



# بررسی تأثیر جهت‌گیری و تعداد واحدهای بورن- نیتروژن در موقعیت اسپوک نانوکاسه سومان بر ویژگی آن

سلماز عبدالهی جونقانی ایزنب بیگلری\*

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه لرستان، خرم‌آباد، لرستان، ایران

**چکیده:** در این پژوهش، پیوندهای C=C در موقعیت اسپوک نانوکاسه سومان با واحدهای B-N، در دو جهت‌گیری متفاوت جایگزین شده‌اند. بررسی محاسباتی ساختارها با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT) انجام شده است. تأثیر جهت‌گیری واحدهای N-B و همچنین تعداد آنها بر ویژگی نوری غیرخطی (NLO) سومان بررسی شده است. ساختارهای دوپ شده تغییرات چشمگیری در ساختار هندسی، اروماتیسیته و مقدار نخستین فراقطبش پذیری ( $\beta_0$ ) نشان می‌دهند. در الگوی جهت‌گیری BN، با افزایش تعداد واحدهای BN، عمق نانوکاسه و گشتاور دوقطبی به طور خطی کاهش یافته و در ساختار 6BN به 0.0 D و 0.0 Å می‌رسند. در جهت‌گیری دیگر (NB)، با افزایش تعداد واحدهای N-B، عمق نانوکاسه و گشتاور دوقطبی به طور خطی افزایش یافته و در ساختار 6NB به مقدار بیشینه (5.0 D و 1.808 Å) می‌رسند. مقدار انرژی گپ ( $E_{gap}$ ) در جایگزینی BN/CC هر دو جهت‌گیری کمتر از مولکول سومان است. همچنین، کاهش مقادیر میانگین NICS ساختارها نشان می‌دهد که اروماتیسیته ساختارهای BN-سومان نسبت به نانوکاسه سومان کاهش یافته است. ویژگی نوری غیرخطی همه ساختارها در هر دو جهت‌گیری افزایش یافته است، به طوری که مقدار  $\beta_0$  در ساختار 2BN-3 برابر با 953.1 au است که نسبت به مولکول اصلی ۱۲ برابر شده است. نتایج این کار پژوهشی می‌تواند در طراحی مواد نوری غیر خطی جدید مفید باشد.

**واژگان کلیدی:** نانوکاسه سومان، الگوی جهت‌گیری BN، ویژگی نوری غیرخطی، اروماتیسیته، نظریه تابعی چگالی.

[biglari.z@lu.ac.ir](mailto:biglari.z@lu.ac.ir)

رفته با توزیع نامتقارن الکترونی هستند و در نتیجه منجر به ایجاد گشتاور دوقطبی دائمی، ویژگی فیزیکی و شیمیایی ویژه در آنها میشود. ساده‌ترین نانوکاسه‌ها کوادرانولن ( $C_{16}H_8$ ,  $C_{4v}$ )، کورانولن ( $C_{20}H_{10}$ ,  $C_{5v}$ ) و سومان ( $C_{21}H_{12}$ ,  $C_{3v}$ ) هستند. کورانولن و سومان بخش‌هایی از فولرن  $C_{60}$  و نانولوله‌ها هستند که در تمام زمینه‌های علوم مانند الکترونیک و جذب که نانولوله‌ها و فولرن‌ها کاربرد دارند، این دو نیز مورد توجه قرار گرفته‌اند [۷-۴]. سومان (شکل ۱) بخشی از ساختار است که در سال ۲۰۰۳ توسط گروه هیروا سنتز شد [۲] و فرصتهای جدیدی را برای مطالعه‌ی نانوکاسه‌ها بوجود آورد. این مولکول به علت جدایی بار

## ۱- مقدمه

نانوکاسه‌ها یا کورانولن‌ها، هیدروکربن‌های پلی‌آروماتیک  $\pi$ - مزدوج کاسه‌ای شکل ( $\pi$ - bowls or buckybowls) هستند. این ترکیبات نزدیک به دو دهه است که ساخته شده و پژوهش‌های فراوانی در بررسی ویژگی و کاربردهای آنها انجام شده است [۳-۱]. نانوکاسه‌ها عموماً شامل چند حلقه پنج یا شش کربنی هستند و به طریقی به هم متصل شده‌اند که ساختاری کاسه‌ای شکل بسازند. این ترکیبات دارای دو سطح متفاوت برآمده و فرو

هیدروکربنهای چندحلقه ای آروماتیک حاوی BN سنتز و گزارش شده است [۳۰]. تأثیر واحدهای BN روی واکنش دیلز-آلدر در یک نانو کاسه به طور محاسباتی گزارش شده است [۳۱]. به-تازگی مطالعه‌ی مفصلی بر جایگزینی BN/CC بر موقعیت اسپوک مولکول کورانولن انجام شده است و تأثیر موقعیت و جهت‌گیری این جایگزینی بر ویژگی‌هایی مانند ساختار، گشتاور دوقطبی، قطبش‌پذیری، آروماتیسیته، ویژگی نوری غیرخطی و... با روش DFT بررسی شده است [۳۲]. سومان به دلیل داشتن عمق بیشتر و داشتن حلقه‌های پنج‌تایی ویژگی‌های منحصر به فردی دارد که می‌تواند همچنان هدف بسیاری از پژوهش‌ها قرار گیرد. اگرچه مطالعات زیادی در زمینه‌ی جایگذاری اتمهای کربن بنزیلیک در سومان با دیگر اتمها انجام شده است [۱۱-۱۳] ولی تاکنون کاری در زمینه‌ی بررسی تأثیر جایگزینی BN/CC در این مولکول گزارش نشده است. در این پژوهش، تأثیر جایگزینی BN/CC در موقعیت اسپوک سومان با دو جهت‌گیری متفاوت ویژگی نوری غیرخطی آنها بررسی می‌شود. نتایج این کار تحقیقاتی میتواند در طراحی مواد نوری غیرخطی جدید مفید باشد.

## ۲- روشهای محاسبات

ساختار هندسی نانوکاسه سومان و مشتقات حاوی BN در موقعیت اسپوک آن طراحی و در سطح نظری B3LYP/6-311++G(d,p) بهینه شده‌اند. سپس، محاسبات فرکانس در همین سطح از محاسبات انجام شد تا از قرار گرفتن ساختارها در حالت پایه و حداقل انرژی اطمینان حاصل شود. برای محاسبه ویژگی نوری غیر خطی ساختارهای بهینه شده از روش CAM-B3LYP استفاده شده است. این تابعی نتایج مناسبی برای اولین و دومین فراقطبش‌پذیری تولید می‌کند. در میدان الکتریکی یکنواخت و ضعیف انرژی سیستم با رابطه‌ی زیر بیان می‌شود [۳۳، ۳۴]:

$$E = E^0 - \mu_{\alpha} F_{\alpha} - \frac{1}{2} \alpha_{\alpha\beta} F_{\alpha} F_{\beta} - \frac{1}{6} \beta_{\alpha\beta\gamma} F_{\alpha} F_{\beta} F_{\gamma} - \dots \quad (1)$$

در این رابطه  $E^0$  انرژی مولکولی کل در غیاب میدان الکتریکی و  $F_{\alpha}$  مولفه‌ی میدان الکتریکی در راستای  $\alpha$  است. در این رابطه  $\mu_{\alpha}$  و  $\alpha_{\alpha\beta}$  و  $\beta_{\alpha\beta\gamma}$  به ترتیب گشتاور دوقطبی، قطبش‌پذیری و اولین

