

مطالعه نظری بر روی سومانن و تری بر مو سومانن به عنوان حسگر برای شناسایی گاز آلاینده فسژن

ذبیح اله مهدوی فر*⁺، مریم باجی، احسان شاکرزاده

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

چکیده: در این پژوهش، جذب سطحی گاز آلاینده فسژن بر روی سطوح خارجی و داخلی سومانن و تری بر مو سومانن با استفاده از محاسبه های DFT و $TD-DFT$ مطالعه و بررسی شد. ویژگی های ساختاری، پایداری و الکترواپتیکی سومانن - گاز مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. بر اساس نتیجه های به دست آمده می توان دید که فسژن به صورت فیزیکی بر روی سطح سومانن و مشتقش جذب شده است. همچنین، نتیجه ها نشان می دهند که با جایگزینی هترواتم برم به جای کربن و هیدروژن در سومانن، ساختارهای نوین هتروسومانن توانایی بیشتری در جذب فسژن از خود نشان می دهند. هتروسومانن مورد استفاده برای جذب فسژن نسبت به فسژن خالص حساسیت بیشتری از خود نشان می دهد به طوری که جذب فسژن تغییرهای چشمگیری در ویژگی های الکترونی و نوری از جمله کاهش شکاف انرژی و جابجایی طول موج پیشینه را باعث می شود. از این تغییرها می توان به عنوان نشانه ای برای شناسایی فسژن استفاده کرد، بنابراین می توان برای شناسایی این آلاینده در کاربردهای عملی از این هتروسومانن ها استفاده کرد.

واژه های کلیدی: سومانن، آلاینده فسژن، شناسایی، نظریه تابعیت چگالی وابسته به زمان ($TD-DFT$).

KEYWORDS: Sumanene, Phosgene, Sensing, Substitution, Time-Dependent Density Functional Theory (TD-DFT).

مقدمه

نانولوله ها و نانوساختارها به دلیل نسبت زیاد سطح به حجم و سطح متخلخل^۱ سبب می شود که نسبت به جذب مولکول یگانه حساس باشند [۱،۲]. از جمله روش های افزایش حساسیت نانوساختارها، تولید موقعیت های فعال بر روی سطح نانوساختارها می باشد. دوپه کردن نانو ساختارها با اتم های بیرونی گوناگون آن ها را برای شناسایی بازه گسترده ای از گازها آماده می کند. در پیشرفت تجربی اخیر، دوپه کردن نانو ساختارها را با اتم فلزی بررسی کرده اند [۲]. نتیجه های به دست آمده بیانگر از آن است که دوپه کردن اتمها منجر به تغییر در شکاف نواری نانو ساختار می شود [۳].

سومانن^۲ (۷،۴ دی هیدرو - ۱H - تری سیکلو پنتا تری فنیلن) مولکولی π -مزدوج کاسه ای شکل با تقارن C_{3v} ، که متشکل از حلقه های متناوب بنزن و حلقه های سیکلوپنتادین در اطراف حلقه بنزن مرکزی می باشد. به عبارت دیگر سومانن کوچک ترین قطعه از یک فولرن با تقارن C_{3v} یا بخش پایانی یک نانولوله است در حالی که کوچک ترین قطعه از فولرن با تقارن C_{5v} یک کورانولن^۳ می باشد که یکی از مشهورترین ساختارهای π -مزدوج کاسه ای شکل می باشد [۴،۵]. شیمی π -کاسه ای با سنتز کورانولن در سال ۱۹۶۶ آغاز شد [۶] و پیشرفت بعدی برای تولید عملی

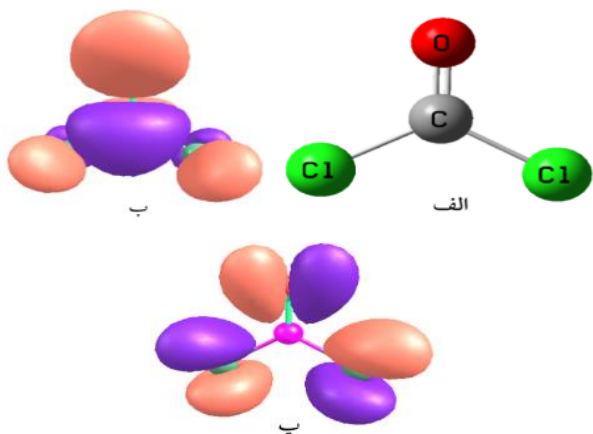
* عهده دار مکاتبات

+ E-mail: z_mahdavifar@scu.ac.ir

(۱) Porous

(۲) Sumanene

(۳) Corannulene



شکل ۱- الف) نمای از ساختار بهینه شده مولکول CCl_2O و توزیع اوربیتال‌های (ب) LUMO (پ) HOMO با استفاده از روش B3LYP و مجموعه پایه (d) 6-31G.

به استفاده کم‌تر از این ماده در تولید فرآورده‌های خود هستند، با این حال هیدروکربن‌های کلردار به طور طبیعی یافت نمی‌شوند ولی به‌عنوان حلال‌های کلردار در صنعت استفاده می‌شوند. این ترکیب‌ها عمر کوتاهی دارند و به سرعت از بین می‌روند. وجود این گاز در مقدارهای بالا سبب التهاب ریوی، نارسایی قلبی، خلط خونی و شاید مرگ می‌شود [۲۴]. بنابراین کنترل مقدار فسژن در محیط نیازمند روش‌های حساس قابل اعتماد برای تشخیص فسژن در محیط است و همچنین طراحی موادی که قابلیت شناسایی و یا جذب فسژن در محیط را داشته باشند لازم به نظر می‌رسد.

سومان ($\text{C}_{21}\text{H}_{12}$) یک هیدروکربن آروماتیک چند حلقه‌ای، کاسه شکل و غیرمسطح است که در واقع واحد سازنده‌ی فولرن C_{60} می‌باشد که یک حلقه‌ی شش ضلعی بنزنی در مرکز و سه حلقه‌ی شش ضلعی و سه حلقه‌ی پنج ضلعی سیکلوپنتادی‌انی به صورت متناوب در اطراف آن قرار دارد (شکل ۲). از آنجا که سومان یک مولکول کاسه - شکل می‌باشد، دارای یک سطح کوژ و یک سطح کاو است، بنابراین می‌تواند در جذب گونه‌های شیمیایی گوناگون بر روی سطح کوژ یا کاو آن مورد استفاده قرار گیرد. در این مطالعه تلاش می‌شود تا برهمکنش آلایندگی کربونیل دار فسژن بر روی سطح کوژ و کاو سومان ($\text{C}_{21}\text{H}_{12}$) و مشتق‌های آن از جمله تری برم سومان ($\text{C}_{21}\text{Br}_3\text{H}_9$) مورد مطالعه قرار گیرد. به این ترتیب قابلیت جذب و آشکار سازی این آلایندگی با استفاده از سومان مطالعه می‌شود. به منظور بررسی پایداری و میزان جذب آلایندگی بر روی سومان و مشتق آن، انرژی‌های جذب (E_{ads})، تغییر شکل (E_{def}) و برهم‌کنش (E_{int}) سومان - فسژن محاسبه شده‌اند. انرژی جذب، انرژی برهم‌کنش مولکول فسژن، بر روی سومان و مشتق آن طبق معادله (۱) و (۲) به دست می‌آیند:

تر کورانولن در سال ۱۹۹۱ میلادی با استفاده از روش پیرولیز خلاء نوری^۱ منجر به تعدادی ساختار π -کاسه‌ای شد. سومان یک ترکیب کلیدی جزئی از فولرن‌هاست که دارای برتری‌های بیش‌تری نسبت به کورانولن می‌باشد. کورانولن از جمله حضور سه موقعیت بنزینی امکان کاربرد بیش‌تری را برای ایجاد گونه‌های کاسه‌ای شکل از طریق گونه‌های فعال مانند رادیکال‌ها، کاتیون‌ها، آنیون‌ها، کاربن‌ها و... ایجاد می‌کند [۴۶].

