

دراسة نظرية لبنية 2 - ميتيل بروبيونيل كلوريد في الوضع الإلكتروني الأساسي: سطوح الطاقة الكامنة للدوران الداخلي لمجموعة الإيزوبروبيل، ولمجموعتي الميتيل.

الدكتور محمد عبد الحكيم بدوي*

(تاريخ الإيداع 3 / 2 / 2009. قُبل للنشر في 29/3/2009)

□ الملخص □

درست البيئة الهندسية، وتماكب الجزيء 2 - ميتيل بروبانويل كلوريد في الوضع الإلكتروني الأساسي في الحالة الغازية باستخدام طرائق *Ab initio* (RHF، و DFT، و MP2، و QCISD). عولجت سطوح الطاقة الكامنة (PES)، والمناطق الموافقة للتحويلات بين المماكبات نتيجةً لدوران مجموعة الإيزوبروبيل، ومجموعتي الميتيل بتقريب أحادي البعد. درس تأثير مجموعة من التوابع المدارية الذرية الأساسية والطرائق المختلفة في دقة تحديد صفات المنحنيات (PES). وجد أن القيم المحسوبة لفرق الطاقة بين المماكبات (ΔE) تتسجم جيداً مع القيم التجريبية عند استخدام بعض التوابع الذرية الأساسية المقبولة. قورنت قيم الحواجز الكمونية للتحويلات $cis \rightarrow gauche$ و $gauche \leftrightarrow gauche$ ، وكذلك الحواجز الكمونية لدوران المجموعة الإيزوبروبيلية ومجموعتي الميتيل مع تلك القيم النظرية والتجريبية العائدة لجزيئات شبيهة، مثل 2- ميتيل بروبانول، و 2 - ميتيل بروبيونيل فلوريد.

الكلمات المفتاحية: 2- ميتيل بروبيونيل كلوريد، دوران داخلي، حسابات *Ab initio*، التماكب.

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

Theoretical Study of the Structure of 2-Methylpropionyl Chloride in the Ground Electronic State: Potential Energy Surface of Internal Rotation of Isopropyl and Two Methyl Groups

Dr. M. Abd Al-Hakim Badawi*

(Received 3 / 2 / 2009. Accepted 29/3/2009)

□ ABSTRACT □

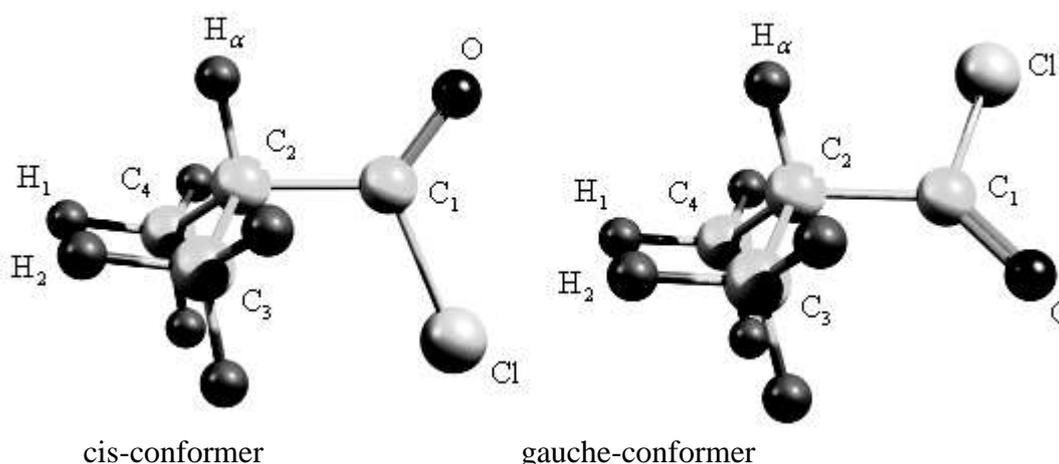
The geometric structure and isomerization of the 2-methylpropionyl chloride molecule in the ground electronic state in gaseous phase was studied using Ab initio methods (RHF, DFT, MP2 and QCISD). The potential energy surface (PES) and regions corresponding to transitions between conformers by the rotation of the isopropyl and two methyl groups was examined in one-dimensional approximation. The influence of the atomic orbital basis set and the method on the accuracy of the calculation of PES characteristics was considered. The calculation of the energy differences of conformers (ΔE) using reasonable basis sets provides values in good agreement with experimental results. The values of the potential barriers to gauche \leftrightarrow gauche and cis \rightarrow gauche transitions, and also the barrier of isopropyl and two methyl groups were compared with the same values for similar molecules as 2-methylpropanol and 2-methylpropionyl fluoride.

Keywords: 2-Methylpropionyl chloride; Internal rotation; Ab initio calculation; Isomerization.

