

## Conformational Analysis for 3-Halopropene in Gas Phase using The Complete Basis Set (CBS) Limit Extrapolation Scheme

Dr. Mohammad Abd Al-Hakim Badawi\*  
Adham Ismail\*\*

(Received 26 / 6 / 2019. Accepted 3 / 2 / 2020)

### □ ABSTRACT □

The potential energy surfaces of the internal rotation of 3-halopropene  $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) were determined by the DFT theory (M06-2X) using the Complete Basis Set (CBS) Limit Extrapolation Scheme cc-pVXZ; where  $\text{X} = \text{D}, \text{T}, \text{Q}$ . The optimization geometry of the molecules was obtained using the level of theory M06-2X/6-31g(d). The calculated potential energy curves in this research were compared with experimental and theoretical curves.

The Results of this research are well agree with the experimental curves of the internal rotation for  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ , and the theoretical and experimental curves are not consistent for  $\text{X} = \text{Br}$ . Based on the results of this research, potential barriers and energy (enthalpy) differentials were calculated for the studied 3-halopropene. The relative stability between the cis and gauche conformers differs according to the studied halogen.

**Key words:** conformational analysis, complete basis set (CBS), density functional theory (DFT), extrapolation method, potential barrier, isomer.

---

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

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

## التحليل التماكبي لجزيئات 3-هالوجينات البروبين في الحالة الغازية باستخدام مخططات الاستقراء الحدي للمجموعة الأساسية المُكَمَّلة (CBS)

د. محمد عبد الحكيم بدوي\*

أدهم طلال اسماعيل\*\*

(تاريخ الإيداع 26 / 6 / 2019. قُبِلَ للنشر في 3 / 2 / 2020)

### □ ملخّص □

حُدِّدَت سطوح الطاقة الكامنة للدوران الداخلي لهالوجينات البروبين  $CH_2=CH-CH_2X$  حيث  $X = Cl, Br, F$  أن بوساطة النظرية DFT (M06-2X) باستخدام مخططات الاستقراء الحدي للمجموعة الأساسية المُكَمَّلة (CBS) cc-pVXZ؛ إذ إن  $X = D, T, Z$ . تم الحصول على البنى الهندسية المثلى للجزيئات بوساطة السوية M06-2X/6-31g(d). وقورنت منحنيات الطاقة الكامنة المحددة في هذا البحث مع تلك المحددة تجريبياً ونظرياً.

تقدم نتائج هذا البحث انسجاماً جيداً مع المنحنيات التجريبية للدوران الداخلي من أجل  $X = F, Cl$ ، ولا تتفق المنحنيات النظرية والتجريبية من أجل  $X = Br$ . واستناداً إلى نتائج هذا البحث، تم تحديد الحواجز الكمونية، وفروق الطاقة (تغيرات الإنتالبية) لمماكبات هالوجينات البروبين المدروسة. وتبيّن أن الاستقرار النسبي بين المماكبات cis و gauche يختلف باختلاف الهالوجين المدروس.

**الكلمات المفتاحية:** تحليل تماكبي، المجموعة الأساسية المُكَمَّلة (CBS)، نظرية تابعة الكثافة (DFT)، طريقة الاستقراء، حاجز كموني، مماكب.

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

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

## مقدمة:

كان جزيء 3- فلورو البروين موضوعاً للعديد من الدراسات الطيفية على مدار عقدين، وذلك باستخدام الأشعة تحت الحمراء، ورامان، والميكروويف، وطيف الرنين النووي المغناطيسي [1-12]. وقد كُرس بعض الأعمال لدراسة تركيب هذا الجزيء، واستقراره الديناميكي الحراري. وتشير المعطيات إلى أن 3- فلورو البروين موجود كمزيج لمماكين *cis* و *gauche*، ويكون المماكب *cis* الأكثر استقراراً ترموديناميكياً في الطور الغازي عند درجة حرارة الغرفة. تم تحديد تغير الإنتالبية  $\Delta H$  بين المماكين *cis* و *gauche* تجريبياً في أطوار مختلفة بوساطة تقانات متنوعة، وتم تحديد تغير الإنتالبية من قياسات الكثافة النسبية للميكروويف [1]، الذي يساوي نحو  $58 \pm 23 \text{ cm}^{-1}$  ( $0.69 \pm 0.28 \text{ kJ/mol}$ ) في الحالة الغازية، ويكون المماكب *cis* هو الأكثر ثباتاً. وقد استُخدمت هذه القيمة في دراسة طيفية لاحقة للميكروويف والأشعة تحت الحمراء البعيدة [2] للحصول على منحنى سطح الطاقة الكامنة للدوران الداخلي. تم تحليل طيف رامان المتعلق بتغير درجة الحرارة [4]، ووجد أن تغير الإنتالبية يساوي:  $263 \pm 25 \text{ cm}^{-1}$  ( $0.694 \pm 0.275 \text{ kJ/mol}$ )، ويكون المماكب *cis* هو الأكثر ثباتاً، وتعد هذه القيمة أكبر بنحو 4 مرات من القيمة السابقة  $58 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$  ( $0.69 \pm 0.12 \text{ kJ/mol}$ ) التي تم الحصول عليها في الحالة السائلة [4].

تم الحصول في الآونة الأخيرة على قيمة  $\Delta H$  المساوية:  $211 \pm 25 \text{ cm}^{-1}$  ( $2.52 \pm 0.30 \text{ kJ/mol}$ ) من دراسة عزل القرص الصلب [8]، فضلاً عن ذلك تم الحصول على هذا الفرق من الحسابات بوساطة سويات نظرية مختلفة [5,8]، وتتأرجح هذه القيمة من أدنى قيمة  $143 \text{ cm}^{-1}$  إلى أعلى قيمة  $276 \text{ cm}^{-1}$  مع تفضيل أن المماكب *cis* يعد الأكثر ثباتاً. وجرى تحليل الطيف تحت الأحمر مع تغير في درجة الحرارة [12]، ووجد أن تغير الإنتالبية يساوي  $130 \pm 25 \text{ cm}^{-1}$  ( $1.56 \pm 0.30 \text{ kJ/mol}$ )، وتختلف هذه القيمة أيضاً عن القيم التجريبية السابقة، وهكذا فإن القيمة التجريبية لـ  $\Delta H$  بالنسبة للطور الغازي تتأرجح بين  $58 \pm 23 \text{ cm}^{-1}$  و  $263 \pm 25 \text{ cm}^{-1}$ ، ويتضح من هذه المعطيات أن القيمة التجريبية لـ  $\Delta H$  لجزيء 3- فلورو البروين لا تزال غير مؤكدة نسبياً.