تاکنون مطالعه‌های گوناگونی پیرامون جذب گاز فسژن بر روی نانو ساختارهای گوناگون با استفاده از محاسبه‌های مکانیک کوانتومی انجام شده است که اهمیت شناسایی این ماده سمی و خطرناک را نشان می‌دهد [۱۱-۷]. ولی گزارشی در مورد برهمکنش آلایندگی کربونیل دار ذکر شده با نانو ورقه‌ی کاسه شکل کربنی منتشر نشده است. از سوی دیگر، مطالعه‌های نظری گوناگونی بر روی سومان و مشتقاتش صورت پذیرفته که بیانگر کاربرد این دسته از نانو ساختارها در زمینه‌های گوناگون را نشان می‌دهد [۱۸-۱۲].

بخش نظری

روش‌های محاسبه‌ای

در این کار بهینه سازی ساختار و نیز محاسبه‌های کوانتومی با استفاده از نرم افزار گوسین ۲۰۰۹ [۱۹] انجام شد. محاسبه‌های حالت پایه با استفاده از روش نظری تابعیت چگالی (DFT) با تابع پایه (d) 6-31G [۲۰] و تابع هیبریدی B3LYP [۲۱، ۲۲] در فاز گازی انجام شدند. محاسبه‌های حالت برانگیخته با استفاده از نظری تابعیت چگالی وابسته به زمان (TD-DFT) و با سطح محاسبه‌هایی همانند حالت پایه TD-B3LYP/6-31G(d) انجام شده است [۲۳].

آلایندگی کربونیل دار از خطرناک‌ترین و سمی‌ترین آلایندگی‌ها در محیط می‌باشند که در این مطالعه بررسی جذب و شناسایی آلایندگی فسژن (COCl_2) مورد مطالعه قرار گرفت. ساختار بهینه شده این آلایندگی‌ها در شکل ۱ آورده شده است. فسژن هر چند در جنگ جهانی اول به عنوان سلاح شیمیایی به کار گرفته شد، ولی امروزه وجود همیشگی آن در اتمسفر به دلیل کاربرد هیدروکربن‌های کلردار ساخت بشر در صنایع شیمیایی بسیار محسوس است؛ چرا که پژوهش‌های یک تیم بین‌المللی از دانشمندان به تازگی نشان داده است که این گاز در مقدارهای چشمگیری در اتمسفر وجود دارد. فسژن ماده اولیه در صنعت پلی اورتان می‌باشد که در تولید ایزوسیانات‌های پلیمری به کار می‌رود. همچنین از آن در تولید کاربامات‌ها و رنگ استفاده می‌شود. فسژن امروزه نقش مهمی را در تهیه ترکیب‌های دارویی، علف کش‌ها، حشره کش‌ها، رزین‌ها و پلیمرها دارد. هر چند کاربرد آن رو به کاهش است و صنایع ملزم

(۱) Flash Vacuum Pyrolysis

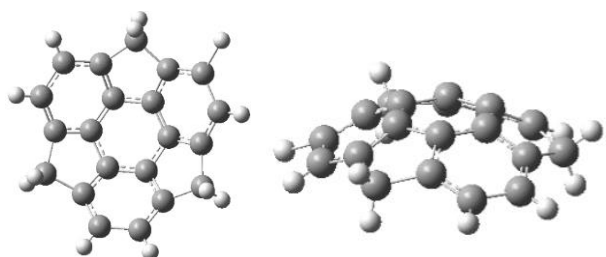
(۱) Phosgene

جدول ۱- مقایسه طول پیوند سومانن؛ مقدارهای گزارش شده در منابع گوناگون برحسب آنگستروم با مقدارهای به دست آمده در این پژوهش با استفاده از روش B3LYP و مجموعه پایه‌ی 6-31G(d).

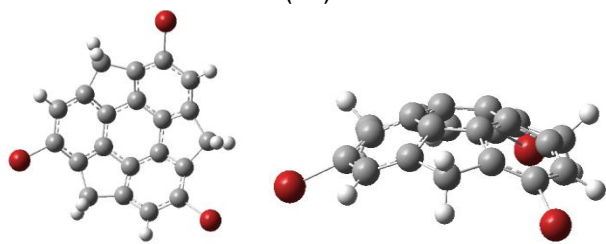
Method	[5,6]-bond	[6,6]-bond	Reference
B3LYP/6-31G(d,p)	۱/۳۹۹	۱/۳۸۷	[۲۶ و ۲۵]
x-ray	۱/۳۹۶	۱/۳۸۱	[۲۵]
B3LYP/6-31G(d)	۱/۳۹۹	۱/۳۸۶	کار حاضر

جدول ۲- مقایسه انرژی‌های HOMO و LUMO سومانن؛ مقدارهای گزارش شده منابع گوناگون برحسب eV با مقدارهای به دست آمده در این پژوهش با استفاده از روش B3LYP و مجموعه پایه‌ی 6-31G(d).

Method	HOMO	LUMO	Δ	Reference
B3LYP/6-31G(d,p)	-۵/۴۸۰	-۱/۲۶	۴/۷۵۴	[۲۸ و ۲۷]
MO6-2X/6-31G(d,p)	-۷/۳۳	-۱/۲۲	۶/۱۱۰	[۲۵]
B3LYP/6-31G(d)	-۵/۴۷۶	-۱/۱۷	۴/۷۵۹	[۱۱]
B3LYP/6-31G(d)	-۵/۴۷۶	-۱/۱۶	۴/۷۶۰	کار حاضر



(الف)



(ب)

شکل ۲ - ساختار بهینه شده (الف) سومانن (C₂₄H₁₈) (ب) تری برم سومانن (C₂₁Br₃H₉) با استفاده از سطح محاسبه‌های B3LYP/6-31G(d).

مشترک بین دو حلقه شش ضلعی ۱/۳۸۶ Å و طول پیوند مشترک بین یک حلقه شش ضلعی و پنج ضلعی ۱/۳۹۹ Å به دست آمده است. طول پیوند در سومانن‌های که با جانشینی سه تا از گروه‌های CH₂ حلقه پنج ضلعی با اتم Br در تری برم سومانن (TBS) جایگزین شده است

$$E_{ads} = E_{suman-gas} - (E_{suman} + E_{gas}) \quad (۱)$$

$$E_{int} = E_{suman-gas} - [E_{(gas\ in\ suman-gas)} + E_{(suman\ in\ suman-gas)}] \quad (۲)$$

$E_{(gas\ in\ suman-gas)}$ انرژی فسژن در سومانن - گاز و $E_{(suman\ in\ suman-gas)}$ انرژی سومانن در سومانن - گاز پس از بهینه شدن می‌باشد. از آنجا که پس از تشکیل سومانن - گاز، در اثر برهم کنش آلاینده با سومانن و مشتقتش، امکان تغییر شکل در ساختار وجود دارد، از اینرو انرژی تغییر شکل که شامل انرژی تغییر شکل آلاینده و سومانن هنگام فرایند جذب است با معادله‌های زیر محاسبه شدند:

$$E_{def} = E_{(def\ gas)} + E_{(def\ suma)} \quad (۳)$$

$$E_{(def\ gas)} = E_{(gas\ in\ suman-gas)} + E_{(free\ gas)} \quad (۴)$$

$$E_{(def\ suman)} = E_{(sumanene\ in\ suman-gas)} + E_{(free\ suman)} \quad (۵)$$

نتیجه‌ها و بحث

همان‌گونه که در بخش پیشین اشاره شد، کلیه محاسبه‌های با روش B3LYP و مجموعه پایه‌ی 6-31G(d) انجام شده‌اند. برای این که نشان داده شود روش انتخاب شده مناسب است، برخی از پارامترهای محاسبه شده با این روش با مقدارهای گزارش شده در منابع دیگر مقایسه شدند. همان‌گونه که در جدول‌های ۱ و ۲ دیده می‌شود، نتیجه‌های به دست آمده از روش B3LYP با داده‌های تجربی همخوانی بسیار خوبی دارد، بنابراین این سطح محاسبه‌هایی در این پژوهش انتخاب شد.