قابل توجه، دارای ممان دوقطبی به نسبت بالایی است که می‌تواند در فرایند جذب فیزیکی بسیاری از ترکیبات مانند  $H_2$ ،  $CO$ ،  $CO_2$ ،  $NH_3$  و  $O_3$  مورد استفاده قرارگیرد [۸-۱۰]. سومان ساختاری است با یک حلقه شش کربنی در مرکز و شش حلقه پنج و شش کربنی که به طور یک در میان در اطراف حلقه مرکزی قرار گرفته‌اند (شکل ۱). یکی از ویژگی مهم سومان که کاربردهای آن را نسبت به کورانولن بیشتر می‌کند وجود سه موقعیت بنزیلیک است. جایگزینی اتمهای کربن بنزیلیک (اتم-های  $CH_2$  در حلقه‌های پنج‌تایی با هیبرید  $sp^3$ ) با اتمها و گروههای S، O، NH و BH ویژگی الکترونی، نوری، عمق مولکول و حتی قابلیت جذب سومان را تغییر می‌دهد و در برخی موارد این ویژگی را بهبود می‌بخشد [۱۱-۱۳]. جایگزینی پیوندهای  $C=C$  با واحدهای هم الکترون B-N در هیدروکربنهای آروماتیک، زمینه‌ی جدیدی از پژوهش‌های در شاخه‌های مختلف شیمی در حوزه‌های آلی، معدنی، مواد و شیمی محاسباتی به خود اختصاص داده است [۱۴-۱۶]. واحد قطبی‌تر B-N به جای  $C=C$  ترکیبات هتروسیکلی جدیدی با ویژگی‌های شیمیایی و الکترونیکی تغییر یافته بوجود می‌آورد که از نظر ساختار [۱۷-۱۹] و آروماتیسیته [۲۰-۲۲] با مولکول‌های اولیه بسیار متفاوت هستند. این ترکیبات، مواد مناسبی برای کاربرد در زمینه-هایی مانند پیل‌های خورشیدی [۲۳]، داروها [۲۴] و ترکیبات الکترونیکی آلی [۲۵] هستند.

دوار و همکارانش، برای نخستین بار در دهه‌های ۱۹۵۰ و ۱۹۶۰ جایگزینی یک یا چند واحد BN به جای  $C=C$  را در هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای معرفی کردند و تعداد زیادی از ترکیبات آروماتیک BN-جایگزیده سنتز و گزارش شد [۲۶]. همچنین، مطالعاتی جهت بررسی اثر موقعیت و جهت‌گیری این واحدهای دوقطبی بر ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی ترکیبات انجام شد. این پژوهش‌ها نشان دادند که ویژگی الکترونی ایزومرهای حاوی BN به طور چشمگیری متفاوت هستند. به عبارتی موقعیت واحدهای BN در مولکول و جهت‌گیری آنها تأثیر زیادی بر ویژگی شیمیایی و فیزیکی سیستم‌های آلی دارند [۲۷-۲۹].

اگرچه پژوهش زیادی در زمینه هیدروکربنهای چندحلقه‌ای مسطح حاوی BN انجام شده است اما فقط یک ترکیب از

جایگزین شده‌اند. ساختارهای بهینه شده ترکیبات BN-سومان و NB-سومان در شکل ۲ نشان داده شده اند. مقادیر انرژی کل مطلق  $E_{total}$  (au)، انرژی پایداری نسبی (RSE) بر حسب eV و کمترین فرکانس ارتعاشی ( $cm^{-1}$ ) ساختارهای بررسی شده در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱: انرژی مطلق کل  $E_{total}$ ، انرژی پایداری نسبی (RSE) و کمترین فرکانس ارتعاشی  $\nu_{lowest}$  ساختارهای بررسی شده

Structures	$E_{total}$ (au)	RSE (eV)	$\nu_{lowest}$ ( $cm^{-1}$ )
sum	-807.613	-	129.8
1BN	-811.060	0.00	122.8
1NB	-814.456	0.80	123.3
2BN-1	-814.508	0.05	101.3
2BN-2	-814.471	1.06	107.6
2BN-3	-814.471	1.05	110.0
2BN-4	-814.510	0.00	100.8
2NB-1	-814.422	2.40	116.4
2NB-2	-814.422	2.40	116.3
2NB-3	-814.429	2.21	114.8
2NB-4	-814.455	1.49	115.1
3BN-1	-817.921	0.98	75.8
3BN-2	-817.922	0.94	81.0
3BN-3	-817.883	2.01	88.9
3BN-4	-817.957	0.00	69.4
3NB-1	-817.853	2.82	109.3
3NB-2	-817.861	2.60	109.0
3NB-3	-817.828	3.51	106.5
3NB-4	-817.885	1.97	109.9
4BN-1	-821.335	0.00	45.7
4BN-2	-821.334	3.03	47.0
4BN-3	-821.296	1.05	62.4
4BN-4	-821.295	1.09	57.4
4NB-1	-821.266	1.88	99.8
4NB-2	-821.264	1.94	101.1
4NB-3	-821.240	2.57	100.1
4NB-4	-821.232	2.81	98.7
5BN	-824.708	0.00	32.4
5NB	-824.648	1.64	93.0
6BN	-828.081	0.00	29.8
6NB	-828.033	1.31	87.7

تمام ساختارها در حالت پایه هستند و فرکانس منفی ندارند. نتایج به دست آمده از جدول ۱ نشان می‌دهد که ساختارهای BN-سومانها در مقایسه با ساختارهای NB-سومانها پایدارتر هستند. در همه مولکولها با یک فرمول شیمیایی، کمترین انرژی مربوط به یکی از ساختارهای BN است. برای مثال انرژی 1NB به اندازه 0.798 eV بیشتر از انرژی 1BN است یا در ساختارهایی با دو واحد BN، کمترین انرژی مربوط به 2BN-4

فراقتبش پذیری را بیان می‌کنند. قطبش پذیری متوسط ( $\alpha$ ) و نخستین فراقتبش پذیری ( $\beta_0$ ) به صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (2)$$

$$\beta_0 = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^2 \quad (3)$$

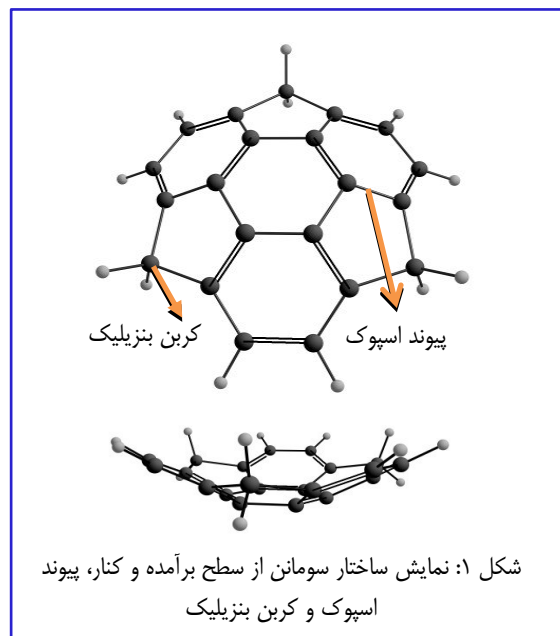
$$\beta_i = \frac{3}{5}(\beta_{iii} + \beta_{ijj} + \beta_{ikk}); i, j, k = x, y, z \quad (4)$$

