رقم الترتيب:.....
رقم التسلسل:.....

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر– الوادي–

كلية العلوم الدقيقة

قسم الكيمياء

مذكرة تخرج لنيل شهادة

الماستر أكاديمي في الكيمياء

تخصص : كيمياء العضوية

من إعداد الطالب

دو عبد المحسن

تحت عنوان

دراسة نظرية ونمذجة هياكل مبيدات جديدة

Etude théorique et modélisation des nouvelles structures de pesticides

نوقشت يوم: 2019/09/25

أمام لجنة المناقشة:

السيدة مازري راضية	أستاذة محاضرة (ب)	جامعة حمة لخضر- الوادي	رئيسا
السيد سويعي بلقاسم	أستاذ مساعد (أ)	جامعة حمة لخضر- الوادي	مقررا
السيدة بوشقرة سماح	أستاذة محاضرة (ب)	جامعة حمة لخضر- الوادي	مناقشا
السيدة كراسع عائشة	أستاذة محاضرة (ب)	جامعة حمة لخضر- الوادي	مناقشا

السنة الجامعية: 2019/2018

الإهداء

إلى كل من نطق بكلمة التوحيد لسانه وصدقها قلبه إلى كل من صلى على خير البرية محمد عليه الصلاة والسلام

إلى والدي الكريمين حفظهما الله وأطال في عمرهما

إلى من ترعرعت معهم ونما غصني بينهم أخوتي وأخواتي كل باسمه

إلى دفئ البيت ونوره زوجتي الغالية وابني العزيز عبد النور

إلى كل تلاميذي الأعزاء في كل مكان وزمان

إلى كل الأصدقاء وزملاء العمل خاصة صديقي ورفيقي لعموري الصالح

إلى كل هؤلاء أهدي ثمرة جهدي

♦ عبد المحسن♦

شكر وعرفان

أشكر الله سبحانه وتعالى على توفيقه لإتمام هذا العمل المتواضع

وانطلاقا من قول الرسول صلى الله عليه وسلم : { ومن صنع إليكم معروفا فكافئوه فان لم تجدوا ما تكافئوه به فأدعو له حتى ترو أنكم كافأتموه }

يتنازع في نفسي شكر وتقدير لكل من جعلهم الله عونا لي فغمروني بكل معاني العون وعلى رأسهم الأستاذ المشرف سويعي بلقاسم الذي لم يبخل علي يوما بعطائه وتوجيهاته في سبيل إتمام هذا العمل كما اتقد م بالشكر إلى كل من لجنة المناقشة المتمثلة بالاستاذات : مازري راضية ، بوشقرة سماح و كراسع عائشة و كل أساتذة وطلبة قسم الكيمياء بجامعة حمة لخضر.

كما أتقدم بالشكر والعرفان لكل من علمني حرفا وأخذ بيدي في سبيل تحصيل العلم والمعرفة .

♦ بارك الله فيكم جميعا ♦

فهرس المحتويات

شكر وعرفان I

فهرس المحتويات II

فهرس الجداول III

فهرس المعادلات VI

مقدمة عامة 1

الفصل الأول : عموميات حول المبيدات الحشرية

I-1- نبذة تاريخية 2

I-2- المبيدات في العالم.....4

I-3- عموميات على المبيدات 5

I-3-1 –تعريف.....5

I-3-2- سمية المبيدات 6

I-3-2-1- السمية الحادة 6

I-3-2-2- السمية المزمنة 7

I-3-3- تصنيف المبيدات.....7

I-3-3-1- مبيدات الأعشاب الضارة 8

I-3-3-2- مبيدات الفطريات.....10

I-3-3-3- مبيدات الحشرات 11

I-3-4- تصنيف المبيدات وفقا لمنظمة الصحة العالمية (OMS).....14

I-3-5- صيغة و تركيبة مستحضرات المبيدات 15

I-3-6-آثار المبيدات.....16

الفصل الثاني : الكيمياء الحسابية و النمذجة الجزيئية

II.-1- المقدمة 18

II- 2- تعريف النمذجة الجزيئية 18

II-3- طرق النمذجة الجزيئية.....19

II- 3-1- ميكانيكا الكم (MQ).....19

II- 3- 1-1- المبدأ الأساسي لميكانيكا الكم.....20

II- 3- 2- الميكانيكا الجزيئية MM 21

II-3- 2-1- استخدامات الميكانيكا الجزيئية 22
II-3- 2- 2- الطاقات في الميكانيكا الجزيئية 22
II-3- 2- 3- تطبيقات الميكانيكا الجزيئية 23
II- 3- 2-4- إمكانيات الميكانيكا الجزيئية 23
II- 3- 2-5- حقول القوى Champ de Forces 23
II-3- 2-5- 1- طاقة التفاعل بين الذرات المربوطة 24
II- 3- 2- 5-2- طاقة التفاعل بين الذرات غير المربوطة 26
II- 3- 3- الديناميكا الجزيئية DM 29
II-3- 3-1- المبدأ الأساسي لـ DM 29
II- 3- 3-2- تطبيق حساب الديناميكا الجزيئية 30
II- 4- مستويات الطاقة HOMO و LUMO 30
II- 5- العلاقة بنية فاعلية QSAR 31
II-5-1- بعض خصائص الـ QSAR 32
II-6- مجالات تطبيق النمذجة الجزيئية 34
II- 7- البرامج المستعملة في النمذجة الجزيئية.....34

الفصل الثالث : تحليل النتائج العملية

1- III- مقدمة 36
2- III- المركبات المدروسة.....36
3- III- الوسائل والبرامج المستعملة 37
4- III- طريقة العمل 37
5- III- النتائج والتفسير 38
5-1- III-نتائج خصائص البنية.....38
5-2- III- نتائج خصائص العلاقة بنية - فعالية QSAR 58
5-3- III- نتائج قيم مستويات الطاقة.....59
قائمة المراجع
خلاصة عامة
الملاحق
الملخص

فهرس الجداول

جدول I-1- إجمالي ضياع المحاصيل بدون و مع استعمال المبيدات.....5

جدول 1- III- الصيغة المجملة للمركبات المدروسة.....36

جدول 2- III- نتائج حسابات المركب 01.....38

جدول 3- III- نتائج قيمة شحنة الذرات للمركب 01.....38

جدول 4- III- نتائج حسابات المركب 02.....39

جدول 5- III- نتائج قيمة شحنة الذرات للمركب 02.....39

جدول 6- III- نتائج حسابات المركب 03.....40

جدول 7- III- نتائج قيمة شحنة الذرات للمركب 03.....40

جدول 8- III- نتائج حسابات المركب 04.....41

جدول 10- III- نتائج حسابات المركب 05.....41

جدول 9- III- نتائج قيمة شحنة الذرات للمركب 04.....42

جدول 11- III- نتائج قيمة شحنة الذرات للمركب 05.....42

جدول 12- III- نتائج حسابات المركب 06.....43

جدول 13- III- نتائج قيمة شحنة الذرات للمركب 06.....43

جدول 14- III- نتائج حسابات المركب 07.....44

جدول 15- III- نتائج قيمة شحنة الذرات للمركب 07.....44

جدول 16- III- نتائج حسابات المركب 08.....45

جدول 17- III- نتائج قيمة شحنة الذرات للمركب 08.....45

جدول 18- III- نتائج حسابات المركب 09.....46

جدول 19- III- نتائج قيمة شحنة الذرات للمركب 09.....46

جدول 20- III- نتائج حسابات المركب 10 47

جدول 21- III- نتائج قيمة شحنة الذرات للمركب 10.....47

جدول 22- III- نتائج حسابات المركب 11.....48

جدول 23- III- نتائج قيمة شحنة الذرات للمركب 11.....48
جدول 24- III- نتائج حسابات المركب 12.....49
جدول 25- III- نتائج قيمة شحنة الذرات للمركب 12.....49
جدول 26- III- نتائج حسابات المركب 13.....50
جدول 27- III- نتائج قيمة شحنة الذرات للمركب 13.....50
جدول 28- III- نتائج حسابات المركب 14.....51
جدول 29- III- نتائج قيمة شحنة الذرات للمركب 14.....51
جدول 31- III- نتائج قيمة شحنة الذرات للمركب 15.....52
جدول 30- III- نتائج حسابات المركب 15.....52
جدول 32- III- نتائج حسابات المركب 16.....53
جدول 33- III- نتائج قيمة شحنة الذرات للمركب 16.....53
جدول 34- III- نتائج حسابات المركب 17.....54
جدول 35- III- نتائج قيمة شحنة الذرات للمركب 17.....54
جدول 36- III- نتائج حسابات المركب 18.....55
جدول 37- III- نتائج قيمة شحنة الذرات للمركب 18.....55
جدول 38- III- نتائج حسابات المركب 19.....56
جدول 39- III- نتائج قيمة شحنة الذرات للمركب 19.....56
جدول 40- III- نتائج حسابات المركب 20.....57
جدول 41- III- نتائج قيمة شحنة الذرات للمركب 20.....57

المقدمة العامة

غالبًا ما يرتبط البحث والتركيب للمركبات الكيميائية والبيوكيميائية الجديدة بدراسة النمذجة الجزيئية حيث أن هذه الأخيرة هي منهجية شائعة الاستخدام لأكثر من ثلاثين سنة وأصبحت تدريجيا أداة اختبار لاكتشاف وتصميم الجزيئات النشطة الجديدة .حيث تساعد النمذجة الجزيئية على فهم ما يجرى في التحول الفيزيائي أو الكيميائي أو البيولوجي للمركبات الكيميائية .ويمكن أيضا أن يجعل تصور هذه التحولات ممكنا, لأنها تسهل الفهم والتنبؤ بشكل كبير ويمكن أيضا تصور هذه الهياكل من خلال وصف الجزيء بشكل صحيح :هندسته وخصائصه الديناميكية الحرارية.[1]

النمذجة الجزيئية هي تطبيق للأساليب النظرية والطرق الحسابية لحل المشاكل التي لها علاقة بالبنية الجزيئية والتفاعل الكيميائي .ويمكن أن تكون هذه الطرق بسيطة نسبيا أًو قابلة للاستعمال بسرعة أو على العكس من ذلك يمكن أن تكون معقدة للغاية وتتطلب مئات الساعات من وقت الكمبيوتر مهما كانت قوته .بالإضافة إلى ذلك تستخدم هذه الطرق غالبًا وسائل رسومية متطورة جدًا تسهّل إلى حد كبير تحويل أعداد هائلة من الأرقام إلى بعض التماثلات البيانية بسهولة. من الممكن تصور مناهج مختلفة في سياق أدوات النمذجة الجزيئية ,في حين أن الميكانيكا الكلاسيكية ,والتي تعتبر اقتصادية من حيث زمن الحوسبة تجعل من الممكن معالجة الأنظمة الجزيئية الكبيرة , فإن الأساليب الكمية (ab initio, شبه التجريبية أو نظرية الكثافة الوظيفية DFT) هي من جانبها قادرة على حساب الخصائص الإلكترونية للأنظمة .ولهذا السبب تم استخدام بعض هذه الأساليب في هذه الدراسة. [3,2]

ان الهدف من هذه الدراسة هو تحديد الخصائص البنيوية المميزة والفعالية الكيميائية بالإضافة الى المساهمة في تصميم المبيدات الحشرية الجديدة قيد الدراسة : وقد قسمنا بحثنا هذا إلى :

- ✓ الجزء النظري، ويحتوي على فصلين :
  - الفصل الأول : يتضمن عموميات حول المبيدات الحشرية.
  - الفصل الثاني : تناولنا فيه طرق الحساب المستعملة في النمذجة الجزيئية.
- ✓ الجزء العملي ، خصصناه لتحليل النتائج العملية حيث تكلمنا فيه على البرامج والوسائل المستعملة وطريقة العمل وقمنا بدراسة نظرية للبنية وحساب العديد من الخواص الفيزيوكيميائية للمركبات المدروسة.

الجزء النظري

الفصل الأول

عموميات حول المبيدات الحشرية

I-1- نبذة تاريخية

تعتبر المكافحة ضد الكائنات الحية الضارة بالمحاصيل الزراعية هي انشغال فعلي للفلاحين في كل الأزمنة و تعتبر المبيدات من بين أهم الوسائل المستخدمة قديما و حديثا لأجل حماية المحصول الزراعي كما و نوعا و لقد مرتطور استعمال المبيدات بفترتين هما.

- قبل عام 1950 : انتشر استعمال مركبات الزرنيخ حيث كانت تستعمل ضد الحشرات الضارة بالأشجار المثمرة و الكروم و كذلك ضد حشرة خنفساء البطاطا إلى جانب المبيدات الحشرية المعدنية. كما لوحظ تطور هام للمبيدات العضوية الطبيعية و المصنعة حيث نجد أولا البيرترين (Pyréthrine) مستخلص الأزهار الجافة لنبتة (Chrysanthemum) عام 1924 و (Roténone) التي استخرجت لأول مرة عام 1930 من جذور نباتات مختلفة من جنس (Deris, Lonchocarpus و Tephrosia) .[4].

عرفت المبيدات الحشرية العضوية في هذه الفترة على شكل مركبات هيدروكربونية كلورية وصنع عام 1874 من قبل (Othman و Zeidler) ، خواصه كمبيد حشري اكتشفت عام 1939 من قبل (Muller و Weissman). هذا المبيد الحشري عرف نجاحا كبيرا جدا في القضاء على العديد من الحشرات الناقلة للأمراض و كذلك التقليل و الحد من انتشار بعض الأمراض مثل داء الملاريا. اشتهر مبيد حشري آخر من نفس الطبيعة الكيميائية و هو (Hexachlorocyclohexane) صنع من طرف Fraday عام 1825 ثم أظهره Slade عام 1940 بفعالية أفضل. باحث انجليزي آخر (Thoms) غير بعضا من نسقه التركيبي و أصبح يعرف باسم (Lindane) و ثبت أنه أكثر فعالية. تتابع بعدها ظهور مركبات هيدروكربونية أخرى مثل (Diéldrine ، Aldrine و Endrine) و رغم أن هذه المركبات تملك فعالية معتبرة كمبيدات حشرية إلا أنها ممنوعة اليوم بسبب ضعف تجزئها و تراكمها في السلاسل الغذائية.

تتم خلال هذه الفترة مكافحة أمراض النبات بالكبريت و النحاس , حيث خواص جزيء النحاس كمبيد فطري اكتشفه (Branas و Dulac) عام 1934. كان استعمال المركبات العضوية المعدنية للنحاس، للنيكل وللقصدير لمعالجة البذور بداية لتطور المبيدات الفطرية المركبة. كان الاكتشاف الأكبرهو المركب (Dithiocarbamates) بالرغم من أنه عرف منذ

1934 لكن لم يتطور استعماله حتى بعد 1950 ممثلا في (Ferbame ، Zinèbe و Manébe). كانت إبادة الأعشاب الضارة كيميائيا منذ وقت طويل تتم باستعمال مواد مختلفة مثل الكبريتات و حمض الكبريتيك و خلال هذه الفترة وجدت و استعملت مركبات أخرى كمبيدات للأعشاب الضارة.

