهد [۲۹].

در این پژوهش، خصلت آروماتیکی نانوساختارهای کورانولن (C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>)، سومانن (C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>) و سیرکیومتریبدن (C<sub>36</sub>H<sub>12</sub>) که زیرساخت‌های فولرن (C<sub>60</sub>) هستند و هر سه مولکول، دارای پیوندهای π مزدوج و غیر مسطح می‌باشند و کورونن (C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>)

<sup>6</sup> Nucleus independent chemical shift

<sup>7</sup> Schleyer

که یک مولکول مسطح با پیوندهای  $\pi$  مزدوج می باشد (برای مقایسه آورده شده است) مورد مطالعه قرار می گیرند. ساختار بهینه شده‌ی این مولکول‌ها در شکل ۱ آورده شده است. کورانولن در سال ۱۹۶۶ توسط Barth و Lawton، سومانن در سال ۲۰۰۳ توسط Sakurai و همکارانش، سیرکیومتریندن در سال ۱۹۹۶ توسط Scott و همکارانش و کورونن در سال ۱۹۴۰ توسط Melvin و Newman سنتز شدند [۳۰-۳۳]. در این پژوهش شاخص NICS و  $NICS_{zz}$  برای مولکول‌های ذکر شده در بالا که زیرساخت‌های فولرن می باشند و جزو واحدهای مورد استفاده در نانوفناوری می باشند، محاسبه می شود و این مولکول‌ها از نظر آروماتیکی مورد بررسی قرار می گیرند.

## ۲- روش‌های انجام محاسبات

در این پژوهش کلیه‌ی محاسبات با استفاده از نرم افزارهای گوسین ۰۳ [۳۴] و گوس ویو ۰۵ [۳۵] انجام شد. بهینه سازی ساختارها با استفاده از روش B3LYP و مجموعه پایه‌ی 6-311+G(d) صورت گرفت. روش B3LYP از زیرشاخه‌های روش‌های تابعی دانسیته می باشد که در سال‌های اخیر در شیمی محاسباتی به وفور استفاده شده است و محبوبیت زیادی دارد [۳۶ و ۳۷]. همچنین برای اطمینان از اینکه ساختارهای بهینه شده در روی نمودار سطح انرژی پتانسیل، مربوط به یک کمینه می باشند، محاسبات فرکانس با همان روش و تابع پایه انجام شد. این موضوع از روی عدم وجود فرکانس موهومی در فایل خروجی تأیید می گردد. برای به دست آوردن تنسور پوشیدگی مغناطیسی به منظور محاسبه‌ی NICS، محاسبات GIAO<sup>۸</sup>-NMR به روش B3LYP با همان تابع پایه انجام شد. برای هر ساختار، این محاسبات برای انواع حلقه‌های آن، هر بار با قراردادن اتم مجازی و خیالی<sup>۹</sup> با نماد Bq در مرکز حلقه‌ها و نیز یک آنگستروم بالا و پایین آن و دقیقاً عمود بر همان صفحه انجام شد. سپس مقادیر  $NICS(0)$ ،  $NICS(0)_{zz}$ ،  $NICS(1)$ ،  $NICS(1)_{zz}$ ،  $NICS(-1)$  و  $NICS(-1)_{zz}$  محاسبه شد. نماد صفر برای وسط حلقه و در همان صفحه و نمادهای ۱ و -۱ به ترتیب برای بالا (سطح محدب) و پایین (سطح مقعر) می باشند و اندیس ZZ مربوط به تنسور ZZ پوشیدگی مغناطیسی می باشد. روی هر اتم Bq مقدار NICS از رابطه‌ی زیر محاسبه می شود:

$$NICS = -\sigma_{iso} \quad (1)$$

و مقدار  $\sigma_{iso}$  برابر با میانگین مؤلفه‌های  $xx$ ،  $yy$  و  $zz$  تنسور پوشیدگی می باشد و  $NICS_{zz}$  برابر با منفی مؤلفه‌ی  $zz$  تنسور پوشیدگی در نقطه‌ی مربوطه می باشد. مقادیر منفی NICS، به دلیل وجود جریان دیامغناطیسی القایی حلقه است و نشان دهنده‌ی خصلت آروماتیکی در آن نقطه است، در حالی که مقادیر مثبت آن، به دلیل جریان پارامغناطیسی القایی حلقه می باشد و نشان دهنده‌ی خصلت ضدآروماتیسیته است و مقادیر صفر و نزدیک به صفر نشانگر غیرآروماتیک بودن حلقه است [۳۸]. لازم

<sup>۸</sup> Gauge-independent atomic orbital

<sup>۹</sup> Ghost atom

به ذکر است تعیین مؤلفه ZZ تنسور پوشیدگی و نیز تعیین دقیق محل قرار دادن اتم Bq در بالا و پایین حلقه‌ها زمانیکه حلقه در صفحه XY قرار ندارد کاری بسیار مشکل و زمان‌بر است. در این پژوهش از نرم افزار Multiwfn 3.3.6 برای این کار استفاده شد [۳۹].

