

الدراسة الميكانيكية الكوانتية (Ab initio) لمماكبات حلقي البروبيل فورم ألدهيد في الطور الغازي

الدكتور محمد عبد الحكيم بدوي*

تاريخ الإيداع 12 / 2 / 2008. قُبِلَ للنشر في 29/5/2008

□ الملخص □

تم التحقق من أن حلقي البروبيل فورم ألدهيد يتمتع بمماكبين فراغيين؛ إذ يتمتع الماكب cis بطاقة أخفض من طاقة الماكب trans، باستخدام طرائق الـ Ab initio عالية الدقة. تمت عملية البحث عن التمثيل الهندسي المتوازن، وحساب التواترات الاهتزازية بواسطة النظريات ذات السويات الحسابية (DTF/6-311G(d,p)، و-RHF/6-311G(d,p)، و-RHF/6-31(d)). سجلت الطاقات النسبية، والتواترات الاهتزازية التوافقية، والشدات النسبية للعصابات الاهتزازية تحت الحمراء، وكذلك الخصائص الترموديناميكية للمماكبين المتوازنين (cis و trans). تم تحديد سطوح الطاقة الكامنة للدوران الداخلي حول الرابطة C - C المركزية باستخدام الطرائق MP2/6-311G(d,p)، و-RHF/6-311G(d,p)، و-RHF/6-31(d). استنادا إلى هذه الدراسة، حسبت فروقات الطاقة بين المماكبين، والحواجز الكمونية للدوران الداخلي. تقدم النظرية ذات السوية DFT/6-311G(d,p) انسجاما جيدا بين النتائج النظرية والقيم التجريبية المتوفرة لتفسير السلوك التماكبي للجزيئات.

المحمدي، السويح العواصبي.

Quantum Mechanics (Ab Initio) Study of Cyclopropyl Formaldehyde Conformers in the Gas Phase

Dr. Mohammad Abd Al-Hakim Badawi*

(Received 12 / 2 / 2008. Accepted 29/5/2008)

□ ABSTRACT □

Two conformers of cyclopropyl formaldehyde have been investigated, where the *cis* isomers have lower energy than *trans* isomer, using high levels *ab initio* methods. Geometry optimizations and vibrational frequencies calculations have been performed by way of DTF/6-311G(d,p), RHF/6-311G(d,p), RHF/6-31(d)-level theories. Relative energies, harmonic vibrational frequencies, infrared intensities and thermodynamics properties of two conformers (cis and trans) are reported. Moreover, potential energy surfaces of internal rotation around C – C central bond of ground state of cyclopropyl formaldehyde were explored by way of HF/6-31(d), HF/6-311G(d,p) and MP2/6-311G(d,p) levels. Based on this study, the differences in energy between two conformers and the internal rotation barrier have been calculated.

The significant agreement between the theoretical results and the available experimental values support the reliability of the DFT/6-311G(d,p)-level theory for describing the conformational behavior of molecules.

Keywords: Cyclopropylformaldehyde, Ab initio, Internal Rotation, Isomerization, Energy Surface, Potential Barrier, Basis Functions.

مقدمة:

* Associate Prof., Department of chemistry, Faculty of science , Tishreen University, Lattakia. Syria.

يمثل منحنى الطاقة الكامنة للدوران حول الرابطة C - C للجزيء رؤية واضحة للتحقق من الاكتشافات التجريبية والنظرية [1-4]، وفهم العوامل التي تحدد منحنى الطاقة الكامنة، يتوجب حساب الطاقات النسبية - وكذلك البنى الهندسية الموافقة - للعديد من المماكبات المختلفة، التي تتمتع بها الجزيئات الكبيرة. يمثل هذا المفهوم أساسا التقنيات النموذجية الجزيئية، والتي أصبحت الآن وسيلة متطورة في أبحاث الكيمياء والبيولوجيا الجزيئية.

يمكن تصنيف التقريبات التجريبية، من أجل التحقق من شكل منحنى الطاقة الكامنة، إلى تلك التي تطبق للكشف عن المماكبات المستقلة ذات الطاقة الصغرى، وإلى تلك التي تعطي الخاصة المتوسطة، والتي، بدورها، تستخدم لتقدير الانشغال النسبي للمماكبات. عندما تكون فروق الطاقة بين المماكبات صغيرة، والحاجز الكموني للتحويل بين المماكبات منخفضا، يمكن أن تضم العينة الماكروسكوبية مزيجا متوازنا من المماكبات، ويتغير الانشغال النسبي للمماكبات ذات الطاقة المنخفضة تبعا لتوزيع بولتزمان. يمكن الإفصاح عن النسبة المتوازنة للانشغال الكسري، f_j / f_i ، لأي زوج من المماكبات ذات الطاقة المنخفضة، سواء فصلت المماكبات عن بعضها أم لم تفصل، بالعلاقة الآتية:

$$f_j / f_i = e^{-\Delta E / RT} \quad (1)$$

إذ يمثل $\Delta E = E_j - E_i$ فرق الطاقة الكامنة بين المماكين j و i المتمتعين بطاقة منخفضة (مثل المماكب gauche، و anti-gauche، و trans، و cis. وهكذا إذا كانت الطريقة التجريبية قادرة بصورة كافية على الكشف عن الكميات النسبية للمماكبات المنفصلة، وتحديدها، فيمكن تحديد الفرق في الطاقة بين النهايات الصغرى بوساطة نسبة انشغال المماكبات (أو تراكيزها)، وذلك وفقا للعلاقة الآتية:

$$\Delta E = -RT \ln(f_j / f_i) \quad (2)$$

يمكن ربط هذه المناقشة بمصطلح فرق الطاقة الحرة القياسية بين المماكبات، ونسبة الانشغال لزوج من المماكبات؛ ونعني بذلك أن $\Delta G^0 = RT \ln K$ ؛ إذ إن $K = f_j / f_i$ من أجل التحويل التماكي $i \rightarrow j$. إذا افترضنا أنه يوجد ثلاثة مماكبات متمتعة بإنثروبية متساوية، وأن $\Delta H = \Delta U = \Delta E$ ، فمن أجل هذه العملية للتحويل بين المماكبات، فإن ΔE تشير إلى ΔG^0 . لاحظ أنه، لاستخدام العلاقة (1)، نحتاج بدقة إلى الانشغال الكسري الموافق لزوج من المماكبات فقط، فمثلا $f_{\text{gauche}} / f_{\text{trans}}$ ؛ إلا أنه يوجد مماكبين من النوع gauche متساويين بالطاقة.

