

تحديد انتالبيات تشكل المركبات التيوأيتيرات الحلقية الثلاثية حتى السباعية غير المتجانسة في الحالة الغازية بالطرائق النظرية المختلفة عبر طاقات التذري ومخططات فصل الروابط

الدكتور محمد عبد الحكيم بدوي*

أحمد راغب المحمد**

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

□ ملخص □

تم تحديد انتالبيات ($\Delta_f H_{298}^{\circ}$) تشكل المركبات التيوأيتيرات الحلقية الثلاثية حتى السباعية (11 مركباً) في الحالة الغازية بالطرائق المركبة Gn و CBS، والسويتين النظريتين B3LYP/6-31g(d) و MP2/6-31g(d) من خلال التقريبين: طاقات التذري (AE) ومخططات فصل الروابط (BS). حدد الانحراف الوسطي المطلق (MAD) والانحراف القياسي (SD) للمعطيات النظرية عن القيم التجريبية. لوحظ أن طريقة فصل الروابط تقدم انحرافات وسطية مطلقة لمعظم الطرائق النظرية مقارنة بتقريب طاقة التذري؛ إذ تقدم السوية النظرية G3MP2 اقل قيمة لـ MAD، في حين تكون الانحرافات الموافقة للسويتين النظريتين MP4/6-31g(d)//B3LYP/6-31g(d) و MP2/6-31g(d)//B3LYP/6-31g(d) قريبة من انحرافات الطرائق المركبة. لا تبدي المجموعة الأساسية 6-31g(d,p) تأثيراً جوهرياً في النتائج النظرية.

الكلمات المفتاحية: التيران، طاقة التذري، فصل الروابط، انتالبية التشكل، المجموعة الأساسية، طريقة الاضطراب، نظرية تابعة الكثافة، 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 Seven- Membered Heterocyclic Theoethers in Gas State by Different Theoretical Methods via Atomization Energy and Bond Separation Schemes

Dr. Mohammed Abd Al Hakim Badawi*
Ahmad Al Mohammed**

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

□ ABSTRACT □

Enthalpy of formation for three- and seven- membered heterocyclic theoethers (11 compound) in gas state have been determined by different theoretical methods: compo-site methods (Gn, CBS) and two levels of theory B3LYP/6-31g(d) and MP2/6-31g(d) via two approaches: atomization energy (AE) and bond separation (BS). Median absolute deviations (MAD) and standard deviations (SD) of calculation values from experiment data have been determined for every used theoretical method. It has been observed that the bond separation approach produce lower value of MAD in most of the theoretical methods in comparison to the atomization energy approach; where the G3MP2 method produce lower value of MAD, while the deviations corresponding to the two levels of theory MP2/6-31g(d)//B3LYP/6-31g(d) and MP2/6-31g(d)//B3LYP /6-31g(d) is close to the deviations of the composite methods. The 6-31g(d,p) basic set doesn't show substantial effect in the theoretical results.

Key words: Thiirane, atomization energy, bond separation, Enthalpy of formation, basic set, perturbation theory, density-functional theory, 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 المركبات العضوية الحاوية على ذرة الكبريت موضوعاً مهماً بسبب أهميته في مجالات عدة: في كيمياء الجو، وتفاعلات الاحتراق، والتطبيقات الصناعية، والتفاعلات البيولوجية [1-6]. إن الدور الأساسي الذي تؤديه هذه المركبات هو في تشكل الأمطار الحمضية [7]، ونمو النباتات [8]، واصطناع الكولاجين [9]. يتطلب استيعاب هذه العمليات المهمة معرفة الخصائص الترموديناميكية، مثل الطاقة الحرة للتفاعل، والحوجز الكمونية، وانتاليات التشكل. ولكن تركز الأبحاث التجريبية على التحديد الدقيق للخصائص الطاقية لهذه المركبات المقيدة بصعوبة الاصطناع أو بعدم استقرار المركبات العضوية الحاوية على ذرة الكبريت في الحالة الغازية الناشئ عن الروابط الأحادية كبريت - كبريت وكبريت - هيدروجين الضعيفة بطاقات رابطة قياسية قدرها 225.94 و 271.96 kJ/mol على الترتيب بالمقارنة مع الروابط كربون - كربون وكربون - هيدروجين بطاقات رابطة قياسية قدرها 347.27 و 414.22 kJ/mol على الترتيب.

إن الطريقة CCSD(T) مع المجموعة الأساسية المركبة (CBS) تمثل أداة مفيدة في تقدير الخصائص الترموديناميكية (مثل انتاليات التشكل $\Delta_f H^0$ ، وكمونات التأين IP ، والألفة الإلكترونية EA) ضمن الدقة الكيميائية (± 4.00 kJ/mol). ولكن تصبح الحسابات CCSD(T)/CBS مقيدة (إذ تتطلب حاسوباً بمميزات عالية). نذكر من ضمن الطرائق الأكثر استخداماً طرائق *Ab initio* المركبة [10-23]. استخدمت الطرائق المركبة لسلسلة من الحسابات مع سويات نظرية منخفضة للتقريب من السوية النظرية الرفيعة مثل CCSD(T)/CBS. تبين الدراسات السابقة قابلية تطبيق هذه الطرائق المركبة على المركبات الحاوية على الكبريت، وبصورة خاصة حددت انتاليات التشكل ($\Delta_f H^0$) من أجل 40 جزيء حاوٍ على الكبريت في دراسة سابقة باستخدام التقريب المركب الثابت (ccCA) [20, 21]، وطريقة G3 [24]؛ إذ يساوي الانحراف الوسطي المطلق (MAD) الموافق لكل تقريب نحو 3.89 kJ/mol و 8.28 kJ/mol على الترتيب. أما في العمل [25] قدرت انتاليات التشكل من أجل 43 جزيء حاوي على الكبريت باستخدام منهجية التقريب المركب الثابت (ccCA)، وطريقي G3 و G4 اعتماداً على مخططات التفاعل الإيزوديسمية وتقريب طاقات التذري؛ إذ تساوي قيم MAD الموافقة لكل طريقة من الطرائق ccCA-S4 و G3 و G4 نحو 2.89 و 5.15، و 4.52 في حال استخدام طريقة التذري، وتساوي 2.09، و 2.76، و 2.93 في حال استخدام طريقة التفاعلات الإيزوديسمية على الترتيب.

إن العديد من الباحثين يركزون اهتماماتهم على حساب الانتالية باستخدام طرائق نظرية تابعة الكثافة، مثل B3LYP، و B3PW91، وغيره م، وكذلك طريقة الاضطراب من المرتبة الثانية MP2، وذلك لاستغراقها زمن قصير للحساب، ومساحة تخزين أقل، ولبلوغ الدقة العالية يستخدم تابع أساسي بسوية عالية مثل 6-311+g(3df,2p) لتصحيح الطاقة المحددة بالسوية النظرية نفسها، فمثلاً عند استخدام الطريقة B3LYP/6-31g(d)، تصحح طاقة البنية الهندسية المحددة بهذه الطريقة باستخدام التابع الأساسي المذكور أعلاه، وبذلك يرمز للطريقة الحسابية بالرمز B3LYP/6-311+g(3df,2p)//B3LYP/6-31g(d)، ويمكن أيضاً استخدام طريقة الاضطراب من المرتبة الثانية MP2، ومن المرتبة الرابعة MP4 باستخدام توابع ذرية مختلفة أيضاً. وتجدر الإشارة إلى إن الطرائق الكيميائية Gn، و CBS تتطلب حاسوباً بمميزات عالية، إلا أنها تمثل أفضل الطرائق النظرية من أجل تقدير الخصائص الترموديناميكية للجزيئات والتفاعلات.

سنقوم في هذا العمل بتحديد انتالبية التشكل لـ 11 مركباً حلقياً غير متجانس يحتوي كل مركب على ذرة كبريت واحدة أو أكثر بطرائق نظرية مختلفة من خلال مخططات فصل الروابط وطاقات التذري، وسنقوم بتحديد الانحرافات القياسية لكل طريقة مقارنة بالقيم المحددة تجريبياً لهذه المركبات، وكذلك الانحراف الوسطي المطلق (MAD) والانحراف القياس (SD) من خلال التحليل الخطي للقيم المحسوبة بدلالة المعطيات التجريبية.

أهمية البحث وأهدافه:

يهدف هذا البحث إلى ما يلي:

1. تحديد انتالبية تشكل 11 مركباً حلقياً غير متجانس؛ إذ يحتوي كل جزيء على ذرة كبريت واحدة أو أكثر، بطرائق نظرية مختلفة استناداً إلى 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، وكذلك للتأكد من القيم المقدره بالطرائق الأخرى مثل طرائق ضم المجموعات التقليدية [26].

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 [27].