### ۳- بحث و نتیجه‌گیری

کورانونل یک هیدروکربن آروماتیک پلی‌سیکلیک کاسه‌ای شکل با یک حلقه‌ی پنج‌ضلعی در مرکز و پنج حلقه‌ی شش‌ضلعی در اطراف آن است (شکل ۱). حلقه‌های شش‌ضلعی، تفاوتی با هم ندارند. بنابراین محاسبات NMR با قرار دادن شش اتم Bq در پنج‌ضلعی و یکی از شش‌ضلعی‌ها (۳ اتم برای هر کدام) انجام شد. سومانن نیز یک هیدروکربن آروماتیک پلی‌سیکلیک و غیر مسطح است که یک حلقه‌ی شش‌ضلعی در مرکز و سه حلقه‌ی شش‌ضلعی و سه حلقه‌ی پنج‌ضلعی به صورت یک در میان در اطراف آن قرار دارد. سه نوع حلقه‌ی متفاوت در آن وجود دارد: شش‌ضلعی وسط، شش‌ضلعی پیرامونی و پنج‌ضلعی، بنابراین محاسبات NMR با قرار دادن ۹ اتم Bq انجام شد. مولکول سیرکیومتریندن ساختاری مشابه سومانن دارد. فقط به هر یک از حلقه‌های پنج‌ضلعی یک جفت حلقه‌ی شش‌ضلعی چسبیده به هم متصل می‌باشد (شکل ۱). در این ساختار ۴ نوع حلقه متفاوت وجود دارد: شش‌ضلعی وسط، شش‌ضلعی متصل به شش‌ضلعی وسط، پنج‌ضلعی و شش‌ضلعی پیرامونی. بنابراین در محاسبات NMR، ۱۲ اتم Bq نیاز می‌باشد. در مولکول کورونن که برخلاف سه مولکول قبلی مسطح می‌باشد و برای مقایسه آورده شده است، فقط دو نوع حلقه وجود دارد و سطح مقعر و محدب ندارد بنابراین تنها چهار اتم Bq برای محاسبه‌ی NMR لازم دارد تا کلیه‌ی اطلاعات لازم به دست آید. نتایج مربوط به این محاسبات در جدول ۱ خلاصه شده است.

یکی از مهمترین برتری‌های شاخص NICS که قبلاً هم به آن‌ها اشاره شد این است که به سادگی در انواع برنامه‌های محاسباتی قابل محاسبه می‌باشد ولی ایرادهایی نیز به آن گرفته شده است از جمله اینکه در مولکول‌های پیچیده‌تر و یا مولکول‌های دارای برخی فلزات واسطه و یا برخی مولکول‌های معدنی ممکن است نتایج حاصل از این شاخص با نتایج واقعی سازگاری خیلی خوب نداشته باشد. شلیر و همکارانش در سال‌های بعد، استفاده از این شاخص را کاملاً توسعه دادند. از جمله آن‌ها پیشنهاد کردند به جای استفاده کلی از NICS(0) آن را به قسمت‌های مختلف تقسیم نمایند و سهم اربیتال‌های  $\pi$ ، سهم پیوندهای  $\sigma$  حلقه و بقیه‌ی سهم‌های ناشی از پیوندهای C-H و اربیتال‌های درونی را جدا نمایند. و یا سهم حاصل از مؤلفه‌های ZZ, XY, ..., XX تنسورهای پوشیدگی را جدا نمایند. تکیه بر NICS(x)<sub>zz</sub> و یا NICS(x) <sub>$\pi$ zz</sub> نتایج بسیار بهتری نشان می‌دهد و بسیاری از ایرادهای گرفته شده به این شاخص را برطرف می‌کند.