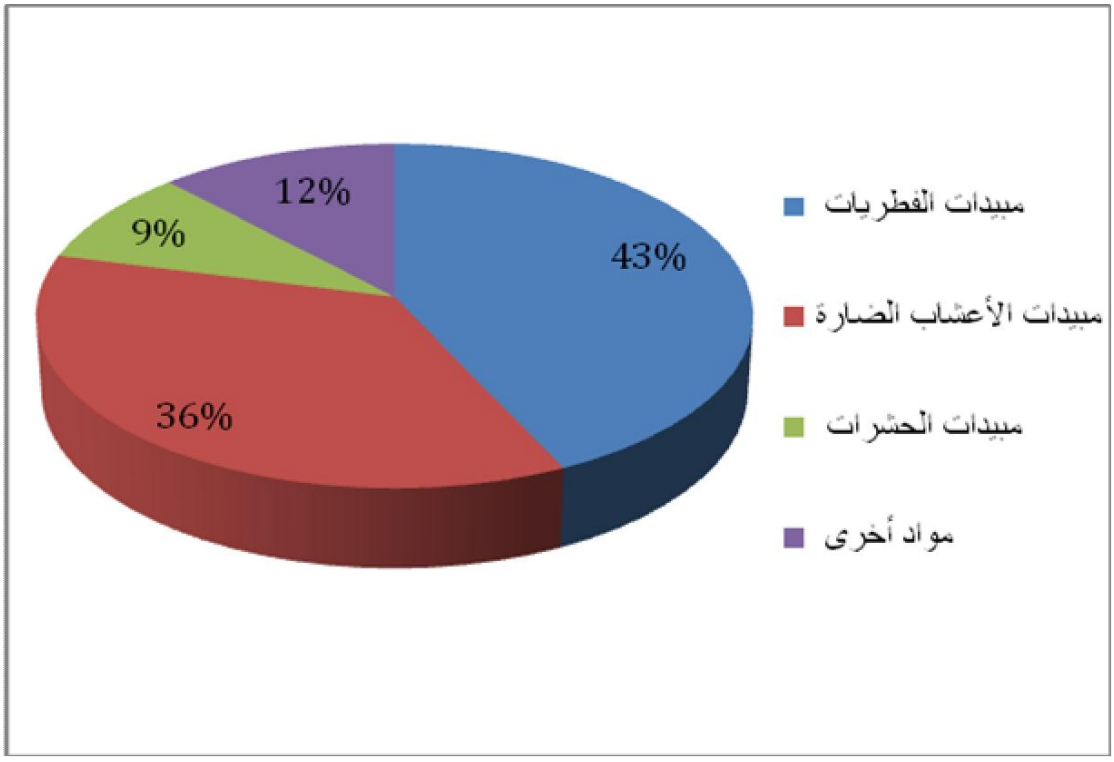
– بعد 1950 : عرف استعمال المواد الحامية للنبات تطورا كبيرا خلال النصف الثاني للقرن العشرين أدى للعديد من العوامل: البحث عن وفرة الإنتاج، حماية نوعية المواد الغذائية، خفض اليد العاملة واكتشاف العديد من المواد طورت من التجهيزات الكيميائية الزراعية إلى هذا التطور.

طورت مبيدات الفطريات العضوية خلال هذه الفترة و هي عديدة و مختلفة العائلة الكيميائية نجد منها مثلا: مركبات (Hétérocyclique و Strobilurines). نشير إلى أن مركبات الكبريت و النحاس تبقى من أحسن المبيدات الفطرية و التي تستعمل دائما.كما عرفت مبيدات الأعشاب كذلك تطورا هاما مثل (Triazines) و مركبات اليوريا،كما تم اكتشاف العديد من المبيدات الحشرية الفعالة التي تنتمي إلى العائلة الكيميائية : المركبات العضوية الفسفورية والمركبات الكربماتية (Carbamates) والمركبات البيروثرويدية (Pyréthrinoides). تم إيضاح الخواص الكيميائية للمركبات العضوية الفسفورية من طرف الكيميائي الألماني (Shaeder) عام 1936 لكنها استعملت لاحقا و كمثال عن هذه المركبات نجد (Malathion Parathion)، و نجد من المركبات الكربماتية (Carbaryl) الذي كان أول المركبات المكتشفة وكان ذلك من طرف (Haynes) سنة 1957. تلاها بعد ذلك (dithiocarbamates) نجد منها خصوصا (Aldicarbe و Carbofuran) .

أول المركبات البيروثرويدية ظهورا هو (Resméthrine) الذي اكتشفه الباحث الانجليزي (Elliott). بعد ذلك ظهرت مركبات أخرى و التي هي موجودة حاليا مثل (Cypermethrine و Deltaméthrine) [3] .

I-2- المبيدات في العالم

الزراعة هي من أولى المجالات التي تستعمل فيها المبيدات عالميا رغم التلوث الذي تخلفه هذه الأخيرة. تعتبر الولايات المتحدة الأمريكية من بين أكبر الدول استعمالا للمبيدات بكمية تقدر حوالي 600000 طن سنويا. فهي لوحدها تستعمل مرتين أكثر مما تستعمله دول العالم الثالث، لكن رغم هذا نسبة الوفيات نتيجة التسمم بالمبيدات في الو.م.أ تبقى أقل بكثير مما هو عليه في دول العالم الثالث. تليها مجموعة الاتحاد الأوربي حيث تسوق ما يقارب 320000 طن من المبيدات سنويا و تحتل فرنسا المرتبة الأولى باستهلاك يقدر بـ 100000 طن سنويا. يوضح شكل 1 توزيع نسب مبيعات المبيدات المستعملة تبعا للنوع في الاتحاد الأوروبي للاستعمال الزراعي فقط[5] .



شكل 1: توزيع مبيعات المبيدات في الاتحاد الأوربي [4]

أصبحت حماية المحاصيل الزراعية باستعمال المبيدات من الوسائل المتوفرة لدى المزارعين لمكافحة العضيات الضارة لها.بناء على الدراسة التي أجريت من طرف (Weber Oerke) من جامعتي (Hanovere و Kiel) تم تقدير نسبة ضياع مردود المحصول الزراعي لكل زراعة بدون استعمال المبيدات ومع استعمالها، البعض من أرقام هذه الإحصائية موضحة في الجدول.

	الاسباب			إجمالي ضياع المحصول دون استعمال المبيدات (%)	إجمالي ضياع المحصول مع استعمال المبيدات (%)
	الأمراض	الحشرات	الأعشاب الضارة		
قمح	13.3	9.3	13.1	51.9	35.7
قطن	10.5	17.4	13.2	84.1	41.1
ذرى	10.8	14.4	13.1	59.5	38.3
بطاطا	16.3	16.1	/	73.6	41.1

جدول I-1- إجمالي ضياع محاصيل بعض الزراعات في العالم بدون و مع استعمال المبيدات

I-3- عموميات على المبيدات

I-3-1 -تعريف

تدعى المبيدات عموما المواد الحامية للنبات (Produits phytosanitaires) و هي عبارة عن مواد طبيعية، مصنعة أو شبه مصنعة تستعمل ضد الكائنات المخربة، الأمراض و الأعشاب الضارة للمحاصيل الزراعية خصوصا [6] .

عرفت وكالة حماية النبات في و.م.أ (USEPA) المبيدات على أنها أي مادة يتوقع منها أن تمنع،تخرب، تبعد أو تضعف أي طفيلي و هذا يتضمن: مبيدات الحشرات، مبيدات الفطريات، مبيدات الطحالب و مواد أخرى .

في التعريف الأوروبي لا يعترف بتسمية المبيدات و لكن يعرف هذا المفهوم بالمواد الصيدلانية الحامية للنبات (Produits Phytopharmaceutique) أُستحدثت تسمية المبيدات منذ عهد قريب محل المواد المضادة للطفيليات و مواد صيدلانية حامية للنبات و التي ليس لهما نفس المعنى تقريبا، فهو ذو معنى والتعريف الأكثر شمولية: مادة أو مجموعة مواد قادرة على المكافحة ضد نوع ضار، تبعا لطبيعة هذا النوع تسمى المبيدات فنجد:

(مبيدات الحشرات) (Insecticides) مبيدات الأعشاب الضارة (Herbicides) مبيدات الفطريات (Fongicides)...الخ [7] .

I-3-2- سمية المبيدات

I-3-2-1- السمية الحادة

تجرى دراسات السمية الحادة للحصول على معلومات للآثار السلبية للمبيدات. التي يمكن أن تظهر على الكائن الحي خلال أسبوعين بعد التعرض لجرعات عالية من المبيد. لهذا نلاحظ آثار التسمم عند تعريض حيوانات مخبرية بعد 30 دقيقة من التعرض لجرعة واحدة يوميا خلال 14 يوم [8] .

الوكالة العالمية لمكافحة الآفات تشترط ستة أنواع من دراسات السمية الحادة لتسويق محضر تجاري يحتوي مادة فعالة: عن طريق الجلد، الاستنشاق، عن طريق الفم، تهيج أولي للعين، تهيج أولي للجلد و حساسية للبشرة. و هناك اختبارين للسمية يجريان فقط على المادة الفعالة في حالتين: اختبارات السمية العصبية الحادة إذا كانت المادة الفعالة من المركبات العضوية الفسفورية أو إذا كانت مرتبطة كيميائيا مع مادة أخرى تستطيع أن تسبب تسمم عصبي. و اختبار السمية الحادة الفموية، الجلدية و عن طريق الاستنشاق. الاختبارات الأولية لتهيج العيون و الجلد تقيس قوة تهيج المبيد. اختبارات التسمم العصبي الحاد تقيم بالآثار الضارة على الجهاز العصبي الذي قد يحدث خلال 21 يوم عقب التعرض لكمية معتبرة .

من المبيد تعطى السمية الحادة الجلدية، التنفسية و الفموية عن طريق LC_{50} أو LD_{50} و التي هي التركيز أو الجرعة التي تقتل 50% من مجموعة الحيوانات المعاملة. LD_{50} تقدر بـ: ميلي غرام، مكروغرام أو نانوغرام للمادة الفعالة أو المحضر التجاري للمبيد و بالكيلوغرام لوزن الحيوان المعامل الذي يستعمل لتقدير السمية الحادة الفموية و الجلدية. LC_{50} يعطى عادة بـ مغ/ل، الذي يظهر تركيز المبيد في الجو و هو يستعمل حصريا في تقدير السمية الحادة عن طريق التنفس. كلما كانت LD_{50} و LC_{50} ضعيفة كانت المادة الفعالة أو المحضر التجاري للمبيد أكثر سمية. حساب LD_{50}و LC_{50} هي طريقة مستعملة كثيرا في تقدير السمية الحادة للمبيدات. أول من وضع هذه الطريقة هو (Trevan) و من البداية عرفت محدودية هذه الطريقة في الاختبار و قد

أحصى في المقالة التي نشرت العوامل التي من الممكن أن تحدث (Proceedings of the Royal society of London) في عام 1927 أخطاءا في تحديد سمية المركب مثل: الشروط التجريبية و عدد و سلالة الحيوانات المستعملة) .الاختلافات حتى لو كانت صغيرة في بعض الخصائص مثل النوع، السلالة، الجنس، العمر، الغذاء و الطريقة التي تحقن بها المادة، درجة حرارة الوسط و الشروط التجريبية في القفص التجريبي لها آثار ملاحظة على النتائج المتحصل عليها في تحديد LD_{50} أو LC_{50} [9].

I-3-2-2- السمية المزمنة

تحدث السمية المزمنة عادة عند الامتصاص المزمن للمبيد خلال عدة أيام، عدة شهور و عدة سنوات بجرعات منخفضة أو قد تكون نتيجة للتسمم الحاد المتكرر. تتطور الآثار على مدة زمنية طويلة وتستطيع أن تستمر لعدة سنوات بعد التعرض الأولي لها. التعرض المزمن للمبيدات يهدد صحة الإنسان بالسرطان، اضطراب في نمو الأجنة، خلل في الجهاز العصبي، التناسلي والهرموني. لا يمكن تحديد هذه الآثار بدقة نظرا للتناقض الموجود بين الدراسات الحالية و الاختلافات الكبيرة بين البروتوكولات و الموضوعات المستخدمة.

I-3-3- تصنيف المبيدات

يرتكز تصنيف المبيدات تقليديا على طبيعة الهدف، طريقة العمل و العائلة أو الطبيعة الكيميائية [10] .

التصنيف وفقا لطبيعة الهدف:

- مبيدات الفطريات: المكافحة ضد الفطريات.
- مبيدات الأعشاب الضارة: المكافحة ضد الأعشاب الضارة أو الحد من تطورها الطبيعي.
- مبيدات الحشرات: المكافحة ضد الحشرات المؤذية لنمو المحاصيل الزراعية أو لنوعية المنتج، تشمل: مبيدات القراديات و مبيدات البعوض.

سنتطرق في هذا الجزء إلى تصنيف المبيدات وفقا لطبيعة الهدف و اختصارا سنتطرق فقط إلى الأقسام الكبرى و هي مبيدات الأعشاب الضارة، مبيدات الفطريات هاية بمبيدات الحشرات مع ذكر بعض الخصائص العامة لكن نوع، بعض من طرق تأثيراتها و كذلك سميتها من خلال ذكر بعض الأمثلة عن كل نوع.

I-3-3-1- مبيدات الأعشاب الضارة

مبيدات الأعشاب الضارة المستعملة حاليا هي ذات أصل معدني أو ذات طبيعة عضوية و لكن التسميد العصري يتطلب أساسا المبيدات أو المركبات العضوية المصنعة يملك كل مبيد للأعشاب الضارة خصائص متميزة تبعا لمكوناته، طريقة امتصاصه، تأثيره على العشب الضار وتحلله التدريجي [11] .

