

تحديد انتالبيات تشكل المركبات الإيتيرية الحلقية الثلاثية حتى الثمانية غير المتجانسة في الحالة الغازية بالطرائق النظرية المختلفة من خلال طاقات التذري ومخططات فصل الروابط

الدكتور محمد عبد الحكيم بدوي*

أمين محمد عمر سعيد**

(تاريخ الإيداع 26 / 1 / 2016. قُبِلَ للنشر في 30 / 10 / 2016)

□ ملخص □

تم تحديد انتالبيات ($\Delta_f H_{298}^{\circ}$) تشكل المركبات الإيتيرية الحلقية الثلاثية حتى الثمانية (15 مركباً) في الحالة الغازية بالطرائق النظرية المختلفة: السويتين النظريتين B3LYP/6-31g(d) و MP2/6-31g(d)، والطرائق الكيميائية المركبة (Gn و CBS) من خلال طاقات التذري (AE) ومخططات فصل الروابط (BS). حدد الانحراف الوسطي المطلق (MAD) والانحراف القياسي (SD) للمعطيات النظرية عن القيم التجريبية لكل طريقة نظرية مستخدمة. تقدم طريقة فصل الروابط أصغر قيمة للانحراف الوسطي المطلق لمعظم الطرائق النظرية مقارنة بتقريب طاقة التذري. لا تبدي المجموعة الأساسية 6-31g(d,p) تأثيراً واضحاً في النتائج النظرية.

الكلمات المفتاحية: انتالبيات التشكل، الفوران، نظرية تابعة الكثافة، طريقة الاضطراب، المجموعة الأساسية، طاقة التذري، فصل الروابط، طرائق الـ Ab initio.

*أستاذ - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

** طالب ماجستير - الكيمياء الفيزيائية - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

Determination of The Enthalpy of Formation of Three- and Eight-Membered Heterocyclic Ethers in Ideal Gas by Different Theoretical Methods via Atomization Energy and Bond Separation Schemes.

Dr. Mohammed Abd Al Hakim Badawi*
Amin Mohammad Omar Said**

(Received 26 / 1 / 2016. Accepted 30 / 10 / 2016)

□ ABSTRACT □

Enthalpies of formation for three- and eight- membered heterocyclic ethers (15 compounds) in gas state have been determined by different theoretical methods: levels of theory B3LYP/6-31g(d), MP2/6-31g(d) and chemical composite methods (Gn and CBS) via two approach's: atomization energy (AE) and bond separations (BS). Median absolute deviations (MAD) and standard deviations (SD) of calculated values from experimental data have been determined for every using method's. The bond separation method has the smallest MAD at most of theoretical methods in comparison to the atomization energy approach. The 6-31g(d,p) basis set doesn't seen clear effect in the theoretical results.

Key Words: Enthalpy of formation, Furan, Density-functional theory (DFT), Perturbation theory (MP), Basis set, Atomization energy, Bond separation. Ab initio Methods.

* Professor, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia, Syria.

** Postgraduate Student , Physical Chemistry, Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia, Syria.

مقدمة:

تمثل حرارة التشكل (الانتالبية) الخاصة الترموديناميكية الأساسية للجزيئات متعددة الذرات، ومع تطور الكيمياء الكمومية في الأعوام الأخيرة، تتم الحسابات النظرية من أجل تقدير حرارة التشكل واختبارها والتأكد منها، ولما كانت تطبيقات طرائق الأبينيتو (Ab initio) وخاصة التي تعتمد على النظريات بسويات أعلى مقيدة [1-3]، فإن العديد من الباحثين يركزون اهتماماتهم على حساب الانتالبية باستخدام طرائق نظرية تابعة الكثافة، مثل B3LYP [4]، وB3PW91 [5]، وغيره م، وذلك بسبب الانجازات الجيدة؛ إذ تم تقدير انتالبية تشكل عدد كبير جدا من المركبات العضوية واللاعضوية بهذه الطرائق من ضمنها الفوران ومشتقاته [6]. ولكن قد يؤثر اختيار التابع الذري أو المجموعة الأساسية في النتيجة، وبذلك تستخدم طرائق مركبة، مثل B3LYP/6-311+g(3df,2p)//B3LYP/6-31g(d) ، وغيرها؛ إذ تتم في هذه الطريقة عملية البحث عن البنية المثلى والتواترات بالطريقة B3LYP/6-31g(d) ، وتصحيح الطاقة باستخدام تابع ذري بسوية أعلى B3LYP/6-311+g(3df,2p) باستخدام النظرية نفسها B3LYP. يمكن أيضاً استخدام طريقة الاضطراب من المرتبة الثانية MP2 [7]، ومن المرتبة الرابعة MP4 [8]، وكذلك النظرية CCSD(T) [9] باستخدام توابع ذرية مختلفة أيضاً. إن الطرائق المركبة الكيميائية Gn، و CBS [10-14] تمثل أفضل الطرائق النظرية من أجل تقدير الخصائص الترموديناميكية للجزيئات والتفاعلات، ولكن تعد هذه الطرائق مقيدة جداً؛ إذ تتطلب حاسوب بسوية عالية، وخاصة عند دراسة الجزيئات الكبيرة.

تؤدي المركبات الحلقية الإيتيرية غير المتجانسة الثلاثية حتى الثمانية دوراً مهماً في الاصطناع الكيميائي والدوائي، وغيرهما. سنطبق في هذا البحث عدة طرائق لتحديد انتالبية تشكل 15 مركباً حلقياً حاوياً على ذرة أوكسجين واحدة أو أكثر، وسنقوم بتحديد الانحرافات القياسية لكل طريقة مستخدمة، وذلك بمقارنة النتائج النظرية مع القيم التجريبية للجزيئات المدروسة، أما القيم التجريبية لهذه المركبات، فأخذت من الأعمال [15-16] للمقارنة. إن استخدام النتائج النظرية لا تعطي قيمة الانتالبية بصورة مباشرة، ويستخدم من أجل ذلك عدة طرائق، من أهمها: طريقة التذري، وطرائق فصل الروابط (التفاعلات الإيزوديسمية) [17]. وسنذكر تفاصيل كل طريقة من هذه الطرائق لاحقاً.

أهمية البحث وأهدافه:

يهدف هذا البحث إلى ما يلي:

1. تحديد انتالبية تشكل 15 مركباً حلقياً غير متجانس ؛ إذ يحتوي كل مركب ذرة أوكسجين واحدة أو أكثر بطرائق نظرية مختلفة باستخدام طريقتي التذري وفصل الروابط.
2. إظهار فعالية أو دقة استخدام طريقتي التذري وفصل الروابط.
3. تحديد الانحرافات القياسية المطلقة لكل طريقة نظرية مستخدمة في هذا البحث.
4. إظهار تأثير إجراء التصحيح بالسويات النظرية الأعلى CCSD(T) و MP4 لطاقات البنى الجزيئية المحددة بالنظريتين B3LYP و MP2 في نتائجهما.
5. إظهار تأثير المجموعة الأساسية 6-31g(d,p) في النتائج بدلاً من المجموعة الأساسية الأدنى 6-31g(d).

وتكمن أهمية هذا العمل في البحث عن تلك الطريقة البسيطة، مثل B3LYP أو MP2، التي تقدم لنا نتائج قابلة للمقارنة مع نتائج تلك الطرائق المركبة التي تتطلب حاسوباً بمميزات عالية، مثل الطريقة G2 أو G3، وغيرها، وذلك لاستخدامها لاحقاً من أجل دراسة الجزيئات الضخمة. فضلاً عن ذلك يمكن من خلال نتائج الحسابات النظرية اختبار القيمة التجريبية والتأكد من صحتها.

طرائق البحث ومواده:

سنستخدم طرائق نظرية مختلفة (DFT، MP2، Gn، CBS)، وكذلك توابع مختلفة من أجل تحديد انتالبية تشكل المركبات المدروسة. إن جميع الحسابات النظرية ستتم باستخدام البرنامج GAUSSIAN-09 [18].

الطرائق الحسابية:

إن العلاقات المستخدمة في برنامج GAUSSIAN-09 مشتقة من الترموديناميك الإحصائي الذي يعتمد على مفهوم توزع بولتزمان والتوابع الجزيئية [19]، ويمكننا من خلالها حساب الانتالبية المطلقة H^0 ، والانتروبية المطلقة S^0 ، وكذلك طاقة جيبس المطلقة G^0 للجزيء، ثم تستخدم هذه المقادير لتحديد انتالبية تشكل الجزيء، وذلك حسب الطريقتين الحسابيتين الآتيتين:

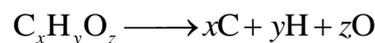
1. الطريقة (طريقة التذري):

إن انتالبية التشكل عند درجة الحرارة 0K تحسب بطرح طاقات التذري $\sum D_0$ من الانتالبية المعلومة لتشكل الذرات المعزولة [العلاقة (1)]، ثم تحسب انتالبية التشكل عند درجة الحرارة 298.15 K بتصحيح انتالبية التشكل عند 0K تبعاً للعلاقة (2). تعد هذه الطريقة من الطرائق الشائعة المستخدمة في دراسات نظرية كثيرة لحساب انتالبيات تشكل الحزيئات [20، 21-24]:

$$\begin{aligned}\Delta_f H^0(M, 0K) &= \sum x \Delta_f H^0(X, 0K) - \sum D_0(M) \\ &= \sum x \Delta_f H^0(X, 0K) - \left[\sum x E_e(X, 0K) - E_e(M, 0K) \right]\end{aligned}\quad (1)$$

$$\begin{aligned}\Delta_f H^0(M, 298K) &= \Delta_f H^0(M, 0K) + \left[H^0(M, 298K) - H^0(M, 0K) \right] \\ &\quad - \sum x (H_{298.15K} - H_{0K})_X\end{aligned}\quad (2)$$

إذ يمثل كل من $\Delta_f H^0$ و $\Delta_f G^0$ انتالبية وطاقة جيبس الحرة للتشكل في الحالة القياسية للغاز المثالي، ويشير الحرف M إلى جزيء المركب المدروس، أما الحرف X فيشير إلى العنصر المكوّن للجزيء، في حين الحرف الصغير x إلى المعامل الإستوكيومتري. يمكن توضيح هذه الحروف من خلال معادلة التذري الآتية:



وهكذا فإن $M = C_x H_y O_z$ ، و $X = C, H, O$ ، وتشير الحروف الصغيرة x, y, z إلى قيمة المضروب أو العامل الاستوكيومتري. يمثل المقدار $(H_{298.15K} - H_{0K})_X$ تصحيح انتالبية التشكل من الدرجة 0K إلى الدرجة 298K للعناصر المكونة للجزيء في حالاتها القياسية، أما المقادير $E_e(X)$ و $E_e(M)$ طاقات الجزيء M والذرات X المحسوبة تبعاً للطريقة النظرية المستخدمة على الترتيب. إن قيم $\Delta_f H^0(X)$ و $S^0(X, 298K)$ ، و $(H_{298.15K} - H_{0K})_X$ المبينة في الجدول (1) أخذت من الجداول الترموديناميكية NIST-JANAF [25]، وتبلغ الانتروبية المطلقة في الحالة القياسية $S^0(X, 298K)$ للعناصر الكربون، والهيدروجين، والأوكسجين 5.740،

65.34، و 95.81 على الترتيب في الوحدة الدولية $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ المستخدمة من أجل تحديد $\Delta_f G^\circ(M)$ للجزيء.