بررسی ویژگی‌های ساختاری و الکترونی فسژن، سومانن و مشتق آن

ساختار بهینه شده‌ی مولکول فسژن همراه با اوربیتال‌های HOMO و LUMO در شکل ۱ قابل دیدن است. همان‌گونه که در شکل ۱ مشخص است، ساختار مولکول فسژن متقارن نیست و ابر الکترونی به طور متقارن بین اتم‌ها توزیع نشده است. اوربیتال HOMO در مولکول فسژن بر روی اتم‌های اکسیژن و کلر قرار گرفته است، در حالی که اوربیتال LUMO بیشتر بر روی پیوند C-O متمرکز شده است. نتیجه‌های ویژگی‌های الکترونی فسژن در جدول ۱S در بخش اطلاعات اضافی آورده شده است. در ادامه به بررسی ویژگی‌های ساختاری و الکترونی سومانن و مشتق آن پرداخته می‌شود. براساس نتیجه‌های جدول ۲S، در سومانن طول پیوند

جدول ۳ - انرژی های HOMO و LUMO، شکاف انرژی، سختی، نرمی، پتانسیل الکتروشیمیایی و الکتروفیلیسیتته برای سومان و تری برم سومان با استفاده از روش B3LYP/6-31G(d).

Type	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Energy Gap (eV)	η (eV)	S(eV ⁻¹)	μ (eV)	ω (eV)
C ₂₁ H ₁₂	-۵/۴۷۶	-۱/۷۱۶	۴/۷۶۰	۲/۳۸۰	/۴۲۰	-۳/۰۹۶	۲/۰۱۴
C ₂₁ Br ₃ H ₉	-۵/۹۵۶	-۱/۳۶۹	۴/۵۸۷	۲/۲۹۳	/۴۳۶	-۳/۶۶۲	۲/۹۲۴

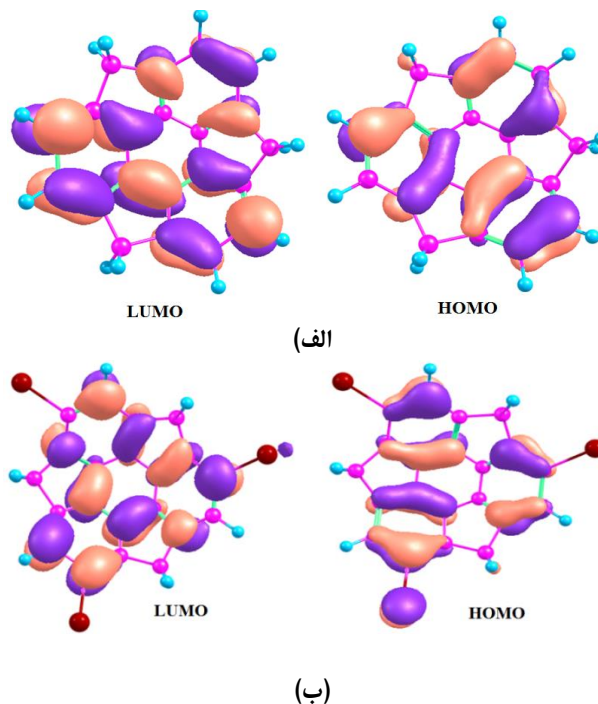
پذیری کم تر است. DOS یک سامانه، به عنوان متوسط تعداد حالت های الکترونی که برای اشغال شدن توسط الکترون ها در دسترس می باشد تعریف می شود که واحد آن تعداد حالت های الکترونی در واحد حجم و در واحد انرژی، می باشد. در یک مقدار انرژی خاص، مقدار DOS صفر، بیانگر این مطلب است که هیچ حالتی با آن انرژی قابل اشغال شدن نیست، در حالی که DOS بالا، تعداد حالت های در دسترس زیادی را برای اشغال شدن نشان می دهد. شکاف بین اولین پیک سطح های خالی و پر به عنوان شکاف انرژی تعریف می شود. شکل (۱S)، نمودار چگالی حالت ها به دست آمده از روش B3LYP/6-31G(d) برای سومان و تری برم سومان را نشان می دهد. خط چین در نمودارهای چگالی حالت ها موقعیت انرژی فرمی را نشان می دهد.

باتوجه به جدول ۳ میزان شکاف انرژی تری برم سومان نسبت به سومان کاهش یافته است، به طوری که روند تغییرهای شکاف انرژی در این ترکیب ها به صورت C₂₁H₁₂>C₂₁Br₃H₉ می باشد. به عبارت دیگر C₂₁Br₃H₉ که دارای کم ترین شکاف انرژی می باشد، بیش ترین واکنش پذیری را دارد. شکل ۳ نشان می دهد که توزیع اوربیتال های HOMO و LUMO سومان بیش تر بر روی پیوندهای حلقه های پنج و شش ضلعی قرار گرفته است درحالی که برای تری برم سومان توزیع اوربیتال های HOMO بیش تر روی حلقه های شش ضلعی ولی توزیع اوربیتال های LUMO به تقریب به طور یکنواخت بر روی کل مولکول پخش شده است.

بررسی برهمکنش سومان و تری برم سومان آن با فسژن

بررسی پایداری، ساختاری و الکترواپتیکی سومان - فسژن

پس از بهینه سازی ساختار سومان و مشتقتش، فسژن در فواصل گوناگون هم از سمت داخل و هم از سمت بیرون مولکول سومان و تری برم سومان قرار داده شد و براساس میزان انرژی به دست آمده تعیین شد که فسژن در چه فاصله ی بیش ترین برهم کنش را می تواند با سومان و مشتق آن داشته باشد. نمودار تغییرهای انرژی سومان (مشتق آن) - فسژن برحسب فاصله به دست آمد (نمودار ۲S). ساختار بهینه شده برهم کنش سومان و مولکول فسژن در شکل ۴ قابل دیدن است. همان گونه که از شکل پیداست کم ترین فاصله بین گاز و سطح سومان مربوط به حالتی است که گاز از سمت اکسیژن به سطح سومان نزدیک می شود. در این حالت



شکل ۳ - (الف) توزیع اوربیتال های LUMO و HOMO برای (الف) سومان (ب) تری برم سومان با استفاده از روش B3LYP/6-31G(d).