ذکر این نکته ضروری است که در معیار NICS مربوط به مرکز حلقه ((NICS(0) و یک آنگستروم بالاتر از مرکز حلقه ((NICS(1)، به جز الکترون‌های  $\pi$ ، الکترون‌های  $\sigma$  نیز اثرگذار می‌باشند که در مورد NICS(1) این اثر گذاری کمتر است. اثر پیوند های  $\sigma$  در روند ارزیابی جریان  $\pi$  حلقه که معیار واقعی آروماتیسیته است، اختلال بوجود می‌آورد. با توجه به این که ترکیبات پلی سیکلیک بررسی شده در این مقاله غیر مسطح هستند، می‌توان گفت هر چند اتم های Bq در سطوح مقعر به دلیل احاطه شدن توسط چهارچوب مولکول بیشتر از اتم های Bq سطح محدب از پیوند های  $\sigma$  اثر می‌پذیرند ولی احاطه شدن توسط چهارچوب مولکول به همان نسبت نیز باعث افزایش سهم الکترون‌های  $\pi$  در سطح مقعر می‌گردد. یعنی سطح مقعر نسبت به سطح محدب هم بیشتر تحت تأثیر الکترون‌های  $\pi$  و هم تحت تأثیر الکترون‌های  $\sigma$  قرار می‌گیرد. متأسفانه تعیین سهم پیوند های  $\sigma$  در دو سطح مقعر و محدب، بویژه در ترکیبات پلی سیکلیک غیر مسطح کار ساده‌ای نیست. نرم‌افزار  $ADF^{10}$  برای ترکیبات مسطح می‌تواند سهم الکترون‌های  $\pi$  و  $\sigma$  را در آروماتیسیته تا حدودی مشخص نماید ولی در ترکیبات غیر مسطح این کارایی را ندارد. یکی از راه‌های مناسب برای حذف اثرات پیوند های  $\sigma$  استفاده از تصحیحاتی است که اخیراً توسط استانگر<sup>۱۱</sup> تحت عنوان NICSSOM ارائه شده است [۱۱]. ولی این مدل نیز گاهی در مورد حلقه‌های کوچک و نیز برای ترکیبات پلی سیکلیک نتایج کاملاً غلط ارائه می‌نماید [۴۰]. هر چند به دلیل عدم وجود فلزات واسطه در ترکیبات مورد مطالعه در این کار و متقارن بودن مولکول‌ها و عدم پیچیدگی این ترکیبات و نیز عدم وجود گروه‌های عاملی، نیاز به جدا کردن سهم پیوندهای  $\pi$  برای این مولکول‌ها چندان ضروری به نظر نمی‌رسد و با  $NICS(x)_{zz}$  می‌توان قضاوت درستی در مورد آروماتیسیته این ترکیبات ارائه نمود.

در جدول ۱ علاوه بر مقدار NICS(0)، NICS(1) و NICS(-1) مقدار  $NICS(0)_{zz}$ ،  $NICS(1)_{zz}$  و  $NICS(-1)_{zz}$  را نیز گزارش کرده‌ایم.

یک روش ساده و عملی برای حذف سهم الکترون‌های  $\sigma$  توسط خود شلیر و همکارانش پیشنهاد شد. در این روش به جای استفاده از مقدار NICS در مرکز حلقه ((NICS(0)، مقدار آن در یک آنگستروم بالا ((NICS(1) یا پایین مرکز حلقه ((NICS(-1) محاسبه می‌شود زیرا در این نقاط دانسیته الکترونی مربوط به الکترون‌های اربیتال‌های  $\sigma$  بسیار ناچیز درحالی‌که سهم الکترون‌های اربیتال‌های  $\pi$  بیشینه‌ی مقدار خود می‌باشد. این موضوع را لازرتی و فاولر<sup>۱۲</sup> با رسم منحنی‌های جریان حلقه نشان داده‌اند. به همین دلیل در جدول ۱ مقادیر  $NICS_{zz}(1)$  و  $NICS_{zz}(-1)$  گزارش شده است.