الطرائق الحسابية:

إن العلاقات المستخدمة في برنامج GAUSSIAN-09 مشتقة من الترموديناميك الإحصائي الذي يعتمد على مفهوم توزع بولتزمان والتوابع الجزيئية [28]، ويمكننا من خلالها تحديد 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 I (طريقة التذري):

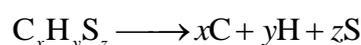
إن انتالبية التشكل عند درجة الحرارة 0K تحسب بطرح طاقات التذري $\sum D_0$ من الانتالبية المعلومة لتشكّل الذرات المعزولة [العلاقة (1)]، ثم تحسب انتالبية التشكل عند درجة الحرارة 298.15 K بتصحيح انتالبية التشكل عند

0K تبعاً للعلاقة (2)، تعد هذه الطريقة الأكثر استخداماً في الحسابات النظرية من أجل حساب انتالبية تشكل الجزيئات المستخدمة في عدد كبير من الأعمال:

$$\Delta_f H^\circ(M, 0K) = \sum x \Delta_f H^\circ(X, 0K) - \sum D_0(M) \\ = \sum x \Delta_f H^\circ(X, 0K) - \left[\sum x E_e(X, 0K) - E_e(M, 0K) \right] \quad (1)$$

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

إذ تمثل $\Delta_f H^\circ$ انتالبية التشكل في الحالة القياسية للغاز المثالي، ويشير الحرف M إلى جزيء المركب، أما الحرف X فيشير إلى العنصر المكوّن للجزيء، في حين الحرف الصغير x إلى المعامل الإستيكيومتري. يمكن توضيح هذه الحروف من خلال معادلة التذري الآتية:



وهكذا فإن $M = C_x H_y S_z$ ، و $X = C, H, S$ ، وتشير الحروف الصغيرة x, y, z إلى قيمة المضروب أو العامل الاستيكيومتري. 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 $\Delta_f H^\circ(X)$ و $S^\circ(X, 298K)$ و $(H_{298.15K} - H_{0K})_X$ المبينة في الجدول (1) أخذت من الجداول الترموديناميكية NIST-JANAF [29]، وتبلغ الانتروبية المطلقة في الحالة القياسية $S^\circ(X, 298K)$ للعناصر الكربون، والهيدروجين، والكبريت 5.740، و 65.340، و 33.070 على الترتيب في الواحدة الدولية $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ المستخدمة من أجل تحديد $\Delta_f G^\circ(M)$ للجزيء.

2. الطريقة II (فصل الروابط):

استخدمت التفاعلات الإيزوديسمية (من ضمنها تفاعلات فصل الروابط) في أعمال كثيرة 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:

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

ولما كانت التصحيحات تطبق على انتالبيات تشكل المواد المتفاعلة والنواتج هي نفسها، فيمكن شطبها خلال

تطبيق

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

4.393	33.070±0.010	قياسية	276.98±0.10	274.72±0.10	غازية	S
-------	--------------	--------	-------------	-------------	-------	---

(a) العمل [29].

العلاقة (4)، لتصبح على النحو الآتي:

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

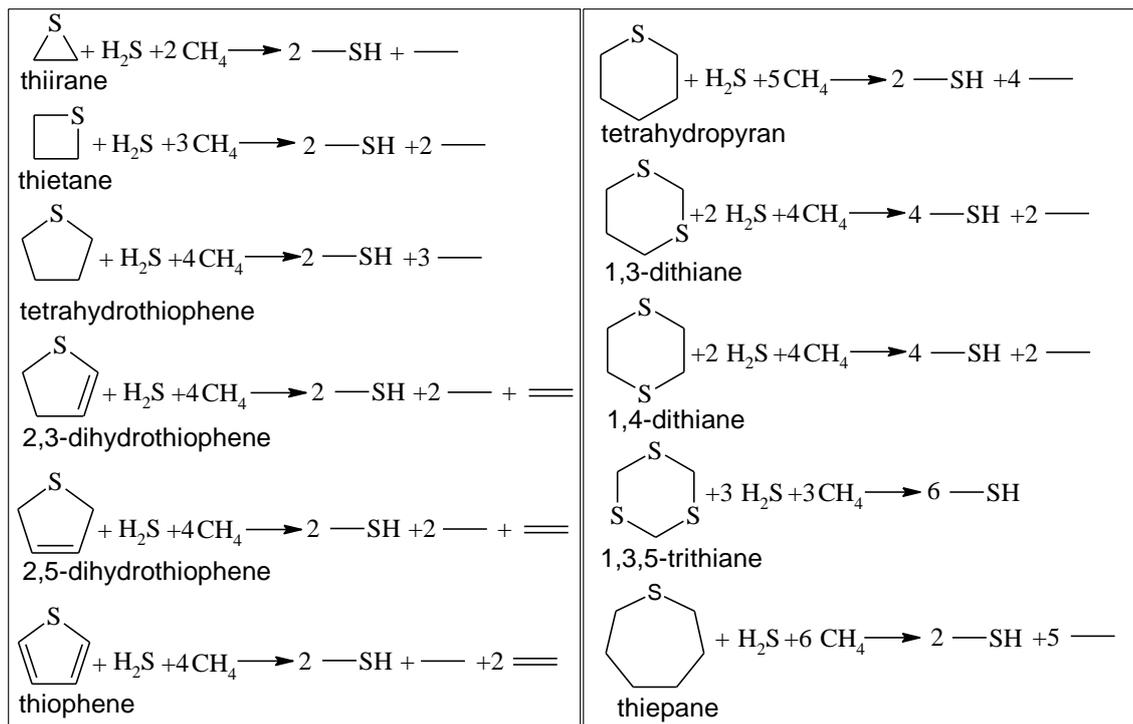
سنستخدم في هذه الطريقة مخططات تفاعلات فصل الروابط للجزيئات المدروسة المبينة في الشكل (1)، ويتطلب من أجل تطبيق هذه الطريقة معرفة القيم التجريبية لانتالبية تشكل المركبات CH_3CH_3 و CH_3SH و $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ و CH_4 و H_2S ، لتحديد انتالبية تشكل المركب المطلوب، ولذلك أخذت هذه القيم من الجداول الترموديناميكية NIST-JANAF [30] [الجدول (2)]. ولتوضيح دقة كل طريقة مستخدمة سنقوم بتحليل معطيات كل طريقة خطأً، أو بحساب الانحراف الوسطي المطلق (MAD)، والفرق الوسطي للإشارة (MSD)، وكذلك الجذر التربيعي للفرق الوسطي (RMS)، ويعبر عن هذه المقادير بالعلاقات الآتية:

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

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

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

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



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

الجدول (2): القيم التجريبية للخصائص الترموديناميكية للجزيئات الغازية المستخدمة في حالتها القياسية من أجل تحديد انتالبيات التشكل 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)
50.26	255.140	-9.417	-22.84 ± 0.59	ميثان ثيول (CH_3SH)
34.25	205.810	-33.029	-20.60 ± 0.50	كبريت الهيدروجين (H_2S)
49.21	251.070	-0.675	15.500	دي كبريت الهيدروجين (H_2S_2)

(a) القيم مأخوذة من العمل [30].

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 دقتهما.

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 فصيحة من المنهجية الحسابية التي تضم الطريقة G1، والطرائق الأحدث G2، و G3، و G4، وغيرها، وكذلك الفصيحة CBS التي تشمل CBS-4m، و CBS-Q، و CBS-QB3، وغيرها، التي من خلالها يمكن بلوغ الطاقات الحرارية الكيميائية، وانتالبيات التشكل ($\Delta_f H_{298 K}$ و $\Delta_f E$) بدقة تنافس 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:

- تحديد البنية الهندسية المثلى للجزيء عند السوية الحسابية MP2/6-31g(d)، والتواترات الاهتزازية.
- يمثل مجموع التواترات التوافقية طاقة الوضع الصفري $E(ZPE)$.
- تحدد الطاقة الإلكترونية E_e بتصحيح طاقة البنية الهندسية المثلى المحددة في البند الأول باستخدام الطريقة MP4/6-311G(d,p).