طريقة تأثير المركبات التي لها نشاط كمبيدات للأعشاب الضارة ليست دائما واضحة. تستطيع أن تؤثر قبل الإنبات (pré-levée) أي تؤثر على البذور أو تستطيع أن تؤثر عندما تخرج النبيتة من الأرض أي بعد الإنبات. (post-levée) تكون بعض مبيدات الأعشاب الضارة انتقائية أو نوعية في تأثيرها بمعنى أها تكون مخصصة لنوع واحد من الأعشاب الضارة أما البعض الآخر فهو خاص بأنواع عديدة، تحتوي العديد منها على نوعين من المبيد أو أكثر فيصبح المبيد له تأثيرات مختلفة ، وتقسم مبيدات الأعشاب الضارة تبعا لطريقة نفاذيتها و طريقة تأثيرها في النبات إلى:

- مبيدات الأعشاب الضارة ذات اختراق جذري: تستعمل على التربة و تنفذ عبر الأعضاء اللاهوائية للنبات (جذور، بذور...) ilو نميز منها:
- مبيدات الأعشاب الضارة لها تأثير على عملية التركيب الضوئي: Triazines .
- مبيدات الأعشاب الضارة لها تأثير على الانقسام الخلوي: Toluidines .
- مبيدات الأعشاب الضارة لها تأثير على التمدد الخلوي: . Alachlore
- مبيدات الأعشاب الضارة تثبط عمل الصبغات الكاروتينية: . Isoxaflutole
- مبيدات الأعشاب الضارة ذات اختراق ورقي: تستعمل على الأوراق تنفذ عبر الأعضاء الهوائية: مبيدات الأعشاب الضارة تؤثر على عملية التركيب الضوئي: .Bibyridyles

- مبيدات الأعشاب الضارة تؤثر على الأغشية الخلوية: .Benzonitrilles
- مبيدات الأعشاب الضارة تؤثر على الانقسام الخلوي: .Carbamates
- مبيدات الأعشاب الضارة تؤثر على الاستطالة الخلوية: تقسم مبيدات الأعشاب الضارة وفقا لخصائصها الفيزيوكيميائية إلى العائلات التالية:

أ- مركبات التريازين (Triazines)

هذه المركبات ذات تراكيب دائرية وهي عموما قليلة الذوبان في الماء. قد يصل ثبات المبيد في البيئة ما بين 6 إلى 12 شهر. تملك مركبات التريازين مجموعة درجة استقرار كيميائي عالية و امتصاص عالي. نتيجة لدرجة امتصاصها وبقائها في البيئة أدى ذلك إلى منع استعمال بعض مركبات هذه العائلة منها (Atrazine) ،الذي منع في العديد من الدول حيث في فرنسا مثلا آخر استعمال زراعي لهذا المركب كان عام 2003 و ذلك لتأكد تلوثيه للمياه.

ب-مركبات أسيتاميد (Acétamides)

مثال: (Alachlore و Métolachlore) هي مركبات متشابهة كيميائيا و فيزيائيا. درجة الذوبان في الماء عالية جدا وضغط التبخر مرتفع. من بين أكثر مركبات هذه العائلة استعمالا على المستولى العالمي نجد (Alachlore و Métolachlore) تكون قيمة LD_{50} الفموي لهذين المركبين ضعيفة جدا حيث تقدر بـ 2000مغ/كغ. لكن تكون سامة جدا عند التعرض المزمن لها، حيث تسبب أضرار كبيرة على مستوى الكبد و يمكن أن تكون من بين المركبات المسببة للسرطان [12] .

ت-مركبات (Aryloxyacides)

تحتوي جزيئات هذه المجموعة نواة (Benzénique ، Naphténi و Anthracémique) تكون هذه المركبات: قطبية، قليلة التطاير، درجة الذوبان في الماء عالية و توجد في شكل متأين في pH معتدل. مركبات هذه العائلة معتدلة السمية بالنسبة للثدييات، تتراوح قيم LD_{50} بين 300 و 1000مغ/كغ تبعا للنوع.

ث-**مركبات اليوريا (Urées)**

مركبات حساسة للحرارة حيث أها تتجزأ بسرعة و لكن في المقابل فهي تتفكك ببطء في الطبيعة

تتراوح قيم LD_{50} بين 500 و 11000مغ/كغ، رغم هذه القيم الضعيفة إلا أن هذه المركبات دائمة الوجود في المياه و هذا ما يدعى للقلق من تأثيراتها على المدى الطويل.

ج-**مركبات (Toluidines)**

تمتص بكثافة في التربة و تتراوح نصف مدة بقائها في التربة بين بضع ساعات إلى 50ساعة. أعلى تركيز يمكن أن نجده في الماء هو 0.045 ملغ/ل.

I-3-3-2- مبيدات الفطريات

تحتوي مجموعة مبيدات الفطريات العديد من المركبات الفعالة على الفطريات و النشطة على البكتيريا و الفيروسات. تستعمل على البذور، التربة، النباتات و كذلك على المحاصيل الزراعية، في أغذية المواشي و بالتساوي مع ذلك في الحفاظ على أماكن التخزين للمواد الغذائية و أماكن تربية الحيوانات) مبيدات الفطريات تظهر آليات نشاط متعددة و تقسم إلى العائلات الكيميائية التالية

أ- **مركبات(Dithiocarbamates)**

مستعملة كثيرا خصوصا في زراعة الأشجار. تكون هذه المركبات نشطة و فعالة في إعاقة و تثبيط نمو الأبواغ للعديد من الفطريات. يكون استعمال مبيدات الفطريات دائما مكررا لأها تذوب في الماء بسرعة هي ذات سمية حادة ضعيفة و تتراوح قيم LD_{50} الفموي بين 375 و 5000 مغ/كغ. ترجع سمية هذه المركبات بالأساس إلى تركيبها لاسيما الكربون المكبرت المسؤول على إصابات عصبية صعبة. في حالة التعرض المزمن لهذه المركبات لوحظ التهاب الأدمة و الرمد و آثار عصبية(ارتجاف و نقص) [13] .

ب-مركبات الحركة (Carbamates-benzimidazoles)

تؤثر مركبات هذه المجموعة على الفطريات عن طريق تثبيط عملية الانقسام تكون قيم LD_{50} الفموي لهذه المركبات ضعيفة إذ تقدر بـ 3300 مغ/كغ عند الجرذان و لا تملك نشاطا عصبيا. تكون مسؤولة في حالة الجرعات العالية على اختلال كبدي، نقص في كريات الدموية الحمراء و على إلحاق الضرر بالخصية عند الحيوان و في حالة السمية الحادة نلاحظ ارتجاف، تشنج عضلي، ضيق في التنفس و هي مواد غير مسببة للسرطان.

ت-مركبات Dicarboximides

هي مركبات ذات استقرار كيميائي عالي ونسبة بقائها في البيئة معتبرة. تؤثر على عملية الانقسام الخلوي للفطريات السمية الحادة لمركبات هذه المجموعة ضعيفة، تكون قيم LD_{50} عند الجرذان أكثر من 3500 مغ/كغ و هي مواد غير مسببة للسرطان ماعدا مركب (Captofol) الذي صنف من قبل مركز أبحاث السرطان (CIRC) ضمن القسم للقابلة لإحداث السرطان و هو ممنوع حاليا[14] .

ث-مركبات مشتقات البنزن (Direvés du Benzène)

هي مركبات ذات تراكيب كيميائية مختلفة غير قابلة للذوبان في الماء و غير متطايرة.تكون مدة بقائها في التربة كبيرة قد تصل حتى 3 أشهر، تستعمل في الأجزاء الهوائية لزراعات عديدة و تستعمل كذلك كمواد واقية للخشب [9] قليلة السمية بالنسبة للثدييات حيث تقدر قيم LD_{50} بأكثر من 10000 مغ/كغ. يمكن أن تكون هذه المركبات مهيجة للجلد و العيون عند التعرض لها تظهر حساسية و أمراض جلدية ، ولوحظ ظهور أورام كلوية عند القوارض في حالة إعطائها الجرعات العالية .

I-3-3-3- مبيدات الحشرات

أهم العائلات الكيميائية التي تظهر نشاط كمبيد حشري و أحيانا كمبيدات ضد العناكب، مبيدات القراديات و كذلك كمبيدات للنيماتودا هي المبيدات العضوية الكلورية (Organochlorés) ،

المبيدات العضوية الفسفورية (Organophosphorés)،المبيدات الكربماتية (Carbamates) و المبيدات البيروثرويدية (Pyréthrinoides) و مركبات أخرى.

تؤثر مبيدات الحشرات على الحشرات سواء عن طريق البلع، الامتصاص المعوي، عن طريق التلامس، الامتصاص عن طريق الجلد أو عن طريق الاستنشاق. أما على مستوى العضو المحمي (نبات أو حيوان) فمبيدات الحشرات تحتوي مواد تسمى مواد التلامس و التي تظهر فقط على مستوى العضو الذي استعملنا عليه المبيد و هي مركبات ذات معالجة داخلية تهاجر في العضية و تحميها بشكل تام.

تؤثر مبيدات الحشرات تبعا للتركيب على: الجهاز العصبي، التركيب الحيوي للكيتين و تمييه الحشرات و إنتاج الطاقة و يمكن كذلك أن تؤثر على الهرمونات التي تسمح بالاتصال بين الحشرات أو بين الحشرات و النبات [8] :

أ- المبيدات العضوية الكلورية

أول مبيدات الحشرات استعمالا هو DDT (dichloro-diphynyl-trichloroethane) وضع للاستعمال عام 1942 ، كان له دور هام في مكافحة حشرات ناقلة لأمراض عديدة مثل الملاريا و الكوليرا. مركباته ثابتة جدا، حيث أها تتجمع في الدهون و على طول السلسة الغذائية. من بين مركبات هذه العائلة نجد: (Lindane و Métoxychlore) .غالبية هذه المركبات ممنوعة الآن ماعدا (endosulfan و Dicofol) مازالت لحد الآن مستعملة في الزراعة في حالة التعرض للمركبات العضوية الكلورية نلاحظ ظهور تضرر كبدي و الذي يميزه تضخم في الكبد، نقص في وزنها و ارتشاح شحمي.

أما في حالة الجرعة العالية فنجد إثارة شديدة للجهاز العصبي: ارتعاش، تشنج عضلي ثم غيبوبة. تتراوح قيمة LD_{50} للحقن الفموي بين 500-3200 مغ/كغ . تختلف هذه القيمة تبعا للمركب و كذلك لنوع الحيوان و جنسه ماعدا (Endosulfan) سميته الحادة أكثر ارتفاعا، حيث تتراوح بين 18 و 110 مع/كغ. وأجريت دراسات عديدة على تأثير هذا النوع من المبيدات الحشرية على التناسل لكن هذه الدراسات لا تزال محل اختلاف حتى الوقت الحالي [13] .

ب-المبيدات العضوية الفسفورية

جاءت المبيدات الحشرية العضوية الفسفورية كنتيجة لأبحاث كيميائية للجيش الأمريكي بين سنوات 1930-1940. كان TEPP (Tetra-éthylpyrophosphate) أول مركب يستعمل و كان ذلك عام 1942، هو مركب سام جدا و قد أوقف استعماله بسرعة. بعدها ظهر مبيد (Parathion) عام 1944 حيث استطاع أن يأخذ مكان المركبات العضوية الكلورية بشكل دائم.

إن المركبات العضوية الفسفورية مسؤولة عن التثبيط غير العكسي للأستيل كولين استراز، تكون سمية هذا النوع من المبيدات متباينة من مركب إلى آخر و تختلف أيضا باختلاف الجرعة ومدة التعرض لها.

أظهرت بعض الدراسات التي أجريت على الحيوان أن التعرض لأي مبيد من المبيدات العضوية الفسفورية أثناء الحمل و بعد الولادة يؤثر على تطور الجهاز العصبي و هي المسؤولة عن نقص وزن المواليد و كذا تدهور النمو. وجد البعض من الباحثين ظهور أعراض عصبية على العمال عند التعرض المزمن للمركبات العضوية الفسفورية، في حين لم تجد دراسات أخرى تأثيرات هامة للاتصال بين الأعصاب الحسية و الحركية [14].

ت-المبيدات الكربماتية

أكثر المركبات شيوعا من هذه المجموعة (N-méthylcarbamates) أغلبيتها قليلة التطاير و تذوب في المركبات الدهنية. تؤثر بالتلامس(الجلد) ، عن طريق الامتصاص(الجهاز الهضمي) و أحيانا عن طريق الاستنشاق (الجهاز التنفسي) و هذا على مجموعة عديدة من أنواع الحشرات و الديدان. (Carbofuran و Adricarbe) هما من بين أكثر المبيدات خطورة على الثدييات و تستعمل في معالجة التربة، بينما تم إدماج (Carbaryl و Propoxur) بشكل جيد في العديد من المركبات ذات الاستعمال المنزلي. تثبط المركبات العضوية الفسفورية و الكربماتية الكولين استراز (يوجد في الجهاز العصبي و الكريات الدموية الحمراء)، يسبب تراكم هذا المركب في مراكز تلامس الأعصاب العضلية تأثيرات عصبية، إفراز اللعاب، تقيؤ، تعرق شديد، تشنجات عضلية و شلل للعضلات التنفسية. [11] وتكون سمية هذه المركبات متباينة و فقا

لنوع و جنس الثدييات. يعتبر مركب (Aldicarbe) ساما جدا و تقدر قيمة LD_{50} الفموي له بـ 1مغ/كغ و قيمة LD_{50} لمركب (Carbaryl) هي 850 مغ/كغ و قيمة LD_{50} لمركب (Fénoxycarbe) هي 10غ/كغ و هو إذن ذو سمية ضعيفة جدا. يتمثل تأثير هذه المركبات على المزارعين في ظهور أورام في الغدد اللمفاوية .

ث-المبيدات البيروثرويدية

هذه المركبات صنعت مؤخرا، كيميائيا هي مركبات مماثلة للبريتر الذي مصدره نباتات من عائلة (Astéracées) هذا الأخير هو خليط أستر من أحماض (Chrysanthémique و Pyréthrique) ، وهما مشتقان لحمض (Acidecyclopropane-carboxylique) وهي مجموعة متنوعة تشمل. (Alléthrines، Resméthrines و Tétraméthrine).

المركبات البيروثرويدية مركبات مستقرة جدا و جذورها أكثر استقرارا و ثباتا، كأمثلة عنها نجد بيرمثرين، دلتامثرين و سبرمثرين. أغلب المركبات المستعملة هي أسترات لكحول، تتمثل خصائصها الكيميائية في كوها ضعيفة التطاير و محبة للدهون حيث أها تقريبا لا تذوب في الماء[5] .

