

## دراسة الاستقرار النسبي لمماكبات الجزيئات 3-C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>CXO، إذ إن X = H, F, Cl, Br, CH<sub>3</sub> باستخدام طرائق الـ Ab initio المختلفة

الدكتور محمد عبد الحكيم بدوي\*

(تاريخ الإيداع 4 / 5 / 2009. قُبل للنشر في 22 / 7 / 2010)

### □ ملخص □

درس الاستقرار النسبي لمماكبات الجزيئات 3-C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>CXO؛ إذ إن X = H, F, Cl, Br, CH<sub>3</sub> باستخدام الطرائق النظرية Ab initio المختلفة، والتوابع الذرية الأساسية المختلفة، وحددت منحنيات الطاقة الكامنة (PES) للدوران الداخلي حول الرابطة المركزية للمجموعات CXO بالنسبة إلى حلقة البروين، وكذلك دوران مجموعة المتيل في حالة الجزيء 3-C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>C(O)CH<sub>3</sub>. وجد أن للجزيئات السابقة مماكبين مستقرين cis و trans، ويختلف الاستقرار النسبي لهذين الشكلين الفراغيين باختلاف X.

قورنت نتائج هذا العمل مع تلك القيم النظرية والتجريبية للجزيئات c-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>CXO، إذ إن X=H,F,Cl,Br,CH<sub>3</sub>، وأجريت بعض الحسابات النظرية المتعلقة بفرق الطاقة والحواجر الكمونية لبعض مماكبات هذه الجزيئات في هذا العمل بهدف المقارنة. وجد أنه في حالة X=CH<sub>3</sub>، يحتفظ الجزيء 3-C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>C(O)CH<sub>3</sub> بمماكبته cis و trans، خلافاً للجزيء c-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>C(O)CH<sub>3</sub>؛ إذ يتمتع بالمماكب cis، ومماكب آخر قريب من trans.

**الكلمات المفتاحية:** 3- حلقي البروين كربوكسألدهيد، هاليدات حمض 3- حلقي البروين كربوكسيليك، دوران داخلي، حسابات ab initio، تماكب.

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

## Study of The Relative Stabilization of Isomers of Molecules 3-C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>CXO, Where X= H, F, Cl, Br, CH<sub>3</sub>, Using Different ab Initio Methods

Dr. Mohammad Abd Al-Hakim Badawi \*

(Received 4 / 5 / 2009. Accepted 22 / 7 / 2010)

### □ ABSTRACT □

The Study of The Relative Stabilization of Isomers of Molecules 3-C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>CXO, where X=H, F, Cl, Br, CH<sub>3</sub> was carried out using different ab initio Methods with different basis set. The potential energy surface (PES) of internal rotation of CXO groups relative to cyclopropene, and also of internal rotation of methyl group in molecule 3-C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>C(O)CH<sub>3</sub>, was identified. It was found that the former molecules have two isomers, a trans and cis isomers. The relative stabilizations of these isomers are different as X change.

The results of this work were compared with theoretical and experimental results of the molecules c-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>CXO, where X=H, F, Cl, Br, CH<sub>3</sub>. Some theoretical calculation related to energy differences and potential barriers of some isomers of these molecules were done in this work for the sake of comparison. It was found that where X=CH<sub>3</sub>, the molecule c-C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>C(O)CH<sub>3</sub> keep its isomers, cis and trans, contrary to molecule c-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>CXO, which has cis isomers and near trans isomers.

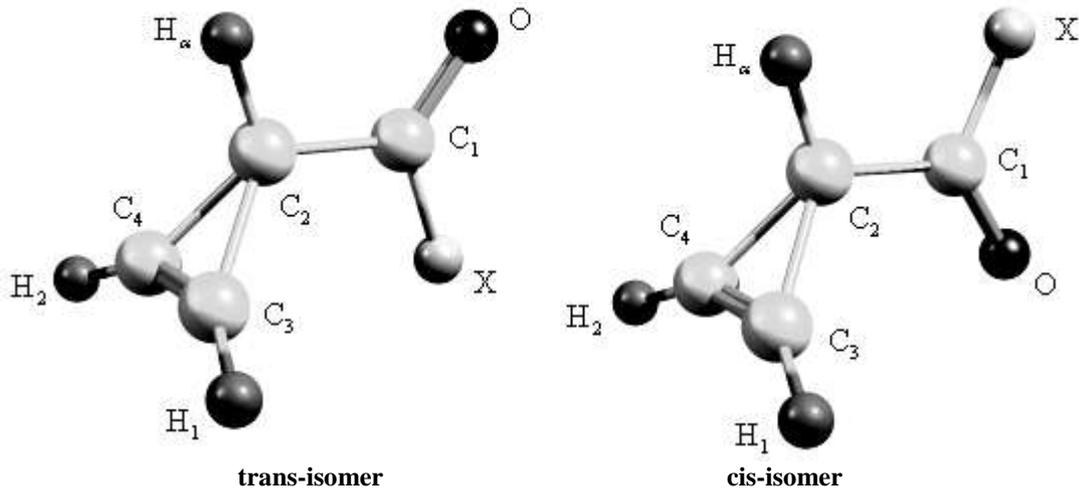
**Key words:** 3-Cyclopropenecarboxaldehyd, 3-Cyclopropenecarboxylic Acid Halides, Internal rotation, Ab initio calculation, isomerization.

---

\* Associate Professor, at chem. Department, Faculty of science, Tishreen University, Lattakia, Syria.