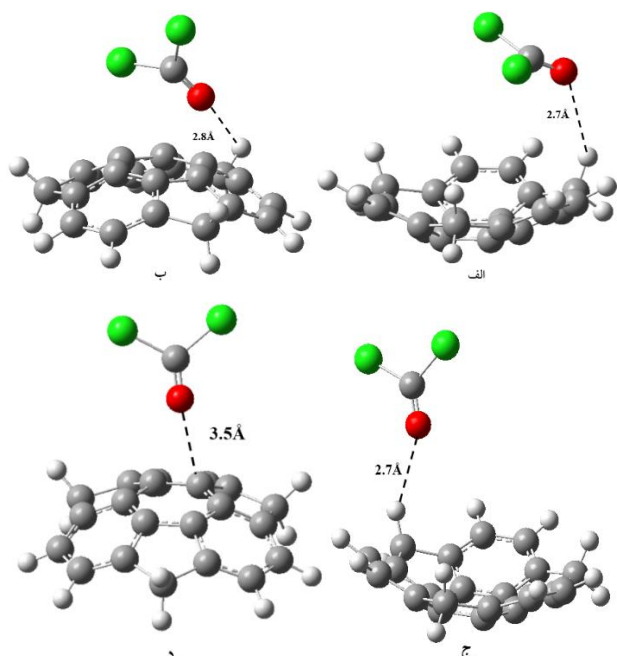
نسبت به سومان خالص متفاوت می باشد به طوری که برای تری برم سومان طول پیوند مشترک بین دو حلقه شش ضلعی و طول پیوند مشترک بین یک حلقه شش ضلعی و یک پنج به ترتیب 1.386 \AA و 1.399 \AA به دست آمده است که علت آن را می توان به شعاع واندروالسی اتم بور ربط داد. همچنین ویژگی های الکترونی سومان و مشتقاتش از جمله سطوح اوربیتال های HOMO LUMO، شکاف انرژی، چگالی حالت ها (DOS)، سختی، نرمی، پتانسیل الکتروشیمیایی و الکتروفیلیسیتته برای سومان و مشتق های آن مورد مطالعه قرار گرفته شد. نتیجه های جدول ۳ نشان می دهد که انرژی سطح HOMO و LUMO تمامی ساختارها پایین تر از سومان می باشد. شکاف انرژی همه مشتق ها نسبت به سومان کم تر می باشد که نشان دهنده افزایش واکنش پذیری نسبت به سومان است. همچنین نتیجه های جدول ۳ نشان می دهد که سومان دارای بیش ترین سختی و کم ترین الکتروفیلیسیتته می باشد، به عبارت دیگر هرچه سختی مولکولی بیش تر و الکتروفیلیسیتته آن کم تر باشد آن مولکول پایدارتر و دارای واکنش

جدول ۴ - انرژی جذب، برهم کنش و تغییر شکل بین سومانن و فسژن با استفاده از روش B3LYP/6-31G(d) برحسب kJ/mol

Type	Adsorption Energy	Interaction Energy	Deformation Energy
I	-۱۳/۶۴۲	-۱۳/۶۰۷	-۰/۳۵
II	-۱۴/۸۰۰	-۱۴/۸۵۸	/۰/۵۷
III	-۱/۸۴۱	-۱/۸۳۹	-/۰/۰۲
IV	/۲۴۲	/۲۳۶	/۰/۰۶

جدول ۵ - انرژی های HOMO و LUMO، شکاف انرژی، سختی، نرمی، پتانسیل الکتروشیمیایی و الکتروفیلیته برای برهم کنش سومانن با فسژن با استفاده از روش B3LYP/ 6-31G(d).

Type	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Energy Gap (eV)	η (eV)	S(eV ⁻¹)	μ (eV)	ω (eV)
I	-۵/۴۸۳	-۱/۷۸۳	۳/۷۰۰	۱/۸۵۰	/۵۴۰	-۳/۶۳۳	۳/۵۶۷
II	-۵/۴۷۷	-۱/۶۹۸	۳/۷۷۹	۱/۸۸۹	/۵۲۹	-۳/۵۸۷	۳/۴۰۶
III	-۵/۳۸۹	-۱/۸۵۸	۳/۵۳۱	۱/۷۶۵	/۵۶۷	-۳/۶۲۳	۳/۷۱۹
IV	-۵/۳۹۶	-۱/۵۹۳	۳/۸۰۳	۱/۹۰۱	/۵۲۶	-۳/۴۹۴	۳/۲۱۲



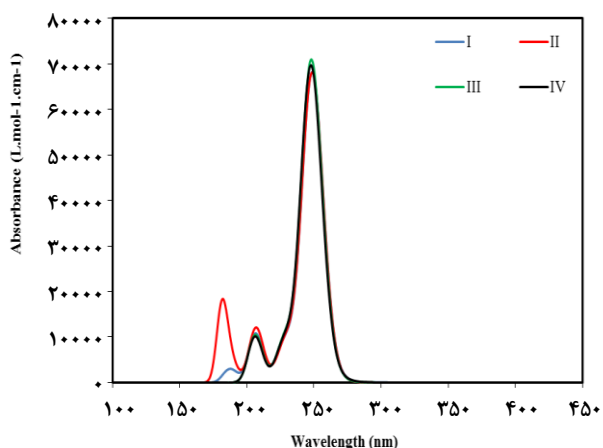
شکل ۴ - ساختار بهینه شده فسژن-سومانن در چهار موقعیت گوناگون با روش B3LYP/6-31G(d). الف) وضعیت I فسژن به صورت موازی و داخل سومانن ب) وضعیت II فسژن به صورت موازی و بیرون سومانن ج) وضعیت III اکسیژن به سمت پایین و داخل سومانن د) وضعیت IV اکسیژن به سمت پایین و بیرون سومانن.

این مسئله به دلیل پایین تر قرار گرفتن سطوح انرژی اوربیتال های فسژن است زیرا فسژن دارای عنصرهای الکترون گاتیو اکسیژن و کلر می باشد که به دلیل جاذبه شدید این عنصرها بر الکترون هایشان، سطح انرژی اوربیتال های آن ها به نسبت پایین تر از سایر عنصرها قرار می گیرد و سبب شده تا اوربیتال LUMO هم که بدون الکترون است، پایین تر قرار گیرد (شکل ۵).

کمترین فاصله بین اتم H و O سومانن و گاز می باشد (به تقریب ۲/۷۵ Å). این مطلب بیانگر این واقعیت می باشد که برهم کنش های هیدرووژنی بین گاز و سومانن یکی از عامل های تشکیل سومانن - فسژن می باشد. همچنین، با بررسی بارهای جزئی بر روی اتم ها مشخص می شود که یکی دیگر از عامل های برهم کنش انتقال باری است که از مولکول گاز به سمت سومانن رخ داده است (شکل ۳S).

همان گونه که از شکل ۴ هم پیداست فسژن در چند وضعیت گوناگون برهم کنش آن با سومانن مورد مطالعه قرار گرفته شده است: الف) وضعیت I فسژن به صورت موازی و وندر سومانن ب) وضعیت II فسژن به صورت موازی و بیرون سومانن ج) وضعیت III اکسیژن به سمت پایین و داخل سومانن د) وضعیت IV اکسیژن به سمت پایین و بیرون سومانن. با توجه به نتیجه های جدول (۴) انرژی های جذب، برهم کنش و تغییر شکل برای ساختار II اندکی بیش تر از ساختارهای دیگر است. ولی با توجه به کم بودن این مقادارها در هر چهار حالت قرارگیری مولکول، به این نتیجه می رسیم که برهم کنش بین این دو ساختار ضعیف بوده است، در وضعیت I و III به علت کم بودن این مقادارها برهم کنش بسیار ضعیف و برای وضعیت IV به علت مثبت بودن این مقادارها برهم کنش مناسبی که منجر به جذب گاز شود رخ نداده است. همچنین در جدول ۵ شکاف انرژی در همه ی حالت ها نسبت به شکاف انرژی پیش از برهم کنش کاهش یافته که نشان دهنده افزایش واکنش پذیری است.

توزیع اوربیتال های HOMO و LUMO در سه حالت I, II, III و IV بررسی و نتیجه ها نشان می دهند که توزیع بسیار به یکدیگر شبیه و اوربیتال HOMO متمرکز بر سومانن و LUMO متمرکز بر مولکول فسژن است.

