

دراسة نظرية للاستقرار التماكبي لجزيئات هاليدات فينيل سيليل في الحالة الغازية بوساطة النظرية M06-2X

أ. م. د. سليمان محمد *

(تاريخ الإيداع 2019/ 10/14. قُبل للنشر في 2019/ 11 / 26)

□ ملخص □

حددت سطوح الطاقة الكامنة للدوران الداخلي لهاليدات فينيل سيليل $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiH}_2\text{X}$ (إذ إن $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) بوساطة النظرية DFT (M06-2X) باستخدام مخططات الاستقراء الحدي للمجموعة الأساسية المتكاملة (CBS) (cc-pVXZ)؛ إذ إن $\text{X}=\text{D},\text{T},\text{Q}$. وجد أن منحنى الدوران الداخلي من أجل أليل سليل فلوريد المحدد باستخدام السوية النظرية (M06-2X/cc-pVQZ//M06-2X/6-31g(d)) ينسجم انسجاماً جيداً مع المنحنى التجريبي، ويبلغ فرق الطاقة بين المماكبين المحسوب بهذه السوية النظرية نحو 56.1 cm^{-1} . إن هذه القيمة قريبة من القيمة التجريبية المرجعية (76 cm^{-1}) مقارنة بالقيمة المحددة بالسوية النظرية (MP2//6-311+g(d,p) البالغة 175 cm^{-1} . تشير حسابات السوية النظرية M06-2X/6-31g(d) من أجل أليل سليل كلوريد إلى أن المماكب gauche أكثر استقراراً من المماكب cis بنحو 39.7 cm^{-1} مقارنة بالقيمة التجريبية المرجعية، وهي أفضل من القيمة المحسوبة بالسوية النظرية (MP2/6-31g(d) البالغة 172 cm^{-1} ، ولكن عند استخدام مجموعة الأساس cc-pVQZ، يصبح cis أكثر استقراراً من gauche بنحو 52.0 cm^{-1} . تشير الحسابات بوساطة جميع الطرائق المستخدمة في هذا البحث من أجل أليل سليل بروميد إلى أن cis أكثر استقراراً من gauche، ويتأرجح فرق الطاقة بين 123 cm^{-1} و 24.7 cm^{-1} ، وتتعارض هذه النتيجة مع نتيجة الحسابات بالسوية النظرية (MP2/6-31g(d)؛ إذ تشير إلى أن gauche أكثر استقراراً من cis بنحو 36 cm^{-1} في الحالة الغازية.

كلمات مفتاحية: المجموعة الأساسية المتكاملة (CBS)، نظرية تابعة الكثافة (DFT)، طريقة الاستقرار، الحاجز الكموني، مماثل، مماكب.

Theoretical study of conformational stability of vinyl silyl halides in gas phase using the M06-2X

Dr. Suleiman Mohammad*

(Received 14/10 /2019. Accepted 26/ 11 /2019)

□ ABSTRACT □

The potential energy surfaces of the internal rotation of vinyl silyl halides $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{SiH}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) were determined by the DFT theory (M06-2X) using the Complete Basis Set (CBS) Limit Extrapolation Scheme cc-pVXZ; where $\text{X} = \text{D}, \text{T}, \text{Q}$. It was found that the internal rotation curve for the vinyl silyl fluoride determined using the level of theory M06-2X/cc-pVQZ//M06-2X/6-31g(d) is very agreement with the experimental curve, and the energy difference between the two conformers calculated at this level of theory is about 56.1 cm^{-1} . This value is close to the reference experimental value (76 cm^{-1}) compared to the reference theoretical value defined by MP2//6-311+g (d, p) of 175 cm^{-1} , but when using the cc-pVQZ base set, cis becomes more stable than gauche by about 52.0 cm^{-1} . The calculations by all the methods used in this research for the scion of the bromide allele indicate that cis is more stable than gauche, and the energy difference ranging between 123 and 24.7 cm^{-1} , and this result is inconsistent with the result of calculations at the level of theory MP2/6-31g(d); noting that gauche is more stable than cis by about 36 cm^{-1} in the gas state.

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

* Assistant Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Tartus University, Tartus, Syria.

