

تحديد سطوح الطاقة للدوران الداخلي لجزيئي غليكول أدهيد وهيدروكسي أسيتون في الطور الغازي، وفي المحلول المائي، والتحليل الاهتزازي باستخدام طرائق الأبينيتو

الدكتور محمد عبد الحكيم بدوي*

(تاريخ الإيداع 14 / 8 / 2008. قُبِلَ للنشر في 2008/12/23)

□ الملخص □

تم تحديد سطوح الطاقة للدوران الداخلي حول الرابطة المركزية، ودوران المجموعتين OH و CH₃ لغليكول أدهيد CH₂OHCHO، وهيدروكسي أسيتون CH₂OHCOCH₃ باستخدام الطرائق الكوانتية HF، و MCSCF، و DFT/B3LYP، والتوابع الأساسية 6-311++G(d,p)، في الحالة الغازية والمحلول المائي. وتبين هذه الدراسة، من خلال شكل سطوح الطاقة لدوران الرابطة المركزية، ودوران المجموعة OH، إن لجزيء غليكول أدهيد في الحالة الغازية خمسة مماكبات مستقرة، ثلاثة منها تنتمي إلى مجموعة التناظر C_s (وهي CC، TT، و CT)، وإثنان منهما يقعان في نهايتين أصغريتين، ينتميان إلى مجموعة التناظر C₁ (وهما T1 و T1'). أما من أجل هيدروكسي أسيتون، فتبين أن لهذا الجزيء مماكبات كثيرة في الحالة الغازية والسائلة؛ إذ يكون المماكبات CC غير متناظر. تم تحديد فروقات الطاقة بين مماكبات الجزيئين المذكورين، والحواجز الكمونية بينها في الحالة الغازية والسائلة. تم أيضا تحديد التواترات الاهتزازية للمماكبات المستقرة لغليكول أدهيد وهيدروكسي أسيتون باستخدام الطرائق السابقة، وتعطي النظري DFT انسجاما جيدا بين النتائج النظرية والتجريبية المتوافرة لتفسير السلوك التماكي لهذه الجزيئات.

Determination of Potential Energy Surfaces of Internal Rotation of Glycol-aldehyde and Hydroxyacetone in Gas Phase and Water and Vibrational Analysis Using Ab Initio Methods

Dr. M. Abdu Al Hakim Badawi*

(Received 14 / 8 / 2008. Accepted 23/12/2008)

□ ABSTRACT □

Potential energy surfaces (PES) of internal rotation around central bond and the rotation of two group, OH and CH₃, for molecules glycolaldehyde and hydroxyacetone have been performed in gas phase and water using the quantum methods of HF, MCSCF and DFT/B3LYP with basis sets 6-311++G(d,p). It is indicated from the forms of PES of central bond torsion and OH torsion, that the molecule glycolaldehyde has five conformers, three of C_s symmetry (CC, TT and CT), and a double minimum of C₁ symmetry (T1 and T1'). The favorite geometry (CC) stabilizes by the formation of a hydrogen bond connecting the eclipsed oxygen atoms. For hydroxyacetone, the study shows that this molecule also has several conformers in gas phase and water solution. The Vibrational frequencies for stabilization conformers of glycolaldehyde and hydroxyacetone were calculated via previous methods.

Keyword: glycolaldehyde, Hydroxyacetone, Conformation, Energy Surface, Ab initio, Rotation (torsion).

مقدمة:

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

تمثل النظريات الميكانيكية الكوانتية الوسائل الفعالة لتفسير معظم الظواهر الكيميائية والفيزيائية التي تحدث في عالمنا الميكروسكوبي، وبفضل تطور هذه النظريات، تطورت معرفتنا حول الجمل الجزيئية المسامية (الخلوية) خلال السنوات الأخيرة [1,2]. فضلاً عن ذلك، لقد مهدت هذه النظريات الطريق نحو دراسة الجزيئات البيولوجية والكيميائية الضخمة، وغيرها، واستطاعت أيضاً أن تقدم لنا بنية الجزيئات الصغيرة المرتبطة في شكل الـ DNA و RNA، وخواصها الفيزيائية. فمثلاً، تمثل عملياً الكربوهيدرات مصدراً للطاقة؛ ليس لكونها تستخدم كمخزن للطاقة فحسب، بل تشارك في تشكيل الـ DNA و RNA، وتمثل الهيكل البنوي في بنية جدار الخلايا [3]، وترتبط مع البروتينات لتشكل الـ glycoproteins و proteoglycans، وبذلك فإنها تمثل عاملاً مؤثراً في نمو الخلايا، وتكوين أنسجة مخصصة. إن غليكول الأدهيد، بالإضافة إلى السكريات الصغيرة، يتشكل عند المراحل الأولية للعملية غير الإنزيمية glycosylation للبروتينات، وللتفاعل الباثولوجي (pathological)، الذي يحدث الترابط المتشابك، ويضعف الوظيفة البيولوجية للبروتينات [4]. من المعروف أن العملية glycation، مع تقدم العمر، توقف من إنتاج AGEs (agglomerate) في الأنسجة المصابة بـ Diabetes mellitus، كما هو الحال في عدسة العين [5,6].

عموماً، عند جميع السكريات، التي لا تتحلل في الماء، مثل السكريات الأدهيدية أو الكيتونية، تبدو المجموعة الكربونيلية أقرب إلى المجموعة الهيدروكسيلية في تشكيل سلسلي لجزيء السكر، وبسبب السلوك المعقد لهذه المركبات الكربونيلية - الهيدروكسيلية في الماء، (مثل غليكول أدهيد، وجليسيرال أدهيد [7-9])، فلا يمكن إجراء التحاليل الاهتزازية في المحاليل بصورة دقيقة، إلا إذا كانت المعطيات الطيفية للمكونات الكيميائية المشاركة كاملة. لقد درست الأطياف الاهتزازية لغليكوز أدهيد CH_2OHCHO ، وهيدروكسي أسيتون $\text{CH}_2\text{OHCOCH}_3$ ، في العمل [10] من أجل هذه الغاية. فضلاً عن ذلك، لا بد من إجراء الحسابات الميكانيكية الكوانتية لتساعدنا في تفسير النتائج التجريبية، لتصبح الدراسة متكاملة. يتضمن هذا العمل الدراسة الكوانتية لهذين المركبين، ومقارنة نتائج هذه الدراسة مع نتائج العمل [10]، والأعمال الأخرى. وقبل البدء بدراسة هذين الجزيئين كوانتياً، لا بد من عرض بعض الأعمال المرتبطة ببنيتهما الفراغية، وخصائصهما الفيزيائية المحددة بالطرائق التجريبية والنظرية.

وجد اعتماداً على الدراسة الطيفية تحت الحمراء ومطيافية رامان [11,12]، أن الغليكول أدهيد، عند درجة حرارة المختبر، يوجد في شكل ديمير (ثنائي الجزيء) (2,5-dihydroxy-1,4-dioxane)، الذي يتبلور في مزيج لطورين α و β ، وحدد تناظر هذه الأطوار البلورية، وكذلك التشكيل الجزيئي فيها؛ إذ تقترض هذه الدراسة وجود الوضع المحوري trans للمجموعتين OH في الطور α ، ووضعها الاستوائي في الطور β . ولقد تم أيضاً دراسة الأطياف الاهتزازية لغليكول أدهيد [13,14] مع تغير درجة الحرارة في مذيبات مختلفة، كما درست تحولات غليكول أدهيد عند درجات حرارة مختلفة وفي محلات مختلفة [15]، ودرست أطياف الـ $^1\text{HNMR}$ لغليكول أدهيد [7-9,16-19]، أما هيدروكسي أسيتون، فدرست أطياف الـ $^1\text{HNMR}$ في محاليله المائية [20]. إن غليكول أدهيد [21,22] وهيدروكسي الأسيتون [23] الحرين يبديان الرابطة الهيدروجينية داخل الجزيء، وهذا ما يعزز من التشكيل المستوي $\text{C}=\text{O}\dots\text{HO}-\text{C}$ الأكثر ثباتاً طاقياً. وتجدر الإشارة إلى أن هيدروكسي الأسيتون الحر يوجد في الماء على شكل مونومير (أحادي الجزيء)، خلافاً لوجود الغليكول أدهيد في الماء، الذي يوجد على شكل ديمير كما ذكرنا سابقاً. من خلال دراسة الأطياف الاهتزازية وأطياف رامان لمركب غليكول أدهيد تم تسبب جميع التواترات الاهتزازية وتناظرها، العائدة إلى المماكب CC(c-cis) و TT(t-trans)، أما من أجل هيدروكسي أسيتون، فتم تسبب التواترات الاهتزازية وتناظرها، العائدة للمماكب CC فقط، وكذلك تم حساب التواترات الاهتزازية باستخدام تقريب الهزاز التوافقي [24].

