

الحسابات النظرية لإنتالبيات هدرجة بعض المركبات الهيدروكربونية غير المشبعة

د. محمد عبد الحكيم بدوي*

علي أمير خيريك**

(تاريخ الإيداع 7 / 4 / 2019. قَبْلُ للنشر في 8 / 9 / 2019)

□ ملخص □

حسبت إنتالبيات الهدرجة القياسية لـ 29 مركباً هيدروكربونياً غير مشبع في الحالة الغازية بواسطة نظريات السويات (CCSD(T)، وM06-2X مع المجموعات الأساسية 6-31g(d)، وccpVXZ؛ إذ إن: $X = \text{DZ, TZ, QZ}$ وكذلك تم حساب هذه الإنتالبيات استناداً إلى مخططات الاستقراء الحدي للمجموعة الأساسية المكتملة (CBS) cc-pVXZ باستخدام صيغتين مختلفتين. تم الحصول على البنى الهندسية المتلى للجزيئات بواسطة السوية M06-2X/6-31g(d). استخدمت هذه الأشكال الهندسية M06-2X في الحسابات المستندة إلى النظريتين M06-2X وCCSD(T)، فضلاً عن الحسابات الاستقرائية بواسطة المجموعات الأساسية cc-pVXZ. تشير مقارنة النتائج إلى أن الانحرافات الوسطية المطلقة (MAD) بين إنتالبيات الهدرجة المحسوبة والتجريبية تتراوح من 5.1 kJ mol^{-1} إلى 25.1 kJ mol^{-1} وفق حسابات النظرية M06-2X، ومن 4.1 إلى 8.8 kJ mol^{-1} وفق الحسابات النظرية CCSD(T). وباستخدام حسابات الاستقراء الحدي للمجموعة الأساسية المكتملة اعتماداً على المعادلة: $E(X) = E_{\infty} + A/X^3$ ، انخفضت قيمة MAD إلى 2.7 و 1.5 kJ mol^{-1} من أجل النظريتين M06-2X وCCSD(T)، على الترتيب. تبين نتائج بعض الحسابات أن الانحراف عن القيم التجريبية تقع ضمن النقة الكيميائية $(\pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}) \approx (\pm 4.2 \text{ kJ mol}^{-1})$ ، وأنه قد تم الحصول على علاقات ارتباط خطية جيدة جداً بين القيم التجريبية لإنتالبيات الهدرجة وقيمتها المحسوبة (نظرياً) وفقاً للنظريتين M06-2X/TZ وCCSD(T)/TZ.

الكلمات المفتاحية: المجموعة الأساسية المكتملة (CBS)، نظرية تابعة الكثافة (DFT)، نظرية العناقيد المزدوجة (CCSD(T))، طريقة الاستقراء.

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

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

Theoretical Calculations of Hydrogenation Enthalpies of Some Unsaturated Hydrocarbon Compounds

Dr. Mohammad Abd Al-Hakim Badawi*
Ali Khairbek**

(Received 7 / 4 / 2019. Accepted 8 / 9 / 2019)

□ ABSTRACT □

The standard enthalpies of hydrogenation of 29 unsaturated hydrocarbon compounds were calculated in the gaseous state by the CCSD(T) and M06-2X theories of levels with the complete basis 6-31g(d) and cc-pVXZ, where X =DZ, TZ, QZ, these enthalpies were calculated, as well as by complete basis set limit extrapolation using two different formulas.

Geometries of compounds were optimized at the M06-2X/6-31g(d) level. This M06-2X geometries were used in the M06-2X, CCSD(T) and extrapolation calculations with cc-pVXZ basis sets. Comparison of calculation and experimental results shows that the median absolute deviations (MAD) between the calculated and experimental enthalpies of hydrogenation range from 25.1 to 5.1 kJ mol⁻¹ at M06-2X calculations and from 8.8 to 4.1 kJ mol⁻¹ at CCSD(T) calculations. for both calculations, where using complete basis set limit extrapolation $E(X) = E_{\infty} + A/X^3$, the MAD have decreased to 2.7 and 1.5 kJ mol⁻¹ respectively. The results of some calculations showed that the deviations from experimental values are located inside the “chemical accuracy” (± 1 kcal mol⁻¹ $\approx \pm 4.2$ kJ mol⁻¹). Very good linear correlations between experimental and calculated enthalpies of hydrogenation have been obtained at M06-2X/TZ and CCSDT/TZ methods.

Key words: Complete basis set (CBS), density functional theory (DFT), Coupled cluster, theory, extrapolation method.