2. الطريقة II (فصل الروابط):

تم اقتراح في أعمال كثيرة استخدام التفاعلات الإيزوديسمية (من ضمنها تفاعلات فصل الروابط) لتحديد انتالبية تشكل أحد المركبات بمعرفة انتالبية تشكل المركبات المتبقية، وانتالبية التفاعلات التي تحدد نظرياً تبعاً للطريقة النظرية المستخدمة، وذلك بتطبيق العلاقة البسيطة المعروفة في الترموديناميك:

$$\Delta_r H(298 K) = \sum \Delta_f H(298 K)_{\text{products}} - \sum \Delta_f H(298 K)_{\text{reactants}} \quad (4)$$

ولما كانت التصحيحات تطبق على انتالبيات تشكل المواد المتفاعلة والنواتج هي نفسها، فيمكن شطبها خلال تطبيق العلاقة (4)، لتصبح على النحو الآتي:

$$\Delta_r H(298 K) = \sum (E_0 + H^\circ)_{\text{products}} - \sum (E_0 + H^\circ)_{\text{reactants}} \quad (5)$$

وبصورة مشابهة يمكن تحديد طاقة جيبس الحرة للتشكل:

$$\Delta_r G(298 K) = \sum (E_0 + G^\circ)_{\text{products}} - \sum (E_0 + G^\circ)_{\text{reactants}} \quad (6)$$

سنستخدم في هذه الطريقة تفاعلات فصل الروابط للجزيئات المدروسة المبينة في الشكل (1)، ويتطلب من أجل تطبيق هذه الطريقة معرفة القيم التجريبية لانتالبية تشكل المركبات CH_4 ، و $CH_2=CH_2$ ، و CH_3CH_3 ، و CH_3OH ، و H_2O ، لتحديد انتالبية تشكل المركب المطلوب، ولذلك أخذت هذه القيم من الجداول الترموديناميكية [26] [الجدول (2)].

لتوضيح دقة كل طريقة مستخدمة سنقوم بتحليل معطيات كل طريقة خطياً، أو بحساب الانحراف الوسطي المطلق (MAD)، والفرق الوسطي للإشارة (MSD)، وكذلك الجذر التربيعي للفرق الوسطي (RMS)، ويعبر عن هذه المقادير بالعلاقات الآتية:

$$MAD(\text{Median Absolute Deviation}) = \frac{\sum |Value(\text{exp.}) - Value(\text{cal.})|}{n}$$

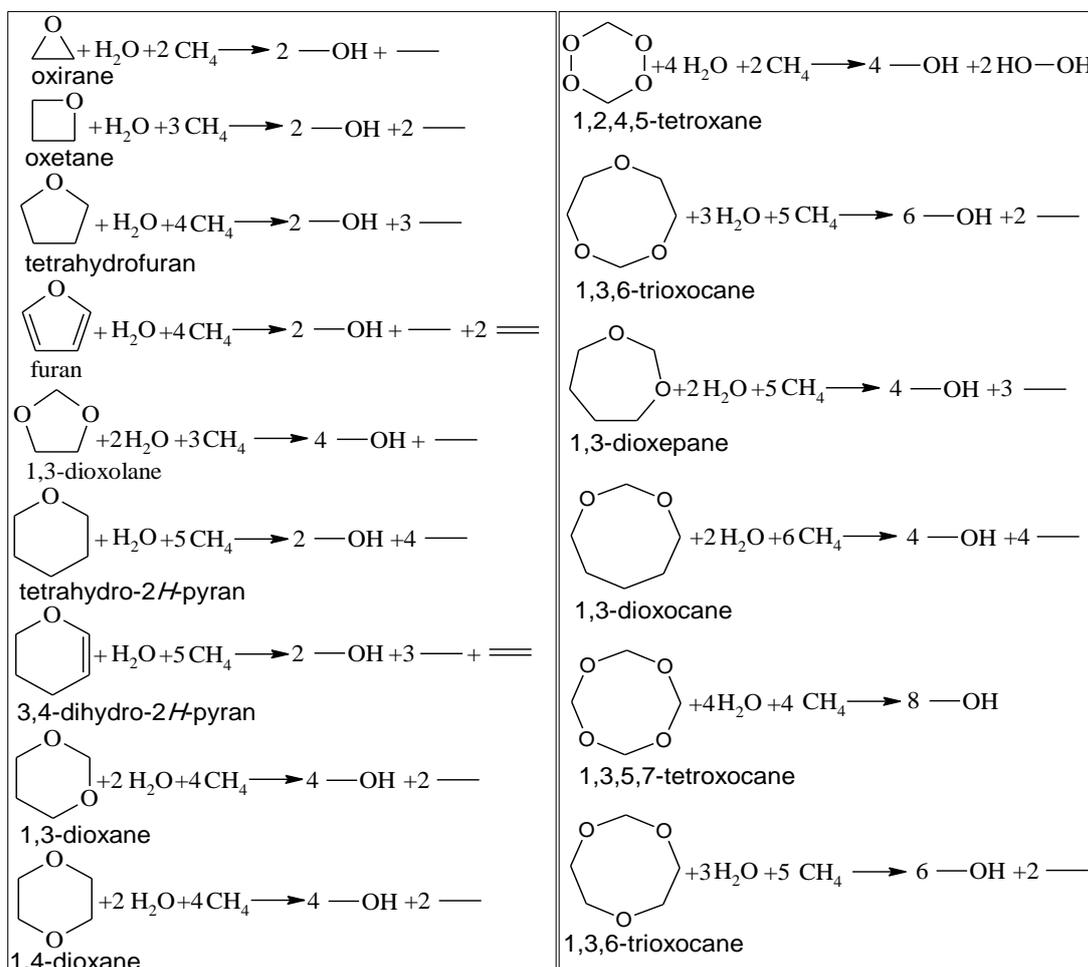
$$MSD(\text{Mean Signed Difference}) = \frac{\sum Value(\text{exp.}) - Value(\text{cal.})}{n}$$

الجدول (1): انتالبيات تشكل الذرات الغازية، وانتروبياتها، وقيم $H_{298.15K} - H_{0K}$ في حالتها القياسية التجريبية^(a).

$H_{298.15K} - H_{0K}$	$S^\circ(298K)$	الحالة	$\Delta_f H^\circ(298 K)$	$\Delta_f H^\circ(0 K)$	الذرة
$kJ \cdot mol^{-1}$	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$		$kJ \cdot mol^{-1}$	$kJ \cdot mol^{-1}$	
1.051	5.74 ± 0.21	قياسية	716.67 ± 0.46	711.19 ± 0.46	C غازية
4.238	65.340 ± 0.017	قياسية	211.999 ± 0.006	216.035 ± 0.006	H غازية
4.342	95.805 ± 0.010	قياسية	249.17 ± 0.10	246.79 ± 0.10	O غازية

^(a) أخذت هذه القيم من المرجع [25].

$$\text{RMS(Root Mean Square Difference)} = \frac{\sqrt{\sum (\text{Value}(\text{exp.}) - \text{Value}(\text{cal.}))^2}}{n}$$



الشكل (1): مخطط تفاعلات فصل الروابط المستخدمة لتحديد النتالبية تشكل الجزيئات المدروسة.

الجدول (2): القيم التجريبية للخصائص الترموديناميكية للجزيئات الغازية المستخدمة

في حالتها القياسية من أجل تحديد الخصائص الترموديناميكية للمركبات المدروسة في الطريقة II^(a).

C_p	$S^\circ(298\text{K})$	$\Delta_f G^\circ(298\text{K})$	$\Delta_f H^\circ(298\text{K})$	الجزيء
$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
35.70	186.370	-50.50	-74.6 ± 0.3	ميثان (CH_4)
52.50	229.221	-32.00	-83.85 ± 0.20	إيثان (C_2H_6)
42.90	219.320	68.40	52.4 ± 0.5	إيثيلين (C_2H_4)
44.10	239.870	-162.30	-201.00 ± 0.6	ميثانول (CH_3OH)
33.60	188.835	-228.60	-241.826 ± 0.040	الماء (H_2O)
42.40	234.520	-105.60	-135.77 ± 0.17	الماء الأوكسجيني (H_2O_2)

(a) أخذت هذه القيم من المرجع [26].

وسندرج قيم هذه المقادير في جداول النتائج لكل طريقة مستخدمة. فضلاً عن حساباتنا للمقادير MAD، وMSD، وRMS، التي تشير إلى دقة الطريقة النظرية المستخدمة، قمنا أيضاً بتحليل جميع النتائج النظرية بيانياً، وذلك بافتراض أن العلاقة بين القيمة النظرية والقيمة التجريبية تمثل علاقة خطية من الشكل:

$$\Delta_f H^{\circ}(\text{cal.}) = a \cdot \Delta_f H^{\circ}(\text{exp.}) + b$$

وذلك لتقدير الانحراف القياسي SD لكل طريقة مستخدمة في الحسابات، وكذلك قيمتي a و b وحدود دقتهم.