## مقدمة:

درس الاستقرار النسبي لمركبات حلقي بروبييل كربونيل (X=H, F, Cl, CH<sub>3</sub>, c-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>CXO)، بصورة مكثفة تجريبياً في أعمال كثيرة بوساطة تحليل الأطياف تحت الحمراء وأطياف رامان، ولوحظ اختلاف واضح في الاستقرار النسبي بالنسبة إلى الكلوريد [3-1] X = Cl والفلوريد [5,4] X = F، إذ يكون المماكب cis أكثر استقراراً من المماكب trans، وتبلغ نسبته المئوية نحو 62% و 61%،  $\Delta H \in 10 \pm 1$ ، و  $\Delta H = (97 \pm 11 \text{ cm}^{-1})$ ، عند درجة الحرارة العادية على الترتيب. في حين يكون المماكب anti في حالة X = H [7,6]، أكثر استقراراً من المماكب syn، وتبلغ نسبته المئوية نحو 61%،  $\Delta H = (95 \pm 8 \text{ cm}^{-1})$ ، عند درجة الحرارة العادية. ومن أجل حلقي البروبييل ميتيل كيتون c-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>C(O)CH<sub>3</sub>، وجد ديوريج وزملاؤه [9,8] أن المماكب الأكثر استقراراً يمثل cis، ويكون المماكب الثاني المستقر بالقرب من المماكب trans، ويبلغ فرق الطاقة بينهما نحو  $\Delta H = 269 \pm 26 \text{ cm}^{-1}$  عند درجة حرارة الغرفة، وبذلك تبدي مجموعة الميتيل تأثيراً كبيراً في الاستقرار النسبي. إلا أن الدراسات التجريبية والنظرية لمركبات حلقي البرون كربونيل (3-C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>COX, X = H, Cl, F, Br, CH<sub>3</sub>) تعد شبه معدومة، باستثناء الدراسة النظرية في العملين [11,10] باستخدام نظريتي DFT/B3LYP و MP2 من أجل حلقي البرون كربوكسألدهيد (X=H) وحلقي البرون كربونيل فلوريد (X=F)، إذ تشير الدراسة النظرية إلى أن لهذين الجزئين أيضاً مماكبان مستقران: cis و trans، ويكون المماكب cis (تكون الرابطة C=O في هذا المماكب مجاورة للحلقة الثلاثية) أكثر استقراراً من المماكب trans [الشكل (1)]. سندرس في هذا العمل بنية الجزئيات المذكورة أعلاه باستخدام طرائق ab initio المختلفة، وسنبين تأثير استخدام التوابع الذرية الأساسية المختلفة في تحديد فرق الطاقة بين المماكبات، وكذلك تأثيرها في سطوح الطاقة الكامنة للدوران الداخلي حول الرابطة المركزية لهذه الجزئيات.



الشكل (1): بنية المماكبين cis و trans للجزئيات المدروسة؛ إذ ينتمي كل منهما إلى المجموعة النقطية للتناظر C<sub>s</sub>.

أهمية البحث وأهدافه:

يهدف هذا البحث إلى تحديد البنى المستقرة لمركبات حلقي بروبييل كربونيل ( $3-C_3H_3COX$ )؛ إذ إن DFT في الطور الغازي باستخدام طرائق ميكانيكية كوانتية مستندة على النظريات DFT [12]، و [13] MP2، و [14] CASSCF(6,5)، و [15] QCISD، إضافة إلى طريقة HF، وذلك باستخدام توابع أساسية مختلفة، وتأثيرها في تحديد فرق الطاقة بين المماكبات المستقرة لهذه الجزينات، وكذلك تحديد سطوح الطاقة الكامنة للدوران الداخلي للرابطة المركزية، وكذلك للمجموعة  $X = CH_3$ ، باستخدام الطرائق المذكورة.

### طرائق البحث ومواده:

سنستخدم من أجل هذه الحسابات البرنامجين [16] PC GAMESS و [17] GAUSSIAN-03 من أجل تحديد الأبعاد الفراغية للمركبات  $3-C_3H_3CXO$ ، حيث  $X = H, Cl, F, Br, CH_3$ ، وسطوح الطاقة الكامنة باستخدام الطريقة MP2/6-31(d)، وتأويل هذه السطوح بوساطة سلسلة فورييه، وتحديد معاملاتها.

### النتائج والمناقشة:

#### 1. البنية الفراغية:

لوحظ خلال دراسة البنية الفراغية لجزينات حلقي البروين كربوكسألدهيد باستخدام طرائق نظرية مختلفة، وكذلك توابع ذرية مختلفة، أن الأبعاد الفراغية المحددة بالطريقتين MP2/cc-pvdz و QCISD/cc-pvdz قريبة من القيم التجريبية لجزئي مشابه [الجدولين (1) و (2)]، فمثلاً: إن طول الرابطة  $C=O$  المحدد تجريبياً لـ  $c-C_3H_5CHO$ ، يبلغ نحو  $1.216 \text{ \AA}$  [18]، فهو منسجم جيداً مع طول الرابطة نفسها من أجل  $3-C_3H_3CHO$  المحدد باستخدام الطريقة MP2/cc-pvdz ( $1.218 \text{ \AA}$ )، الجدول (1)، وباستخدام QCISD/cc-pvdz ( $1.215 \text{ \AA}$ )، الجدول (2)، ولكن بضم التوابع الانتشارية في الطريقة MP2، أي باستخدام التوابع aug-cc-pvdz تتزايد طول الرابطة بمقدار  $0.008 \text{ \AA}$ . ولوحظ أيضاً، من أجل  $c-C_2H_5CFO$ ، أن طول الرابطة  $C_1-C_2$  المحدد في العمل [19] يبلغ نحو  $1.490 \text{ \AA}$  و  $1.492 \text{ \AA}$  cis و trans على الترتيب، وهو يتطابق تماماً مع طول الرابطة للمركبي الجزئي  $C_3H_3CFO$  في حال استخدام الطريقة MP2/aug-cc-pvdz [الجدول (1)]. وجد في العملين [20,19] من أجل  $c-C_3H_5CCIO$  أن طولي الرابطة  $C=O$  و  $C_1-C_2$  يبلغان نحو  $1.197 \text{ \AA}$  و  $1.506 \text{ \AA}$  (قيمة وسطية) على الترتيب، والعائدين للمركب trans، في حين يبلغ طولي هاتين الرابطين من أجل  $3-C_3H_3CCIO$  نحو  $1.197 \text{ \AA}$  و  $1.499 \text{ \AA}$  في حال استخدام الطريقة السابقة، وعند ضم التوابع الانتشارية، أي عند استخدام الطريقة MP2/aug-cc-pvdz، تتزايد طول الرابطة  $C=O$  بمقدار  $0.005 \text{ \AA}$ ، في حين تتناقص طول الرابطة  $C_1-C_2$  بمقدار  $0.004 \text{ \AA}$ . ولكن عند استخدام النظرية DFT، لوحظ أنه كلما كانت التوابع الذرية الأساسية المستخدمة أعقد، صغرت أطوال الروابط، فمثلاً عند استخدام التوابع الذرية 6-31G(d,p) تبلغ طول الرابطة  $C=O$  نحو  $1.213 \text{ \AA}$ ، ويتناقص هذا الطول بمقدار  $0.007 \text{ \AA}$  في حال استخدام 6-31G(d,p)، وبمقدار  $0.005 \text{ \AA}$  في حال استخدام 6-311++G(d, p). ولوحظ الأمر نفسه في حال استخدام النظرية CASSCF. وأخيراً نجد من الحسابات النظرية للأبعاد الفراغية للجزئي  $3-C_3H_3C(O)CH_3$ ، باستخدام الطريقتين MP2 و QCISD، والتوابع الذرية الأساسية cc-pvdz، أن طول الرابطة  $C=O$  ( $1.225 \text{ \AA}$  و  $1.220 \text{ \AA}$ )