لما كان الفرق في الطاقة بين المماكبات ذات الطاقة المنخفضة محددًا من الانشغال النسبي للمماكبات، فيمكن تحديد نسبة التحويل الداخلي للمماكبين بوساطة الحاجز الكموني (ΔE^*)، ويمكن، أيضا، استخدام علاقة إيرينج (حسب نظرية المعقد النشط) لثابت السرعة:

$$k_1 = (k_B T / h) \exp(-\Delta G^* / RT)$$

لتقدير سرعة التحويل الداخلي من طاقة التنشيط الحرة لجيبس ΔG^* ، التي يمكن استخدامها بوصفها ΔE^* من أجل هذه العملية بين الجزيئات.

ثمة بعض الطرائق المطيافية المستخدمة بصورة واسعة، وكذلك التقنيات الأخرى، للتحقق من شكل هذا المنحنى للطاقة [2]. تُعدّ طرائق انحراف أشعة - X (X-ray diffraction) محصورة ضمن حدود الأجسام الصلبة البلورية، وقد تعزى القوى الموافقة للتعبنة البلورية إلى مماكب وحيد، الذي قد لا يمثل الجزيء نفسه في الطور الغازي أو في المحلول، وبذلك يجب الحصول على معلومات حول شكل منحنى الطاقة للجزيئات المعزولة أو المنحلة بطرائق أخرى.

تعد تقنيات الانحراف الإلكتروني (Electron diffraction) قادرة بصورة كافية للكشف عن المماكبات المنفردة، ولكنها مقيدة نسبيا بالجزيئات الصغيرة في الطور الغازي. تُعدّ المطيافية المرئية، وفوق البنفسجية (UV-Vis) قادرة وسريعة بصورة كافية، أيضا، للكشف عن المماكبات، ولكن يؤدي الاختلاف الصغير بين أطيف المماكبات، والعصابات العريضة للمكونات المنحلة دورا سلبيا ضمن هذه الطريقة. أما مطيافية تحت الحمراء، ومطيافية رامان، فتعد سريعة بصورة كافية للكشف عن تراكيز المماكبات المنفصلة، وتحديدتها، وطبقت كثيرا لدراسة الدوران الداخلي للإيتان، وللبعض مشتقاته [4]. يمكن، أيضا، تطبيق مطيافية الميكروايف (Microwave spectroscopy) للكشف عن المماكبات المنفصلة، من أجل التحولات الداخلية للمماكبات السريعة في الطور الغازي للجزيئات ذات ضغط بخاري معتدل. بالمقابل، يمكن أن تعطي خصائص العزل الكهربائي (وكذلك عزوم ثنائيات القطب الكهربائية المحسوبة من ثوابت ثابت العزل) القيم الوسطية الوزنية المحددة بواسطة الانشغال الكسري للمماكبات المساهمة. تعد مطيافية الطنين النووي المغناطيسي (NMR spectroscopy) إحدى الطرائق الطيفية المميزة، التي تسمح لنا بتحديد كل من الانشغال التماكي، وحواجز الطاقة للدوران [5]. لما كان التدرج الزمني للمطيافية NMR نسبيا طويلا، فإن الأطياف الوسطية الوزنية تصبح واضحة عند درجة حرارة الغرفة والمرتفعة، أما عند درجات الحرارة المنخفضة؛ يكون التحول الداخلي بين المماكبات بطيئا جدا، وهذا ما يمكننا من الكشف عن المماكبات بصورة منفصلة، وتحديد تراكيزها. وهكذا من خلال دراسة الأطياف عند درجات حرارة مختلفة، نستطيع الحصول على كل من فرق الطاقة بين المماكبات المتمتعة بطاقة منخفضة، وحواجز الطاقة للتحول الداخلي الموافقة لها في حالات ملائمة [6].

في أثناء استعراضنا للمناقشة السابقة، نجد أن لكل طريقة تجريبية مذكورة أعلاه حدوديتها، ودقتها، وللتأكد من صحة النتائج الحاصلة وتفسيرها، لا بد من التعرض إلى الدراسة الميكانيكية الكوانتية أو الطرائق الميكانيكية الكوانتية عالية الدقة، وسنستعرض، بصورة مختصرة، في الفقرة الآتية إمكانية هذه الطرائق وقدرتها على حل مثل هذه المسائل.

التقنيات الحسابية (الإحصائية) من أجل تقدير منحنيات الطاقة للدوران

Computational Techniques for Determining Rotational Energy Profiles

الحسابات الميكانيكية الجزيئية: Molecular Mechanics Calculations

حُسنّت الحسابات الميكانيكية الجزيئية خلال 25 سنة الماضية، لتسمح بإجراء حساب الطاقات النسبية بصورة معدلة وموثقة للتشكيلات المختلفة للجزيئات على أساس نموذج، يعالج الجزيء كمجموعة كريات مرتبطة ببعضها بحسب قانون هوك [7]. يفترض أن تكون الطاقة الميكانيكية الكلية للجزيء منسوبة إلى المساهمات المنفصلة من الأنماط المختلفة للتشوه الناشئ عن معظم التشكيلات المستقرة. تتطلب المخططات الاختبارية إلى جملة نموذجية، ولكن يحتاج الجميع إلى تقنيات الكمبيوتر للقيام بدراسة أولية لسطح طاقة ثلاثي الأبعاد بوصفه تابعاً لـ 5 أو 6 معاملات متعلقة بأطوال الروابط، والزوايا بين الروابط، وزوايا الفتل (أو الدوران)، وبالتأثيرات المتبادلة لفان دير فالس بين الذرات. إن الطريقة MM2، والطريقة MM3، التي طورها الباحث Allinger، ومساعديه، تستخدم بصورة واسعة من أجل المركبات العضوية الصغيرة [8]. إن هذه اللوغاريتمات دمجت الآن، بصورة ملائمة، بمجموعة من البرامج، التي تسمح بالتفسير الملائم للبنى الجزيئية.