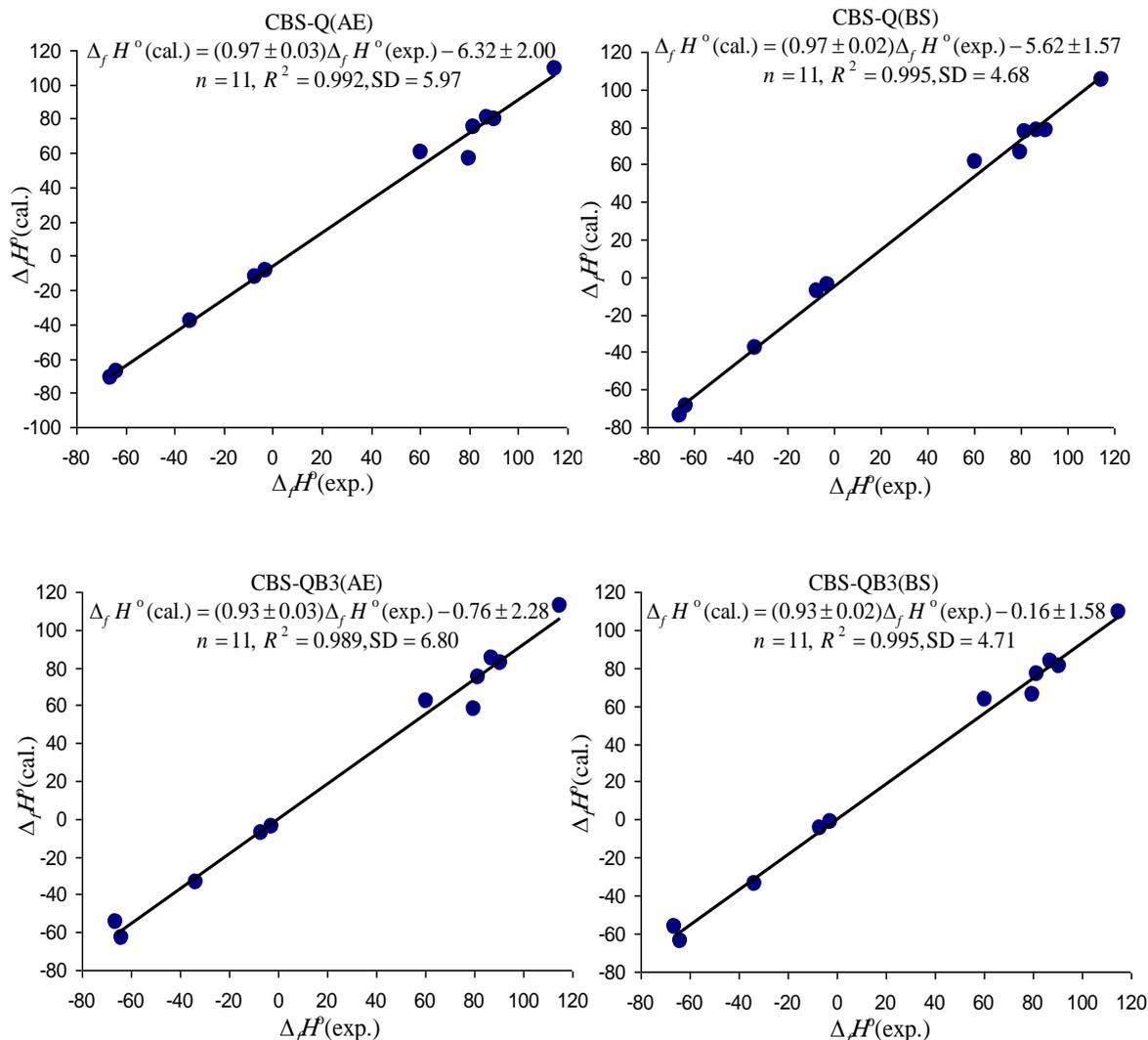
$$\bullet \text{ تمثل طاقة الوضع الأساسي } E_0 \text{ المجموع } E_0 = E_e + E(ZPE).$$

وللحصول على E_0 تبعاً للطريقة G₂ يضاف خمس تصحيحات للطاقة البدائية $E[MP4/6-311G(d,p)]$ ، ثم تضاف قيمة $E(ZPE)$ للحصول على طاقة الوضع الأساسي عند النهاية الصغرى للحفرة الكمونية. يمكن الإطلاع على تفاصيل هذه التصحيحات في المرجع [31]. وبصورة مشابهة تتم استراتيجية الطرائق المركبة الأخرى. لقد استخدمنا في هذا البحث الطرائق المركبة G₃، و G₂MP₂، و G₃MP₂، و G₃B₃، و G₃MP₂B₃، وكذلك الطريقتين CBS-Q و CBS-QB₃. يمثل الجدول (3) انتالبيات تشكل المركبات المدروسة تبعاً لهذه الطريقة، وللمقارنة أدرجت القيمة التجريبية لكل جزيء، وكذلك بعض القيم المقدرة في أعمال أخرى سابقة.

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 المركبة، أما الأشكال من (2) حتى (4) فتمثل التحليل الخطي للقيم المحسوبة بدلالة المعطيات التجريبية لانتالبيات تشكل المركبات المدروسة تبعاً لطريقتي التذري وفصل الروابط.

2. تقدير انتالبية التشكل باستخدام الطريقتين DFT(B3LYP) و MP2.

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



الشكل (2): التحليل البياني الخطي للمعطيات المحسوبة باستخدام السويتين النظريتين CBS-Q و CBS-Q3 تبعاً لطريقتي التذري (AE) وفصل الروابط (BS) مقارنة بالقيم التجريبية لانتالبيات تشكل المركبات المدروسة.

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

Molecule (type symmetry)	CBS-Q	CBS-QB3	G2	G2M P2	G3 ^(b)	G3B3	G3M P2	G3MP2 B3	$\Delta_f H_{\text{exp.}}^{\text{gas (a)}}$
thiirane (C_{2v})	75.3	74.69	78.3	74.88	78.45	79.34	75.29	74.968	82.38 ± 1.0
thietane (C_s)	60.3	61.97	63.4	61.27	63.23	64.91	60.35	60.612	61.1 ± 1.3
tetrahydrothiophene (C_2)	37.8	33.50	31.1	32.17	33.22	31.13	35.86	-35.370	-34.5 ± 1.5
2,3-dihydrothiophene (C_1)	79.7	82.00	87.0	84.99	82.11	83.44	76.24	76.197	91.1 ± 1.3
2,5-	80.5	84.41	90.9	89.26	85.10	85.51	79.34	78.424	87.3 ± 1.2

dihydrothiophene (C_{2v})	3	2	3	7	6	8	8		
thiophene (C_{2v})	109.18	112.497	123.92	119.665	102.515	115.695	105.928	105.329	115.0 ± 1.0
tetrahydro-2H-thiopyran (C_s)	68.02	63.381	63.15	63.166	65.240	62.384	67.892	-66.758	-63.5 ± 1.0
1,3-dithiane (C_s)	-8.66	-	3.58	-	0.721	4.358	-	-3.816	$-2.7 \pm 2.3^{(c)}$
1,4-dioxane (C_{2h})	-	-	-0.08	-	-	0.585	-	-7.431	$-6.9 \pm 2.4^{(c)}$
1,3,5-trithiane (C_3)	56.28	57.893	75.770	63.041	70.275	74.452	61.080	62.133	80.0
thiepane (C_1)	71.56	54.801	63.69	64.799	68.223	64.765	70.824	-69.609	-65.8
MAD	7.26	5.33	4.09	3.69	4.63	3.77	6.62	6.22	-
MSD	7.26	3.05	-2.00	1.73	2.75	-0.64	6.62	6.21	-
RMS	9.25	8.30	4.71	6.04	5.90	4.54	8.60	8.42	-

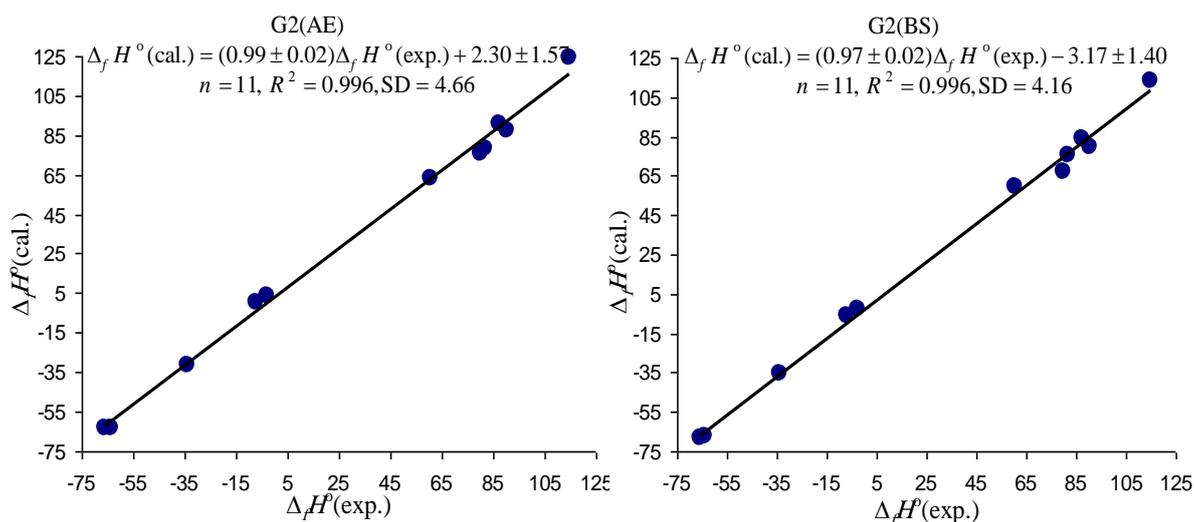
(^a) أخذت القيم التجريبية من العمل [32]. إن قيمة MAD المقدرة في العمل [25] باستخدام الطريقة G3