بينت الحسابات النظرية [1,12] مع مجموعات أساس أكبر، مثل السوية النظرية MP2/6-311++G(d,p)، أن المماكب *gauche* يكون أكثر استقراراً، وتتعارض هذه النتيجة مع جميع المنحنيات التجريبية، لذلك فإن التحديدات التجريبية لاستقرار مماكبات هالوجينات البروين تعد مهمة لتقييم النتائج النظرية.

وجد عند دراسة طيف رامان للحالة السائلة لجزيء 3- كلورو البروين عند درجات حرارة مختلفة [13]، أن المماكب *gauche* يكون أكثر ثباتاً مع تغير في الإنتالبية يساوي  $178 \pm 11 \text{ cm}^{-1}$  ( $2.13 \pm 0.13 \text{ kJ/mol}$ )، وتعد هذه القيمة أقل بكثير من القيم الأولية  $368 \text{ cm}^{-1}$  ( $4.40 \text{ kJ/mol}$ ) و  $439 \text{ cm}^{-1}$  ( $5.25 \text{ kJ/mol}$ ) التي تم الحصول عليها مسبقاً [13] من الحسابات النظرية RHF/3-21G(d) و RHF/6-31g(d)، على الترتيب. وتجدر الإشارة إلى أنه قد تم الحصول على نتائج مماثلة من دراسة التبعثر الإلكتروني [14]، وكذلك من دراسة طيفية للأشعة تحت الحمراء [15] في الحالة الغازية؛ إذ تبين أن المماكب *gauche* يعد الأكثر ثباتاً بفارق طاقي  $\Delta H$  يقدر بـ  $76 \text{ cm}^{-1}$  ( $0.91 \text{ kJ/mol}$ )، لم يتم في الدراسة الأخيرة [15] الإبلاغ عن أي فرق في الطاقة بين التشكيلات على الرغم من أن شكل *gauche* اقترح أن يكون الأكثر ثباتاً. تجدر الإشارة إلى أن حسابات الميكانيك الجزيئي [16] تبين أن الشكل *cis* يمثل المماكب الأكثر ثباتاً بفارق طاقي  $\Delta H$  يقدر بـ  $35 \text{ cm}^{-1}$  ( $0.42 \text{ kJ/mol}$ )، وتقدم نتائج تحليل الطيف تحت الأحمر عند تواترات منخفضة النتيجة نفسها مع تغير في الإنتالبية مساوية  $-81 \pm 44 \text{ cm}^{-1}$  ( $0.91 \pm 0.49$ )

(kJ/mol) [16]، وللحصول على المزيد من المعطيات المطابقة المحددة، درست تابعة الأطياف FT-IR لمحاليل سائلة لـ 3- كلورو البروين بوجود غاز حامل (الكزينون والكريبتون) [17]. وأظهرت هذه الدراسة تغييراً في الإنتالبية يساوي:  $96 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$  ( $1.15 \pm 0.06 \text{ kJ/mol}$ ) من أجل محلول الكزينون، و  $147 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  ( $1.6 \pm 0.22 \text{ kJ/mol}$ ) من أجل محلول الكريبتون مع المماكب gauche الأكثر ثباتاً، وهذا أقل بكثير من القيمة المتوقعة من الحسابات النظرية باستخدام السوية النظرية MP2/6-31g(d,p)؛ إذ يبلغ تغير الإنتالبية  $\Delta H$  نحو  $333 \text{ cm}^{-1}$  ( $3.73 \text{ kJ/mol}$ ) [17].

وجد عند دراسة أطياف رامان عند التواترات المنخفضة لجزيء 3- برومو البروين [18] أن المماكب gauche أكثر استقراراً من المماكب cis مع تغير في الإنتالبية يساوي:  $272 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$  ( $3.25 \pm 0.12 \text{ kJ/mol}$ )، ووجد من دراسة طيفية للأشعة تحت الحمراء [19] النتيجة نفسها مع تغير في الإنتالبية يساوي:  $237 \pm 56 \text{ cm}^{-1}$  ( $2.84 \pm 0.67 \text{ kJ/mol}$ ).

تم إجراء تحليل الطيف تحت الأحمر البعيد لجزيء 3- برومو البروين [20]، فضلاً عن إجراء الحسابات النظرية باستخدام نظرية الاضطراب من المرتبة الثانية MP2 [20] مع المجموعة الأساسية 6-31g(d)، ووجد من نتائج هذا التحليل أن المماكب cis أكثر استقراراً من المماكب gauche مع تغير في الإنتالبية يساوي:  $184 \pm 12 \text{ cm}^{-1}$  ( $2.20 \pm 0.14 \text{ kJ/mol}$ ). أما الدراسة النظرية فتقدم فتشير إلى أن  $\Delta H$  يساوي:  $304 \text{ cm}^{-1}$  ( $3.64 \text{ kJ/mol}$ )، وهذه القيمة أكبر بكثير من القيمة التجريبية.

يلاحظ من النتائج السابقة اختلافاً واضحاً بين النتائج التجريبية ونتائج النظرية MP2 مع مجموعات أساسية مختلفة. وفي بحثنا هذا سنستخدم إحدى طرائق نظرية تابعة الكثافة M06-2X مع المجموعة الأساسية 6-31g(d)، فضلاً عن مخططات الاستقراء الحدي للمجموعة الأساسية المكتملة (CBS) من أجل تحديد منحنيات الطاقة للدوران الداخلي للجزيئات المذكورة أعلاه، ومقارنتها مع المنحنيات التجريبية والنظرية السابقة.

### طرائق البحث ومواده:

أنجزت العمليات الحسابية المدارية الجزيئية (Ab initio) [21] بوساطة البرنامج Gaussian09 [22]، وتم الحصول على الأشكال الهندسية للمركبات المدروسة باستخدام السوية النظرية M06-2X/6-31g(d)، واستخدمت هذه الأشكال الهندسية المثلثي لإعادة حساب طاقاتها المحسنة من خلال النظرية M06-2X مع المجموعة الأساس المكتملة (CBS) cc-pVXZ [23]؛ إذ إن X = D, T, Q. تم استخدام صفحة الويب [24] لتحديد القيم الحدية للطاقة.

### أهمية البحث وأهدافه

يهدف هذا البحث إلى ما يأتي:

1. تحديد منحنيات سطوح الطاقة للدوران الداخلي لجزيئات هالوجينات البروين باستخدام السوية النظرية M06-2X/6-31g(d).
2. معرفة مدى تأثير استخدام المجموعة الأساسية المكتملة في نتائج النظرية M06-2X/6-31g(d).