الحسابات الميكانيكية الكوانتية (Quantum Mechanics Calculations)

أصبحت، أيضاً، الحسابات الميكانيكية الكوانتية سهلة المنال، وانتشرت في المخابر منذ بضع سنين، لتشمل الطرائق نصف اختبارية (Semiempirical methods)، وطرائق الـ *Ab initio*، لحساب الطاقات الإلكترونية الكلية للجزيئات بصورة بالغة الدقة [9]. تعد الطرائق منسجمة، عملياً، مع الدراسة العائدة لسلسلة من المركبات الصغيرة جداً ذات البنية الأساسية ذاتها. تكمن المشكلة مع هذه الحسابات في أنها تعطي الطاقة الإلكترونية الكلية للجزيء؛ إذ إن الفروقات الصغيرة في طاقات المماكبات، التي تحدد انشغالها النسبي، تضم جزءاً صغيراً جداً من الطاقات الإلكترونية الكلية. على الرغم من ذلك، يمكن المحاولة للحصول على قيم لسلسلة من المركبات بثقة تامة. يمكن تحويل تأثيرات المذيب بصفته نموذجاً بواسطة طرائق نصف اختبارية. فضلاً عن ذلك، تعطي الحسابات الكوانتية عزوم ثنائيات الأقطاب من أجل بنية هندسية مخصصة، التي، بدورها، تستخدم لحساب عزم ثنائيات القطب الوسطي الوزني، وموازنتها مع القيمة المحددة تجريبياً من قياسات ثابت العزل. ويمكن أيضاً تطبيقها لتقدير الخصائص التناظرية، ولتحديد ثوابت القوى من أجل الاهتزازات الجزيئية، وإظهار الحركة الاهتزازية للجزيء. ولكن، مع تطور تقنيات الحاسوب، أصبحت هذه الطرائق ملائمة لتحديد سطوح الطاقة الكامنة للدوران الداخلي للجزيئات الصغيرة، والكبيرة بدون أية صعوبة، وليس من أجل الأوضاع الإلكترونية الطبيعية فحسب، بل من أجل الأوضاع الإلكترونية المثارة.

التفاصيل الحسابية (Computational Details):

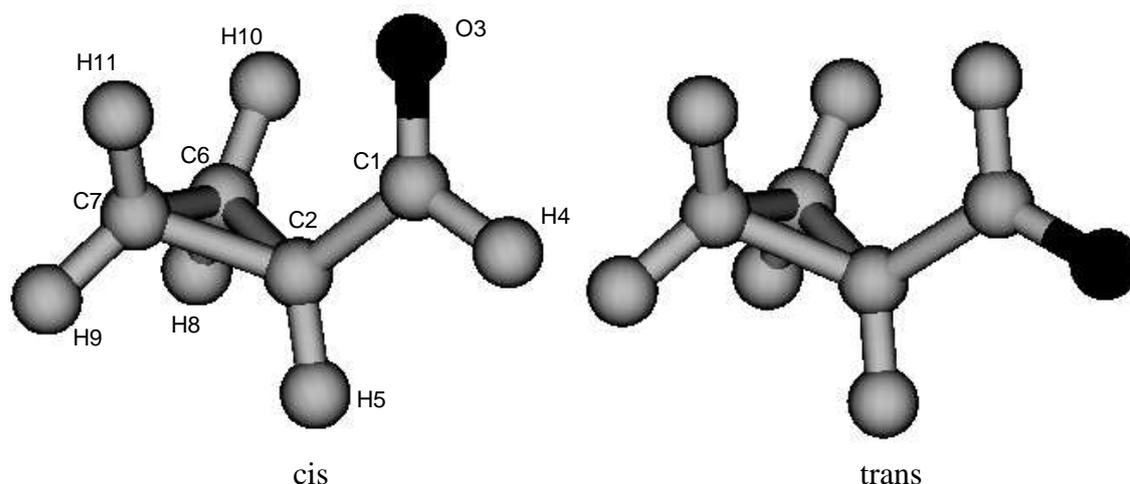
إن جميع الحسابات أجريت بمساعدة البرنامج GAMESS [11,10]:
General Atomic and Molecular Electronic Structure System
باستخدام طرائق الـ *Ab initio*: بضم مجموعة التوابع الأساسية 6-31G(d)، و 6-311G(d,p) [12]،
للنظريتين RHF [13]، و DTF [14]، وكذلك الطريقة MP2/6-311-G(d,p) [15]، وذلك من أجل تحديد التمثيل
الفراغي الأمثل (التشكيل الفراغي المتوازن)، الطاقة الكلية، والتواترات الاهتزازية، بالإضافة إلى الخواص الترموديناميكية
لهذه الجزيئات. فمن أجل تحديد منحنيات تغير الطاقة الكامنة للدوران الداخلي لهذه الجزيئات استخدمنا القاعدتين
الحسابيتين RHF/6-32G(d) و RHF/6-311G(d,p) عند تغير زاوية الدوران الداخلي كل 10° . فيما يأتي نذكر
معنى الاختصارات المستخدمة:

RHF: Restricted Hartree-Fock Theory, DFT: Density Functional Theory
MP2: Second Order Perturbation Theory

النتائج والمناقشة:

الأشكال الفراغية أو الهندسية المتوازنة:

يتمثل أدناه الشكل الفراغي للمماكبين *cis* و *trans* لجزيء حلقي البروبيل فورم ألدهيد، إذ تم ترقيم الذرات لتوضيح زاوية الفتل أو الدوران الداخلي. إن هذين المماكبين ينتميان إلى مجموعة التناظر *C_s*، وتمثل الرابطة *C₁* - *C₂* الرابطة المركزية، التي خلال دورانها يتم التحول الداخلي *cis* → *trans*.



الشكل 1: البنية الفراغية لمماكبي حلقي البروبيل فورم ألدهيد.

إن معظم العمليات الرياضية (اللوغاريتمية) تستطيع أن تحدد موضع النهاية الصغرى لتابع لعدة متغيرات، فمثلاً، تبحث هذه العمليات عن النهاية الصغرى للطاقة U بجوار التشكيل الفراغي البدائي المعطى، وتدعى مثل هذه العمليات البحث عن التمثل الفراغي الأمثل (Geometry Optimize) أو البحث عن النهاية الصغرى للطاقة (Energy Minimization). فمن أجل الجزيئات المتمتعة بمماكبات مختلفة تقوم هذه العملية بالبحث عن جميع هذه التشكيلات المتوازنة، أي تستطيع أن تحدد جميع النهايات الصغرى لكل مماكب للجزيء. أضيف إلى ذلك، قد تتمتع المماكبات بتناظر محدد، وبالتالي فإن هذه العملية تقوم بالحفاظ على تناظر المماكب إذا كان تشكيله البدائي المعطى في بداية الحساب متناظراً. ولما كانت الجزيئات متمتعة بالتناظر Cs، فقد قمنا في البداية بإدخال هذه المجموعة من أجل الحصول على البنية الهندسية المتوازنة لكل مماكب. يمثل الجدول 1 بعض الخصائص الفيزيائية المحسوبة للمماكين cis و trans، وللمقارنة أدرجنا بعض القيم التجريبية المتوافرة في المراجع، في حين يمثل الجدول 2 أطوال الروابط والزوايا بين الروابط للمماكين cis و trans المحسوبة بالطرائق الكوانتية والتجريبية. لقد بينا فقط بعض المعاملات الهندسية الأساسية لكثرتها.