عبارت  $\beta_0$  یک تانسور سه بعدی است و با عنوان ضریب پاسخ نوری غیرخطی (NLO) شناخته می‌شود. همه محاسبات با برنامه "گوسین 09" انجام شده است.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- ساختارهای بهینه شده

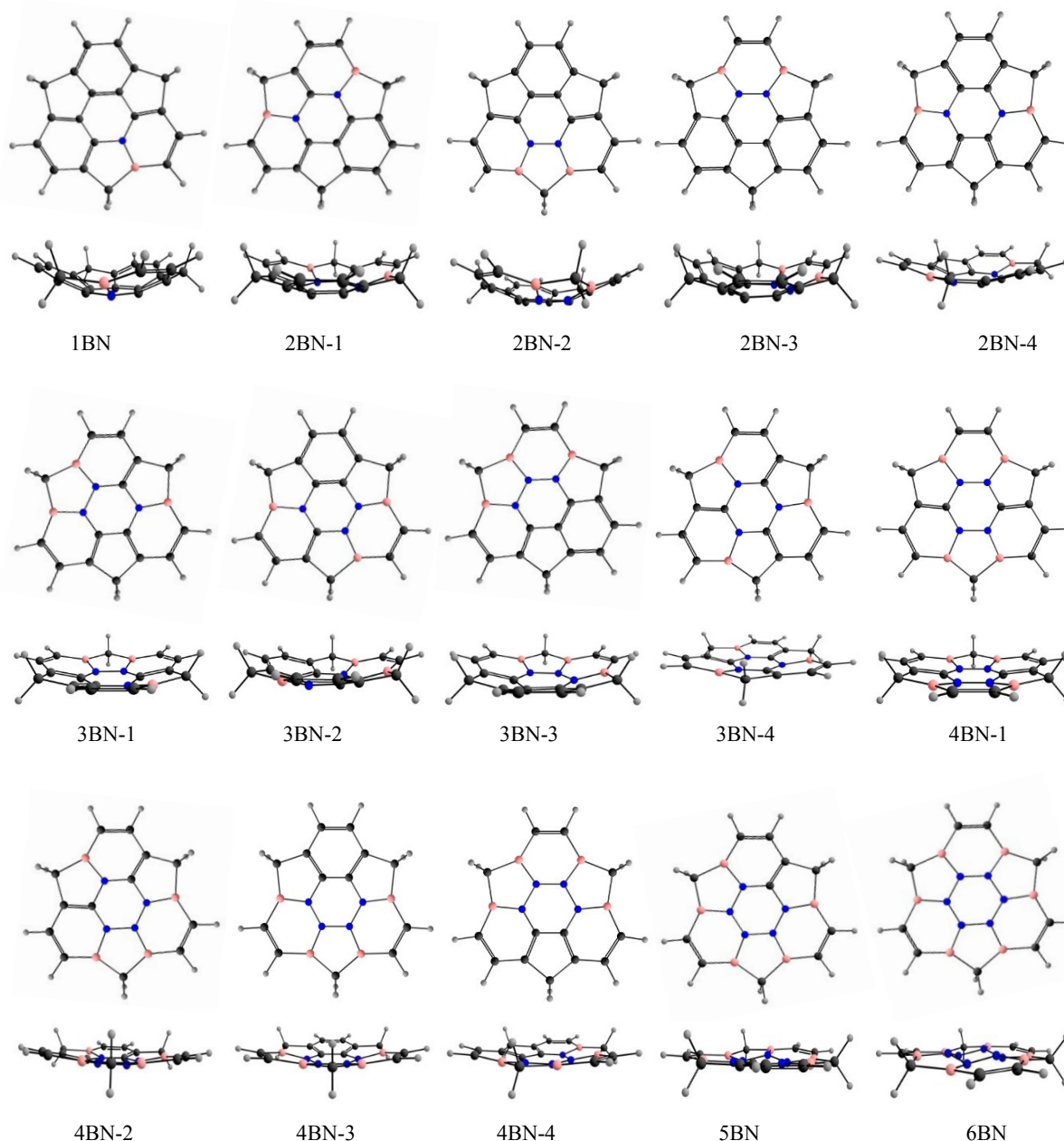
ساختار بهینه شده سومان و موقعیت اسپوک آن در شکل ۱ نشان داده شده است. این مولکول دارای یک حلقه مرکزی شش کربنی و شش حلقه (سه حلقه پنج کربنی و سه حلقه شش کربنی) در اطراف است که به طور متناوب قرار گرفته‌اند.



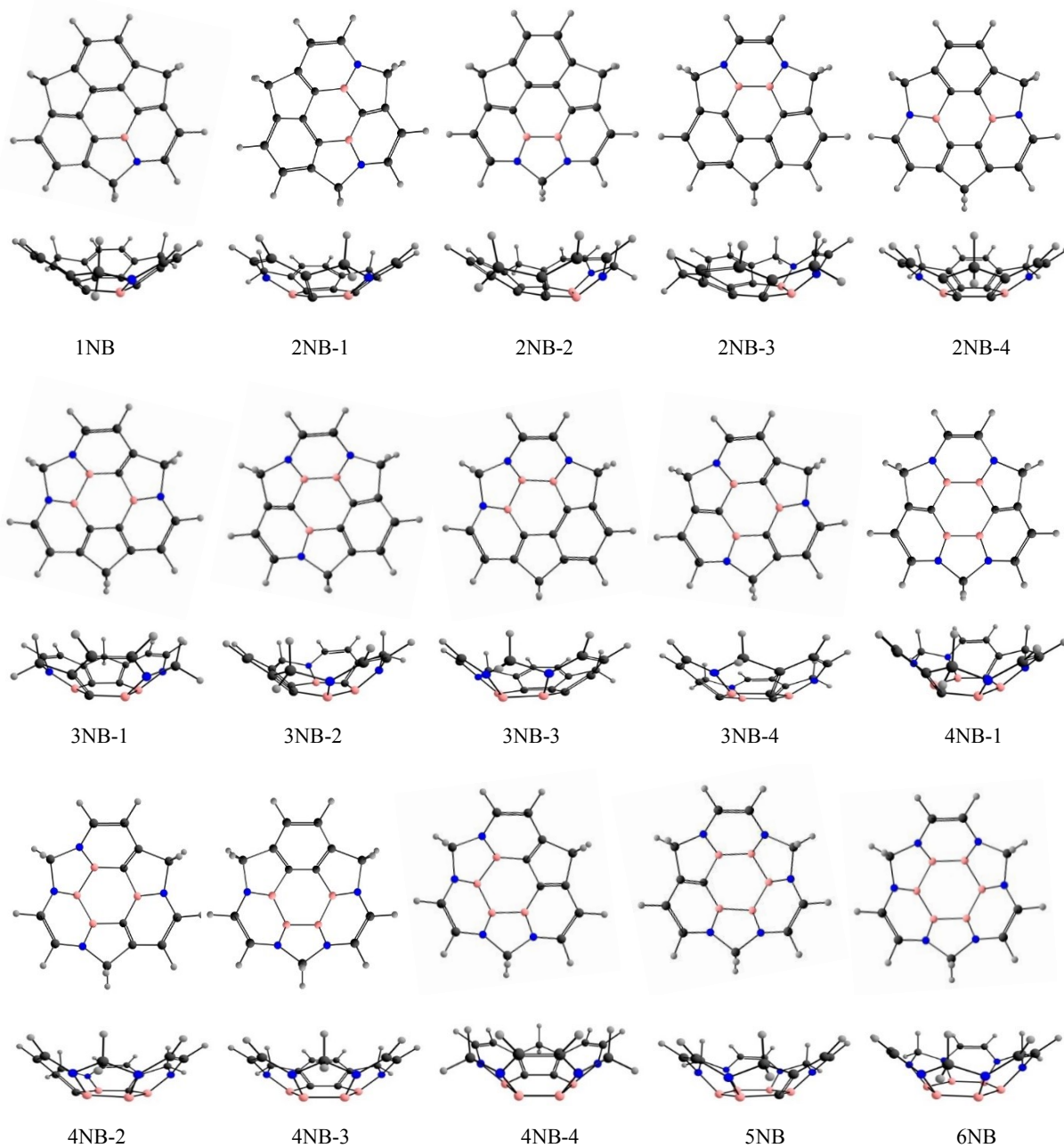
از جایگزینی واحدهای BN در موقعیت اسپوک، ۱۵ ساختار با در نظر گرفتن هر دو جهت گیری، جمعاً ۳۰ ساختار حاصل می‌شود. در جهت گیری BN اتمهای B در موقعیت پل و اتمهای N در موقعیت مرکز (هاب) قرار دارند و در جهت گیری NB، اتمهای N در موقعیت پل و اتمهای B در موقعیت هاب