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

** Master Student in Physical Chemistry, Faculty of Science, Tishreen university, Lattakia, Syria.

مقدمة:

مكّنت التطورات الحديثة في الكيمياء الحاسوبية من حساب إنتالبيات تشكل الجزيئات الكبيرة غير المشبعة انطلاقاً من المبادئ الأولية لميكانيك الكم، وتقع بعض هذه الجزيئات خارج النطاق العملي للكيمياء الحرارية للاحتراق. تعدّ الحسابات الميكانيكية الكمومية للخواص الكيميائية الحرارية الجزيئية تقريبية، وتستخدم الإجراءات الميكانيكية الكمومية المركبة تقريباً في كل خطوة من خطوات الحساب المتعددة، وقد تتمتع بعامل تجريبي لتصحيح الخطأ التراكمي. تعدّ الطرائق التقريبية مفيدة من حيث إن الخطأ الناتج عن التقريبات المختلفة معروف ضمن حدود ضيقة. يتم تحديد الخطأ الناتج عن التقريب من خلال المقارنة مع القيمة "المعروفة"، ولكن السؤال المتعلق بدقة القيمة "المعروفة" ينشأ فوراً، وذلك لأن الارتياح في المقارنة يتم تحديده من خلال الارتياح المشترك للنتيجة الميكانيكية الكمومية التقريبية، والمعياري الذي تم اعتماده للمقارنة.

يمكننا، بعد التحقق من صحة الإجراء الميكانيكي الكمومي و قدرته على إعادة حساب العديد من النتائج التجريبية الدقيقة، حساب القيم الكيميائية الحرارية غير المعروفة للمركبات غير المستقرة أو المتفجرة؛ أي غير الملائمة للطرائق الحرارية الكيميائية الكلاسيكية أو حساب الخصائص الكيميائية الحرارية للجزيئات أو الجذور الحرة أو الأيونات العابرة [1]، وهنا تكمن أهمية الحسابات الميكانيكية الكمومية في تقديم نتائج دقيقة للهدرجة.

لا يتم إجراء العديد من تجارب الهدرجة التي قد تكون مثيرة للاهتمام ومفيدة لأنها غير عملية بسبب بلورة المواد المتفاعلة أو غير المحبذة لأنها خطيرة، كما في حالة بولي ألكينات التي ينفجر بعضها تلقائياً. إن المحتوى الحراري لهدرجة أحادي الألكين البسيط:



يمثل الفرق بين المحتوى الحراري للمادة الناتجة والمادة المتفاعلة مع الهيدروجين:

$$\Delta_{hyd}H_{298}^0 = \Delta_f H_{298}^0(C_nH_{2n+2}) - \Delta_f H_{298}^0(C_nH_{2n}) \quad (2)$$

لأن $\Delta_f H_{298}^0(H_2) = 0$ بالتعريف.

إذا استطعنا حساب المحتوى الحراري للتشكل في الحالة القياسية لكل من المواد المتفاعلة ونواتج تفاعل الهدرجة، فسنحصل على حرارة (إنتالبية) الهدرجة في الحالة القياسية. ولكن عند هدرجة هيدروكربونات بوليمرية غير مشبعة، مثل: بولي ألكينات أو بولي ألكينات، ستصبح المعادلة المستخدمة لحساب إنتالبية الهدرجة أكثر تعقيداً من المعادلة (2)، إذ تكون درجة عدم الإشباع للمادة المتفاعلة أكبر من C_nH_{2n} وعدد مولات H_2 المستهلكة أكبر من الواحد.

تم في أعمال عديدة حساب $\Delta_{hyd}H_{298}^0$ لبعض المركبات غير المشبعة الهيدروكربونية الحلقية الصغيرة [2]، والكيوتونية والألدهيدية الحلقية [3]، والعديد من المركبات الهيدروكربونية الحلقية واللاحلقية [4-10] باستخدام طرائق نظرية مختلفة (Ab initio)، مثل العائلة Gn، و MP2، و M06-2X. سنقوم في هذا العمل بحساب $\Delta_{hyd}H_{298}^0$ لمركباً هيدروكربونياً غير مشبع بوساطة النظريتين M06-2X [11] و CCSD(T) [12]، ومقارنة نتائجنا مع النتائج التجريبية المتاحة، وتأويلها خطأً. فضلاً عن ذلك، سنستخدم مخططات الاستقراء للمجموعة الأساسية المكتملة (CBS) استناداً إلى صيغتين مقترحتين في البحثين [13,14] لحساب إنتالبية الهدرجة.

أهمية البحث وأهدافه:

يهدف هذا البحث إلى:

1. حساب إنتالبية هدرجة 29 مركباً كربونيلياً غير مشبع بواسطة النظريتين M06-2X و CCSD(T) بطرائق مختلفة.
 2. مقارنة النتائج النظرية والتجريبية، وتحديد المعاملات الإحصائية لكل طريقة مستخدمة.
 3. معرفة مدى تأثير استخدام المجموعة الأساسية المكتملة في نتائج النظرية (d) M06-2X/6-31g.
 4. مقارنة نتائج السويتين النظريتين M06-2X و CCSD(T).
 5. استخدام مخططات استقرء المجموعة الأساسية المكتملة (CBS) لحساب إنتالبية هدرجة المركبات المدروسة.
 6. الحصول على علاقات الارتباط الخطي بين النتائج النظرية والتجريبية.
- تكمن أهمية هذا البحث في معرفة الطريقة المثلى التي تقدم انحرافاً عن القيم التجريبية واقعاً ضمن الدقة الكيميائية (± 1) kcal mol⁻¹ 4.2 kJ mol⁻¹، واستخدامها لاحقاً لحساب هدرجة مركبات أخرى، أو اعتمادها كطريقة قياسية لتحديد بعض الخواص الفيزيائية للجزيئات المتفاعلة أو للتفاعلات الكيميائية.