مقدمة:

أجريت دراسة الاستقرار التماكبي لسلسلة من هاليدات فينيل أو أليل السيلين $\text{CH}_2=\text{CH}_2\text{SiH}_2\text{X}$ ؛ إذ إن $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ، تجريبياً من خلال التحليل الطيفي تحت الأحمر وأطياف رامان في أطوار مختلفة، ونظرياً باستخدام نظرية الاضطراب MP2 مع مجموعات أساس مختلفة [1-5]. وجد تجريبياً من أجل أليل سيليل فلوريد [1] أن الماكب gauche أكثر استقراراً من الماكب cis بنحو 0.08 ± 0.91 ($76 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$) (kJ/mol)، أما نظرياً فيبلغ الفرق في الطاقة نحو 175 cm^{-1} عند استخدام السوية النظرية MP2(full)/6-311+G(d,p)، ويلاحظ اختلاف واضح بين القيمتين التجريبية والنظرية. أما من أجل أليل سيليل كلوريد، فدرس الاستقرار النسبي تجريبياً ونظرياً في أبحاث مختلفة [2-4]. تشير السويتان النظريتان HF/6-31g(d) و MP2/6-31g(d) إلى أن gauche أكثر استقراراً من cis بنحو 225 cm^{-1} [2] و 172 cm^{-1} [3]، ولكن تبلغ القيمة التجريبية الموافقة نحو $78 \pm 11 \text{ cm}^{-1}$ [3]، ولكن وجد تجريبياً في البحث [4] أن cis أكثر استقراراً من gauche بنحو $124 \pm 19 \text{ cm}^{-1}$ ، وتتعارض هذه النتيجة مع الأبحاث السابقة من حيث الاستقرار النسبي لماكبات أليل سيليل كلوريد، ويلاحظ أيضاً اختلاف واضح بين القيم النظرية والتجريبية. قدر الفرق في الإنتالبية (الفرق في الطاقة) بين الماكبين gauche و cis تجريبياً في الحالة السائلة لجزيء أليل سيليل بروميد بنحو $22 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$ [5]، ونظرياً باستخدام النظرية MP2 مع مجموعات أساس مختلفة بنحو 36 cm^{-1} و 146 cm^{-1} و 10 cm^{-1} و 19 cm^{-1} عند استخدام المجموعة الأساسية 6-31g(d)، و 6-311+g(d,p)، و 6-311+g(2d,2p)، و 6-311++g(2d,2p) على الترتيب، أما القيمة المقدرة بالسوية النظرية HF/6-31g(d)، فتبلغ نحو 167 cm^{-1} في الحالة الغازية، ويكون الماكب gauche أكثر استقراراً من الماكب cis. لم يحدد هذا الفرق تجريبياً في الحالة الغازية.

سنعيد دراسة الاستقرار النسبي لماكبات أليل سيليل هاليد باستخدام إحدى طرائق نظرية تابعة الكثافة M06-2X(DFT) [6] مع مجموعة الأساس 6-31g(d)، ومجموعة أساس مكتملة (CBS) cc-pVXZ [7]؛ إذ إن $\text{X}=\text{D}, \text{T}, \text{Q}$ ، وكذلك طريقة مخططات الاستقراء الحدي للمجموعة الأساسية المكتملة (CBS)، ومقارنة النتائج مع النتائج التجريبية والنظرية المرجعية.

طرائق البحث ومواده:

أجريت العمليات الحسابية المدارية الجزيئية (Ab initio) [8] بواسطة البرنامج Gaussian09 [9]، وتم الحصول على الأشكال الهندسية للمركبات المدروسة باستخدام السوية النظرية M06-2X/6-31g (d). استخدمت هذه الأشكال الهندسية المثلى لإعادة حساب طاقاتها المحسنة من خلال النظرية M06-2X مع المجموعة الأساس المتكاملة (CBS) cc-pVXZ: إذ إن $\text{X} = \text{D}, \text{T}, \text{Q}$ ؛ وتم استخدام صفحة الويب [10] لتحديد القيمة الحدية للطاقة.

أهداف البحث وأهميته:

يهدف هذا البحث إلى ما يأتي:

1. تحديد منحنيات سطوح الطاقة للدوران الداخلي لجزيئات هاليدات أليل السيلين باستخدام السوية نظرية مختلفة استناداً إلى البنية الهندسية المحددة بالسوية النظرية M06-2X/6-31g(d).
 2. معرفة مدى تأثير استخدام المجموعة الأساسية المتكاملة في نتائج النظرية M06-2X/6-31g(d).
 3. استخدام مخططات استقراء المجموعة الأساسية المتكاملة (CBS) لتحديد سطوح الطاقة للدوران الداخلي للجزيئات المدروسة.
- تكمن أهمية هذا البحث في معرفة الطريقة المثلى التي تقدم انحرافاً عن القيم التجريبية واقعاً ضمن الدقة الكيميائية ($4.2 \text{ kJ mol}^{-1} \approx \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$)، 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 [11]:

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

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

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

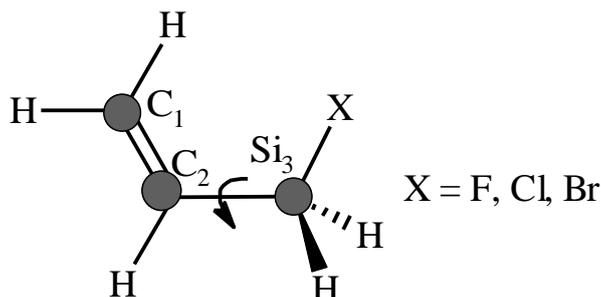
إذ تمثل φ زاوية الدوران الداخلي. تم الحصول على معاملات هذه السلسلة (V_k) للعديد من الجزيئات من هذا النوع، واستخدمت هذه العلاقة في الأبحاث المذكورة سابقاً، وجرى تحديد خمسة أو ستة معاملات لهذه السلسلة من أجل جزيئات هاليدات أليل سيليل.