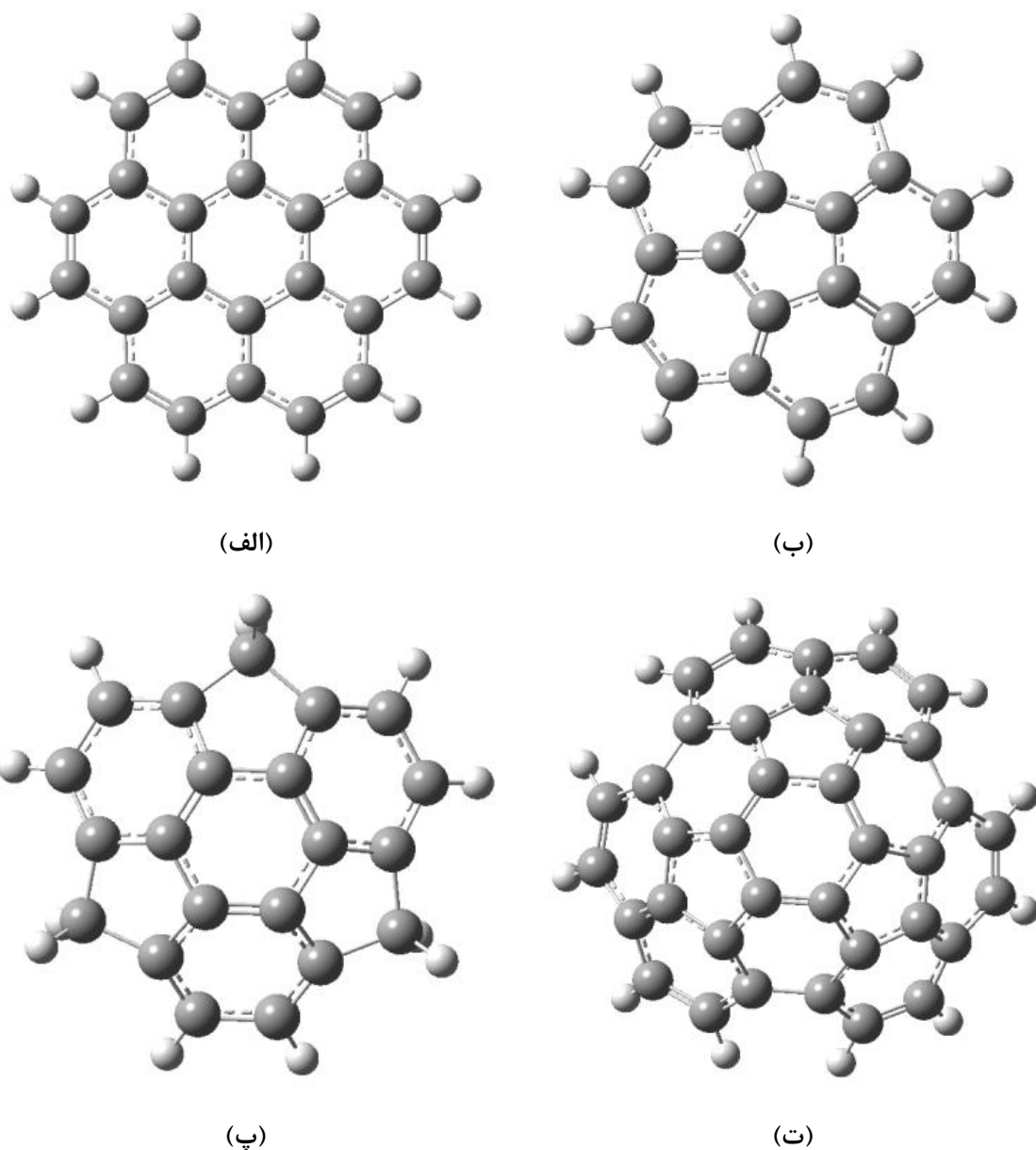
<sup>10</sup> Amsterdam Density Functional

<sup>11</sup> Stanger

<sup>12</sup> Fowler

جدول ۱: مقادیر  $NICS(0)$ ،  $NICS(0)_{zz}$ ،  $NICS(1)$ ،  $NICS(1)_{zz}$ ،  $NICS(-1)$  و  $NICS(-1)_{zz}$  در وسط، یک آنگستروم بالا و پایین حلقه‌های مختلف مولکول‌های کورونن، کورانولن، سومانن و سیرکیومتریندین.

مولکول	حلقه	$NICS(-1)$	$NICS(0)$	$NICS(1)$	$NICS_{zz}(-1)$	$NICS_{zz}(0)$	$NICS_{zz}(1)$
کورونن	شش ضلعی مرکزی	-4.24	-0.22	-4.24	-7.95	16.84	-7.95
	شش ضلعی پیرامونی	-11.86	-9.50	-11.86	-31.17	-13.30	-31.17
کورانولن	پنج ضلعی	-4.03	8.35	2.89	10.98	51.24	9.84
	شش ضلعی	-12.84	-6.43	-5.48	-24.00	-1.90	-15.37
سومانن	شش ضلعی مرکزی	-10.37	-2.43	-0.30	-11.01	14.24	-0.77
	شش ضلعی پیرامونی	-13.55	-9.16	-6.59	-28.88	-9.75	-18.23
	پنج ضلعی	-5.55	2.76	1.71	3.19	34.36	6.45
سیرکیومتریندین	شش ضلعی مرکزی	-15.46	-2.86	0.89	-9.72	16.46	1.39
	پنج ضلعی	-7.96	6.97	4.50	14.22	50.20	12.94
	شش ضلعی	-15.70	-6.43	-1.70	-17.62	5.73	-4.92
	شش ضلعی پیرامونی	-14.02	-6.99	-4.57	-21.46	-0.62	-12.95



شکل ۱: ساختار بهینه شده‌ی: (الف) کورونن (مسطح) و سه مولکول غیرمسطح (ب) کورانولن، (پ) سومانن و (ت) سیرکیوتریندن.