تؤثر مخبريا المركبات البيروثرويدية على أربعة أهداف رئيسية: قنوات الصوديوم، بعض قنوات الكالسيوم و الكلور و المستقبلات المحيطية لـ .(benzodiazepines) يكون تثبيط هذه المواضع هو السبب الرئيسي في تنوع التأثيرات السمية المشاهدة في التجارب المخبرية. حيث يمكن مشاهدة تشوش الإحساس، التهاب العيون و البلعوم و كذلك تأثيرات على الجهاز التنفسي .نلاحظ في حالة السمية الحادة تأثيرات هضمية و عصبية

I-3-4- تصنيف المبيدات وفقا لمنظمة الصحة العالمية (OMS)

تصنف منظمة الصحة العالمية المبيدات على أساس نتائج السمية الحادة إلى:

- القسم :Ia المركبات التي تنتمي إلى هذا القسم وصفت أنها في غاية الخطورة.
- القسم :Ib المركبات التي تنتمي إلى هذا القسم وصفت أنها خطرة جدا.
- القسم :II المركبات التي تنتمي إلى هذا القسم وصفت أنها معتدلة الخطورة.

- القسم :III المركبات التي تنتمي إلى هذا القسم وصفت أنها قليلة الخطورة.
- القسم :IV المركبات التي تنتمي إلى هذا القسم وصفت أنها ليست خطيرة عند استعمالها في شروط ملائمة.

لكن هذا التصنيف لا يأخذ بعين الاعتبار آثار التعرض المزمن للمبيدات، فمثلا مركب (Endosulfan) صنف كمركب معتدل الخطورة و لكن يمكن لهذا الأخير أن يسبب آثار صحية خطيرة عند التعرض المزمن له مثل السرطان، اضطرابات عصبية و اضطرابات هرمونية. أوصت منظمة الزراعة و التغذية (FAO) الدول السائرة في طريق النمو بعدم استعمال المبيدات من القسم Ia و Ib و كذلك تفادي مركبات القسم .

I-3-5- صيغة و تركيبة مستحضرات المبيدات

أي مركب من المبيدات المسوقة يحمل اسم تجاري وضع من قبل المنتج أو المسوق. يتكون هذا المستحضر التجاري من نوعين من المركبات: المواد الفعالة التي تعطي النشاط كمبيد و مركبات أخرى التي تكمل الصيغة أو التركيبة. هذه المواد المضافة يمكن أن تكون فقط عبارة عن مذيبات للمادة أو المواد الفعالة أو مركبات تطور نوعية التركيبة [10].

الصيغة تتوافق مع الشكل الفيزيائي الذي يطرح المبيد على شكله في السوق، يحصل عليه عن طريق خلط المواد الفعالة و المواد المضافة. المبيدات تظهر على أشكال عديدة سائلة أو صلبة و من بين المركبات الأكثر انتشارا نجد:

- التراكيب الصلبة: الحبيبات القابلة للذوبان، مساحيق رطبة و مساحيق قابلة للترطيب.
- التراكيب السائلة: مركزات مذابة، مركزات مستحلبة و معلقات مركزة .

الملصق الموضوع على المبيد يجب أن يدل على اسم المادة الفعالة، اسم المركب التجاري، المنتج و ربما الموزع، محتوى المنتوج من المادة الفعالة، نوع التركيبة، طريقة الاستعمال، الجرعة التي يجب أن تستعمل و العضيات المستهدفة .كمية المادة الفعالة المكونة للمركب يعبر عنها بـ غ/ل بالنسبة للتراكيب السائلة و بالنسبة المئوية (%) بالنسبة للتراكيب الصلبة. الجرعة التي يجب أن تستخدم يعبر عنها بـ ل/هكتار بالنسبة للتراكيب السائلة و كغ/هـ بالنسبة للتراكيب الصلبة (أحيانا تستعمل غ/هـ.) [8].

I-3-6-آثار المبيدات

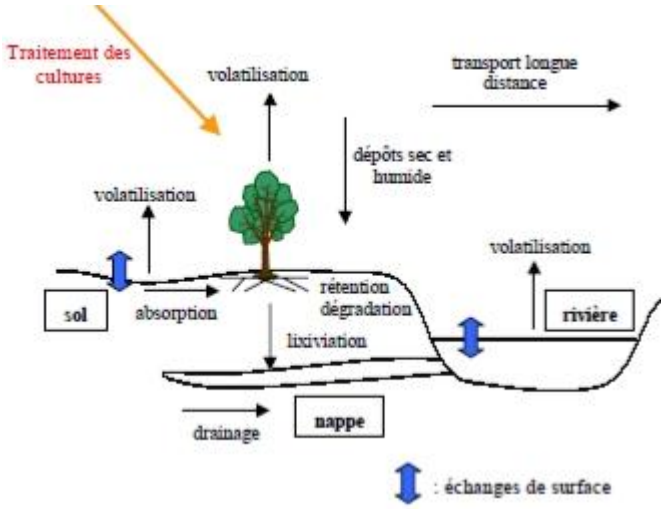
أ- آثار المبيدات على الإنسان

يمكن للتلوث بالمبيدات أن يحدث عن طريق الاستنشاق، الامتصاص و الملامسة الجلدية. بينت الدراسات العلمية أن التعرض لبعض المبيدات يضعف الجهاز المناعي، الهرموني و العصبي و كذلك يمكن أن تكون المبيدات سبب في إحداث السرطان (سرطان الرئة، المـخ، الضغط الدموي و البروستات) لوحظ عند الفلاحين ارتفاع مستوى الإصابة بالسرطان كسرطان الشفاه، الرحم، المخ، البروستات و المعدة و أصبح الآن من المؤكد أن المواد الناتجة عن تحلل المبيدات أكثر سمية من المواد الأصلية .أشارت دراسة لأكاديمية العلوم الأمريكية عام 1987 إلى وجود بقايا المبيدات في منتجات زراعية عديدة مما يسبب تلوث مباشر لمستهلكيها. من جهة أخرى أجريت دراسات على حيوانات مخبرية أظهرت و بوضوح تأثير المبيدات على الجهاز التناسلي، حيث لوحظ عند الإناث التي عرضت للمبيدات ارتفاع احتمال موت الأجنة و سجل كذلك وجود المبيدات في الحبل السري و في حليب الأم و هذا ما يفسر سوء التشكل لدى الأجنة و تشوه جهازها العصبي [7] .

ب-آثار المبيدات على البيئة

تستعمل حوالي 2.5 مليون طن من المبيدات سنويا في الزراعة. جزء صغير جدا يذهب إلى الكائنات المستهدفة و قد قدر بـ 0.3% و الذي يعني أن 99.7% من الجزيئات تنتشر في المحيط و خصوصا في التربة و المياه . المبيدات يمكن أن تستعمل بطرق عديدة و غالبا تكون بالرش على النبات مباشرة. بعض المزارعين يطبقوها مباشرة على التربة أو يضعوها على شكل حبيبات. وفقا لمعهد الأبحاث الزراعية (INRA) فإن المواد الفعالة للمبيدات يمكن إيجادها حتى بعيدا على المنطقة المعالجة بسبب العوامل البيئية (رياح، أمطار، حرارة و رطوبة) و الآلية المستعملة (وفقا لمعهد الأبحاث الزراعية فإن 50% من المبيدات تضيع عند استعمال الطائرة كوسيلة للمعالجة الزراعية). المبيدات إذن تصل إلى النبات، التربة، المياه، الجو ثم تتجزأ. الشكل 2يوضح مسار المبيدات في البيئة [6].

تصل المبيدات حتى إلى البكتريا، الطحالب و مختلف العضيات الحية الموجودة في التربة و هذا ما يؤثر بشكل سلبي على خصوبتها. و كذلك فإن تغذي الثدييات بأغذية ملوثة بالمبيدات قد يؤدي إلى موتها. لوحظ أن نسبة الوفيات تكون عالية عند استعمال المبيدات العضوية الكلورية عند طيور تغذت على حبوب أو حشرات معاملة بهذه المبيدات. كما أن المبيدات تنتشر في المحيط بفعل بشري، و يمكن أن تحدث نوعين من التلوث إما موضعي أو منتشر. المبيدات تتجزأ بسرعة أو ببطء بعد استعمالها في الوسط. وفقا لدراسات عديدة لوحظ أن جزء ضعيف يطرح عن طريق التبخر أو التطاير في الهواء، جزء يذهب مع مجرى المياه ، الأمطار أو عن طريق الذوبان في الطبقات السفلى للتربة. جزء يمتص من قبل المواد العضوية الموجودة في التربة، قبل أن تحدث له عملية تحلل بيوكيميائي و حيوي [5] .



شكل2: وجود و انتشار المبيدات في البيئة

ت-وجود المبيدات في المياه

العديد من حالات تلوث المياه تأتي من النشاطات الزراعية، الكشف عنها حاليا أصبح ممكنا نظرا لتطور الكيمياء التحليلية. هذه المركبات تستطيع أن تهاجر لمسافات كبيرة دون أن تقل درجة سميتها، مع أن المركبات العضوية عموما قليلة الذوبان في الماء مقارنة مع المركبات الغير عضوية إلا أن تركيزها يتجاوز غالبا المعايير التي يمكن أن يكون فيها الماء قابل للشرب و المخاطر التي يمكن أن تسببها لصحة الإنسان لا يمكن إهمالها [9].

الفصل الثاني

الكيمياء الحسابية والنمذجة الجزيئية

II. 1. المقدمة

تعتمد البحوث النظرية على أساسين مهمين هما الفهم والتنبؤ ,أي فهم ما تم بالفعل والتنبؤ بما يمكن تحقيقه. وفي الوقت الذي تستمر فيه المواد الكيميائية والأجهزة في التطور ,تنخفض أسعار الحواسيب بثبات فمن المثير للاهتمام على نحو متزايد في استخدام النماذج النظرية بجميع أنواعها للمساعدة في تصميم أنواع كيميائية جديدة.[15]

غالبًا ما يرتبط البحث والتركيب للمركبات الكيميائية والبيوكيميائية الجديدة بدراسة النمذجة الجزيئية حيث أن هذه الأخيرة هي منهجية شائعة الاستخدام لأكثر من ثلاثين سنة وأصبحت تدريجيا أداة اختبار لاكتشاف وتصميم الجزيئات النشطة الجديدة .حيث تساعد النمذجة الجزيئية على فهم ما يجرى في التحول الفيزيائي أو الكيميائي أو البيولوجي للمركبات الكيميائية .ويمكن أيضا أن يجعل من الممكن تصور هذه التحولات, لأنها تسهل الفهم والتنبؤ بشكل كبير ويمكن أيضا تصور هذه الهياكل من خلال وصف الجزيء بشكل صحيح :هندسته وخصائصه الديناميكية الحرارية. [3,2]

II. 2. تعريف النمذجة الجزيئية

النمذجة الجزيئية هي تطبيق للأساليب النظرية والطرق الحسابية لحل المشاكل التي لها علاقة بالبنية الجزيئية والتفاعل الكيميائي .ويمكن أن تكون هذه الطرق بسيطة نسبيا أو قابلة للاستعمال بسرعة أو على العكس من ذلك يمكن أن تكون معقدة للغاية وتتطلب مئات الساعات من وقت الكمبيوتر مهما كانت قوته .بالإضافة إلى ذلك تستخدم هذه الطرق غالبًا وسائل رسومية متطورة جدًا تسهّل إلى حد كبير تحويل أعداد هائلة من الأرقام إلى بعض التماثلات البيانية بسهولة. من الممكن تصور مناهج مختلفة في سياق أدوات النمذجة الجزيئية ,في حين أن الميكانيكا الكلاسيكية , والتي تعتبر اقتصادية من حيث زمن الحوسبة تجعل من الممكن معالجة الأنظمة الجزيئية الكبيرة , فإن الأساليب الكمية (ab initio, شبه التجريبية أو نظرية الكثافة الوظيفية) هي من جانبها قادرة على حساب الخصائص الإلكترونية للأنظمة .ولهذا السبب تم استخدام هذه الأساليب في هذه الدراسة.

ويتم حساب الطاقة باستخدام حقل القوة و بالتالي فإن اختيار نوع الحساب سوف يعتمد على المشكلة التي تمت دراستها (درجة حرية النظام والدقة المطلوبة للحساب) و موارد الحوسبة بوضوح (قوة الكمبيوتر [2]).

II. 3. طرق النمذجة الجزيئية

II. 3. 1. ميكانيكا الكم (MQ)

تعتمد على حساب المدارات الجزيئية ,حيث يزيد تعقيدها مع عدد الإلكترونات .ومن بين طرق الكم الرئيسية طريقة هوكل(HUCKEL فهي تعتبر من أبسط الطرق جميعا حيث تأخذ بعين الاعتبار الإلكترونات فقط وتستخدم تقريبًا دقيقًا . وعلى الرغم من ذلك فإنها تسمح بتفسير جزء كبير من التفاعل الكيميائي.)

يعتمد تطبيق مبادئ ميكانيكا الكم على الأنظمة والجزيئات لمحاولة حل معادلة شرودنغر .حيث يمكن وصف السلوك الإلكتروني والنووي للجزيئات ,كونها مسؤولة عن الخصائص الكيميائية , بشكل واقعي من هذه المعادلة .ومع التطور المتزايد لموارد الكمبيوتر تطورت هذه الأساليب حيث أصبحت سهلة وأقل تعقيدا [17,16] ونميز ثلاثة طرق: [2]

أ - **طريقة : ab initio** وتهدف إلى حل المعادلة الإلكترونية لشرودنغر لتحديد الدالة الموجية التقريبية للنظام المدروس , وتستغرق هذه الطريقة وقتا طويلا للحساب.

ب - **نظرية الكثافة الوظيفية : DFT** تبحث هذه النظرية عن أقرب كثافة إلكترونية ممكنة بافتراض أن كثافة الإلكترون في نظامه الإلكتروني تحدد جميع خصائص هذا النظام حيث تعتمد هذه النظرية على مقولة توماس وفيرمي على أنه يمكن وصف الخصائص الإلكترونية من حيث وظائف الكثافة الإلكترونية،من خلال تطبيق العلاقات الملائمة على نظام إلكتروني متجانس [18].

تناول هوهنبرغ وكوهن في عام 1946 [20,19] نظرية توماس فيرمي وأظهرا أن هناك طاقة وظيفية $E[\rho(r)]$ مما سمح بوضع أساس لنظرية الكثافة الوظيفية ,وتعتمد هذه الأخيرة على نظرية هوهنبرغ -كون [20] التي تثبت أن طاقة النظام في حالته الأرضية هي دالة للكثافة الإلكترونية لهذا النظام$\rho(r)$ ، لا تهتم نظرية الكثافة الوظيفية في البحث عن وظيفة موجة معقدة ψ مع أبعاد التي تصف النظام المراد دراسته ,بل دالة ثلاثية الأبعاد بسيطة. [22]

تستخدم هذه النظرية تعبيرًا عن الطاقة الإلكترونية E كدالة لكثافة الإلكترونρ، وهي دالة على الموضع r للإلكترون موضحة في معادلة الطاقة الوظيفية التالية:

$$E = G[\rho(r)] \quad (1)$$

حيث تحسب هذه الطريقة طاقة النظام من الكثافة وتتطلب حسابًا أقل لنتائج مماثلة.