النتائج والمناقشة:

1. تقدير انتالبية التشكل باستخدام الطرائق المركبة G_n و CBS:

استخدام الطريقة I: تمكن الباحث Pople ومجموعته من خلال التطبيقات المنتظمة لسلسلة من التصحيحات للحلول التقريبية لمعادلة شرودينغر من الحصول على فصيلة منهجية حسابية تضم الطريقة G1، والطرائق الأحدث G2، وG3، وG4، وغيرها، وكذلك الفصيلة CBS التي تشمل CBS-4m، وCBS-Q، وCBS-QB3، وغيرها، والتي من خلالها يمكن بلوغ الطاقات الحرارية الكيميائية، وانتالبيات التشكل ($\Delta_f E$ و $\Delta_f H_{298\text{K}}$) بدقة تتنافس الدقة التجريبية. إن الشيء المهم هو أن التصحيحات لا تطبق على جزيء وحيد فحسب، بل يمكن تطبيقها على أي جزيء. سنوضح الطريقة G2 ببعض التفاصيل كما يلي: تعتمد استراتيجية الطريقة G2 على إجراء الحسابات على عدة مراحل:

• تحدد البنية الهندسية المثلى للجزيء عند السوية الحسابية MP2/6-31g(d)، وكذلك تقدر التواترات الاهتزازية.

• تحدد الطاقة الإلكترونية E_e بتصحيح طاقة البنية الهندسية المثلى المحددة في البند الأول باستخدام الطريقة MP4/6-311G(d,p).

• يمثل مجموع التواترات التوافقية طاقة الوضع الصفري $E(ZPE)$.

• تمثل طاقة الوضع الأساسي E_0 المجموع $E_0 = E_e + E(ZPE)$.

وللحصول على E_0 تبعاً للطريقة G2 يضاف خمس تصحيحات للطاقة البدائية $E[\text{MP4/6-311G(d,p)}]$ ، ثم تضاف قيمة $E(ZPE)$ للحصول على طاقة الوضع الأساسي عند النهاية الصغرى للحفرة الكمونية. يمكن الإطلاع على تفاصيل هذه التصحيحات في المرجع [27]. وبصورة مشابهة تتم استراتيجية الطرائق المركبة الأخرى. لقد استخدمنا في هذا البحث الطرائق المركبة G2، وG3، وG2MP2، وG3MP2، وG3B3، وG3MP2B3، وكذلك الطريقتين CBS-Q و CBS-QB3. يمثل الجدول (3) انتالبيات تشكل المركبات المدروسة تبعاً لهذه الطريقة، وللمقارنة أدرجت القيمة التجريبية لكل جزيء.

استخدام الطريقة II: تستخدم أيضاً هذه الطريقة كثيراً لتحديد انتالبية تشكل المركبات، ولوحظ في أعمال كثيرة

أن هذه الطريقة تعطي نتائج أدق من الطريقة I، ويبين الجدول (4) نتائج الحسابات بالطرائق الكيميائية المركبة. أما الأشكال من (2) حتى (4) فتمثل التحليل الخطي للقيم المحسوبة بدلالة المعطيات التجريبية لانتالبيات تشكل المركبات المدروسة تبعاً لطريقتي التذري وفصل الروابط.

الجدول (3): انتالبيات تشكل المركبات المدروسة في الحالة الغازية المقدره بالطرائق المركبة اعتمادا على الطريقة | (طريقة التذري)، وكذلك القيم التجريبية (بوحدة) $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

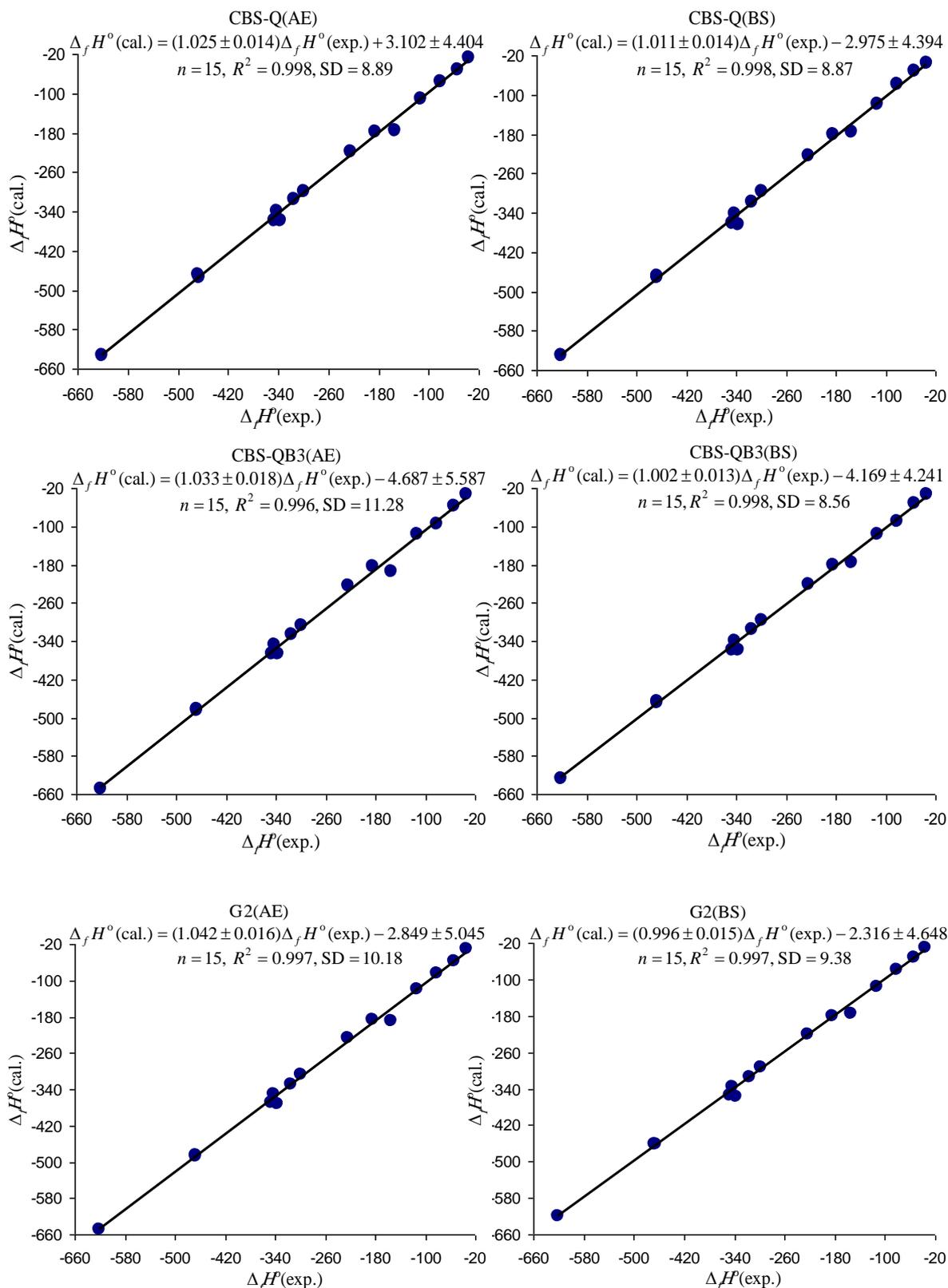
Molecule (symmetry)	CBS-Q	CBS-QB3	G2	G2MP ₂	G3	G3MP ₂	G3B3	G3MP2B ₃	$\Delta_f H_{\text{exp}}^{\text{gas (a)}}$
oxirane (C _{2v})	-51.06	-56.62	-58.51	-60.08	-52.97	-51.03	-53.80	-52.51	-52.63
oxetane (C _s)	-76.67	-95.11	-85.25	-85.94	-80.56	-78.24	-81.22	-79.52	-80.50
tetrahydrofuran (C ₂)	178.0 1	184.3 0	187.0 2	186.51	184.1 8	181.33	183.7 6	-181.96	-184.20
furan (C _{2v})	-28.44	-34.37	-31.53	-32.15	-33.33	-35.42	-34.36	-37.29	-34.80
1,3-dioxolane (C ₂)	298.3 6	307.6 3	307.4 5	311.31	298.5 9	293.69	302.6 0	-296.42	-297.99
tetrahydro-2H-pyran (C _s)	218.8 9	224.0 5	227.6 7	226.22	225.8 1	223.01	224.9 3	-223.32	-223.40
3,4-dihydro-2H-pyran (C ₁)	111.6 3	116.6 9	118.6 4	117.57	119.8 1	119.60	119.4 1	-120.29	-112.81
1,3-dioxane (C _s)	340.0 1	349.3 5	351.2 6	354.15	344.3 8	339.12	344.8 8	-341.03	-342.29
1,4-dioxane (C _{2h})	315.8 1	326.3 2	328.5 1	315.11	320.8 1	315.60	321.4 6	-317.65	-315.30
1,3,5-trioxane (C _{3v})	475.1 4	486.2 6	486.5 7	493.42	474.3 5	467.08	476.4 5	-470.82	-465.90
1,2,4,5-tetroxane (C _{2h})	175.4 4	193.7 1	188.7 9	199.58	174.5 5	165.90	178.4 1	-171.65	-153.90 ^(b)
1,3-dioxepane (C ₂)	357.6 3	366.4 5	370.2 9	372.10	362.9 4	357.58	362.8 3	-359.09	-346.6
1,3-dioxocane (C ₁)	358.7 1	366.6 9	371.7 6	374.36	364.7 2	359.51	364.4 8	-361.02	-336.8
1,3,6-trioxocane (C ₁)	468.0 4	481.5 0	484.4 6	489.64	472.3 5	464.59	473.6 1	-467.84	-467.20
1,3,5,7-tetroxocane (C _s)	633.9 6	650.0 8	650.5 7	659.30	634.6 7	624.32	637.1 2	-628.98	-620.24
MAD	7.01	13.70	14.68	16.57	7.50	5.06	8.43	5.82	
MSD	3.55	13.64	14.25	16.19	7.30	2.76	8.32	4.99	
RMS	9.88	18.06	18.47	22.18	11.17	7.73	12.06	9.08	

(a) القيم مأخوذة من المرجعين [16,15]، (b) أخذت القيمة من المرجع [28].