نلاحظ من الجدول 1 أن قيم فرق الطاقة بين المماكين، المحسوبة والتجريبية، غير منسجمة، ولكن يشير العمل [16] إلى أن طاقة المماكب trans أخفض من طاقة المماكب cis، في حين يشير البحثان [18,17] العكس تماماً، وتتطابق فرق الطاقة التجريبية [18,17] مع فروق الطاقة المحسوبة من حيث الإشارة. ورغم اختلاف بعض القيم لفرق الطاقة المحسوبة مع القيم التجريبية، إلا إنها تعطي تأكيداً على أن طاقة المماكب cis أخفض من طاقة المماكب trans. أما من ناحية قيم عزوم ثنائيات الأقطاب، الجدول 1، والبنية الهندسية، الجدول 2، فنلاحظ وجود انسجام بين القيم المحسوبة والقيم التجريبية. وتجدر الإشارة إلى أن الأخطاء المقدرة في تحديد فرق الطاقة بين المماكين في العمل [16] يبلغ حوالي ± 0.24 ، أي ضعف القيمة المقدرة، وفي العملين [18, 17] يبلغ نحو ± 0.36 .

الجدول 1: قيم الطاقات النسبية، وفرق الطاقة، وعزم ثنائي القطب لمماكبي حلقي البروبيل فورم ألدهيد، التجريبية والمحسوبة بواسطة Ab initio عند مستويات مختلفة*.

الطريقة	cis		trans		ΔE
	E	μ	E	μ	

HF/6-31G(d)	-603308.9890	2.9679	-603307.7428	3.4726	-1.2462
RHF/6-311G(d,p)	-603459.7473	2.9610	-603459.2784	3.4557	-0.4689
B3LYP/6-31G(d)	-607063.2505	2.7333	-607061.5957	3.2330	-1.6548
B3LYP/6-311G(d,p)	-607241.9144	2.7579	-607240.4675	3.2413	-1.4469
MP2/6-311G(d,p)	-603453.2222	3.1104	-603452.1436	3.6844	1.0786**
Exp.	-	2.74 [16]	-	3.22 [16]	0.120 [16] -0.646 [17] -0.646 [18]

* تعطى الطاقة بوحدة kJ/mol؛ إذ إن $\Delta E = E_{cis} - E_{trans}$ ، ويعبر عن عزم ثنائي القطب بالديباي (D).
** تمثل هذه القيمة فرق الطاقة مع التصحيح من المرتبة الثانية وفقاً للطريقة MP2.

الجدول 2: أطوال الروابط والزوايا بين الروابط لممابي لحقي البروبيل فورم ألدهيد، التجريبية والمحسوبة، مقدره بالأنغستروم والدرجة.

Parameter	B3LYP/311-6G(d,p)		MP2/311-6G(d,p)		Exp. ^(a)
	cis	trans	cis	trans	
R(C1C2)	1.482(6)	1.478(7)	1.483(1)	1.479(5)	1.507 ± 0.002
R(C2C6)	1.526(8)	1.524(1)	1.522(7)	1.520(8)	
R(C6C7)	1.485(4)	1.489(2)	1.490(5)	1.493(6)	
R(C1O3)	1.209(5)	1.205(6)	1.217(1)	1.213(0)	1.216 ± 0.002
R(C1H4)	1.111(0)	1.116(6)	1.108(8)	1.115(3)	1.115 ± 0.037
R(C2H5)	1.083(6)	1.083(1)	1.084(1)	1.084(1)	
R(C6H8)	1.082(7)	1.082(3)	1.083(2)	1.082(9)	
R(C6H10)	1.082(8)	1.084(0)	1.083(8)	1.084(7)	
∠C2C1O3	124.26(5)	125.07(8)	123.17(6)	124.89(8)	122.0 ± 1.8
∠C2C1H4	115.24(2)	114.06(6)	116.02(5)	113.82(6)	117.1 ± 1.8
∠H5C2C1	115.94(1)	114.72(5)	116.91(4)	115.40(3)	
∠C2C6C7	60.89(3)	60.75(5)	60.69(6)	60.59(1)	-
∠C6C2C7	58.21(4)	58.49(1)	58.60(8)	58.81(9)	-
∠H8C6H10	115.89(7)	114.58(1)	116.59(3)	115.31(6)	-
∠H5C1C2O3	180.0	0.0	180.0	0.0	-

^(a) القيم الوسطية من العمل [19].

التواترات الاهتزازية، والخواص الترموديناميكية:

بعد إجراء عملية البحث عن التمثيل المتوازن للممابين، قمنا بإجراء حساب التواترات الاهتزازية للجزيئات المدروسة بالطرائق المذكورة سابقاً، ويمثل الجدول 3 بعض التواترات الاهتزازية، وللمقارنة قمنا بإدراج القيم التجريبية المتوافرة في المراجع. أضف إلى ذلك، إن الحسابات Ab initio تقدم معلومات كافية حول الخواص الترموديناميكية للجزيئات بصورة غير مباشرة، حيث نستطيع من خلال الطاقة الاهتزازية الصفرية المعبر عنها بالعلاقة التالية:

$$E_{ZPE} = \frac{1}{2} h \sum_{k=1}^{3N-6} \nu_k$$

والطاقة الكلية للجزيئات تحديد طاقة تحول الجزيء إلى ذراته (أو طاقة التفكك)، ومن ثم طاقة تشكل الجزيء، أنظر بهذا الخصوص [22,21,20]، حيث تمثل ν_k تواتر الاهتزاز العادية k . ونستطيع أيضا خلال هذه المعطيات تحديد التغير في الانتالبية، والانتروبية، والسعة الحرارية للجزيئات وذلك بمساعدة طرائق الترموديناميكية الإحصائية، التي تحول هذه المعطيات الطاقية إلى الخواص الترموديناميكية للجزيئات [25,24,23]. يمكن أيضا تحديد انتالبية التشكل من الطاقات الاهتزازية للوضع الصفري (ZPVE) [26]. يمثل الجدول 3 الخصائص الترموديناميكية للمماكين المذكورين عند الدرجة 298.5°K وكذلك الطاقة الصفرية الاهتزازية.