أكبر من القيم الموافقة للمتبادلات الأخرى، وتكون قيمته قريبة جداً من القيمة الموافقة للمماكب cis في حالة c-  $C_3H_5C(O)CH_3$ ؛ إذ تبلغ نحو  $1.222 \text{ \AA}$  [20].

الجدول (1): الأبعاد الفراغية لمماكبي مركبات حلقي البروين كربونيل ( $X=H, F, Cl, CH_3, 3-C_3H_5CXO$ )

[انظر الشكل (1)]، المحسوبة باستخدام الطريقة MP2/cc-pvdz.

Parameters	X=H		X=F		X=Cl		X=Br		X=CH <sub>3</sub>	
	cis	trans	cis	trans	cis	trans	cis	trans	cis	trans
R(C=O)	1.220	1.218	1.197	1.197	1.197	1.197	1.195	1.194	1.225	1.226
R(C <sub>3</sub> =C <sub>4</sub> )	1.309	1.311	1.310	1.310	1.299	1.311	1.311	1.311	1.310	1.313
R(C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> )	1.499	1.492	1.492	1.490	1.492	1.499	1.499	1.500	1.510	1.504
R(C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> )	1.527	1.530	1.524	1.524	1.514	1.520	1.524	1.518	1.526	1.529
R(C <sub>1</sub> -X)	1.120	1.124	1.365	1.366	1.801	1.821	1.997	2.01	1.517	1.521
R(C <sub>2</sub> -H <sub>⊥</sub> )	1.100	1.099	1.097	1.098	1.090	1.100	1.096	1.100	1.101	1.101
R(C <sub>3</sub> -H <sub>1</sub> )	1.086	1.087	1.087	1.087	1.077	1.087	1.087	1.087	1.087	1.088
∠OC <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	123.7	124.6	128.2	127.5	125.7	126.2	127.9	126.7	121.4	120.4
∠XC <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	115.0	113.3	110.6	111.5	113.7	113.0	111.1	110.0	115.9	117.5
∠XC <sub>1</sub> O	121.3	122.2	121.2	120.9	120.6	120.8	121.1	120.5	122.8	122.2
∠H <sub>⊥</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	115.6	114.3	115.0	112.0	110.9	110.2	115.2	110.0	116.1	120.8
∠C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	118.0	118.5	117.4	120.2	121.3	121.5	116.8	121.5	117.8	120.8
∠C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> C <sub>4</sub>	50.7	50.7	50.9	50.9	50.8	51.1	50.9	51.1	50.9	50.8
∠C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	64.6	64.6	64.5	64.5	64.6	64.5	64.5	64.4	64.6	64.6
∠H <sub>⊥</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	143.6	144.2	143.3	143.6	143.1	143.4	143.1	143.3	143.8	144.4
∠H <sub>⊥</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>1</sub>	76.8	70.7	74.7	73.1	72.0	73.6	73.7	73.7	77.7	71.5

الجدول (2): الأبعاد الفراغية لمماكبي مركبات حلقي البروين كربونيل ( $X=H, F, Cl, CH_3, 3-C_3H_5CXO$ ) [انظر الشكل (1)]،

المحسوبة باستخدام الطريقة QCISD/cc-pvdz.

Parameters	X=H		X=F		X=Cl		X=Br		X=CH <sub>3</sub>	
	cis	trans	cis	trans	cis	trans	cis	trans	cis	trans
R(C=O)	1.216	1.215	1.193	1.193	1.194	1.194	1.192	1.191	1.220	1.221
R(C <sub>3</sub> =C <sub>4</sub> )	1.307	1.309	1.307	1.307	1.307	1.308	1.308	1.308	1.307	1.310
R(C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> )	1.509	1.501	1.499	1.497	1.506	1.506	1.508	1.508	1.516	1.511
R(C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> )	1.527	1.530	1.524	1.525	1.524	1.520	1.523	1.518	1.526	1.529
R(C <sub>1</sub> -X)	1.122	1.125	1.359	1.360	1.811	1.815	1.990	1.997	1.522	1.525
R(C <sub>2</sub> -H <sub>⊥</sub> )	1.103	1.102	1.099	1.099	1.097	1.101	1.097	1.101	1.102	1.102
R(C <sub>3</sub> -H <sub>1</sub> )	1.088	1.089	1.088	1.088	1.088	1.088	1.088	1.088	1.088	1.089
∠OC <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	123.9	124.4	128.2	127.3	127.1	125.5	127.3	125.8	121.5	120.2
∠XC <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	113.7	113.7	110.8	111.9	111.9	113.9	114.0	114.0	116.0	117.9
∠XC <sub>1</sub> O	121.1	121.9	121.0	120.8	121.0	120.6	120.8	120.2	122.5	122.0
∠H <sub>⊥</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	114.8	113.7	114.4	111.6	114.9	109.8	114.6	109.5	115.4	111.6
∠C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	118.5	118.9	117.8	120.4	117.3	121.9	117.3	122.0	118.3	121.3
∠C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> C <sub>4</sub>	50.7	50.6	50.8	50.8	50.8	51.0	50.8	51.0	50.7	50.7
∠C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	64.7	64.7	64.6	64.6	64.6	64.5	64.6	64.5	64.6	64.6
∠H <sub>⊥</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	143.6	144.2	143.4	143.7	143.3	143.6	143.4	143.6	143.8	144.5
∠H <sub>⊥</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>1</sub>	76.5	70.8	74.5	73.0	74.1	73.4	73.7	73.5	77.3	71.6