حلقه مرکزی را در بر می‌گیرد با مرکز صفحه‌ای که از اتم‌های ریم و بنزیلیک (۹ اتم کربن متصل به هیدروژن) می‌گذرد، به دست می‌آید. عمق مولکول سومان  $1.057 \text{ \AA}$  محاسبه شده است که با مقدار تجربی آن  $1.11 \text{ \AA}$  که از بررسی کریستالوگرافی پرتو ایکس به دست آمده است، مطابقت خوبی دارد [۲]. عمق این مولکول  $1.126 \text{ \AA}$  در سطح محاسباتی B3LYP/6-31G(d) تعیین شده است [۹].

است. همچنین، مولکولهای 4BN-1، 3BN-4، 5BN و 6BN نسبت به صورتبندی‌های خودشان دارای کمترین انرژی و بیشترین پایداری هستند. بنابراین جهت‌گیری واحد BN بر انرژی پایداری مؤثر است و مولکولها با جهت‌گیری BN که B در موقعیت پل و N در موقعیت هاب است، پایداری بیشتری از خود نشان می‌دهند. بررسی ساختارهای بهینه شده نشان می‌دهد که با ورود واحدهای BN عمق این ساختارها تغییر می‌یابد. عمق ساختارها از محاسبه فاصله عمودی مرکز صفحه‌ای که اتم‌های



شکل ۲: ساختار مولکولهای BN-سومان از بالا و کنار (اتمهای آبی رنگ N و اتمهای صورتی B هستند).

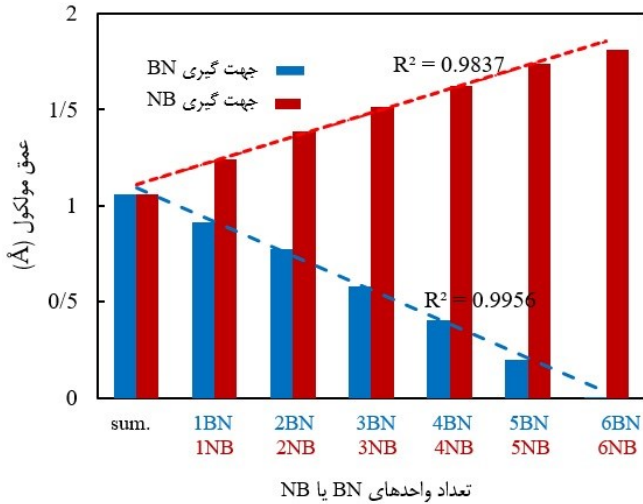


ادامه شکل ۲: ساختار مولکول های NB-سومانن از بالا و کنار (اتمهای آبی رنگ N و اتمهای صورتی B هستند).

۲ آمده است. برای وضوح بیشتر تأثیر الگوی جهت‌گیری واحدهای BN بر عمق ساختارها، سه مولکول سومانن، 6BN و 6NB در شکل ۳ نشان داده شده است. حلقه مرکزی در هر سه ساختار، دارای دو طول پیوند متفاوت است که به طور یک در میان قرار گرفته و در تشکیل حلقه‌های پنج و شش عضوی هم سهیم هستند. همچنین، در هر سه ساختار پیوندهایی که در

در ساختارهای BN-سومانن‌ها، با ورود و افزایش تعداد واحدهای BN عمق این ساختار به طور خطی کاهش یافته و در ساختار 6BN به  $0.0 \text{ \AA}$  می‌رسد و بر عکس، با ورود و افزایش تعداد واحدهای NB عمق ساختارهای NB-سومانن‌ها افزایش یافته و در 6NB به بیشترین مقدار ممکن  $1.808 \text{ \AA}$  می‌رسد. مقادیر محاسبه شده برای عمق تمام ساختارهای مورد بررسی در جدول

انرژی گپ در حدود % 27 ~ 9 است. به عبارتی، جایگزینی پیوندهای C=C اسپوک با واحدهای BN و NB منجر به کاهش انرژی گپ می‌شود.

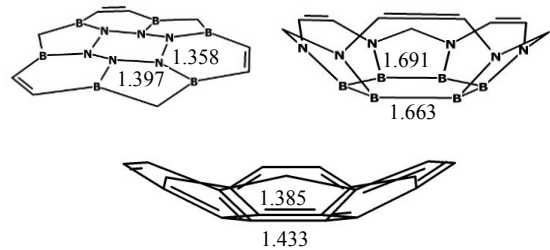


شکل ۴: تأثیر تعداد واحدهای BN و جهت گیری آن بر عمق مولکول سومان

جدول ۲: عمق کاسه، انرژی لومو و هومو، انرژی گپ و درصد تغییر انرژی گپ ساختارهای بررسی شده