طرائق البحث ومواده:

تم إجراء العمليات الحسابية المدارية الجزيئية (Ab initio) [15] بواسطة البرنامج Gaussian09 [16]، وتم الحصول على الأشكال الهندسية للمركبات المدروسة باستخدام السوية النظرية (d) M06-2X/6-31g. استخدمت هذه الأشكال الهندسية المثلى لإعادة حساب طاقاتها المحسنة من خلال النظريتين M06-2X و CCSD (T) مع المجموعة الأساسية المكتملة (CBS) cc-pVXZ [17]؛ إذ إن X = D, T, Q.

تفاصيل الحساب:

إذا كانت انتالبيات تشكل المركبات غير المشبعة ونواتج الهدرجة معروفة في الحالة الغازية عند 298 K، فيمكننا حساب انتالبية الهدرجة من العلاقة الآتية:

$$\Delta_{\text{hyd}} H^{\circ}(298) = \sum_{\text{products}} \Delta_f H^{\circ}(298) - \sum_{\text{reactants}} \Delta_f H^{\circ}(298) \quad (3)$$

أو من العلاقة:

$$\Delta_{\text{hyd}} H_{298}^{\circ} = \sum (E_0 - H^{\circ})_{\text{products}} - \sum (E_0 - H^{\circ})_{\text{reactants}} \quad (4)$$

إذ تمثل E_0 و H° الطاقة والانتالبية القياسية للجزيء، المحسوتين بواسطة السوية النظرية (d) M06-2X/6-31g، على الترتيب. قد تمثل E_0 القيمة المحسوبة بواسطة السويتين M06-2X أو CCSD(T)، ولكن مع مجموعة أساسية مكتملة cc-pVXZ. للحصول على تقدير أفضل للطاقة "الحقيقية" للجزيء.

استخدمت مخططات الاستقرء الحدي للمجموعة CBS؛ إذ يتم تنظيم الحسابات لمجموعة أساس لانتهائية عن طريق الاستقرء إلى الحد CBS بواسطة تعبيرين: تعبير مختلط غوصي-أسي بثلاثة معاملات [13]، وتعبير للقوة 3 بمعاملين [14]:

$$E(X) = E_{\text{CBS}} + Ae^{-(X-1)} + Be^{-(X-1)^2} \quad (5)$$

$$E(X) = E_{\infty} + \frac{A}{X^3} \quad (6)$$

إذ يمثل X رقم المجموعة الأساسية المكتملة (2 و 3 و 4 للمجموعات DZ، TZ، و QZ، على الترتيب)، أما E_{CBS} و E_{∞} فتمثلان الطاقة الحدية، و A و B معاملات التهيئة. تستخدم هاتان الطاقتان لحساب إنتالبيات هدرجة المركبات المدروسة استناداً إلى العلاقة (4). و الجدير ذكره، أننا قمنا بإجراء عملية الاستقراء الحدي للمجموعة CBS باستخدام صفحة الويب المذكورة في البحث [18].

يتم تحليل البيانات من حيث مفهوم الجذر التربيعي للخطأ الوسطي (RMS) و للانحرافات الوسطية المطلقة (MAD)، باستخدام علاقة الارتباط الخطية. وفي الحالة الأخيرة، قمنا برسم العلاقة الخطية بين القيم المحسوبة $\Delta_{hyd}H^{\circ}(\text{cal.})$ والقيم التجريبية $\Delta_{hyd}H^{\circ}(\text{exp.})$ للحصول على الانحرافات المعيارية (SD) و R^2 .

النتائج والمناقشة:

A. انتالبيات الهدرجة: تم حساب انتالبيات الهدرجة عند الدرجة 298 K باستخدام العلاقة (4) من خلال معطيات النظريتين M06-2X و CCSD (T) مع مجموعات أساسية مكتملة مختلفة. والجدولان (1) و (2) يظهران إنحرافات القيم التجريبية لإنتالبيات الهدرجة عن قيمتها المحسوبة نظرياً باستخدام السوية النظرية M06-2X، بطرائق متعددة، حيث تم اعتماد المعطيات التجريبية المتضمنة في المرجع [19].

1. الحسابات وفق النظرية M06-2X/XZ:

نلاحظ من الجدول (1)، أن السويات النظرية الثلاث M06-2X/XZ؛ إذ تمثل X إما D أو T أو Q، تقدم انحرافاً MAD عن القيم التجريبية مساوياً 9.5 kJ mol^{-1} أو 3.8 kJ mol^{-1} أو 5.0 kJ mol^{-1} على الترتيب؛ أي لا يؤدي استخدام مجموعة أساسية أكبر (QZ) إلى تحسين النتيجة، وهذا يعني أن قيمة الطاقة المحسوبة مع المجموعة (QZ) تبتعد عن القيمة الحقيقية. وفي البحث [2] جرى استخدام السوية النظرية نفسها M06-2X، ولكن مع المجموعة aug-cc-pVTZ من أجل حساب انتالبيات هدرجة 13 مركباً غير مشبع (Alkenes)، ووجد أن قيمة RMS تبلغ نحو 10.0 kJ mol^{-1} ، وهي أكبر من القيمة المحددة في هذا البحث؛ إذ تبلغ هنا نحو 4.6 kJ mol^{-1} ، ويعزى السبب في ذلك إلى أن المجموعة aug-cc-pVTZ تقدم نتائج مختلفة عن المجموعة cc-pVTZ المستخدمة في هذا البحث.