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

مقدمة:

يمثل هذا العمل جزءاً من الدراسات النظرية للجزيئات المرنة، التي تبدي دوراً داخلياً حول الروابط الأحادية في الوضع الإلكتروني الأساسي. لقد درس جزيء 2-ميثيل بروبيونيل كلوريد (MPCI) ($(CH_3)_2CHCOCl$) نظرياً في العمل [1] باستخدام الطريقة MM، وفي العمل [2] باستخدام الطرائق النظرية RHF/3-21G، و RHF/4-31G، و RHF/6-31G، ودرس تجريبياً في العمل [3] باستخدام التبعثر الإلكتروني (ED) في الحالة الغازية، أما في العملين [5,4] فدرس تجريبياً باستخدام المطيافية تحت الحمراء ومطيافية رامان، ونظرياً باستخدام الطريقتين MP2/6-31(d) و MP2/6-311G(d,p). وتبين جميع هذه الدراسات أن للجزيء MPCI مماكبين مستقرين: المماكب Gauche الأكثر ثباتاً (تكون فيه مجموعة الميثيل مقابلة للمجموعة الكربونيلية)، والمماكب cis الأعلى طاقةً [انظر الشكل (1)]. سنقوم في هذا العمل بدراسة هذا الجزيء نظرياً باستخدام الطرائق النظرية RHF، و DFT، و MP2، و QCISD، وسنبين تأثير التوابع الأساسية المختلفة المستخدمة في كل طريقة من هذه الطرائق في شكل منحنيات سطح الطاقة الكامنة (PES) للدوران الداخلي لمجموعة الإيزوبروبيل، ولمجموعتي الميثيل. وسنقوم أيضاً بمقارنة نتائج هذه الدراسة بنتائج الدراسات التجريبية والنظرية لبعض الجزيئات الشبيهة، مثل 2-ميثيل بروبانال (MP) [6]، و 2-ميثيل بروبيونيل فلوريد [7] (MPF).



الشكل (1): بنية المماكبين cis و gauche لجزيء 2-ميثيل بروبيونيل كلوريد.

أهداف البحث وأهميته:

يهدف هذا البحث إلى تحديد البنى المستقرة لجزيء 2-ميثيل بروبيونيل كلوريد، في الطور الغازي باستخدام طرائق ميكانيكية كوانتية مستندة على النظريات RHF، و DFT، و MP2، و QCISD، وذلك باستخدام توابع أساسية مختلفة، وتأثيرها في سطح الطاقة الكامنة (PES) للدوران الداخلي لمجموعة الإيزوبروبيل، ولمجموعتي الميثيل بالنسبة إلى المماكبين cis و gauche، وتأويل منحنى سطح الطاقة الكامنة بواسطة سلسلة فورييه، وتحديد معاملاتهما، وذلك لأهميته في تحديد الخواص الترموديناميكية والحركية لمماكبات هذا الجزيء.

RHF: Restricted Hartree Fock [8]

DFT: Density Functional Theory [9]

MP2: second order Moller-Plesset Theory [10]

QCISD: single-and double-quadratic configuration interaction Theory [11]

طرائق البحث ومواده:

استخدمت البرامج PC GAMESS [12]، و GAMESS-US [13]، و GAUSSIAN-03 [14]، لتحديد المعاملات الفراغية لمماكبات الجزيء 2- ميتيل بروبيونيل كلوريد، وسطوح الطاقة الكامنة اعتماداً على نظرية الاضطراب MP2، وطريقة التأثيرات التشكيلية QCISD، وكذلك نظرية تابعة الكثافة DFT باستخدام توابع أساسية مختلفة.

النتائج والمناقشة:

1. المعاملات الفراغية:

دُرس الجزيء MPCI تجريبياً في أعمال سابقة في الوضع الإلكتروني الأساسي (S_0) [3-5]، وتبين الدراسة باستخدام التبعثر الإلكتروني في الطور الغازي [3]، أن للجزيء مماكبين مستقرين: هما gauche (إذ تكون ذرة الكربون مقابلة لإحدى مجموعتي الميتيل)، والمماكب cis (إذ تكون ذرة الأكسجين مقابلة لذرة الهيدروجين H_α) (انظر الشكل 1). ويعد المماكب gauche الأكثر استقراراً، ويبلغ تركيزه في الحالة الغازية نحو 98%، ومن خلال هذه الدراسات تم تحديد المعاملات الفراغية (أطوال الروابط والزوايا فيما بينها) للمماكب gauche. في هذا العمل قمنا بتحديد المعاملات الفراغية للمماكب gauche باستخدام طرائق الـ Ab initio المختلفة. يضم الجدول (1) القيم المحسوبة نظرياً والتجريبية للمماكب gauche (رُقمت الذرات حسب الشكل 1). وتجدر الإشارة إلى أن القيم المحسوبة بالطرائق النظرية المختلفة قريبة من بعضها، إلا أن الطريقتين QCISD و MP2 تعطيان معاملات فراغية قريبة جداً من المعاملات المحددة تجريبياً (مع الأخذ بالحسبان الخطأ في تحديدها تجريبياً).