استخدمت مخططات الاستقراء الحدي للمجموعة CBS؛ إذ يتم تنظيم الحسابات لمجموعة أساس لانهائية عن طريق الاستقراء إلى الحد CBS بواسطة تعبيرين: تعبير مختلط غوسي-أسي بثلاثة معاملات [12]، وتعبير للقوة 3 بمعاملين [13]:

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

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

إذ يمثل n رقم المجموعة الأساسية المتكاملة (2 و 3 و 4 للمجموعات DZ، وTZ، وQZ على الترتيب)، أما E_{∞} و E_{CBS} فتمثلان الطاقة الحدية، و A و B معاملات التهيئة. تستخدم هاتان الطاقتان 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 $\text{C}_2 - \text{Si}_3$ [الشكل (1)1]؛ إذ تم تغيير الزاوية كل 10 درجات.



الشكل (1):

شكل تخطيطي للمماكب cis لهاليدات أليل سيليل البروبين؛ إذ ينتمي cis إلى المجموعة النقطية للتناظر Cs. النتائج والمناقشة:

A. أليل سيليل فلوريد: يمثل الجدول (1) معاملات سلسلة فوربييه، والحواجز الكمونية، وفروق الطاقة بين مماكبات أليل سيليل فلوريد المحسوبة في هذا البحث والمرجعية [1]. تجدر الإشارة إلى أنه تم عرض النتائج النظرية المرجعية المتوافقة فقط مع النتيجة التجريبية المحددة في البحث [1]، ويمثل الشكل (2) منحنيات سطوح الطاقة الكامنة للدوران الداخلي لجزيء أليل سيليل فلوريد التجريبية، والنظرية المحددة بوساطة النظرية MP2 مع مجموعة الأساس 6-311+g(d,p) [1]، والنظرية المحددة في هذا البحث بوساطة النظرية M06-2X مع مجموعة الأساس 6-31g(d)، والمجموعة cc-pVQZ (Q)، 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 (4)، وذلك بسبب تطابقه تقريباً مع المنحني المحدد بوساطة العلاقة (3).

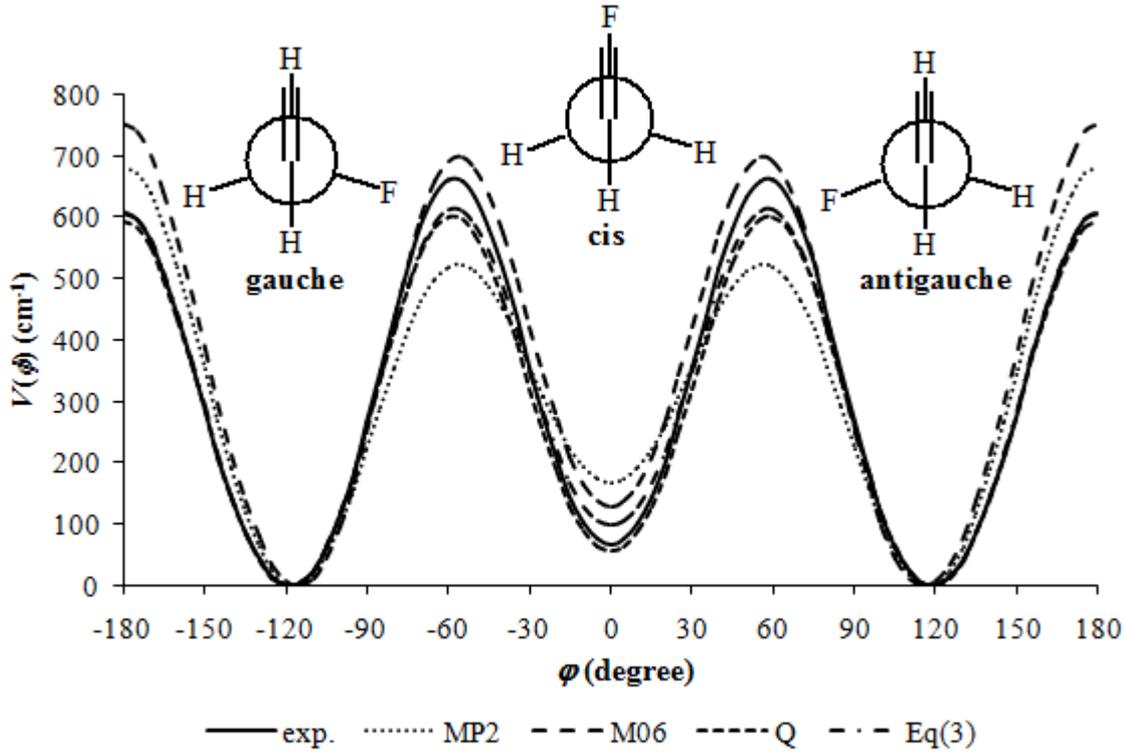
الجدول (1):

