



دراسة ترددات الاهتزاز لجزيئة الكورانيولين وجذورها الأيونية الموجبة والسالبة باستخدام حسابات ميكانيك الكم

منى شنشل

منال عبيد الدليمي

رحاب ماجد كبة

جامعة بغداد- كلية العلوم

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 3MP 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 للأيون الموجب لهذه الجزيئة، وبالصيغتين التماثلية و التكافؤية. كما أمكن التنبؤ بجميع ترددات الاهتزاز للأيون السالب للجزيئة نفسها. و بناء على هذه التعريفات فقد أمكن إجراء المقارنة بين ترددات الاهتزاز للأيونين والجزيئة المتعادلة.

معلومات البحث:

تاريخ التسليم: ٢٠١٠/١٠/١٧

تاريخ القبول: ٢٠١١/٦/١٣

تاريخ النشر: ٢٠١٢ / ٦ / ١٤

DOI: 10.37652/juaps.2011.44100

الكلمات المفتاحية:

ترددات الاهتزاز ،

الكورانيولين ،

حسابات ميكانيك الكم.

المقدمة

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 لأول مرة على يد Barth & [2,1]

Lawton، وقاما بقياس طيف الاشعة تحت الحمراء للجزيئة تجريبيا.

وبعد اكتشاف الفلرين Fullerene (C60) المعروف بالكرات

الضخمة Bulkyballs عام (1985) توجه اهتمام الكيميائيين مرة

اخرى الى الهيدروكربونات العطرية متعددة النويات منحنية السطح

Curved Surface polynuclear aromatic

hydrocarbons المعروفة بالصحن الضخمة Bulkybowls

لاهميتها كاجزاء تركيبية مهمة (Polar end cap) لتصنيع الفلرين

اشنتق 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] وتتنطبق 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).

* Corresponding author at: Baghdad University - College of Science, , Baghdad, Iraq;

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

تنتمي جزيئة الكورانيولين إلى المجموعة التماثلية C5v وفقا لجدول القيم الذاتية (Character table) [13] وتبعاً 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 [A2(Rz), E1(Rx,Ry)] يصبح عدد تماثلات الحركة الاهتزازية rvib كالاتي:

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

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 كالاتي:

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

1- ترددات مط الاصرة CH

التي يمثل الكورانيولين ابسط مثال لها ، فتمت محاولة اعادة تحضيره بكميات كبيرة نسبيا ويزمن 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 الأنحاء Curvature energy والطاقة الكلية وطاقة الانقلاب Bowl-to-bowl inversion barriers من قبل Narhari et al. و Dinadayalane et al عامي 2001 و [11,10] 2002 .

النتائج والمناقشة:

نظرا لافتقار ادبيات الكيمياء للتشخيص الطيفي المتكامل للجزيئة فقد تم اعتماد برنامج كاوس [12] (Gaussian 3)، لاستخدام اسلوب الحساب التام (DFT (B3LYP/6-311G) بصورة رئيسة واسلوبى الحساب شبه التجريبى 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.

$\nu_{\text{asym}}(\delta\text{CCC})(872 \text{ cm}^{-1}) >$

$\nu_{\text{sym}}(\delta\text{CCC})(603 \text{ cm}^{-1})$

ب- ترددات الانماط الاهتزازية الواقعة خارج مستوى سطح الجزيئة.

Out of plane modes of vibrations

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

وعدها 10 ترددات بقدر عدد اواصر CH. تتراوح قيمها بين (-992

771) سم-1 وشدة امتصاصها بين (0.00-153.339) كم مول-1

1. ويلاحظ فيها العلاقة الآتية:

$\nu_{\text{asym}}(\gamma \text{ CH})(992 \text{ cm}^{-1}) >$

$\nu_{\text{sym}}(\gamma \text{ CH})(876 \text{ cm}^{-1})$

2- ترددات انحناء الحلقات العطرية خارج مستوى سطح

الجزيئة (γCC).

وعدها 17 ترددا (NC-3) تتراوح قيمها بين (143-679) سم-1

وشدة امتصاصها بين (0.00-22.803) كم مول-1 .

$\nu_{\text{sym}}(\gamma\text{CC})(563 \text{ cm}^{-1}) >$

$\nu_{\text{asym}}(\gamma\text{CC})(316 \text{ cm}^{-1})$

ويبين (شكل-5) الأشكال البيانية الواصفة لبعض أنماط الحركة

الاهتزازية لجزيئة الكورانيولين المتعادلة.

ترددات الاهتزاز لجذر الكورانيولين الموجب (+). ($\text{C}_{20}\text{H}_{10}$).

اقتصرت الدراسات الطيفية لجذر الكورانيولين الموجب التي وردت في

الادبيات على طيف الامتصاص المرئي Visible spectrum

للجزيئة الذي قاسه بارث ولوتن 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.

وعدها 10 ترددات بقدر عدد اواصر CH وتتراوح قيم تردداتها بين

(3051-3028) سم-1 وشدة امتصاصها بين (0.00-121.379)

كم مول-1. وبالاطلاع على جدول (2) والأشكال الواصفة للانماط

الاهتزازية يمكن ملاحظة ان:

$\nu_{\text{sym}}(\text{CH str.})(3046 \text{ cm}^{-1}) >$

$\nu_{\text{asym}}(\text{CH str.})(3026 \text{ cm}^{-1})$

2- ترددات المط الحلقية.