2. فرق الطاقة بين المماكبات، والحواجز الكمونية:

يمثل الجدول (2) فرق الطاقة بين المماكبات ΔE ، وكذلك القيم المصححة بإضافة ΔZPE ، والحواجز الكمونية للتحويلات gauche \leftrightarrow gauche و gauche \rightarrow cis المحددة للجزيء MPCI بالطرائق النظرية المختلفة في الطور الغازي. نلاحظ من الجدول (2) أن فروقات الطاقة بين المماكبات المحددة بوساطة الطرائق المختلفة تقع في مجال القيم المحددة تجريبياً، باستثناء القيم المحسوبة باستخدام الطريقة MM [1]؛ إذ وجد في هذه الطريقة أن المماكب gauche يتشكل عند الزاوية $140^\circ = \angle OC_2C_3H_\alpha$ ، ويبلغ فرق الطاقة بين gauche و cis نحو 35 cm^{-1} ، والطريقة RHF/3-21G في العمل [1]. وتجدر الإشارة إلى أن القيمة التجريبية 240 cm^{-1} حددت بدراسة تابعة الشدة بدرجة الحرارة لعصابات الطيف تحت الأحمر لـ $(CH_3)_2CHCOCl$ المنحل في الكزبون السائل [4]، في حين حددت القيمة التجريبية الأخرى 345 cm^{-1} بالطريقة نفسها، ولكن بالنسبة إلى شدة العصابات في طيف رامان في الحالة السائلة لـ $(CH_3)_2CHCOCl$. ونجد أن الفرق في تحديد ΔE بوساطة الطريقتين MP2/6-31(d) و MP2/6-31(d,p) (291.6 cm^{-1} و 286.9 cm^{-1} على الترتيب) يبلغ نحو 4.7 cm^{-1} ، وتكون القيمة المحددة لـ ΔE قريبة من القيمة التجريبية 240 cm^{-1} ، في حين تعطي الطريقة QCISD (إذ تضم هذه الطريقة تصحيح الطاقة من المرتبة الرابعة) باستخدام التوابع الذرية نفسها، أي التوابع 6-31(d,p) و 6-31(d)، قياً لفرق الطاقة (318.7 cm^{-1} و 317.8 cm^{-1}) قريبة من القيمة التجريبية 345 cm^{-1} ، المحددة تجريبياً بدراسة تابعة شدة عصابات طيف رامان بدرجة الحرارة.

الجدول (1): المعاملات الفراغية للمماكب gauche لجزيء 2- ميتيل بروبيونيل كلوريد في الوضع S_0 .

المعاملات الفراغية* Exp.[3]	QCISD			MP2			
	31-6G(d)	31-6G(d)	cc-pvdz	31-6G(d)	31-6G(d,p)	cc-pvdz	
R(C-H _{meth})	1.108(6)	1.097	1.089	1.104	1.092	1.089	1.100
R(C=O)	1.186(3)	1.199	1.198	1.193	1.202	1.202	1.199
R(C-Cl)	1.804(4)	1.803	1.802	1.817	1.807	1.805	1.830
R(C ₂ -C ₃)	1.511(3)	1.517	1.517	1.534	1.511	1.510	1.515
R(C ₂ -C ₄)	1.534(3)	1.529	1.527	1.542	1.525	1.524	1.531
R(C ₁ -C ₂)	1.540(3)	1.538	1.536	1.534	1.535	1.533	1.541
R(C ₂ -H _α)	1.088(6)	1.099	1.093	1.106	1.096	1.092	1.102
∠C ₂ -C ₁ =O	127.3(7)	126.8	126.7	127.3	127.1	127.0	128.2
∠C ₁ -C ₂ -C ₃	109.7(8)	109.7	109.8	109.9	109.5	109.5	108.7
∠C ₁ -C ₂ -C ₄	109.9(8)	109.8	109.8	110.0	109.7	109.8	110.0
∠C ₃ -C ₂ -C ₄	113.8(3)	112.0	112.0	111.9	111.9	112.0	111.9
∠C ₂ -C ₁ -Cl	113.6(5)	113.2	113.2	112.5	112.8	112.7	111.8
∠O-C ₁ -C ₂ -H _α	130.1(4)	135.0	135.0	133.4	136	136	136

* أطوال الروابط مقدره بالأنغستروم، والزوايا بالدرجة.

الجدول (2): فرق الطاقة بين المماكبات والحواسز الكمونية نحو الحالات الانتقالية V (المعبر عنها بـ cm⁻¹).