3. استخدام مخططات استقراء المجموعة الأساسية المُكمّلة (CBS) لتحديد منحنيات سطوح الطاقة ومقارنتها مع تلك المحددة بالسوية النظرية M06-2X/6-31g(d).

وتكمن أهمية هذا البحث في معرفة الطريقة المثلى التي تقدم انحرافاً عن القيم التجريبية واقعاً ضمن الدقة الكيميائية ( $\pm 1 \text{ kcal mol}^{-1} \approx 4.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ )، واستخدامها لاحقاً لتحديد منحنيات سطوح الطاقة للدوران الداخلي لمركبات أخرى أو اعتمادها كطريقة قياسية لتحديد بعض الخواص الفيزيائية للجزيئات أو للتفاعلات الكيميائية.

### تفاصيل الحساب:

يمكن تأويل سطوح الطاقة الكامنة للدوران الداخلي للجزيئات بواسطة سلسلة فورييه العامة [25]:

$$V(\varphi) = \sum_k A_k \cos k\varphi + B_k \sin k\varphi \quad (1)$$

وفي الحالات التي يتمتع فيها الجزيء بمماكب متناظر، يمكن اختزال السلسلة العامة لتشمل تجيب الزاوية فقط:

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

إذ تمثل  $\varphi$  زاوية الدوران الداخلي. تم الحصول على معاملات هذه السلسلة ( $V_k$ ) للعديد من الجزيئات من هذا النوع، واستخدمت هذه العلاقة في الأبحاث المذكورة سابقاً، وتم تحديد خمسة أو ستة معاملات لهذه السلسلة من أجل جزيئات هالوجينات البروين.

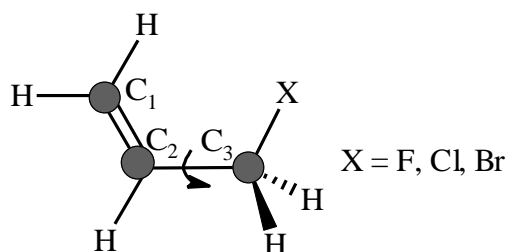
استخدمت مخططات الاستقراء الحدي للمجموعة CBS؛ إذ يتم تنظيم الحسابات لمجموعة أساس لانهائية عن طريق الاستقراء إلى الحد CBS بواسطة تعبيرين: تعبير مختلط غوصي-أسي بثلاثة معاملات [26]، وتعبير للقوة 3 بمعاملين [27]:

$$E(n) = E_{\text{CBS}} + Ae^{-(n-1)} + Be^{-(n-1)^2} \quad (3)$$

$$E(n) = E_{\infty} + \frac{A}{n^3} \quad (4)$$

إذ يمثل  $n$  رقم المجموعة الأساسية المُكمّلة (2 و 3 و 4 للمجموعات DZ، وTZ، وQZ على الترتيب)، أما  $E_{\text{CBS}}$  و  $E_{\infty}$  فتمثلان الطاقة الحدية، و A و B معاملات التهيئة.

يجري استخدام العلاقتين (3) و (4) لحساب طاقات جميع النقاط المتمثلة على منحنيات سطوح الطاقة للدوران الداخلي المحددة بالسوية النظرية M06-2X/6-31g(d) عند كل زاوية للدوران حول الرابطة الأحادية  $C_2 - C_3$  [الشكل (1)]: إذ تم تغيير الزاوية كل 5 درجات.



الشكل (1): شكل تخطيطي للمماكب cis لهالوجينات البروين؛ حيث ينتمي هذا الشكل إلى المجموعة النقطية للتناظر  $C_s$ .

## النتائج والمناقشة:

**A: جزيء 3- فلورو البروين:** يتضمّن الجدول (1) قيم معاملات سلسلة فورييه، والحواجز الكمونية، وفروق الطاقة بين مماكبات 3- فلورو البروين المحسوبة في هذا البحث والقيم المرجعية. وتجدر الإشارة إلى أنه تم عرض النتائج النظرية المرجعية المتوافقة فقط مع النتيجة التجريبية المحددة في البحث [12]، ويمثل الشكل (2) منحنيات سطوح الطاقة الكامنة للدوران الداخلي للجزيء - 3 فلورو البروين التجريبية [12]، والنظرية المحددة بوساطة النظرية MP2 مع المجموعة الأساسية 6-311g(d,p) [12]، والنظرية المحددة في هذا البحث بوساطة النظرية M06-2X مع المجموعة الأساسية 6-31g(d)، والمجموعة cc-pVQZ (QZ)، وكذلك المنحنيات المحددة بوساطة مخططات الاستقرار الحدي للمجموعة CBS بوساطة العلاقتين (3) و(4). والجدير ذكره أنه لم يتم رسم المنحني الموافق لمخطط الاستقرار الحدي المحدد بوساطة العلاقة (3)، وذلك بسبب تطابقه تقريباً مع المنحني المحدد بوساطة العلاقة (4).