The CC stretching vibrations

وتشتمل على 19 ترددا (NC-1) حيث NC عدد ذرات الكربون في

الجزيئة. وتتراوح القيم العددية لتردداتها بين (1444-1659) سم-1

وشدة امتصاصها بين (0.00-2.453) كم مول-1، جدول (2) كما

يمكن ملاحظة العلاقة الآتية:

$\nu_{\text{sym}}(\text{CC str.})(1659 \text{ cm}^{-1}) >$

$\nu_{\text{asym}}(\text{CC str.})(1654 \text{ cm}^{-1})$

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

وعدها 10 ترددات بقدر عدد اواصر CH. تتراوح القيم العددية

لتردداتها بين (1171-1486) سم-1 وشدة امتصاصها بين (0.00-

4.353) كم مول-1، جدول (2). كما يمكن ملاحظة العلاقة الآتية:

$\nu_{\text{asym}}(\delta\text{H})(1486 \text{ cm}^{-1}) >$

$\nu_{\text{sym}}(\delta\text{CH})(1276 \text{ cm}^{-1})$

4- ترددات انحناء الحلقات العطرية عند مستوى سطح الجزيئة

(δCCC).

وعدها 18 ترددا تتراوح قيمها بين (448-1202) سم-1

وشدة امتصاصها بين (0.00-3.380) كم مول-1. وعند الاطلاع

على جدول (2) يلاحظ ان:

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

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

2- ترددات المط الحلقية. وتتراوح قيم تردداتها بين (1572-1652) سم-1 وشدة امتصاصها بين (1.708-200.647) كم مول-1.

3- ترددات انحناء الاصرة CH عند مستوى سطح الجزيئة (δCH). وتتراوح قيم تردداتها 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 الاصرة 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)

ونظرا لأهمية ترددات الاهتزاز وشدة الامتصاص للأيونات الموجبة لافتراض عائدة 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 (84 = 3N-6) 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 العدد الكلي للأصناف التماثلية r_{tot} وعدد تماثلات الحركة الاهتزازية r_{vib} فقد تم استخراجها كما يأتي: $r_{tot} = 3N = 3$
 $\times 30 r_{tot} = 90$

$$r_{vib} = 3N-6 = (3 \times 30) - 6 = 84 = 43 A' + 41 A''$$

$$r_{op} = N-3 = 27, r_{ip} = 2N-3 = 57$$

r_{ip} : يشير الى الانماط الاهتزازية الواقعة ضمن مستوى سطح الجزيئة.
 r_{op} : 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.

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

3- ترددات انحناء الأصرة CH عند مستوى سطح الجزيئة (δCH). و تتراوح قيم تردداتها بين (1536-1038) سم-1 وشدة امتصاصها بين (127.408-0.686) كم مول-1.

4- ترددات انحناء الحلقات العطرية عند مستوى سطح الجزيئة (δCCC). و تتراوح 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 الأصرة CH خارج مستوى سطح الجزيئة (γCH). و تتراوح 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). و تتراوح قيمها بين (720-94) سم-1 وتمتلك شدة امتصاص بين (19.462-0.039) كم مول-1.

Comparisons المقارنة

1- ترددات مط الاصرة

(The CH stretching vibrations)

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

$\text{vsym CH}\beta \text{ str. (C20H10)}^+ > \text{vsym CH}\beta \text{ str. (C20H10)}^-$

$(\text{C20H10})^+ > \text{vsym CH}\beta \text{ str. (C20H10)}^-$

$\text{vsym CH}\alpha \text{ str. (C20H10)}^+ > \text{vsym CH}\alpha \text{ str. (C20H10)}^-$

2- ترددات ($\text{C20H10})^+ > \text{vsym CH}\alpha \text{ str. (C20H10)}^-$

المط الحلقية

كما في حالة الجذر الموجب لجزيئة الكورانيولين فقد اقتصرَت 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 تماثلها 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:

$$\text{rtot.} = 3N = 84$$

$$\text{rvib} = 43 A' + 41 A''$$

$$\text{rip} = N - 3 = 57, \text{rop} = N - 3 = 27$$

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)⁻
أ- ترددات الانماط الاهتزازية الواقعة عند مستوى سطح الجزيئة.

1- ترددات مط الاصرة CH. و تتراوح قيم تردداتها بين (3047-2987) سم-1 وشدة امتصاصها بين (219.432-0.012) كم مول-1

جدول (4)

6- ترددات انحناء الحلقات العطرية خارج مستوى سطح الجزيئة

γ_{CC} .

$$\gamma_{CC} (C_{20}H_{10})^{+} > \gamma_{CC} (C_{20}H_{10})^{-} > \gamma_{CC} (C_{20}H_{10})$$

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 عائدة 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.

The CC stretching vibrations

تكون ترددات المط الحلقية المتماثلة لأواصر CC لجزيئة الكورانيولين

اكبر من نظيرتها للجذر الموجب الذي تكون تردداته اكبر منه للجذر

السالب اي ان:

$$v_{sym} CC str. (C_{20}H_{10}) >$$

$$v_{sym} CC str. (C_{20}H_{10})^{+} >$$

$$v_{sym} CC str. (C_{20}H_{10})^{-}$$

3- ترددات انحناء الأصرة CH عند مستوى سطح الجزيئة (δ_{CH}).

و تتبع ترددات الانحناء المتماثلة للأصرة CH عند مستوى سطح

الجزيئة ولاصناف جزيئة الكورانيولين الثلاثة التسلسل الآتي :

$$\delta_{sym} CH (C_{20}H_{10})^{-} >$$

$$\delta_{sym} CH (C_{20}H_{10}) >$$

$$\delta_{sym} CH (C_{20}H_{10})^{+}$$

وتتطبق العلاقة نفسها لترددات الانحناء غير المتماثلة.