Method	ΔE	$\Delta E + \Delta ZPE$	V(gauche ↔ gauche)	V(cis → gauche)
RHF/3-21G[2]	568.4	-	1120.1	-
RHF/4-31G[2]	217.3	-	852.6	-
RHF/6-31G[2]	284.2	-	660.4	-
RHF/6-31G(d) ^(a)	351.0	337.5	329.0	649.0
RHF/6-31G(d,p)	353.2	342.9	337.3	623.0
RHF/6-311G(d,p)	306.0	305.7	353.7	-
RHF/6-311++G(d,p)	242.4	241.7	304.5	-
RHF/cc-pvdz	326.5	-	-	-
DFT/B3LYP/6-31G(d,p)	290.2	258.8	313.6	-
DFT/B3LYP/6-311G(d,p)	260.3	198.4	310.0	-
DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)	171.2	-	257.0	621.6
DFT/B3LYP/cc-pvdz	249.2	-	-	-
MP2/6-31G(d) ^(a)	291.7	290.2	339.7	589.5
MP2/6-31G(d,p)	286.9	283.6	329.7	573.0
MP2/6-311G(d,p)	220.7	-	388.2	-
MP2/6-311++G(d,p)	96.3	-	275.2	-
MP2/cc-pvdz	226.6	-	421.8	718.8
MP2/acc-pvdz	117.0	-	-	-
QCISD/6-31G(d)	318.7	-	-	-
QCISD/6-31G(d,p)	317.8	-	-	-
QCISD/ cc-pvdz	285.7	-	-	-
ED[3]	245 ± 18	-	-	-
IR [4] ^(b)	240 ± 12	-	-	-

Raman [4] ^(b)	345 ± 93	-	-	-
--------------------------	-------------	---	---	---

^(a) وجد في العمل [3] أن القيمة المقدرة لـ ΔE باستخدام RHF/6-31G(d) و MP2/6-31G(d) تساوي 385 cm^{-1} و 318 cm^{-1} على الترتيب، وهي مختلفة عن القيم المحددة في هذا العمل، ^(b) انظر المناقشة أدناه.

أما عند استخدام التتابع الأساسية cc-pvdz، فنلاحظ أن القيم المحددة بالطريقتين MP2 (226.6 cm^{-1}) و QCISD (285.7) قريبة من القيم التجريبية المحددة بطريقة التبعثر الإلكتروني (ED) (245 cm^{-1}) في طور الغازي. ولكن يصبح فرق الطاقة في حال ضم التتابع الانتشارية (S و SP)، أي في حال استخدام التتابع aug-pvdz في الطريقة MP2، صغيراً جداً (117.0 cm^{-1}). ولوحظ هذا الأمر عند استخدام الطريقتين RHF و DFT، وكذلك خلال دراسة الجزيء 2 - ميتيل بروبانال (MP) [6] بالطرائق المستخدمة في هذا العمل [انظر الجدول (3)]. وفيما يتعلق بالحواجز الكمونية المحددة نظرياً، للأسف لا نستطيع إجراء المقارنة بالقيم التجريبية بسبب عدم وجودها. ولكن، باستثناء الطرائق النظرية المستخدمة في العمل [2] (انظر الجدول 2)، يبلغ الحاجز الكموني للتحويل gauche ↔ gauche نحو 318 cm^{-1} وسطياً، أما للتحويل gauche → cis فيبلغ وسطياً 629 cm^{-1} . نلاحظ أيضاً من الجدول (2) أن القيمة لفرق طاقة الوضع الصفري ΔZPE المضافة إلى ΔE صغيرة بالقيمة المطلقة (سالبة)، ومستقلة عن كل طريقة من الطرائق الحاسوبية المستخدمة. استناداً إلى نتائج هذا العمل، قمنا بإجراء المقارنة بين الجزيء المدروس وبعض الجزيئات الشبيهة، مثل 2 - ميتيل بروبانال (MP) ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCOH}$) [6]، وكذلك 2 - ميتيل بروبيونيل فلوريد (MPF) ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCOF}$) [7]؛ إذ يتمتع كل منهما بالماكبين gauche و cis، ويكون الماكب gauche أكثر استقراراً من الماكب cis كما في حالة الجزيء المدروس، ويوضح الجدول (3) فروق الطاقة بين الماكبين، والحواجز الكمونية المحسوبة والتجريبية للتحويلات gauche ↔ gauche و gauche → cis لهذه الجزيئات، وللجزيء المدروس.

نلاحظ من الجدول (3) أن فروق الطاقة بين الماكبين gauche و cis تقريباً متقاربة من أجل جميع الجزيئات، ويكون الحاجز الكموني للتحويل gauche ↔ gauche أكبر ما يمكن في الجزيء MP، ويتناقص في حال استبدال ذرة الهيدروجين في هذا الجزيء بذرة هالوجين، ولوحظ الأمر نفسه بالنسبة إلى التحويل gauche → cis.

الجدول (3): فروق الطاقة بين الماكبات والحواجز الكمونية V (المعبر عنها بـ cm^{-1}) للجزيئات 2 - ميتيل بروبانال (MP^(a)).

و 2 - ميتيل بروبيونيل فلوريد (MPF^(b))، و 2 - ميتيل بروبيونيل كلوريد (MPCI).