ج - **الطريقة النصف التجريبية (semi-empirique):** يتم فيها تقدير شروط الطاقة الأكثر صعوبة في الحساب من البيانات التجريبية . وتستغرق وقتا أقل للحساب وتُستخدم أساسًا للأنظمة الجزيئية الكبيرة جدًا حيث تضم هذه الطريقة عدة حقول ومن بينها:

PM3: يمكننا بواسطتها حساب الخصائص البنيوية ,الطاقة الكلية ,حرارة التشكل وتعتبر من أدق الطرق النصف تجريبية التي يتضمنها برنامج (Heperchem) [3] .

CNDO: طورت من قبل Pople في سبيل دراسة البنية الإلكترونية والفراغية للجزيء حيث لا تأخذ بعين الإعتبار إلا الكترونات التكافؤ [3] .

MNDO: يعتمد على إهمال الجزيئات ثنائية الذرة ,أي إهمال الفارق بين المدارات الذرية في الذرات المختلفة. [2]

AM1: المقترح من قبل Dewar عام 1985، حيث حاول من خلالها تصحيح عيوب MNDO [2]

SAM1 : أحدث طريقة إقترحها Dewar عام 1933 وهي تشمل الإرتباط الإلكتروني .[2]

II. 3. 1. 1. المبدأ الأساسي لميكانيكا الكم

يصف المادة على أنها مجموعة من الأنوية الذرية حولها إلكترونات تدور حول نفسها وإحتمال وجودها عند نقطة .ومن خلال تطبيق قوانين الميكانيكا فإن موجة الإلكترونات تسمح بتحديد الحالة الإلكترونية للنظام الذرى ,والخصائص التى يمكن ملاحظتها في(الهيكلية: الهندسة والزوايا والأطوال... , الطاقة :الإثارة , ... , الطيفية :ترددات الاهتزاز , والأشعة فوق البنفسجية مرئية الأطيافIR , والميكرويف.....).

تم وضع قواعد الحساب الكمومي في عام 1925 من قبل Heisenberg و Jordan ثم وضع اللمسات الأخيرة عليها سنة 1926 بواسطة شرودنغر بمعادلته الشهيرة (2), التي تجعل من الممكن وصف الطبيعة المجهرية للمادة بدقة [2].

$$\hat{H}\Psi=E\Psi \quad (2)$$

$\hat{H}$:هو l'opérateur *hamiltonien*

E :هي طاقة النظام.

Ψ :هي دالة الموجات المتعددة n (للإلكترونات.)حيث تحسب هذه الطريقة طاقة النظام من الكثافة وتتطلب حسابًا أقل لنتائج مماثلة.

يعرف إجمالي هاميلتون الذي يحتوي على جزيء يحتوي على N نوية و n إلكترون بمجموع خمسة مصطلحات(المصطلح الحركي للإلكترونات ,المصطلح الحركي للنواة ,نوبات إلكترون , مدة النواة الأساسية ,ومدة الإلكترونات , نواة الجذب.)

في الحالة العامة للأنظمة ذات الأهمية الكيميائية ,والتي غالباً ما تكون متعددة الأبعاد ومتعددة الإلكترونات ,لا يمكن حل هذه المعادلة تحليلياً .وبالتالي تم اقتراح تقريب بورن وأوبنهايمر [6] أن الفرق الكبير في الكتلة والسرعة بين النوى والإلكترونات يمكن دراسة حركاتها بشكل منفصل , ويمكننا بعد ذلك النظر في سلوك الإلكترونات في الجزيء بافتراض أن النوى تحتل مواقع ثابتة في الفضاء .والنتيجة هي معادلة شرودنغر الإلكترونية:

$$\hat{H}el\Psi el = Eel\Psi el \quad (3)$$

II. 3. 2. الميكانيكا الجزيئية MM

ظهرت الميكانيكا الجزيئية لأول مرة في عام 1930 [23] لكنها تطورت في الستينات ومع تطوير أجهزة الكمبيوتر والتقدم في الأداء جعل من الممكن تحديد طاقة الجزيء وفقًا للإحداثيات الذرية , والبحث عن الحد الأدنى للطاقة [2].

تحسب هذه الطريقة طاقات الذرات وليس الإلكترونات حيث أن التبسيط الكبير الناتج عن الحسابات يجعل من الممكن العمل على جزيئات كبيرة كالبروتينات والأحماض الأمينية أو على الأنظمة التي

تحتوي عدد كبير من الجزيئات . [2] وتهدف الميكانيكا الجزيئية إلى حساب الطاقة المحتملة لجزيء(أو نظام جزيئات) وفقًا لإحداثيات الذرات . من ناحية أخرى ,تعتبر الميكانيكا الجزيئية طاقة النظام كدالة لمواقعها الذرية .ويفترض تقريب بورن أوبنهايمر ,بفصل حركة النوى والإلكترونات في جزيء ما ,إن هذا الأخير يمكن أن يتكيف بشكل شبه فوري مع موضع النواة . كما أن تجاهل حركات الإلكترونات يوفر وقتًا كبيرًا في الحوسبة.

تسمح الميكانيكا الجزيئية بدراسة مجموعة من الخصائص من خلال وصف طاقة النظام انطلاقا من مجموع سلسلة مساهمات التي تمثل التفاعلات داخل الجزيئات وبين الجزيئات [24].

يتم تطبيق الطاقة عندما ينحرف متغير(على سبيل المثال طول الرابط أو زاوية التكافؤ)عن قيمته المرجعية .تشكل مجموعة هذه الشروط التي تهدف إلى وصف كل نوع من أنواع الذرة وتحسب الطاقة الفراغية الدنيا من مجموع الإسهامات المتمثلة على التوالي في طاقة الاستطالة ,طاقة المرونة ,طاقة الفتل ,طاقة فاندر فالس وطاقة الكهرباء الساكنة موضحة في معادلة الطاقة الكلية التالية [3,2] :

(4) Estériq = Estretch + Ebending + Etorsion + Evan der Waals + Eélectro

II. 3. 2. 1. استخدامات الميكانيكا الجزيئية

- تقريبا كل ذرة تشكل جسيمًا.
- تعتبر الذرة كروية الشكل صلبة ذات نصف قطر وشحنة محددتين
- يتم حساب الطاقات بواسطة الصيغ المشتقة من الميكانيكا الكلاسيكية.

II. 3. 2. 2. الطاقات في الميكانيكا الجزيئية

الأشكال الرئيسية للطاقة التي تأخذها **MM** ترتبط بالظواهر التالية:

- اهتزازات الارتباط
- التقلبات : الدوران حول الروابط
- تفاعلات الإلكتروستاتيكية
- تفاعلات فان دير فالس.

II. 3. 2. 3. تطبيقات الميكانيكا الجزيئية

يمكن لطريقة MM أن تغير الإحداثيات الذرية إلى الحد الأدنى من الطاقة الكامنة كما يمكنها التحسين في هندسة الجزيء.

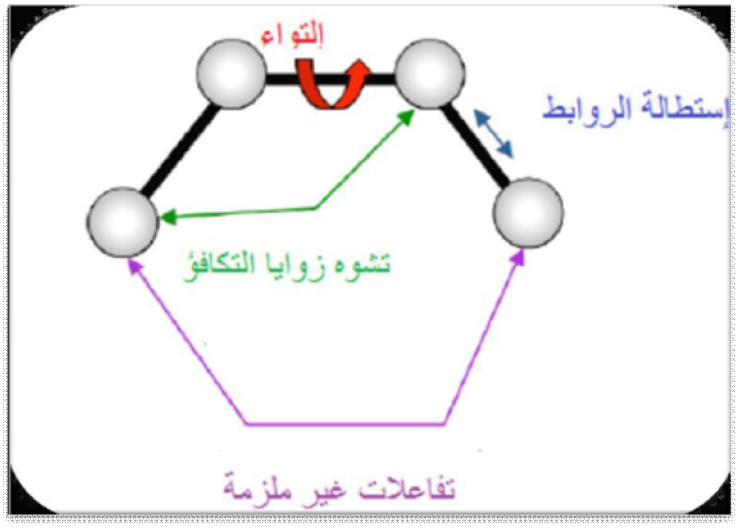
II. 3. 2. 4. إمكانيات الميكانيكا الجزيئية

- تسمح بوصف الطاقة كدالة للإحداثيات الذرية(المحتوى الحراري)
- تسمح بالبحث عن الحد الأدنى لطاقة الجزيئات
- لا تسمح بوصف الطاقة كدالة للوقت ودرجة الحرارة(الإنتروبيا ,الطاقة الحرة)
- لا تسمح بعبور حواجز الطاقة

II. 3. 2. 5. حقول القوى Champ de Forces

هو نموذج رياضي يمثل اختلافات الطاقة المحتملة مع الهندسة الجزيئية ,وتعتبر الأداة الأساسية للميكانيكا الجزيئية حيث يمكن من خلالها التنبؤ بالحركات الاهتزازية أو القوى بين الجزيئات وللعثور على الهندسة المثلى لمجموعة من الذرات ,من الضروري إستعمال 3 إحداثيات ديكارتية لكل ذرة ,فعلى سبيل المثال(بروتين من 1000 ذرة = 3000 إحداثيات ديكارتية) لذا يتعين العثور على الحد الأدنى للطاقة في مساحة بضعة آلاف من المتغيرات.

حقل القوة يتكون من وظائف عديدة للطاقة المحتملة التي تستمد التفاعلات داخل الجزيئات بين الذرات المربوطة وغير المربوطة.



الشكل II.1: تفاعلات داخل الجزيئات بين الذرات المربوطة والغير مربوطة. .

II. 3. 2. 5. 1. طاقة التفاعل بين الذرات المربوطة

يتم وصف تشوه الهيكلي فيها من خلال إطالة الروابط وتشويه زوايا التكافؤ .وتمثل هذه التشوهات في الروابط والزوايا بواسطة مذبذب توافقي مع تجميع لكل الروابط التساهمية أو على جميع الزوايا بين الذرات المرتبطة بواسطة روابط تساهمية [25,2] .

أ - طاقة الإستطالة Energie d'élongation

غالبا ما تخضع الروابط بين الذرات في بناء جزيء للتمدد والتقلص هذا التشوه موضح في قانون هوك لاستطالة النوابض ويمكن أن نعبر عن طاقة الاستطالة بالشكل التالي [3] :

$$E(L) = 1/2[K1(L-Lo)^2] \quad (5)$$

K_1 : ثابت الاستطالة (ثابت هوك).

L_0 : طول الرابطة المرجعية.

L : طول الرابطة في النموذج.

ب - طاقة المرونة Energie de flexion :

تنشأ طاقة المرونة من تموج الذرات حول موضع التوازن وينتج عن هذا التموج تشوه في زوايا التكافؤ ويمكن تفسيرها من خلال العبارة التالية [3] :

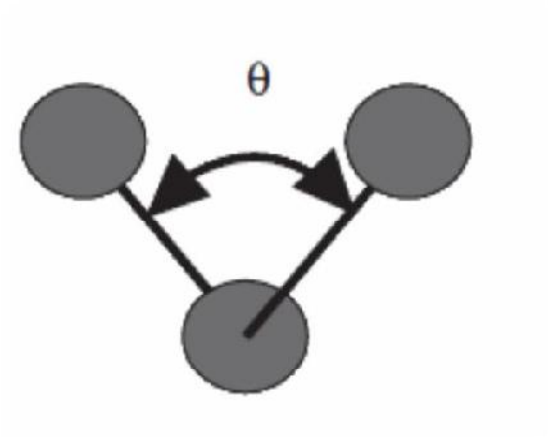
$$E(\theta) = 1/2[K_f(\theta-\theta_o)^2] \quad (6)$$

K_f : ثابت المرونة.

θ_o : زوايا التكافؤ المرجعية.

θ : زاوية التكافؤ في الجزيء.

الثنائية (θ_o، K_f) تمثل مجموعة فرعية لحقل القوة.



الشكل 2.II: تشوه زوايا التكافؤ.

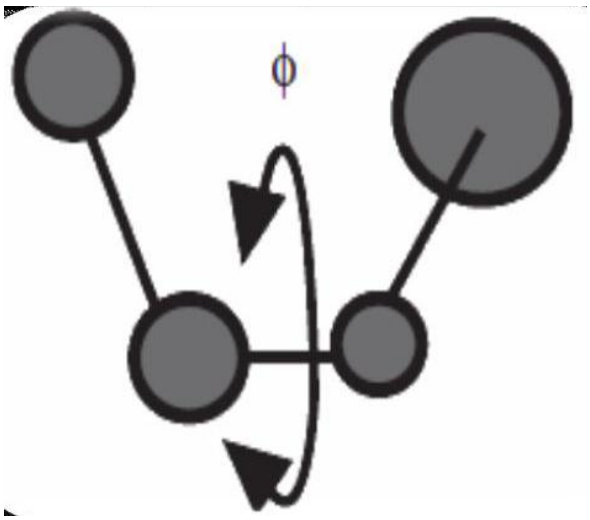
ج - طاقة الفتل Energie de Torsion :

هذه الطاقة تتعلق بالزاوية الزوجية المشكلة للذرات الأربعة المتجاورة وتقدير هذه الطاقة يكون عن طريقة دالة مبسطة لسلسلة فورييه [3] :

$$E(\emptyset) = 1/2\ [V1(1+\cos\emptyset)+V2(1-\cos 2\ )+V3(1+\cos 3\emptyset)] \quad (7)$$

V3, V2, V1 :هي ثوابت إمكانات الطاقة الالتوائية [2].

Ø: الزاوية الزوجية [3].



الشكل 3.II: طاقات التوائية.

II. 3. 2. 5. 2. طاقة التفاعل بين الذرات غير المربوطة

وتشمل الطاقات التالية:

أ - **طاقة فاندر فالس Van der Waals** :[3]

تتعلق هذه الطاقة بالذرات الغير مرتبطة فيما بينها والغير مرتبطة بالذرة المشتركة ,وهي تتركب من جزئين ,واحد دافع والآخر جاذب ونستطيع التعبير عنها بالمعادلة التالية:

(8) $$E(vdw)= \varepsilon^*[- C1(r^*/r)^6 + C2 \exp(-C3(r/r^*))]$$

ε* : ثابت متحول للطاقة ويسمى أيضا ثابت الصلابة.

r* :مجموع الأشعة لفاندر فالس للذرات المتفاعلة فيما بينها.

r :المسافة المشتركة بين الذرات.

C1,C2,C3 : ثوابت الحقل.