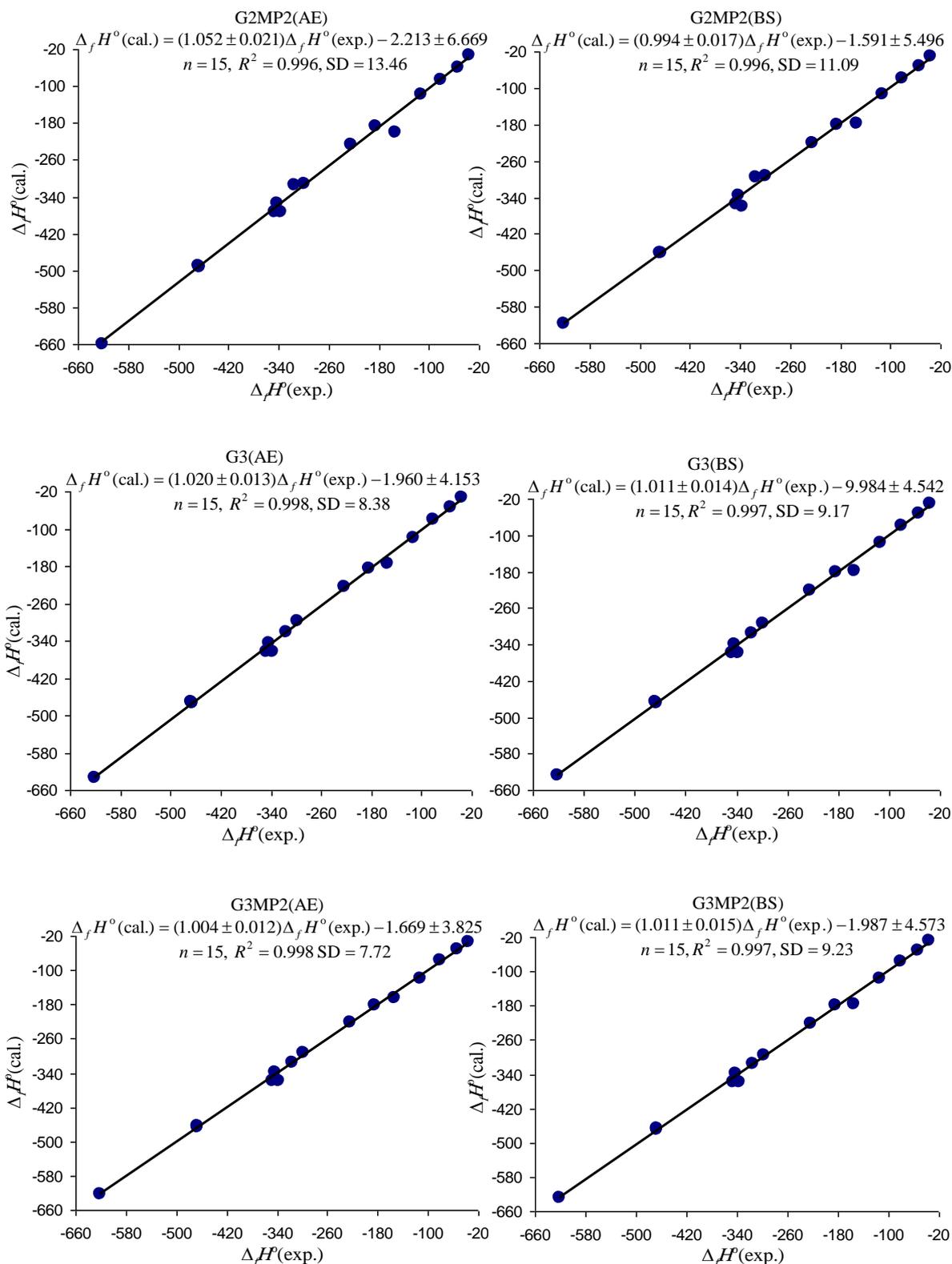
الجدول (4): انتالبيات تشكل المركبات المدروسة في الحالة الغازية المقدره بالطرائق المركبة اعتمادا على الطريقة II (طريقة فصل الروابط)، وكذلك القيم التجريبية (بوحدة) $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Molecule (symmetry)	CBS-Q	CBS-QB3	G2	G2MP ₂	G3	G3MP ₂	G3B3	G3MP2B ₃	$\Delta_f H_{\text{exp.}}^{\text{gas (a)}}$
oxirane (C _{2v})	-51.88	-51.762	-50.98	-51.06	-50.99	-51.27	-50.92	-51.19	-52.63
oxetane (C _s)	-79.31	-91.132	-78.12	-78.14	-78.05	-77.84	-78.17	-77.76	-80.50
tetrahydrofuran (C ₂)	182.4 8	181.20 6	180.3 0	179.94	181.1 3	180.30	180.5 4	-179.76	-184.20
furan (C _{2v})	-36.64	-34.270	-31.31	-30.41	-31.67	-29.38	-29.43	-27.23	-34.80
1,3-dioxolane (C ₂)	298.1 6	297.02 2	291.9 9	292.06	295.1 8	294.81	297.0 1	-294.22	-297.99
tetrahydro-2H-pyran (C _s)	225.2 0	221.85 0	221.3 5	220.87	222.2 4	221.35	221.5 3	-220.68	-223.40
3,4-dihydro-2H-pyran (C ₁)	119.7 9	115.98 2	115.5 8	114.64	116.9 3	115.43	115.1 6	-113.72	-112.81
1,3-dioxane (C _s)	341.6 4	339.63 2	336.2 0	336.13	340.4 2	339.61	339.1 2	-338.40	-342.29
1,4-dioxane (C _{2h})	317.4 4	316.59 3	313.4 5	297.09	316.8 6	316.09	315.7 0	-315.01	-315.30
1,3,5-trioxane (C _{3v})	472.1 0	469.01 6	462.7 7	462.72	470.0 3	469.72	468.3 3	-468.18	-465.90
1,2,4,5-tetroxane (C _{2h})	175.0 5	175.42 5	176.0 6	177.31	177.8 6	177.66	175.5 5	-175.54	-153.90 ^(b)
1,3-dioxepane (C ₂)	361.0 9	357.61 5	355.6 4	355.29	358.4 6	357.43	356.9 0	-356.01	-346.6
1,3-dioxocane (C ₁)	364.0 0	358.74 0	357.5 1	358.78	359.7 0	358.72	358.3 8	-357.50	-336.8
1,3,6-trioxocane (C ₁)	468.6 6	466.03 0	461.4 7	461.38	466.9 6	465.96	465.1 4	-464.32	-467.20
1,3,5,7-tetroxocane (C _s)	629.9 1	627.09 4	618.8 5	618.37	628.9 0	627.84	626.2 9	-625.47	-620.24
MAD	6.49	6.02	6.16	7.48	6.24	6.26	5.73	5.99	
MSD	5.92	4.59	1.13	-0.02	4.05	3.26	2.91	2.03	
RMS	10.32	9.20	8.83	10.37	9.63	9.38	8.79	8.76	

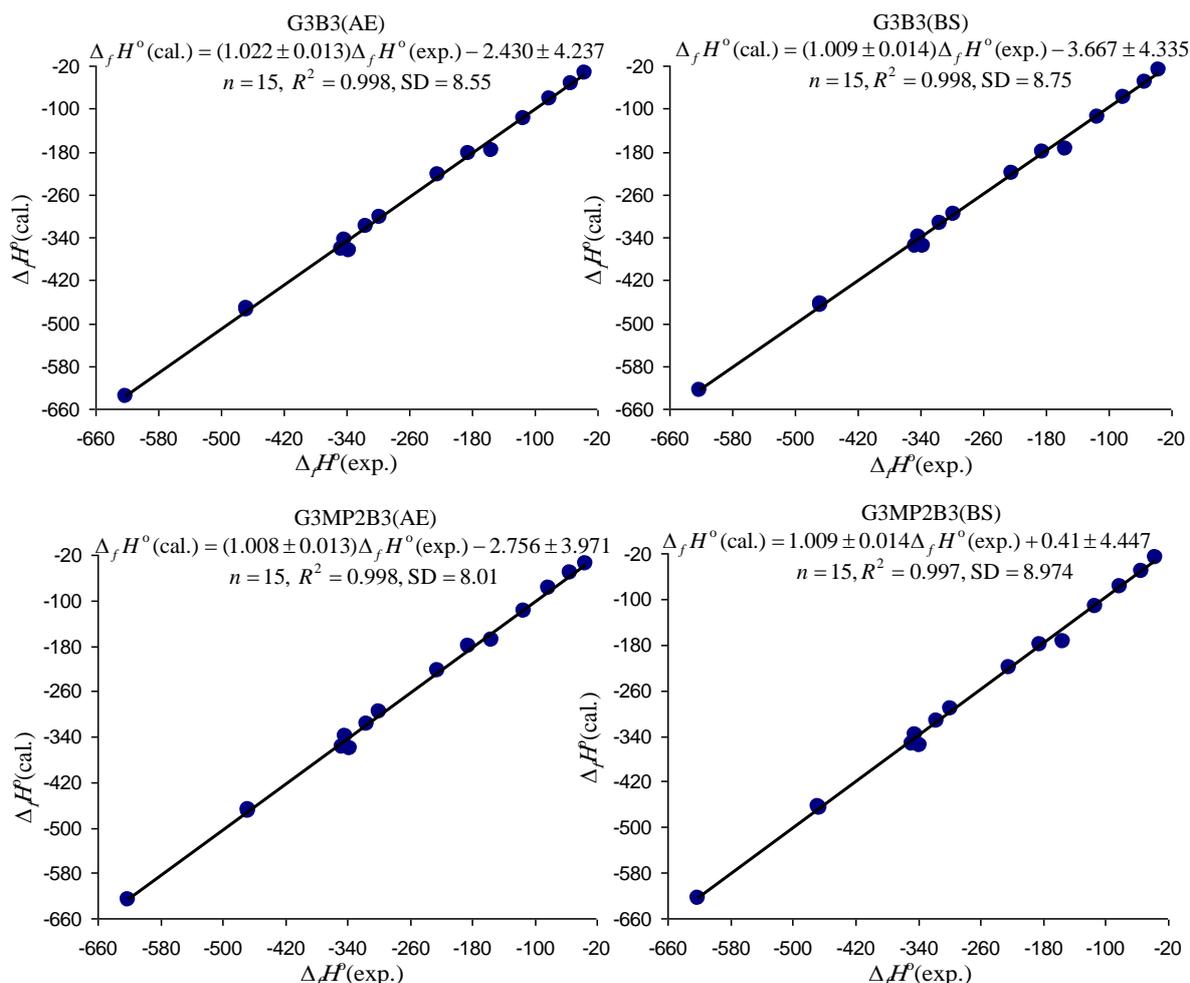
(a) القيم مأخوذة من المرجعين [16,15]، (b) أخذت القيمة من المرجع [28].