Method	ΔE			$V(\text{gauche} \leftrightarrow \text{gauche})$			$V(\text{cis} \rightarrow \text{gauche})$		
	MP	MPF	MPCI	MP	MPF	MPCI	MP	MPF	MPCI
RHF/3-21G	516	736	568	804	1346	1120	225	-	-
RHF/4-31G	-	368	217	604	894	853	253	-	-
RHF/6-31G	-	318	284	-	853	660	-	-	-
RHF/6-31G(d)	263	-	351	-	-	329	-	-	649
RHF/6-31G(d,p)	277	-	353	-	-	337	-	-	623
RHF/6-311G(d,p)	-	-	306	-	-	354	-	-	740
MP2/6-31G(d)	-	189 ^(c)	292	-	-	340	-	-	589
MP2/6-31G(d,p)	335	-	287	531	-	330	230	-	573

MP2/cc-pvdz	392	-	227	687	-	422	291	-	719
MP2/acc-pvdz	143	-	117	-	-	-	-	-	-
QCISD/6-31G(d)	-	-	319	-	-	-	-	-	-
QCISD/6-31G(d,p)	-	-	318	-	-	-	-	-	-
QCISD/ cc-pvdz	238	-	286	-	-	-	-	-	-
ED[3]	280	-	245	-	-	-	-	-	-
IR[4]	269	297	240	793	-	-	338	-	-
Raman[4]	-	-	345	-	-	-	-	-	-

(a) انظر العمل [6] والمراجع الواردة فيه، (b) انظر العمل [7] والمراجع الواردة فيه، (c) قدرت في هذا العمل.

3. منحنيات سطح الطاقة الكامنة للدوران الداخلي لمجموعة الإيزوبروبيل:

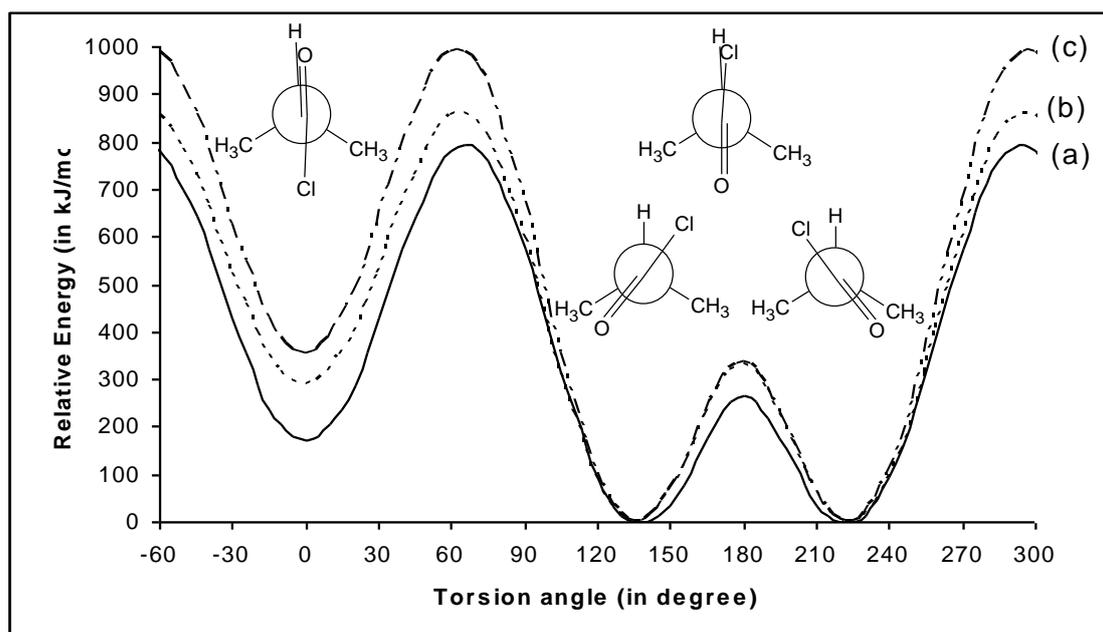
من أجل تحديد منحنيات سطوح الطاقة الكامنة للدوران الداخلي للجزء MPC1 استخدمنا الطرائق RHF/6-31G(d,p)، و MP2/6-31G(d,p)، و DFT/B3LYB/6-311++G(d,p)، وذلك بتغيير الزاوية ثنائية السطح $\angle OC_1C_2H_\alpha$ بمقدار قدره 5 درجات، ويوضح الشكل (2) منحنيات سطوح الطاقة الكامنة المحددة بالطرائق المذكورة. وتجدر الإشارة إلى أننا قد قمنا أيضاً بتحديد سطح الطاقة الكامنة باستخدام الطريقة MP2/6-31G(d,p)، ووجدنا أن نقاط المنحني تتطابق تقريباً مع تلك النقاط المحددة بالطريقة MP2/6-31G(d,p). [انظر الجدول (2)].