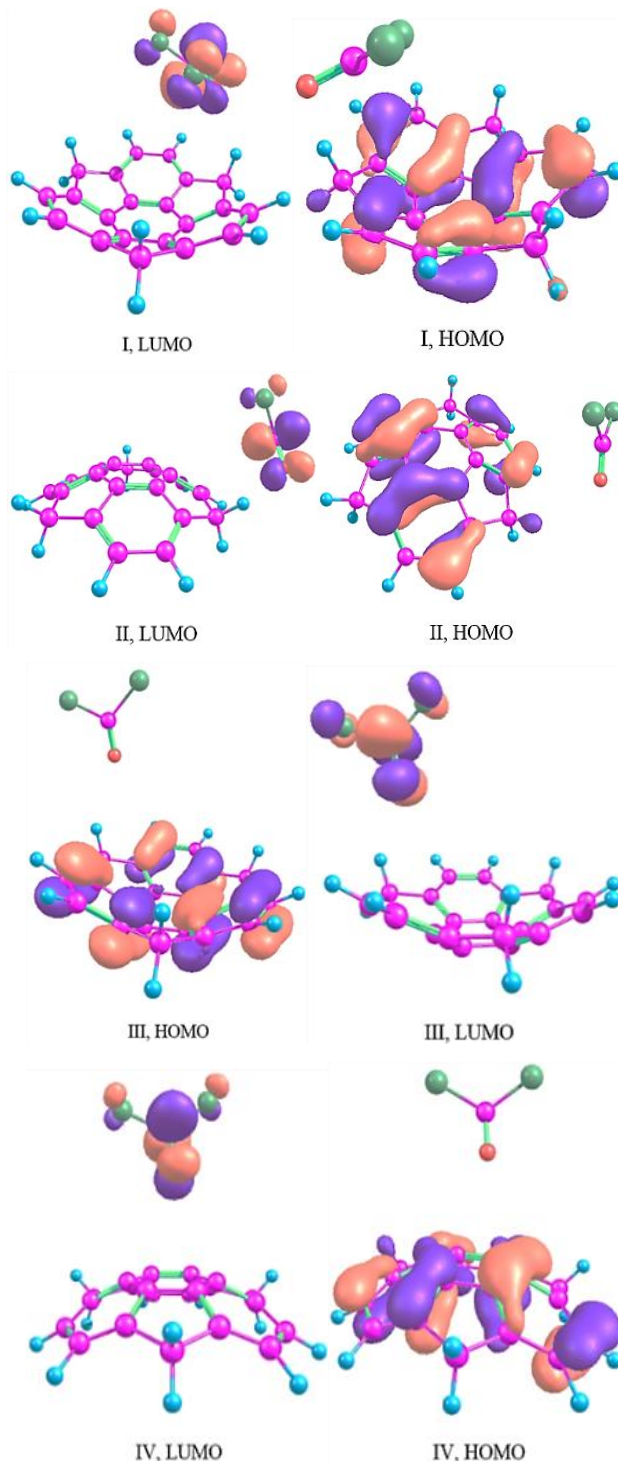


شکل ۶ - طیف UV-Vis سومانن - فسژن در وضعیت (I) فسژن به صورت موازی و داخل سومانن (II) فسژن به صورت موازی و بیرون سومانن (III) فسژن از سمت اکسیژن به سمت پایین و درون سومانن (IV) فسژن از سمت اکسیژن به سمت پایین و بیرون سومانن.

نشان داده شده است. در ادامه به بررسی طیف جذبی وضعیت I و II که دارای انرژی جذب مناسب تری هستند می پردازیم.

در حالت I بیشترین شدت پیک در ۲۴۷/۹۴۸ نانومتر دیده شده که مربوط به انتقال از S0 به S8 می باشد و بیشترین درصد مشارکت انتقالات آن مربوط به انتقال HOMO → L+3 می باشد. قدرت نوسانگر برای این جذب ۰/۴۷۲ می باشد، که نشان دهنده قوی بودن این پیک یا در واقع شدت جذب بسیار بالای آن است. پیک دیگری که یک پیک تیز می باشد و از شدت جذب کمتری نسبت به پیک پیشینه برخوردار است، دارای طول موج پیشینه ۲۴۸/۱۸۷ نانومتر و انرژی انتقال ۴،۹۹۵ eV می باشد. این پیک مربوط به حالت برانگیخته S7 می باشد که دارای قدرت نوسانگر ۰/۴۵۸ است. همین گونه در حالت II جذب پیشینه در طول موج ۶۴۱،۲۴۷ nm ظاهر شده است و انرژی انتقال ۵،۰۰۱ eV است. قدرت نوسانگر برای این جذب ۰/۴۶۲ می باشد که نشان دهنده قوی بودن این پیک است. این جذب مربوط به S7 می باشد و بیشترین درصد مشارکت الکترونی مربوط به انتقال (H-1 → L+2) (36%) می باشد.

بررسی پایداری، ویژگی های ساختاری و الکترواپتیکی تری برم سومانن - فسژن
 ساختار بهینه شده تری برم سومانن - فسژن در وضعیت های گوناگون مولکول فسژن در شکل ۷ آورده شده است. همان گونه که در شکل پیداست، فسژن بیشترین برهمکنش را می تواند در فاصله ۳/۲ Å و ۲،۶ Å با دیواره داخلی تری برم سومانن داشته باشد. از بین وضعیت های گوناگون مورد بررسی، فاصله فسژن با هتروسومانن در ساختار III کمترین مقدار را دارا می باشد که می تواند بیانگر برهمکنش قوی تری



شکل ۵ - توزیع اوربیتال های HOMO, LUMO در اثر جذب مولکول فسژن توسط سومانن در چهار وضعیت گوناگون.

در ادامه ویژگی های نوری سومانن - فسژن در سطح محاسبه های TD-B3LYP/6-31G(d) مورد مطالعه قرار گرفته شده است. طیف UV-Vis محاسبه شده برای برهم کنش سومانن - فسژن در شکل ۶

جدول ۶ - انرژی (E)، طول موج (λ)، قدرت نوسانگر (f) و توصیف انتقالات برای کمپلکس سومانن - فسژن I و II.

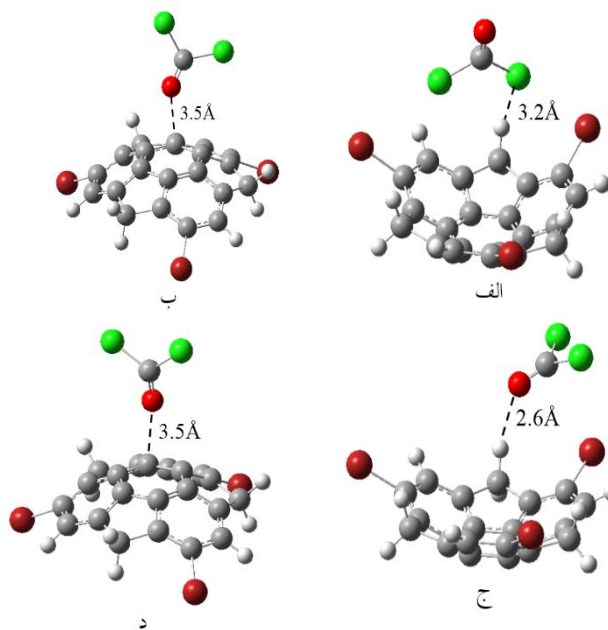
I					II				
State	E (eV)	(nm)λ	f	Description	State	E (eV)	(nm)λ	f	Description
S ₁	۴/۱۷۶	۲۹۶/۷۷۶	/۰۰۰۴	H - 1 → L + 2(46%) HOMO → L + 3(46%)	S ₁	۴/۱۷۵	۲۹۶/۷۱۹	/۰۰۰۲	HOMO → L + 2(47%)
S ₇	۴/۹۹۷	۲۴۷/۹۰۹	/۴۸۰۶	HOMO → L + 2(33%)	S ₇	۵/۰۰۴	۲۴۷/۵۶۲	/۴۷۱۳	H - 1 → L + 2(27%)
S ₈	۵/۰۰۴	۲۴۷/۷۴۵	/۴۹۴۳	HOMO → L + 3(34%)	S ₈	۵/۰۱۱	۲۴۷/۴۱۹	/۴۸۴	H - 1 → L + 3(27%)
S ₁₁	۵/۴۲۴	۲۲۸/۴۲۰	/۰۶۲۶	H - 2 → L + 2(57%)	S ₁₁	۵/۴۲۸	۲۲۸/۲۴۸	/۰۶۴۶	H - 2 → L + 2(49%)
S ₁₂	۵/۴۲۴	۲۲۸/۳۹۵	۰۷۱۱	H - 2 → L + 3(55%)	S ₁₂	۵/۴۳۳	۲۲۸/۰۴۶	/۰۶۲۹	H - 2 → L + 3(48%)
S ₁₇	۶/۰۰۸	۲۰۶/۲۲۱	/۰۷۳۹	H - 1 → L + 5(39%)	S ₁₆	۶/۰۰۶	۲۰۶/۲۶۶	/۰۶۶۴	HOMO → L + 5(30%)