تتطلب مخططات الاستقراء الحدي للمجموعة CBS بواسطة العلاقة (5) أو (6) إلى ثلاث نقاط طاقة

(X=D,T,Q) أو نقطتين طاقتين (X=D,T) أو نقطتين طاقتين (X=T,Q) على الترتيب [الشكل (1)]، ويتوقع من نتائج الحسابات

بالسويات النظرية الثلاث أن تكون قيمة MAD عند استخدام مخططات الاستقراء الحدي للمجموعتين الأساسيتين

الجدول (1): انحرافات الانتالبيات التجريبية للهدرجة ($\Delta_{hyd}H_{298}^{\circ}$) (في الوحدة kJ mol^{-1})

عن القيم المحسوبة باستخدام السوية النظرية M06-2X بطرائق متعددة.

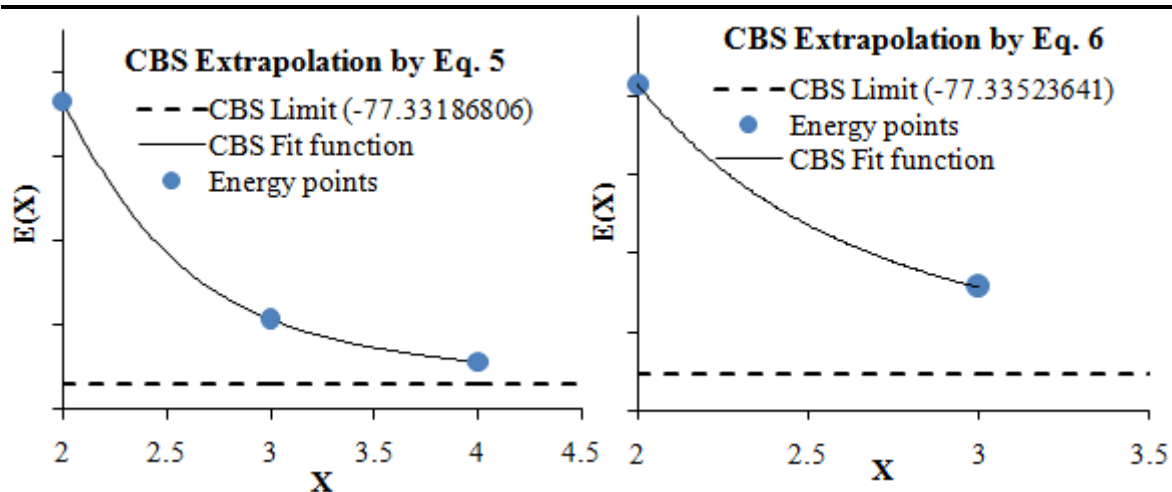
Compounds	M06-2X						Exp.
	6-31g(d)	D	T	Q	Eq. 5	Eq. 6	
ethyne	42.7	20.6	8.0	8.3	8.9	2.7	-312.0±0.63
ethene	22.9	9.5	5.3	5.8	6.2	3.6	-136.3±0.3
propadiene	27.1	7.6	-2.2	-1.4	-0.4	-6.3	-295.1±0.1
propene	28.4	6.7	2.7	2.9	3.2	1.0	-125.0±0.42