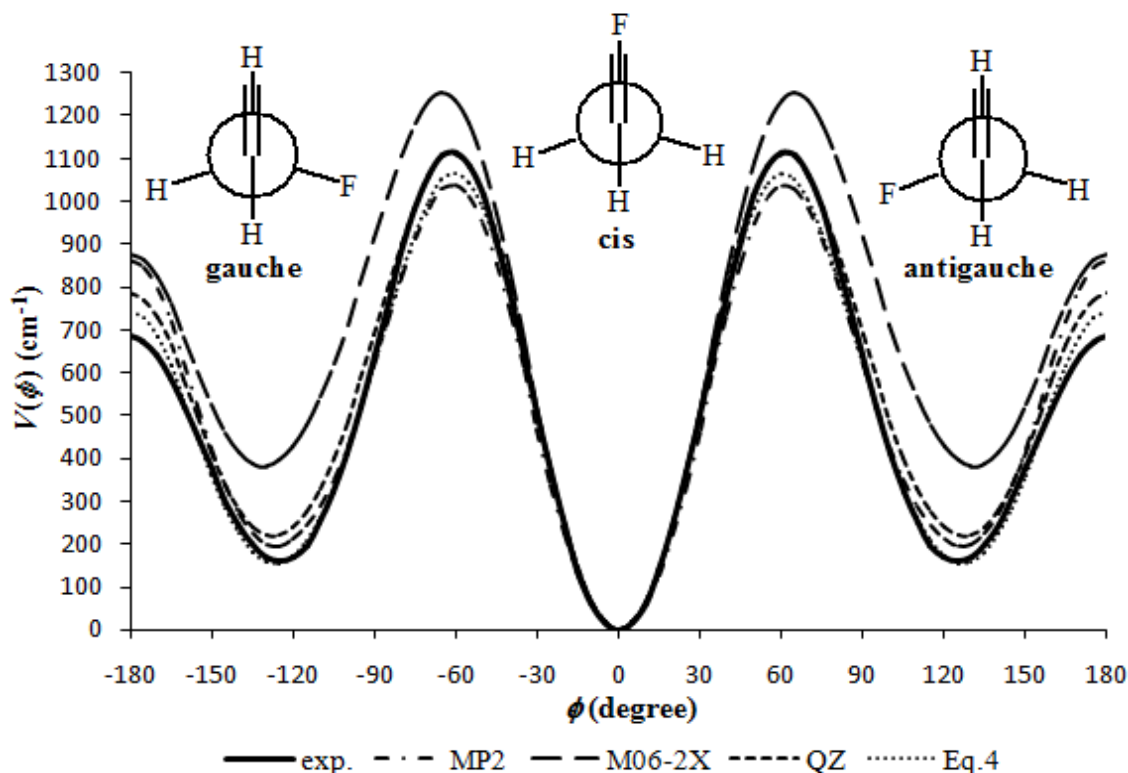
يلاحظ من الجدول (1)، والشكل (2) أن منحنى مخطط الاستقرار الحدي للمجموعة CBS المحدد بالعلاقة (4) يظهر تغيراً في الإنتالبية يساوي:  $155.6 \text{ cm}^{-1}$  ( $1.86 \text{ kJ/mol}$ )، وينسجم انسجاماً جيداً مع القيمة التجريبية  $\Delta H$  [12] المساوية:  $130 \text{ cm}^{-1} \pm 25$  ( $1.56 \pm 0.30 \text{ kJ/mol}$ ). وتجدر الإشارة إلى أنه يمكن الحصول على هذا التغير  $\Delta H$  من سلسلة فورييه المحددة تجريبياً بتعويض قيمة الزاوية العائدة للمماكب gauche في هذه السلسلة، وهذا التغير يساوي:  $156.6 \text{ cm}^{-1}$  ( $1.87 \text{ kJ/mol}$ )، وتتطابق هذه القيمة مع القيمة المحددة بوساطة مخطط الاستقرار المذكورة أعلاه، ويبلغ الفرق بينهما نحو  $0.01 \text{ kJ/mol}$ ، في حين يكون الفرق بين قيمة  $\Delta H$  المحددة بوساطة السوية النظرية M06-2X/6-31g(d)، والقيمة التجريبية  $\Delta H$  يساوي:  $2.69 \text{ kJ/mol}$ ، وهكذا فإن استخدام مخطط الاستقرار الحدي للمجموعة الأساسية CBS يحسن النتيجة المحددة بوساطة السوية النظرية M06-2X/6-31g(d). فضلاً عن ذلك نجد عند السوية النظرية M06-2X/QZ//M06-2X/6-31g(d) أن الفرق بين قيمتي الحاجز الكموني من cis إلى gauche النظرية والتجريبية يساوي نحو  $4.7 \text{ cm}^{-1}$  ( $0.06 \text{ kJ/mol}$ )، في حين تبلغ قيمة  $\Delta H$  نحو  $89.2 \text{ cm}^{-1}$  ( $1.07 \text{ kJ/mol}$ )، وهي أقل من القيمة المقدرة بالسوية النظرية M06-2X/6-31g(d). والمهم أيضاً، أن النتائج التجريبية والنظرية تشير إلى أن المماكب cis أكثر استقراراً من المماكب gauche.

الجدول (1): معاملات سلسلة فورييه، والحواجز الكمونية للدوران الداخلي، وفروق الطاقة ( بوحدة  $\text{cm}^{-1}$  )،

وزوايا ثنائية السطح الموافقة للمماكب gauche من أجل الجزيء 3- فلورو البروين.

Parameter	exp. <sup>(a)</sup>	MP2 <sup>(b)</sup>	M06-2X <sup>(c)</sup>	QZ	Eq(3)	Eq(4)
$V_1$	$-162 \pm 9$	-15.10	24.89	-89.28	-127.1	-135.6
$V_2$	$333 \pm 12$	242.00	522.23	337.04	295.8	285.9
$V_3$	$860 \pm 5$	839.90	832.05	844.41	844.6	843.1
$V_4$	$65 \pm 2$	15.20	4.60	39.67	44.5	45.0
$V_5$	$-13 \pm 5$	37.80	21.05	30.60	34.6	35.0
$V_6$	$-35 \pm 2$	-56.10	-48.83	-41.53	-40.3	-40.2
cis-to-gauche barrier	1117	1038	1255.3	1112.3	1076.7	1066.1
gauche-to-gauche barrier	526	670	496.2	547.20	583.8	586.9
gauche-to-cis barrier	958	846	873.5	873.75	908.4	910.5
enthalpy difference	$130 \pm 25$	192	381.8	219.2	168.3	155.6
angle $\varphi$ for gauche	124.6	125.8	130	125	125	125

(a) مأخوذة من البحث [7]. (b) مع المجموعة الأساسية 6-311g(d,p) [7]، البحث الحالي مع المجموعة الأساسية 6-31g(d).



الشكل (2): منحنيات سطوح الطاقة الكامنة للدوران الداخلي حول الرابطة  $C_2 - C_3$  لجزيء 3-كلورو البروين التجريبية والنظرية باستخدام المجموعة الأساسية  $6-31g(d)$  من أجل النظرية  $M06-2X$ ، و  $6-311g(d,p)$  من أجل النظرية  $MP2$  [7].

**B: جزيء 3-كلورو البروين:** يتضمّن الجدول (2) قيم معاملات سلسلة فورييه، والحواجز الكونية، وفروق الطاقة بين مماكبات 3-كلورو البروين المحسوبة في هذا البحث والقيم المرجعية. يمثل الشكل (3) منحنيات سطوح الطاقة الكامنة للدوران الداخلي لجزيء 3-كلورو البروين التجريبية والنظرية المحددة بوساطة النظرية  $MP2$  مع المجموعة الأساسية  $6-31g(d,p)$  [17]، فضلاً عن النتائج النظرية المحددة في هذا البحث بوساطة النظرية  $M06-2X$  مع مجموعات أساسية مختلفة، وكذلك المنحنيات المحددة بوساطة مخططات الاستقرار الحدي للمجموعة  $CBS$  بوساطة العلاقتين (3) و(4). لم يتم رسم المنحني الموافق لمخطط الاستقرار الحدي المحدد بوساطة العلاقة (3) ونتائج السوية النظرية  $M06-2X/6-31g(d)/M06-2X/QZ$ ، وذلك بسبب تطابقهما تقريباً مع المنحني المحدد بوساطة العلاقة (4).