نگاه اجمالی به نتایج موجود در جدول ۱ نشان می‌دهد به طور کلی مقادیر NICS یا  $NICS_{zz}$  مربوط به سطح مقعر هر مولکول نسبت به سطح محدب، منفی‌تر می‌باشد که به جریان حلقه‌ی القایی بیشتر مربوط به سطح داخلی نسبت به سطح بیرونی، مربوط است که با انتظار ما کاملاً همخوانی دارد. در مولکول مسطح کورونن، داده‌های جدول نشان می‌دهد حلقه‌های شش‌ضلعی پیرامونی کاملاً خصلت آروماتیکی دارند ولی حلقه‌ی شش‌ضلعی وسط تا حدودی غیرآروماتیک و یا حتی با توجه به  $NICS_{zz}$  ضدآروماتیک می‌باشد. مقادیر  $NICS_{zz}$  نشان می‌دهد در مولکول کورانولن، حلقه‌ی پنج‌ضلعی کاملاً ضدآروماتیک و حلقه‌های

شش ضلعی کاملاً آروماتیک می باشند که می توان گفت جریان حلقه‌ی دیامغناطیسی القایی خوبی در شش ضلعی‌های کناری برقرار است ولی در پنج ضلعی وسط جریان پارامغناطیسی القایی حلقه ایجاد می شود.

در مولکول سومانن نتایج  $NICS_{zz}$  نشان می دهد شش ضلعی وسط تا حدودی خصلت غیر آروماتیکی، شش ضلعی‌های پیرامونی دارای خصلت آروماتیکی و پنج ضلعی‌ها دارای خصلت ضد آروماتیکی می باشند. در مولکول سیرکیومتریندن داده‌های جدول ۱ نشان می دهد شش ضلعی مرکزی تا حدودی غیر آروماتیک، پنج ضلعی‌ها ضد آروماتیک، شش ضلعی‌های متصل به حلقه مرکزی کمی آروماتیک و شش ضلعی‌های پیرامونی بسیار آروماتیک می باشند.

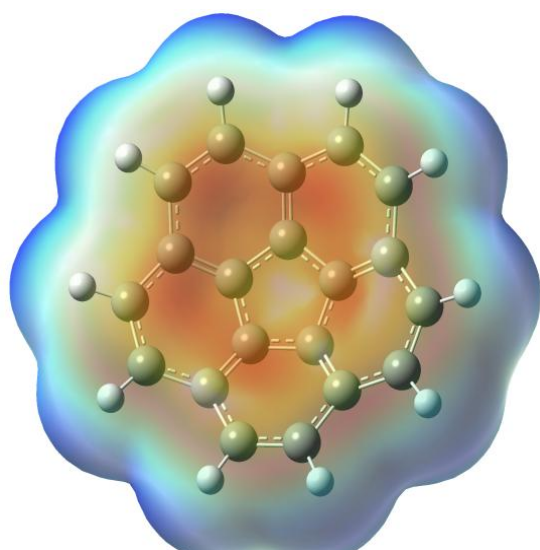
گروه دیگری از محققین نظیر لازرتی و همکارانش برای بحث سنجش آروماتیسیته در ترکیبات پلی سیکلی روی موضوع جریان الکترون‌ها در حلقه تأکید دارند. برای اینکه بینش کلی از جریان‌های الکترونی در حلقه‌های ترکیبات پلی سیکلی مورد مطالعه به دست آوریم، در شکل ۲ نمودارهای پتانسیل الکترواستاتیک مولکولی<sup>۱۳</sup> این ترکیبات آورده شده است. وجود یک ارتباط منطقی بین این نمودارها و داده‌های جدول ۱ نشان می دهد شاخص  $NICS$  به خوبی خصلت آروماتیکی و ضد آروماتیکی را در حلقه‌های مختلف این ترکیبات نشان می دهد.