يمكن تأويل سطح الطاقة الكامنة للدوران الداخلي لمجموعة الإيزوبروبيل بالعلاقة العامة الآتية [15]:

$$V(\varphi) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^6 V_k (1 - \cos k\varphi)$$

وذلك إذا كان أحد مماكبات الجزيء متناظراً (أي المماكب الذي تكون فيه الزاوية $\angle OC_1C_2H_\alpha$ مساوية الصفر)؛ ويحقق المماكب cis للجزء المدروس ذلك الشرط. بتطبيق هذا الشرط يمكن تحديد المعاملات V_k باستخدام طريقة المربعات الصغرى (نيوتن - رافتسون)؛ إذ يمثل الجدول (4) قيم V_k من أجل الطرائق النظرية الثلاث المذكورة أعلاه.

نلاحظ من الشكل (2) أن فرق الطاقة بين المماكين gauche و cis المحدد بالطريقة RHF يكون أكبر، وأصغر ما يمكن بالنسبة إلى الطريقة DFT، وكذلك الأمر بالنسبة إلى الحاجز الكموني للتحويل gauche → cis، في حين يكون الحاجز الكموني للتحويل gauche ↔ gauche، المحدد بالطريقتين RHF و MP2 متطابقاً تقريباً، وينخفض عند استخدام الطريقة DFT. ونلاحظ من الجدول (4) أن قيم V_k عند استخدام الطريقتين MP2/6-31G(d,p) و MP2/6-31G(d) تقريبا متطابقة. عموماً يتمتع الشكل العام لمنحني سطح الطاقة المحدد بواسطة جميع الطرائق النظرية بهيكلية واحدة.



الشكل (2): سطح الطاقة الكامنة للدوران الداخلي لمجموعة الإيزوبروبيل للجزيء MPCl: (a) المحدد بواسطة DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)، (b) المحدد بواسطة MP2/6-31G(d,p)، (c) المحدد بواسطة RHF/6-31G(d,p).

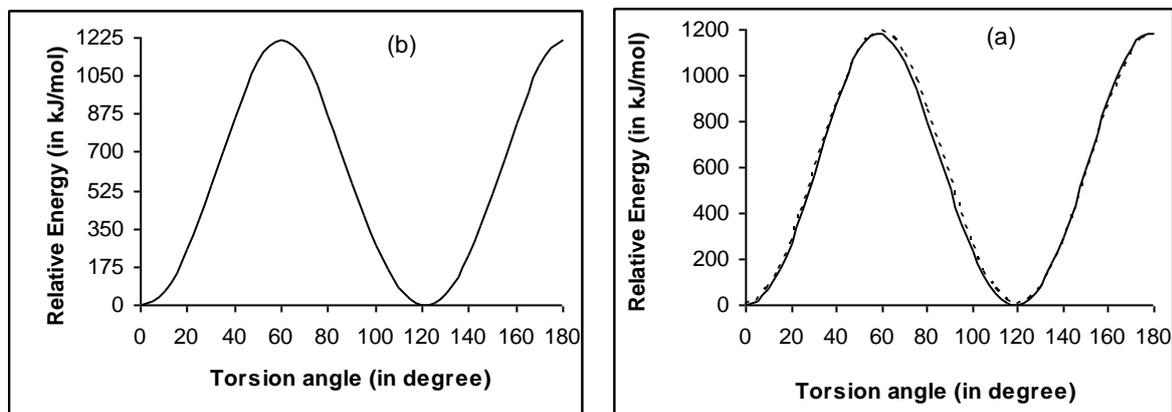
الجدول (4): معاملات سلسلة فورييه، وفروق الطاقة، والحواجز الكمونية للجزيء MPCl (المقدرة بـ cm^{-1}).

	RHF 6-31G(d,p)	DFT B3LYP/6- 311++G(d,p)	MP2 6-31G(d)	MP2 6-31G(d,p)
V_1	-626.4	-420.2	-509.8	-506.1
V_2	354.5	378.6	328.7	312.1
V_3	583.4	485.8	533.7	523.1
V_4	-78.2	-75.4	-97.0	-86.2
V_5	17.7	18.5	13.3	15.4
V_6	-23.8	-18.3	-23.0	-21.8
ΔE	359.5	180.1	299.2	294.1
$V(\text{cis} \rightarrow \text{gauche})$	638.5	612.7	583.4	570.0
$V(\text{gauche} \leftrightarrow \text{gauche})$	334.2	264.2	336.4	326.6
$V(\text{gauche} \rightarrow \text{cis})$	998.0	792.8	882.6	864.1

4. منحنيات سطح الطاقة الكامنة للدوران الداخلي لمجموعات الميتيل:

حددت منحنيات سطح الطاقة الكامنة للدوران الداخلي لمجموعتي الميتيل في المماكين gauche و cis باستخدام الطريقتين MP2/6-31(d,p) و MP2/6-31(d,p)، وذلك بتغيير الزاويتين $\angle \text{H}\alpha\text{C}_2\text{C}_3\text{H}$ و $\angle \text{H}\alpha\text{C}_2\text{C}_4\text{H}$ بمقدار قدره 5 درجات. يوضح الشكل (3) منحنيات سطح الطاقة الكامنة لـ CH_3 بالنسبة إلى المماكين gauche و cis، ويمثل الجدول (5) الحاجز الكموني لدوران CH_3 للجزيئين MPCl و MP [6]. نلاحظ من الشكل (3) والجدول (5) أن الحاجز الكموني لدوران المجموعة CH_3 المقابلة لذرة الأكسجين في المماكين gauche-MPCl (1180 cm^{-1}) أكبر مما هو عليه في المماكين gauche-MP (1000 cm^{-1})، في حين