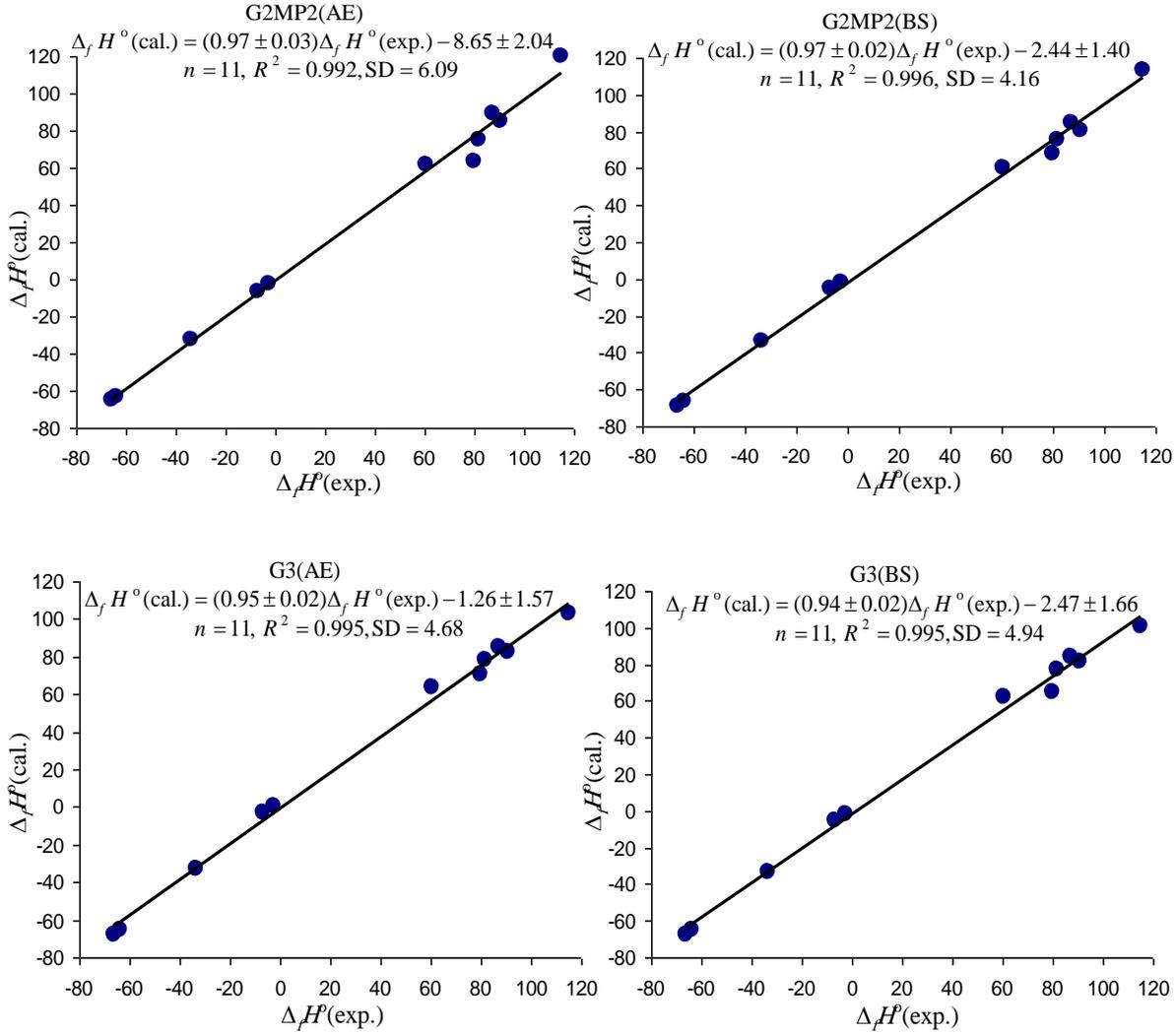
تبلغ 5.15 في حال استخدام طريقة التدرج، و 2.09 في حال استخدام التفاعلات الإيزوديسمية عند تحديد انتالبيات تشكل 43 جزيء؛ أخذت هاتين القيمتين من العمل [33].

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

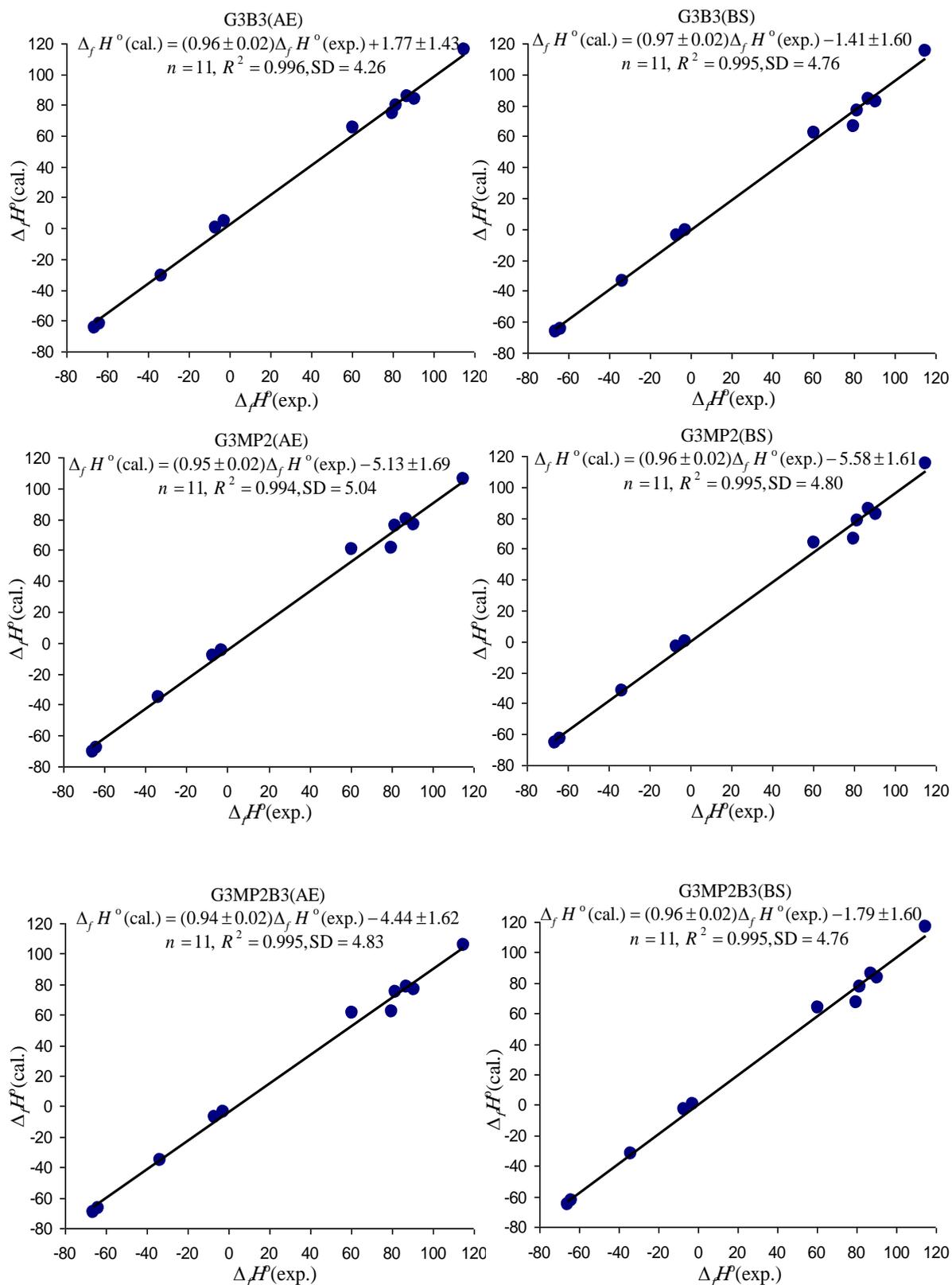
Molecule (type symmetry)	CBS-Q	CBS-QB3	G2	G2MP2	G3	G3B3	G3MP2	G3MP2B3	$\Delta_f H_{\text{exp}}^{\text{gas}}$
thiirane (C_{2v})	77.49	76.40	75.19	75.40	77.03	76.67	77.67	77.15	82.38 ± 1.0
thietane (C_s)	61.30	62.74	59.83	60.58	62.35	62.42	63.36	63.23	61.1 ± 1.3
tetrahydrothiophene (C_2)	-	-	-	-	-	-	-	-32.31	-34.5 ± 1.5
2,3-dihydrothiophene	77.58	80.37	79.74	80.66	81.07	81.98	82.40	83.19	91.1 ± 1.3
2,5-dihydrothiophene	78.37	82.77	83.67	84.94	84.05	84.05	85.50	85.41	87.3 ± 1.2
thiophene (C_{2v})	105.11	109.38	113.40	112.93	100.77	115.08	114.59	116.25	115.0 ± 1.0
tetrahydro-2H-thiopyran (C_s)	69.49	64.48	67.56	66.30	65.07	64.54	63.61	-63.26	-63.5 ± 1.0