شکل ۲ نشان می دهد برای کورانولن در حلقه‌های شش ضلعی جریان حلقه‌ی الکترونی بیشتری نسبت به پنج ضلعی‌ها وجود دارد که مقادیر  $NICS_{zz}(1)$  و  $NICS_{zz}(-1)$  نیز این موضوع را کاملاً تأیید می نماید. به اعداد  $9/84$  و  $10/98$  برای پنج ضلعی و  $15/37$  و  $24/00$  برای شش ضلعی‌ها دقت شود. (مقادیر منفی نشانه آروماتیک و مثبت نشانه‌ی ضد آروماتیک بودن می باشد). برای سطح مقعر نسبت به محدب عدد منفی بزرگتر، دانسیته و جریان حلقه‌ی الکترونی بزرگتری را نشان می دهد.

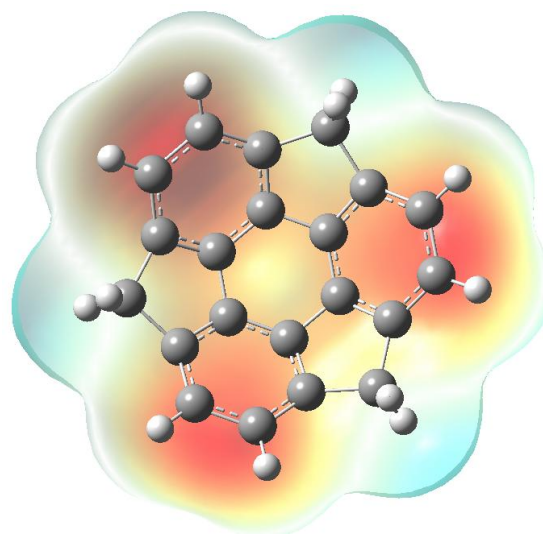
در مولکول سومانن، با توجه به شکل ۲ انتظار می رود به دلیل داشتن جریان حلقه بیشتر، شش ضلعی‌های پیرامونی نسبت به پنج ضلعی‌ها و شش ضلعی میانی، خصلت آروماتیکی بیشتری را نشان دهند. با دقت در جدول ۱ مقادیر به دست آمده برای  $NICS_{zz}(1)$  و  $NICS_{zz}(-1)$  این موضوع را کاملاً تأیید می نماید. شکل ۲ نشان می دهد برای مولکول مسطح سومانن در تمام شش ضلعی‌ها، جریان حلقه وجود دارد. ولی در حلقه‌های شش ضلعی پیرامونی این جریان بیشتر است که این موضوع با داده‌های جدول ۲ نیز همخوانی کامل دارد. همین ارتباط برای مولکول سیرکیومتریندن نیز مشاهده می گردد.

<sup>13</sup> Molecular electrostatic potential

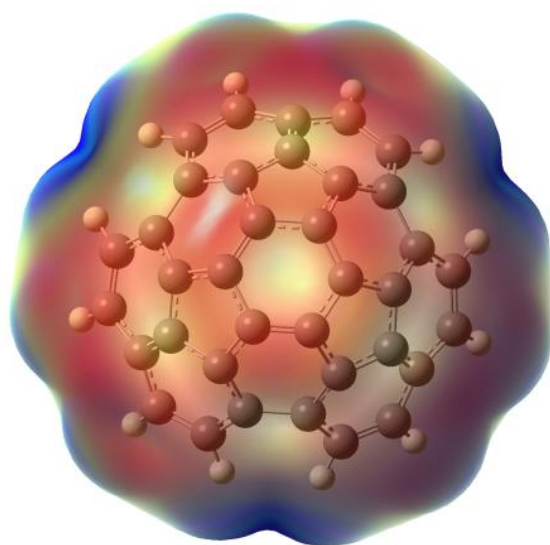




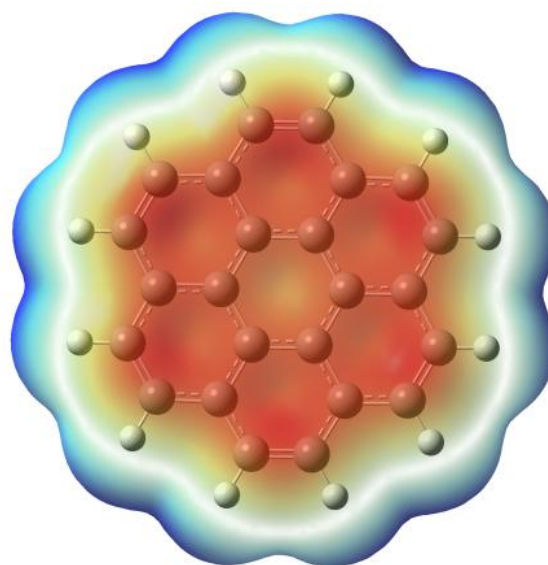
(ب)



(الف)



(ت)



(پ)

شکل ۲: نمودارهای پتانسیل الکترواستاتیک مولکولی برای الف) سومان، ب) کورانولن، پ) کورونن و ت) سیرکیومتریندن.