الجدول 3: التواترات الاهتزازية الأساسية لمماكي حلقي البروبيل فورم أدهيد التجريبية والمحسوبة

بوساطة **Ab initio** عند سويات مختلفة في الطور الغازي^(a).

التواتر ^(c)	Cis					Exp. ^(b)
	RHF		DFT		MP2	
	6-31G(d)	6-311G(d,p)	6-31G(d)	6-311G(d,p)	6-311G(d,p)	
$\nu(\text{CO})$ (4.72)	1804	1900	1647	1713	1757	1740
$\nu(\text{CH}_{\text{aldehyd}})$ (3.17)	2848	2976	2668	2777	2951	2822
τ (0.31)	111	108	116	113	135	113
التواتر	trans					Exp.
	RHF		DFT		MP2	
	6-31G(d)	6-311G(d,p)	6-31G(d)	6-311G(d,p)	6-311G(d,p)	
$\nu(\text{CO})$ (7.93)	1817	1914	1661	1726	1773	1722
$\nu(\text{CH}_{\text{aldehyd}})$ (2.19)	2814	2944	2586	2693	2918	2840
τ (0.23)	122	130	117	127	136	126

^(a) إن قيم هذه التواترات قد ضربت بعامل التصحيح، الذي يساوي 0.8991، و 0.9614، و 0.9047، و 0.9614 من أجل السويات المذكورة في الجدول على الترتيب (من اليسار إلى اليمين)، ولكن للسوية MP2 لا يوجد عامل تصحيح. ^(b) من العمل [16]، ^(c) يشير الرقم بين قوسين إلى الشدة النسبية الوسطية للاهتزازة.

الجدول 4: الخواص الترموديناميكية لمماكي حلقي البروبيل فورم أدهيد عند درجة الحرارة 298.15K .*

الخواص الترموديناميكية	Cis				
	RHF		DFT		MP2
	6-31G(d)	6-311G(d,p)	6-31G(d)	6-311G(d,p)	6-311G(d,p)
ZPVE	258.011	254.314	240.057	237.585	242.243
(H)	273.173	269.625	255.818	253.471	257.764
(G)	184.924	180.996	166.632	163.963	169.130
(S)	295.993	297.265	299.131	300.219	297.277
E	270.696	267.148	253.337	250.994	255.287
C_p	74.701	75.592	80.350	81.069	79.2287
الخواص الترموديناميكية	Trans				
	RHF		DFT		MP2
	6-31G(d)	6-311G(d,p)	6-31G(d)	6-311G(d,p)	6-311G(d,p)
ZPVE	257.597	254.126	239.409	237.124	241.498
H	272.701	269.291	255.161	252.894	257.094

G	184.657	181.167	165.992	163.774	297.901
S	295.303	295.570	299.072	298.905	297.277
E	270.219	266.814	252.684	250.417	254.617
C _p	75.320	76.044	81.023	81.521	80.098

* يعبر عن الطاقة الاهتزازية الصفرية (ZPVE)، الطاقة الداخلية (E)، الانتالبية (H) وطاقة جيبس الحرة (G) بالوحدة kJ/mol، في حين يعبر عن السعات الحرارية عند ضغط ثابت (C_p)، والانتروبية (S) بالوحدة kJ/mol-K. نلاحظ من الجدول 3 أن السوية RHF/6-311G(d,p) تعطي قيمة للتواتر الفتلي (الدوراني الفتلي) τ للماكبين cis (113) و trans (127) متطابقة مع القيمة التجريبية، ولكنها مختلفة نوعاً ما بالنسبة إلى التواترات الأخرى. ومع ذلك فإن معظم التواترات التي لم تذكر في هذا الجدول تقريباً متوافقة مع القيم التجريبية. إن للخواص الترموديناميكية المذكورة في الجدول 4 أهمية كبيرة، فمثلاً يمكن تحديد طاقة التحول cis → trans، بأخذ الفرق بين قيمتي الطاقة ZPVE، أو بأخذ قيمتي الإنتالبية لكل مأكب، بالإضافة إلى تحديد بعض خصائص التحولات الكيميائية التي تشارك بها هذه المركبات.

سطح الطاقة الكامنة للدوران الداخلي للجزيء:

لقد ذكرنا سابقاً أن الحسابات الكوانتية تعطي فقط الطاقة الكلية للجزيء، ولتحديد سطح الطاقة الكامنة، يتوجب علينا تأويل هذه الطاقة، ليس بأخذ الفروقات النسبية للطاقة، وإنما من خلال علاقة تستطيع أن تفسر الدوران الداخلي للجزيئات بحسب القيمة المعطاة لزاوية ثنائية السطح حول الرابطة الأحادية، فمثلاً يمكن التعبير عن الطاقة بدلالة الزاوية الثنائية السطح $H_5C_1C_2O_3$. إن كل بنية هندسية تقع عند نهاية صغرى يدعى المأكب، فمثلاً في حالة الجزيئات المدروسة تبين الحسابات أن هذه الجزيئات توجد بشكل trans (بالنسبة إلى الحلقة و CO) (حيث $\angle H_5C_1C_2O_3 = 0^\circ$) و cis (حيث $\angle H_5C_1C_2O_3 = 180^\circ$). في هذه الحالة يمكن التعبير عن الطاقة الإلكترونية بدلالة الزاوية الثنائية السطح (التي تدعى أحياناً بزاوية الدوران الداخلي أو الفتلي φ) بالشكل التالي:

$$V(\varphi) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} V_n (1 - \cos n\varphi) + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} U_n \sin n\varphi \quad (3)$$

فإذا كان التابع متناظراً بالنسبة إلى النقطة $\varphi = 0$ ، وهذا عادة يكون محققاً من أجل معظم الجزيئات المتمتعة بمماكبات متناظرة، وبالتالي يبقى فقط المجموع الأول:

$$V(\varphi) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} V_n (1 - \cos n\varphi) - \quad (4)$$

فمن أجل رسم منحنى الطاقة الكامنة بدلالة زاوية الدوران الداخلي استخدمنا الطرائق RHF/6-31G(d) و RHF/311-6G(d,p) و MP2/311-6G(d,p)؛ إذ تم تغيير الزاوية كل 10 درجات، في أثناء الحساب، في المجال من 0 وحتى 360 درجة. فإذا اتخذنا كبدائية لحساب زاوية الدوران المأكب trans (في هذه الحالة يوافق الزاوية $\varphi = 0$) فيمكن تمثيل تغير الطاقة النسبية بدلالة تغير زاوية الدوران الداخلي φ حول الرابطة $C_1 - C_2$ ، انظر الشكل 1. من خلال هذه المعطيات يمكن تحديد المعاملات V_n وذلك باستخدام منحنى المربعات الصغرى. حيث استخدمنا الشروط التالية:

$$V(\varphi_i) = \frac{1}{2} \sum_n V_n (1 - \cos n\varphi_i) = \Delta E \quad (5)$$