تبين الحسابات الكوانتية [25,15] أن لغليكول أدهيد مماكبين مستقرين CC و TT (انظر الشكل 1)، ويعد الماكب CC أكثر استقراراً من الماكب TT؛ إذ يبلغ فرق الطاقة بينهما، حسب معطيات العملين المذكورين، نحو 10 kJ/mol و 14 kJ/mol على الترتيب، وقد تم أيضاً تقدير (من الحسابات الكوانتية) قيمة الحاجز الكموني [15] لدوران المجموعة OH نظرياً، وتبين أنها ضمن المجال 3 kJ/mol، وباستخدام القيمة التقريبية المقدرة لـ $B_{OH} = 16.18 \text{ cm}^{-1}$ ، وقيمة الحاجز الكموني $V_1 = 250.0 \text{ cm}^{-1}$ ، تم حساب طاقة الانتقال الأول $+1 \rightarrow +0$ لقتل (لدوران) المجموعة OH (113.4 cm^{-1}). وجد عند استخدام الطريقة MP2/cc-pVQZ [26] أن فرق الطاقة بين المماكبين المذكورين يساوي 14.63 kJ/mol، بينما وجد من الدراسة الكوانتية باستخدام الطريقة الكوانتية المماكبين المذكورين يساوي 14.63 kJ/mol، بينما وجد من الدراسة الكوانتية باستخدام الطريقة الكوانتية المماكبين المذكورين يساوي 14.63 kJ/mol، أما لهيدروكسي أسيتون، فتبين الدراسة الكوانتية، باستخدام النظرية CASSCF [28]، أن فرق الطاقة بين المماكبين c-cis و t-trans يساوي 90 kJ/mol. وجد كاتيوها وهارموف [23] أن الحاجز الكموني لدوران مجموعة الميتيل لهيدروكسي أسيتون، في الحالة الغازية، باستخدام طريقة هارترتي وفوك (HF)، يبلغ $V_{max} = 816 \text{ J/mol}$ ، أما باستخدام الطريقة VIBAR [29]، فتم حساب طاقة الانتقال الأول $1A \rightarrow 0A$ العائد لقتل (لدوران) هذه المجموعة، والذي يبلغ 67.5 cm^{-1} ، وذلك باستخدام قيمة ثابت الدوران $B_{CH_3} = 5.58 \text{ cm}^{-1}$ ، وقيمة الحاجز الكموني $V_3 = 67.5 \text{ cm}^{-1}$. تم حديثاً [30] باستخدام الطريقتين النظريتين MP2/6-311+G(d,p) و CCSD(T)/6-311+G(d,p) تحديد سطح الطاقة الكامنة لدوران المجموعة OH و CH_3 ، والرابطة المركزية لجزيء غليكول أدهيد في الحالة الغازية، وبينت الدراسة أن لهذا الجزيء عدة بنى مستقرة. يتضح مما سبق أن هذه الدراسات الكوانتية مختلفة عن بعضها البعض من حيث استخدام الطرائق الكوانتية، والتابع الأساسية، والبرنامج الحسابي، إذ إن جميع الدراسات السابقة تمت باستخدام البرنامج GAUSSIAN-98، ودرس هذان الجزيئان نظرياً في حالتها الغازية فقط. سنستخدم في هذا العمل البرنامج PC GAMESS، لدراسة جزيء غليكول أدهيد في حالته الغازية، أما هيدروكسي أسيتون، فسيدرس في حالته الغازية والسائلة.

أهمية البحث وأهدافه:

يهدف هذا البحث إلى تحديد البنى المستقرة لجزيئات الغليكول أدهيد وهيدروكسي أسيتون في الطور الغازي، وفي المحلول بوجود الماء كمذيب، وتحديد التواترات الاهتزازية لجميع المماكبات المستقرة باستخدام طرائق الميكانيك الكوانتي مستندة على النظريات (Restricted Hartree Fock) RHF و (Density Functional Theory) DFT و (Multi-Configuration Self Consistent Field) MCSCF)، وتابع أساسية عالية الدقة، وكذلك تحديد سطح الطاقة الكامنة للدوران الداخلي حول الرابطة المركزية C - C، و سطح الطاقة الكامنة لدوران الرابطة - C - O، وكذلك لدوران مجموعة الميتيل CH_3 بالنسبة إلى المماكبين CC و TT.

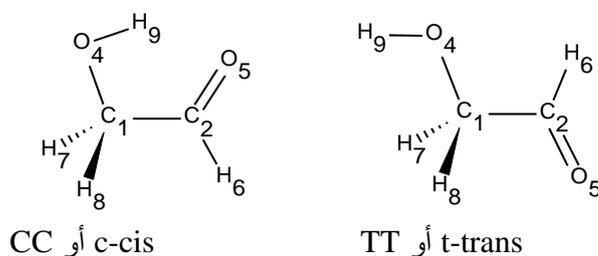
طريقة البحث ومواده:

سنستخدم، من أجل هذه الحسابات، البرنامج الحديث PC GAMESS (2008)، الذي أعده الباحث الروسي Alex A. Granovsky [31] ومساعديه، وسنعمد على طرائق هارترتي - فوك (HF) [32]، ونظرية الكثافة الاحتمالية (DFT) [33]، والنظرية MSCSF [34]، باستخدام تابع أساسية عالية الدقة 6-311++G(d,p).

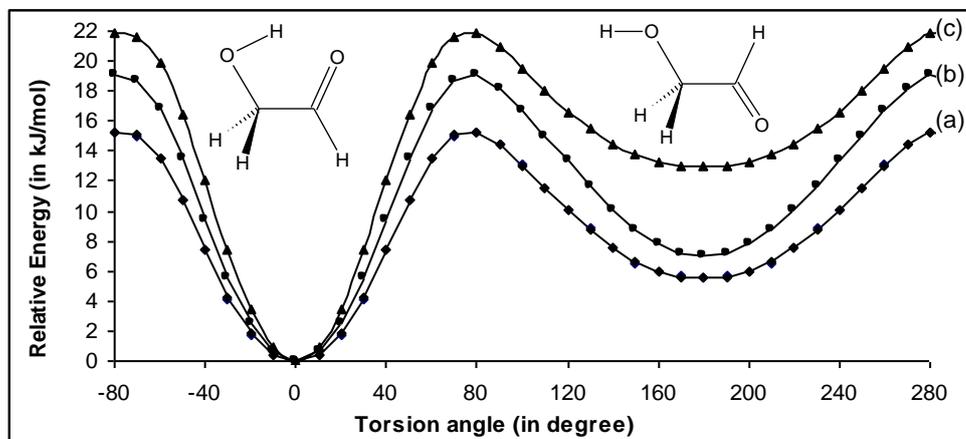
النتائج والمناقشة:

غليكول أدهيد:

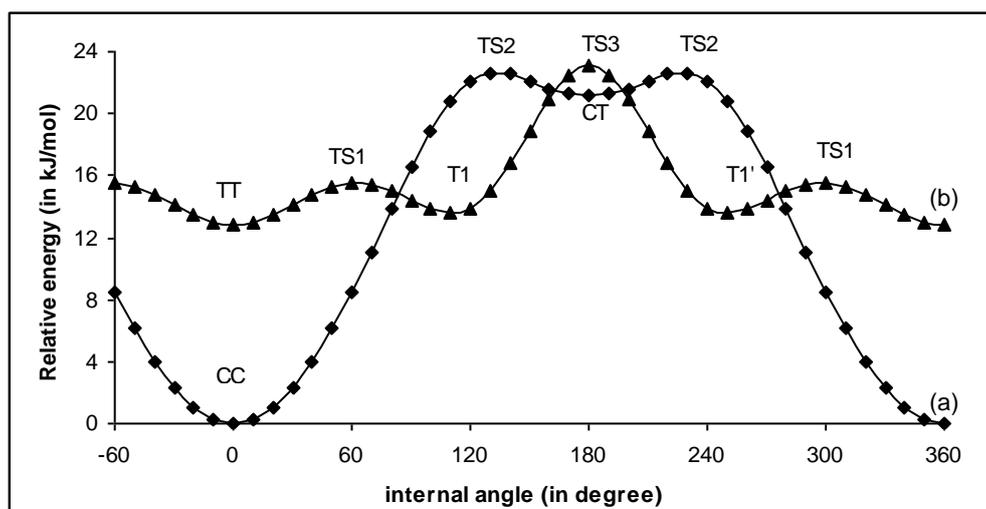
يوجد الجزيء الحر لغليكول أدهيد بشكل CC؛ إذ تتشكل فيه الرابطة الهيدروجينية بين المجموعتين C=O وOH، كما هو موضح في الشكل (1). قمنا بتحديد سطح الطاقة الكامنة للدوران الداخلي لهذا الجزيء، حول الرابطة المركزية C – C، الشكل (2)، والرابطة C – O، باستخدام الطرائق RHF، DFT، وMCSCF (إذ استخدم مداران مشغولان، ومداران فارغان عند استخدام MCSCF)، والتتابع الأساسية 6-311++G(d,p)، ووجد أن لهذا الجزيء، بالفعل، مماكبين CC (الأكثر استقراراً)، و TT، الشكل (1). وتجدر الإشارة إلى أن هذين المماكبين ينتميان إلى المجموعة النقطية للتناظر Cs. ويمثل الشكل (3) سطح الطاقة الكامنة للدوران الداخلي لغليكول أدهيد حول الرابطة C – O بالنسبة إلى المماكبين CC و TT، وبين الجدول (1) المعاملات الهندسية المحسوبة (والتجريبية من أجل CC) للمماكبين المذكورين.



الشكل (1): المماكبات المستقرة لغليكول أدهيد في الوضع الإلكتروني الطبيعي.



الشكل (2): سطوح الطاقة الكامنة للدوران حول الرابطة المركزية C – C لجزيء غليكول أدهيد: (a) باستخدام النظرية MCSCF، (b) باستخدام النظرية DFT/B3LYP، (c) باستخدام النظرية HF.



الشكل (3): منحنيات سطح الطاقة الكامنة للدوران الداخلي حول الرابطة C - O باستخدام الطريقة DFT/6-311++G(d,p): (a) بالنسبة إلى المماكب c-cis، (b) بالنسبة للمماكب t-trans.

الجدول (1): المعاملات الهندسية (بالأنغستروم، والدرجة)، وفرق الطاقة (kJ/mol)، وعزوم ثنائيات الأقطاب (D) للمماكب جزيء غليكول أدهيد المحددة باستخدام الطرائق RHF، و DFT، و MCSCF، والتتابع الأساسية 6-311++G(d,p).

المعاملات الفراغية	القيم النظرية المحسوبة بالنظريات المذكورة باستخدام التتابع الأساسية 6-311++G(d,p)						القيم التجريبية CC [21]
	HF		DFT B3LYP		MCSCF		
	CC	TT	CC	TT	CC	TT	
R(C ₁ -C ₂)	1.512(3)	1.512(3)	1.516(7)	1.516(7)	1.512(4)	1.512(4)	1.499
R(C ₁ =O ₅)	1.181(2)	1.181(2)	1.203(5)	1.203(5)	1.181(9)	1.181(9)	1.209
R(C ₁ -O ₄)	1.396(6)	1.396(6)	1.419(4)	1.419(4)	1.396(5)	1.396(5)	1.437
R(O ₄ -H ₉)	0.939(9)	0.939(9)	0.961(2)	0.961(2)	0.939(9)	0.939(9)	1.051
R(C ₂ -H ₆)	1.095(2)	1.095(2)	1.109(5)	1.109(5)	1.095(6)	1.095(6)	1.102
R(C ₁ -H ₇)	1.087(4)	1.087(4)	1.098(3)	1.098(3)	1.087(3)	1.087(3)	1.093
∠O ₄ C ₁ C ₂	108.066	108.066	107.858	107.858	108.002	108.002	111.5
∠O ₅ C ₂ C ₁	122.084	122.084	123.298	123.298	121.997	121.997	122.7
∠H ₆ C ₂ C ₁	115.070	115.070	114.427	114.427	115.020	115.020	115.3
∠H ₉ O ₄ C ₁	110.703	110.703	109.474	109.474	110.704	110.704	109.2
∠H ₇ C ₁ C ₂	108.066	108.066	108.013	108.013	108.066	108.066	-
∠H ₇ C ₁ H ₈	108.247	108.247	107.915	107.915	108.002	108.002	-
∠H ₉ O ₄ C ₁ C ₂	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	180.0
∠O ₄ C ₁ C ₂ O ₅	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	180.0
∠O ₄ C ₁ C ₂ H ₆	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0

بعد تحديد البنى المستقرة لجزيء غليكول أدهيد، قمنا بحساب تواترات النماذج الاهتزازية للمماكبين الأكثر استقراراً، هما CC و TT، باستخدام الطرائق الكوانتية المذكورة سابقاً، وبين الجدول (2) قيم التواترات المحسوبة في هذا العمل، والقيم التجريبية التي حددها فلاستا [10]. واستناداً إلى منحنيات سطح الطاقة للدوران الداخلي حول الرابطة C - O، و C - C، نعرض في الجدول (3) قيم فروقات الطاقة المحسوبة في هذا العمل، وللمقارنة قمنا بضم بعض القيم النظرية المحددة في أعمال مختلفة.

الجدول (2): قيم التواترات الاهتزازية (cm^{-1}) للماكبين CC و TT وفقا للطرائق المذكورة، وقيم التواترات الاهتزازية التجريبية.

التواترات الاهتزازية ونمط تناظرها	الطرائق النظرية باستخدام التتابع الأساسية 6-311++G(d,p)						القيم التجريبية	
	HF		DFT B3LYP		MCSCF		CC ^(a)	TT ^(b)
	CC	TT	CC	TT	CC	TT		
O – H stretch A'	4119.6	4195.4	3727.6	3874.9	4137.9	4182.2	3565	-
CH ₂ asym. stretch A'	3177.0	3205.1	2977.5	3037.1	3189.7	3196.6	2920	-
CH ₂ sym. stretch A''	3157.5	3165.8	2962.9	3002.3	3176.9	3158.6	2835	2940
C – H stretch A'	3122.4	3135.3	2908.8	2892.4	3160.6	3090.4	2810	2810
C = O stretch A'	1989.5	2002.1	1786.6	1812.0	1779.0	1789.1	1753	1747
CH ₂ def. A''	1610.0	1616.4	1474.3	1477.0	1622.6	1659.2	1440	1439
CH ₂ scissor. A'	1569.5	1564.5	1426.7	1419.4	1571.0	1561.9	1410	-
CH ₂ def. C-O A'	1512.4	1488.9	1390.6	1368.9	1469.1	1386.0	1376	-
C-O-H bend. A'	1378.6	1365.9	1278.3	1243.	1370.	1359.9	1266	-
CH ₂ def. A''	1368.3	1323.3	1247.2	1205.4	1364.1	1340.6	1117	-
C-O stretch. A'	1243.0	1224.1	1125.5	1102.9	1236.0	1206.7	1059	1065
CH ₂ def.+ C-H o.plane bend. A''	1224.0	1198.5	1102.9	1076.8	1183.5	1176.0	1050	-
C-C stretch. A'	930.0	1077.8	860.8	982.6	932.3	1061.6	861	-
C-H o.plane bend. A''	816.0	813.0	763.1	728.5	809.8	815.4	762	-
O-C-C bend. A'	801.6	587.1	721.1	544.8	787.2	6323	550	538
OH torsion A''	333.0	358.1	386.4	321.3	329.1	432.8	341 ^(c)	331
C-H i.p. bend + C=O i.p. bend A'	205.1	239.2	284.3	181.9	299.8	231.7	260 ^(c)	-
τ CH ₂ OH torsion A''	143.3	70.1	204.3	70.7	105.5	94.4	195 ^(c)	-

^(a) تمثل القيم التجريبية في الحالة الغازية [13]، ^(b) تمثل القيم التجريبية في حالة استخدام Ar-matrix [15]، ^(c) من العمل [22].