بحث فوق تا حدودی وضعیت آروماتیکی موضعی روی هر حلقه را نشان می دهد. اگر میانگین گیری از مقادیر  $NICS_{zz}$  را معیاری برای سنجش آروماتیکی کلی مولکولها در نظر بگیریم و میانگین  $NICS_{zz}$  را با توجه به مقادیر  $NICS(0)_{zz}$ ،  $NICS(1)_{zz}$  و  $NICS(-1)_{zz}$  به دست آورده و مقایسه کنیم برای مولکولهای کورونن، کورانولن، سومان و سیرکیومتریندن به ترتیب مقادیر

۲۱/۵۷-، ۷/۴۶-، ۱۶/۱۳- و ۰/۵۲- به دست می‌آید که نشان می‌دهد کورونن و سومان کاملاً آروماتیک، کورانولن تاحدودی آروماتیک و سیرکیومتریندن غیر آروماتیک می‌باشد.

#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش برای چهار ترکیب پلی‌سیکلیک کورونن، کورانولن، سومان و سیرکیومتریندن محاسبات بهینه سازی، فرانسی و NMR در سطح نظری B3LYP/6-311+G(d) انجام شد و با استفاده از تنسورهای پوشیدگی مغناطیسی، مقادیر NICS و NICS<sub>zz</sub> در محل‌های مختلف این مولکول‌ها محاسبه شد و از این نتایج به عنوان یک معیار برای سنجش آروماتیکی، غیرآروماتیکی و ضدآروماتیکی کلی و موضعی استفاده شد. این پژوهش موارد زیر را نشان می‌دهد:

۱. به طور کلی مقادیر NICS یا NICS<sub>zz</sub> مربوط به سطح مقعر هر مولکول، منفی‌تر از سطح محدب می‌باشد که به جریان حلقه‌ی القایی بیشتر مربوط به سطح داخلی نسبت به سطح بیرونی، مربوط است.
۲. در مولکول مسطح کورونن، داده‌ها نشان می‌دهد حلقه‌های شش ضلعی پیرامونی کاملاً خصلت آروماتیکی دارند ولی حلقه‌ی شش ضلعی وسط تا حدودی غیرآروماتیک و یا ضدآروماتیک می‌باشد.
۳. در مولکول کورانولن، حلقه‌ی پنج ضلعی کاملاً ضدآروماتیک و حلقه‌های شش ضلعی کاملاً آروماتیک می‌باشند که می‌توان گفت جریان حلقه‌ی دیامغناطیسی القایی خوبی در شش ضلعی‌های کناری برقرار است ولی در پنج ضلعی وسط جریان پارامغناطیسی القایی حلقه ایجاد می‌شود.
۴. در مولکول سومان شش ضلعی وسط تاحدودی خصلت غیر آروماتیکی، شش ضلعی‌های پیرامونی دارای خصلت آروماتیکی و پنج ضلعی‌ها دارای خصلت ضدآروماتیکی می‌باشند.
۵. در مولکول سیرکیومتریندن شش ضلعی مرکزی تاحدودی غیرآروماتیک، پنج ضلعی‌ها ضد آروماتیک، شش ضلعی‌های متصل به حلقه مرکزی کمی آروماتیک و شش ضلعی‌های پیرامونی بسیار آروماتیک می‌باشند.
۶. میانگین مقادیر NICS<sub>zz</sub> برای مولکول‌های کورونن، کورانولن، سومان و سیرکیومتریندن به ترتیب برابر ۲۱/۵۷-، ۷/۴۶-، ۱۶/۱۳- و ۰/۵۲- می‌باشد که نشان می‌دهد کورونن و سومان کاملاً آروماتیک، کورانولن تاحدودی آروماتیک و سیرکیومتریندن غیر آروماتیک می‌باشد.

## ۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه کاشان (پژوهانه شماره ۴۶۳۵۷۷/۳) برای انجام این پژوهش صمیمانه تشکر می‌نمایند.