Struc.	B.D. (Å)	$\epsilon_H$ (eV)	$\epsilon_L$ (eV)	$E_{gap}$ (eV)	% $\Delta E_{gap}$
sum	1.057	-5.83	-1.18	4.66	0.00
1BN	0.915	-5.46	-1.53	3.93	-15.54
2BN-1	0.740	-5.74	-1.67	4.07	-12.47
2BN-2	0.790	-5.58	-1.74	3.84	-17.51
2BN-3	0.818	-5.36	-1.72	3.63	-21.97
2BN-4	0.734	-5.71	-1.83	3.88	-16.58
3BN-1	0.562	-5.77	-1.96	3.81	-18.10
3BN-2	0.603	-5.67	-1.90	3.77	-19.04
3BN-3	0.669	-5.67	-1.74	3.93	-15.59
3BN-4	0.493	-5.80	-1.58	4.22	-9.38
4BN-1	0.350	-5.60	-2.07	3.53	-24.20
4BN-2	0.357	-5.68	-1.91	3.77	-19.06
4BN-3	0.474	-5.83	-1.78	4.05	-13.02
4BN-4	0.431	-5.73	-1.90	3.83	-17.62
5BN	0.195	-5.56	-1.99	3.57	-23.32
6BN	0.005	-5.61	-1.93	3.68	-20.84
1NB	1.242	-5.52	-1.64	3.88	-16.65
2NB-1	1.389	-5.39	-1.63	3.76	-19.23
2NB-2	1.394	-5.39	-1.66	3.74	-19.75
2NB-3	1.379	-5.60	-1.86	3.74	-19.76
2NB-4	1.390	-5.23	-1.60	3.63	-22.10
3NB-1	1.520	-5.12	-1.73	3.39	-27.12
3NB-2	1.508	-5.42	-1.73	3.69	-20.75
3NB-3	1.506	-5.40	-1.77	3.63	-22.04
3NB-4	1.515	-5.55	-1.72	3.83	-17.69
4NB-1	1.627	-5.29	-1.82	3.47	-25.38
4NB-2	1.622	-5.38	-1.83	3.55	-23.64
4NB-3	1.609	-5.51	-1.78	3.73	-19.88
4NB-4	1.621	-5.73	-1.90	3.83	-17.62
5NB	1.741	-5.35	-1.93	3.42	-26.58
6NB	1.808	-5.52	-2.09	3.43	-26.34

تشکیل حلقه پنج عضوی شرکت دارد، بلندتر از پیوند هابی است که در تشکیل حلقه شش عضوی سهیم است. طول پیوندهای N-N در حلقه‌ی مرکزی در ساختار 6BN برابر با 1.358 Å، طول پیوندهای C-C در حلقه‌ی مرکزی سومان 1.397 Å، طول پیوندهای B-B در ساختار 6NB برابر با 1.385, 1.433 Å و طول پیوندهای B-B در ساختار 6NB برابر با 1.663, 1.691 Å است. بنابراین، همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است، بزرگترین حلقه‌ی مرکزی مربوط به ساختار 6NB (B<sub>6</sub>) و کوچکترین حلقه N<sub>6</sub> در ساختار 6BN است. اندازه‌ی زاویه‌ی بین پیوندهای اسپوک با سطح حلقه‌ی مرکزی برای 6BN و سومان 6NB به ترتیب برابر با 171.2, 152.6° و 129.4° محاسبه شده است. اندازه‌ی این زوایا نیز تغییر عمق سومان با جایگزینی واحدهای BN و NB را تأیید می‌کند.



شکل ۳: مقایسه‌ی عمق و طول پیوند مولکول‌های 6BN (بالا)، 6NB (چپ) (بالا، راست) با مولکول سومان (پایین)

نمودار وابستگی عمق ساختارها با الگوی جهت‌گیری و تعداد واحدهای BN جایگزین شده در نانوکاسه سومان در شکل ۴ رسم شده است. در این شکل ستونهای آبی مربوط به ساختارهای BN-سومان‌ها است و مشاهده می‌شود که این جهت‌گیری باعث کاهش عمق ساختارها شده و با افزایش تعداد واحدها، عمق کاسه به طور خطی کاهش یافته و در 6BN به صفر میرسد. همچنین ستونهای قرمز مربوط به عمق ساختارهای NB-سومان‌ها است و همانطور که در شکل نشان داده شده است این جهت‌گیری باعث افزایش عمق کاسه‌ها می‌شود و با افزایش تعداد واحدهای جایگزین شده عمق کاسه به طور خطی افزایش یافته و در 6NB به بیشترین مقدار 1.808 Å میرسد. عمق ساختارهای بهینه شده، انرژی‌های بالاترین اوربیتال مولکولی پر شده ( $\epsilon_H$ )، پایین‌ترین اوربیتال مولکولی پرنشده ( $\epsilon_L$ )، انرژی گپ ( $E_{gap}$ ) بر حسب eV و درصد تغییرات انرژی گپ % $\Delta E_{gap}$  در جدول ۲ گزارش شده‌اند. مقدار  $E_{gap}$  سومان 4.66 eV است و برای تمام ساختارها بین (3.39 ~ 4.22 eV) است که کمتر از سومان بوده و کاهش

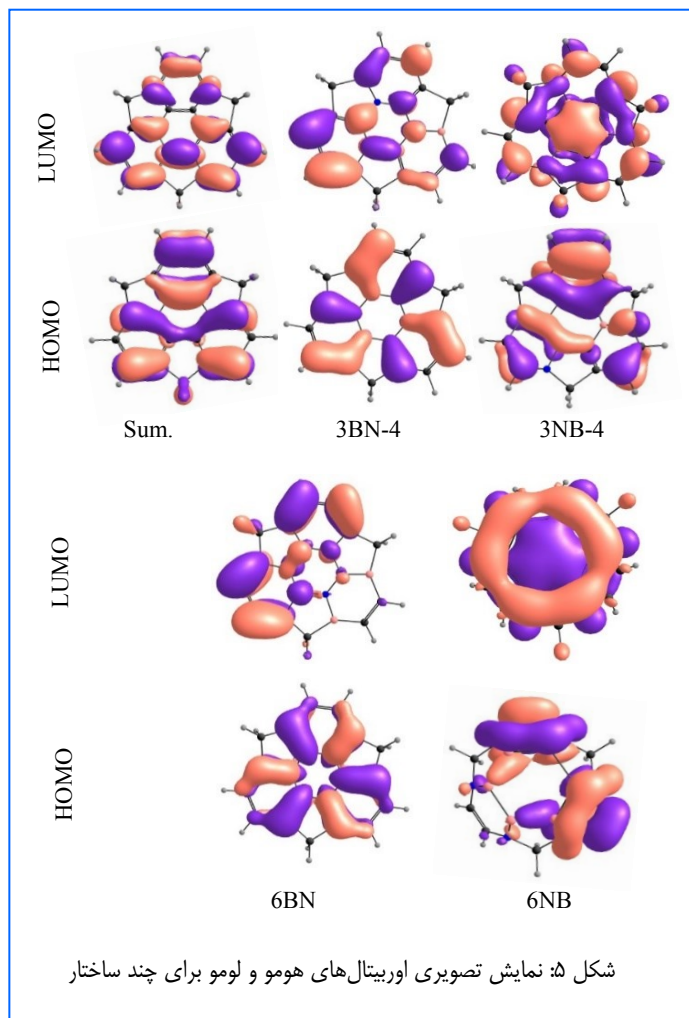
است (3.56 ~ 5.23 D) و این به دلیل قرار گرفتن اتم‌های نیتروژن با جفت الکترون ناپیوندی در موقعیت پل است.