يكون الحاجز الكموني لدوران المجموعة الأخرى بالنسبة إلى MP و MPCl (1187 cm^{-1} و 1170 cm^{-1} على الترتيب) متقارباً، ويعزى ذلك إلى أن وجود ذرة الكلور في MPCl بدلاً من ذرة الهيدروجين في MP يؤدي إلى انزياح توزيع الكثافة الإلكترونية نحو المجموعة CH_3 المقابلة لذرة الأوكسجين، بينما يبقى توزيع الكثافة الإلكترونية في المجموعة الأخرى ثابتاً تقريباً



الشكل (3): منحنيات سطح الطاقة الكامنة لدوران المجموعة CH_3 المحددة باستخدام الطريقة MP2/6-31G(d): (b) بالنسبة إلى المماكب cis من أجل المجموعتين CH_3 ، (b) بالنسبة إلى المماكب gauche؛ إذ يعزى الخط العادي إلى دوران المجموعة CH_3 المقابلة لـ $\text{C}=\text{O}$ ، في حين يعزى الخط المنقط إلى دوران المجموعة CH_3 الأخرى.

الجدول (5): قيم الحاجز الكموني للدوران الداخلي للمجموعة CH_3 من أجل الجزيئين MP و MPCl المحددة باستخدام الطريقتين MP2/6-31(d) و MP2/6-31(d,p) (المعبر عنها بـ cm^{-1}).

	MP [6]			MPCl					
	MP2/6-31(d,p)		MP2/6-31(d)	MP2/6-31(d,p)					
	gauche*	cis		gauche	cis				
V_3	1000	1170	1125	1180	1187	1214	1178	1183	1214
Exp.[16]	987	1132	-	-	-	-	-	-	-

* تعود القيم الكبيرة لـ V_3 بالنسبة إلى المماكب gauche إلى مجموعة الميثيل المقابلة لذرة الأوكسجين.

في الجزيئين MP و MPCl. ويلاحظ من الجدول (5) أيضاً أن القيم المحددة لـ V_3 من أجل الجزيء MPCl باستخدام الطريقتين MP2/6-31(d) و MP2/6-31(d,p) بالنسبة إلى gauche متقاربة جداً، ومتطابقة تماماً بالنسبة إلى cis. وهذا ما لوحظ أيضاً في أثناء تحديد منحنى سطح الطاقة لدوران مجموعة الإيزوبروبيل [انظر الجدولين (3) و (4)].

الاستنتاجات والتوصيات:

حددت أشكال سطوح الطاقة الكامنة لجزيء 2 - ميثيل بروبيونيل كلوريد؛ إذ يتمتع الشكل العام المحدد باستخدام الطرائق المختلفة بهيكلية واحدة، وقدرت المعاملات الفراغية لمماكي هذا الجزيء بطرائق Ab initio المختلفة، ويتطلب التحديد الدقيق للمعاملات الفراغية استخدام مجموعة كافية من التوابع الأساسية والطرائق الفعالة من أجل ضم

التأثيرات المتبادلة. وقد أعطت بعض الطرائق، مثل QCISD/cc-pVTZ و MP2/cc-pVTZ، معاملات فراغية قريبة من المعاملات الفراغية المحددة تجريبياً بفارق بسيط جداً. أعطت حسابات فرق الطاقة بين المماكبات (ΔE) باستخدام توابع أساسية مقبولة (فعلياً التابع الأساسي cc-pvdz باستخدام الطريقتين MP2 و QCISD) قيماً منسجمة جيداً مع النتائج التجريبية. فسرت منحنيات سطح الطاقة الكامنة باستخدام سلسلة فورييه، وحددت معاملات هذه السلسلة باستخدام طرائق مختلفة، ووجد أن الطريقتين MP2/6-31(d,p) و MP2/6-31(d) تعطيان قيماً متقاربة جداً. على الرغم من عدم وجود المعطيات التجريبية حول الحاجز الكموني لدوران المجموعات الميتيلة (CH_3) في المماكبين gauche و cis للجزيء 2- ميتيل بروبيونيل كلوريد، إلا أن قيمه المحددة باستخدام الطريقتين MP2/6-31(d,p) و MP2/6-31(d) منسجمة جيداً مع القيم النظرية والتجريبية لجزيء مشابه (2 - ميتيل بروبانال).