1,3-dithiane (C _s)	-4.39	-1.00	-2.82	-1.63	-2.13	-0.98	-0.26	0.54	-2.7 ± 2.3
1,4-dioxane (C _{2h})	-7.87	-4.47	-6.48	-5.28	-5.76	-4.76	-3.75	-3.07	-6.9 ± 2.4
1,3,5-trithiane (C ₃)	66.30	65.79	67.38	68.26	64.41	65.92	66.29	67.35	80.0
thiepane (C ₁)	-	-	-	-	-	-	-	-65.67	-65.8
MAD	6.58	5.14	4.10	3.83	4.94	3.57	3.49	3.59	-
MSD	6.45	2.37	4.03	3.34	4.31	2.49	1.72	1.29	-
RMS	7.91	6.64	5.78	5.35	7.27	5.44	5.26	5.04	-





الشكل (3): التحليل البياني الخطي للمعطيات المحسوبة باستخدام السويات النظرية G2، و G2MP2، و G3 تبعاً لطريقتي التندري (AE) وفصل الروابط (BS) مقارنة بالقيم التجريبية لانتالبيات تشكل المركبات المدروسة.

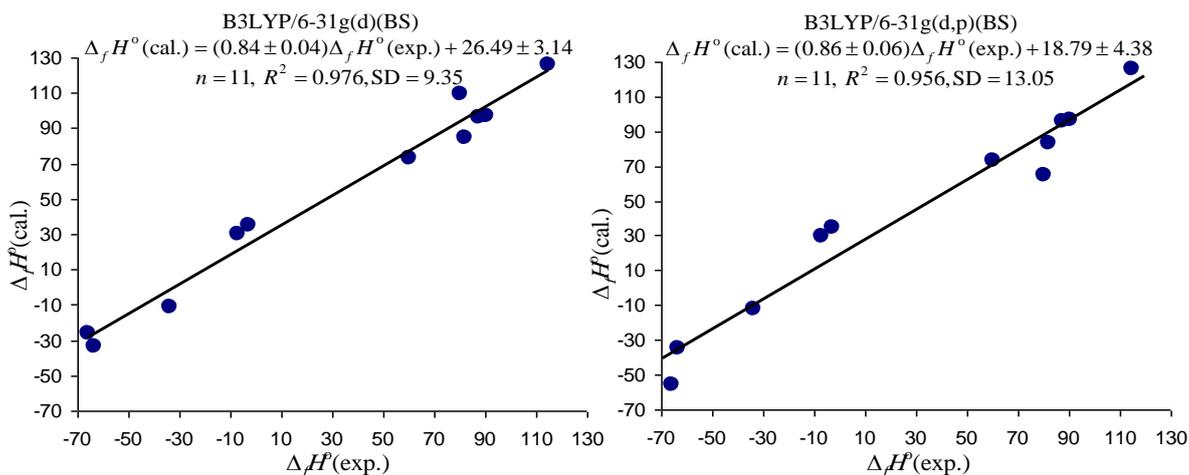


الشكل (4): التحليل البياني الخطي للمعطيات المحسوبة باستخدام السويات النظرية G3B3، و G2MP2، و G3MP2B3 تبعاً لطريقتي التذري (AE) وفصل الروابط (BS) مقارنة بالقيم التجريبية لانتالبيات تشكل المركبات المدروسة.

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 الأشكال من (5) حتى (7) فتمثل التحليل البياني الخطي لنتائج النظرية B3LYP وتصحيحاتها.

b. استخدام الطريقة MP2: إن دقة تحديد انتالبيية 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 (8) و(9) فيمثلان التحليل البياني الخطي لنتائج النظرية MP2 وتصحيحاتها.

نلاحظ من الجدولين (3) و(4) أن الطريقة G2 تقدم أدنى قيمة للمقدار MAD عند استخدام طريقة التذري (MAD = 4.09)، في حين تقدم الطريقة G3MP2 أقل قيمة للمقدار MAD عند استخدام طريقة فصل الروابط (MAD = 3.49). ونجد بشكل عام تحسن في نتائج الطرائق المركبة عند استخدام طريقة فصل الروابط مقارنة



الشكل (5): التحليل البياني الخطي للمعطيات المحسوبة بالسوية النظرية B3LYP مع 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 باستخدام السوية النظرية B3LYP باستخدام التابعين

الذريين 6-31g(d) و 6-31g(d,p) اعتماداً على الطريقة II (طريقة فصل الروابط)، وكذلك القيم التجريبية بوحدة $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

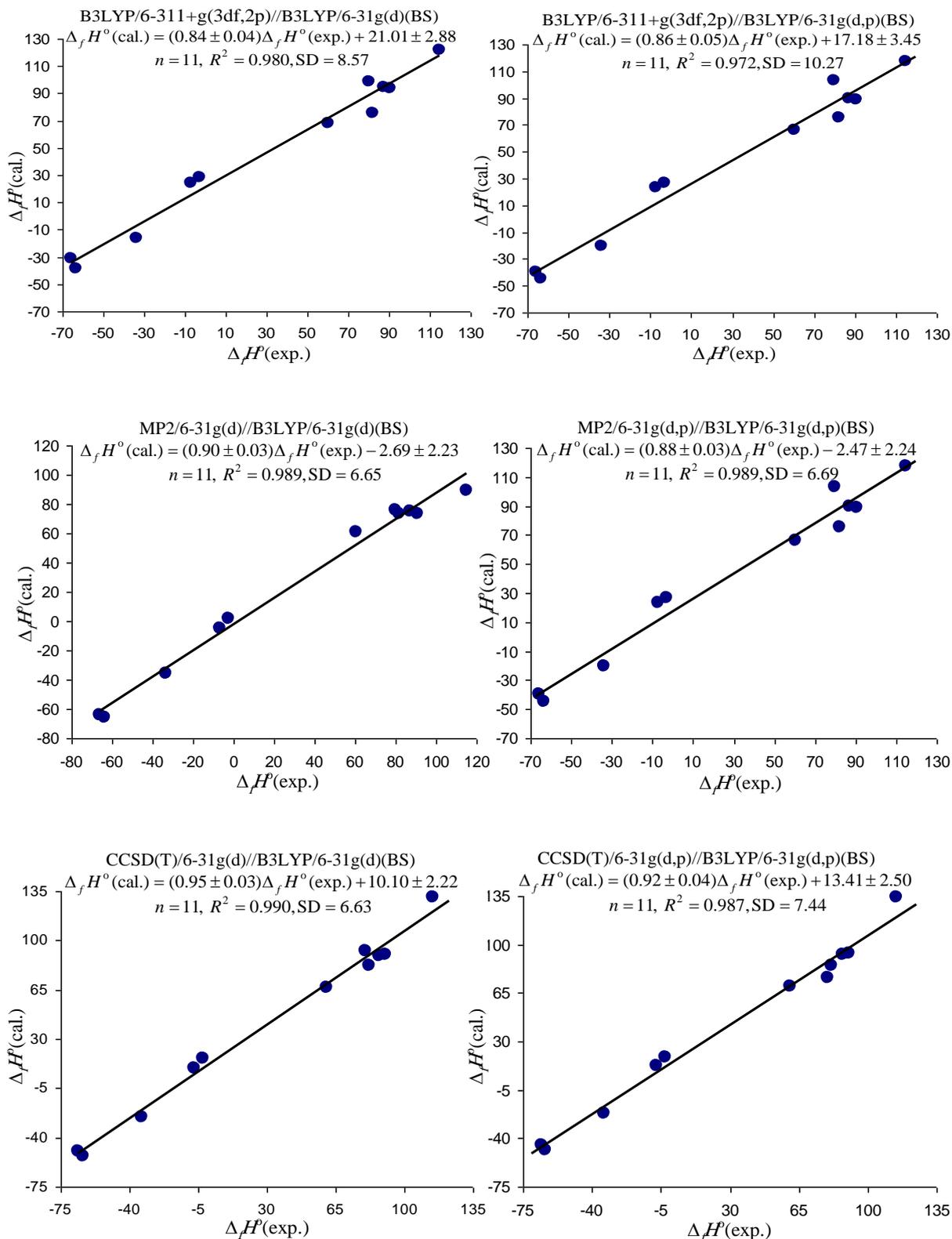
Molecule (type symmetry)	B3LYP/6-31g		6-311+g(3df,2p) ^(a)		MP2 ^(b)		CCSD(T) ^(c)		MP4 ^(d)		$\Delta_f H_{\text{exp}}^{\text{gas}}$
	(d)	(d,p)	(d)	(d,p)	(d)	(d,p)	(d)	(d,p)	(d)	(d,p)	
thiirane (C_{2v})	84.17	83.41	75.42	74.97	73.38	76.47	81.89	84.34	76.68	79.56	82.38 ± 1.0
thietane (C_s)	73.12	72.86	68.24	65.75	61.02	64.56	66.63	69.60	61.73	65.16	61.1 ± 1.3
tetrahydrothiophene (C_2)	-11.04	-11.85	-15.99	-20.65	-	-	-25.25	-21.78	-32.31	-28.45	-34.5 ± 1.5
2,3-dihydrothiophene (C_1)	96.69	96.57	93.48	88.82	73.64	77.60	89.53	93.28	79.66	84.00	91.1 ± 1.3
2,5-dihydrothiophene (C_{2v})	95.92	95.79	94.75	90.06	75.12	79.38	88.76	93.00	80.49	85.29	87.3 ± 1.2
thiophene (C_{2v})	125.61	126.08	121.87	117.19	89.39	92.69	131.05	133.71	109.98	113.39	115.0 ± 1.0
tetrahydro-2H-thiopyran (C_s)	-33.47	-34.46	-38.30	-44.85	-	-	-53.06	-48.88	-61.51	-56.95	-63.5 ± 1.0
1,3-dithiane (C_s)	35.14	34.28	28.05	27.00	1.40	4.14	15.70	18.55	5.35	8.65	-2.7 ± 2.3
1,4-dioxane (C_{2h})	29.90	29.21	24.49	23.42	-5.15	-2.07	9.27	12.49	-0.86	2.79	-6.9 ± 2.4
1,3,5-trithiane (C_3)	109.26	65.00	98.70	103.21	76.16	62.37	92.10	75.69	79.24	65.00	80.0
thiepane (C_1)	-26.07	-55.62	-31.35	-39.85	-	-	-49.62	-45.33	-60.24	-55.62	-65.8
MAD	21.47	17.11	17.23	14.53	7.28	8.16	9.68	11.84	4.80	6.83	-
MSD	-21.47	-14.39	-16.03	-12.91	5.80	3.91	-9.45	-11.06	0.44	-1.80	-
RMS	25.26	20.67	20.50	18.14	10.50	10.38	11.63	13.81	5.72	7.97	-