ب-الطاقة الكهربائية الساكنة [26.3] **Energie électrostatique** :

أخذ تداخلات الكهرباء الساكنة في بعض الحالات له أهمية معتبرة خصوصا في حالة الجزيئات التي تحتوي على ذرتين أو أكثر من الذرات المختلفة عن الكربون (hétéroatome) واقترحت كذالك من أجل الهيدروكربونات حيث يمكن وصفها انطلاقا من الشحنات الذرية التى يصفها قانون كولوم أو العزوم ثنائية القطب لكل رابطة.

الحالة الأولى:

معادلة طاقة الكهرباء الساكنة:

(9) $$E_{elec} = \sum q_i q_j / D.r_{ij}$$

D: ثابت العزل الكهربائي في وضع التوازن.

q_1q_2: الشحنات الذرية للذرات 1،2.

r_{ij} : المسافة المشتركة بين الذرات 1و2.

الحالة الثانية:

معادلة طاقة الكهرباء الساكنة:

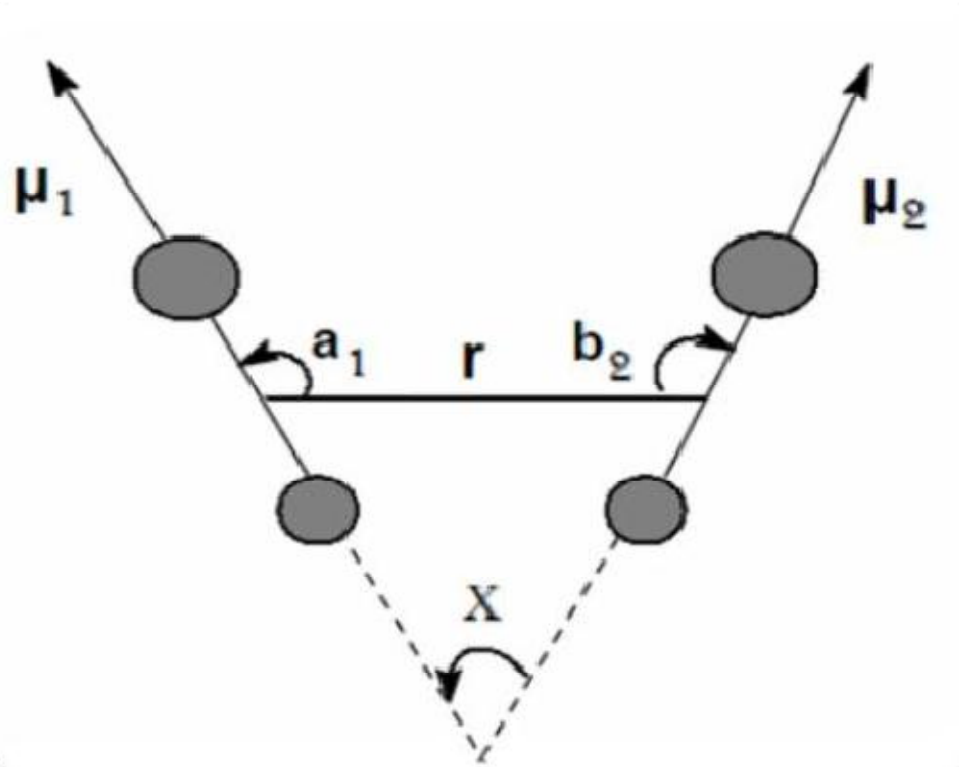
$$E(e) = \mu_1\mu_2 (\cos X - 3\cos a_1 .\cos b_2) / D.r12^{3} \quad (10)$$

r : المسافة بين أوساط الرابطتين.

$\mu_1\mu_2$: عزوم ثنائية الأقطاب للرابطتين.

x: زاوية تتشكل بتقاطع شعاعين (الزاوية بين اتجاه عزمين) .

$b_2.a_1$: الزاوية المتشكلة على التوالي بين r و μ_1 ، r و μ_2 .



الشكل 4.II: عزم ثنائى القطب بين الذرات

ج - طاقة الرابطة الهيدروجينية:

تتشكل طاقة الروابط الهيدروجينية نتيجة للتفاعل الكهروستاتيكي (71 %) و van der Waals (30%) بين ذرة كهروسالبية (عادة ذرة أكسجين أو نيتروجين) تحمل زوج إلكتروني حر وذرة هيدروجين .البعد بين الذرتين يكون حوالي 3 Å .

يمكن للكربوهيدرات القطبية أن تشكل روابط هيدروجينية مع بعضها البعض أو مع جزيئات الماء . لأنها تذوب بسهولة فيه [2] .

تختلف حقول القوة عن بعضها البعض حسب الشروط في تحسين طاقة الجزيء يعتمد اختيار حقل القوة على خصائص وتطبيق النظام المراد دراسته:

- ✓ **نوع المركب :**كربوهيدرات ,معقد معدني.
- ✓ **البيئة :**الغاز ,محلول.
- ✓ **نوع التفاعل للدراسة :**الرابطة الهيدروجينية.... .

مجالات القوة الأكثر شيوعًا هي:

MM3, MM2 و MM4 : تم تطويرها من قبل Allinger في عام 1970 وهو حقل القوة الأكثر استخدامًا من قبل الكيميائيين العضويين .] 27 [تم تصميمه في البداية لجزيئات بسيطة (ألكانات, ألكينات ,مركبات كربونيل ,كبريتيدات ,أمينات)... ولكن صيغه المحسنة MM3 (1989) و MM4 (1996) يسمح لها بمعالجة الجزيئات العضوية أكثر وأكثر تعقيدًا [2] .

- **MM+** : هو امتداد لحقل القوة MM2 مع إضافة بعض البارامترات إضافية [2].

و هو حقل قوة قوي يمكن تطبيقه على الجزيئات الأكثر تعقيدا مثل المركبات غير العضوية [28].

- **AMBER :** Assisted Model Building with Energy Refinement (بناء نموذج بمساعدة تحسين الطاقة) هو مجال القوة للميكانيكا الجزيئية يستخدم من أجل البروتينات والأحماض النووية ويستخدم أيضا للبوليمرات والجزيئات الصغيرة الأخرى [20] .
- **OPLS :** Optimised Potentials for Liquid Simulation (إمكانات محسنة لمحاكاة السوائل) مصممة لتحسين الإمكانات التي تسمح بوصف خصائص الذوبانية [30].

GROMOS: Groningen Molecular Simulation Program Package (مجموعة البرامج المحاكية لجزيئات جرونينجن) مصممة خصيصًا للجزئيات الحيوية في الوسائط المائية لدراسة التفاعلات بين جزيئات الماء والمجموعات القطبية والبروتينات. [2]

CHARMM (Bio+) : Chemistry Harvard Macromolecular Mechanic (كيمياء هارفارد الجزيئية الميكانيكية) مفهومها مشابه لمفهوم AMBER وتستخدم دالة طاقة تجريبية للأنظمة الجزيئية والجزيئات البيولوجية(البروتينات ,الأحماض النووية,....) [2].

- **SPASIBA** :

Spectroscopic Potentiel Algorithm for Simulating Biomolecular conformational Adaptability.

(الخوارزمية المحتملة الطيفية لمحاكاة القدرة على التكيف الجزيئي)

وضعه جيرارد فيرغوتن عام 1995 هو يجمع بين مزايا حقل Urey-Bradley-Shimanouchi المعدّل والمجال الطيفي. [2]

- **MMFF94** : هو أحد حقول القوى الميكانيكا الجزيئية , وقد تم تطويره من قبل توم هالغرين [30].
- **UFF :** Universal Force Field (حقل القوة العالمي) حاول A. K. Rappé و C.J. Casewit والمتعاونون لتصميم حقل قوة عالمي [32] قادر على محاكاة الجزيئات التي تحتوي على أي مجموعة من الذرات في الجدول الدوري [2] .
- **BIOSYM (MSI)**: تم تصميمه في الأصل للبروتينات والجزيئات العضوية.
- **Sybyl (Tripos)** : للجزيئات العضوية.

II. 3. 3. الديناميكا الجزيئية DM

هي طريقة تمثيل تتم على مستوى جهاز الحاسوب حيث يمكن من خلالها محاكاة الحركات الموجودة للنظام الجزيئي ,ولهذا فان كل ذرة تعامل وكأنها .جسيمة تخضع لقانون فعل الكتلة لنيوتن

II. 3. 3. 1. المبدأ الأساسي لـ DM

في الديناميكيات الجزيئية حقول القوة هي نفسها المستعملة في الطرق الأخرى وتحسب انطلاقا من الطاقة الكامنة ويعتمد مبدأ هذه الطريقة على دراسة مسار الجزيء بتطبيق قوانين الميكانيكا الكلاسيكية النيوتونية لمحاكاة الحركات الذرية هذه الحركات تتوافق مع الاهتزازات للوصول إلى الحد الأدنى للطاقة أو المرور من الحد الأدنى إلى أقل طاقة أخرى .وبالتالي يمكن استخراج الديناميكيات الجزيئية من الحد الأدنى المحلي.

وفي سنة 1990 ظهرت إمكانيات معلوماتية ,أكثر فعالية تسمح بتوسيع طرق الحساب في الديناميكا الجزيئية [2].

II. 3. 3. 2. تطبيق حساب الديناميكا الجزيئية

قبل البدأ في النمذجة بواسطة الديناميكا الجزيئية من المهم أن يكون نموذج البدء قريب من البنية الفعلية

- **التقليل إلى الحد الأدنى بواسطة الميكانيكا الجزيئية :**حيث يبدأ بصفة عامة بالتشكيل الأمثل بواسطة MM .
- **الديناميكا الجزيئية :** بشكل عام يتم تقسيم حساب DM إلى ثلاث مراحل:

☒ **الحرارة :**من أجل تسخين النظام لإحضاره إلى درجة الحرارة المرغوبة(بشكل عام 300K) وهذا الارتفاع في درجة الحرارة يتطلب من 2 إلى 10 ps من المحاكاة (2000 إلى 10000 خطوات التكامل).

☒ **الاتزان** :هي مرحلة مهمة من أجل استقرار درجة حرارة النظام ,ثم هناك تبادل بين الطاقة الكامنة والطاقة الحركية .هذه الخطوة يمكن أن تستمر ما بين 10 إلى 20ps حيث يتم حساب درجة الحرارة بعد كل خطوة وفق المعادلة التالية:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \gamma^{\gamma}(T_0 - T) \quad \textbf{(11)}$$

: يسمى وقت الاسترخاء ويجب أن تكون قيمته صغيرة بما يكفى عادة ما يعادل. 10ps

$\mathbf{T_0}$: درجة الحرارة المرجعية.

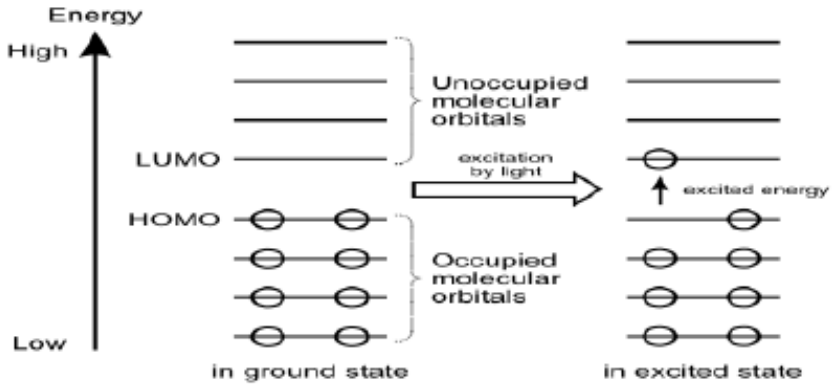
$\mathbf{T}$: درجة حرارة النظام.

☒ **الديناميكية أو الإنتاج :** وهي المرحلة القابلة للاستغلال والتي تدوم في المتوسط من 60 إلي 100ps أثناء هذه المحاكاة يتم حفظ 0.05 أو 0.1 ps .

II. 4. مستويات الطاقة HOMO و LUMO

- **HOMO** : هو أعلى مدار جزيئي مشغول بالالكترونات.
- **LUMO** : هو أدنى مدار جزيئي غير مشغول بالالكترونات.

وتدعى هذه المدارات باسم المدارات الحدودية.



الشكل II.5: توضيح للمدارات الجزيئية HOMO وLUMO .

يوضح **الشكل II.5** المدارات الجزيئية حيث يظهر أعلى مدار جزيئى مشغول HOMO وأدنى مدار جزيئي غير مشغول LUMO لجزيء .حيث أن كل دائرة تمثل إلكترون في المدار الجزيئي وعندما يمتص الإلكترون طاقة كافية فإنه يقفز من مدار HOMO إلى LUMO [32].

II. 5. العلاقة بنية - فاعلية QSAR :

على مدى العقدين الماضيين تحول مركز الجاذبية (التركيز الفكري) للكيمياء الطبية من كيفية صنع جزيء إلى جمع المعلومات لاستخدام الموارد في تصميم الأدوية , وبناءا على التطورات الأخيرة في وصف الهيكل الجزيئي من قبل مجموعة من التخصصات العلمية المختلفة كالرياضيات التجميعية, والإحصاء , والمحاكاة الحاسوبية .توصلوا إلى نموذج جديد في تصميم الأدوية الذي يشار إليه باسم علاقة النشاط الكمي (**QSAR**). وأصبح هذا النموذج طريقة إلى ممارسة الكيمياء الصيدلانية بكل سهولة.

تعتبر دراسة العلاقة بنية – فاعلية (**QSAR**) ذات أهمية كبيرة في الكيمياء الحديثة والكيمياء الحيوية لأنها تبحث عن تحويل مركبات ذات خواص مرغوبة باستخدام الحدس الكيميائي والخبرة في العمليات الحسابية حيث تتميز أساليب **QSAR** بافتراضين فيما يتعلق بالعلاقة بين البنية الكيميائية والفاعلية الحيوية للمركبات .الأولى هي أنها تسمح بالأخذ من القياسات الكمية للخواص الهيكلية الخاصة بالنشاط البيولوجي للمركب ,وهذه الخواص يمكن أن تكون فيزيائية كيميائية مثل معامل التقسيم أو البنية الفراغية.....أما الافتراض الثاني هو الوصف الرياضي لعلاقة النشاطية البيولوجية المرغوب تحسينها.

نموذج QSAR هو تعبير رياضي يربط تباين النشاط البيولوجي في سلسلة من المركبات المشابهة

بنيوياً للتغير في تركيبها الكيميائي . وبالتالي ,فإن نموذج QSAR هو معادلة رياضية تصف نشاطًا لفئة معينة من المواد وتشتق من البيانات المقاسة التي تنتمي إلى هذه المواد.