الجدول (3): فروقات الطاقة بين المماكبات المستقرة لجزيء غليكول ألدهيد في الحالة الغازية بالنسبة إلى المماكب CC، وقيم الحواجز الكمونية (المقدرة بـ (kJ/mol)).

	القيم المحسوبة بالطرائق الكوانتية				
	في هذا العمل ^(a)	[26]	[27]	[25]	[14]
TT	12.87	13.44	15.29	14	10
T1	13.56	14.22	15.52	-	-
T2	21.19	21.06	22.31	-	-
TS1	15.49	16.74	17.58	-	-
TS2	22.58	23.79	24.40	-	-
TS3	23.11	23.79	23.82	-	-
V _{max} ^(b)	21.82	22.90	22.67	-	-

^(a) باستخدام الطريقة DF/B3LYP/311-6++G(d,p)، ^(b) قيمة الحاجز الكموني للتحويل CC → TT.

نلاحظ من الجدول (1) أن القيم النظرية المحددة باستخدام النظرية DFT للتواترات الاهتزازية تتطابق مع القيم التجريبية [10] بصورة جيدة، إلا أن قيمة التواتر التجريبي العائد إلى الاهتزاز الانحنائي C-C-O والبالغة 550 cm^{-1} للمماكب CC لا تتطابق مع القيمة المحسوبة نظريا والبالغة 787.2 cm^{-1} ، ولو رجعنا إلى الطيف المبين في العمل

[10]، لوجدنا عصابات كثيرة في المجال 780 cm^{-1} لم يتم تنسيبها. ونلاحظ أيضاً أن قيمة التواتر الفتلي للرابطة المركزية المحددة في هذا العمل (204 cm^{-1})، تتطابق مع القيمة التجريبية (195 cm^{-1}). نستنتج من الجدول (3) أن لغليكول أدهيد خمسة مماكبات مستقرة، وهي المماكبات الواقعة في النهايات الصغرى في منحنيات سطح الطاقة الكامنة، ويكون الماكب CC أكثر ثباتاً، ثم يليه الماكب TT، ونلاحظ أيضاً تطابقاً جيداً بين قيم الطاقة لجميع المماكبات المكتشفة هنا وفي أعمال سابقة [26,27]، إلا أن باتاجيسيك ورفاقه [26] اكتشفوا 10 مماكبات، ولكن، افترضوا أن كل مماكب واقع في نهاية صغرى وعظمى يمثل مماكباً مستقراً، وبذلك تتطابق هذه النتيجة مع ما توصلنا إليه، إذا أخذنا بالحسبان المماكبات المكتشفة والواقعة في النهايات الصغرى والعظمى المبينة في الشكل (3).

هيدروكسي أسيتون:

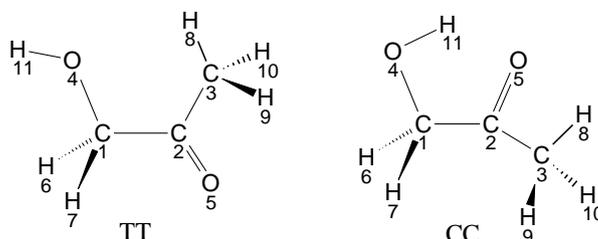
من المتوقع أن يمتلك هيدروكسي أسيتون أكثر من بنية هندسية متوازنة، وذلك بسبب التأثيرات المتبادلة بين المجموعات الثلاث CO و OH و CH_3 ، وتبين النتائج التجريبية أن لهيدروكسي أسيتون مماكبين من الشكل CC و TT. يوضح الشكل (4) الأشكال الفراغية للمماكب CC الأكثر استقراراً، والمماكب TT الأعلى طاقةً. من أجل هذا الجزيء، استخدمنا الطريقة DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)، لتحديد البنى الهندسية المستقرة، وخصائصها في حالتها الغازية، وفي المحلول بوجود الماء بصفته مذيب، وكذلك منحنى سطح الطاقة الكامنة للدوران الداخلي حول الروابط الآتية: الرابطة المركزية C - C، والرابطة C - O، والرابطة C - C المرتبطة بالمجموعة CH_3 . يوضح الشكل (5) سطح الطاقة الكامنة للدوران الداخلي حول الرابطة C - C في الحالة الغازية، وذلك بتغيير الزاوية الفتلية $\angle \text{CCCO}$ بمقدار قدره 5 درجات. نستنتج من الشكل (5) وجود عدة بنى هندسية مستقرة:

1. تتطابق البنية TT مع البنية المتوقعة تجريبياً.
2. توافق النهاية الصغرى تلك البنية التي تكون فيها قيمة الزاوية $\angle \text{OCCO}$ مساوية 4 درجات، وسنطلق عليها بالبنية CC1، إذ تدور المجموعة CH_3 بدرجة قدرها 26 عما هي في حالة CC، التي تكون متناظرة بالنسبة إلى المجموعة $\text{C}=\text{O}$ ، أي أن $\angle \text{H}_8\text{C}_3\text{C}_2\text{O}_5 = 0$ ، انظر الشكل (4).
3. تصبح البنية CC غير متناظرة بالنسبة إلى المجموعة CH_3 ؛ إذ تدور هذه المجموعة أيضاً بدرجة قدرها 26، وسنطلق عليها بالبنية CC2، انظر الشكل (6).

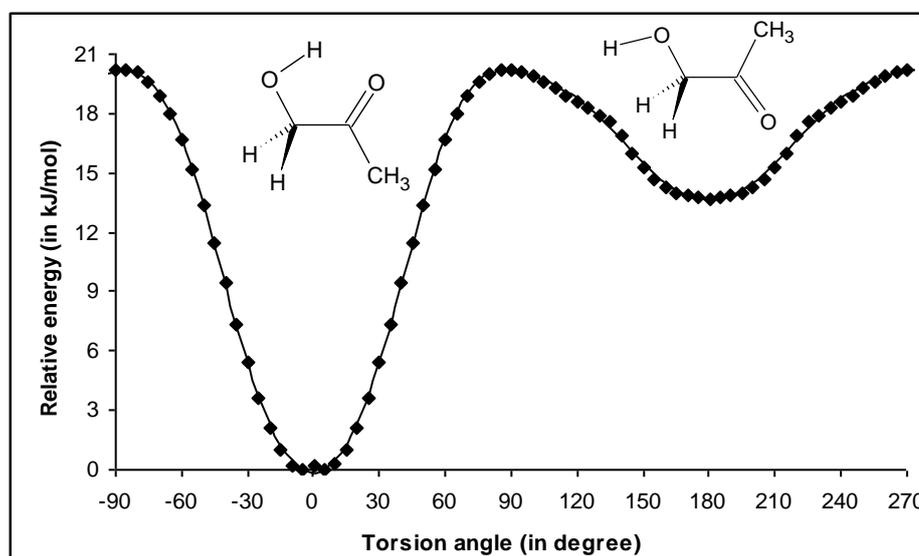
لنلاحظ خلال عملية تحديد الطاقة في المنحني المبين في الشكل (5) أن كل نقطة تكون فيها مجموعة الميثيل CH_3 مفتولة بزاوية قدرها 26 درجة تقريباً، وأن قيمة فرق الطاقة بين CC1 و CC2 تساوي 0.226 kJ/mol . فضلاً عن ذلك قمنا أيضاً بتحديد طاقة المماكب CC المتناظر باستخدام الطريقة النظرية نفسها، الذي يعلو طاقة البنية CC1 بمقدار قدره 0.316 kJ/mol ، وطاقة البنية CC2 بمقدار قدره 0.09 kJ/mol . أما فرق الطاقة بين البنى السابقة وبين المماكب TT، فيبلغ 13.687 kJ/mol بالنسبة إلى CC1 و 13.461 kJ/mol بالنسبة إلى CC2، و 13.597 kJ/mol بالنسبة إلى CC. إلا أن المماكب CC لا يكون متناظراً بدقة، انظر المناقشة أدناه.