جدول ۳: مقادیر ممان دوقطبی ( $\mu$ ) قطبش پذیری ( $\alpha$ ) و اولین فراقطبش پذیری ( $\beta_0$ ) محاسبه شده

Struc.	$\mu$ (D)	$\alpha$ (au)	$\beta_0$ (au)
sum	2.51	232.1	75.9
1BN	2.36	234.4	219.0
2BN-1	1.91	234.8	147.4
2BN-2	3.09	236.3	117.8
2BN-3	1.63	230.1	953.1
2BN-4	1.25	236.0	95.1
3BN-1	2.16	237.4	98.4
3BN-2	1.17	230.3	785.6
3BN-3	2.04	232.7	653.1
3BN-4	0.52	234.7	19.4
4BN-1	2.17	234.2	924.4
4BN-2	1.10	233.8	627.4
4BN-3	0.96	230.2	576.6
4BN-4	1.66	234.4	542.6
5BN	1.17	233.1	848.9
6BN	0.00	229.4	1.4
1NB	2.51	230.4	204.2
2NB-1	3.51	226.1	228.0
2NB-2	4.64	229.5	354.9
2NB-3	4.64	225.5	446.1
2NB-4	3.56	227.3	356.7
3NB-1	3.72	225.3	329.1
3NB-2	4.73	220.3	446.4
3NB-3	3.98	224.8	407.4
3NB-4	4.36	221.3	261.6
4NB-1	4.46	219.5	444.8
4NB-2	4.93	219.8	429.8
4NB-3	4.73	219.6	488.9
4NB-4	4.18	222.5	415.5
5NB	4.86	218.2	552.7
6NB	4.99	216.6	688.3

مطابق شکل ۶ با افزایش تعداد واحدهای NB، مقدار  $\mu$  به طور خطی افزایش می‌یابد. مولکول 6BN ساختاری مسطح با گشتاور دوقطبی صفر و 6NB ساختاری کاسه‌ای شکل با عمق 1.808 Å و گشتاور دوقطبی 5.225 D است. تغییر قابل ملاحظه در مقدار گشتاور دوقطبی با جایگزینی NB/CC در موقعیت اسپوک می‌تواند این مولکول‌ها را در پژوهشی که در زمینه‌ی جذب انجام می‌شود، مورد توجه قرار دهد.

بررسی تصویری توزیع اوربیتال‌های HOMO و LUMO ساختارهای مورد مطالعه نیز انجام شد و در شکل ۵ چند مورد از آنها که نسبت به بقیه ساختارها دارای تقارن بیشتری هستند، نشان داده شده است.



شکل ۵: نمایش تصویری اوربیتال‌های هومو و لومو برای چند ساختار

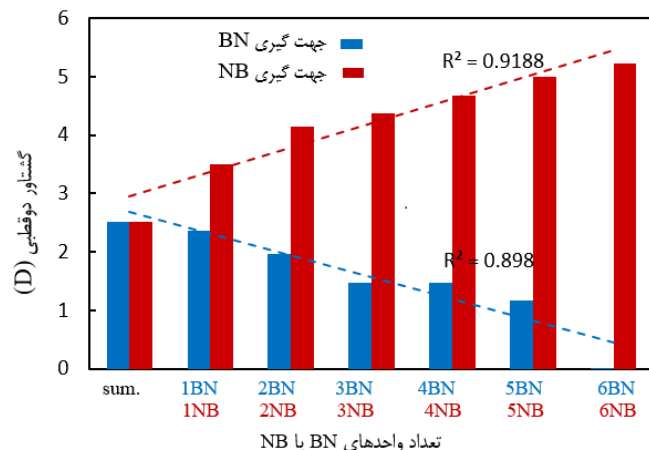
مقادیر گشتاور دوقطبی ( $\mu$ )، قطبش پذیری ( $\alpha$ ) و فراقطبش پذیری ( $\beta_0$ ) تمام ساختارهای مطالعه شده در جدول ۳ آمده است. مقدار  $\mu$  برای سومان 2.51 D است و این گشتاور دوقطبی دائمی ناشی از شکل کاسه‌ای مولکول و توزیع نامتقارن الکترون در دو طرف مولکول است. تأثیر الگوی جهت‌گیری و تعداد واحدهای BN بر گشتاور دوقطبی در شکل ۶ نشان داده شده است. مقدار  $\mu$  در BN-سومان‌ها (0.00 ~ 2.35 D) کمتر از سومان است و با افزایش تعداد واحدهای BN به طور خطی کاهش می‌یابد (به جز 2BN-2 که هر دو واحد BN در حلقه پنج تایی قرار دارند). همچنین، گشتاور دوقطبی همه ساختارهای NB بیشتر از سومان

تعداد الکترون های  $\pi$  باید  $4n+2$  ( $n=0,1,2,3,\dots$ ) باشد. به منظور بررسی آروماتیسیته ترکیبات، ایده‌ی جایجایی شیمیایی مستقل هسته‌ای (NICS= Nucleus independent chemical shift) توسط اسکرپر مطرح شد [۳۵،۳۶]. بر اساس پیشنهاد او NICS برابر با منفی مقدار مطلق پوشش مغناطیسی در مرکز حلقه‌ی آروماتیک، NICS(0) یا بالای مرکز حلقه NICS(1) منفی بودن این کمیت، نشان‌دهنده آروماتیک بودن مولکول یا حلقه و مثبت بودن این کمیت، ضد آروماتیک بودن حلقه یا مولکول است. در این مطالعه NICS(0) برای همه حلقه‌ها محاسبه شده و سپس، مقدار میانگین NICS برای هر ساختار محاسبه و در جدول ۴ نشان داده شده است.

جدول ۴: مقادیر NICS میانگین برحسب ppm برای مولکول سومانن و مولکولهای جایگزیده BN/CC در موقعیت اسپوک سومانن

Struc.	Average NICS	Struc.	Average NICS
sum	-3.3	sum	-3.3
1BN	-2.4	1NB	-2.9
2BN-1	-1.7	2NB-1	-2.6
2BN-2	-2.0	2NB-2	-2.8
2BN-3	-1.7	2NB-3	-2.4
2BN-4	-1.9	2NB-4	-2.7
3BN-1	-1.8	3NB-1	-2.5
3BN-2	-1.5	3NB-2	-2.3
3BN-3	-1.6	3NB-3	-2.4
3BN-4	-1.4	3NB-4	-2.2
4BN-1	-1.7	4NB-1	-2.3
4BN-2	-1.7	4NB-2	-2.1
4BN-3	-1.8	4NB-3	-2.3
4BN-4	-2.0	4NB-4	-2.3
5BN	-2.0	5NB	-2.1
6BN	-2.0	6NB	-2.1

مقدار NICS(0) برای حلقه مرکزی مولکول سومانن -2.6، حلقه‌های شش‌تایی اطراف -9.5 و برای حلقه‌های پنج‌تایی 2.7 ppm است که منجر به مقدار میانگین -3.3 ppm برای مولکول سومانن می‌شود. در این مولکول حلقه‌ی شش‌تایی مرکز و تمام حلقه‌های شش‌تایی کناری آروماتیک هستند. سه حلقه‌ی پنج‌تایی در سومانن ضدآروماتیک هستند. جایگزینی BN/CC در هر دو جهت‌گیری، باعث تغییر ویژگی حلقه‌های شش‌تایی از آروماتیک



شکل ۳: تأثیر تعداد واحدهای BN و جهت‌گیری آن بر گشتاور دوقطبی مولکول سومانن

### ۳-۲- فراقطبش پذیری

در این بخش مقادیر  $\alpha$  و  $\beta_0$  برای تمام ساختارها با استفاده از معادلات ۱-۴ در تابع موج پایدارشان محاسبه شده و در جدول ۳ لیست شده است. این مقادیر در سطح نظری CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) محاسبه شده‌اند.