جدول ۷ - انرژی جذب، برهم کنش و تغییر شکل بین تری برم سومانن - فسژن با استفاده از روش B3LYP/6-31G(d) برحسب kJ/mol

Type	Adsorption Energy	Interaction Energy	Deformation Energy
I	-۲۱/۰۸۵	-۲۳/۰۳۶	۱/۹۵۱
II	-۱/۴۳۷	-۱/۴۴۲	/۰۰۶
III	-۱۹/۳۶۷	-۱۹/۵۶۷	/۲۰۰
IV	-۱/۰۳۹	-۱/۰۹۲	/۰۵۳

نتیجه‌های مربوط به بارهای جزئی در شکل ۴S آورده شده است. همچنین مقایسه‌ی بین انرژی‌های جذب در برهم کنش این هتروسومانن با برهم کنش سومانن خالص - فسژن نشان می‌دهد که با جایگزینی اتم برم به جای کربن سومانن انرژی جذب در حالت‌های II کاهش و در سایر حالت‌ها افزایش یافته است. به طور کلی می‌توان نتیجه‌گیری کرد که این جایگزینی منجر به برهم‌کنش بیش‌تر گاز با هترو سومانن شده است، اما هنوز جذب بصورت فیزیکی می‌باشد. در ادامه به بررسی ویژگی‌های الکترونی کمپلکس‌های تشکیل شده می‌پردازیم. شکاف انرژی در کمپلکس تری برم سومانن - فسژن در همه‌ی ساختارها نسبت به حالت آزاد تری برم سومانن کاهش داشته است (جدول ۸). همان‌گونه که در شکل ۸ دیده می‌شود، اوربیتال‌های HOMO و LUMO در هر چهار حالت بسیار به یکدیگر شبیه است و اوربیتال HOMO متمرکز بر سومانن و LUMO متمرکز بر مولکول فسژن است.

در ادامه به بررسی ویژگی‌های نوری تری برم سومانن - فسژن پرداخته می‌شود. طیف UV-Vis انتقالات برای برهم‌کنش تری برم سومانن - فسژن در شکل (۹) نشان داده شده است. در اینجا به بررسی طیف جذبی وضعیت I و II که دارای انرژی جذب مناسب‌تری هستند می‌پردازیم. در حالت I بیش‌ترین شدت پیک در ۲۵۶/۲۲۹ نانومتر دیده شده و مربوط به انتقال از S₀ به S₆ است و بیش‌ترین درصد

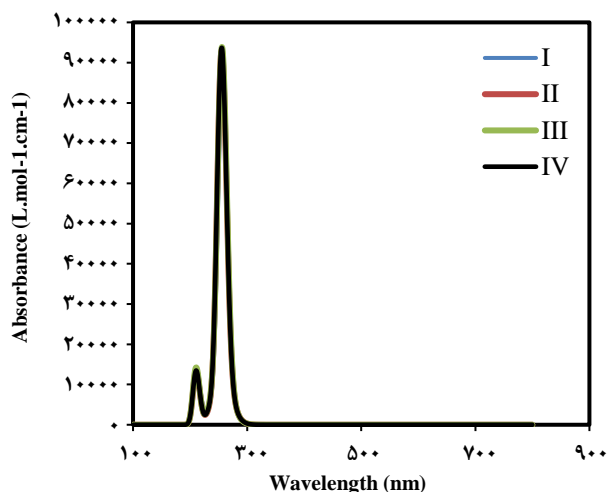


شکل ۷ - ساختار پهنه شده کمپلکس تری برم سومانن - فسژن. الف) وضعیت I فسژن به صورت موازی و داخل سومانن ب) وضعیت II فسژن به صورت موازی و بیرون سومانن ج) وضعیت III اکسیژن به سمت پایین و درون سومانن د) وضعیت IV اکسیژن به سمت پایین و بیرون سومانن.

نسبت به دیگر وضعیت‌های قرارگیری فسژن بر روی تری برم سومانن باشد. انرژی جذب برهم کنش تری برم سومانن و مولکول فسژن برای چهار وضعیت I، II، III و IV در جدول ۷ آورده شده است. نتیجه‌ها بیانگر این مسئله است که انرژی جذب در بازه‌ی جذب فیزیکی قرار دارد. با توجه به نتیجه‌های جدول می‌توان دید که بیش‌ترین برهم‌کنش فسژن با تری برم سومانن زمانی است که سومانن از طریق اتم O و Cl با هتروسومانن برهم‌کنش دارد. این مسئله با توجه به انتقال باری که از گاز به هترو سومانن صورت پذیرفته قابل توجه می‌باشد.

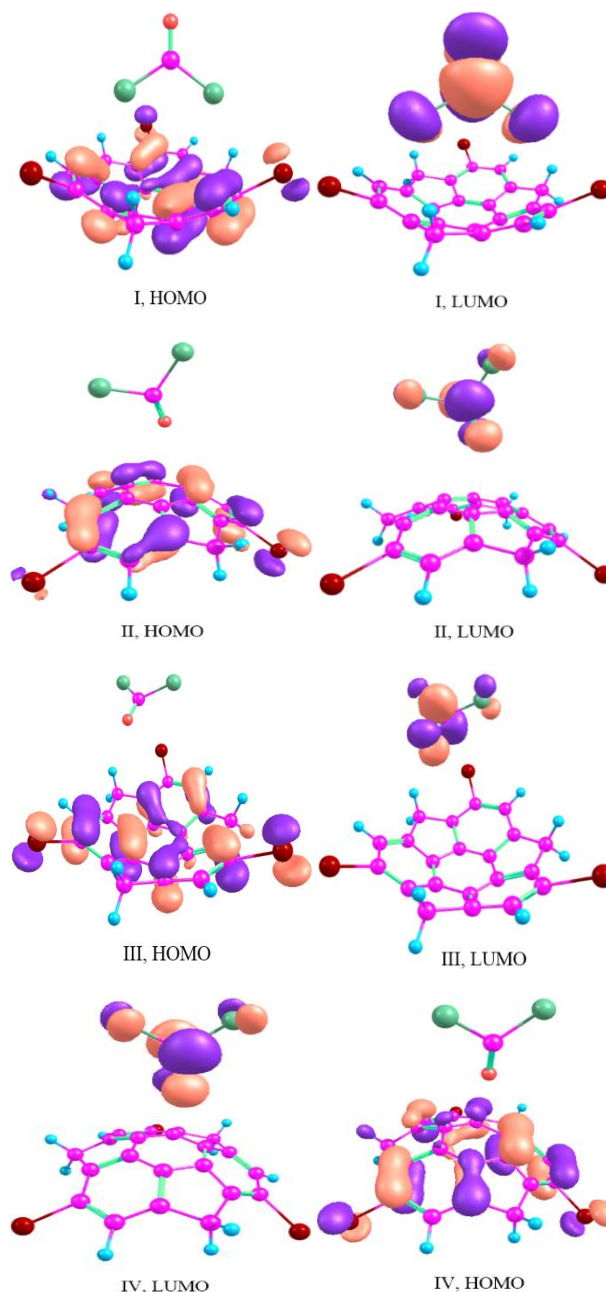
جدول ۸ - انرژی‌های HOMO و LUMO، شکاف انرژی، سختی، نرمی، پتانسیل الکتروشیمیایی و الکتروفیلیته برای کمپلکس تری برموسومانن - فسژن با استفاده از روش B3LYP/6-31G(d).