• يعبر عن أطوال الروابط بالأنغستروم، والزوايا بالدرجة.

2. فرق الطاقة بين المماكبات، والحواجز الكمونية:

نلاحظ من الجدولين (3 و 4)، عند استخدام الطريقة MP2 بضم مختلف التوابع الذرية (باستثناء ضم التوابع الانتشارية)، أن الممكبات trans في الحالات X = H, F, Cl, Br للجزيئات 3-C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>CXO أكثر استقراراً من الممكبات cis، أما بالنسبة إلى الجزيئات c-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>CXO يكون الممكبات trans أكثر استقراراً من cis عندما X = H، في حين يكون الممكبات cis أكثر استقراراً من trans في الحالات الأخرى، أي عندما X = F, Cl, CH<sub>3</sub>. نجد أيضاً أن الممكبات الثاني في حالة 3-C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>C(O)CH<sub>3</sub> يمثل الممكبات trans، في حين يكون الممكبات الثاني في حالة c-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>C(O)CH<sub>3</sub> بالقرب من trans (إذ تكون الزاوية الثنائية السطح H<sub>α</sub>C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>O مفتولة بدرجة قدرها 7° وتكون مجموعة الميثيل مفتولة بدرجة قدرها 19° بالنسبة إلى الرابطة C = O)، وبذلك لا تبدي مجموعة الميثيل في الجزيء 3-C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>C(O)CH<sub>3</sub> تأثيراً في الاستقرار البنوي للجزيء 3-C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>C(O)CH<sub>3</sub>. تبين جميع الحسابات النظرية أن فرق الطاقة بين الممكبات cis و trans يأخذ أكبر قيمة في حالة X = H مقارنة ببقية المتبادلات لـ 3-C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>CXO، في حين يكون هذا الفرق الكبير عائداً للحالة X = CH<sub>3</sub> لـ c-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>CXO. فضلاً عن ذلك، نجد أن ضم التوابع الانتشارية يؤثر في الاستقرار النسبي بين الممكبات في حالة c-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>CHO، في حين يزيد هذا الضم من فرق الطاقة بين الممكبات في حالة 3-C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>CHO، وتصبح الحالة عكسية عندما X = F. نجد عند استخدام الطريقة MP2 باستخدام التوابع cc-pvdz أن فروق الطاقة بين الممكبات في حالة c-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>CXO لا تتوافق مع القيم التجريبية العائدة لجميع المتبادلات، ولكن عند استخدام التوابع auq-cc-pvdz، يصبح الفرق قريب من القيمة التجريبية بالنسبة إلى X = F فقط، [انظر الجدول (3)].

الجدول (3): فرق الطاقة بين الممكبات والحواجز الكمونية للحالات الانتقالية V (المعبر عنها بـ cm<sup>-1</sup>) المحسوبة بالطرائق النظرية المختلفة بضم توابع ذرية مختلفة للجزيئات 3-C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>CXO

الطرائق النظرية والتوابع الذرية المستخدمة	□ E = E <sub>cis</sub> - E <sub>trans</sub>					V(trans → cis)				
	H	F	Cl	Br	CH <sub>3</sub>	H	F	Cl	Br	CH <sub>3</sub>
RHF/6-31G(d)	486	68	-30	158	-92	2421	2124	1778	1841	1891
RHF/6-31G(d,p)	488	67	-32	160	-97	2414	2109	1768	1829	1882
RHF/6-311G(d,p)	492	27	-109	-74	-130	2368	2024	1651	1578	1817
RHF/6-311++G(d,p)	574	-15	-21	-20	-80	2308	1887	1615	1523	1710
CASSCF/6-31 (d)	469	192	71	244	-6	4811	3301	1536	1567	3968
CASSCF/6-31 (d,p)	471	191	70	243	-11	4806	3291	1527	1553	3950
CASSCF/6-311 (d,p)	472	154	-3	17	-51	4705	3204	1436	1323	3440
DFT/B3LYP/6-31G(d)	434	114	36	257	-64	2652	2213	1968	2104	2066
DFT/B3LYP/6-31G(d,p)	432	112	37	255	-73	2646	2199	1961	2093	2062
DFT/B3LYP/6-311G(d,p)	492	44	-34	35	-128	2571	2069	1837	1805	1979
DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)	499	-38	42	76	-72	2485	1888	1786	1742	1845
MP2/6-31G(d)	331	85	98	469	-16	2414	2154	1951	2119	1975
MP2/6-31G(d,p)	321	84	86	454	-30	2451	2140	1939	2102	1976
MP2/6-311G(d,p)	322	0.5	58	216	-26	2457	2098	1957	1946	1962
MP2/6-311++G(d,p)	404	-92	256	336	25	2360	1876	1931	1899	1824
MP2/cc-pvdz	349	41	87	229	12	2521	2162	1973	-	-
MP2/auq-cc-pvdz	445	-65	185	335	132	2408	1886	1944	-	-
QCISD/31-6G(d,p)	362	116	51	319	-27	-	-	-	-	-
QCISD/cc-pvdz	382	90	17	104	7	-	-	-	-	-

الجدول (4): مقارنة بين فروق الطاقة لمماكبات الجزيئات  $3-C_3H_3CXO$  و  $c-C_3H_5CXO$ ،  $X = H, F, Cl, Br, CH_3$  المحسوبة بالطرائق النظرية المختلفة بضم توابع ذرية مختلفة أيضاً.