propyne	32.9	16.2	2.7	3.1	3.8	-2.9	-289.6±0.63
but-2-yne	27.3	11.4	-2.3	27.0	-0.6	-8.2	-272.4±1.3
2-methylprop-1-ene	18.8	6.8	2.8	3.0	3.3	1.1	-117.8±0.42
2E-but-2-ene	17.6	5.3	1.8	2.1	2.3	0.4	-118.5±0.42
2Z-but-2-ene	18.7	7.5	3.7	4.1	4.5	2.1	-114.6±0.42
2E-pent-2-ene	17.1	7.2	3.0	3.3	3.6	1.2	-113.8±0.8
2Z-pent-2-ene	10.2	-0.1	-3.8	-3.6	-3.3	-5.4	-117.7±0.8
2-methylbut-1-ene	15.8	3.7	-0.5	-0.3	0.0	-2.3	-118.2±0.42
2-methylbut-2-ene	14.1	3.0	-0.4	-0.3	-0.2	-1.9	-111.6±0.3
3-methylbut-1-ene	17.3	4.1	0.0	0.3	0.7	-1.7	-126.3±0.3
cyclopenta-1,3-diene	30.8	12.0	5.4	6.0	6.6	2.7	-210.8±0.84
1,3-Cyclohexadiene	45.4	16.2	7.9	8.4	9.1	4.3	-229.6±0.42
1,5-hexadiene	40.9	17.8	9.3	10.3	11.2	5.8	-251.2±0.42
2,3-dimethylbut-1-ene	18.1	6.9	2.7	3.0	3.4	1.0	-116.1±0.4
2,3-dimethylbut-2-ene	18.4	7.6	4.1	4.1	4.3	2.6	-110.4±0.42
2,3-dimethylbuta-1,3-diene	13.7	10.7	3.3	3.8	4.5	0.1	-223.4±0.63
3,3-dimethylbut-1-ene	19.2	6.5	2.5	2.9	3.4	0.8	-125.9±0.63
benzene	43.4	11.4	1.2	3.0	4.5	-3.0	-205.3±0.6
cyclohexene	19.6	7.1	2.6	2.9	3.2	0.7	-118.6±0.42
hex-1-ene	19.4	8.1	3.5	3.9	4.3	1.6	-126.0±2.0
4,4-dimethylpent-1-ene	19.3	7.7	3.8	4.3	4.8	2.2	-122.5±0.42
cyclohepta-1,3,5-triene	51.0	22.8	10.9	12.2	13.5	5.8	-301.7±1.3
cyclohepta-1,3-diene	40.5	15.2	7.6	8.4	9.2	4.4	-212.4±0.63
cycloheptene	16.5	6.7	2.8	3.0	3.4	1.1	-108.9±0.63
hept-1-ene	20.8	8.9	4.3	4.7	5.2	2.4	-125.1±0.3
MAD	25.1	9.5	3.8	5.0	4.5	2.7	
RMS	27.4	10.8	4.6	7.1	5.5	3.4	
Error%	15.0%	5.5%	2.3%	2.8%	2.7%	1.6%	
SD	7.55	5.50	3.18	3.32	3.35	3.44	
R ²	0.992	0.995	0.998	0.998	0.998	0.998	

الجدول (2): انحرافات الانتالبيات التجريبية للهدرجة ($\Delta_{\text{hyd}}H_{298}^0$) (في الوحدة kJ mol^{-1}) عن القيم المحسوبة باستخدام السوية النظرية CCSD(T) بطرائق متعددة.

Compounds	CCSD(T)			
	D	T	Eq. 6	Exp.
ethyne	16.0	4.4	-0.5	-312.0±0.63
ethene	5.1	2.0	0.7	-136.3±0.3
propadiene	11.4	4.1	-1.3	-295.1±0.1
propene	4.9	2.0	-0.4	-125.0±0.42
propyne	16.0	6.1	-0.5	-289.6±0.63
but-2-yne	15.2	23.8	-0.6	-272.4±1.3

2-methylprop-1-ene	7.6	3.0	1.1	-117.8±0.42
2E-but-2-ene	6.1	1.7	-0.2	-118.5±0.42
2Z-but-2-ene	7.6	3.9	2.4	-114.6±0.42
2E-pent-2-ene	5.8	2.3	0.8	-113.8±0.8
2Z-pent-2-ene	-1.7	-5.3	-6.7	-117.7±0.8
2-methylbut-1-ene	2.9	-1.3	-3.1	-118.2±0.42
2-methylbut-2-ene	4.7	0.2	-1.7	-111.6±0.3
3-methylbut-1-ene	2.6	-1.4	-3.1	-126.3±0.3
cyclopenta-1,3-diene	11.1	4.4	1.6	-210.8±0.84
1,3-Cyclohexadiene	13.1	5.1	1.8	-229.6±0.42
1,5-hexadiene	13.1	5.8	2.8	-251.2±0.42
2,3-dimethylbut-1-ene	7.2	2.9	1.0	-116.1±0.4
2,3-dimethylbut-2-ene	10.1	5.3	3.2	-110.4±0.42
2,3-dimethylbuta-1,3-diene	11.3	2.7	-0.9	-223.4±0.63
3,3-dimethylbut-1-ene	4.5	0.9	-0.6	-125.9±0.63
benzene	18.6	6.4	1.3	-205.3±0.6
cyclohexene	6.0	1.8	0.0	-118.6±0.42
hex-1-ene	5.6	1.6	0.0	-126.0±2.0
4,4-dimethylpent-1-ene	5.9	2.5	1.0	-122.5±0.42
cyclohepta-1,3,5-triene	18.6	8.0	3.5	-301.7±1.3
cyclohepta-1,3-diene	12.5	5.6	2.6	-212.4±0.63
cycloheptene	4.5	1.7	0.6	-108.9±0.63
hept-1-ene	6.4	2.4	0.8	-125.1±0.3
MAD	8.8	4.1	1.5	
RMS	10.0	5.8	2.1	
Error%	5.0%	2.3%	1.0%	
SD	2.78	2.11	2.12	
R ²	0.999	0.999	0.999	



الشكل (1): مخططات الاستقراء الحدي للمجموعة CBS استناداً إلى العلاقتين (5) و(6) من أجل جزيء الإيتين C_2H_2 تبعاً لنتائج النظرية M06-2X إذ تشير الإحداثيات الصحيحة 2، 3، و4 إلى DZ، TZ، و QZ.