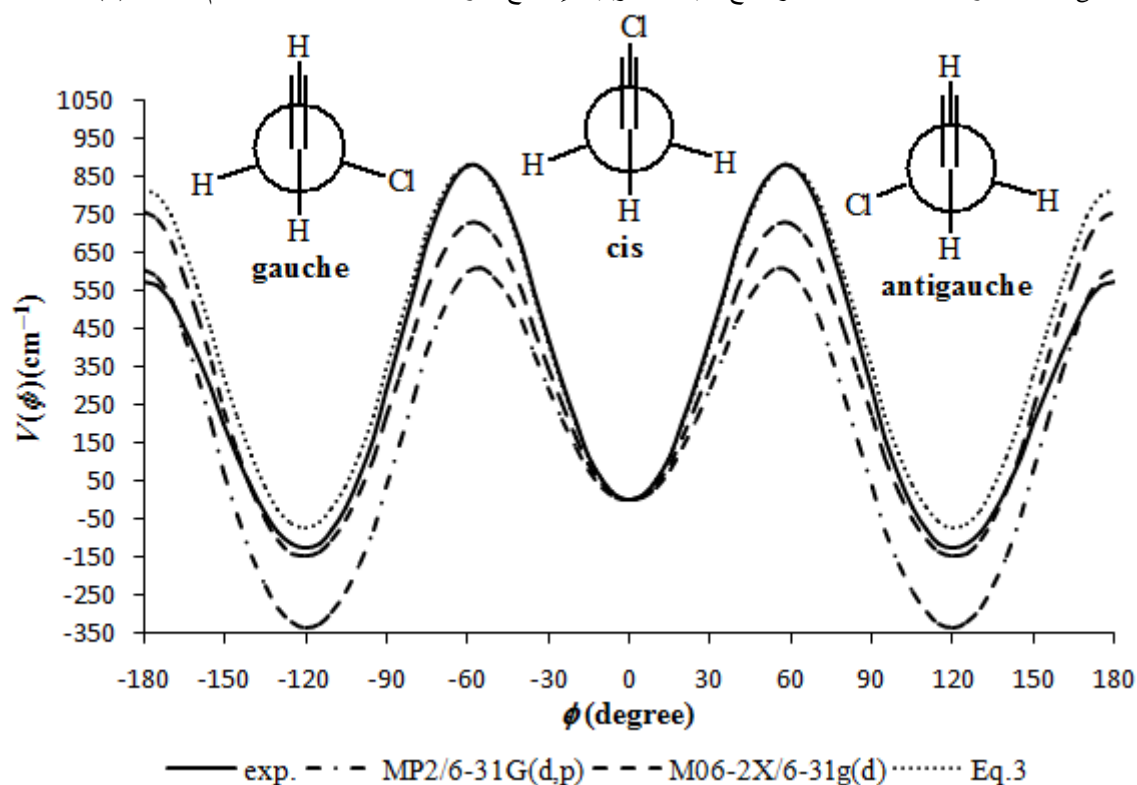
الجدول (2): معاملات سلسلة فورييه، والحواجز الكونية للدوران الداخلي،

وفروق الطاقة (بوحدة  $cm^{-1}$ )، وزوايا ثنائية السطح الموافقة للمماكبات  $gauche$  من أجل الجزيء 3-كلورو البروين.

Parameter	exp. <sup>(a)</sup>	MP2 <sup>(b)</sup>	M06-2X <sup>(c)</sup>	QZ	Eq(3)	Eq(4)
$V_1$	$-275 \pm 1$	-236	-103.5	-90.8	-94.3	-97.2
$V_2$	$40 \pm 2$	-217	-109.9	-30.8	-23.9	-23.6
$V_3$	$859 \pm 1$	823	836.3	900.9	907.1	907.3
$V_4$	$78 \pm 1$	-11	-7.4	12.1	17.6	18.1
$V_5$	$-9 \pm 1$	19	23.3	10.9	8.3	7.9
$V_6$	$-42 \pm 1$	-55	-50.9	-49.2	-45.1	-45.0
cis-to-gauche barrier	881	609	728.2	866.9	880.8	880.9

gauche-to-gauche barrier	699	939	904.2	894.9	890.3	889.2
gauche-to-cis barrier	1005	944	876.4	940.8	950.1	952.0
enthalpy difference	147 ± 20	333	148.2	73.9	69.3	71.1
angle $\phi$ for gauche	120.0	119.1	120	120	120	120

(a) مأخوذة من البحث [17]. (b) مع المجموعة الأساسية 6-31g (d, p), البحث الحالي مع المجموعة الأساسية 6-31g(d). يلاحظ من الجدول (2) والشكل (3) أن جميع الحسابات النظرية تشير إلى أن المماكب gauche أكثر استقراراً من المماكب cis كما هو متوقع من النتائج التجريبية، ولكن تختلف قيمة  $\Delta H$  باختلاف السوية النظرية المستخدمة في الحساب، ويلاحظ أن السوية النظرية M06-31g(d) تقدم أفضل قيمة لـ  $\Delta H$  من السوية النظرية المرجعية MP2-6-31g(d,p)، إذ تبلغ نحو  $148.2 \text{ cm}^{-1}$ ، و  $333 \text{ cm}^{-1}$  على الترتيب، أما عند استخدام مخطط الاستقراء تبعاً للعلاقة (3) أو (4)، فتتخفص قيمة  $\Delta H$  إلى  $69.3 \text{ cm}^{-1}$  و  $71.1 \text{ cm}^{-1}$ ، ولكن تتسجم قيمة الحاجز الكموني من cis إلى gauche المحددة بوساطة مخطط الاستقراء مع القيمة التجريبية؛ إذ تبلغ نحو  $880.9 \text{ cm}^{-1}$  عند استخدام العلاقة (4).