استخدمت البنية الهندسية المحددة بالسوية النظرية B3LYP، وصحت طاقتها باستخدام: (a) تابع ذري بسوية أعلى على 6-311+g(3df,2p)، (b) النظرية MP2، (c) النظرية CCSD(T)، (d) النظرية MP4 من أجل التابعين الذريين 6-31g(d) و 6-31g(d,p).

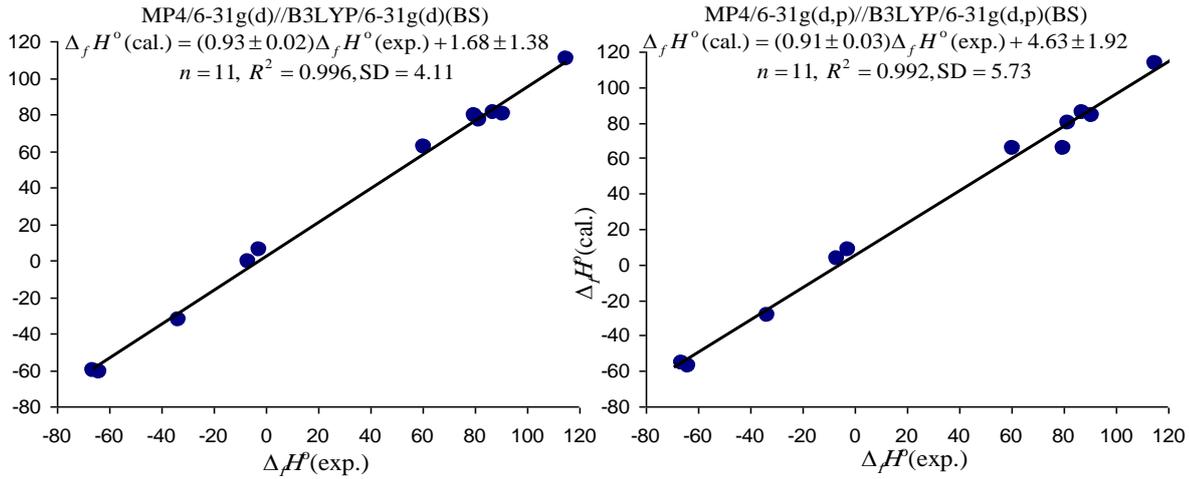
الجدول (6): انتالبيات تشكل المركبات المدروسة في الحالة الغازية المقدر باستخدام السوية النظرية MP2 باستخدام التابعين الذريين 6-31g(d) و 6-31g(d,p) اعتمادا على الطريقة II (طريقة فصل الروابط)، وكذلك القيم التجريبية بوحدة $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Molecule (type symmetry)	MP2		CCSD(T) ^(a)		MP4 ^(b)		$\Delta_f H_{\text{exp}}^{\text{gas}}$		
	(d)	(d,p)	(d)	(d,p)	(d)	(d,p)			
thiirane (C_{2v})	72.71	76.01	81.11	83.72	76.12	79.18	82.38±1.0		
thietane (C_s)	58.86	62.49	65.24	68.319	60.20	63.68	61.1±1.3		
tetrahydrothiophene (C_2)	-	-	-26.97	-23.31	-33.93	-29.92	-34.5±1.5		
2,3-dihydrothiophene (C_1)	38.29	34.57	88.46	92.31	78.34	82.69	91.1±1.3		
2,5-dihydrothiophene (C_{2v})	71.66	75.73	88.21	92.35	80.02	84.66	87.3±1.2		
thiophene (C_{2v})	74.34	78.59	130.92	133.85	109.34	112.95	115.0±1.0		
tetrahydro-2H-thiopyran (C_s)	-	-	-55.07	-50.96	-63.51	-59.06	-63.5±1.0		
1,3-dithiane (C_s)	68.06	64.32	13.72	16.70	3.42	6.77	-2.7±2.3		
1,4-dioxane (C_{2h})	-1.15	1.77	7.25	10.66	-2.82	0.98	-6.9±2.4		
1,3,5-trithiane (C_3)	-7.73	-4.37	90.54	91.93	77.78	79.63	80.0		
thiepane (C_1)	74.60	75.79	-52.27	-48.11	-62.93	-58.53	-65.8		
MAD	67.25	63.95	8.08	6.38	8.58	11.31	4.29	4.69	-
MSD	7.80	4.43	-8.01	-11.31	1.91	-1.82	-	-	
RMS	11.46	9.37	10.28	12.98	5.55	5.48	-	-	

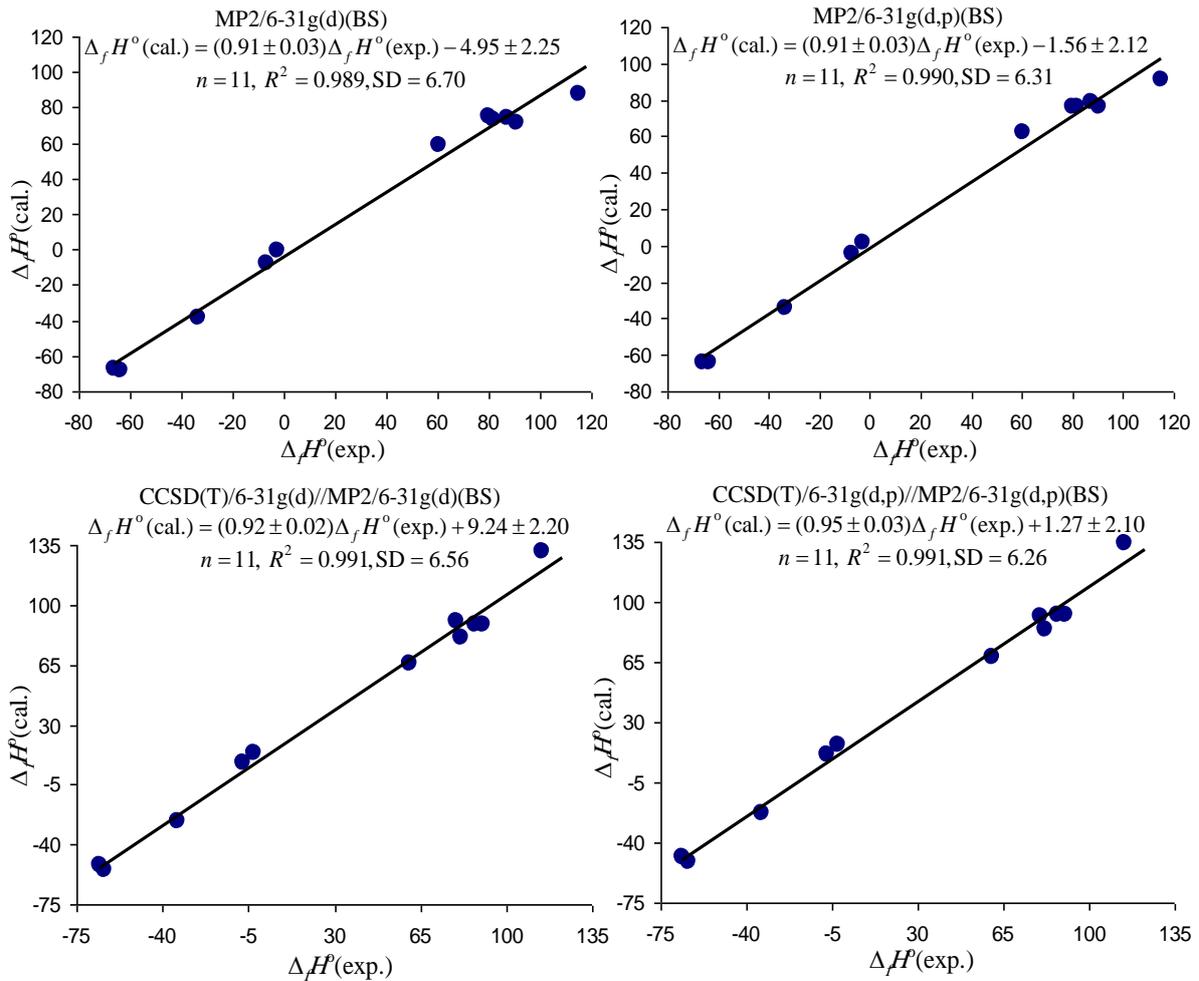
استخدمت البنية الهندسية المحددة بالسوية النظرية MP2، وصحت طاقتها باستخدام: (a) النظرية CCSD(T)، (b) النظرية MP4 من أجل التابعين الذريين 6-31g(d) و 6-31g(d,p).