X=D,T أقل مما للمجموعتين X=T,Q بوساطة العلاقة (6)؛ إذ تبلغ في الحالة الأولى نحو 2.7 kJ mol^{-1} ، وفي الحالة الثانية 4.8 kJ mol^{-1} ، ولهذا السبب يقدم مخطط استقراء المجموعة CBS بوساطة العلاقة (6) دقة أفضل مما هي عند استخدام العلاقة (5)؛ إذ يبلغ الانحراف نحو 4.5 kJ mol^{-1} عند استخدام المجموعة X=D,T. يلاحظ من الجدول (1) أيضاً أن النسبة المئوية للخطأ الوسطي المطلق الذي يقدمه مخطط الاستقراء الحدي للمجموعة X=D,T تبلغ نحو 1.6%، وهي أقل من النسبة المئوية للخطأ الذي تقدمه السوية النظرية M06-2X/TZ؛ إذ تبلغ نحو 2.3%.

2. الحسابات وفق النظرية CCSD(T)/XZ:

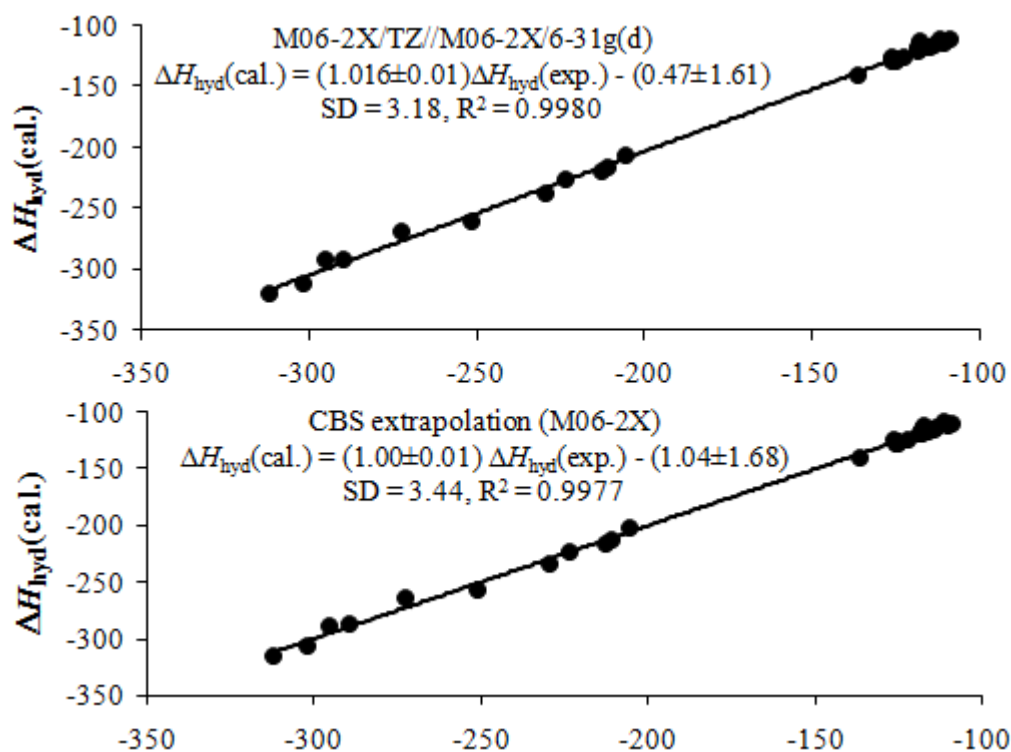
استناداً إلى نتائج حساب M06-2X/QZ مقارنة بنتائج حساب M06-2X/TZ، من المتوقع أن لا تؤدي الحسابات بالسوية CCSD(T)/QZ إلى نتائج أفضل. فضلاً عن ذلك، عند حساب طاقات الجزيئات الكبيرة بالسوية CCSD(T)/TZ، استغرق الأمر أكثر من خمسة أيام مع جهاز كمبيوتر عالي الأداء. لذلك، قمنا بحساب انتالبيات الهدرجة بالسويتين CCSD(T)/DZ و CCSD(T)/TZ فقط، ثم استخدمنا الطاقات المحسوبة بهاتين السويتين من أجل رسم مخططات استقراء المجموعة CBS بوساطة العلاقتين (5) و (6). ويلاحظ من الجدول (2) أن قيم انتالبيات الهدرجة المحسوبة بالسوية النظرية CCSD(T) أفضل من القيم الموافقة للسوية النظرية M06-2X، ويبلغ الانحراف MAD نحو 4.1 kJ mol^{-1} من أجل CCSD(T)/TZ، ويتناقص إلى 1.5 kJ mol^{-1} عند استخدام مخطط الاستقراء CBS بوساطة العلاقة (6) عندما X=D,T. يلاحظ أيضاً من الجدول (2)، أن النسبة المئوية للخطأ الذي يقدمه مخطط الاستقراء الحدي للمجموعة X=D,T بوساطة المعادلة (6) باستخدام نتائج الحسابات بالطاقة بالسوية النظرية CCSD(T) (1.0%) تكون أقل بقليل مما هي عند استخدام السوية النظرية M06-2X (1.6%).