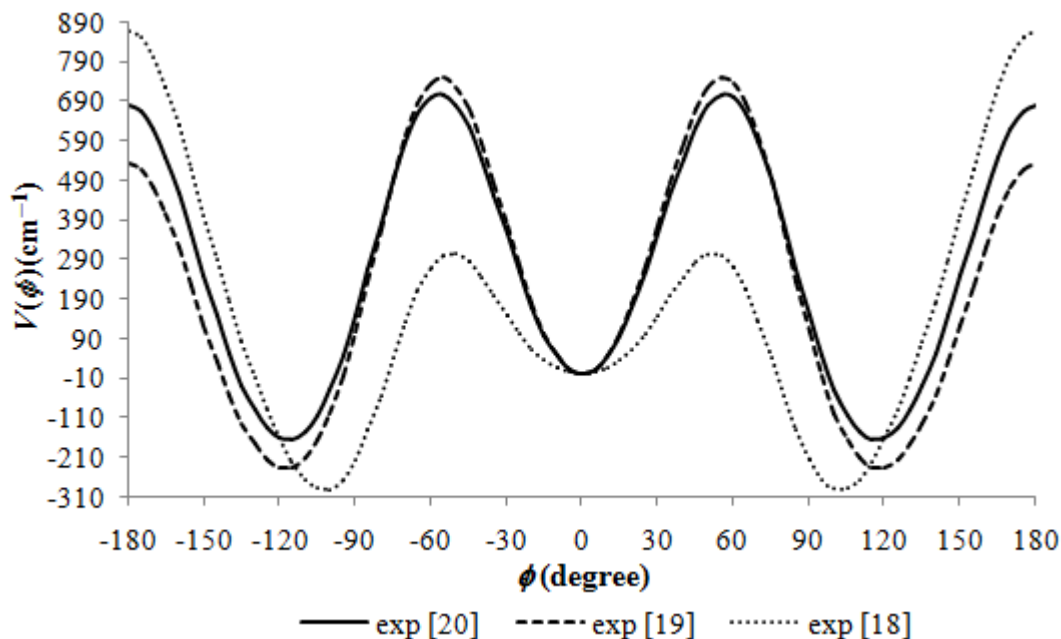


الشكل (3): مقارنة بين منحنيات سطوح الطاقة الكامنة للدوران الداخلي حول الرابطة  $C_2 - C_3$  لجزيء 3-كلورو البروين المحددة تجريبياً ونظرياً [17] مع المنحنيات المحددة في هذا البحث المحددة بطرائق نظرية مختلفة.

C. جزيء 3-برومو البروين: تم تحديد منحنيات الطاقة الكامنة للدوران الداخلي لجزيء 3-برومو البروين تجريبياً في ثلاثة أبحاث (18-20) من خلال تحليل الطيف تحت الأحمر، ويمثل الشكل (4) هذه المنحنيات الثلاثة. يلاحظ من الشكل (4) اختلافاً واضحاً بين هذه المنحنيات، وسنقوم بمقارنة نتائجنا مع المنحني المحدد في البحث الأحدث [20] مع المنحني المحدد بوساطة السوية النظرية MP2/6-31g(d) المستخدمة في البحث نفسه. يمثل الجدول (3) نتائج الحسابات التجريبية والنظرية، في حين يمثل الشكل (5) منحنيات سطوح الطاقة الكامنة للدوران الداخلي



لجزيء 3-برومو البرون التجريبية والنظرية المحددة بوساطة النظرية MP2 مع المجموعة الأساسية [21] 6-31g(d)، فضلاً عن النتائج النظرية المحددة في هذا البحث بوساطة النظرية M06-2X مع مجموعات أساسية مختلفة، وكذلك المنحنيات المحددة بوساطة مخططات الاستقراء الحدي للمجموعة CBS بوساطة العلاقتين (3) و(4). وينبغي التنويه إلى أنه لم يتم رسم المنحني الموافق للسوية النظرية M06-2X/QZ//M06-2X/6-31g(d)، وذلك بسبب تطابقه تقريباً مع المنحني المحدد بوساطة العلاقة (3).



الشكل (4): منحنيات الطاقة للدوران الداخلي لجزيء 3- برومو البرون المحددة تجريبياً [18-20].

الجدول (3): معاملات سلسلة فورييه، والحواجز الكمونية للدوران الداخلي، وفروق الطاقة ( بوحدة  $\text{cm}^{-1}$  )، وزوايا ثنائية السطح الموافقة للمماكب gauche من أجل الجزيء 3- برومو البرون.

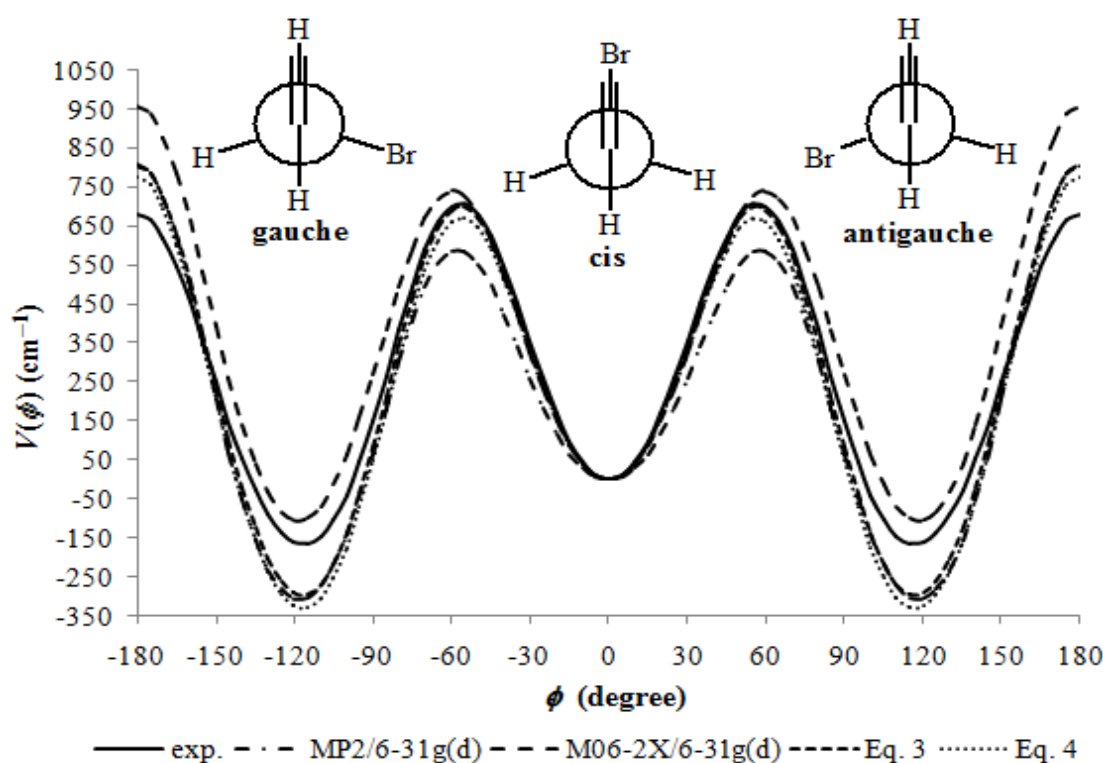
Parameter	exp. <sup>(a)</sup>	MP2 <sup>(b)</sup>	M06-2X <sup>(c)</sup>	QZ	Eq(3)	Eq(4)
$V_1$	$-121 \pm 1$	-57	76.1	-121.9	-119.6	-140.3
$V_2$	$-149 \pm 2$	-288	-168.2	-275.3	-272.9	-294.1
$V_3$	$801 \pm 1$	864	882.5	915.2	923.9	914.6
$V_4$	$53 \pm 1$	-64	-48.9	3.4	1.9	0.1
$V_6$	$-42 \pm 1$	-51	-43.4	-45.0	-48.6	-47.2
cis-to-gauche barrier	707	589	738.7	688.9	698.0	668.7
gauche-to-gauche barrier	848	1112	1065.5	1093.1	1101.5	1104.4
gauche-to-cis barrier	875	893	692.7	988.6	995.2	998.8
enthalpy difference	$184 \pm 20$	304	106.9	299.7	297.2	330.1
angle $\phi$ for gauche	116.63	118.07	118.1	118.1	118.1	118.1