الطرائق النظرية والتوابع الذرية المستخدمة	$\Delta E = E_{cis} - E_{trans}$ (in $cm^{-1}$ )							
	$3-C_3H_3CXO$				$c-C_3H_5CXO^{(a)}$			
	H	F	Cl	$CH_3$	H[7]	F[4]	Cl[2]	$CH_3$ [9]
RHF/6-31G(d)	486	68	-30	-92	104	-17	-518	-1038
RHF/6-31+G(d)	577	-13	-16	-81	53	-97	-398	-897
DFT/B3LYP/6-31G(d)	434	114	36	-64	-140	42	-351	-1023
DFT/B3LYP/6-31G(d,p)	432	112	37	-73	-136	45	-344	-1034
DFT/B3LYP/6-311G(d,p)	492	44	-34	-128	-129	-5	-360	-1030
DFT/B3LYP/6-311+G(d,p)	497	-36	38	-79	75	-88	-225	-821
DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)	499	-38	42	-72	79	-88	-207	-819
MP2/6-31G(d)	331	85	98	-16	-347	31	-394	-1118
MP2/6-31G(d,p)	321	84	86	-30	-334	40	-387	-1107
MP2/6-311G(d,p)	322	0.5	58	-26	-301	-58	-281	-1074
MP2/6-311+G(d,p)	400	-83	224	3	-88 <sup>(c)</sup>	-101 <sup>(b)</sup>	-143 <sup>(b)</sup>	-885 <sup>(c)</sup>
MP2/6-311++G(d,p)	404	-92	256	25	127	-105	-119	-884
MP2/cc-pvdz	349	41	87	12	-323	-2	-230	-1092
MP2/auq-cc-pvdz	445	-65	185	132	-83	-108	-28	-810
Experimental	-	-	-	-	$98 \pm 8$	$-97 \pm 11$	$-102 \pm 13$	$-269 \pm 26$

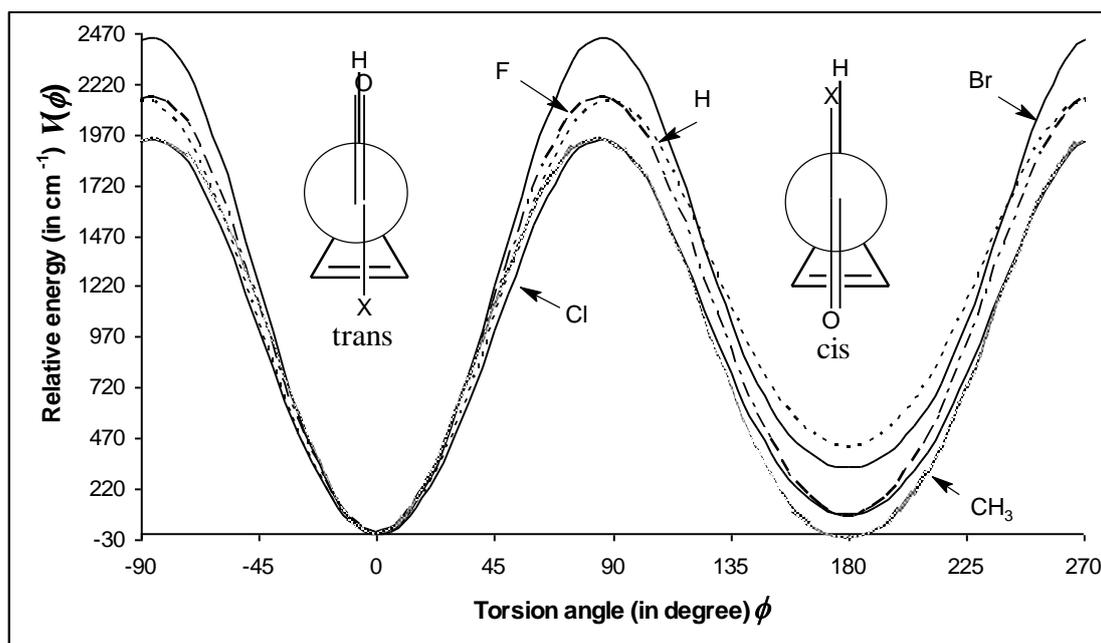
<sup>(a)</sup> قمنا من أجل هذه الجزيئات بحساب فروق الطاقة بين المماكبات بواسطة بعض الطرائق والتوابع الذرية المستخدمة من أجل الجزيئات المدروسة بهدف المقارنة، أما قيمها التجريبية فأخذت من المراجع المذكورة في هذا الجدول. <sup>(b)</sup> تبلغ القيمة المحسوبة بالطريقة MP2(full)/6-311+(d,p) (انظر العمل [21] والمراجع المذكورة فيه) من أجل  $X=Cl$  و  $X=F$  نحو  $-133cm^{-1}$  و  $-102cm^{-1}$  على الترتيب. <sup>(c)</sup> تبلغ القيمة المحسوبة بالطريقة MP2(full)/6-311+G(2df,2pd) [21] من أجل  $X=H$  و  $X=CH_3$  نحو  $-678cm^{-1}$  و  $-761cm^{-1}$  على الترتيب (عندما  $X = CH_3$  يكون المماكب الآخر قريباً من المماكب trans).

لاحظ ديورينغ وزملاؤه [21] عند استخدام التوابع الذرية 6-311+G(2df,2dp) في الطريقة MP2 لحساب فرق الطاقة من أجل  $c-C_3H_5CHO$  ( $\Delta E = -37cm^{-1}$ ) أنه لا يتوافق مع القيمة التجريبية ( $\Delta H = -98 \pm 8cm^{-1}$ )، في حين يتوافق هذا الفرق ( $\Delta E = -102cm^{-1}$ ) مع القيمة التجريبية من أجل  $C_3H_5CFO$  ( $\Delta H = -97 \pm 11cm^{-1}$ ).