B. تحليل النتائج خطأياً: تم الحصول على علاقة ارتباط خطية جيدة جداً بين انتالبيات الهدرجة التجريبية والانتالبيات المحسوبة بالطريقتين M06-2X/TZ و CCSD(T)/TZ، وكذلك عند استخدام مخططات استقراء المجموعة CBS بوساطة العلاقة (6) [الشكلان (2) و (3)].

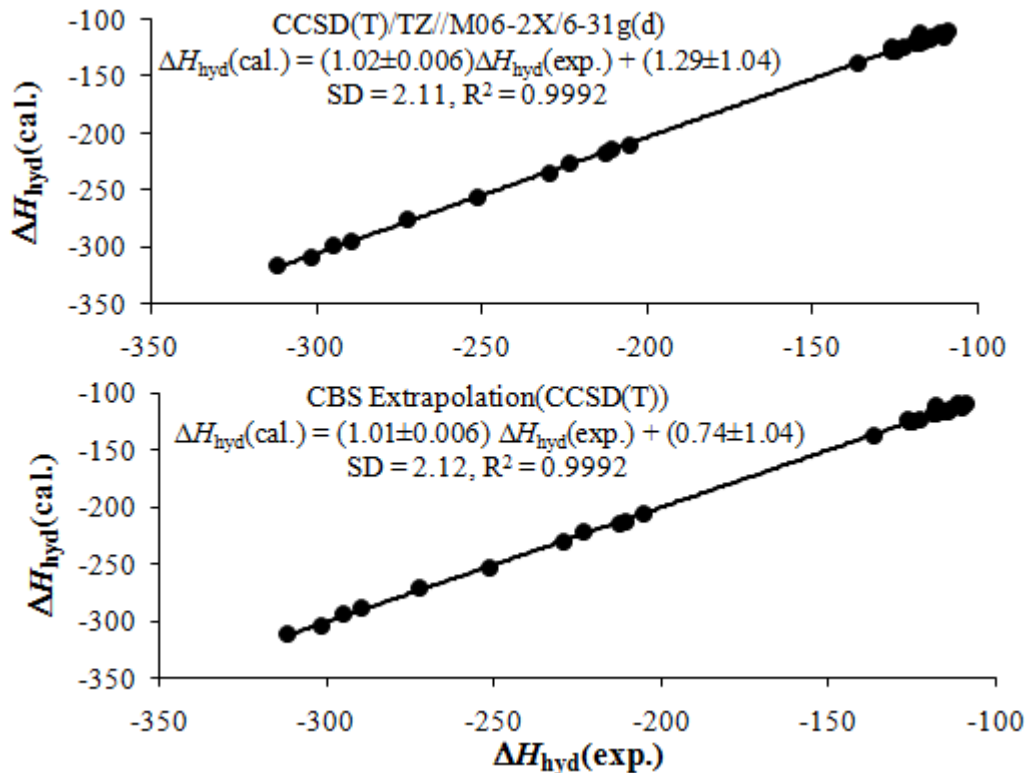
نلاحظ، عموماً، أن قيمة الانحراف المعياري (SD) يبلغ نحو 3.18 kJ mol^{-1} و 3.44 kJ mol^{-1} من أجل السوية النظرية M06-2X/TZ، وطريقة مخطط الاستقراء الحدي للمجموعة X=D,T بوساطة العلاقة (6) على الترتيب، في حين تنخفض إلى 2.11 kJ mol^{-1} و 2.12 kJ mol^{-1} من أجل السوية النظرية CCSD(T)/TZ، وطريقة مخطط الاستقراء الحدي للمجموعة نفسها، على الترتيب، وأن قيمة R^2 قريبة من 1 تقريباً.

الاستنتاجات والتوصيات:

نستنتج مما سبق أن الانحرافات الوسطية المطلقة الموافقة للطريقتين M06-2X/TZ و CCSD(T)/DZ، وكذلك الموافقة لمخططات الاستقراء بوساطة المعادلة (6) تقع ضمن "الدقة الكيميائية" ($1 \text{ kcal mol}^{-1} \approx 4.2 \text{ kJ mol}^{-1}$)، ويقدم مخطط الاستقراء بوساطة المعادلة (6) بالنسبة إلى السوية النظرية CCSD(T)/TZ انحرافاً أصغرياً (1.5 kJ mol^{-1}) مقارنةً بالسوية النظرية M06-2X/TZ (2.7 kJ mol^{-1})، ولكن تتطلب الحسابات بالسوية



الشكل (2): علاقات الارتباط الخطية بين قيم الانتالبيات التجريبية (بوحدة kJ mol^{-1}) والمحسوبة بالسوية النظرية M06-2X/TZ، وكذلك تبعاً لمخططات الاستقراء الحدي الموافقة باستخدام العلاقة (6).



الشكل (3): علاقات الارتباط الخطية بين قيم الانتالبيات التجريبية (بوحدة kJ mol^{-1}) والمحسوبة بالسوية النظرية CCSD(T)/TZ، وكذلك تبعاً لمخططات الاستقراء الحدي الموافقة باستخدام العلاقة (6).