4- ترددات انحناء الحلقات العطرية عند مستوى سطح الجزيئة

(δ_{CCC}) .

$$\delta_{sym} CCC (C_{20}H_{10})^{-} >$$

$$\delta_{sym} CCC (C_{20}H_{10})^{+} >$$

$$\delta_{sym} CCC (C_{20}H_{10})$$

و تعود اعلى شدة امتصاص للتردد العائد لجزيئة الكورانيولين المتعادل.

$$\delta_{asym} CCC (C_{20}H_{12})^{-} >$$

$$\delta_{asym} CCC (C_{20}H_{12})^{+} >$$

$$\delta_{asym} CCC (C_{20}H_{12})$$

5- ترددات انحناء الأصرة CH خارج مستوى سطح الجزيئة. (γ_{CH})

$$\gamma_{CH} (C_{20}H_{10})^{+} > \gamma_{CH} (C_{20}H_{10})^{-} > \gamma_{CH} (C_{20}H_{10})$$

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,

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

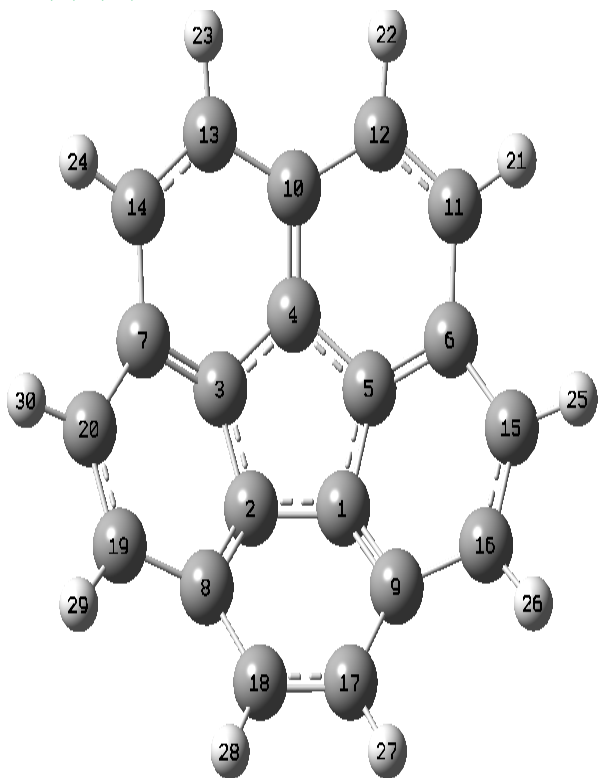
العلمية للمركبات الاروماتية العضوية متعددة الحلقات، Poly

Aromatic Hydrocarbons (PAHs).

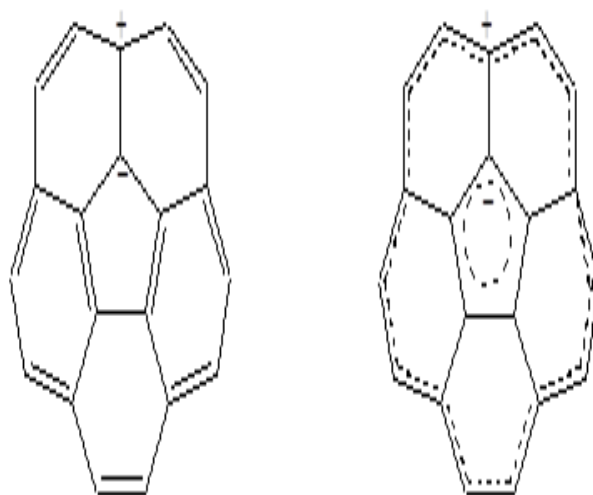
References

- 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. *Tetrahedron* ; **23: 4257.**
- 4- Hanson J.C. and C.E. Nordman, (1976). The crystal
and molecular structure of corannulene, C₂₀H₁₀.
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

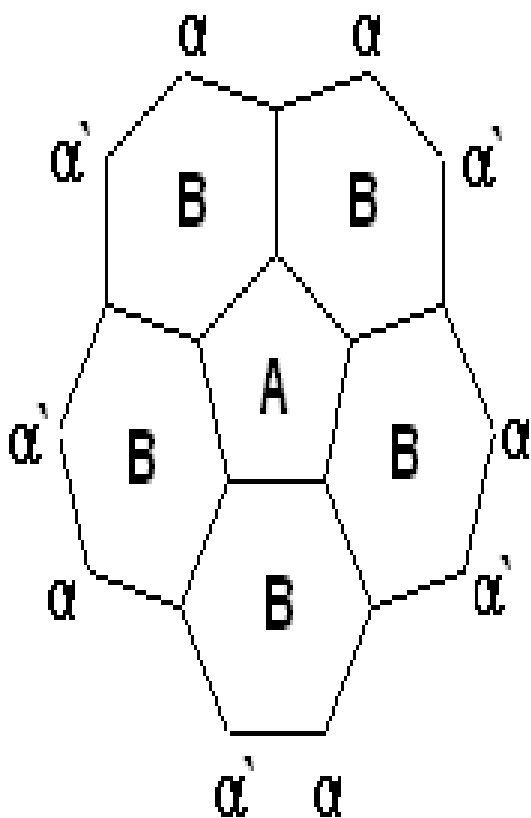
- as Caused by Different Molecular Charge. *Z. Naturforsch.* ;58a: 645-655.
- 17- Lewars E., (2004). COMPUTATIONAL CHEMISTRY "Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics", Chemistry Department, Trent University, Peterborough, Ontario, Canada.
- 18- Janata J., Gendell 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 Derivatives, *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; A Density 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



(a)