(a) مأخوذة من البحث [20]. (b) مع المجموعة الأساسية M06-2X/6-31g(d) [20]. (c) البحث الحالي مع المجموعة الأساسية M06-2X/6-31g(d).

وتجدر الإشارة إلى أنه عند تأويل النتائج عبر سلسلة فورييه، تم جعل  $V_5 = 0$  كما تم ذلك في الأبحاث السابقة المرجعية [18-20].

يلاحظ من الشكل (5) أن تغير الإنتالبية  $\Delta H$  من أجل الماكبين cis و gauche المحدد نظرياً لا يتطابق مع القيمة التجريبية المحددة في البحث [20] المساوية لـ:  $184 \pm 12 \text{ cm}^{-1}$  ( $2.06 \pm 0.13 \text{ kJ/mol}$ )، ولكنه قريباً من القيمة التجريبية المحددة في البحثين [18,19]؛ إذ تبلغ نحو  $272 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$  ( $3.05 \pm 0.11 \text{ kJ/mol}$ )، و  $237 \pm 56 \text{ cm}^{-1}$  ( $3.06 \pm 0.63 \text{ kJ/mol}$ )، على الترتيب. وتجدر الإشارة إلى أن أقرب قيمة منسجمة مع النتيجة التجريبية هي تلك المحددة بالسوية النظرية M06-2X/6-31g(d)//M06-2X/QZ؛ إذ تبلغ نحو  $299.7 \text{ cm}^{-1}$  ( $3.36 \text{ kJ/mol}$ )، وكذلك المحددة بوساطة عملية الاستقراء عبر العلاقة (3)؛ إذ تبلغ نحو  $297.2 \text{ cm}^{-1}$  ( $3.33 \text{ kJ/mol}$ ). ويلاحظ أيضاً أن القيمة المحددة باستخدام السوية النظرية MP2/6-31g(d) فهي قريبة من القيمة التجريبية المحددة في البحثين [18,19] إذ تبلغ نحو  $304 \text{ cm}^{-1}$  ( $3.41 \text{ kJ/mol}$ ).

على الرغم من وجود اختلاف في الشكل العام لمنحنيات سطوح الطاقة الكامنة التجريبية والنظرية للدوران الداخلي لجزيء 3- برومو البروين، إلا أنها تشير على نحوٍ عام إلى أن الماكب gauche أكثر استقراراً من الماكب cis حيث  $\Delta H$  يتأرجح بين  $2.06 \text{ kJ/mol}$  و  $3.14 \text{ kJ/mol}$ .



الشكل (5): مقارنة بين منحنيات سطوح الطاقة الكامنة للدوران الداخلي حول الرابطة  $C_2 - C_3$  لجزيء 3;g,v- برومو البروين المحددة تجريبياً ونظرياً [20] مع المنحنيات المحددة في هذا البحث المحددة بطرائق نظرية مختلفة.

## الاستنتاجات والتوصيات:

نستنتج مما سبق:

- 1- أن النتائج النظرية متفقة مع النتائج التجريبية من حيث الاستقرار النسبي بين مماكبات هالوجينات البروين؛ إذ يكون المماكب cis أكثر استقراراً من المماكب gauche في حالة 3- فلورو بروين، في حين يكون العكس في حالتي - 3 كلورو البروين، 3- برومو البروين.
- 2- يلاحظ من حيث قيمة  $\Delta H$  من أجل المماكبين cis و gauche ، اختلاف واضح بين القيم التجريبية والنظرية عند استخدام النظرية MP2 مع مجموعات أساسية مختلفة في أبحاث سابقة، وكذلك النظرية M06-2X المستخدمة في هذا البحث مع المجموعة الأساسية 6-31g(d)، ولكن تتحسن نتائج هذه النظرية الأخيرة عند استخدام إحدى المجموعة الأساسية المُكَمَّلة cc-pVQZ (QZ)، وتصبح أفضل عند استخدام مخططات الاستقراء الحدي للمجموعة CBS بواسطة المعادلة (3) أو (4)، وتجدر الإشارة إلى أنه يتطلب استخدام المعادلة (3) في عملية الحصول على القيمة الحدية للطاقة حسابين أو نقطتين طاقيتين، إما الطاقة المحسوبة باستخدام المجموعتين DZ و TZ، وإما المجموعتين TZ و QZ، وقد استخدمنا في هذا البحث المجموعة الأولى، أي DZ و TZ، ولم تتحسن النتيجة عند استخدام المجموعة الثانية، أما المعادلة (4) فتتطلب ثلاثة نقاط للطاقة المحسوبة على التسلسل بواسطة DZ، و TZ، و QZ.
- 3- أن النتيجة التي تقدمها النظرية M06-2X مع المجموعة الأساسية QZ أقرب إلى النتيجة التي تقدمها عملية الاستقراء الحدي بواسطة المعادلة (3)، والتي بحد ذاتها قريبة من النتيجة التجريبية.
- 4- نظراً إلى أن استخدام المجموعة الأساسية QZ يتطلب وقتاً طويلاً للحساب، وخاصة للجزيئات الكبيرة، لذلك ينصح باستخدام مخططات الاستقراء الحدي للمجموعة الأساسية CBS باستخدام المعادلة (3) لدراسة الدوران الداخلي للجزيئات حول الرابطة الأحادية.