معاملات سلسلة فوربييه، والحواجز الكمونية للدوران الداخلي، وفروق الطاقة (في وحدة cm^{-1})، وزوايا ثنائية السطح الموافقة للمماكب gauche من أجل الجزيء 3-فلورو البروبين.

Parameter	exp. ^(a)	MP2 ^(b)	M06-2X ^(c)	Q	Eq(3)	Eq(4)
V_1	-80 ± 11	-2.0	-39.1	-41.7	-67.0	-72.0
V_2	-42 ± 15	-197.0	-163.2	-47.3	-72.4	-73.0
V_3	622 ± 5	517.0	664.6	581.5	579.2	577.4
V_4	34 ± 5	-22.0	42.6	14.1	9.4	6.7
V_6	-31 ± 2	-4.0	-27.4	-21.8	-22.4	-22.7
gauche -to- cis barrier	664	527	515.2	546.2	571.2	509.6
gauche-to-gauche barrier	608	683	512.2	539.8	625.5	505.4
cis -to gauche - barrier	598	354	417.6	490.1	443.9	405.9
enthalpy difference	76 ± 7	175	97.6	56.1	127.4	103.7
angle φ for gauche	119.7	117.2	120.0	120.0	115.0	120.0

(a) مأخوذة من البحث [1]. (b) مع المجموعة الأساسية 6-311g+(d,p) [1]، البحث الحالي

مع المجموعة الأساسية 6-31g(d).



الشكل (2):

منحنيات سطوح الطاقة الكامنة للدوران الداخلي حول الرابطة $C_2 - Si_3$ لجزيء أليل سيليل فلوريد التجريبية والنظرية باستخدام المجموعة الأساسية $6-31g(d)$ من أجل النظرية $M06-2X$ ، و $6-311g+(d,p)$ من أجل النظرية **MP2** [1].

يلاحظ من الجدول (1)، والشكل (2) أن منحنى سطح الطاقة الكامنة المحدد بالسوية النظرية $M0-6X/cc-pVQZ//M06-2X/6-31g(d)$ المشار إليها بالرمز Q في الشكل (2)، يقدم فرقاً في الطاقة مساوياً 56.1 cm^{-1} (0.67 kJ/mol)، قريباً من القيمة التجريبية [1] المساوية $76 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ ($0.91 \pm 0.08 \text{ kJ/mol}$)، مقارنة بالقيمة المحددة بالسوية النظرية $MP2/6-311+g(d,p)$ التي تبلغ نحو 175 cm^{-1} (2.09 kJ/mol)، وهكذا نلاحظ أن الفرق بين القيمة التجريبية والقيمة النظرية المحددة بالسويتين النظريتين Q و MP2 يساوي 0.61 kJ/mol و 1.08 kJ/mol ، ولكن تشير الدراسات التجريبية والنظرية إلى أن *gauche* أكثر استقراراً من *cis*. نلاحظ عند استخدام مخططات الاستقراء الحدي للمجموعة CBS أن فرق الطاقة المحدد تبعاً للعلاقتين (3) و(4) يساوي 97.6 cm^{-1} (0.67 kJ/mol)، و 103.7 cm^{-1} (1.24 kJ/mol)، ويبلغ الفرق عن القيمة التجريبية نحو 0.26 kJ/mol و 0.33 kJ/mol ؛ إذ جرى استخدام قيمتين للطاقة المحددتين عند استخدام المجموعتين $cc-pVTZ$ و $cc-pVQZ$ عند تحديد القيمة الحدية من مخطط الاستقراء الحدي تبعاً للعلاقة (4).