كما يعتبر أيضا أداة ذات مصداقية علمية للتنبؤ والتصنيف للأنشطة البيولوجية للمواد غير المختبرة ,كما يعد QSAR أساس من أساسيات التنمية والتحسين حيث يستخدم في عملية اكتشاف الأدوية والتطوير ،المواد الكيميائية التي تفتقر إلى بعض الخصائص أو تلك المواد الكيميائية التي تنبأت بإنتاج استجابة سامة.

يحاول نموذج **QSAR** ربط الخواص الفيزيائية والكيميائية للجزيئات بأنشطتها البيولوجية ببساطة عن طريق استخدام واصفات حيث تأخذ هذه الأخيرة بعين الاعتبار الأشعة السينية المعروفة من البروتينات والإنزيمات وكذلك تفاعلات الأدوية.

II. 5. 1. بعض خصائص الـ QSAR

معامل التجزئة :هو عبارة عن بيانات تجريبية تصف المادة ,وتقرب الوسط إلى جسم الكائن الحي ونشاطه البيولوجي فقد تكون المواد منخفضة الدهون للغاية أقل قدرة على تمرير الأغشية الدهنية والمواد التي تتراكم بدرجة عالية في الأنسجة الدهنية وبالتالي قد لا تحرر الاستجابة البيولوجية .

لمعامل التجزئة تأثير كبير على الذوبان والامتصاص والتوزيع والتمثيل الغذائي وإفراز الأدوية , وقدر هانش وليو Hunch et Léo أن الجزيئات ذات درجة الدسم العالية سيتم الاحتفاظ بها داخل الدهون الغشائية [33].

إن أفضل طريقة لتقدير قدرة المركب على الذوبان في الوسط المائي والوسائط العضوية هو قياس درجة الإحساس بالذوبان ويقدر ذلك بحساب توزع الدواء بين وسط مائي وعضوي مكون من مذيب الاكتانول.

القطبية :هي تعبير عن التوزيع الإلكتروني في المادة وهي ضرورية لربط أو إطلاق المادة (الجزيئات الضخمة)في أغشية الكائن الحي وبالتالي تحدد ما إذا كانت الاستجابة البيولوجية قد تحدث أم لا [31].

التركيب الفراغي :قد يؤثر التركيب الفراغي على إمكانية التفاعل مع الجزيئات الكبيرة للكائن الحي, حيث يجب أن يكون الحجم والشكل مناسبين بالمستقبل أو الإنزيم قبل أن يحدث الإجراء البيولوجي [33] .

السطح الجزيئي :هو عبارة عن غلاف يحيط بالذرات الواقعة محيطيا ,وهو ما يفسر سطح التلامس المستقبلي Ligand .

مساحة الشبكة :هي طريقة شبكية وهي الطريقة الأسرع والأكثر تقريبًا . بغض النظر عن المنطقة التي يمكن الوصول إليها بالمذيبات , في هذه الطريقة يتم تمثيل كل ذرة من الجزيء بواسطة كرة [24] .

الحجم الجزيئي (V) : هو حجم يشغله الجسم في درجة الحرارة والضغط العاديين .حسابه مشابه جدًا لحساب السطح , يتم تعريف الحجم بالعلاقة التالية [30]:

W : الكتلة الجزيئية.

d : الكثافة.

الإنكسارية المولية :إن الانكسار هو حالة خاصة من الحجم الجزيئي ,لأن الانكسارية هي جودة الانكسار للجسم ,فهي تستخدم في الكهرباء الإشعاعية في علم الأحياء[19] .

في الكيمياء ,يعتبر الانكسار الجزيئي معيارًا مهمًا لقياس العامل الاستاتيكي ,فمن المهم في الحالة التي تكون فيها المستبدلة تمتلك π إلكترونات أو ثنائيات حرة يتم تعريف الانكسارية الجزيئية بالعلاقة التالية[30]:

v : حجم الجزيئة.

n : معامل الإنكسار

الاستقطاب :الاستقطاب في الجزيء هو السهولة التي تتشوه بها السحابة الإلكترونية من خلال حقل كهربائي خارجي .يمكن أن تؤدي قابلية الاستقطاب لجزيء ما إلى تحسين قابليتها للذوبان في الماء. تلعب هذه الخاصية دورًا مهمًا جدًا في نمذجة العديد من الخصائص الجزيئية يتم تعريف الاستقطاب الجزيئي بالعلاقة التالية :

$$\mathbf{P(e) = \varepsilon_0\, \alpha\, E}$$

P(e) : معامل الاستقطاب.
ε_0 : ثابت العزل الكهربائي.
α : لحظة الثنائي الكهربائي المستحث.

II. 6. مجالات تطبيق النمذجة الجزيئية

تستخدم النمذجة الجزيئية لفحص التركيبات الجزيئية ,و دراسة الديناميكية لها ,و دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية للمركبات كما أنها تستخدم أيضا لفحص أنواع الأنشطة البيولوجية التى تشمل : إلتفاف البروتين ,والتغيرات التوافقية المرتبطة بالوظيفة الجزيئية البيولوجية والتقدير الجزيئى للبروتينات والأغشية المعقدة وكذلك تستخدم لتطوير الأدوية [2] .

II. 7. البرامج المستعملة في النمذجة الجزيئية:

يعد Hyperchem من بين البرامج المستعملة في النمذجة الجزيئية وهو برنامج متطور يعرف بجودته العالية وسهولة الإستخدام حيث يحتوي على عدة طرق حسابية تشمل الديناميكا الجزيئية, والميكانيكا الجزيئية ,والطريقة الكوانتية .ويعمل تحت نظام التشغيل ويندوزWindows

يحتوي Hyperchem على ميزتين فريدتين ,الأولى كونه على مجموعة من أوامر يحتوي البرنامج النصي الخاصة به والتي تمكنه من تنشيط أي وظيفة من وظائف البرنامج ,والثانية هي أن Hyperchem يسمح باستبدال هيكل القائمة بالكامل بقوائم مخصصة [26] .

الجزء العملي

الفصل الثالث

تحليل النتائج العملية

III -1- مقدمة: ЧгТscНЭфрА двЎ НЬсНЭЩЗСтНЭЩтМЧЭкЖЖВЛТТЬвЛНЭдв^ СтНЭПЧ сТ

сНЭЭ(PM3) шЭЭтНЭЭРНЬжм(Ab.initio) шЭвЧЭГЬкГЬвНЭ(MM$^+$) шЭЗСтНЭГЬкГЬвНЭ шрДЖЭ

дтЭЭЛЭЭчгТscЭЖвЦЭтс .рлНОЩГрвНЭЩЭГвТЬмСтЖЭЭ ЭНЬэНЭфтЧНЬЭЩЭЬрк рлсНЭЭрвТЬ

шЭЬрЬвНЭЧгЭЭрвЖЭHOMO мLUMO_QSAR J ЭНЬэ_ЬЬЖЭГЭС_шЖрвНЭГЭС_ЧГЭЧЭ

бвЖфЭЖЭЭЬТгЭ [34] шЭЭj в ШЭСТ шЭЇ с ЧГЭуЧНОЖЬЧк шЖЭ(20) дтЭl К сТ ШЭЭЬвНЭМ

. Hyperchem 8.03

.01 ФсЖЭНЭсТгЛЦсНЭМгЛВТЦЧЬмЧгЭЭрвНЭаТфЭЖвЦЧгЭЭгсНЭбЭЭЬЭЭЧЭ

III -2- المركبات المدروسة

аЦЧЭ	ЧЛЭрвНЭ	аЦЧЭ	ЧЛЭрвНЭ
1	$C_7H_{17}O_2PS_4$	11	$C_{13}H_{23}N_4O_5PS_2$
2	$C_6H_{15}O_2PS_3$	12	$C_6H_{16}NO_2PS_2$
3	$C_7H_{15}N_2O_4PS_3$	13	$C_9H_{22}N_3O_3PS_3$
4	$C_8H_{17}N_2O_4PS_3$	14	$C_6H_{14}NO_3PS_4$
5	$C_9H_{17}CL_2N_2O_3PS_2$	15	$C_{10}H_{15}N_2O_4PS_2$
6	$C_7H_{18}NO_2PS_2$	16	$C_6H_{16}NO_5PS_2$
7	$C_5H_{12}NO_5PS$	17	$C_{16}H_{26}N_3O_7PS_3$
8	$C_7H_{16}NO_4PS$	18	$C_8H_{18}N_3O_2PS_3$
9	$C_6H_{14}OS_2$	19	$C_8H_{20}NO_3PS_2$
10	$C_9H_{19}N_2O_4PS_4$	20	$C_5H_{15}N_2O_4PS$

جدول III -1- الصيغ المجملة للمركبات المدروسة

III -3- الوسائل والبرامج المستعملة

- الحاسوب المستعمل: ASUS-PC Windows 7 Intel(R) Pentium(R) CPU P620@ 2.13GHz 2.13GHz **:Processeur**
  2.00GO (1.74GO utilisable) **:Mèmoire installèe (RAM)**
- برنامج Hyperchem 8.03 صدر سنة 2007.

III -4- طريقة العمل

استعملنا برنامج Hyperchem 8.03 لرسم الجزيئات المدروسة وحساب الطاقة بطريقة Ab.initio .PM3 . MM+ كما استعملنا برنامج Chem3D لحساب بعض الخصائص الفيزيائية الكيميائية:

- نرسم الجزيئة بواسطة Build ثم نضيف الهيدروجينات بواسطة Add Hydrogens ثم نحسن الشكل الهندسي للجزيئة بواسطة تقنية التحسين الهندسي.
- نختار طريقة الحساب بواسطة Display من النافذة Setup.
- نختار طريقة الحساب Molecular Mechanics من النافذة Setup ثم نختار الحقل القوي MM+.
- نختار طريقة الحساب Compute من النافذة Geometry optimization ثم نختار تقنية التحسين الهندسي.
- نختار طريقة الحساب Compute من النافذة Setup ثم نختار الطريقة شبه التجريبية PM3 ثم نختار تقنية التحسين الهندسي.
- نختار طريقة الحساب Compute من النافذة Setup ثم نختار الطريقة Ab.initio (Minimal).
- نختار طريقة الحساب QSAR properties من النافذة Compute ثم نختار QSAR.

III -5- النتائج والتفسير

III -5-1-نتائج خصائص البنية :

[illegible] Hyperchem [illegible]
: [illegible]

المركب 01 :

		MM^+	PM3	Ab.initio
[illegible]	C_1-O_1	1.40122	1.38575	1.41123
	O_1-P	1.50122	1.71058	1.63548
	P-S_1	2.08345	1.91824	2.00124
	P-O_2	1.52963	1.71828	1.63258
	O_2-C_2	1.40325	1.39046	1.39924
	P-S_2	2.04324	2.14283	2.08326
	S_2-C_3	1.73658	1.88550	1.77359
	C_3-C_R	1.54668	1.52302	1.49924
	C_3-C_4	1.54328	1.52772	1.62257
	C_4-S_3	1.79374	1.82870	1.79856
	S_3-S_4	2.08478	2.01792	2.04518
[illegible]	C_1-O_1-P	122.471	124.775	115.325
	O_1-P-S_1	106.522	112.241	110.230
	S_1-P-O_2	104.355	121.093	117.985
	P-O_2-C_2	122.358	120.712	119.023
	S_1-P-S_2	116.037	111.342	105.021
	P-S_2-C_3	109.471	123.004	124.365
	S_2-C_3-C_R	104.725	109.905	101.102
	S_2-C_3-C_4	109.471	110.651	98.3250
	C_3-C_4-S_3	112.691	118.217	114.239
[illegible]	C_1-O_1-P-S_1	62.258-	49.5092	73.125
	C_1-O_1-P-S_2	61.672	173.618	150.357
	O_1-P-O_2-C_2	177.07-	50.5813	168.235-
	S_1-P-O_2-C_2	66.275	179.842	160.254
	P-S_2-C_3-C_4	70.3258	50.2917	69.235
	C_3-C_4-S_3-S_4	178.514	94.0353	164.235

جدول III -2- نتائج حسابات المركب 01

[illegible] : [illegible] C-S [illegible] C-C [illegible] O2-C2 [illegible] C1-O1 [illegible] .P-S1 . P-S2 S3-S4 [illegible] O [illegible] P-S [illegible] S-S [illegible] .C [illegible] O [illegible] C [illegible] .C [illegible]

[illegible]	C1	O1	P	S1	O2	C2	S2	C3	C4	S3
[illegible]	0.102	-0.54	1.582	0.575	-0.58	0.108	-0.38	-0.23	-0.23	-0.01

جدول III -3- نتائج قيمة شحنة الذرات للمركب 01

المركب 02:

		MM^+	PM3	Ab.initio
أطوال الروابط	C_1-C_2	1.53430	1.50757	1.54090
	C_2-S_1	1.82332	1.82799	1.80442
	S_1-C_3	1.82302	1.82514	1.80357
	C_3-C_4	1.53561	1.52809	1.54545
	C_4-O_1	1.41168	1.40822	1.43901
	O_1-P	1.57170	1.69841	1.68468
	P-S_2	2.06388	1.93346	1.99203
	P-S_3	2.04851	2.17306	2.12998
	S_3-C_5	1.81002	1.81103	1.79939
	P-O_2	1.56477	1.71212	1.69217
	O_2-C_6	1.40698	1.38987	1.43273
زوايا التكافؤ	C_1-C_2-S_1	108.791	58.7633	110.768
	C_2-S_1-C_3	97.8479	101.492	97.7648
	S_1-C_3-C_4	108.758	108.964	110.263
	C_3-C_4-O_1	107.432	107.232	107.293
	C_4-O_1-P	121.566	123.482	115.207
	O_1-P-S_3	106.141	107.539	105.999
	P-S_3-C_5	101.009	107.368	98.5387
	O_2-P-S_2	108.745	120.051	117.353
	P-O_2-C_6	123.731	119.822	113.502
زوايا الدوران	C_1-C_2-S_1-C_3	178.902	174.406	178.755
	S_1-C_3-C_4-O_1	179.318	179.478	178.761
	O_1-P-S_3-C_5	147.891	112.752	111.805
	S_2-P-O_2-C_6	62.9294	43.2034	38.6498

جدول III -4- نتائج حسابات المركب 02

S_1-C_3/ C_2-S_1 أطول من الرابطة C_3-C_4 /C_1-C_2 أطول من الرابطة C_4-O_1 أطول من الرابطة P-S_3 كما تأتي الرابطة (1.40822Å) C_4-O_1 كما تليها الرابطة P-S_3 بطول (2.17306Å).

تتكون الشحنات السالبة على ذرات O و S و C و P. تتكون الشحنات الموجبة على ذرات H و C و P. تتكون الشحنة السالبة الأكبر على ذرة P-S_3 بينما تتكون الشحنة الموجبة الأكبر على ذرة P.