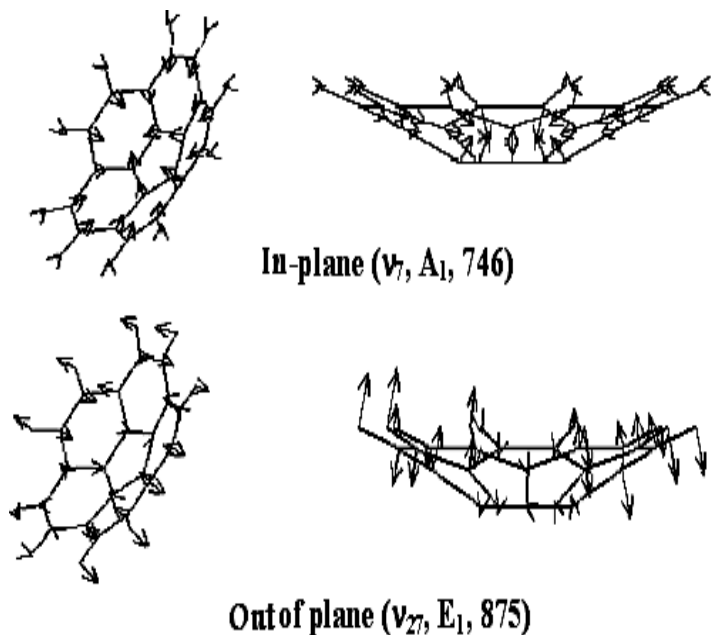
شكل (1) الصيغة الرنينية لجزيئة الكورانوليون.



(b)

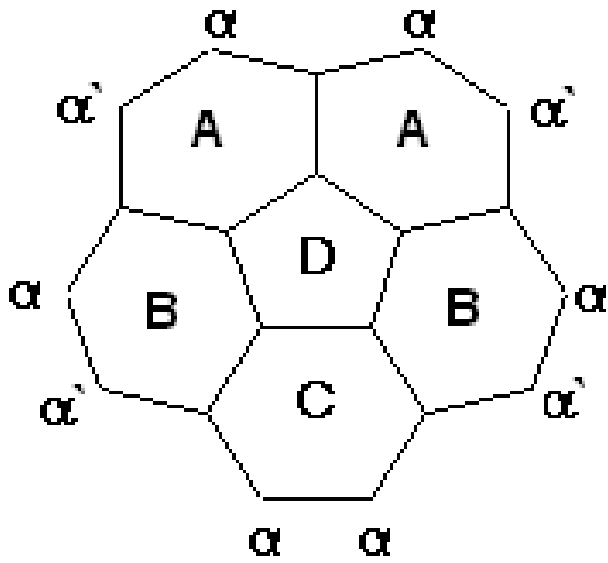


شكل (2)

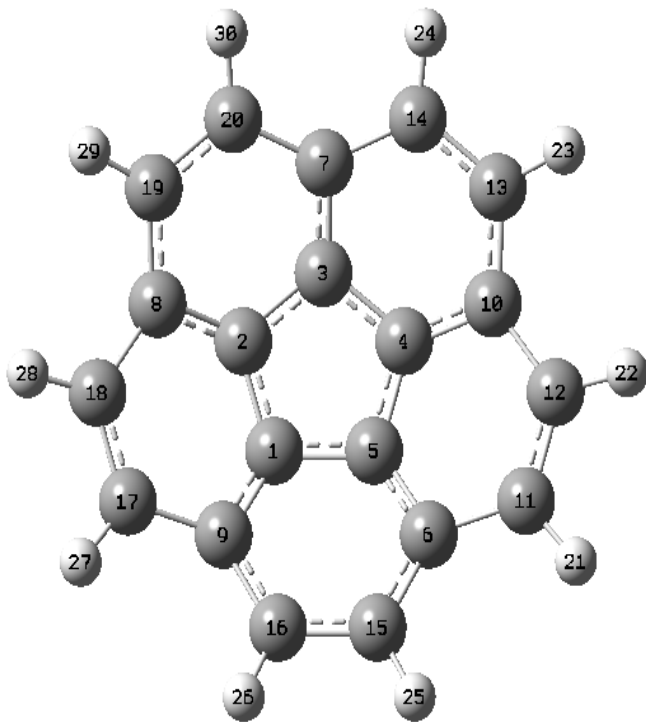


شكل (3) انموذج من انماط الحركة الاهتزازية لجزيئة الكورانوليون المتعادلة

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



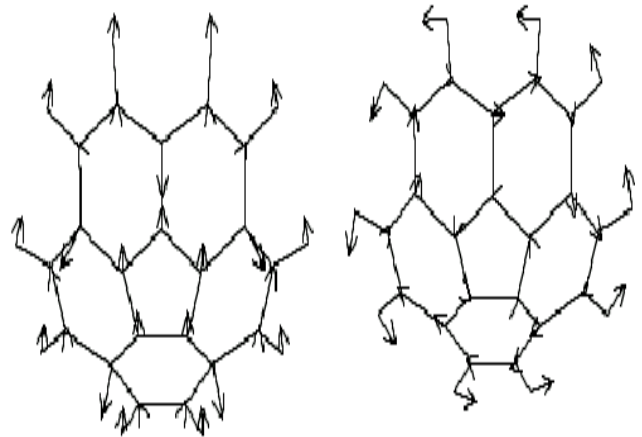
(a)



(b)