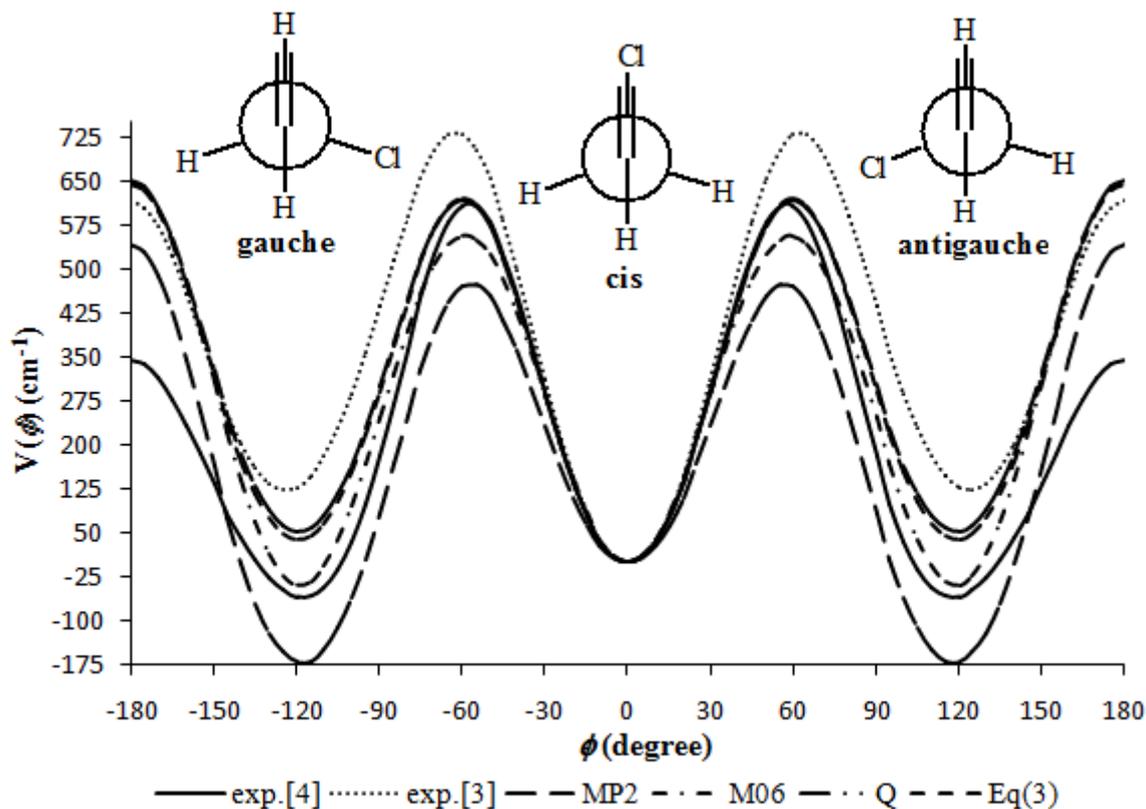
B. أليل سيليل كلوريد: يمثل الجدول (2) معاملات سلسلة فورييه، والحواجز الكمونية، وفرق الطاقة بين مماكبات أليل سيليل كلوريد المحسوبة في هذا البحث والمرجعية. يمثل الشكل (3) منحنيات سطوح الطاقة الكامنة

الجدول (2):

معاملات سلسلة فوربييه، والحواجز الكمونية للدوران الداخلي، وفروق الطاقة (في وحدة cm^{-1})، وزوايا ثنائية السطح الموافقة للمماكب *gauche* من أجل الجزيء أيل سيليل كلوريد.

Parameter	Exp.[4]	Exp.[3]	MP2 ^(a)	M06-2X ^(b)	Q	Eq(3)	Eq(4)
V_1	10 ± 7	-198 ± 5	-71	28.64	51.8	28.6	34.9
V_2	160 ± 6	48 ± 7	-158	-77.52	1.0	-77.5	-5.0
V_3	606 ± 4	560 ± 5	607	611.30	594.1	611.3	603.3
V_4	0	88 ± 2	-5	-7.27	10.91	-7.27	11.1
V_5	0	-17 ± 3	7	4.06	5.61	4.1	5.6
V_6	-33 ± 2	-40 ± 2	-31	-26.32	-27.41	-26.31	-28.7
<i>gauche</i> -to- <i>cis</i> barrier	607	671	646	595.6	565.39	581.40	583.03
<i>gauche</i> -to- <i>gauche</i> barrier	492	405	715	683.7	599.5	609.1	608.9
<i>cis</i> -to <i>gauche</i> - barrier	731	611	474	555.9	617.4	618.92	617.9
enthalpy difference	124 ± 19	78 ± 11	172	39.7	52.0	37.52	34.9
angle φ for <i>gauche</i>	124.2	117.9	117.9	119.5	120.0	120.0	120.0

(a) مع المجموعة الأساسية 6-31g(d) [4]، البحث الحالي مع المجموعة الأساسية 6-31g(d).