نلاحظ من الشكل (5) أيضاً أن قيمة الحاجز الكموني بين المماكبين CC1 و TT، أي قيمة V_{max} ، تساوي 20.007 kJ/mol ، في حين تبلغ هذه القيمة بالنسبة إلى المماكبين CC و TT، نحو 20.245 kJ/mol . وهنا يمكن أن نطرح السؤال الآتي: أية بنية من هاتين البنيتين تمثل البنية الحقيقية؟ وهل توجد بنية أخرى أكثر استقراراً من البنية المكتشفة؟ لكي نجيب عن هذين السؤالين، لا بد من تحديد سطح الطاقة الكامنة للدوران الداخلي للمجموعة CH_3

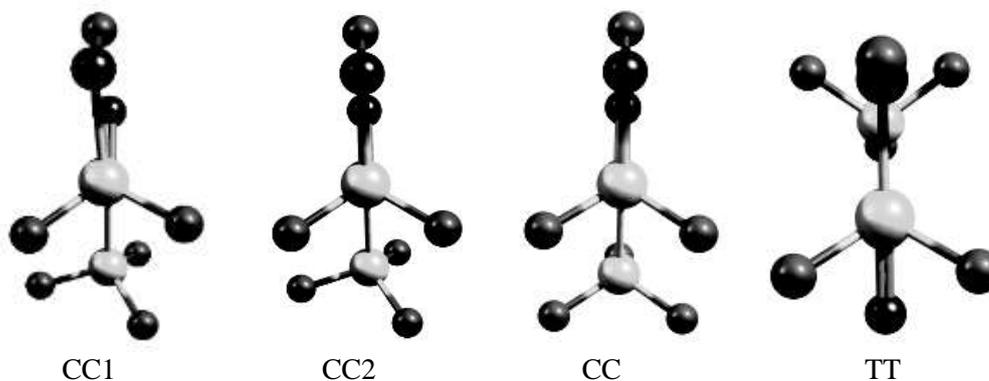
بوجود المذيب وفي الحالة الغازية، وكذلك بالنسبة للمجموعة OH. يبين الشكلان (7) و (8) منحنيات سطح الطاقة الكامنة للدوران الداخلي للمجموعة CH_3 بدلالة الزاوية ثنائية السطح $\text{H}_8\text{C}_3\text{C}_2\text{O}_1$ ؛ انظر الشكل (4)، وكذلك بالنسبة للمجموعة OH؛ إذ قمنا بتغيير الزاوية كل 5 درجات؛ وتوافق الدرجة 0، في منحنيات سطح الطاقة، المماكب .CC2



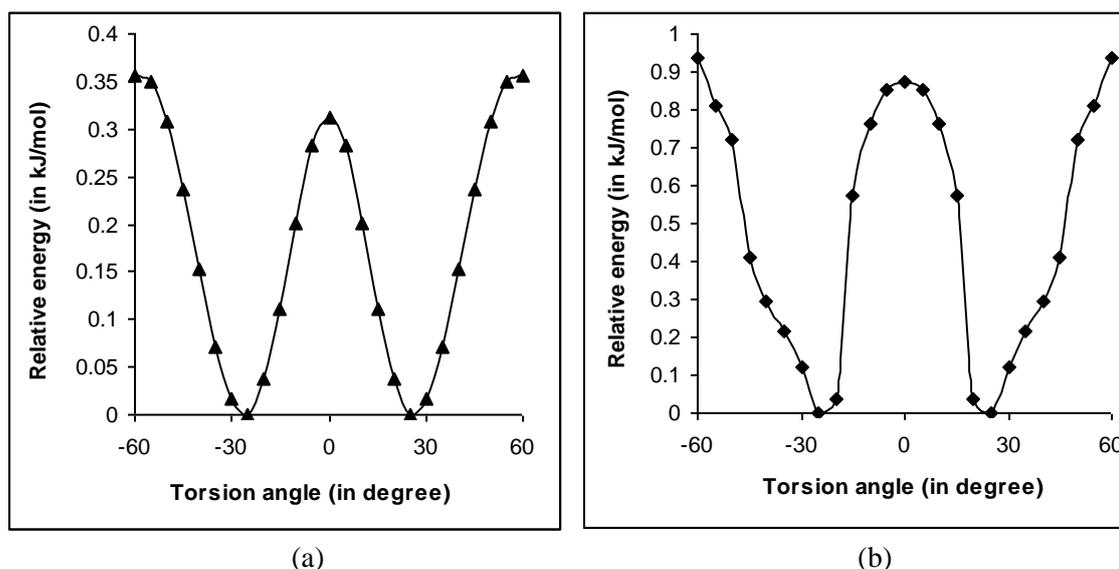
الشكل (4): المماكبات المحددة تجريبيا لهيدروكسي أسيتون في الحالة الغازية والسائلة.



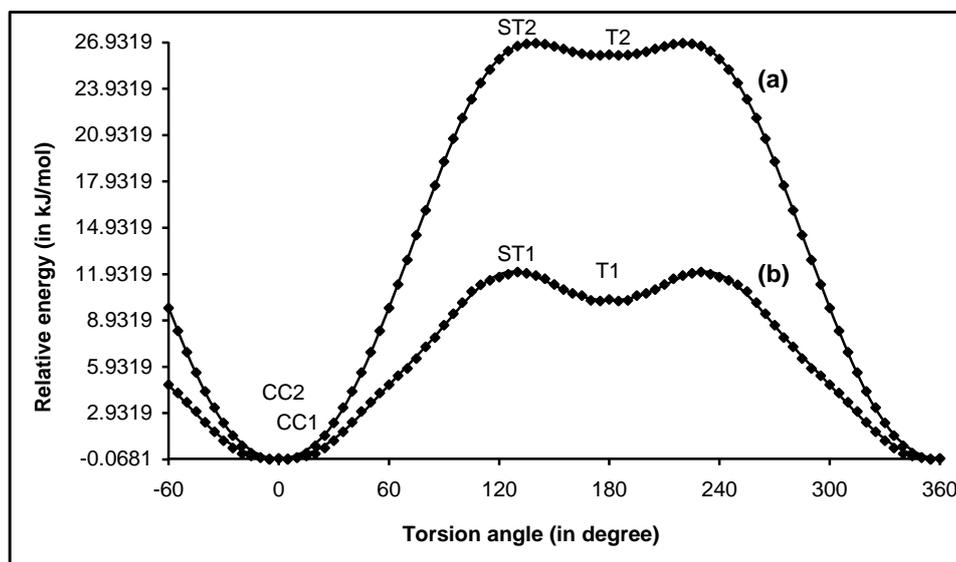
الشكل (5): منحنى سطح الطاقة الكامنة للدوران الداخلي حول الرابطة المركزية $\text{C}-\text{C}$ بدلالة تغير الزاوية الفتلية $\text{C}_3\text{C}_2\text{C}_1\text{O}_4$ في الحالة الغازية.



الشكل (6): الأشكال الفراغية لهيدروكسي أسيتون (مساقت نيومن) المحددة نظريا في الحالة الغازية.



الشكل (7): سطح الطاقة الكامنة للدوران الداخلي للمجموعة CH_3 : (a) في الحالة الغازية، (b) بوجود الماء.



الشكل (8): سطح الطاقة الكامنة للدوران الداخلي للمجموعة OH : (a) في الحالة الغازية، (b) بوجود الماء.