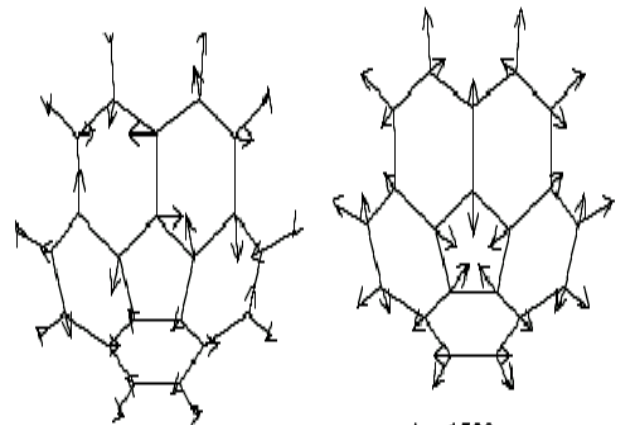
شكل (6): ترميز الذرات حسب (a) برنامج كوس و (b) الطريقة النظامية، لجذري الكورانيولين الموجب والسالب على وفق الشكل الهندسي التماثلي المحسوب لهما (C_s).

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



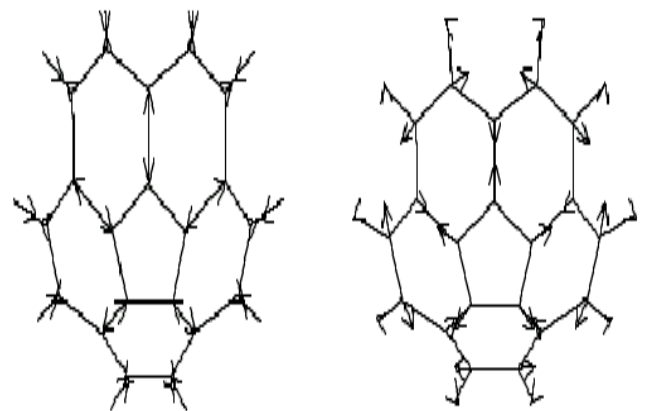
$v_8, A_1, 551$

$v_{12}, A_2, 1222$



$v_{37}, E_2, 1401$

$v_3, A_1, 1530$



$v_1, A_1, 3046$

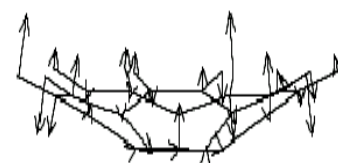
$v_{19}, E_1, 1620$

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 (ΔH _f kcal) | 178.441 | 139.416 | 153 | ----- | ----- |



in-plane (ν_{46} , A', 747)



out of plane (ν_{60} , A'', 954)

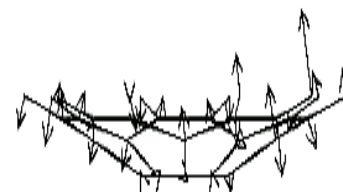
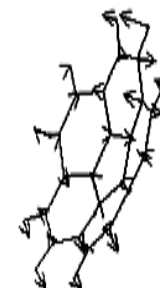
شكل (7): أنموذجين من أنماط الحركة الاهتزازية، عند مستوى سطح الجزيئة و خارج مستوى سطح الجزيئة لجذر الكورانيولين الموجب.

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 | δ CH (sciss.) + ring (δ CCC) | 1215 | 1348 | 1276 | ----- | 1.427 |
| ν_5 | δ CH (sciss.) + ring (δ CCC) | 1029 | 1132 | 1054 | ----- | 2.162 |
| ν_6 | γ CH | 893 | 939 | 876 | 905 | 153.339 |



In-plane (ν_{30} , A', 647)



Out of plane (ν_{66} , A'', 815)

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

| | | | | | | |
|-----------------|---|------|------|------|-------|-------|
| v ₃₈ | δ ring (δCCC) | 437 | 426 | 416 | ----- | 3.020 |
| v ₃₉ | δ ring (δCCC) | 437 | 426 | 416 | ----- | 3.020 |
| v ₄₀ | γ CC (ring A) + γ CH | 305 | 313 | 316 | ----- | 0.005 |
| v ₄₁ | γ CC (ring A) + γ CH | 305 | 313 | 316 | ----- | 0.005 |
| A ₂ | | | | | | |
| v ₄₂ | CH str. | 3026 | 3395 | 3028 | 3010 | 0.000 |
| v ₄₃ | ring (CC str.) + δ CH | 1507 | 1625 | 1521 | ----- | 0.000 |
| v ₄₄ | δ CH | 1222 | 1299 | 1259 | ----- | 0.000 |
| v ₄₅ | γ CH | 945 | 1025 | 984 | ----- | 0.000 |
| v ₄₆ | δ ring (δCCC) | 864 | 909 | 955 | ----- | 0.000 |
| v ₄₇ | δ ring (δCCC) ring A (clock & anticlock) | 650 | 664 | 669 | ----- | 0.000 |
| v ₄₈ | γ CC (rings B) | 490 | 471 | 551 | ----- | 0.000 |
| E ₂ | | | | | | |
| v ₄₉ | CH str. | 3041 | 3405 | 3048 | ----- | 0.000 |
| v ₅₀ | CH str. | 3041 | 3405 | 3048 | ----- | 0.000 |
| v ₅₁ | CH str. | 3028 | 3395 | 3029 | ----- | 0.000 |
| v ₅₂ | CH str. | 3028 | 3395 | 3029 | ----- | 0.000 |
| v ₅₃ | ring (C=C str.) | 1583 | 1743 | 1658 | ----- | 0.000 |
| v ₅₄ | ring (C=C str.) | 1583 | 1743 | 1658 | ----- | 0.000 |
| v ₅₅ | ring (C--C str.) | 1452 | 1589 | 1485 | 1430 | 0.000 |
| v ₅₆ | ring (C--C str.) | 1452 | 1589 | 1485 | 1430 | 0.000 |
| v ₅₇ | δ CH | 1401 | 1461 | 1448 | ----- | 0.000 |
| v ₅₈ | δ CH | 1401 | 1461 | 1448 | ----- | 0.000 |
| v ₅₉ | ring (C--C str.) + δ CH | 1325 | 1426 | 1382 | 1310 | 0.000 |
| v ₆₀ | ring (C--C str.) + δ CH | 1325 | 1426 | 1382 | 1310 | 0.000 |
| v ₆₁ | δ CH | 1213 | 1325 | 1200 | ----- | 0.000 |
| v ₆₂ | δ CH | 1213 | 1325 | 1200 | ----- | 0.000 |
| v ₆₃ | δ CH | 1184 | 1247 | 1171 | ----- | 0.000 |
| v ₆₄ | δ CH | 1184 | 1247 | 1171 | ----- | 0.000 |
| v ₆₅ | δ ring (δCCC) + δ CH | 1031 | 1143 | 1102 | ----- | 0.000 |
| v ₆₆ | δ ring (δCCC) + δ CH | 1031 | 1143 | 1102 | ----- | 0.000 |
| v ₆₇ | γ CH | 960 | 1050 | 1002 | ----- | 0.000 |