أما فيما يتعلق بالحوارج الكمونية للجزيئات المدروسة  $3-C_3H_3CXO$ ، فنلاحظ من الجدول (2) أن الحواجز الكمونية المحسوبة بالطريقة CASSCF(5,6) أكبر من الحواجز المحسوبة بالطرائق الأخرى من أجل جميع المتبادلات (باستثناء  $X = Cl, Br$ ). أما القيم المحسوبة بالطرائق الأخرى، فنلاحظ أنها تقع في مجال الحواجز الكمونية العائدة إلى  $c-C_3H_5CXO$ ، فمثلاً من أجل  $X = F$ ، و  $X = Cl$ ، و  $X = H$  تساوي القيم التجريبية الموافقة  $2000cm^{-1}$  [4]، و  $2180cm^{-1}$  [2]، و  $1521cm^{-1}$  [7] على الترتيب.

### 3. سطوح الطاقة الكامنة للدوران الداخلي حول الرابطة المركزية $C_1 - C_2$ :

من أجل تحديد سطوح الطاقة الكامنة للدوران الداخلي للجزيئات استخدمنا الطريقة MP2/6-31G(d,p)، وذلك بتغيير الزاوية الثنائية السطح  $\angle OC_1C_2H_\alpha$  بمقدار قدره 5 درجات، ويوضح الشكل (2) منحنيات سطح الطاقة الكامنة المحددة بالطرائق المذكورة من أجل  $3-C_3H_3CXO$ ، حيث  $X = H, F, Cl, Br, CH_3$ .



الشكل (2): سطوح الطاقة الكامنة للدوران الداخلي حول الرابطة  $C_1 - C_2$  المحدد بوساطة الطريقة MP2/6-31G(d) للجزيئات  $(3-C_3H_3CXO, X = H, F, Cl, Br, CH_3)$ .

نلاحظ من الشكل (2) أنه عند استخدام الطريقة MP2/6-31G(d) يكون الممكبات cis (الذي يقع عند زاوية قدرها  $180^\circ$ ) أكثر استقراراً من الممكبات trans عندما  $X = CH_3$ ، ويحصل العكس من أجل جميع المتبادلات الأخرى. يمكن تأويل سطح الطاقة الكامنة للدوران الداخلي حول الرابطة المركزية  $C_1 - C_2$  بالعلاقة العامة الآتية:

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

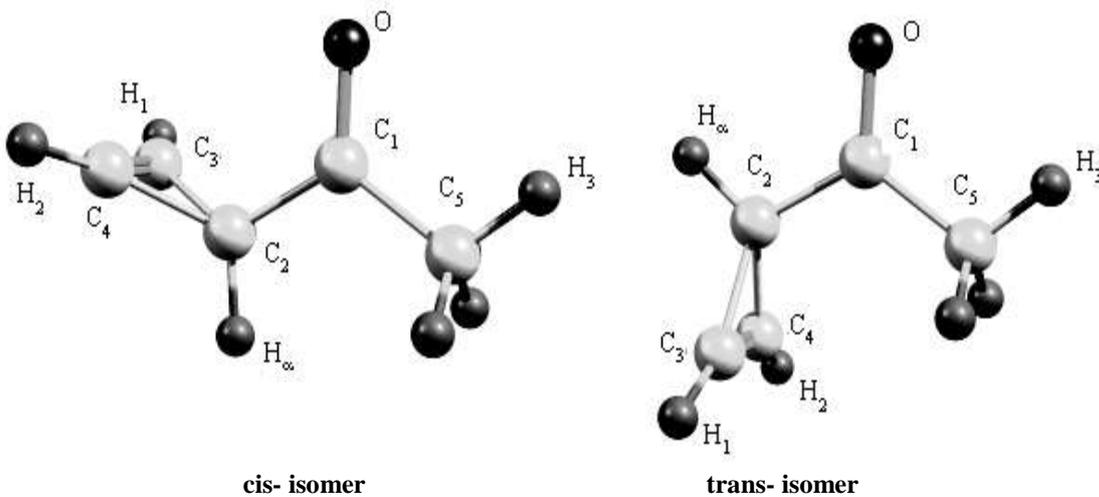
وذلك إذا كان أحد ممكبات الجزيء متناظراً (أي الممكبات الذي تكون فيه الزاوية  $\angle OC_1C_2H_\alpha$  مساوية الصفر أو  $180^\circ$ )، ويحقق الممكبات trans للجزيء المدروس ذلك الشرط، ويوضح الجدول (5) قيم  $V_k$  المحسوبة استناداً إلى معطيات الطريقة MP2/6-31G(d) بإجراء عملية التهيئة التربيعية التي تعتمد على طريقة نيوتن - رفسن.

الجدول (5): متحولات سلسلة فورييه، وفروق الطاقة (المقدرة بـ  $cm^{-1}$ ) المحسوبة استناداً إلى معطيات الطريقة MP2/6-31G(d) لمركبات حلقي البروبين كربونيل  $(3-C_3H_3CXO)$ .