الشكل (3):

مقارنة بين منحنيات سطوح الطاقة الكامنة للدوران الداخلي حول الرابطة $\text{Si}_3 - \text{C}_2$ لجزء أليل سيليل كلوريد المحددة تجريبياً ونظرياً [4,3] مع المنحنيات المحددة في هذا البحث بطرائق نظرية مختلفة.

الدوران الداخلي لجزء أليل سيليل كلوريد التجريبية والنظرية المحددة بواسطة النظرية MP2 مع مجموعة الأساس $6-31g(d,p)$ [17]، فضلاً عن النتائج النظرية المحددة في هذا البحث بواسطة النظرية M06-2X مع مجموعات أساسية مختلفة، وكذلك المنحنيات المحددة بواسطة مخططات الاستقرار الحدي للمجموعة CBS بواسطة العلاقتين (3) و(4). لم يتم رسم المنحني الموافق لمخطط الاستقرار الحدي المحدد بواسطة العلاقة (3) ونتائج السوية النظرية M06-2X/6-31g(d)//M06-2X/QZ، وذلك بسبب تطابقهما تقريباً مع المنحني المحدد بواسطة العلاقة (4).

يلاحظ من الجدول (2) والشكل (2) أن جميع الحسابات النظرية تشير إلى أن المماكب gauche أكثر استقراراً من المماكب cis كما هو متوقع من النتائج التجريبية، ولكن تختلف قيمة الفرق في الإنتالبية باختلاف السوية النظرية المستخدمة في الحساب، ويلاحظ أن السوية النظرية M06-31g(d) تقدم أفضل قيمة للفرق في الإنتالبية من السوية النظرية المرجعية MP2-6-31g(d,p)، إذ تبلغ نحو 148.2 cm^{-1} ، و 333 cm^{-1} على الترتيب، أما عند استخدام مخطط الاستقرار تبعاً للعلاقة (3) أو (4)، فتتخفض قيمة هذا الفرق إلى 69.3 cm^{-1} و 71.1 cm^{-1} على الترتيب، ولكن تتسجم قيمة الحاجز الكموني من cis إلى gauche المحددة بواسطة مخطط الاستقرار مع القيمة التجريبية؛ إذ تبلغ نحو 880.9 cm^{-1} عند استخدام العلاقة (4).

B. أليل سيليل بروميد: كما ذكرنا سابقاً لم يحدد فرق الطاقة بين مماكبات جزء أليل سيليل بروميد تجريبياً، وإنما درس هذا الجزء نظرياً بطرائق مختلفة. يمثل الجدول (3) نتائج الحسابات النظرية المرجعية والحالية، في حين

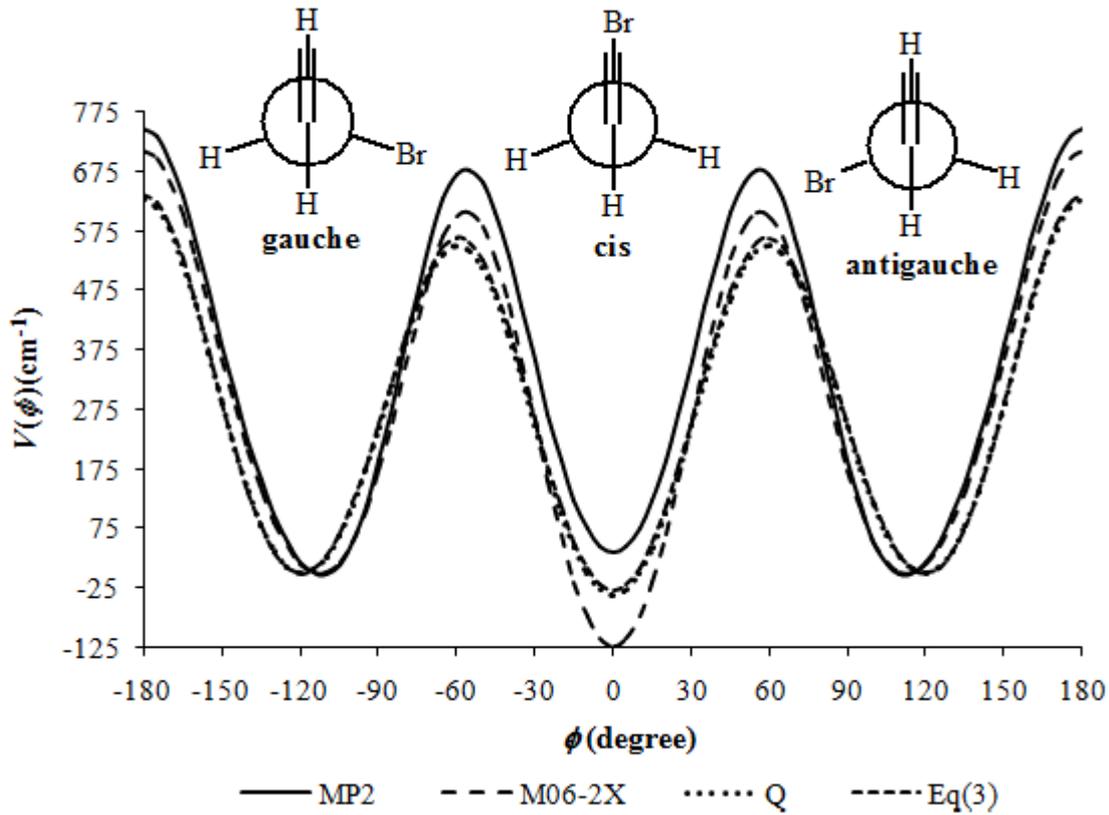
يمثل الشكل (5) منحنيات سطوح الطاقة الكامنة للدوران الداخلي لجزيء أليل سيليل بروميد النظرية المحددة بواسطة النظرية MP2 مع المجموعة الأساسية 6-31g(d) [5]، فضلاً عن النتائج النظرية المحددة في هذا البحث.