| | | | | | | |
|-----------------|----------------------------------|------|------|------|-------|---------|
| v ₇ | δ ring (δCCC) (breathing) | 746 | 713 | 603 | ----- | 4.380 |
| v ₈ | γ CC (rings B) | 551 | 581 | 563 | ----- | 22.803 |
| v ₉ | γ CC (ring A) | 143 | 148 | 146 | ----- | 7.246 |
| E ₁ | | | | | | |
| v ₁₀ | CH str. | 3043 | 3406 | 3049 | ----- | 121.379 |
| v ₁₁ | CH str. | 3043 | 3406 | 3049 | ----- | 121.379 |
| v ₁₂ | CH str. | 3027 | 3395 | 3028 | ----- | 9.536 |
| v ₁₃ | CH str. | 3027 | 3395 | 3028 | ----- | 9.536 |
| v ₁₄ | ring (CC str.) | 1620 | 1754 | 1654 | ----- | 0.713 |
| v ₁₅ | ring (CC str.) | 1620 | 1754 | 1654 | ----- | 0.713 |
| v ₁₆ | δ CH | 1459 | 1564 | 1486 | ----- | 4.353 |
| v ₁₇ | δ CH | 1459 | 1564 | 1486 | ----- | 4.353 |
| v ₁₈ | ring (CC str.) + δ CH | 1397 | 1533 | 1444 | ----- | 2.453 |
| v ₁₉ | ring (CC str.) + δ CH | 1397 | 1533 | 1444 | ----- | 2.453 |
| v ₂₀ | ring (CCC str.) | 1292 | 1416 | 1345 | ----- | 10.083 |
| v ₂₁ | ring (CCC str.) | 1292 | 1416 | 1345 | ----- | 10.083 |
| v ₂₂ | δ CH (wagging) | 1249 | 1308 | 1225 | ----- | 0.011 |
| v ₂₃ | δ CH (wagging) | 1249 | 1308 | 1225 | ----- | 0.011 |
| v ₂₄ | δ CH (scissoring) | 1171 | 1231 | 1181 | 1135 | 6.957 |
| v ₂₅ | δ CH (scissoring) | 1171 | 1231 | 1181 | 1135 | 6.957 |
| v ₂₆ | γ CH | 982 | 1036 | 992 | ----- | 0.818 |
| v ₂₇ | γ CH | 982 | 1036 | 992 | ----- | 0.818 |
| v ₂₈ | δ ring (δCCC) ring A | 953 | 967 | 872 | ----- | 0.762 |
| v ₂₉ | δ ring (δCCC) ring A | 953 | 967 | 872 | ----- | 0.762 |
| v ₃₀ | γ CH | 875 | 913 | 850 | ----- | 6.215 |
| v ₃₁ | γ CH | 875 | 913 | 850 | ----- | 6.215 |
| v ₃₂ | δ ring (δCCC) | 744 | 762 | 772 | ----- | 2.452 |
| v ₃₃ | δ ring (δCCC) | 744 | 762 | 772 | ----- | 2.452 |
| v ₃₄ | γ CC + γ CH | 629 | 669 | 679 | ----- | 19.377 |
| v ₃₅ | γ CC + γ CH | 629 | 669 | 679 | ----- | 19.377 |
| v ₃₆ | γ CC + γ CH | 436 | 433 | 458 | ----- | 3.248 |
| v ₃₇ | γ CC + γ CH | 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 |