مقدار  $\beta_0$  سومانن 75.92 au است. همانطور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود، با جایگزینی گروه‌های BN و NB به جای پیوندهای اسپوک C-C در مولکول سومانن، مقدار  $\beta_0$  در تمام ساختارهای مورد مطالعه افزایش یافته است، به جز 6BN که ساختاری مسطح با  $\mu$  صفر است. ساختارهای 2BN-3 و 4BN-1 به ترتیب دارای بیشترین مقادیر فراقطبش‌پذیری 953.1 و 924.4 au هستند که این افزایش بیش از ۱۲ برابر ساختار اصلی است و افزایشی قابل توجه است. به عبارتی، ویژگی نوری غیرخطی سومانن با این جایگزینی بیش از ۱۲ برابر شده است. می‌توان گفت که در مجموع جایگزینی واحدهای BN در موقعیت اسپوک باعث افزایش ویژگی نوری غیرخطی در برخی ساختارهای مشتق شده نسبت به ساختار مولکول اصلی می‌شود.

### ۳-۳- آروماتیسیته

آروماتیسیته، نشانه‌ی غیرمستقر بودن الکترون در حلقه‌های بسته است که باعث کاهش سطح انرژی و ایجاد ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی غیرعادی متنوعی می‌شود. براساس بررسی تعدادی از ترکیبات، عوامل زیر در تعیین آروماتیسیته مؤثر هستند. مولکول باید حلقوی، مسطح، همراه با ابر پیوسته‌ای از الکترونهای  $\pi$  در بالا و پایین صفحه‌ی حلقه باشد و همچنین، طبق قانون هوکل



افزایش می‌دهد. بالاترین مقادیر  $\beta_0$  برای ساختارهای 2BN-3 و 4BN-1 دیده میشود و به ترتیب 953.095 au و 924.426 au هستند. بنابراین جایگزینی BN/CC را می‌توان به عنوان روشی مؤثر برای بهبود ویژگی الکترو-نوری ساختارهای کاسه‌ای شکل مطرح کرد.

### مراجع

[1] T. Tanikawa, M. Saito, J. D. Guo, S. Nagase, "Synthesis, structures and optical properties of trisilasumanene and its related compounds," *Organic and biomolecular chemistry*, 9(6), 1731-1735, 2011.

[2] H. Sakurai, T. Daiko, T. Hirao, "A synthesis of sumanene, a fullerene fragment," *Science*, 301, 1878-1879, 2003.

[3] T.C. Wu, H.J. Hsin, M.Y. Kuo, C.H. Li, Y.T. Wu, "Synthesis and structural analysis of a highly curved bucky bowl containing corannulene and sumanene fragments," *Journal of the American Chemical Society*, 133, 16319-16321, 2011.

[4] L.T. Scott, M.M. Hashemi, D. T. Meyer, H. B. Warren, "Corannulene. A convenient new synthesis," *Journal of the American Chemical Society*, 113, 7082-7084, 1991.

[5] Z. Biglari, "Theoretical investigation of nonlinear optical properties of functionalized corannulene with B and N atoms," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 115, 113656, 2020.

[6] G. Mehta, S. R. Shakh, K. Ravikumarc, "Towards the design of tricyclopenta [def, jkl, pqr] triphenylene ('sumanene'): A 'bowl-shaped' hydrocarbon featuring a structural motif present in C60 (buckminsterfullerene)," *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 12, 1006-1008, 1993.

به آنتی آروماتیک می‌شود، در حالیکه اروماتیسیته حلقه‌های پنج تایی افزایش می‌یابد. این تغییر به دلیل حضور الکترونها ی غیرپیوندی N و همچنین وجود اوربیتال خالی B در حلقه‌هایی که این جایگزینی صورت گرفته است، است. بنابراین با برهم خوردن معادله ی  $4n+2$  (تعداد الکترونها ی نامستقر  $\pi$ ) آروماتیسیته ی حلقه‌های شش تایی کاهش و با برقراری این معادله در حلقه های پنج تایی، اروماتیسیته این حلقه‌ها افزایش یافته ولی در کل، منجر به کاهش اروماتیسیته میانگین برای ساختارها میشود. نکته ی قابل توجه این است که در اثر این جایگزینی صرفنظر از موقعیت جایگزینی، NICS تمام حلقه‌ها تغییر می‌کند و این تغییر در حلقه‌های پنج تایی برعکس حلقه‌های شش تایی است. یعنی در هر دو جهت گیری، NICS در حلقه‌های شش تایی مثبت تر و در حلقه‌های پنج تایی منفی تر است.

### ۴- نتیجه گیری

در جایگزینی پیوندهای C=C با واحدهای B-N در موقعیت اسپوک سومانن، دو جهت گیری متفاوت امکان پذیر است. در جهت گیری BN اتم B در موقعیت پل و اتم N در موقعیت مرکزی است. در این جهت گیری با افزایش تعداد واحدهای BN، عمق مولکول و گشتاور دوقطبی به طور خطی کاهش می‌یابند به طوری که مقدار این کمیتها در 6BN به صفر میرسند. در جهت گیری NB اتم N در موقعیت پل و اتم B در موقعیت مرکزی است. در این ساختارها عمق کاسه و گشتاور دوقطبی با افزایش تعداد واحدهای NB به طور خطی افزایش می‌یابند و در مولکول 6NB به بیشترین مقادیر خود یعنی به ترتیب  $1.808 \text{ \AA}$  و  $4.99 \text{ D}$  می‌رسند.

مطالعه ی NICS مولکولهای مورد مطالعه نشان داد که اگر چه در یک جهت گیری ساختارها به سمت مسطح شدن پیش میروند اما به دلیل برقرار نبودن رابطه هوکل، هر دو جهت گیری BN/CC و NB/CC منجر به کاهش آروماتیسیته کلی مولکول می‌شوند و این کاهش در جهت گیری BN مشهودتر است. همچنین، در هر دو جهت گیری مقدار  $E_{\text{gap}}$  کاهش یافته و سطوح هومو و لومو نسبت به هم در موقعیت نزدیکتری قرار می‌گیرند. ویژگی‌های NLO نیز برای این ساختارها نشان داد که جایگزینی BN/CC مقادیر  $\beta_0$  را نسبت به مولکول سومانن (به جز ساختار 6BN)

borazino ( $B_3N_3$ )-doped nanographenes,” *Journal of Materials Chemistry C*, 5, 8273-8287, 2017.

[15] P.G. Campbell, A. J. Marwitz, S. Y. Liu, “Recent advances in azaborine chemistry,” *Angewandte Chemie International Edition*, 51, 6074-6092, 2012.

[16] M.J. Bosdet, W. E. Piers, “BN as a CC substitute in aromatic systems,” *Canadian Journal of Chemistry*, 87, 8-29, 2009.

[17] Q. Hou, L. Liu, S. K. Mellerup, N. Wang, T. Peng, P. Chen, S. Wang, “Stimuli-Responsive B/N Lewis Pairs Based on the Modulation of B–N Bond Strength,” *Organic letters*, 20, 6467-6470, 2018.

[18] J. Zhang, F. Liu, Z. Sun, C. Li, Q. Zhang, C. Zhang, Z. Liu, X. Liu, “Synthesis, characterization and properties of aryl-fused bis-BN dihydropyrenes,” *Chemical Communications*, 54, 8178-8181, 2018.