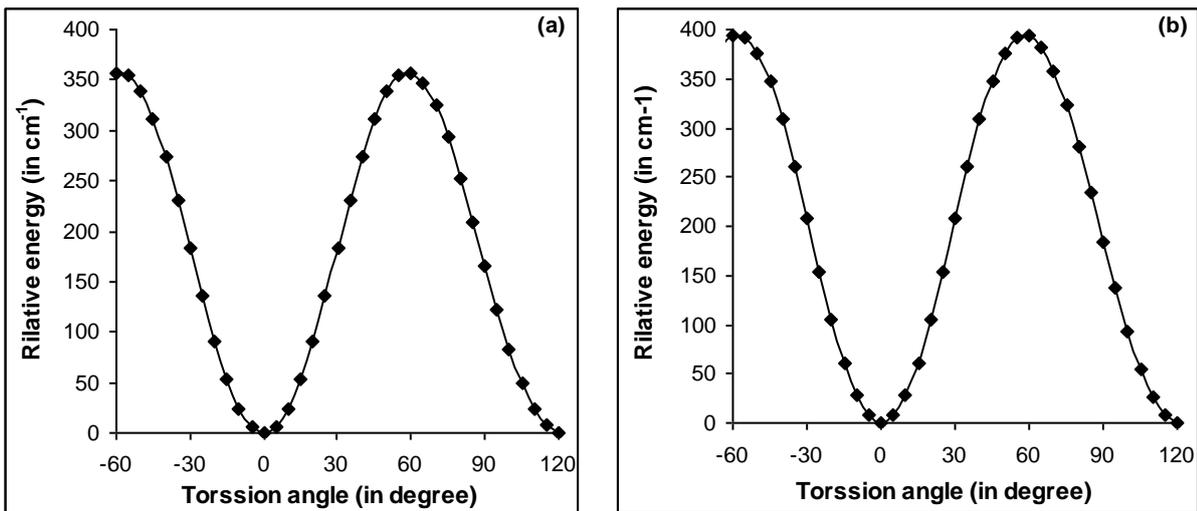
المتحولات	X = H	X = F	X = Cl	X = Br	X = CH <sub>3</sub>
$V_1$	-302.9	266.8	-104.4	-113.5	37.4
$V_2$	1946.2	1928.6	1887.9	2100.0	2272.9
$V_3$	240.8	157.7	204.7	200.2	287.0
$V_4$	-47.2	-86.0	-93.5	-70.6	-167.0
$V_5$	44.1	0.65	-4.59	-2.07	3.30
$V_6$	0.17	-8.40	-1.31	-2.55	5.269
$\Delta E$	327.71	84.60	95.71	425.21	-18.02

#### 4. سطوح الطاقة الكامنة لدوران مجموعة الميثيل $\text{CH}_3$ :

لتحديد هذه السطوح استخدمنا أيضاً الطريقة MP2/6-31G(d,p) من أجل المماكب cis والمماكب  $\text{trans}$  لـ  $3\text{-C}_3\text{H}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ، انظر الشكل (3)، وذلك بتغيير الزاوية ثنائية السطح  $\angle\text{OC}_1\text{C}_5\text{H}_3$  كل 5 درجات، ويوضح الشكل (3) هذه المنحنيات من أجل cis [المنحني (a)]، و  $\text{trans}$  [المنحني (b)]. نلاحظ من الشكل (3) أن الحواجز الكمونية لدوران المجموعة  $\text{CH}_3$  بالنسبة إلى cis و  $\text{trans}$  ( $V_3 = 357 \text{ cm}^{-1}$  و  $V_3 = 393 \text{ cm}^{-1}$  على الترتيب) متقاربة، وتقع في مجال القيمة التجريبية لـ  $V_3$  ( $413 \text{ cm}^{-1}$ ) [8] بالنسبة إلى cis في حالة الجزيء  $\text{c-C}_3\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ .



الشكل (3): بنية المماكبين cis و  $\text{trans}$  للجزيء  $3\text{-C}_3\text{H}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ .



الشكل (4): سطوح الطاقة الكامنة لدوران مجموعة الميثيل  $\text{CH}_3$  في الجزيء  $3\text{-C}_3\text{H}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$  بالنسبة إلى المماكب cis (a)، والمماكب  $\text{trans}$  (b).

في الحقيقة، يفضل إجراء المقارنة بين القيم النظرية للحاجز الكموني لممكبي الجزيئين c-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>C(O)CH<sub>3</sub> و 3-C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>C(O)CH<sub>3</sub> باستخدام الطريقة النظرية نفسها. لذلك قمنا في هذا العمل، بتحديد القيمة النظرية لـ V<sub>3</sub> للممكب cis للجزيء c-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>C(O)CH<sub>3</sub> باستخدام الطريقة النظرية نفسها؛ أي الطريقة MP2/6-31G(d,p)، ووجد أنها تساوي 408 cm<sup>-1</sup>، وهي تتطابق جيداً مع القيمة التجريبية (413 cm<sup>-1</sup>)؛ إذ يبلغ الفرق نحو 5 cm<sup>-1</sup>. وهكذا يكون الفرق بين قيمتي V<sub>3</sub> النظريتين للجزيئين نحو 51 cm<sup>-1</sup>. ونستدل من ذلك أن جهد حلقة البروبيل تبدي تأثيراً أكبر بقليل في انزياح الكثافة الإلكترونية عن مجموعة المتيل مما يبديه جهد حلقي البروبين.

### الاستنتاجات والتوصيات:

إن نتائج هذا البحث يقدم تنبؤات مسبقة ومفيدة لتساعدنا على تحليل النتائج التجريبية في المستقبل. فضلاً عن ذلك، إن استخدام الطرائق المختلفة مع توابع ذرية أساسية مختلفة تكون ضرورية في مثل هذه الحالات من الجزيئات، وذلك لتفسير سطوح الطاقة للدوران الداخلي للجزيئات حول الرابطة الأحادية بالنسبة إلى مجموعة محددة في الجزيء، وكما لاحظنا من نتائج الدراسات النظرية والتجريبية لممكبات الجزيئات c-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>CXO [الجدول (4)] أن كل طريقة تعطي قيمة إما أن تكون مطابقة للقيمة التجريبية، وإما أن تكون مختلفة عنها ليس بالقيمة فحسب، وإنما بالإشارة أيضاً.

يمكن التوصل من هذه الدراسة إلى النتائج المهمة الآتية:

1. يؤدي استخدام التوابع الانتشارية إلى نتائج ليس بالضرورة أن تكون متوافقة مع التجربة، وفي معظم الحالات تكون النتيجة غير مرضية، وإن كانت النظرية المستخدمة مع توابع ذرية أعقد، كما هو واضح من مقارنة القيم المحسوبة للجزيئات c-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>C(O)CH<sub>3</sub> مع القيم التجريبية الموافقة، وقد تعطي التوابع الذرية البسيطة نتيجة مرضية من حيث تطابقها مع النتيجة التجريبية.