نستنتج من الأشكال السابقة أن النهايات الصغرى تتوافق مع تلك البنية التي وجدناه خلال تحديد سطح الطاقة الكامنة للدوران الداخلي حول الرابطة المركزية $\text{C}_1\text{-C}_2$ ، الشكل (5)، أي تتطابق مع البنية CC_1 ، ولا يحافظ المماكب CC على مستوي التناظر، إذ يتحول إلى البنية CC_2 ، وهكذا فإن البنية المتوازنة الأكثر استقراراً هي البنية CC_1 . ولكن يشير يونغ ورفاقه [28] إلى أن المماكب الآخر الأعلى في الطاقة من المماكب CC ، يجب أن يقع عند المجال 90 kJ/mol ، وكما نلاحظ من الشكل (5)، أن هذه النتيجة متناقضة تماماً مع حساباتنا؛ حتى أن هذا المجال لا وجود له في منحنى سطح الطاقة المبين في الشكل (5).

فضلاً عن ذلك، نجد من الشكل (7) أن منحنى سطح الطاقة لدوران المجموعة CH_3 غير متناظر، وأن فرق الطاقة بين CC_2 و CC_1 في الحالة الغازية يبلغ نحو 33.6 J/mol ، في حين تبلغ قيمة الحاجز الكموني V_{max}

نحو 355.7 J/mol انطلاقاً من CC1، أو 42.8 J/mol انطلاقاً من CC2 في الحالة الغازية، ويصبح هذا السطح في الحالة السائلة أكثر تعقيداً، ولكنه يتوافق مع البنى الهندسية المستقرة في الحالة الغازية؛ إذ يبلغ فرق الطاقة بين CC1 و CC2 في هذه الحالة نحو 68.1 J/mol، وتبلغ قيمة الحاجز الكموني V_{max} نحو 937.7 J/mol انطلاقاً من CC1. ونلاحظ من منحنيات سطح الطاقة لدوران المجموعة OH أن فرق الطاقة بين CC1 و CC2 يساوي 26.1 kJ/mol و 10.2 kJ/mol، وتبلغ قيمة الحاجز الكموني V_{max} نحو 12.1 kJ/mol و 21.9 kJ/mol انطلاقاً من CC1 في الحالة الغازية والسائلة على الترتيب.

بغض النظر عن البنى المستقرة المتقاربة في الطاقة أثناء دوران المجموعة CH_3 ، نلاحظ أن قيمة الحاجز الكموني لدوران هذه المجموعة (0.356 kJ/mol) أخفض من القيم الموافقة لجزيئات شبيهة، مثل الأسيون وأسيث ألدهيد [23]؛ إذ تبلغ قيمة هذا الحاجز لهذين الجزيئين نحو 3.260 kJ/mol و 4.890 kJ/mol على الترتيب، ويفسر ذلك بسبب التأثيرات المتبادلة للرابطة الهيدروجينية، التي تؤدي إلى انزياح الكثافة الإلكترونية من مجموعة الكربونيل إلى الرابطة O...H.

على الرغم من الاختلاف في بنية CC والبنى المتوازنة الأخرى، إلا أن فرق الطاقة بينهما صغير في الحالتين الغازية والسائلة، وهذا ما يصعب من إجراء التحليل الطيفية لهذا الجزيء، وذلك لأن درجة حرارة الغرفة تكافئ طاقة قدرها $kT = 2.479 \text{ kJ/mol}$ (207.2 cm^{-1})، وبذلك فإن هذه القيمة أكبر بكثير من فرق الطاقة بين CC والبنى المتوازنة، وهذا ما يؤدي إلى انزياح التوازن بين هاتين البنيتين نحو الماكب CC، ونتيجة لذلك تأخذ جميع الجزيئات تقريباً الشكل CC، وبالطبع، تكون جميع التواترات الاهتزازية المكتشفة عائدة للماكب CC. ولذلك من المهم جداً تحديد قيم التواترات الاهتزازية لجميع البنى المستقرة ومقارنتها مع القيم المكتشفة تجريبياً. لذلك قمنا بتحديد هذه التواترات لجميع البنى المستقرة في الحالة الغازية والسائلة، وذلك بإجراء عملية الـ optimization للبنى الهندسية المتوازنة مرة ثانية، ولكن بجعل التدرج الأعظمي (Maximum Gradient) (من المرتبة 10^{-5} بدلا من المرتبة 10^{-4})، دون تثبيت أية زوايا، واستخدام البارامترات الفراغية (أطوال الروابط والزوايا فيما بينها) الناتجة عن هذه العملية، ثم إجراء الحسابات الاهتزازية. يوضح الجدول (5) الاختلافات الأساسية بين البنى المتوازنة وطاقتها، في حين يعرض الجدول (6) قيم تواتراتها الاهتزازية المحسوبة للمماكبات CC، و CC1، و CC2، و TT، والقيم التجريبية المأخوذة من العمل [10] في الحالة السائلة للمماكب CC. وتجدر الإشارة إلى أن المماكب CC2، في حال جعل التدرج الأعظمي مساويا 10^{-5} ، يتحول إلى المماكب CC1، أما في حال جعل التدرج الأعظمي مساويا 10^{-5} ، فإنه يحافظ على بنيته. إذاً، لجزيء هيدروكسي أسيون أكثر من بنية مستقرة، نحو 12 مماكباً، في الحالة الغازية والسائلة، ويكون المماكب CC1 أكثر استقراراً من المماكبات الأخرى.

الجدول (5): قيم بعض الزوايا الثنائية السطح (بالدرجة) للمماكبات المستقرة، وطاقاتها، وفرقات الطاقة بالنسبة إلى CC.

بعض الخصائص	في الحالة الغازية			في الحالة السائلة		
	CC	TT	CC1	CC	TT	CC1
$\angle O_4C_1C_2O_5$	0	180	3.956	0.081	179.509	4.466
$\angle H_{11}O_4C_2C_1$	0	180	4.397	0.930	178.180	6.472
$\angle H_8C_3C_2O_5$	0	0	26.544	0.337	0	20.758
$E(\text{hartree})$	-268.46153	-266.45644	-268.46165	-268.47305	-268.46861	-268.47333
$\Delta E(\text{kJ/mol})$	0	13.3640	-0.3151	0	11.6572	-0.7351

الجدول (6): قيم التواترات التجريبية من أجل الماكب CC في الحالة السائلة، وكذلك القيم المحسوبة لجميع الماكبات المستقرة باستخدام الطريقة DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) في الحالة الغازية وبوجود الماء.