Type	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Energy Gap (eV)	η (eV)	S (eV ⁻¹)	μ (eV)	ω (eV)
I	-۶/۰۱۷	-۱/۶۴۱	۴/۳۷۶	۲/۱۸۸	/۴۵۷	-۳/۸۲۹	۳/۳۵۰
II	-۵/۸۷۵	-۱/۸۱۱	۴/۰۶۴	۲/۰۳۲	/۴۹۲	-۳/۸۳۴	۳/۶۳۴
III	-۵/۹۱۳	-۱/۷۵۴	۴/۱۵۹	۲/۲۰۹	/۴۸۱	-۳/۸۳۳	۳/۳۲۵
IV	-۵/۸۶۹	-۱/۸۱۲	۴/۰۵۷	۲/۰۲۸	/۴۹۳	-۳/۸۴۰	۳/۶۳۵



شکل ۹ - طیف UV-Vis تری برموسومانن - فسژن در وضعیت‌های گوناگون فسژن.

مشارکت انتقالات آن مربوط به انتقال $H - 1 \rightarrow LUMO$ (23%) می‌باشد. قدرت نوسانگر برای این جذب $0/۶۲۸$ می‌باشد که نشان دهنده قوی بودن این پیک یا در واقع شدت جذب بسیار بالای آن است. پیک دیگری که یک پیک تیز می‌باشد و از شدت جذب کمتری نسبت به پیک پیشینه برخوردار است دارای طول موج پیشینه $۲۵۶/۹۱۴$ نانومتر و انرژی انتقال $۴/۸۲۶$ eV می‌باشد. این پیک مربوط به حالت برانگیخته S_5 می‌باشد که دارای قدرت نوسانگر $0/۵۵۳$ است. همین گونه در حالت II جذب پیشینه در طول موج $۲۵۵/۱۶۴$ nm ظاهر شده است و انرژی انتقال $۴/۸۵۲$ eV می‌باشد که قدرت نوسانگر برای این جذب $0/۶۴۲$ می‌باشد که نشان دهنده قوی بودن این پیک است. این جذب مربوط به S_6 می‌باشد و بیشترین درصد مشارکت الکترونی مربوط به انتقال $H - 1 \rightarrow L + 1$ (32%) می‌باشد. در حالت III جذب پیشینه در طول موج $۲۵۵/۵۱۱$ nm ظاهر شده است و انرژی انتقال $۴/۸۵۲$ eV است. قدرت نوسانگر برای این جذب $0/۶۴۹$ می‌باشد که نشان دهنده قوی بودن این پیک است. این جذب مربوط به S_6 می‌باشد و بیشترین درصد مشارکت الکترونی مربوط به انتقال $HOMO \rightarrow L + 1$ (29%) می‌باشد و در آخرین حالت جذب پیشینه در طول موج $۲۵۵/۰۳۸$ nm



شکل ۸ - توزیع اوربیتال‌های HOMO، LUMO در اثر جذب مولکول فسژن توسط تری برموسومانن در چهار وضعیت گوناگون با روش B3LYP/6-31G(d).

جدول ۹- انرژی (E)، طول موج (λ)، قدرت نوسانگر (f) و توصیف انتقالات برای کمپلکس تری برموسومانن - فسژن I و III

Inside					Out				
State	E (eV)	(nm)λ	F	Description	State	E (eV)	(nm)λ	f	Description
S ₁	۴/۰۶۹	۳۰۴/۴۷۲	/۰۰۰۴	HOMO → L + 1(42%)	S ₁	/۳۵۸	۳۰۴/۰۸۴	/۰۰۰۲	HOMO → L + 1(35%)
S ₅	۴/۸۲۲	۲۵۶/۹۱۴	/۵۵۲۷	H - 1 → L + 1(24%)	S ₅	۴/۸۵۳	۲۵۵/۲۷۴	/۶۳۱۶	HOMO → L + 1(31%)
S ₆	۴/۸۷۰	۲۵۶/۲۲۹	/۶۲۸۱	H - 1 → LUMO (23%)	S ₆	۴/۸۷۰	۲۵۵/۱۶۴	/۶۴۱۷	H - 1 → L + 1(32%)
S ₈	۵/۲۷۳	۲۳۴/۹۳۹	/۰۲۸۱	H - 2 → L + 1(53%)	S ₁₀	۵/۲۷۱	۲۳۵/۰۳۲	/۰۲۴۱	H - 2 → L + 1(29%)
S ₁₈	۵/۸۷۸	۲۱۰/۷۷۹	/۰۶۵۸	HOMO → L + 6(32%)	S ₁₈	۵/۸۹۴	۲۱۰/۲۰۳	/۰۷۱۱	HOMO → L + 5(18%)
S ₁₉	۵/۸۸۷	210.432	/۰۷۸۶	H - 1 → L + 6(19%)	S ₁₉	۵/۸۹۹	۲۱۰/۰۲۹	/۰۸۲۹	H - 2 → L + 1(19%)

و بهتری در جذب فسژن از خود نشان می دهند. بیشترین انرژی جذب از بین این حالتها مربوط به برهم کنش تری برمو سومانن - فسژن می باشد که با عدد ۲۱/۰۸۵ - کیلوژول بر مول در بازه جذب فیزیکی قرار دارد. از دیگر پارامترهای مورد بررسی بار هرفیلد و NBO بود که نتیجهها نشان داد برای بیشتر کمپلکسهای پایدار، انتقال بار از فسژن به سومانن است و فسژن دارای بار جزئی مثبت است. هتروسومانن مورد استفاده برای جذب فسژن نسبت به فسژن خالص حساسیت بیشتری از خود نشان می دهند به طوری که جذب فسژن تغییرهای چشمگیری در ویژگی های الکترونی و نوری از جمله کاهش شکاف انرژی و جابجایی طول موج بیشینه را باعث می شود. از این تغییرها می توان به عنوان نشانه ای برای شناسایی فسژن استفاده کرد، بنابراین می توان برای شناسایی این آلاینده در کاربردهای عملی از این هترو سومانن استفاده کرد.

قدردانی

نویسندگان مقاله از دانشگاه شهید چمران اهواز و حمایت مالی معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه شهید چمران اهواز در قالب پژوهانه GN 96 تشکر و قدردانی می کند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۵/۱۴ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۷/۲۹

ظاهر شده است و انرژی انتقال eV ۴/۸۶۱ است. قدرت نوسانگر برای این جذب ۰/۶۵۰ می باشد که نشان دهنده قوی بودن این پیک است. این جذب مربوط به S₆ می باشد و بیشترین درصد مشارکت الکترونی مربوط به انتقال $H - 1 \rightarrow L + 1(24\%)$ می باشد.

همچنین در مقایسه ی بین طیف جذبی سومانن و تری برمو سومانن با فسژن دیده می شود که در برهمکنش تری برمو سومانن - فسژن ساختار I که دارای بیشترین پایداری است در مقایسه با سومانن - فسژن در طول موج بالاتری ظاهر شده است و همچنین تغییرهای اوربیتالهای HOMO و LUMO در هترو سومانن نسبت به سومانن بیش تر بوده که بیانگر حساسیت بیشتر تری برمو سومانن به گاز فسژن در مقایسه با سومانن خالص می باشد. بنابراین می توان نتیجه گیری کرد که این ترکیب می تواند به عنوان حسگری برای شناسایی گاز فسژن به کار گرفته شود.