CCSD(T)/TZ وقتاً أطول بكثير مما تتطلبه السوية M06-2X/TZ. وبما أن الانحرافات عن القيم التجريبية للسوية M06-2X/TZ أو لعملية الاستقراء الموافقة لها تقع ضمن الدقة الكيميائية، فإنه يمكن اعتمادها من أجل تحديد الخواص الفيزيائية والكيميائية للجزيئات الكبيرة نسبياً نظراً لأن الحسابات المتعلقة بها لا تتطلب وقتاً طويلاً للحساب.

المراجع:

- [1] MATSUNAGA; D. W., Mc LAFFERTY; F. J., ZAVITSAS; A. A., LIEBMAN; J. F. "On the lack of conjugation stabilization in polyynes (polyacetylenes)". J. Org. Chem., 2004, 69, pp. 7143-7147.
- [2] WIBERG; K. B. "Accuracy of Calculations of Heats of Reduction/Hydrogenation: Application to Some Small Ring Systems". J. Org. Chem. 2012, 77, pp. 10393–10398.
- [3] ROGERS; D. W., Mc LAFFERTY; F. J., PODOSENIN; A. V. "G2 *ab Initio* Calculations of Enthalpies of Hydrogenation, Isomerization, and Formation of C3 Cyclic and Acyclic Ketones and Alcohols". J. Org. Chem. 1998, 63, pp. 7319-7321.
- [4] ROGERS; D. W., Mc LAFFERTY. J. , PODOSENIN A. V. "Ab Initio Calculations of Enthalpies of Hydrogenation and Isomerization of Cyclic C4 Hydrocarbons". J. Phys. Chem. 1996, 100, pp. 17148-17151.
- [5] ROGERS; D. W., Mc LAFFERTY. J., PODOSENIN A. V."G2(MP2) and G2 (MP2,SVP) Calculations of Enthalpies of Hydrogenation, Isomerization, and Formation of C5 Hydrocarbons. 2. Substituted Cyclobutenes, Vinylcyclopropene, Spiropentane, and Methyltetrahedrane". J. Phys. Chem. 1998, 102, pp. 1209-1213.
- [6] LI; Z. , ROGERS; D. W., Mc LAFFERTY F. J., MANDZIUK M., PODOSENIN; A. V. "Ab Initio Calculations of Enthalpies of Hydrogenation, Isomerization, and Formation of Cyclic C6 Hydrocarbons. Benzene Isomers". J. Phys. Chem., 1999, 103, pp. 426-430.
- [7] ROGERS; D. W., Mc LAFFERTY. J. "G3(MP2) Calculations of Enthalpies of Hydrogenation, Isomerization, and Formation of Bicyclic and Tricyclic C8 and C10 Hydrocarbons. The Bicyclo[3.3.0]octenes and Triquinacenes". J. Phys. Chem. 2000, 104, pp. 9356-9361.
- [8] PAN; J.-W., ROGERS; D. W., Mc LAFFERTY; F. J. "Density functional calculations of enthalpies of hydrogenation, isomerization, and formation of small cyclic hydrocarbons". J. Mol. Struct. (Theochem), 1999, 468, pp. 59-66.
- [9]. ROGERS; D. W., Mc LAFFERTY. J. "G3(MP2) Calculations of Enthalpies of Hydrogenation, Isomerization, and Formation of [3]-Radialene and Related Compounds". J. Phys. Chem. A 2002, 106, pp. 1054-1059.
- [10]. ROGERS; D. W., MATSUNAGA; N., ZAVITSAS; A. A. "G3(MP2) enthalpies of hydrogenation isomerization, and formation of extended linear polyacetylenes". J. Phys. Chem. A, 2005, 109, pp. 9169-9173
- [11] ZHAO; Y., TRUHLAR; D. G. "The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals". Theo. Chem. Acc., 2008, 120, 215–241.
- [12] POPLER; J. A. , HEAD-GORDON; M., RAGHAVACHARI; K. "Quadratic configuration interaction. A general technique for determining electron correlation energies". J. Chem. Phys., 1987, 87, pp. 5968–5975.

- [13] HALKIER; A. and et. al. “*Basis-set convergence of the energy in molecular Hartree–Fock calculations*”, Chem. Phys. Lett., 1999, 302, pp. 437–446.
- [14] HALKIER; A. and et. al. “*Basis-set convergence of correlated calculations on water*”. J. Chem. Phys. 1997, 106, pp. 9639-9646.
- [15] HEHRE; W. J. and et. al. “*Ab Initio Molecular Orbital Theory*”. Wiley, New York, 1986.
- [16] FRISCH; M. J. and et. al. Gaussian 09, Revision A.02. Gaussian, nc., Wallingford, CT, 2009.
- [17] DUNNING Jr; T. H., “*Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen*”. J. Chem. Phys. 1989, 90, pp. 1007-1027.
- [18] Vasilyev; V. “Online complete basis set limit extrapolation calculator. Compu. Theo. Chem., 2017, 1115, pp. 1–3. http://sf.anu.edu.au/~vvv900/cbs/#ref_3.
- [19] ROGERS; D. W. “*Heats of hydrogenation : experimental and computational hydrogen thermochemistry of organic compounds*”. World Scientific, 2006. Or from website <https://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser/>.