| | | | | | | |
|-----------------|------------------------|-----|------|------|-------|-------|
| v ₆₈ | γCH | 960 | 1050 | 1002 | ----- | 0.000 |
| v ₆₉ | γCH | 825 | 868 | 79٦ | 840 | 0.000 |
| v ₇₀ | γCH | 825 | 868 | 79٦ | 840 | 0.000 |
| v ₇₁ | γCC (ring A) + γCH | 749 | 843 | 771 | ----- | 0.000 |
| v ₇₂ | γCC (ring A) + γCH | 749 | 843 | 771 | ----- | 0.000 |
| v ₇₃ | δring (δCCC) (rings B) | 679 | 669 | 653 | ----- | 0.000 |
| v ₇₄ | δring (δCCC) (rings B) | 679 | 669 | 653 | ----- | 0.000 |
| v ₇₅ | γCC | 589 | 602 | 6١٩ | ----- | 0.000 |
| v ₇₆ | γCC | 589 | 602 | 6١٩ | ----- | 0.000 |
| v ₇₇ | δring (δCCC) | 547 | 567 | 557 | ----- | 0.000 |
| v ₇₈ | δring (δCCC) | 547 | 567 | 557 | ----- | 0.000 |
| v ₇₉ | δring (δCCC) | 417 | 421 | 448 | ----- | 0.000 |
| v ₈₀ | δring (δCCC) | 417 | 421 | 448 | ----- | 0.000 |
| v ₈₁ | γCC (rings B) | 266 | 268 | 2٨٤ | ----- | 0.000 |
| v ₈₂ | γCC (rings B) | 266 | 268 | 2٨٤ | ----- | 0.000 |
| v ₈₃ | γCC (rings B) | 134 | 136 | 143 | ----- | 0.000 |
| v 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 | |
| $< C_{19} C_{20} C_7$ | 122.032 | 122.032 |
| $< C_8 C_{19} C_{20}$ | 122.345 | 122.345 |
| $< C_8 C_{19} H_{29}$ | 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 |
| $< C_9 C_{17} H_{18}$ | 122.534 | 122.534 |
| $< C_9 C_{16} C_{15}$ | 121.900 | 121.900 |
| $< C_9 C_{16} H_{26}$ | 119.722 | 119.722 |
| $< C_{17} C_{16} C_{17}$ | 112.716 | 112.716 |
| $< C_{17} C_{16} C_{16}$ | 114.929 | 114.929 |
| Dipole moment Debye | 3.81351 | |
| (ΔH_f kcal/ mol) | 109.103 | 336.875 |

| | | |
|--------------------|---------|---------|
| $< C_3 C_7 C_{20}$ | 113.939 | |
| $< C_2 C_3 C_4$ | 108.477 | 108.477 |
| $< C_2 C_3 C_7$ | 123.358 | 123.358 |
| $< C_1 C_2 C_8$ | 123.646 | 122.987 |
| $< C_1 C_2 C_3$ | 107.596 | 107.252 |
| $< C_2 C_1 C_9$ | 123.972 | 123.459 |
| $< C_2 C_1 C_5$ | 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 |

| | | | | | |
|-----------------|-----------------------------|------|-------------|------|---------|
| v ₁₉ | δCH (rings A, α) | 1177 | 3.027 | 1169 | 23.779 |
| v ₂₀ | δring (δCCC) | 1113 | 0.378 | 1120 | 64.818 |
| v ₂₁ | δring (δCCC) | 1097 | 380.26 0 | 1104 | 28.658 |
| v ₂₂ | δCH (ring C) | 1034 | 261.15 9 | 1038 | 2.358 |
| v ₂₃ | γCH (rings B) | 1022 | 2.120 | 964 | 2.172 |
| v ₂₄ | γCH (rings A & B) | 1010 | 14.938 | 912 | 3.561 |
| v ₂₅ | γCH (ring C) | 911 | 148.59 6 | 867 | 9.119 |
| v ₂₆ | γCH (rings C & A) | 885 | 0.844 | 809 | 133.847 |
| v ₂₇ | δring (δCCC) | 861 | 47.958 | 789 | 22.841 |
| v ₂₈ | γCH (rings B & C) | 812 | 7.259 | 769 | 2.068 |
| v ₂₉ | δring (δCCC) | 764 | 12.452 | 758 | 39.018 |
| v ₃₀ | γring (γCCC) | 747 | 13.653 | 720 | 10.768 |
| v ₃₁ | γring (γCCC) + γCH | 655 | 7.486 | 659 | 4.952 |
| v ₃₂ | δring (δCCC) | 636 | 31.315 | 648 | 0.821 |
| v ₃₃ | γring (γCCC) + γCH | 597 | 4.464 | 598 | 0.939 |
| v ₃₄ | γring (γCCC) + γCH | 584 | 22.087 | 587 | 1.552 |
| v ₃₅ | γring (γCCC)+ γCH (rings B) | 555 | 1.141 | 552 | 19.462 |
| v ₃₆ | γring (γCCC) + γCH (ring A) | 544 | 21.549 | 546 | 6.780 |
| v ₃₇ | δCH + δring (δCCC) | 455 | 0.69 | 446 | 1.654 |
| v ₃₈ | δring (δCCC) | 416 | 29.723 | 438 | 0.557 |
| v ₃₉ | δring (δCCC) | 393 | 75.434 | 400 | 26.323 |
| v ₄₀ | γring (γCCC) | 298 | 25.917 | 299 | 0.039 |
| v ₄₁ | γring (γCCC) | 271 | 2.023 | 262 | 0.744 |
| v ₄₂ | γring (γCCC) | 145 | 5.219 | 132 | 0.964 |
| v 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' | | | | | |
| v ₁ | CH str. (rings B) | 3076 | 2.559 | 3047 | 86.364 |
| v ₂ | CH str. (rings A) | 3072 | 12.482 | 3044 | 211.214 |
| v ₃ | CH str. (ring C) | 3071 | 3.843 | 3030 | 38.858 |
| v ₄ | CH str. (rings B) | 3059 | 0.669 | 2991 | 24.903 |
| v ₅ | CH str. (rings A) | 3057 | 2.067 | 2989 | 0.012 |
| v ₆ | ring (C--C str.) (ring D) | 1638 | 39.043 | 1675 | 10.663 |
| v ₇ | ring (C--C str.)+δCH (ring C) | 1610 | 184.77 0 | 1659 | 0.962 |
| v ₈ | ring(C--C str.)+ δCH (rings A) | 1582 | 6.660 | 1645 | 65.334 |
| v ₉ | δCH (rings A & B) | 1492 | 3.806 | 1536 | 9.229 |
| v ₁₀ | ring(CCCstr.)+δCH(rings A,C) | 1477 | 0.366 | 1488 | 0.061 |
| v ₁₁ | δCH (rings A & B) | 1456 | 0.407 | 1472 | 16.480 |
| v ₁₂ | ring(CCC str.)+δCH (rings A) | 1454 | 2.780 | 1436 | 0.044 |
| v ₁₃ | δCH (rings A) | 1414 | 15.425 | 1418 | 127.408 |
| v ₁₄ | δCH (ring C) | 1348 | 60.207 | 1386 | 5.787 |
| v ₁₅ | δCH (rings B) α | 1296 | 116.22 4 | 1344 | 101.855 |
| v ₁₆ | δCH (rings A, α' & rings C) | 1281 | 46.683 | 1284 | 23.744 |
| v ₁₇ | δCH (rings A, α) | 1217 | 8.348 | 1227 | 46.170 |
| v ₁₈ | δCH (rings A, α') | 1192 | 135.56 5 | 1213 | 7.830 |