المراجع:

- [1] BADAWI; H. M., "Conformational equilibria and structure of isopropylcarboxylic acid halides and isopropylcarboxaldehyde", Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, V. 67, 1990, 271-277.
- [2] FASKSNESS; L. G, STOLEVIK; R., *Torsional potential in halogen derivatives of 2-methylpropanal obtained by molecular mechanics calculations.* J. Mol. Struct., V. 67, N 3-4, 1990, 272-277.
- [3] AARSET K., HAGEN K., FAKSNES L G., NYGÅRD; I., "Molecular Structure and Conformational Composition of 2-Methylpropanal and 2-Methylpropionyl Chloride: A Gas-Phase Electron Diffraction and Ab initio Investigation", J. Phys. Chem, 98, 1994, 2848.
- [4] DURIG; J. R., GUIRGIS; G. A., PHANAND; H. V., YIN LI., "Conformational stability, barriers to internal rotation, vibrational assignment and ab initio calculations of 2-methylpropionyl chloride". Journal of Molecular Structure, Volume 406, N. 3, 1997 , 169-189(21).
- [5] DURIG; J. R., YIN LI, SHEN; S., DURIG; D. T. "Conformational stability and structural parameters of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CClO}$ and other $(\text{CH}_3)_n\text{CH}_{3-n}\text{CClO}$ molecules". Journal of Molecular Structure, Volume 449, Issues 2-3, 1998 , 131-157.
- [6] BATAEV; V., KUDICH; A., ABRAMENKOV; A., PUPYSHEV; V., GODUNOV; I., "Theoretical study of the structure of 2-methylpropanal in the ground electronic state: Three-dimensional model for torsional vibrations". Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 822, 2007, 133-144.
- [7] DURIG; J. R., GUIRGIS; G. A., BREWER; W. E., *Microwave, Infrared, and Raman Spectra, Conformational Stability, Structural Parameters, Vibrational Assignment, and ab Initio Calculations for 2-Methylpropionyl Fluoride*". J. Phys. Chem, 96, 1992, 7547-7554.
- [8] ROTHAAAN; C. C. *New Developments in Molecular Orbital Theory.* J. Rev. Mod. Phys. 23, 1951, 69.
- [9] PARR; R. G., YANG; W., *Density Functional Theory of the Electronic Structure of Molecules.* Annu. Rev. Phys. Chem., 46, 1995, 701.

- [10] ANDERSSON; K., MALMQVIST; P., ROOS; B. O., "Second-Order Perturbation Theory with a Complete Active Space Self-Consistent Field Reference Function," J. Chem. Phys., 96, 1992, 1218-1226
- [11] POPLÉ; 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, 5622-5629,
- [12] 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, 75. PC GAMESS: Available from: <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
- [13] SCHMIDT; M. W., BALDRIDGE; K. K., BOATZ; J. A., ELBERT; S. T., GORDON; M. S., JENSEN; J. H., KOSEKI; S., MATSUNAGA; N., NGUYEN; K.A., SU; S., WINDUS; T. L., DUPUIS; M., MONTGOMERY; J. A., *General atomic and molecular electronic structure system.* J. Comput. Chem. 14, 1993, 1347-1363.
- [14] FRISCH; M.J., TRUCKS; G.W., SCHLEGEL; H.B., SCUSERIA; G.E., ROBB; M.A., CHEESEMAN; J.R., MONTGOMERY; J.A., VREVEN; JR., T., KUDIN; K.N., BURANT; J.C., MILLAM; J.M., IYENGAR; S.S., TOMASI; J., BARONE; V., MENNUCCI; B., COSSI; M., SCALMANI; G., REGA; N., PETERSSON; G.A., NAKATSUJI; H., HADA; M., EHARA; M., TOYOTA; K., FUKUDA; R., HASEGAWA; J., ISHIDA; M., NAKAJIMA; T., HONDA; Y., KITAO; O., NAKAI; H., KLENE; M., LI; X., KNOX; J.E., HRATCHIAN; H.P., 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., AYALA; P.Y., MOROKUMA; K., VOTH; G.A., SALVADOR; P., DANNENBERG; J.J., ZAKRZEWSKI; V.G., DAPPRICH; S., DANIELS; A.D., STRAIN; M.C., FARKAS; O., MALICK; D.K., RABUCK; A.D., RAGHAVACHARI; K., FORESMAN; J.B., ORTIZ; J.V., CUI; Q., BABOUL; A.G., CLIFFORD; S., CIOŚŁOWSKI; J., STEFANOV; B.B., LIU; G., LIASHENKO; A., PISKORZ; P., KOMAROMI; I., MARTIN; R.L., FOX; D.J., KEITH; T., ALLAHAM; M.A., PENG; C.Y., NANAYAKKARA; CHALLACOMBE; A., M., GILL; P.M.W., JOHNSON; B., CHEN; W., WONG; M.W., GONZALEZ; C., POPLÉ; J.A., Gaussian 03, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004. See: http://www.gaussian.com/g_misc/g03/citation_g03.htm
- [15] 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, 73-177.
- [16] DURIG; J. R., GUIRDIS; G. A., LITTLE; T. S., STIEFVATER; O. L., "Conformational stability and barriers to internal rotation of 2-methylpropanal by far infrared and microwave spectroscopy". J. Chem. Phys. 91, 1989, 738.