الشكل (6): التحليل البياني الخطي للمعطيات المحسوبة بالسوية النظرية B3LYP مع تصحيح طاقة البنية الهندسية باستخدام السوية النظرية B3LYP/6-311+g(3df,2p)، و MP2، و CCSD(T) باستخدام التابعين الذريين 6-31g(d) و 6-31g(d,p) تبعاً لطريقة فصل الروابط (BS) مقارنة بالقيم التجريبية لانتالبيات تشكل المركبات المدروسة.

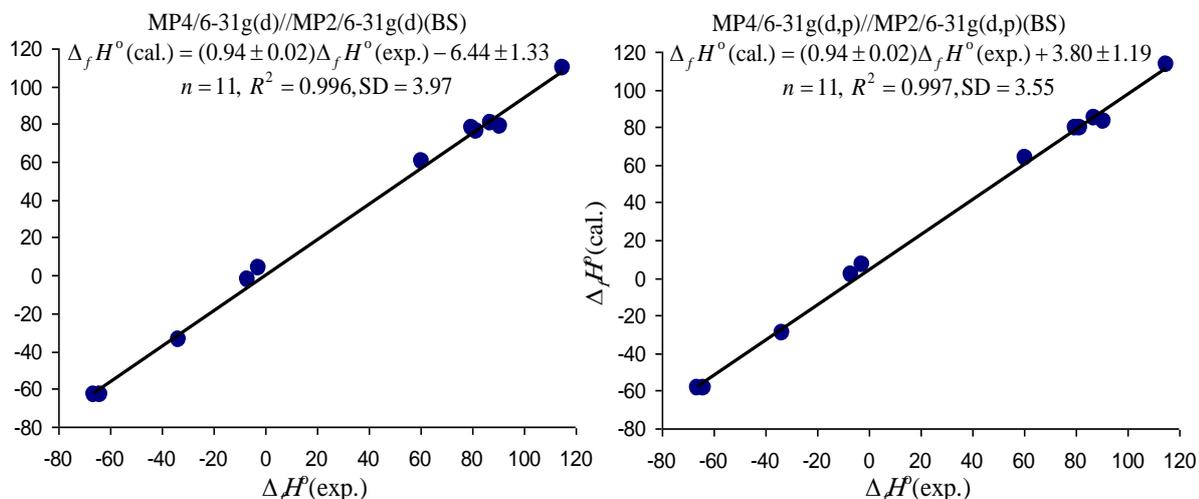


الشكل (7): التحليل البياني الخطي للمعطيات المحسوبة بالسوية النظرية B3LYP مع تصحيح طاقة البنية الهندسية باستخدام السوية النظرية MP4 باستخدام التابعين الذريين 6-31g(d,p) و 6-31g(d) تبعاً لطريقة فصل الروابط (BS) مقارنة بالقيم التجريبية لانتالبيات تشكل المركبات المدروسة.



الشكل (8): التحليل البياني الخطي للمعطيات المحسوبة بالسوية النظرية MP2 مع تصحيح طاقة البنية الهندسية باستخدام السوية

النظرية CCSD(T) باستخدام التابعين الذريين 6-31g(d) و 6-31g(d,p) تبعاً لطريقة فصل الروابط (BS) مقارنة بالقيم التجريبية لانتاليات تشكل المركبات المدروسة.



الشكل (9): التحليل البياني الخطي للمعطيات المحسوبة بالسوية النظرية MP2 مع تصحيح طاقة البنية الهندسية باستخدام النظريات MP4 باستخدام التابعين الذريين 6-31g(d) و 6-31g(d,p) تبعاً لطريقة فصل الروابط (BS) مقارنة بالقيم التجريبية لانتاليات تشكل المركبات المدروسة.

بطريقة التذري. نجد من الأشكال من (2) حتى (4) التي تمثل التحليل الخطي لكل سوية نظرية مركبة أن النظرية G3B3 تقدم أقل قيمة للمقدار SD عند استخدام طريقة التذري (SD = 4.26)، وتزداد قليلاً عند استخدام طريقة فصل الروابط (SD = 4.76)، في حين تعطي السويتان النظريتان G2 و G2MP2 عند استخدام طريقة فصل الروابط القيمة نفسها للانحراف القياسي (SD = 4.16)، ولكن عند استخدام طاقات التذري نلاحظ تزايد هذه القيمة بمقدار 0.5 و 1.7 على الترتيب:

$$\Delta_f H^\circ(\text{G2, AE}) = (0.99 \pm 0.02)\Delta_f H^\circ(\text{exp.}) + 2.30 \pm 1.57; \text{SD} = 4.66 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{G2, BS}) = (0.97 \pm 0.02)\Delta_f H^\circ(\text{exp.}) - 3.17 \pm 1.40; \text{SD} = 4.16 \text{ kJ mol}^{-1}$$

وتجدر الإشارة إلى أن في العمل [33] تم التوصل إلى العلاقة الخطية الآتية عند دراسة 11 جزيئاً حلقياً متجانساً وغير متجانس، وتضم كل حلقة غير متجانسة ذرة أكسجين أو كبريت واحدة أو أكثر بالطريقتين G2MP2 و G3:

$$\Delta_f H^\circ(\text{G2MP2, atom.}) = (1.030 \pm 0.016)\Delta_f H^\circ(\text{exp.}) + 0.9 \pm 2.7; \text{SD} = 7.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{G3, atom}) = (1.012 \pm 0.006)\Delta_f H^\circ(\text{exp.}) + 1.5 \pm 1.1; \text{SD} = 2.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

نلاحظ من الجدول (5) أن الطريقة MP4/6-31g(d)//B3LYP/6-31g(d) تقدم أقل قيمة للمقدار MAD (MAD = 4.80)، وتزايد هذه القيمة في حالة استخدام المجموعة الأساسية 6-31g(d,p) (MAD = 6.83)، وتتأرجح قيمة MAD لبقية الطرائق بين 21.5 و 7.3، ولا يؤثر استخدام المجموعة الأساسية 6-31g(d,p) في نتائج المجموعة الأساسية 6-31g(d). نجد من الأشكال من (5) حتى (7) أن أقل قيمة للانحراف القياسي (SD) تقدمها الطريقة MP2/6-31g(d)//B3LYP/6-31g(d) أيضاً:

$$\Delta_f H^\circ (\text{cal.}) = (0.99 \pm 0.02)\Delta_f H^\circ (\text{exp.}) + 2.999 \pm 1.68, \text{SD} = 4.11$$

نجد من الجدول (6) أن السوية النظرية MP4/6-31g(d)//MP2/6-31g(d) تقدم أقل قيمة للمقدار MAD (MAD = 4.29)، وتزداد هذه القيمة عند استخدام المدار الذري 6-31g(d,p) قليلاً (MAD = 4.69)، وتتأرجح قيمة MAD بين 6.4 و 11.3. نلاحظ من الشكل (7) أن الطريقة MP4/6-31g(d,p)//MP2/6-31g(d,p) تقدم أقل قيمة للانحراف القياسي SD، وتزداد هذه القيمة قليلاً عند استخدام المجموعة الأساسية 6-31g(d):