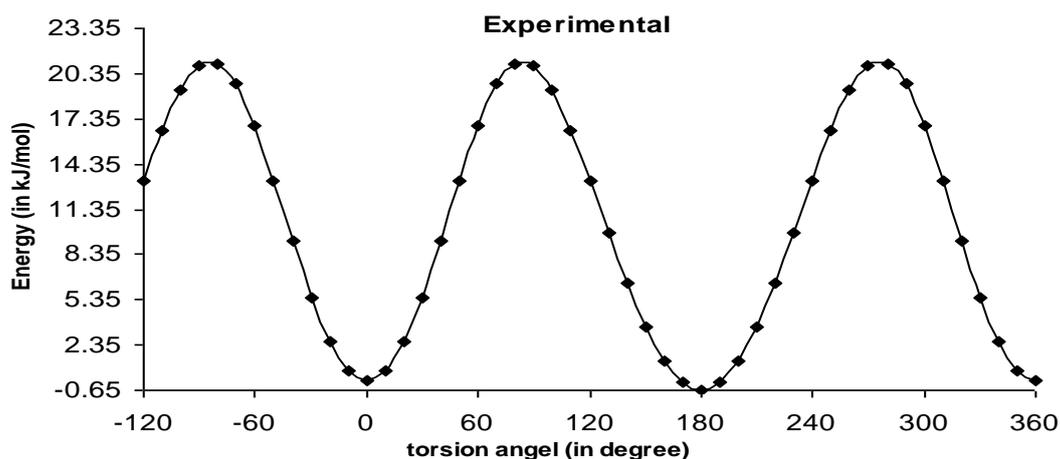
إذ تمثل ΔE فرق الطاقة بين المماكب المتخذ كبدية لحساب زاوية الدوران الداخلي، والمماكب الثاني الواقع عند الزاوية φ_i المتمتع بنهاية صغرى، بالإضافة إلى أن المشتق الأول للعلاقة السابقة عند النهاية الصغرى يساوي الصفر. يمثل الجدول 4 قيم V_n من أجل الجزئي المدروس، وكذلك بعض القيم التجريبية. إن هذه المعطيات مفيدة جدا من أجل دراسة التماكب الجزئي بطريقة الأطياف الاهتزازية والمجهرية [26]، وتستخدم من أجل تحديد بعض الخواص الكهربائية العائدة للذرات في الجزئيات مثل عزوم ثنائيات ورباعيات الأقطاب وشحنات الذرات في الجزئيات التي يمكن تحديدها من خلال الطريقة نصف الاختبارية التي تستند على نظرية التتابع الكمونية للدوران الداخلي للجزئيات [27]. ويمثل الشكل 2 منحنى الطاقة الكامنة المحدد تجريبيا [18]، في حين يمثل الشكل 3 منحنيات الطاقة الكامنة للدوران الداخلي باستخدام الطرائق الكوانتية السابقة الذكر. نلاحظ من الجدول 5 أنه لا يوجد تطابق بين القيم النظرية والقيم التجريبية، ويعزى ذلك إلى الأخطاء التجريبية؛ فمثلا يبلغ الخطأ في تحديد فرق الطاقة في العمل [14] حوالي ± 0.359 ، ويفوق الخطأ في الأعمال [16] و [17]، القيمة المقدرة للطاقة. وتجدر الإشارة إلى أن تحديد قيم V_n يتطلب بعض المعطيات التجريبية، وقد تكون هذه المعطيات غير كافية لتحديد أكبر عدد من العوامل V_n ، فمثلا نلاحظ من العمل [16]، أنه تم تحديد $V_1 - V_3$ ، وذلك لأن عدد المعطيات اللازمة والمرتبطة بمعادلات تحديدها غير كافية [18]. في العمل [28] تم استخدام الطريقة RHF/6-32G، ووجد أن $\Delta E = -1.2$ kJ/mol، و $V_{\max} = 23.1$ kJ/mol، وهذه القيم تتطابق مع القيم المحددة بوساطة الطريقة RHF/31-6G(d) في هذا العمل، وكذلك مع نتائج العمل [30] المحددة بوساطة الطريقة B3LYP/311++G(d,p) ($\Delta E = -0.96$ kJ/mol، $V_{\max} = 22.92$ kJ/mol).