الجدول (3):

معاملات سلسلة فوربييه، والحواجز الكمونية للدوران الداخلي، وفروق الطاقة (في وحدة cm^{-1})، وزوايا ثنائية السطح الموافقة للمماكب gauche من أجل الجزيء أليل سيليل بروميد.

Parameter	MP2 ^(a)	M06-2X ^(b)	QZ	Eq(3)	Eq(4)
V ₁	37	142.6	60.5	51.7	48.7
V ₂	-153	-81.4	-29.0	-30.7	-31.6
V ₃	671	668.5	588.5	597.3	597.5
V ₄	90	101.2	1.8	0.2	-0.1
V ₅	3	23.1	15.2	15.8	15.9
V ₆	-49	-39.0	-23.1	-24.5	-24.8
gauche -to- cis barrier	670	606.45	542.49	555.54	557.30
gauche-to-gauche barrier	747	710.53	627.81	637.14	637.43
cis -to gauche - barrier	634	730.17	586.99	591.28	589.82
∆E	36	123.73	36.37	27.73	24.66
angle φ for gauche	113.0	113.00	120.00	120.00	120.00

(a) مع المجموعة الأساسية 6-31g(d) [5]. (b) البحث الحالي مع المجموعة الأساسية 6-31g(d).



الشكل (5):

مقارنة بين منحنيات سطوح الطاقة الكامنة للدوران الداخلي حول الرابطة $C_2 - Si_3$ لجزيء أليل سيليل بروميد المحددة نظرياً بواسطة (MP2/6-31g(d) [5])، مع المنحنيات المحددة في هذا البحث بطرائق نظرية مختلفة.

بوساطة النظرية M06-2X مع مجموعات أساسية مختلفة، وكذلك المنحنيات المحددة بوساطة مخططات الاستقراء الحدي للمجموعة CBS بوساطة العلاقتين (3) و(4). لم يتم رسم المنحني العائد لمخطط الاستقراء الحدي بوساطة العلاقة (4)، وذلك بسبب تطابقه تقريباً مع المنحني المحدد بوساطة العلاقة (3).

يلاحظ من الشكل (5) أن السوية النظرية MP2/6-31g(d) تشير إلى أن المماكب gauche أكثر استقراراً من المماكب cis بنحو 36 cm^{-1} (0.43 kJ/mol)، في حين تشير جميع الطرائق المستخدمة في هذا البحث إلى نتيجة معاكسة؛ أي أن gauche أكثر استقراراً من cis، ويتأرجح فرق الطاقة بين المماكبين بين 25 cm^{-1} و 123 cm^{-1} . فضلاً عن ذلك، لقد تم في البحث [5] استخدام النظرية MP2 مع مجموعات أساسية مختلفة لتحديد فرق الطاقة بين المماكبين gauche و cis، وتشير جميع الحسابات إلى أن gauche أكثر استقراراً من cis، ولكن كما لاحظنا عند مناقشة نتائجنا ونتائج النظرية MP2 من أجل الجزيء أليل سيليل فلوريد، أن المنحنيات المحددة بوساطة الطرائق المستخدمة في هذا البحث تتسجم مع المنحنيات التجريبية بصورة أفضل بكثير من المنحنيات المحددة بالنظرية MP2 مع مجموعات أساس مختلفة، ولذلك من المتوقع أن يكون المماكب cis أكثر استقراراً من المماكب gauche بنحو 36.7 cm^{-1} بحسب نتائج السوية النظرية (M06-2X/cc-pVQZ//M06-2X/6-31g(d) أو بنحو 27.7 cm^{-1} بحسب نتائج الاستقراء الحدي للمجموعة CBS تبعاً للعلاقة (3).