- استخدام السوية النظرية MP4/6-31g(d)//MP2/6-31g(d):

$$\Delta_f H^\circ (\text{cal.}) = (0.94 \pm 0.02)\Delta_f H^\circ (\text{exp.}) - (6.44 \pm 1.33), \text{SD} = 3.97$$

- استخدام السوية النظرية MP4/6-31g(d,p)//MP2/6-31g(d,p):

$$\Delta_f H^\circ (\text{cal.}) = (0.94 \pm 0.02)\Delta_f H^\circ (\text{exp.}) + (3.80 \pm 1.19), \text{SD} = 3.55$$

الاستنتاجات والتوصيات:

نستنتج مما سبق ما يلي:

1. تعد نتائج الحسابات بطريقة فصل الروابط أفضل من نتائج طريقة النذري عند استخدام الطرائق المركبة Gn و CBS، وهذا واضح من قيمة MAD لكل طريقة.
2. تقدم السوية النظرية MP4/6-31g(d)//B3LYP/6-31g(d) أقل قيمة للانحراف القياسي المطلق (MAD = 4.80)، وأقل قيمة للانحراف القياسي SD = 4.11.
3. تقدم السوية النظرية MP4/6-31g(d)//MP2/6-31g(d) أقل قيمة للانحراف القياسي المطلق (MAD = 4.29)، ولكن تكون قيمة الانحراف القياسي (SD) أكبر بقليل من تلك العائدة إلى السوية النظرية MP4/6-31g(d,p)//MP2/6-31g(d,p).
4. يلاحظ تأثيراً كبيراً في نتائج الطريقتين B3LYP و MP2 عند تصحيح الطاقة بالنظرية MP4.
5. لا يؤثر استخدام التابع الذري 6-31g(d,p) في نتائج استخدام المجموعة الأساسية 6-31g(d) كثيراً. ينصح باستخدام السوية النظرية المركبة G2 تبعاً لطريقة فصل الروابط من أجل تقدير الخصائص الترموديناميكية لجزيئات شبيهة أو لجزيئات خصائصها الترموديناميكية مجهولة. يمكن أيضاً استخدام السويتين النظريتين MP4/6-31g(d)//B3LYP/6-31g(d) أو MP4/6-31g(d)//MP2/6-31g(d) للغاية نفسها وذلك لاستغراقها فترات زمنية أقصر للحسابات مقارنة بالطرائق المركبة Gn أو CBS.

المراجع:

1. LARSEN T.; CARMICHAEL G.R. *Acid rain and acidification in China: the importance of base cation deposition*. Environ. Pollut. 110, 2000, P. 89.
2. WHEELER S.E.; SCHAEFER H.F. *Thermochemistry of the HOSO Radical, a key intermediate in fossil fuel combustion*, J. Phys. Chem., A 113, 2009 P. 6779.

3. TANG K.; V BASKARAN., NEMATI M. *Bacteria of the sulphur cycle: an overview of microbiology, biokinetics and their role in petroleum and mining industries.* Biochem. Eng. J., 44, 2009, P. 73.
4. RODGERS S.D.; CHARNLEY S.B. *Sulfur chemistry in cometary comae.* Adv. Space Res. 38, 2006, P. 1928.
5. JESSBERGER E. *Rocky cometary particulates: their elemental, isotopic and mineralogical ingredients,* Space Sci. Rev., 90, 1999, P. 91.
6. FUKUYAMA K.; EPSTEIN W.L. *Sulfur-containing proteins and epidermal keratinization,* J. Cell Biol., 40, 1969, P. 830.
7. NAZAR R.; IQBAL N.; MASOOD A.; SYEED S.; KHAN N.A. *Understanding the significance of sulfur in improving salinity tolerance in plants,* Environ. Exp. Bot., 70, 2011, P. 80.
8. BROWN R.G.; BUTTON G.M.; SMITH J.T. *Changes in collagen metabolism caused by feeding diets low in inorganic sulfur,* J. Nutr. 87, 1965, P. 228.
9. PATAI S.; RAPPOPORT Z. *The Chemistry of Sulphur-Containing Functional Groups,* Wiley & Sons, 1993.
10. MARTIN. M.L.; DE OLIVEIRA G. *Towards standard methods for benchmark quality ab initio thermochemistry-W1 and W2 theory,* J. Chem. Phys. 111, 1999, P. 1843.
11. BOESE A.D.; OREN M.; ATASOYLU O.; MARTIN J.M.L.; KALLAY M.; GAUSS J. *W3 theory: robust computational thermochemistry in the kJ/mol accuracy range.* J. Chem. Phys. 20, 2004, P. 4129.
12. KARTON A.; RABINOVICH E.; MARTIN J.M.L.; RUSCIC B. *W4 theory for computational thermochemistry: in pursuit of confident sub-kJ/mol predictions.* J. Chem. Phys. 125, 2006, P. 144108.
13. TAJTI A.; SZALAY P.G.; CSASZAR A.G.; KALLAY M.; GAUSS J.; VALEEY E.F.; FLOWERS B.A.; VAZQUEZ J.; STANTON J.F. *HEAT: high accuracy extrapolated ab initio thermochemistry,* J. Chem. Phys. 121, 2004, P. 11599.
14. BOMBLE Y.J., VAZQUEZ J., KALLAY M., MICHAUK C., SZALAY P.G., CSASZAR A.G., GAUSS J., STANTON J.F., *High-accuracy extrapolated ab initio thermochemistry. II. Minor improvements to the protocol and a vital simplification.* J. Chem. Phys. 125, 2006, P. 064108.
15. HARDING M.E.; VAZQUEZ J.; RUSCIC B.; WILSON A.K.; GAUSS J.; STANTON J.F. *Highaccuracy extrapolated ab initio thermochemistry. III. Additional improvements and overview.* J. Chem. Phys. 128, 2008, P. 15.
16. 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.
17. CURTISS L.A.; K RAGHAVACHARI; G TRUCKS. W.; POPLE J.A. *Gaussian-2 theory for molecular energies of first- and second-row compounds.* J. Chem. Phys. 94, 1991, P. 7221.
18. CURTISS L.A.; K RAGHAVACHARI; REDFERN P.C.; RASSOLOV V.; POPLE J.A. *Gaussian-3 (G3) theory for molecules containing first and second-row atoms.* J. Chem. Phys. 109, 1998, P. 7764.
19. CURTISS L.A.; REDFERN P.C.; RAGHAVACHARI K. *Gaussian-4 theory,* J. Chem. Phys. 126, 2007, P. 084108.
20. DE YONKER N.J.; CUNDARI T.R.; WILSON A.K. *The correlation consistent Composite Approach (ccCA): an alternative to the Gaussian-n methods.* J. Chem. Phys. 124, 2006, P. 114104.

21. DE YONKER N.J.; GRIMES T.; YOCKEL S.; DINESCU A.; MINTZ B.; CUNDARI T.R.; WILSON A.K. *The correlation-consistent composite approach: Application to the G3/99 test set*. J. Chem. Phys. 125, 2006, P. 104111.
22. DE YONKER N.J.; MINTZ B.; CUNDARI T.R.; WILSON A.K. *Application of the correlation consistent Composite Approach (ccCA) to third-row (Ga–Kr) molecules*. J. Chem. Theory Comput. 4, 2008, P. 328.
23. DE YONKER N.J., WILSON B.R., PIERPONT A.W., CUNDARI T.R., WILSON A.K. *Towards the intrinsic error of the correlation consistent Composite Approach (ccCA)*. Mol. Phys. 107, 2009, P. 1107.
24. WILLIAMS T.G.; WILSON A.K. *Performance of the correlation-consistent composite approach for sulfur species*. J. Sulfur Chem. 29, 2008, P. 353.
25. JORGENSEN K.R.; WILSON A.K.; *Enthalpies of formation for organosulfur compounds: Atomization energy and hypohomodesmotic reaction schemes via ab initio composite methods*. Comp. and Theo. Chem. 991, 2012, P. 1.
26. BENSON S.W. *Thermochemical Kinetics*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, 1976.
27. 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.; GOMPERS 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.
28. MC QUARRIE D. A.; SIMON J. D. *Molecular Thermodynamics*, (Sausalito, Calif., University Science Books, 1999).
29. CHASE M. W. *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, fourth edition, (J. Phys. Chem. Ref. Data 1998, Monograph No. 9, New York).
30. BARIN I. *Thermochemical Data of Pure Substances*, (VCH, Verlags Gesellschaft, Weinheim, 1989).
31. IRIKURA K. K.; FRURIP D. J. *Computational thermochemistry: predication and estimation of molecular thermodynamic*. Am. Chem. Society. 1996.
32. DOROFEEVA O.V.; GURVICH L.V. *deal Gas Thermodynamic Properties of Sulphur Heterocyclic Compounds*. J. Phys. Chem. Ref. Data. **24**, 1995, P. 1351.
33. DÁVALOS J. Z.; FLORES H.; JIMÉNEZ 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 (26), 1999, P. 9328.