Normal Modes and symmetry	IR liquid [10]	Calculation Values					
		Gas phase			In water		
		CC	TT	CC1	CC	TT	CC1
O-H stretch. A'	3405	3720.8	3877.23	3721.67	3639.41	3816.15	3644.78
CH ₃ asym. stretch. A'	2997	3138.8	3134.57	3129.48	3133.47	3158.72	3162.89
CH ₃ asym. stretch. A''	2994 ^(a)	3091.95	3102.42	3092.32	3098.27	3088.84	3106.89
CH ₂ asym. stretch. A''	-	3036.57	3040.12	3032.24	3045.76	3045.82	3045.30
CH ₃ sym. stretch. A'	2926 ^(a)	2987.98	3026.03	3003.66	3035.3	3034.27	3024.08
CH ₂ asym. stretch. A'	2900	2969.4	2987.72	2962.43	3012.52	3004.18	3014.52
C=O stretching A'	1720	1770.53	1783.14	1770.22	1734.57	1736.65	1733.43
CH ₂ scissoring A'	1435 ^(a)	1486.17	1482.83	1482.03	1461.99	1464.71	1477.09
HCH bend. In CH ₃ A'	1422 s	1475.77	1464.05	1478.42	1451.40	1445.32	1459.13
CH ₂ def. A''	-	1465.33	1455.98	1468.71	1448.46	1441.47	1442.31
Sym. CH ₃ bend. A'	1361	1433.7	1414.03	1431.99	1418.50	1420.91	1429.59
HCH bend. In CH ₂ and CH ₃ A'	1283	1390.02	1388.4	1391.64	1380.73	1369.82	1373.35
COH bend. A'	1233	1292.96	1260.07	1293.25	1279.28	1259.20	1291.16
CC stretch. A'	1189	1254.63	1253	1251.27	1246.99	1256.91	1262.59
CO + COH A'	1083	1207.72	1173.62	1200.64	1207.09	1175.69	1187.10
CH ₂ def. A''	-	1111.52	1089.59	1110.94	1089.85	1078.81	1082.45
CH ₂ def. + CO A'	973	1096.01	1074.67	1092.79	1084.75	1072.56	1073.91
CH ₃ rocking A''	870	966.76	979.34	982.73	968.19	975.25	956.54
CC str. + CH ₃ bend. A'	816	868.2	865.22	861.61	858.59	847.35	836.86
CH ₃ + CC + CH ₃ def. A'	768	804.88	758.03	810.04	809.67	765.48	794.78
C=O i.p. bend + OCC bend A'	615	618.21	508.12	615.4	619.85	504.67	598.93
C=O o.p. bend + tOH A''	503	486.25	494.62	486.71	474.30	495.66	483.17
CCC bend A'	418	408.34	482.03	406.73	411.00	475.93	422.44
τOH + C=O i.p. bend A''	330 ^(a)	382.75	215.55	387.04	343.37	236.27	337.81
OCC bend + C=O i.p. bend A'	276 ^(a)	277.23	263.87	274.8	275.97	263.55	281.98
τCH ₂ OH A''	-	139.6	49.7	128.76	105.28	46.21	127.25
τCH ₃ A''	80 ^(b)	59.38	87.85	137.85	123.96	167.19	118.89

(a) من تحليل طيف رامان [10]، (b) تفترض أن تعزى أيضا إلى الاهتزازة الفتلية τCH₂OH تبعا لحسابات النماذج الاهتزازية.

نلاحظ من الجدول (5) أن معظم القيم المحسوبة للتواترات الاهتزازية متوافقة مع القيم التجريبية، ومقاربة من بعضها البعض من أجل جميع الماكبات المستقرة، إلا أن قيمة التواتر المحسوب (118.89 cm^{-1}) العائد إلى فتل المجموعة CH₃ للمماكبات المدروسة بوجود المذيب أكبر من قيمته التجريبية 80 cm^{-1} ، ويمكن تفسير الزيادة في قيمة التواتر الاهتزازي في الحالة السائلة عما هي في الحالة الغازية، بسبب توضع مجموعة الميثيل CH₃ المختلف في الحالة الغازية والسائلة، وهذا ما يؤثر كثيراً على حسابات التواترات الاهتزازية.

فضلاً عن ذلك، نلاحظ أن قيمة التواتر الفتللي المحسوبة للمجموعة CH₃ للمماكب CC1 أكبر بقليل من القيمة التجريبية، ويبلغ الفرق بينهما نحو 39 cm^{-1} . أما قيمة التواتر الفتللي للمجموعة OH، فنجد في العمل [14] أن القيمة المحسوبة تساوي 113 cm^{-1} في الحالة الغازية للمماكب CC، في حين تساوي القيمة المحسوبة في هذا العمل نحو 382.7 cm^{-1} من أجل المماكب نفسه، وهي تقع في مجال القيمة التجريبية المحددة في العمل [10]، والتي تساوي

330.0 cm^{-1} . وتجدر الإشارة إلى أن هذه القيمة تقع في مجال قيمة التواتر لدوران المجموعة OH لجزيء الإيثانول و 305.5 cm^{-1} و 250 cm^{-1} على الترتيب. وفيما يخص مقارنة التواتر الفعلي حول الرابطة المركزية C_1-C_2 ، الذي يساوي 127.3 cm^{-1} للماكب CC1، و 105.3 cm^{-1} للماكب CC، لا نستطيع إجراء المقارنة مع القيم التجريبية، وذلك بسبب عدم ظهور العصابة العائدة لهذه الاهتزازة في طيف تحت الأحمر وطيف رامان في العمل [10]، ولكن يؤكد هذا العمل أنه يجب أن تكون بالقرب من المجال 80 cm^{-1} . ولكن نلاحظ أن القيم المحسوبة لهذه الاهتزازة تقع في مجال القيمة التجريبية المكتشفة لجزيء غليكول الإيثيلين (145 cm^{-1}) [37]. وتجدر الإشارة إلى أن ظهور العصابتين 1083 cm^{-1} و 1057 cm^{-1} في طيف تحت الأحمر (1089.5 cm^{-1} و 1053 cm^{-1} في طيف رامان) العائدتين للحركة الاهتزازية $\nu(C-O)$ ، يمثل دليلاً قاطعاً على أن لجزيء هيدروكسي أستون أكثر من بنية مستقرة.

الاستنتاجات والتوصيات:

نستنتج من الدراسة الكوانتية لجزيء غليكول أدهيد ما يأتي:

1. لجزيء غليكول أدهيد سبعة مماكبات مستقرة، أربعة منها (CC، TT، T1، و T2) تقع في نهاية صغرى، وثلاثة منها (TS_1 ، TS_2 ، و TS_3) تقع في نهاية عظمى، ويعد الماكب CC أكثر استقراراً. وتتطابق هذه النتيجة مع ما وجدته باوشاوكس ورفاقه [25].
2. تتطابق التواترات المحسوبة مع قيم التواترات المحددة تجريبياً، إلا أن القيمة التجريبية للتواتر الانحنائي (C-O bend) (550 cm^{-1})، تكون أصغر من القيمة المحسوبة (721 cm^{-1})، مع العلم أنه يوجد العديد من العصابات في المجال 700 cm^{-1} لم يتم تنسيبها [10]، وقد تكون إحدى هذه العصابات عائدة لهذا التواتر.
3. تتطابق القيم المحسوبة لفروقات الطاقة، والحواجز الكمونية المحسوبة في هذا العمل بصورة جيدة مع النتائج النظرية الأخرى.

أما من أجل جزيء هيدروكسي أستون، فنستنتج من الدراسة الكوانتية ما يأتي:

1. لجزيء هيدروكسي أستون العديد من البنى الفراغية المستقرة، وتبلغ نحو 15 بنية واقعة في النهايات الصغرى والعظمى، ويكون الماكب CC1 أكثر استقراراً من بقية المماكبات الأخرى، ويليه الماكب CC غير المتناظر (CC2) في الحالتين الغازية والسائلة. وتجدر الإشارة إلى أن عند زاوية دوران قدرها 175° ، يوجد مماكب طاقته أدنى من طاقة الماكب T1 في الحالة الغازية، بمقدار قدره 0.0424 kJ/mol .
2. نلاحظ أن منحنيات سطح الطاقة لدوران المجموعتين CH_3 و OH في الحالة السائلة شبيهة بالمنحنيات الموافقة للحالة الغازية، إلا أن طاقات نقاطها أخفض من طاقات نقاط منحنيات الحالة الغازية. كذلك نلاحظ أن المماكب الواقع عند الزاوية 175° طاقته أخفض من طاقة الماكب T1، ويبلغ فرق الطاقة بينهما نحو 0.110 kJ/mol .
3. إن وجود الرابطة الهيدروجينية في جزيء هيدروكسي أستون، يؤدي إلى ظهور تأثيرات متبادلة بين المجموعات الوظيفية OH و C=O و CH_3 ، مسببة لهذا الجزيء انزياح في الكثافة الإلكترونية من مجموعة الكربونيل إلى الرابطة O...H، وهذا ما أدى إلى عدم استقرار مجموعة الميثيل CH_3 في المماكب CC في الحالة الغازية

والسائلة، واكتشاف بنى هندسية تدور فيها هذه المجموعة بزواوية قدرها 25 درجة تقريباً، وهذا ما أدى إلى تشوه منحنى سطح الطاقة لدوران المجموعتين CH_3 و OH [الشكل (7)]، وبسبب الفروقات الصغيرة في طاقة البنى المتوازنة، تصبح التحاليل الاهتزازية لهذه الماكبات صعبة للغاية، ولا يمكن تحديدها تجريبياً بسبب تداخل العصابات الاهتزازية في طيفي رامان وتحت الأحمر، ويتطلب اكتشافها عملاً شاقاً، وأجهزة طيفية حساسة جداً في مجال درجات الحرارة المنخفضة. وهكذا فإن الحسابات الكوانتية تمثل أعمالاً متممة للأعمال التجريبية، وتعطي تفسيراً واضحاً للتأثيرات المتبادلة ضمن الجزيء، ومع ما يحيطه، كالمذيب وغيره.