الشكل (2): التحليل البياني الخطي للمعطيات المحسوبة باستخدام السويتين النظريتين CBS-Q، CBS-QB3، و G2 تبعاً لطريقتي التندري (AE) وفصل الروابط (BS) مقارنة بالقيم التجريبية لانتالبيات تشكل المركبات المدروسة.



الشكل (3): التحليل البياني الخطي للمعطيات المحسوبة باستخدام السويات النظرية G2MP2، وG3، وG3MP2 تبعاً لطريقتي التنزي (AE) وفصل الروابط (BS) مقارنة بالقيم التجريبية لانتالبيات تشكل المركبات المدروسة.



الشكل (4): التحليل البياني الخطي للمعطيات المحسوبة باستخدام السويات النظرية G3B3 و G3MP2B3 تبعاً لطريقتي التذري (AE) وفصل الروابط (BS) مقارنة بالقيم التجريبية لانتالبيات تشكل المركبات المدروسة.

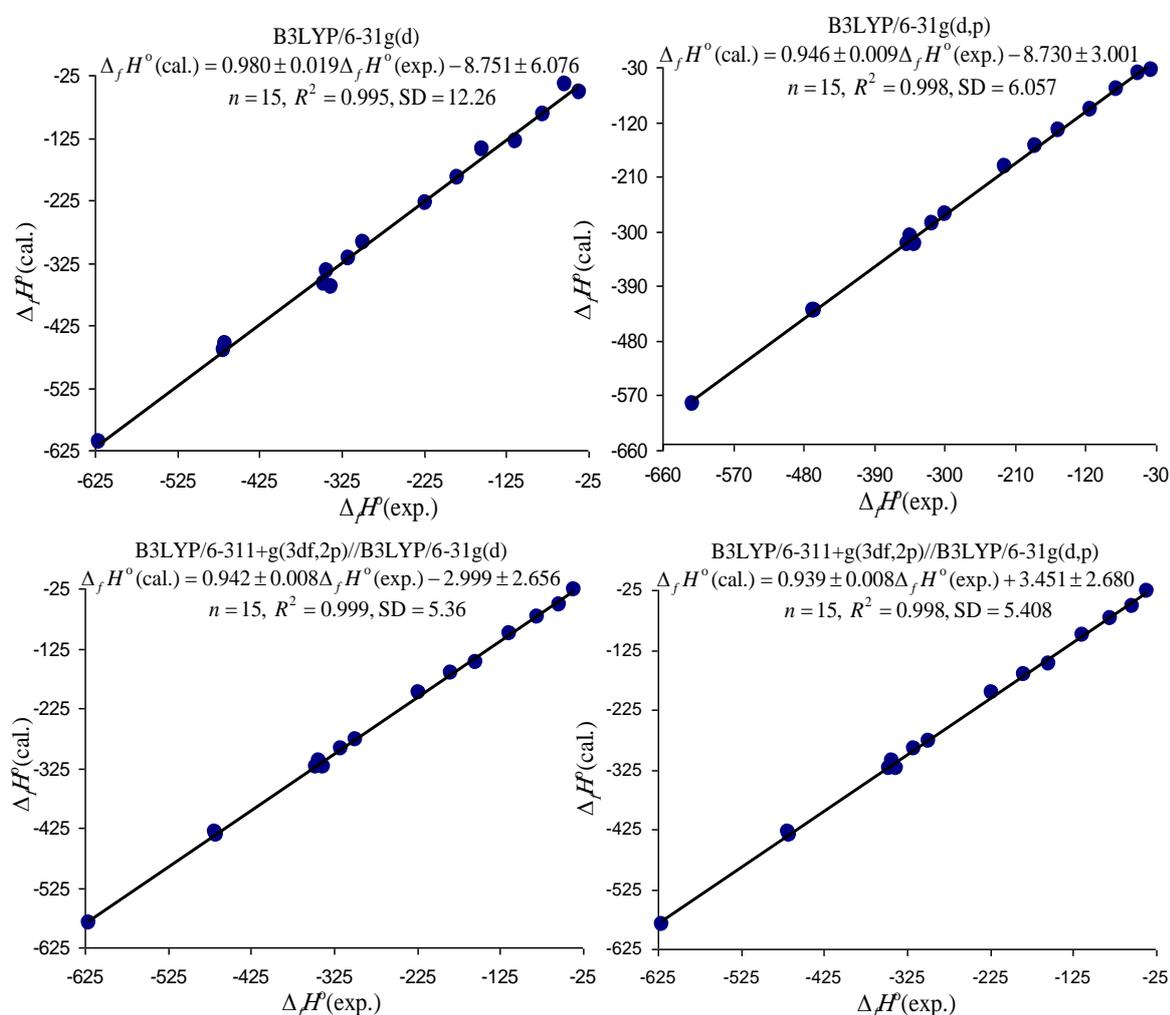
2. تقدير انتالبية التشكل باستخدام الطريقتين DFT(B3LYP) و MPn:

إن هذه الطرائق لا تعطي نتائج جيدة عند استخدام طرائق التذري، وبذلك استخدمنا الطريقة II لتحديد انتالبيات تشكل المركبات المدروسة.

a. استخدام الطريقة B3LYP: تعد هذه الطريقة الأكثر استخداماً لحساب الخصائص الترموديناميكية للجزيئات والتفاعلات، ولكن قد تكون الانحرافات عن القيم التجريبية كبيرة نوعاً ما، وبذلك يتم استخدام توابع ذرية بسوية أعلى في هذه الطريقة مثل التابع $6-311+g(3df,2p)$ ، وذلك لتصحيح طاقة البنية الهندسية المثلى المحددة باستخدام السوية الحسابية B3LYP/6-31-g(d)، ويرمز لهذه السوية الحسابية بالرمز B3LYP/6-311+g(3df,2p)//B3LYP/6-31g(d)، أو تصحيحها باستخدام طريقة الاضطراب من المرتبة الثانية MP2 أو من المرتبة الرابعة MP4، وتستخدم أيضاً النظرية CCSD(T) من أجل هذه الغاية، ويرمز مثلاً للسوية الحسابية من أجل التصحيح الأول بالرمز MP2/6-31-g(d)//B3LYP/6-31g(d)، فضلاً عن ذلك يمكن أيضاً البحث عن البنية الهندسية المثلى وتواتراتها باستخدام سوية حسابية أخرى، مثل B3LYP/6-31g(d,p)، ثم إجراء التصحيح بالطرائق المذكورة أعلاه، وذلك لملاحظة ما مدى تأثير استخدام

المجموعة الأساسية المختلفة في النتائج. يبين الجدول (5) نتائج الحسابات، أما الشكلان (5) و(6) فيمثلان التحليل البياني الخطي لنتائج الحسابات.

b. استخدام الطريقة MP2: إن دقة تحديد انتالبية تشكل الجزيء مرتبطة بدقة تحديد البنية الهندسية المثلى للجزيئات، وتعد طريقة الاضطراب من المرتبة الثانية MP2/6-31g(d) الأكثر استخداماً لتحديد البنى الهندسية المثلى للجزيئات لهذه الغاية، ولكن لتحسين النتائج يتم تصحيح البنية المحددة بالطريقة MP2/6-31g(d) باستخدام طريقة الاضطراب من المرتبة الرابعة MP4 أو CCSD(T)، وبصورة مشابهة للطرائق السابقة يرمز مثلاً للسوية الحسابية من أجل التصحيح الأول بالرمز MP4/6-31g(d)/MP2/6-31g(d)، ولملاحظة ما مدى تأثير نوع التابع المستخدم في هذه الطريقة في النتائج، قمنا أيضاً باستخدام السوية الحسابية MP2/6-31g(d,p)، وتصحيح الطاقة بالطريقتين المذكورتين أعلاه. يبين الجدول (6) نتائج الحسابات، أما الشكلان (7) و(8) فيمثلان التحليل البياني الخطي للنتائج النظرية.