2. لجميع الجزيئات المدروسة 3-C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>CXO ، X = H, F, Cl, Br, CH<sub>3</sub>، ممكبان مستقران cis و trans، ويختلف الاستقرار النسبي باختلاف X، وهذه النتيجة تكون مختلفة في حالة الجزيء c-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>C(O)CH<sub>3</sub> فقط، إذ يتمتع هذا الجزيء بممكب cis، وممكب آخر قريب من trans.

3. إن فرق الطاقة بين الممكبات في حالة X = H من أجل الجزيء 3-C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>CXO أكبر مما هو في حالة الجزيء c-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>C(O)CH<sub>3</sub>، وتكون الحالة معاكسة في حالة X = CH<sub>3</sub>.

## المراجع:

- [1] DURIG, J. R.; BIST, H. D.; SAARI, S. V.; SMOOTER, J. A.; LITTLE, T. S.; *Vibrational and conformational studies of cyclopropylcarbonyl chloride*. Journal of Molecular Structure, V. 99, Issues 3-4, **1983**, 217-233.
- [2] DURIG, J. R.; WANG, AI-YING, LITTLE, T. S. *Conformational stability, barrier to internal rotation, structural parameters, ab initio calculations, and vibrational assignment of cyclopropylcarbonyl chloride*. Journal of Molecular Structure, V. 269, Issues 3-4, **1992**, 285-308.
- [3] DURIG, J. R.; SHEN, S.; ZHAO, W.; ZHOU, L.; *Conformational studies of cyclopropylcarbonyl chloride from temperature-dependent FT-IR spectra of xenon solutions*. Journal of Molecular Structure, V. 407, Issue 1, **1997**, 11-26.
- [4] DURIG, J. R.; WANG, AI-YING, LITTLE, T. S. *Far-infrared spectrum, barriers to internal rotation, structural parameters, and vibrational assignment of cyclopropylcarbonyl fluoride*. Journal of Molecular Structure, V. 244, **1991**, 117-137.
- [5] DURIG, J. R.; SHEN, S.; ZHAO, W.; ZHOU, L. *Conformational studies of cyclopropylcarbonyl fluoride from temperature dependent FT-IR spectra of xenon solutions*. Chemical Physics, V. 213, Issues 1-3, 1996, 165-179.
- [6] DURIG, J. R.; LITTLE, T. S. *vibrational and Conformational studies of cyclopropan-carboxaldehyde*. Croatica chem. Acta, V. 61, **1988**, N. 3, P. 529-549.
- [7] DURIG, J. R.; SHEN, S. *Conformational studies of cyclopropane carboxaldehyde from temperature-dependent FT-IR spectra of xenon solutions*. Spectrochimica Acta, Part A, **2000**, 2545-2561.
- [8] DURIG, J. R.; BIST, H. D.; LITTLE, T. S. *Vibrational spectra and conformational stability of cyclopropylmethyl ketone* Journal of Molecular Structure. V. 116, Issues 3-4, **1984**, 346-359.
- [9] WANG; AI-YING, LITTLE; T. S., DURIG; J. R., *Spectra and structure of small ring compounds. LXII. Conformational stability, structural parameters, ab initio calculations and vibrational assignment of cyclopropylmethyl ketone*. Spectrochimica Acta, Part A: Molecular Spectroscopy, V. 50, Issue 3, **1994**, 595-607.
- [10] BADAWI, H. M.; FÖRNER, W.; AL-RAYYESA, A. A. *An Investigation of Structural Stability and Internal Rotation in 3-Cyclopropenecarboxaldehyde and 3-Cyclopropenecarboxylic Acid Fluoride by ab initio Calculations*. J. Mol. Model. **1998**, V. 4, 158 – 164.
- [11] BADAWI, H. M.; FÖRNER, W. *Vibrational spectra and potential energy distributions for 3-cyclopropenecarboxaldehyde by density functional and normal coordinate calculations*. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, V. 507, N. 1, **2000**, 207-215.
- [12] PARR, R. G.; YANG, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Scientific, 1989.
- [13] 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.
- [14] SCHMIDT, M. W. ; GORDON, M. S. *The Construction and Interpretation of MCSCF wavefunctions*. Ann. Rev. Phys. Chem. 49, 1998, 233-266.

- [15] 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,
- [16] 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.
- [17] 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.; GOMPERS, 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.; CIOSLOWSKI, J.; STEFANOV, B.B.; LIU, G.; LIASHENKO, A.; PISKORZ, P.; KOMAROMI, I.; MARTIN, R.L.; FOX, D.J.; KEITH, T.; AL-LAHAM, M.A.; PENG, C.Y.; NANAYAKKARA, CHALLACOMBE, A.; GILL, P.M.W.; JOHNSON, B.; CHEN, W.; WONG, M.W.; GONZALEZ, C.; POPLÉ, J.A.; Gaussian 03, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2004**.
- [18] BARTELL, L.S.; GUILLORY, J.P. *Electron diffraction study of the structure and internal rotation of cyclopropyl carboxaldehyde*. *J. Chem. Phys.*, V. 43, No 2, **1965**, 647-653.
- [19] BOGGS, J.E. *Ciklopropil szórmazékók szerkezeti kemiaja*. *Közleményckm* V. 42, No 1, **1974**, 19-28.
- [20] BARTELL, L.S.; GUILLORY, J.P.; PARKS, A.T. *Electron diffraction study of the structure and conformational behavior of cyclopropyl methyl ketone and cyclopropanecarboxylic acid chloride*. *J. Chem. Phys.*, V. 69, No 9, **1965**, 3043-3048.
- [21] WURREY, C.J.; ZHENG, C.; GUIRIS, A.; DURIG, J.R. *Conformational stabilities of dicyclopropyl ketone determined from variable temperature infrared spectra of xenon solutions and ab initio calculations*. *Phys. Cem. Chem. Phys.*, V. 6, **2004**, 2125-2135.