| | | | | | |
|-----------------|--|------|---------|-----|---------|
| V ₆₄ | γ CH (rings A & C) | 1005 | 12.582 | 952 | 0.501 |
| V ₆₅ | γ CH (rings B & A) | 999 | 1.427 | 925 | 14.433 |
| V ₆₆ | δ ring (δ CCC) | 958 | 8.502 | 896 | 3.292 |
| V ₆₇ | δ ring (δ CCC) (ring C) | 948 | 43.040 | 862 | 1.424 |
| V ₆₈ | γ CH (rings A & B) | 869 | 0.756 | 841 | 7.471 |
| V ₆₉ | δ ring (δ CCC) | 859 | 69.276 | 789 | 0.126 |
| V ₇₀ | γ CH (rings A & B) | 801 | 21.811 | 763 | 0.703 |
| V ₇₁ | δ ring (δ CCC) | 767 | 15.711 | 753 | 0.526 |
| V ₇₂ | γ CC (rings B & D) | 735 | 17.927 | 698 | 4.347 |
| V ₇₃ | δ ring (δ CCC) (ring C) | 663 | 0.076 | 666 | 0.000 |
| V ₇₄ | γ CC (rings A & B) | 643 | 14.671 | 640 | 4.745 |
| V ₇₅ | δ ring (δ CCC) | 613 | 1.599 | 630 | 120.093 |
| V ₇₆ | δ ring (δ CCC) | 563 | 2.736 | 550 | 2.081 |
| V ₇₇ | γ CC (rings B) | 537 | 2.908 | 513 | 1.750 |
| V ₇₈ | γ CC (ring C) | 505 | 21.541 | 501 | 6.631 |
| V ₇₉ | γ CC (ring C) | 437 | 0.079 | 410 | 4.241 |
| V ₈₀ | δ ring (δ CCC) | 412 | 19.098 | 397 | 7.405 |
| V ₈₁ | γ CC (rings B & D) | 310 | 2.239 | 381 | 9.237 |
| V ₈₂ | γ CC (rings C & B) | 276 | 31.755 | 275 | 1.818 |
| V ₈₃ | δ ring (δ CCC) | 183 | 85.543 | 257 | 3.183 |
| V ₈₄ | δ ring (δ CCC) | 22 | 132.860 | 125 | 0.740 |

| | | | | | |
|-----------------|--|------|---------|------|---------|
| A'' | | | | | |
| V ₄₄ | CH str. (rings B) | 3075 | 21.190 | 3040 | 33.602 |
| V ₄₅ | CH str. (rings A) | 3072 | 3.145 | 3029 | 219.432 |
| V ₄₆ | CH str. (rings B) | 3059 | 0.014 | 3022 | 12.531 |
| V ₄₇ | CH str. (rings A) | 3057 | 1.058 | 2991 | 182.616 |
| V ₄₈ | CH str. (ring C) | 3056 | 1.493 | 2989 | 1.137 |
| V ₄₉ | ring (C--C str.) (ring D) | 1652 | 1.708 | 1635 | 46.071 |
| V ₅₀ | ring (C--C str.) (ring C) | 1572 | 200.647 | 1601 | 1.076 |
| V ₅₁ | δ CH (rings A & C) | 1536 | 0.034 | 1522 | 2.605 |
| V ₅₂ | δ CH (rings A & C) | 1503 | 2.283 | 1507 | 23.793 |
| V ₅₃ | δ CH (rings B & C) | 1460 | 8.232 | 1482 | 46.819 |
| V ₅₄ | δ CH (rings B, α') | 1444 | 121.533 | 1437 | 6.644 |
| V ₅₅ | δ CH (rings A) | 1373 | 62.696 | 1404 | 20.299 |
| V ₅₆ | δ CH (rings A, α') | 1308 | 181.590 | 1346 | 34.713 |
| V ₅₇ | δ CH | 1274 | 0.308 | 1314 | 3.501 |
| V ₅₈ | δ CH + δ CCC (rings A & C) | 1247 | 17.615 | 1252 | 0.686 |
| V ₅₉ | δ CH (rings A) + δ CCC | 1218 | 48.238 | 1224 | 37.606 |
| V ₆₀ | δ CH (rings B) | 1189 | 101.914 | 1182 | 5.209 |
| V ₆₁ | δ CH (rings B) | 1184 | 16.767 | 1166 | 12.626 |
| V ₆₂ | δ CH (rings A) | 1102 | 502.734 | 1124 | 22.348 |
| V ₆₃ | γ CH (rings B & A) | 1022 | 0.166 | 964 | 0.403 |

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

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.