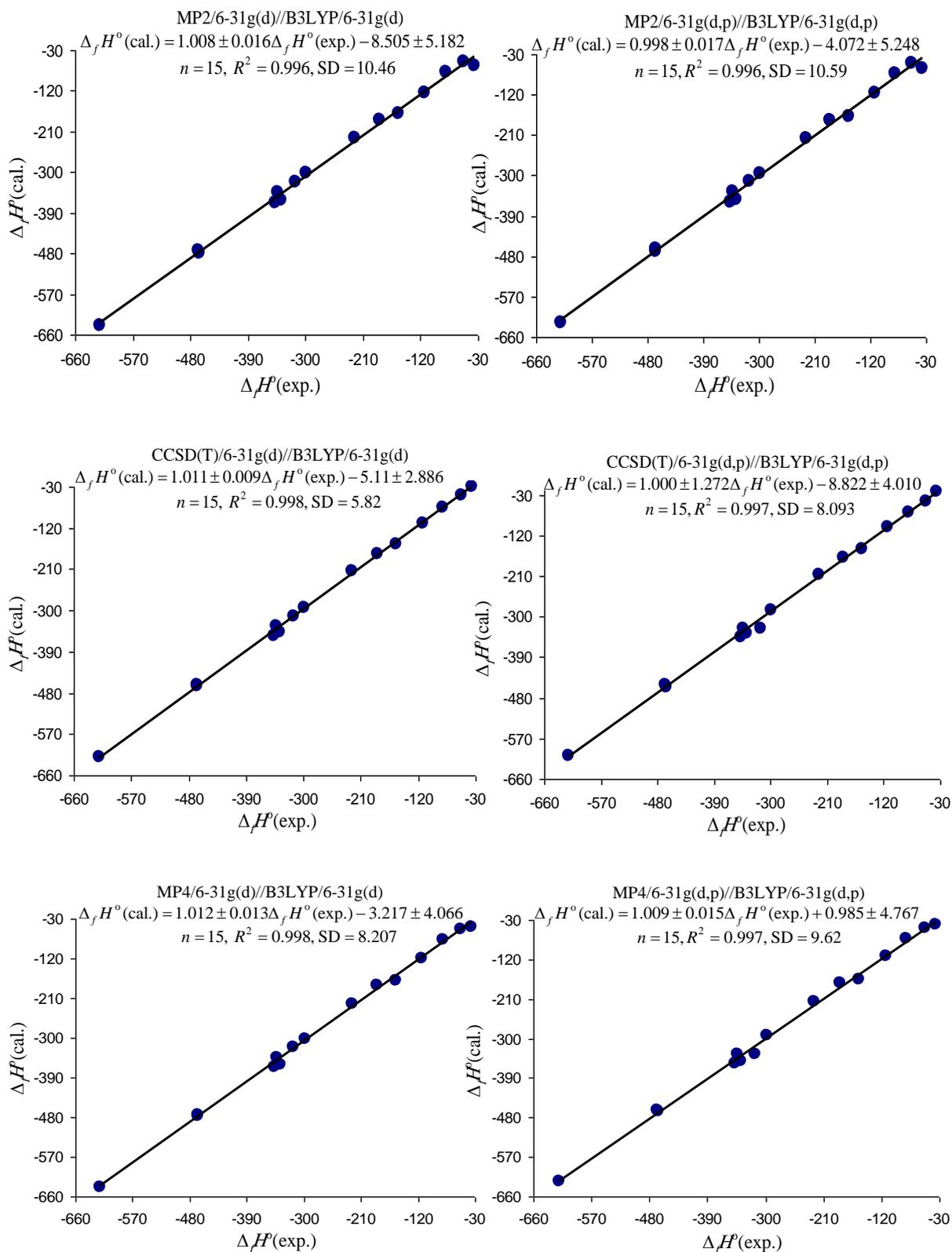
الشكل (5): التحليل البياني الخطي للمعطيات المحسوبة بالسوية النظرية B3LYP مع تصحيح طاقة البنية الهندسية باستخدام السوية النظرية B3LYP/6-311+g(3df,2p) باستخدام التابعين الذريين 6-31g(d) و 6-31g(d,p) تبعاً لطريقة فصل الروابط (BS) مقارنة بالقيم التجريبية لانتالبيات تشكل المركبات المدروسة.

الجدول (5): انتالبيات تشكل المركبات المدروسة في الحالة الغازية المقدره بالنظرية B3LYP باستخدام تابعين ذريين 6-31g(d) و 6-31g(d,p) اعتمادا على الطريقة II (طريقة فصل الروابط)، وكذلك القيم التجريبية (بوحدة) $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Molecule (symmetry)	B3LYP/6-31g		B3LYP/ 6- 311+g(3df,2p) ^(c)		MP2 ^(d)		CCSD(T) ^(e)		MP4 ^(f)		$\Delta_f H_{\text{exp}}^{\text{gas (a)}}$
	(d)	(d,p)	(d)	(d,p)	(d)	(d,p)	(d)	(d,p)	(d)	(d,p)	
oxirane (C _{2v})	-39.50	-40.18	-51.92	-51.78	-54.70	-50.66	-47.86	-43.85	-52.85	-48.49	-52.63
oxetane (C _s)	-88.34	-66.25	-73.16	-73.12	-78.20	-72.98	-74.87	-69.86	-78.83	-73.32	-80.50
tetrahydrofuran (C ₂)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-184.20
furan (C _{2v})	-53.36	-35.35	-28.29	-28.15	-65.59	-60.69	-28.74	-23.42	-47.75	-41.66	-34.80
1,3-dioxolane (C ₂)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-297.99
tetrahydro-2H- pyran (C _s)	230.63	193.89	198.51	197.03	225.09	217.61	215.43	207.35	223.29	214.76	-223.40
3,4-dihydro- 2H-pyran (C ₁)	-	-	-	-99.72	-	-	-	-	-	-	-112.81
1,3-dioxane (C _s)	337.82	308.29	312.95	311.68	345.59	337.24	335.01	325.89	344.39	334.77	-342.29
1,4-dioxane (C _{2h})	317.56	288.03	292.79	291.51	320.98	312.23	312.59	303.18	321.26	335.33	-315.30
1,3,5-trioxane (C _{3v})	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-465.90
1,2,4,5- tetroxane (C _{2h})	145.18	134.19	149.08	147.93	171.14	168.77	154.83	151.21	170.92	166.80	-153.90 ^(b)
1,3-dioxepane (C ₂)	359.42	322.57	324.14	322.58	368.80	358.57	355.43	344.96	366.77	355.67	-346.6
1,3-dioxocane (C ₁)	365.50	321.32	324.63	322.79	362.41	353.53	348.94	338.63	361.97	351.16	-336.8
1,3,6- trioxocane (C ₁)	466.62	429.64	431.63	430.00	474.49	464.31	461.56	450.02	475.38	463.24	-467.20
1,3,5,7- tetroxocane (C _s)	613.00	583.22	585.04	583.62	639.22	629.41	620.30	608.91	638.03	626.08	-620.24
MAD	10.03	23.23	18.59	19.67	11.15	8.27	5.12	10.52	9.07	7.77	
MSD	3.44	-23.16	-18.59	-19.67	10.80	3.42	-2.19	-10.28	8.53	1.52	
RMS	12.36	25.41	21.47	22.59	14.61	10.44	6.12	11.59	11.90	9.21	

(a) القيم مأخوذة من المرجعين [16,15]، (b) أخذت القيمة من المرجع [28]. صححت طاقة البنية المحددة

بالطريقة B3LYP باستخدام: (c) التابع 6-311+g(3df,2p)، (d) MP2، (e) CCSD(T)، (f) MP4.



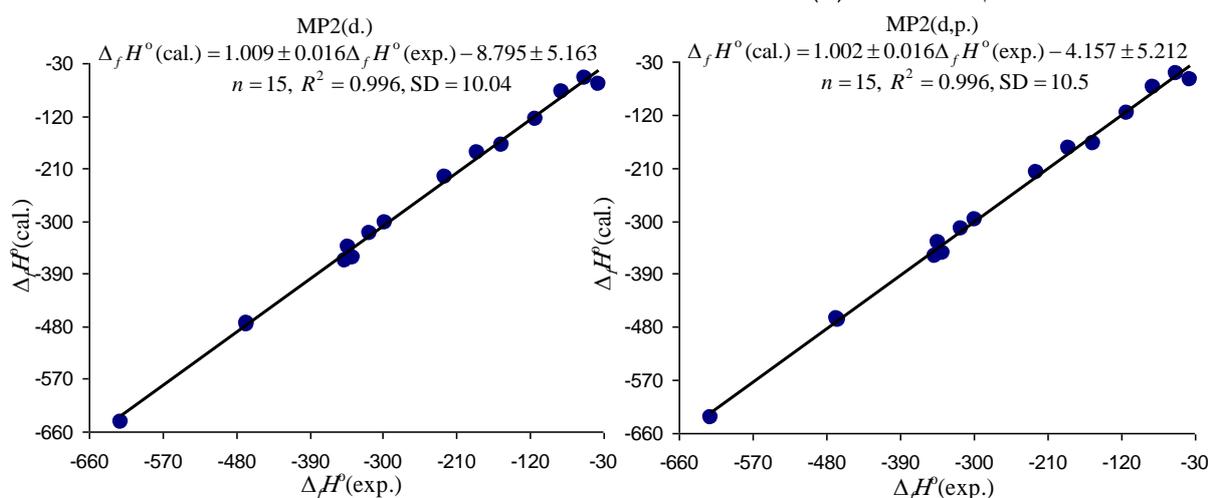
الشكل (6): التحليل البياني الخطي للمعطيات المحسوبة بالسوية النظرية B3LYP مع تصحيح طاقة البنية الهندسية باستخدام النظريات MP2، و CCSD(T)، و MP4 باستخدام التابعين الذريين 6-31g(d) و 6-31g(d,p) تبعاً لطريقة فصل الروابط (BS) مقارنة بالقيم التجريبية لانتالبيات تشكل المركبات المدروسة.