الجدول 5: المعاملات V_n الممثلة في العلاقة (4)، فرق الطاقة بين المماكبات

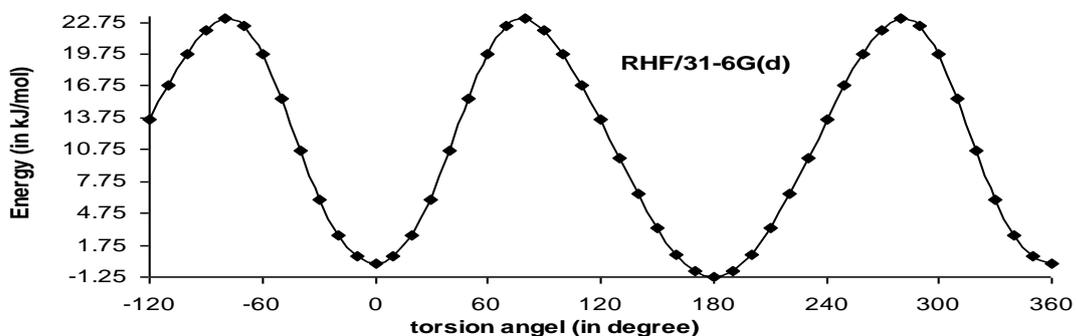
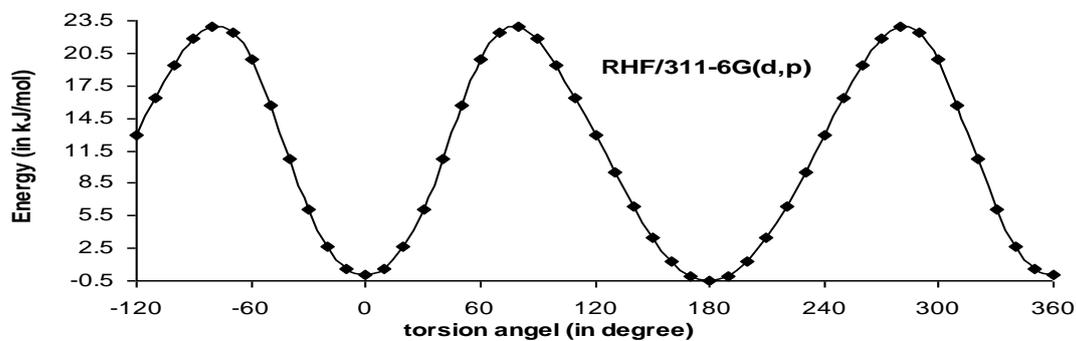
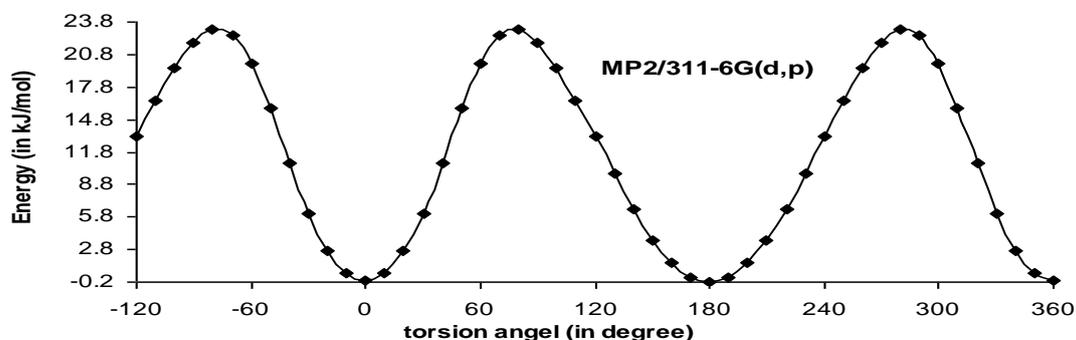
والحواسر الكمونية للجزئيات المدروسة (الواحدة kJ/mol)*.

V_n	القيم المحسوبة			القيم التجريبية		
	RHF 31-6G(d)	RHF 311-6G(d,p)	MP2 311-6G(d,p)	[18]	[17]	[16]
V_1	-4.043	-3.970	-3.770	-2.548	-0.730	-0.957
V_2	23.027	22.443	22.483	21.115	17.873	18.363
V_3	3.702	4.535	4.478	2.225	0.084	1.148
V_4	-0.026	-0.330	-0.204	-0.586	-0.467	-
V_5	-0.924	-0.935	-0.914	-0.323	-	-
V_6	-0.390	-0.416	-0.441	0.0479	-	-
ΔE	-1.246	-0.469	-0.202	-0.646	-0.646	0.120
V_{\max}	23.050	23.005	23.146	21.02	17.45	18.459

* $\Delta E = E(\text{cis}) - E(\text{trans})$ ، وتمثل V_{\max} الحاجر الكموني أو القيمة العظمى للطاقة على سطح الطاقة.



الشكل 2: منحنى الطاقة الكامنة للدوران الداخلي لجزء حلقي البروبيل فورم أدهيد المحدد تجريبيا [18].



الشكل 3: منحنيات الطاقة الكامنة المحسوبة بالطرائق MP2/311-6G(d,p)، و RHF/311-6G(d,p)، و RHF/31-6G(d).

بعد تحديد فرق الطاقة يمكننا تحديد الانشغال النسبي للمماكبين في العينة، وذلك بتطبيق العلاقة (1)، ويمثل الجدول 6 القيم التجريبية والمحسوبة بالطرائق الميكانيكية الكوانتية المستخدمة في هذا العمل. يبلغ الخطأ في تحديد الانشغال النسبي التوازني المحدد تجريبيا في الأعمال [29,19] نحو 10%. نلاحظ من الجدول 6 أن القيم المحسوبة تتسجم مع القيم المحددة تجريبيا، وتجدر الإشارة إلى أنه في أثناء حساب الخصائص الترموديناميكية، وكذلك الطاقات النسبية وغير ذلك، تم استخدام البنية الهندسية المثلى بعد القيام بعملية البحث عن التمثيل الفراغي الأمثل من أجل كل طريقة ميكانيكية كوانتية.

الجدول 6: الانشغال النسبي للمماكبين cis و trans في عينة من حلقي البروبيل فورم ألدهيد عند الدرجة 25°C.

Equilibrium Population%					
	القيم المحسوبة				القيمة التجريبية [29, 19]
	RHF 31-6G(d)	RHF 311-6G(d,p)	DFT 31-6G(d)	DFT 311-6G(d,p)	
Cis	54.5469	55.6552	53.7419	58.0087	55
Trans	45.4531	44.3448	46.2581	41.9913	45

الاستنتاجات:

تم التحقق من هذا العمل أن الجزيء حلقي البروبيل فورم ألدهيد يتمتع بمماكبين متوازنين، وأن المماكب cis يتمتع بطاقة أخفض من طاقة المماكب trans، باستخدام الطرائق الـ Ab initio عند مستويات حسابية مختلفة، وباستخدام النظريات DFT، و MP2، و RHF. تعطي النتائج النظرية نتائج مقبولة حول الطاقات النسبية للمماكبين، وسطوح الطاقة الكامنة، وكذلك تعطي انسجاما جيدا مع النتائج التجريبية والحسابية العائدة لانشغال النسبي للمماكبات في عينة من حلقي البروبيل فورم ألدهيد عند درجة الحرارة العادية. وتم أيضا تحديد التواترات الاهتزازية، وكذلك الخصائص الترموديناميكية للمماكبين، وتعد هذه الخصائص مفيدة من أجل تحديد بعض البارامترات الحركية للتحويل بين cis و trans. وتجدر الإشارة إلى أن لسطوح الطاقة الكامنة للوضع الطبيعي لجزيء حلقي البروبيل فورم ألدهيد أهمية كبيرة في مجال الكيمياء الضوئية، والطيفية؛ إذ تتطلب دراسة الحالات المثارة منحنى الطاقة في هذا الوضع من أجل تحديد منحنى الطاقة في الوضع المثار.