المراجع:

- [1] ALBERTS; B., JOHNSON; A., LEWIS; J., RAFF; M., ROBERTS; K., WALTER; P., *Molecular Biology of the Cell*, Garland Publication, 2002. 116-117.
- [2] FULLER; G. M., SHIELDS; D., *Molecular Basis of Medical Cell Biology*, Appleton & Lange, Stamford, CO, 1998. Ch. 2-3.
- [3] STRYER; L., *Biochemistry*, W.H. Freeman & Co, New York, 1988, Ch. 5.
- [4] PENOV; L., BEEMA; A.F., *Free Rad. Biol. Med.* 34 (4), 2003, 429.
- [5] MORGAN; P.E., DEAN; R.T., DAVIES; M.J.J., *Inactivation of cellular enzymes by carbonyls and protein-bound glycation/glycoxidation products*. *Arch. Biochem. Biophys.* 403, 2002, 259.
- [6] RUGGIERO-LOPEZ; D., LECOMTE; M., MOINET; G., PATEREAU; G., LAGARDE; M., WIERNSPERGER; N., *Reaction of metformin with dicarbonyl compounds. possible implication in the inhibition of advanced glycation end product formation*. *Biochem. Pharmacol.* 58, 1999, 1765.
- [7] GLUSHONOK; G.K., PETRAYEV; E.P., SHADYRO; O.I., *Zh Fiz.Khim.* 58, 1984, 111.
- [8] GLUSHONOK; G.K., PETRAYEV; E.P., TURETSKAYA; E.A., SHADYRO; O.I., *Zh. Fiz. Khim.* 60, 1986, 2960.
- [9] GLUSHONOK; G.K., GLUSHONOK; T.G., SHADYRO; O.I., *Kinetics of Equilibrium Attainment between Molecular Glycolaldehyde Structures in an Aqueous Solution*. *Kinet. Catal.* 41 (5), 2000, 620.
- [10] VLASTA M. G. *Vibrational analysis of hydroxyacetone*. *Spectrochimica Acta, Part A*, 61, 2005, 477-484.
- [11] KOBAYASHI; Y., TAKAHARA; H., TAKAHASHI; H., HIGASI; K., *Infrared and raman studies of the structure of crystalline glycolaldehyde* *J. Mol. Struct.* 32, 1976, 235.
- [12] MOHACEK-GROSEV; V., *Spectroscopic arguments for a new crystal phase of glycol-aldehyde*, *J. Raman Spect.*, 36, 2005, 000-000.
- [13] MICHELSEN; H., KLABOE; P., *Spectroscopic Studies of Glycolaldehyde*, *J. Mol. Struct.* 4, 1969, 293.
- [14] ASPIALA; A., MURTO; J., STEN; P., *IR-induced conformer interconversion processes of glycolaldehyde in low-temperature matrices, and ab initio calculations on the energetics and vibrational frequencies of the conformers*, *Chem. Phys.* 106, 1986, 399.
- [15] YAYLAYAN; V.A., HARTY-MAJORS; S., ISMAIL; A.A., *On the basics of carbohydrate-metal chemistry: complexes of palladium(II) with hydroxyaldehyde and -ketone hydrates* *Carbohydr. Res.* 309, 1998, 31.
- [16] GARDINER; D., *Carbohydr. Res.* 2, 1966, 234.
- [17] COLLINS; G.C.S., GEORGE; W.O., *Nuclear magnetic resonance spectra of glycolaldehyde*. *J. Chem. Soc. B*, 1971, 1352.
- [18] STASSINOPOULOU; C.I., ZIOUDROU; C., *A study of the dimeric structures of glycolaldehyde solutions by NMR*. *Tetrahedron* 28, 1972, 1257.
- [19] KOBAYASHI; Y., TAKAHASHI; H., *Spectrochim. Acta* 35A, 1979, 307.
- [20] GLUSHONOK; G.K., GLUSHONOK; T.G., EDIMENCHEVA; I.P., SHADYRO; O.I., *The state and radiation-chemical transformations of hydroxyacetone in aqueous solutions*. *High Energy Chem.* 33 (6), 1999, 364.
- [21] MARSTOKK; K.M., MØLLENDAL; H. *Microwave Spectrum and Dipole Moment of Glycolaldehyde*. *J. Mol. Struct.* 5, 1970, 205.

- [22] MARSTOKK; K.M., MØLLENDAL; H., *Microwave Spectra of Isotopic Glycolaldehydes, Substitution Structure, Intramolecular Hydrogen Bond and Dipole Moment*. J. Mol. Struct. 16, 1973, 259.
- [23] KATTIJA-ARI; M., HARMONY; M.D., Int. J. Quant. Chem. Quant. Chem. Symp. 14, 1980, 443–453.
- [24] SCHACHTSCHNEIDER; J.H., MARTINER; F.S., Technical Report Nos. 57–65 and 231–264, Shell, Emeryville, CA, 1964.
- [25] BOUCHOUX; G., PENAUD-BERRUYER; F., BERTRAND; W., Eur. *Structure, thermochemistry and reactivity of protonated glycolaldehyde*. J. Mass Spectrom. 7, 2001, 351.
- [26] RATAJCZYK; T., PECUL; M, SADLEJ; J. *Potential Energy and Spin-Spin Coupling Constants Surface of Glycolaldehyde*. J. Phys. Chem. A 108, 2004, 2758.
- [27] SENENT; M. L. *Ab Initio Study of the Torsional Spectrum of Glycolaldehyde*. J. Phys. Chem. A 108, 2004, 6286.
- [28] YONG WU, DAIQIAN XIE XIE, YING XUE, *Ab initio studies for the photodissociation mechanism of hydroxyacetone*. J. Comput. Chem. 24, 2003, 931.
- [29] DURIG; J.R., CRAVEN; S.M., HARRIS; W.C., in: J.R. Durig (Ed.), *Vibrational Spectra and Structure*, vol. 1, Marcel Dekker Inc., New York, Chapter 4, 1972.
- [30] JALBOUT A. F., CONTRERAS-TORRES; F.F.; ADAMOWICZ; L., *The hydroxyl-acetone (CH₃COCH₂(OH)) torsional potential and isomerization: A theoretical study*. Int. J. of quantum chemistry, V. 108, Issue 2, 2008, P 279-288.
- [31] 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.
- [32] ROTHAAAN; C. C. *New Developments in Molecular Orbital Theory*. J. Rev. Mod. Phys. 23, 1951, 69.
- [33] PARR; R. G., YANG; W., *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Scientific, 1989.
- [34] SCHMIDT; M. W. and GORDON; M. S. *The Construction and Interpretation of MCSCF wavefunctions*. Ann. Rev. Phys. Chem. 49, 1998, 233-266.
- [35] J.R. Durig, R.A. Larsen, J. Mol. Struct. *Torsional vibrations and barriers to internal rotation for ethanol and 2, 2, 2-trifluoroethanol*. 238, 1989, 195-222.
- [36] SENENT; M.L., SMEYERS; Y.G., DOMINGUEZ-GOMEZ; R., VILLA; M., *Ab initio determination of the far infrared spectra of some isotopic varieties of ethanol*, J. Chem. Phys. 112, 2000, 5809.
- [37] MARK; A. M, RAYMOND; A. D., *Ab Initio Molecular Orbital Conformational Analysis of Prototypical Organic Systems. 1. Ethylene Glycol and 1,2-Dimethoxyethane*. J. Am. Chem. Soc., 114, 1992, 10010-10018.