الجدول (6): انتالبيات تشكل المركبات المدروسة في الحالة الغازية المقدره بالنظرية MP2 باستخدام تابعين ذريين 6-31g(d) و-6 .
 اعتمادا على الطريقة II (طريقة فصل الروابط)، وكذلك القيم التجريبية (بوحدة) $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

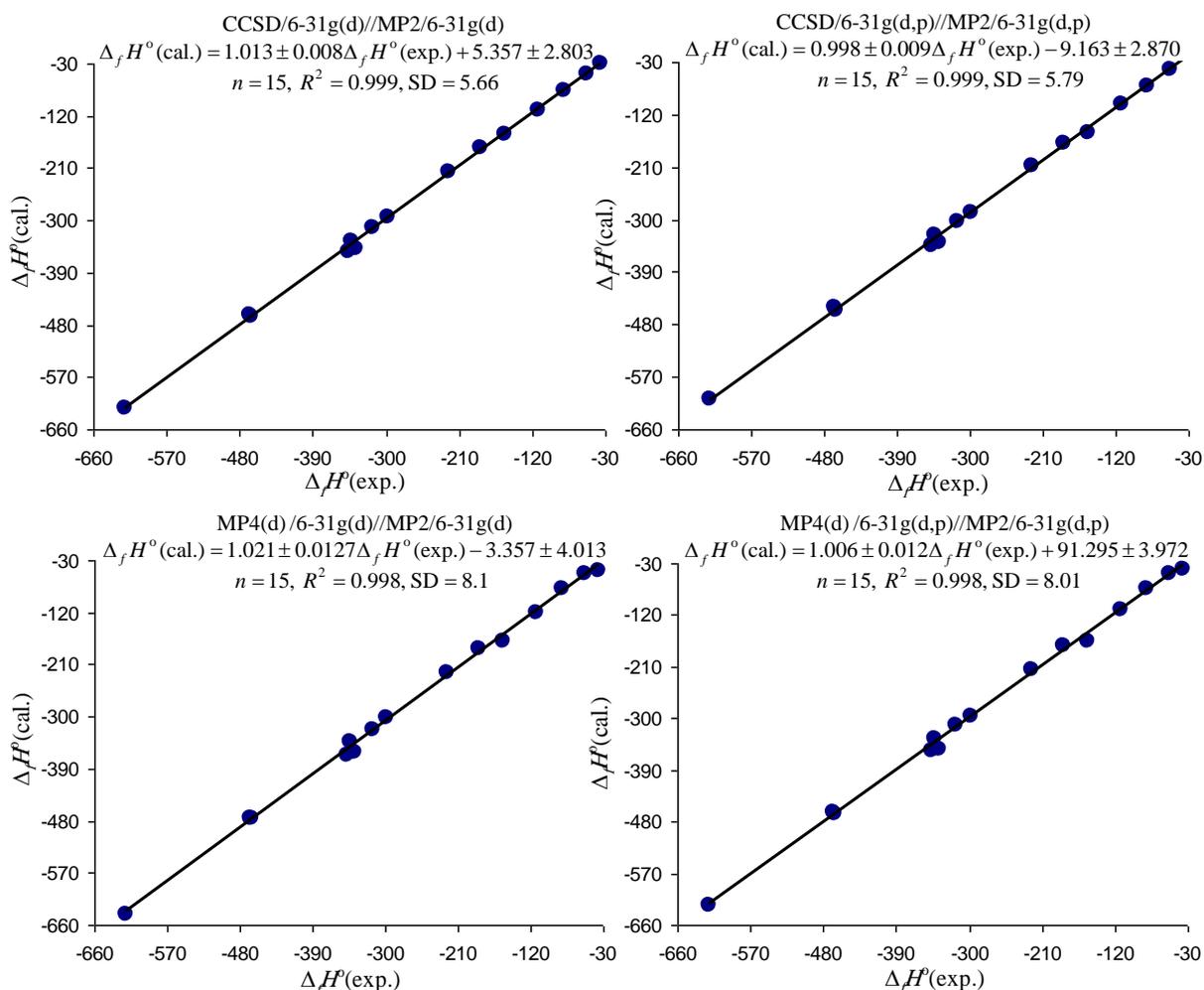
Molecule (symmetry)	MP2/6-31g		CCSD(T) ^(c)		MP4 ^(d)		$\Delta_f H_{\text{exp.}}^{\text{gas (a)}}$
	(d)	(d,p)	(d)	(d,p)	(d)	(d,p)	
oxirane (C _{2v})	-55.49	-51.03	-48.53	-44.09	-53.70	-48.73	-52.63
oxetane (C _s)	-79.96	-74.22	-75.90	-70.27	-80.28	-73.95	-80.50
tetrahydrofuran (C ₂)	-184.59	-178.15	-176.41	-169.64	-182.47	-174.96	-184.20
furan (C _{2v})	-66.93	-61.03	-29.47	-23.18	-48.76	-41.49	-34.80
1,3-dioxolane (C ₂)	-302.58	-298.06	-293.98	-289.10	-301.30	-295.62	-297.99
tetrahydro-2H-pyran (C _s)	-225.84	-218.88	-215.94	-208.17	-223.86	-215.33	-223.40
3,4-dihydro-2H-pyran (C ₁)	-126.22	-118.76	-110.82	-102.47	-121.58	-112.30	-112.81
1,3-dioxane (C _s)	-345.82	-338.22	-335.00	-326.56	-344.52	-335.29	-342.29
1,4-dioxane (C _{2h})	-321.60	-313.51	-312.97	-304.15	-321.78	-312.08	-315.30
1,3,5-trioxane (C _{3v})	-477.72	-469.96	-464.51	-455.64	-475.96	-466.31	-465.90
1,2,4,5-tetroxane (C _{2h})	-169.85	-168.48	-153.06	-150.65	-169.46	-166.29	-153.90 ^(b)
1,3-dioxepane (C ₂)	-368.08	-359.91	-355.09	-345.83	-366.46	-356.34	-346.6
1,3-dioxocane (C ₁)	-362.21	-354.89	-349.20	-340.33	-362.30	-352.85	-336.8
1,3,6-trioxocane (C ₁)	-474.97	-465.87	-461.90	-451.53	-475.73	-464.34	-467.20
1,3,5,7-tetroxocane (C _s)	-643.10	-634.23	-624.49	-608.03	-641.58	-624.86	-620.24
MAD	11.43	8.13	5.17	10.13	9.27	6.24	
MSD	11.36	4.71	-1.82	-9.66	9.01	0.41	
RMS	15.02	10.87	5.98	11.07	12.25	7.55	

(a) القيم مأخوذة من المرجعين [16,15]، (b) أخذت القيمة من المرجع [28]. صححت طاقة البنية المحددة

بالنظرية MP2 باستخدام: (c) النظرية CCSD(T)، (d) النظرية MP4.



الشكل (7): التحليل البياني الخطي للمعطيات المحسوبة بالسوية النظرية MP2 باستخدام التابعين الذريين 6-31g(d) و-6 .
 تبعاً لطريقة فصل الروابط (BS) مقارنة بالقيم التجريبية لانتالبيات تشكل المركبات المدروسة.



الشكل (8): التحليل البياني الخطي للمعطيات المحسوبة بالسوية النظرية MP2 مع تصحيح طاقة البنية الهندسية باستخدام النظريات CCSD(T) و MP4 باستخدام التابيعين الذريين 6-31g(d) و 6-31g(d,p) تبعاً لطريقة فصل الروابط (BS) مقارنة بالقيم التجريبية لانتالبيات تشكل المركبات المدروسة.

نجد من الجدولين (3) و (4) أن الطريقة G3MP2 تقدم أدنى قيمة للانحراف MAD = 5.06 عند استخدام طريقة التذري، في حين تصبح هذه القيمة أكبر بقليل MAD = 6.26 عند استخدام طريقة فصل الروابط؛ إذ تقدم الطريقة G3MP2B3 في هذه الحالة أدنى قيمة MAD = 5.99. نجد من الشكلين (3) و (4) أن قيمة الانحراف القياسي SD تتأرجح بين 7.7 و 13.5؛ إذ تقدم الطريقة G3MP2 أدنى قيمة (SD = 7.7):

$$\Delta_f H^\circ(\text{G3MP2,AE}) = (1.004 \pm 0.012)\Delta_f H^\circ(\text{exp.}) - 1.669 \pm 3.825, R = 0.998, \text{SD} = 7.7$$

تجدر الإشارة إلى أن في العمل [29] تم تحديد انتالبيات تشكل 10 جزيئات حلقيّة متجانسة وغير متجانسة ثلاثية وسداسية تحوي على ذرة أكسجين أو كبريت بالطريقتين G2MP2 و G3 باستخدام طريقة التذري، وتم التوصل إلى النتيجة:

$$\Delta_f H^\circ(\text{G2MP2,AE}) = (0.9 \pm 2.7)\Delta_f H^\circ(\text{exp.}) + 1.030 \pm 0.016, R = 0.999, \text{SD} = 7.1$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{G3,AE}) = (1.5 \pm 1.1)\Delta_f H^\circ(\text{exp.}) + 1.012 \pm 0.006, R = 0.999, \text{SD} = 2.9$$

أما قيمة SD للطريقتين G2MP2 و G3 في هذا العمل، فتساوي 13.5 و 8.38 على الترتيب عند استخدام طريقة التذري من أجل الجزئيات الحلقية الحاوية على الأوكسجين فقط. تم أيضاً في العمل [30] تحديد انتاليية تشكل 313 جزيئاً عضوياً، من ضمنها بعض الجزئيات المدروسة في هذا العمل، بالطريقة G4، ووجد أن $MAD = 6.0$ ، وهي قريبة من القيمة الموافقة للطريقة G3MP2 ($MAD = 6.26$) عند استخدام طريقة التذري.

نجد من الجدول (5) أن السوية النظرية $CCSD(T)/6-31g(d)/B3LYP/6-31g(d)$ تقدم أدنى قيمة للانحراف ($MAD = 5.12$) مقارنة بجميع الطرائق النظرية المستخدمة، وأن قيمة SD الموافقة تساوي 5.8:

$$\Delta_f H^\circ(CCSD(T)) = (1.011 \pm 0.009) \Delta_f H^\circ(\text{exp.}) - 5.110 \pm 2.886, R = 0.998, SD = 5.8$$

إلا أنه عند تصحيح طاقة بنية السوية المذكورة باستخدام التابع $B3LYP/6-311+g(3df,2p)$ تكون قيمة SD أقل بقليل، وتبلغ 5.4 عند استخدام التابع $6-31g(d)$ أو $6-31g(d,p)$ ، ولكن قيمة MAD في هذه الحالة كبيرة ($MAD = 19.0$).

ونجد أخيراً من الجدول (6) أن تصحيح طاقة البنية المحددة بالسوية $MP2//6-31g(d)$ من خلال النظرية $CCSD(T)$ تقدم أيضاً قيمة قريبة من تلك العائدة إلى الطريقة $CCSD(T)/6-31g(d)/B3LYP/6-31g(d)$ ، وتبلغ $MAD = 5.17$ ، ونجد من الشكل (8) أن قيمة SD الموافقة تساوي 5.7.