المراجع:

- [1] ELIEL; E. L.; WILEN; S. H.; MANDER; L. N. *Stereochemistry of Organic Compounds*; Wiley: New York, 1994; Chapter 10.
- [2] NASIPURI; D. *Stereochemistry of Organic Compounds: Principles and Applications*; Wiley: New York, 1991; Chapter 9.
- [3] ORVILLE-THOMAS; W. J. *Internal Rotation in Molecules*; Wiley: New York, 1994.
- [4] MIZUSHUMA, S. *Structure of Molecules and Internal Rotation*; Academic: New York, 1954.
- [5] HARRIS; R. K. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*; Longman: Essex, UK, 1986.
- [6] BRUNELLE; J. A.; LETENDER, L. J.; WELTIN, E. E.; BROWN, J. H.; Bushweller, C. H. *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 9225.
- [7] BOYD; D. B., LIKOWITZ; K. B. *J. Chem. Educ.* 1982, 59, 269.
- [8] ALLINGER; N., BURKHART; H., *Molecular Mechanics*; American Chemical Society: Washington, DC, 1982.
- [9] HEHRE; W. J., RADOM; L., SCHLEYER; P. R., POPLE; J. A., *Ab Initio Molecular Orbital Theory*; Wiley: New York, 1986. Hehre W. J.; Burke, L. D.; Shusterman, A. J.; Pietro, W. J. *Experiments in Computational Organic Chemistry*; Wavefunction, Inc.: Irvine, CA, 1993.
- [10] SCHMIDT; M.W., BALDRIDGE; K.K., BOATZ; J. A., ELBERT; S. T., GORDON; M. S., JENSEN; J. H., KOSEKI; S., MATSUNAGA; N., NGUYEN; K. A., S. Su, WINDUS; T. L., DUPUIS; M., MONTGOMERY; J. A. "*General Atomic and Molecular Electronic Structure System (GAMESS)*". *J. Comput. Chem.*, 14, 1993, 1347-1363.
- [11] NEMUKHIN; A. V., GRIGORENKO; B. L., GRANOVSKY; A. A. *Molecular modeling by using the PC GAMESS program: From diatomic molecules to enzymes*. *Moscow University Chemistry Bulletin*. Vol. 45, No. 2, 2004, P. 75.
- [12] (a) HARIHARAN; P. C, POPLE; J. A., *Chem. Phys. Lett.*, V. 66, 1972, P. 217. (b) KRISHNAN; M. J., FRISCH and POPLE; J. A., *J. Chem. Phys.* V. 72, 1980, P.4244. (c) HEHER; W. J., DITCHFIELD and POPLE; J. A., *J. Chem. Phys.* V. 56, 1972, P.2257.
- [13] Roothaan; C. C. J., *Rev. Mod. Phys.*, V 23, 1951, P. 69.
- [14] PARR; R. G., YANG; W., *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Scientific, 1989.
- [15] (a) KNOWLES; P.J., ANDREWS; J.S., AMOS; R.D., HANDY; N. C., POLE; J.A., *Chem. Phys. Lett.* 186, 1991, 130-136, (b) LAUDERDALE; W.J., STANTON; J.F., GAUSS; J., WATTS; J.D., BARTLETT; R.J., *Chem. Phys. Lett.* 187, 1991, 21-28.
- [16] VOLTRAUER; H.N., SCHWENDEMAN; R. M., *Microwave spectra, dipole moments and torsion potential constant of cis and trans – cyclopropanecarboxaldehyde*. *J. Chem. Phys.*, V. 54, N 1, 1971.
- [17] DURING; J. R., LITTLE; T. S., *Vibrational and conformational studies of cyclopropanecarboxaldehyde*. *Croatica Chem. Acta*, V 61, N 3, 1988, P. 529-549.
- [18] GODONOB; I. A., BADAWI; M., ABRAMENKOV; A. V. TATEVCKII; V. M., *UV-absorption spectra and potential function of cyclopropanecarboxaldehyde*. *J. Phys. Chem.*, V 66, N 4, 1992.

- [19] BARTELL; L. S., GUILLORY; J. P., *Electron diffraction study of the structure and internal rotation of cyclopropyl carboxaldehyde*. J. Chem. Phys, V. 43, N 2, 1965, P. 647-653.
- [20] GAUSS; J., OLSEN; J., JORGENSEN; P., HELGAKER; T., *The Prediction of Molecular Equilibrium Structures by the Standard Electronic Wave Functions*. J. Chem. Phys., V. 106. N 15. 1997, P. 6430-6440.
- [21] GALABOV; B., YAMAGUCHI; Y., REMINGTON; R.B., SCHAEFER; H.F., *High Level ab Initio Quantum Mechanical Predictions of Infrared Intensities*. J. Phys. Chem. A. V. 106, N 5, 2002, P. 819-832.
- [22] HEAD-GORDON; M., BYRD; E.F.C., SHERRILL; C.D., *The Theoretical Prediction of Molecular Radical Species: a Systematic Study of Equilibrium Geometries and Harmonic Vibrational Frequencies*. J. Phys. Chem. A, V. 105, N 42, 2001, P. 9736-9747.
- [23] LEVINE; I.N. *Quantum Chemistry*, 5th Edition, Prentice Hall, 1999.
- [24] HEAD-GORDON; M., BYRD; E.F.C., SHERRILL; C.D., *The Theoretical Prediction of Molecular Radical Species: a Systematic Study of Equilibrium Geometries and Harmonic Vibrational Frequencies*. J. Phys. Chem. A, V. 105, N 42, 2001, P. 9736-9747.
- [25] POPLÉ; J.A., RAGHAVACHARI; K., CURTISS; L.A., REDFERN; P.C., *Investigation of the use of B3LYP zero-point Energies and Geometries in the Calculation of Enthalpies of Formation*. Chem. Phys. Lett. V. 270, 1997, P. 419-426.
- [26] WILSON; E. B. *Conformational Studies on Small Molecules*. Chem. Soc. Rev., V. 1, N 3, 1972, P293-318.
- [27] TATEVCKII; V. M., BADAWI; M., GODONOV; I. A., Phys. Chem., Vol. 66, No.8 ,1992, P.2275.
- [28] De MARE; G. R., PETERSON; M. R., *Ab initio study of rotational isomerism in cyclopropanecarboxaldehyde*. J. Mo. Struct. THEOCHEM, V. 104, N 1-2, 1983, P. 115-130.
- [29] BARTELL; L. S., CARROLL; B. L., GUILLORY; J. P., *Some novel conformational equilibria*. Tetrahedron Lett, N 13, 1964, P. 705-708.
- [30] XING-JUAN HOU and MING-BAO HUANG, *Internal rotation of Vinylcyclopropane, cyclopropanecarboxaldehyde and cyclopropanecarboxylic Acide: a DFT B3LYP study*. J. Mo. Struct. THEOCHEM, V. 585, N 1-3, 2002, P. 93-104.