## ۶- مراجع

- [1] H. F-B-Shaidaei, Ch.S. Wannere, C.m. Corminboeuf, R.Puchta, P.v. R. Schleyer, *Org. Lett.* **5** (2006) 863.
- [2] P. Von Ragué Schleyer, H. Jiao, N. Van Eikema, V. Malkin, O. Malkina, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 12669.
- [3] L. Andjelković, M. Perić, M. Zlatar, S. Grubišić, M. Gruden-Pavlović, *Tetrahedron Lett.* **53** (2012) 794.
- [4] Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. R. Schleyer, *Chem. Rev.-Columbus*, **105** (2005) 3842.
- [5] A.R. Katritzky, M. Karelson, S. Sild, T.M. Krygowski, K. Jug, *J. Org. Chem.* **63** (1998) 5228.
- [6] P.v.R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N.J.v.E, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 6317.
- [7] R. Gershoni-Poranne, C.M. Gibson, P.W. Fowler, A. Stanger, *J. Org. Chem.* **78** (2013) 7544.
- [8] H. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 9364.
- [9] C. Foroutan-Nejad, Z. Badri, S. Shahbazian, P. Rashidi-Ranjbar, *J. Phy. Chem. A.* **115** (2011) 12708.
- [10] C. Foroutan-Nejad, S. Shahbazian, P. Rashidi-Ranjbar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** (2010) 12630.
- [11] A. Stanger, *J. Org. Chem.* **75** (2010) 2281.
- [12] M.L. McKee, Z.-X. Wang, P.R. v. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 4781.
- [13] A. Hirsch, Z. Chen, H. Jiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39** (2000) 3915.
- [14] D. Sawicka, S. Wilsey, K.N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 864.
- [15] P.R. v. Schleyer, J.I. Wu, F.P. Cossio, I. Fernandez, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 4909.
- [16] B. Schleyer, D.V. Simion, T.S. Sorensen, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 510.
- [17] B.T. Psciuk, R.L. Lord, C.H. Winter, H.B. Schlegel, *J. Chem. Theory Comput.* **8** (2012) 4950.
- [18] C. Corminboeuf, T. Heine, J. Weber, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** (2003) 246.
- [19] R. Islas, G. Martínez-Guajardo, J.O.C. Jiménez-Halla, M. Solà, G. Merino, *J. Chem. Theory Comput.* **6** (2010) 1131.
- [20] F. Feixas, E. Matito, J. Poater, M. Solà, *J. Phys. Chem. A* **111** (2007) 4513.
- [21] J. Poater, M. Sola, R. G. Viglione, R. Zanasi. *J. Org. Chem.* **69** (2004) 7537.

- [22] S. Pelloni, P. Lazzeretti, *J. Phys. Chem. A* **117**, (2013) 9083.
- [23] Z. Badri, S. Pathak, H. Fliegl, P. Rashidi-Ranjbar, R. Bast, R. Marek, C. Foroutan-Nejad, K. Ruud, *J. Chem. Theory Comput.* **9** (2013) 4789.
- [24] Z. Chen, C.S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P.v.R. Schleyer, *Chem. Rev.-Columbus* **105** (2005) 3842.
- [25] C. Foroutan-Nejad, *J. Phys. Chem. A* **115** (2011) 12555.
- [26] A. Stanger, *J. Phys. Chem. A* **112** (2008) 12849.
- [27] P. Lazzeretti, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6** (2004) 217.
- [28] S. Pelloni, G. Monaco, P. Lazzeretti, R. Zanasi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** (2011) 20666.
- [29] N.S. Mills, K.B. Llagostera, *J. Org. Chem.* **72** (2007) 9163.
- [30] W.E. Barth, R.G. Lawton, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 380.
- [31] H. Sakurai, T. Daiko, T. Hirao, *Science* **301** (2003) 1878.
- [32] L.T. Scott, M.S. Bratcher, S. Hagen, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 8743.
- [33] M.S. Newman, *J. Am. Chem. Soc.* **62** (1940) 1683.
- [34] M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, et al., Gaussian 03, Revision E. 01. Wallingford CT: Gaussian, Inc. (2004).
- [35] A. Frisch, H. Hratchian, R. Dennington, A. Todd, T. Keith, J. Millam, GaussView 5, (2009).
- [۳۶] لیلی رحیمی اهر، زهره رحیمی اهر، دانشگاه سمنان، مجله شیمی کاربردی، سال یازدهم، شماره ۴۰ (۱۳۹۵) ص ۲۳.
- [۳۷] علی عرب، فریدون گیل، دانشگاه سمنان، مجله شیمی کاربردی، سال دهم، شماره ۳۴ (۱۳۹۴) ص ۳۴.
- [38] K. Kavitha, M. Manoharan, P. Venuvanalingam, *J. Org. Chem.* **70** (2005) 2528.
- [39] T. Lu, F.W. Chen, *J. Comput. Chem.* **33** (2012) 580.
- [40] D. Sundholm, R.J.F. Berger, H. Fliegl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** (2016) 15934.