الاستنتاجات والتوصيات:

نستنتج مما سبق أن النتائج النظرية متفقة مع النتائج التجريبية من حيث الاستقرار النسبي بين مماكبات هاليدات الأليل سيليل؛ إذ يكون المماكب gauche أكثر استقراراً من المماكب cis في حالة أليل سيليل فلوريد، وتقدم السوية النظرية M06-2X/cc-pVQZ، وكذلك مخططات الاستقراء الحدي للمجموعة CBS، قيمةً قريبة من القيمة التجريبية مقارنة مع القيمة التي تقدمها السوية النظرية MP2/6-311+g(d,p). نلاحظ من أجل أليل سيليل كلوريد أن منحنى الطاقة الكامنة للدوران الداخلي المحددة بالنظرية M06-2X مع مجموعة الأساس 6-31g(d) ينسجم مع ذلك المحدد تجريبياً في إحدى الأبحاث انسجاماً أفضل بكثير من ذلك المحدد بالسوية النظرية MP2/6-31g(d)؛ إذ يكون gauche أكثر استقراراً من cis، أما عند استخدام السوية النظرية M06-2X/cc-pVQZ//M06-2X/6-31g(d)، وكذلك مخططات الاستقراء، فإن المنحنيات الموافقة تتسجم مع المحدد تجريبياً في بحث آخر؛ إذ يكون cis أكثر استقراراً من gauche. تشير السويات النظرية المستخدمة في هذا البحث من أجل أليل سيليل بروميد إلى أن cis أكثر استقراراً من gauche، وتتعارض هذه النتيجة مع نتائج السوية النظرية MP2/6-31g(d) على الرغم من أنه وجد تجريبياً أن المماكب gauche أكثر استقراراً من المماكب cis في الحالة السائلة، فلا بد من تحديد منحنى الطاقة الكامنة تجريبياً للحكم على استقرار المماكبين في الحالة الغازية. واستناداً إلى ما سبق ينصح باستخدام الطرائق المستخدمة في هذا البحث لدراسة الدوران الداخلي لجزيئات أخرى، كونها تقدم نتائج أفضل مما تقدمه النظرية MP2 مع مجموعة أساس مختلفة.

المراجع

- [1] [7] NASHED; Y. E. and et al., “Conformational Stability from Rare Gas Solutions, *r0* Structural Parameters, Barriers to Internal Rotation, and Ab initio Calculations for Vinyl Silyl Fluoride”. J. Phys. Chem. A, 2009, 113, pp. 1653–1662.
- [2] SULLIVAN; J. F., QTAITAT; M.A., DURIG; J.R., “Conformational Analysis and Structural Determinations from Ab initio Calculations for Vinyl Silyl chloride”. J. Mol. Struct. (Theochem), 1989, 202, pp. 159-168.
- [3] DURIG; J.R. and et al., “Infrared and Raman Spectra, Conformational Stability, Barriers to Internal Rotation, Normal-Coordinate Calculations, and Vibrational Assignment for Vinylsilyl Chloride”. J. Phys. Chem., 1991, 95, pp. 1563-1572.
- [4] DURIG; J. R and et al., “Spectra and structure of silicon containing compounds. XXVI. Raman and infrared spectra, *ro* structural parameters, conformational stability, vibrational assignment, and ab initio calculations of vinyl silyl chloride”. J. Mol. Struct., 2000, 525, pp. 191-208..
- [5] GUIRGI; G. A. and et al., “Infrared and Raman spectra, conformational stability, barriers to internal rotation, normal-coordinate calculations and vibrational assignments for vinyl silyl bromide”. Spectrochim. Acta, 2000, 56A, pp. 1065-1078.
- [6] 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 functional*. Theoretical Chemistry Accounts 2008,120, 215-241.
- [7] 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.
- [8] HEHRE; W. J. and et. al. “Ab Initio Molecular Orbital Theory”. Wiley, New York, 1986.
- [9] FRISCH; M. J. and et. al. Gaussian 09, Revision A.02. Gaussian, nc., Wallingford, CT, 2009.
- [10] 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.
- [11] ORVILLE-THOMAS; W. J., “Intrnal rotation in maoleculs”. A Wiley-Interscience Publication, 1977.
- [12] HALKIER; A. and et. al. “Basis-set convergence of the energy in molecular Hartree–Fock calculations”, Chem. Phys. Lett., 1999, 302, pp. 437–446.
- [13] HALKIER; A. and et. al. “Basis-set convergence of correlated calculations on water”. J. Chem. Phys. 1997, 106, pp. 9639-9646.