[19] C.A. Jaska, W. E. Piers, R. McDonald, M. Parvez, “Synthesis, characterization, and fluorescence behavior of twisted and planar  $B_2N_2$ -quaterphenyl analogues,” *The Journal of Organic Chemistry*, 72, 5234-5243, 2007.

[20] S. Xu, T.C. Mikulas, L. N. Zakharov, D. A. Dixon, S. Y. Liu, “Boron-Substituted 1,3-Dihydro-1,3-azaborines: Synthesis, Structure, and Evaluation of Aromaticity,” *Angewandte Chemie International Edition*, 52, 7527-7531, 2013.

[21] H. Braunschweig, K. Geetharani, J.O.C. Jimenez-Halla, M. Schaefer, “Direct Synthetic Route to Functionalized 1, 2-Azaborinines,” *Angewandte Chemie International Edition*, 53, 3500-3504, 2014.

[22] M. Baranac-Stojanović, “4-Electron BN Monocycles: Stability and (Anti) aromaticity,”

[7] A. Szumna, “Inherently chiral concave molecules—from synthesis to applications,” *Chemical Society Reviews*, 39, 4274-4285, 2010.

[8] T.D. Della, C.H. Suresh, “Sumanene: an efficient  $\pi$ -bowl for dihydrogen storage,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20, 6227-6235, 2018.

[9] S. Armaković, S. J. Armaković, J. P. Šetrajčić, S. K. Jaćimovski, V. Holodkov, “Sumanene and its adsorption properties towards CO, CO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> molecules,” *Journal of molecular modeling*, 20, 2170, 2014.

[10] E. Tahmasebi, Z. Biglari, E. Shakerzadeh, “Theoretical insight into the impact of sumanene functionalization with BH and NH groups on its ozone addition features,” *Vacuum*, 136, 82-90, 2017.

[11] A. Reisi-Vanani, S. Mehrdoust, “Effect of boron doping in sumanene frame toward hydrogen physisorption: a theoretical study,” *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 15254-15265, 2016.

[12] S. Armaković, S.J. Armaković, J.P. Šetrajčić, V. Holodkov, “Aromaticity, response, and nonlinear optical properties of sumanene modified with boron and nitrogen atoms,” *Journal of molecular modeling*, 20, 2538, 2014.

[13] X. B. Zhang, J.K. Feng, A.M. Ren, X. Zhou, C. C. Sun, “A comparative study of the two-photon absorption properties of a new three-branched molecule—sumanene 3O derivative and relative molecules,” *Optical Materials*, 29, 199-205, 2006.

[14] N. Otero, C. Pouchan, P. Karamanis, “Quadratic nonlinear optical (NLO) properties of

- [30] S. Nakatsuka, N. Yasuda, T. Hatakeyama, "Four-step synthesis of B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-embedded corannulene," *Journal of the American Chemical Society*, 140, 13562-13565, 2018.
- [31] Y. García-Rodeja, I. Fernández, "Impact of C=C/B-N Replacement on the Diels-Alder Reactivity of Curved Polycyclic Aromatic Hydrocarbons," *Chemistry-A European Journal*, 25, 9771-9779, 2019.
- [32] Z. Biglari, V. Fallah, "Influence of BN-orientation pattern at spoke location of corannulene on electro-optical properties and aromaticity," *Journal of Molecular Structure*, 128730, 2020.
- [33] A.D. Buckingham, "Permanent and induced molecular moments and long-range intermolecular forces," *Advances in Chemical Physics: Intermolecular Forces*, 107-142, 1967.
- [34] A.D. McLean, M. oshimine, "Theory of molecular polarizabilities," *The Journal of Chemical Physics*, 47, 1927-1935, 1967.
- [35] P.V.R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, "Nucleus-independent chemical shifts: a simple and efficient aromaticity probe," *Journal of the American Chemical Society*, 118, 6317-6318, 1996.
- [36] Z. Chen, C.S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. V. R. Schleyer, "Nucleus-independent chemical shifts (NICS) as an aromaticity criterion," *Chemical reviews*, 105, 3842-3888, 2005.
- European Journal of Organic Chemistry, 34, 5163-5169, 2017.
- [23] Z. Zhong, X.Y. Wang, F. D. Zhuang, N. Ai, J. Wang, J. Y. Wang, J. Pei, J. Peng, Y. Cao, "Curved BN-embedded nanographene for application in organic solar cells," *Journal of Materials Chemistry A*, 4, 15420-15425, 2016.
- [24] E.R. Abbey, S.Y. Liu, "BN isosteres of indole," *Organic & biomolecular chemistry*, 11, 2060-2069, 2013.
- [25] T. Hatakeyama, S. Hashimoto, S. Seki, M. Nakamura, "Synthesis of BN-fused polycyclic aromatics via tandem intramolecular electrophilic arene borylation," *Journal of the American Chemical Society*, 133, 18614-18617, 2011.
- [26] M.J.S. Dewar, V.P. Kubba, R. Pettit, "624. New heteroaromatic compounds. Part I. 9-Aza-10-boraphenanthrene," *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 3073-3076, 1958.
- [27] G. Li, Y. Chen, Y. Qiao, Y. Lu, G. Zhou, "Charge Transfer Switching in Donor-Acceptor Systems Based on BN-Fused Naphthalimides," *The Journal of organic chemistry*, 83, 5577-5587, 2018.
- [28] C. J. Sun, N. Wang, T. Peng, X. Yin, S. Wang, P. Chen, "BN-Functionalized Benzotrithiophene-Based Azaborines: Synthesis, Structures, and Anion Binding Properties," *Inorganic chemistry*, 58, 3591-3595, 2019.
- [29] J. S. Ishibashi, C. Darrigan, A. Chrostowska, B. Li, S. Y. Liu, "A BN anthracene mimics the electronic structure of more highly conjugated systems," *Dalton Transactions*, 48, 2807-2812, 2019.

# Investigation of BN orientation effect and its number at spoke position of sumanene nanobowl on its properties

S. Abdolahi Joneghani, , Z. Biglari,

Department of Chemistry, Faculty of Science, Lorestan University, Khorramabad, Iran

**Abstract:** In this study, the C=C bonds at spoke position of sumanene nanobowl have been replaced with B-N units in two different orientation patterns. The computational studies have been investigated employing the density functional theory (DFT). The effect of orientation of BN units and also the number of them have studied on nonlinear optical (NLO) properties of sumanene. The doped structures show the significant changes in geometric structure, aromaticity and the first static hyperpolarizability ( $\beta_0$ ) values. In BN-orientation, with increasing number of BN units, bowl depth and dipole moment decrease linearly and reach to 0.0 Å and 0.0 D for 6BN structure. In another orientation (NB), bowl depth and dipole moment increase and reach to maximum values (1.808 Å and 5.0 D) in 6NB structure. It is found that the energy gap ( $E_{\text{gap}}$ ) is narrowed in BN/CC isosterism relative to the pristine sumanene. Also, the decrease of average NICS (Nucleus independent chemical shift) values indicate that aromaticity of BN-sumanene structures has decreased compared to the sumanene nanobowl. The NLO properties of all structures has increased in both directions, so that the value of  $\beta_0$  in the 2BN-3 structure is 953.1 au, which is 12 times that of the sumanene. The results of this research can be useful in designing new NLO materials.

**Keywords:** “sumanene nanobowl”, “BN orientation pattern”, “; NLO properties”, “aromaticity, “DFT.