## References

- [1] HIROTA; E., "Rotational Isomerism and Microwave Spectroscopy. III. The Microwave Spectrum of 3-Fluoropropene". J. Chem. Phys., 1965, 42, pp. 2071-2089.
- [2] MEAKIN; P., HARRIS; D. D., HIROTA; E., "Barriers to Internal Rotation in Asymmetric Molecules: 3-Fluoropropene". J. Chem. Phys., 1969, 51, pp. 3775-3788.
- [3] McLACHLAN; R. D., NYQUIST; R. A., "The vibrational spectra of the allyl halides". Spectrochim. Acta, 1968, 24A, pp. 103-114.
- [4] DURIG; J. R., ZHEN; M., LITTLE; T. S., "Determination of the conformational barriers to internal rotation of 3-fluoropropene from far infrared and low frequency Raman spectra". J. Chem. Phys., 1984, 81, p. 4259.
- [5] DURIG; J. R. and et al., "Vibrational Spectra, Normal-Coordinate Analysis, r o Structure, ab Initio Calculations, and Conformational Equilibrium of 3-Fluoropropene". J. Phys. Chem., 1985, 89, pp. 2877-2886.
- [6] DURIG; J. R. and et al., "Vibrational Ssignment and Conformational Equilibrium for 3-Fluoropropene Based on Ab initio Calculation and High Resolution Far-Infrared Spectroscopy". J. Mol. Struct. 1988, 172, pp. 165-181.
- [7] SANTHANAM; V., SOBHANADRI, J., SUBRAMANIAM; S. "Conformational analysis of allyl halides from the calculation of indirect spin-spin coupling". Pramana, 1988, 30, pp. 43-50.

- [8] NIEMINEN; J., MURTO; J., RASANEN; M., “*Matrix isolation infrared and ab initio studies on conformers of 3-fluoropropene*”. Spectrochim. Acta, 1991, 47A, pp. 1495-1554.
- [9]. DURIG; J. R. and et al., “*Some applications of ab initio calculations in molecular spectroscopy*”. J. Mol. Struct., 1992, 266, pp. 59-64
- [10] DURIG, D. T. and et. Al. “*Conformational stability and structural parameters of 3-fluoropropene and some substituted derivatives*” J. Mol. Struct., 1992, 266, pp. 277-282.
- [11] BULANIN, M. O. “*Spectroscopy of molecules in liquid noble gases*”. J. Mol. Struct., 1995, 347, pp. 73-82.
- [12] VAN DER VEKEN; B. J. AND HERREBOUT; W. A. “*Conformational Stability of 3-Fluoropropene in Rare Gas Solutions from Temperature-Dependent FT-IR Spectra and ab Initio Calculations*”. J. Phys. Chem. A, 1999, 103, pp. 1976-1985.
- [13] DURIG; J.R. and et al., “*Conformational analysis from low-frequency vibrational data and Ab initio calculation for 3-chloropropene*”. J. Mol. Struct. 1989, 194, pp. 259-278.
- [14] SCHEI; S.H., SHEN; Q., “*3-Chloro-1-propene (allylchloride) gas-phase molecular structure and conformation as determined by electro diffraction*”. J. Mol. Struct., 1985, 128, pp. 161-170.
- [15] BARNES; A. and et al., “*The vibrational spectrum and conformations of allyl chloride*”. Spectrochim. Acta 1982, 38A, pp. 1245-1251.
- [16] STOLEVIK; R., THINGSTAD; O., “*Molecular mechanics calculations of conformational structures, energies and torsional force constants in halogen-substituted propenes, 1,3-butadienes and biphenyls*”. J. Mol. Struct. (Theochem), 1984, 106, pp. 333-353.
- [17] DURIG; J.R. and et al., “*Conformational Stability from Temperature-Dependent FT-IR Spectra of Liquid Rare Gas Solutions, Barriers To Internal Rotation, Vibrational Assignment, and Ab Initio Calculations for 3-Chloropropene*”. J. Phys. Chem., 1999, 103, pp. 6142-6150.
- [18] DURIG; J.R. AND JALILIAN; M.R., “*Conformational Analysis of Gaseous 3-Bromopropene from Low-Frequency Raman Data*”. J. Phys. Chem., 1980, 84, pp. 3543-3547.
- [19] DURIG; J.R., TANG; Q., LITTLE; T.S., “*Low frequency vibrational spectra, barrier to internal rotation, and RHF/STO-3G\* ab initio calculations of 3-bromopropene*”. J. Mol. Struct. 1992, 269, pp. 257-283.
- [20] DURIG; D.T., YU; Z., “*Conformational stability from temperature dependent FT-IR spectra of liquid rare gas solutions, barriers to internal rotation, vibrational assignment, structural parameters and ab initio calculations for 3-bromopropene*”. J. Mol. Struct. 2000, 550-551, pp. 481-493.
- [21] HEHRE; W. J. and et. al. “*Ab Initio Molecular Orbital Theory*”. Wiley, New York, 1986.
- [22] FRISCH; M. J. and et. al. Gaussian 09, Revision A.02. Gaussian, nc., Wallingford, CT, 2009.
- [23] 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.
- [24] VASILYEV; V. “*Online complete basis set limit extrapolation calculator*”. Compu. Theo. Chem., 2017, 1115, pp. 1–3. [http://sf.anu.edu.au/~vuv900/cbs/#ref\\_3](http://sf.anu.edu.au/~vuv900/cbs/#ref_3)

[25] ORVILLE-THOMAS; W. J., “*Intrnal rotation in maoleculs*”. A Wiley-Interscience Publication, 1977.

[26] PETERSON; K. A., WOON; D. E., DUNNING; Jr., T. H., “*Benchmark calculations with correlated molecular wave functions. IV. The classical barrier height of the H+H<sub>2</sub>→H<sub>2</sub>+H reaction*”. J. Chem. Phys. 1994, 100, p. 7410.

[27] HELGAKER, T. and et al, “*Basis-set convergence of correlated calculations on water*”, J. Chem. Phys. 1997, 106, pp. 9639-9646.