نلاحظ بشكل عام أن استخدام المجموعة الأساسية $6-31g(d,p)$ لا تبدي تأثيراً ملحوظاً في نتائج الحسابات عند استخدام المجموعة الأساسية $6-31g(d)$.

الاستنتاجات والتوصيات:

نستنتج مما سبق ما يلي:

1. تعد نتائج الحسابات بطريقة فصل الروابط أفضل من نتائج طريقة التذري عند استخدام الطرائق المركبة Gn و CBS، وهذا واضح من قيمة MAD لكل طريقة.
2. تقدم السوية النظرية $CCSD(T)/6-31g(d)/B3LYP/6-31g(d)$ أقل قيمة للانحراف ($MAD = 5.12$)، وتبلغ قيمة SD الموافقة نحو 5.82.
3. تعطي السوية النظرية $CCSD(T)/6-31g(d)/MP2/6-31g(d)$ أقل قيمة للانحراف؛ إذ تبلغ قيمة ($MAD = 5.17$)، وتبلغ قيمة SD الموافقة نحو 5.66.
4. يلاحظ تأثيراً كبيراً في نتائج الطريقتين B3LYP و MP2 عند تصحيح الطاقة بالنظرية $CCSD(T)$.
5. لا يؤثر استخدام التابع الذري $6-31g(d,p)$ بدلاً من التابع $6-31g(d)$ في النتائج النظرية كثيراً. ينصح باستخدام السوية النظرية المركبة G3MP2 تبعاً لطريقة فصل الروابط من أجل تقدير الخصائص الترموديناميكية لجزئيات شبيهة أو لجزئيات خصائصها الترموديناميكية مجهولة. يمكن أيضاً استخدام السويتين النظريتين $CCSD(T)/6-31g(d)/B3LYP/6-31g(d)$ أو $CCSD(T)/6-31g(d)/MP2/6-31g(d)$ للغاية نفسها وذلك لاستغراقها فترات زمنية أقصر للحسابات مقارنة بالطرائق المركبة Gn و CBS.

المراجع:

1. COBOS C.J. *Heats of formation for AlH, AlOH, OAlH and OAlOH and their monocations*. THEOCHEM, V. 581, 2002, P. 17–29.
2. BERRY R.J.; EHLERS C.J.; BURGESS D.R. JR.; ZACHARIAH M.R., NYDEN M.R.; SCHWARTZ M. *Halon thermochemistry: Ab initio calculations of the enthalpies of formation of fluoroethanes*. THEOCHEM, V. 422, 1998, P. 89–98.
3. SUDLOW K.P.; WOOLF; A.A., *Heats of formation of carbonyl, formyl and trifluoroacetyl fluorides*. J FLUORINE, 96(2), 1999, P.141–145.
4. BECKE A.D. *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*. J. Chem. Phys. V. 98, 1993, P. 5648–5652.
5. PERDEW J. P.; WANG Y. *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*. Phys. Rev. B, 45, 1992, P. 13244-13249.
6. ADAMO C.; BARONE V. *Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: The mPW and mPWIPW models*. J. Chem. Phys. V. 108, 1998, P. 664–675.
7. LI S.; ZHANG J.; GAO H.; ZHOU W.; ZHOU Z. *Computational calculation of heat of formation for a series of substituted furan derivatives by DFT methods*. THEOCHEM, V. 948, 2010, P. 108–110.
8. RAGHAVACHARI K.; FRISCH; M. J.; POPLE J. A. *Contribution of triple substitutions to the electron correlation energy in fourth-order perturbation theory*. Chem. Phys. Lett., V. 72, 1980, P. 4244-4245.
9. SCUSERIA G. E.; SCHAEFER III H. F. *Is coupled cluster singles and doubles (CCSD) more computationally intensive than quadratic configuration-interaction (QCISD)*. J. Chem. Phys., 90, 1989, P. 3700-3703.
10. POPLE J.A.; HEAD-GORDON M.; FOX D. J.; RAGHAVACHARI K.; CURTISS L.A., “*Gaussian-1 theory: A general procedure for prediction of molecular energies*,” J. Chem. Phys., 90, 1989, P. 5622-5629.
11. CURTISS L.A.; RAGHAVACHARI K.; TRUCKS G.W.; POPLE J.A. *Gaussian-2 theory for molecular energies of first- and second-row compounds*. J. Chem. Phys., 94, 1991, P. 7221-7230.
12. BABOUL A.G.; CURTISS L.A.; REDFERN P.C.; RAGHAVACHARI K. *Gaussian-3 theory using density functional geometries and zero-point energies*. J. Chem. Phys., 110, 1999, P. 7650-7657.
13. OCHTERSKI J.W.; G PETERSSON. A.; MONTGOMERY JR. J.A. *A complete basis set model chemistry. V. Extensions to six or more heavy atoms*. J. Chem. Phys., 104, 1996, P. 2598-25619.
14. MONTGOMERY JR. J. A., FRISCH M.J.; OCHTERSKI J.W.; PETERSSON G. A. *A complete basis set model chemistry. VI. Use of density functional geometries and frequencies*. J. Chem. Phys., 110, 1999, P. 2822-2827.
15. DOROFEEVA O.V. *Ideal gas thermodynamic properties of oxygen heterocyclic compounds Part 1. Three-membered, four-membered and five-membered rings*. Thermochemica Acta, 194, 1992, P. 9-46.
16. DOROFEEVA O.V. *Ideal gas thermodynamic properties of oxygen heterocyclic compounds. Part 2. Six-membered, seven-membered and eight-membered rings*. Thermochemica Acta, 200, 1992, P. 121-150.
17. ROGERS D. W.. “*Computational Chemistry Using the PC*”. 3rd Ed., John Wiley & Sons, 2003, P. 349.

18. FRISCH M.J.; TRUCKS G.W.; SCHLEGEL H.B.; SCUSERIA G.E.; ROBB M.A.; CHEESEMAN J. R.; SCALMANI G.; BARONE V.; MENNUCCI B.; ETERSSON G.A.; NAKATSUJI H.; CARICATO M.; LI X.; HRATCHIAN H.P.; IZMAYLOV A.F.; BLOINO J.; ZHENG G.; SONNENBERG J.L.; HADA M.; EHARA M.; TOYOTA K.; FUKUDA R.; HASEGAWA J.; ISHIDA M.; NAKAJIMA T.; HONDA Y.; KITAO O.; NAKAI H.; VREVEN T.; MONTGOMERY J. A.; JR., PERALTA J. E.; OGLIARO F.; BEARPARK M.; HEYD J.J.; BROTHERS E.; KUDIN K.N.; STAROVEROV V.N.; KOBAYASHI R.; NORMAND J. RAGHAVACHARI; K., RENDELL A.; BURANT J.C.; IYENGAR S.S.; TOMASI J.; COSSI M.; REGA N.; MILLAM J.M.; KLENE M.; KNOX J.E.; CROSS J.B.; BAKKEN V.; ADAMO C.; JARAMILLO J.; GOMPERTS R.; STRATMANN R.E.; YAZYEV O.; AUSTIN A.J.; CAMMI R.; POMELLI C.; OCHTERSKI J.W.; MARTIN R.L.; MOROKUMA K.; ZAKRZEWSKI V.G.; VOTH G.A.; SALVADOR P.; DANNENBERG J.J.; DAPPRICH S.; DANIELS A.D.; FARKAS Ö.; FORESMAN J.B.; ORTIZ J.V.; J CIOSLOWSKI.; FOX D. J. *Gaussian 09, Revision A.02*. Gaussian, nc., Wallingford, CT, 2009.
19. MC QUARRIE D. A.; SIMON J. D. *Molecular Thermodynamics*, Sausalito, Calif., University Science Books, 1999, P. 656.
20. LI X.-W. *Thermodynamic Properties of Polybrominated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans Calculated by Density Functional Theory*. Materials Transactions, Vol. 44, No. 5, 2003, pp. 1004 - 1013.
21. CRAMER C. J. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. 2nd Edition. John Wiley & Sons Ltd, England, 2004, P. 596.
22. OCHTERSKI J. W. *Thermochemistry in Gaussian*. <http://www.gaussian.com/thermo/thermo.pdf>, 2000.
23. CURTISS L. A.; RAGHAVACHARI K.; DEUTSCH P. W.; POPLE J. A. *Theoretical study of Si_2H_n ($n=0-6$) and $Si_2H^+_n$ ($n=0-7$): Appearance potentials, ionization potentials, and enthalpies of formation*. J. Chem. Phys. 95, 1991, P. 2433–2444.
24. CURTISS L. A.; RAGHAVACHARI K.; REDFERN P. C.; POPLE J. A.. *Assessment of Gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation*. J. Chem. Phys. 106, 1997, P. 1063–1079.
25. CHASE M. W. *NIST-JANAF Thermochemical Tables*. fourth edition, J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph No. 9, New York, 1998, pp. 470–1745.
26. BARIN I. *Thermochemical Data of Pure Substances*. VCH, Verlags Gesellschaft, Weinheim, 1989) pp. 241–267.
27. IRIKURA K. K.; FRURIP D. J. *Computational thermochemistry: predication and estimation of molecular thermodynamic*. Am. Chem. Society, 1998, p. 331.
28. ROMERO J. M.; LEIVA L. C.; JORGE N. L.; M. GÓMEZ V. E.; CASTRO E. A. *Experimental and theoretical study of the heat of formation of formaldehyde diperoxide*. Acta Chim. Slov. 50, 2003, P. 579–585.
29. DÀVALOS J. Z.; FLORES H.; JIMÉNES P.; NOTARIO R. ; ROUX M. V.; JUARISTI E.; HOSMANE R. S.; LIEBMAN J. F. "Calorimetric, Computational (G2(MP2) and G3) and Conceptual Study of the Energetics of the Isomeric 1,3- and 1,4-Dithianes". J. Org. Chem. 64, 1999, P. 9328-9336.
30. RAYNE S.; FOREST K. "Estimated Gas-Phase Standard State Enthalpies of Formation for Organic Compounds Using the Gaussian-4 (G4) and WIBD Theoretical Methods". J. Chem. Eng. Data, 55, 2010, P. 5359–5364