نتیجه گیری

در این پژوهش، جذب سطحی گاز آلاینده فسژن بر روی سطوح بیرونی و درونی سومانن و تری برمو سومانن با استفاده از محاسبه های DFT و TD-DFT مطالعه و بررسی شد. ویژگی های ساختاری، پایداری و الکترواپتیکی سومانن - گاز مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. بر اساس نتیجه های به دست آمده می توان دید که فسژن به صورت فیزیکی بر روی سطح سومانن و مشتق آن جذب شده است. نتیجهها نشان می دهد که در برهم کنش سومانن - فسژن بیشترین انرژی جذب مربوط به کمپلکس II یعنی حالتی است که فسژن به صورت موازی و بیرون سومانن قرار داده شده است. در این وضعیت کمترین فاصله بین اتم اکسیژن گاز و هیدروژن سومانن می باشد که نشان از تشکیل برهمکنش هیدروژنی بین گاز و سومانن می باشد. همچنین نتیجهها نشان می دهند که با جایگزینی هترو اتم برم به جای کربن و هیدروژن در سومانن، ساختارهای نوین هتروسومانن توانایی بیش تر

مراجع

- [1] Beheshtian J., Kamfiroozi M., Bagheri Z., Ahmadi A., [Computational Study of CO and NO Adsorption on Magnesium Oxide Nanotubes](#), *Physica E*, **44**: 546-459(2011).
- [2] Beheshtian J., Peyghan A., Bagheri Z., [Detection of Phosgene by Sc-Doped BN Nanotubes: A DFT Study](#), *Sensor& Actuator. B*, **171**: 846-852 (2012).
- [3] Esrafil M.D., Nurazar R.A., [Superlattice. Micros, A Density Functional Theory Study on the Adsorption and Decomposition of Methanol on B12N12 Fullerene-Like Nanocage](#), *Superlattices and Microstructures*, **67**: 54-60 (2014).
- [4] Rabideau P.W., Abdourazak A.H., Folsom H. E., Marcinow Z., Sygula A., Sygula R., [Buckybowls: Synthesis and Ab Initio Calculated Structure of the First Semibuckminsterfullerene](#), *J. Am. Chem. Soc.* **116**: 7891-7892 (1994).
- [5] Scott L.T., Bronstein H.E., Preda D.V., Ansems R.B.M., Bratcher M.S., Hagen S., [Pure Appl, Geodesic Polyarenes with Exposed Concave Surfaces](#), *Chem.* **71**: 209-219 (1999).
- [6] Janata J., Gendell J., Ling C.Y., Barth W.E., Backes L., Mark H.B., Lawton R.G., [Concerning the Anion and Cation Radicals of Corannulene](#), *J. Am. Chem. Soc.* **89**: 3056-3058 (1971).
- [7] Kazemi Moghadam F., Shakerzadeh E., [Computational Evaluation of the Remarkable Electro-Optical Responses of the Multithiated Pristine and Heterosubstituted Sumanenes](#), *Chem. Phys. Lett.* **678**: 51-58 (2017).
- [8] Shakerzadeh E., Khodayar E., Noorizadeh S., [Theoretical Assessment of Phosgene Adsorption Behavior onto Pristine, Al- and Ga-Doped B₁₂N₁₂ and B₁₆N₁₆ Nanoclusters](#), *Comput. Mater. Sci.* **118**: 155-171(2016).
- [9] Della T.D., Suresh C.H., [Sumanene: an Efficient \$\pi\$ -Bowl for Dihydrogen Storage](#), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**: 6227-6235 (2018).
- [10] Armakovi S., Armakovi S.J., Pelemis S., Mirjani D., [Influence of Sumanene Modifications with Boron and Nitrogen Atoms to its Hydrogen Adsorption Properties](#), *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**: 2859-2870 (2016).
- [11] Armakovi S., Armakovi S. J., Šetrajić J.P., Jaćimovski S.K., Holodkov V., [Sumanene and Its Adsorption Properties Towards CO, CO₂ and NH₃ Molecules](#), *J., Mol. Model.* **20**: 2170-2184 (2014).
- [12] Sun J., Sun Y., Yan C., Lin D., Xie Z., Zhou S., Yuan C., Zhang H.L., Shao X., [Remarkable Nonlinear Optical Response of Pyrazine-Fused Trichalcogenasumanenes and Their Application for Optical Power Limiting](#), *J. Mater. Chem. C*, **6**: 13114-13119 (2018).
- [13] Karaush N.N., Baryshnikov G.V., Ågren H., Minaev B.F., [A theoretical Study of New Representatives of Closed- and Open-Circle Benzofuran and Benzocyclopentadienone Oligomers](#), *New J. Chem.*, **12**: 11493-11505 (2018).
- [14] Petrukhina M.A., [From Corannulene to Larger Carbon Bowls: Are They Better for Multiple Metal Encapsulation?](#), *Dalton Trans.*, **48**: 5125-5130 (2019).
- [15] Joko, Y.; Sasaki R.; Shintani, K. , [Dynamic encapsulation of Corannulene Molecules into a Single-Walled Carbon Nanotube](#), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**: 27704-27715 (2017).

- [16] Menon A., Dreyer J.A.H., Martin J.W., Akroyd J., Robertson J., Kraft M., [Optical Band Gap of Cross-Linked, Curved, and Radical Polyaromatic Hydrocarbons](#), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**: 16240-16251 (2019).
- [17] Kasprzak, A., Sakurai, H., [Site-Selective Cation- \$\pi\$ Interaction as a Way of Selective Recognition of the Caesium Cation Using Sumanene-Functionalized Ferrocenes](#), *Dalton Trans.*, DOI: 10.1039/C9DT03162F (2019).
- [18] Della T.D.; Suresh, C.H., [Sumanene: An Efficient \$\pi\$ -Bowl for Dihydrogen Storage](#), *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**: 6227-6235 (2018).
- [19] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M.A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Revision D.01, [Gaussian](#), Inc. Wallingford CT, Pittsburgh (2009).
- [20] Rassolov V.A., Ratner M. A., Pople J. A., Redfern P. C., Curtiss L. A., [6-31G* Basis Set for Third-Row Atoms](#), *J. Comp. Chem.* **22**: 976-984 (2001).
- [21] . Becke A.D, [A New Mixing of Hartree-Fock and Local Density-Functional Theories](#), *J. Chem. Phys.*, **98**: 5648-5653 (1993).
- [22] Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F., Frisch M. J., [Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields](#), *J. Phys. Chem.* **98**: 11623-11627 (1994).
- [23] Kim K., Jordan K. D., [Comparison of Density Functional and MP2 Calculations on the Water Monomer and Dimer](#), *J. Phys. Chem.* **98**: 10089-10094 (1994).
- [24] Adamo C., Jacquemin D., [The Calculations of Excited-State properties with Time-Dependent Density Functional Theory](#), *Chem. Soc. Rev.* **42**: 845-856 (2013).
- [25] Armakovi S., Armakovi S.J., Setrajic J.P., [Hydrogen Storage Properties of Sumanene](#), *Inter. J. Hydrogen Energy.* **38**: 12190-12198 (2013).
- [26] Sakurai H., Daiko T., Sakane H., Amaya T., Hirao T., [Structural Elucidation of Sumanene and Generation of Its Benzylic Anions.](#), *J. Am. Chem. Soc.* **127**: 11580-1 (2005).
- [27] Beheshtian J., Kamfiroozi M., Bagheri Z., Ahmadi A., [B12N12 Nano-Cage as Potential Sensor for NO₂ Detection](#), *Chinese. J. Chem. Phys.* **25**: 60-64 (2012).
- [28] Tahmasbi E., Biglari Z., Shakerzadeh E., [Theoretical Insight into the Impact of Sumanene Functionalization with BH and NH Groups on its Ozone Addition Features](#), *Vacuum*, **136**: 82-90 (2017).