C6	C5	O2	S3	P	O1	C4	C3	S1	C2	C1	الذرة
-0.18	0.102	-0.58	0.575	1.592	-0.53	0.122	-0.22	-0.03	-0.16	0.09	الشحنة

جدول III -5- نتائج قيمة شحنة الذرات للمركب 02

المركب 03 :

		MM$^+$	PM3	Ab.initio
أطوال الروابط	C_1-N	1.44014	1.47195	1.47665
	N-C_2	1.34724	1.41939	1.4288
	C_2-O_1	1.3604	1.35406	1.39481
	C_2-O_R	1.36186	1.21968	1.21685
	O_1-P	1.55719	1.71294	1.69283
	P-S_1	2.05449	2.17464	2.12679
	S-C_3	1.8162	1.80979	1.80126
	P-S_R	2.06496	1.91193	1.98857
	P-O_2	1.55519	1.71968	1.68854
	O_2-C_4	1.35561	1.3466	1.39841
	C_4-N	1.35212	1.44964	1.42203
	N-S_2	1.76321	1.76114	1.72636
	S_2-C_5	1.82018	1.82547	1.81054
زوايا التكافؤ	C_1-N-C_2	124.463	120.664	118.589
	C_2-V_1-P	124.173	129.637	115.949
	P-S-C_3	97.4594	106.587	98.4522
	P-O_2-C_4	122.124	138.689	117.753
	C_4-N-C_R	120.232	-116.692	118.336
	N-S-C_5	121.386	-101.805	98.7455
	S-C_5-C_6	108.859	115.702	114.672
زوايا الفتل	C_1-N-C_2-O_1	-1.50593	-22.0603	-29.5623
	S_R-R-S-C_3	70.4915	44.7701	0.171092
	P-O_2-C_4-W	-123.999	167.788	-176.276
	N-S-C_5-C_6	74.0077	73.0304	63.6794

جدول III -6- نتائج حسابات المركب 03

ىلإ ةفاضإ N-C_2، O_2-C_4، C_2-O_R، C_2-O_1 ةطبارلا نأ ظحلا (1.21685AŮ) C_2-O_R ةطبارلا لوطأ ثم O_1-P، N-S_2، P-O_2 ةطبارلا ىلإ ةفاضإ .(2.17464AŮ) P-S_1 ةطبارلا لوطأ

ةطبارلا لوطأ ثم C_2 ةرم O_R ةطبارلا ىلإ ةفاضإ P-S_1 ةطبارلا لوطأ ثم ،ةرم

C5	C4	S2	O2	C3	S1	P	O1	C2	N	C1	ةرذلا
-0.13	-0.22	-0.29	-0.52	0.436	0.696	1.240	-0.46	0.379	0.072	-0.09	ةنحش

جدول III -7- نتائج قيمة شحنة الذرات للمركب 03

المركب 04 :

		MM^+	PM3	Ab.initio
أطوال الروابط	C_1-N	1.45829	1.48335	1.47603
	N-C_2	1.35519	1.43861	1.4309
	C_2-O_1	1.36023	1.35563	1.38894
	C_2-O_R	1.36309	1.2157	1.21916
	O_1-P	1.56249	1.71093	1.6990
	P=S	2.04953	2.13448	2.11735
	S-C_3	1.81326	1.80936	1.80000
	P-S_R	2.06399	1.8942	4.40133
	P-O_2	1.56053	1.72227	1.70129
	O_2-C_4	1.3606	1.33862	1.37688
	C_4-N	1.34923	1.46996	1.4890
	N-S	1.76301	1.77178	1.77921
	S_2-C_5	1.82112	1.82598	1.82947
	N-C_{R1}	1.45908	1.4820	1.47586
زوايا التكافؤ	C_1-N-C_2	118.476	114.964	114.295
	C_2-O_1-P	123.607	133.456	113.592
	P-S-C_3	98.3136	114.844	98.875
	P-O_2-C_4	127.175	141.023	118.028
	C_4-N-C_R	119.476	113.061	108.476
	N-S-C_5	119.998	104.076	97.6551
	S-C_5-C_6	108.714	117.505	113.880
	C_1-N-C_{R1}	123.414	113.091	115.006
زوايا الفتل	C_1-N-C_2-O_1	-178.828	173.190	-168.577
	S_R-P-S-C_3	-61.1762	-168.960	-75.9644
	P-O_2-C_4-C_5	-7.73676	33.5647	-30.5825
	N-S-C_5-C_6	79.1390	53.859	62.5934

جدول III -8- نتائج حسابات المركب 04

أطوال الروابط ذات أكبر قيمة هي C_2-O_R، C_2-O_1، N-C_2، C_1-N أطوال الروابط ذات أصغر قيمة هي C_2-O_R تليها رابطة (2.13448) P=S تليها أطوال الروابط S_2-C_5، S-C_3، P=S (1.2157).

C2 تليها ذرة الأكسجين O_R تليها ذرة الكبريت S_R ثم ذرة الكربون C_2-O_R، C_2-O_1 أطوال الروابط ذات أصغر قيمة هي P=S تليها الروابط .P

S2	C5	C4	C3	S	P	O_R	O1	C2	N	C1	الذرات
0.019	-0.14	-0.15	0.471	-0.55	1.701	-0.39	-0.60	0.442	-0.02	-0.08	الشحنة

جدول III -9- نتائج قيمة شحنة الذرات للمركب 04

المركب 05 :

		MM^+	PM3	Ab.initio
أطوال الروابط	C_1-N	1.4588	1.48109	1.48017
	N-C_2	1.35665	1.43889	1.44754
	C_2-O	1.36241	1.22027	1.21885
	C_2-C_3	1.51246	1.53298	1.55966
	C_3-C_4	1.50953	1.49794	1.52908
	C_4-C_5	1.56021	1.53437	1.51078
	C_5-S	1.81168	1.75221	1.76977
	S-P	2.11333	2.16817	2.11806
	P=S	2.06461	1.93885	1.98946
	P-O	1.55444	1.73294	1.71697
	O-N	1.36449	1.43554	1.42895
	N=C_6	1.33633	1.37485	1.38611
	C_6-CL	1.79479	1.77439	1.80947
زوايا التكافؤ	C_1-N-C_2	117.690	117.592	112.973
	C_1-N-O	119.145	118.299	121.09
	C_2-C_3-C_4	109.439	108.783	110.531
	C_4-C_5-S	120.868	121.837	123.295
	S-P=S	102.146	116.479	120.563
	S=P-O	108.576	119.117	115.443
	O-N-C_6	109.864	111.724	108.457
	N-C_6-CL	108.72	107.505	107.699
زوايا الفتل	C_1-N-C_2-C_3	150.02	-175.723	-177.494
	C_3-C_4-C_5-S	-179.741	179.530	-177.922
	S=P-O-C_R	67.8884	25.9930	24.219
	S-P-O-N	-176.155	166.639	172.434
	O-N-C_6-CL	170.064	-163.915	179.578

جدول III -10- نتائج حسابات المركب 05

P=S، S-P، C_5-S، C_4-C_5 أطوال الروابط N=C_6، C_2-O، N-C_2 أطوال الروابط
(1.21885Å) C_2-O تقارب الطول (2.16817Å) S-P تقارب الطول

C2 ذرة الأكسجين O تقارب الطول C_2-N، C_2-O_1 أطوال الروابط
.P ذرة الكبريت S تقارب الطول P=S رابطة

S2	C5	C4	C3	S	P	Cl	O1	C2	N	C1	الذرة
0.019	-0.14	-0.15	0.471	-0.55	1.701	0.136	-0.60	0.442	-0.02	-0.08	شحنة

جدول III -11- نتائج قيمة شحنة الذرات للمركب 05

المركب 06 :

		MM^+	PM3	Ab.initio
أطوال الروابط	C_1-C_2	1.53652	1.5163	1.54246
	C_2-N	1.45915	1.49289	1.49477
	N-C_R	1.45376	1.4800	1.48718
	N-C_3	1.45863	1.49503	1.49189
	C_3-C_4	1.54143	1.52247	1.54777
	C_4-S	1.82597	1.8334	1.81242
	S-P	2.05469	2.12671	2.11071
	P=S	2.0644	1.92951	1.99286
	P-O	1.56058	1.71774	1.69434
	O-C_5	1.40725	1.38839	1.43331
زوايا التكافؤ	C_1-C_2-N	114.810	111.57	112.647
	C_2-N-C_R	110.695	112.265	109.476
	C_2-N-C_3	112.862	112.462	110.591
	C_3-C_4-S	108.756	107.759	108.824
	C_4-S-P	96.2804	114.519	99.5238
	S-P=S	102.235	112.731	119.464
	S-P-O	105.122	102.89	99.7667
	P-O-C_5	122.190	120.803	114.696
	S=P-O	108.240	119.813	117.081
زوايا الفتل	C_1-C_2-N-C_R	-173.089	-168.191	-162.386
	C_1-C_2-N-C_3	59.2283	64.240	75.4899
	C_3-C_4-S-P	-178.140	172.153	172.128
	S=P-O-C_5	-71.6500	-33.0849	-25.5338
	S-P-O-C_5	177.280	171.405	159.028

جدول III -12- نتائج حسابات المركب 06

P=S / C_4-S /C_1-C_2 أطوال الروابط الأكثر تأثرا بالتفاعل حيث تتراوح بين O-C_5 ، N-C_R ، C_2-N أطوال الروابط الأكثر تأثرا بالتفاعل حيث تتراوح بين (1.38839) O-C_5 و أطوال الروابط الأكثر تأثرا بالتفاعل حيث تتراوح بين (2.12671) S-P و أطوال الروابط الأكثر تأثرا بالتفاعل حيث تتراوح بين

S-P ربما C5 و المجموعة O و الذرات المحيطة بها و الذرات المحيطة بـ O-C_5 أطوال الروابط الأكثر تأثرا بالتفاعل حيث تتراوح بين P .

CR	C5	O	S	P	C4	C3	N	C2	C1	الذرة
-0.10	0.10	-0.56	-0.28	1.563	-0.14	-0.08	-0.08	-0.07	-0.19	الشحنة

جدول III -13- نتائج قيمة شحنة الذرات للمركب 06

المركب 07 :

		MM$^+$	PM3	Ab.initio
أطوال الروابط	C_1-N	1.4404	1.47296	1.47642
	N-C_2	1.34797	1.42616	1.43271
	C=O	1.36142	1.22082	1.21667
	C-O	1.36499	1.36381	1.39492
	O-C_3	1.40996	1.42982	1.43819
	C_3-C_4	1.53227	1.54187	1.54984
	C_4-O	1.41024	1.40043	1.4386
	O-P	1.57467	1.69491	1.67404
	P=S	2.07031	1.92069	1.99111
	O-C_5	1.40857	1.39063	1.43334
زوايا التكافؤ	C_1-N-C_2	123.876	119.713	118.339
	N-C_2=O	118.177	123.965	124.942
	N-C_2-O	119.898	113.329	110.436
	C_2-O-C_3	116.933	-179.878	111.821
	O-C_3-C_4	107.958	105.073	106.906
	C_4-O-P	120.414	125.121	114.731
	O-P-O	115.213	99.209	102.448
	O-P=S	102.288	115.184	116.479
	P-O-C_5	121.315	121.351	113.592
زوايا الفتل	C_1-N-C_2-O	3.3634	28.2813	29.5118
	O=-C_2-O-C_3	0.603464	-2.4770	-2.61777
	O-C_3-C_4-O	-178.529	-178.083	176.584
	C_4-O-P-O	-69.8703	-40.9815	-53.0329
	S=P-O-C_5	-76.6278	1.02233	-36.7406

جدول III -14- نتائج حسابات المركب 07

ربط P=S / C_3-C_4/ O-P أطول رابطة O-C_5، C=O، C_2-N أطول رابطة C=O (1.21667 أنغ) S=P أطول رابطة (2.07031).

S=P ربط C2 مع ذرة O مجاورة ذرة P مركز نشاط جزيئي ذرة O=C ذرة P.

O2	C5	O1	S	P	C4	C3	N	C2	C1	الذرة
-0.63	0.118	-0.63	-0.64	1.865	0.133	0.06	-0.04	0.343	-0.09	الشحنة

جدول III -15- نتائج قيمة شحنة الذرات للمركب 07

المركب 08 :

		MM^+	PM3	Ab.initio
[illegible]	C_1-C_2	1.53418	1.51195	1.53983
	C_2-C_3	1.53403	1.5296	1.5460
	C_3-O	1.40987	1.40482	1.43861
	O-P	1.57241	1.6855	1.67015
	P=S	2.0742	1.91935	1.98852
	O-C_R	1.40692	1.39130	1.43447
	O-C_4	1.36077	1.33847	1.39516
	C_4=O	1.36267	1.22434	1.21688
	C_4-N	1.35536	1.43280	1.43145
	N-C_5	1.45866	1.48095	1.47649
[illegible]	C_1-C_2-C_3	111.658	110269	111.621
	C_2-C_3-O	108.026	107.954	107.828
	C_3-O-P	121.361	129.061	117.414
	O-P=S	97.2658	114.576	114.226
	P-O-C_R	121.295	129.400	113.928
	O-C_4-N	119.082	114.977	110.629
	O-C_4=O	121.217	119.427	124.673
	C_4-N-C_5	100.761	115.555	114.254
	C_5-N-C_6	123.435	118.858	115.023
[illegible]	C_1-C_2-C_3-O	178.658	179.533	176.306
	C_3-O-P=S	168.264	162.1652	179.456
	S=P-O-C_R	-175.533	168.956	29.6573
	P-O-C_4-N	176.437	-162.745	-146.604
	O-C_4-N-C_5	-3.34086	-21.561	-24.9251

جدول III -16- نتائج حسابات المركب 08

/C_1-C_2 [illegible] C_4-N/ C_4=O/O-C_4 [illegible]
P=S [illegible] (1.21688A) C_4=O [illegible] P=S/O-P
.(2.0742A)

[illegible] C4 [illegible] O1 [illegible]
P=S [illegible]
.[illegible]

[illegible]	C1	C2	C3	O1	P	S	O2	C4	N	C5
[illegible]	-0.11	-0.11	0.310	-0.61	1.971	-0.61	-0.60	0.452	-0.02	-0.08

جدول III -17- نتائج قيمة شحنة الذرات للمركب 08

المركب 09 :

		MM^+	PM3	Ab.intio
أطوال الروابط	C_1-O	1.40869	1.40288	1.43213
	O-C_2	1.41187	1.42239	1.43524
	C_2-C_3	1.5420	1.53808	1.55155
	C_3-C_R	1.54032	1.52168	1.5444
	C_3-C_4	1.54302	1.52551	1.54993
	C_4-S	1.82479	1.83839	1.81158
	S-S	2.02787	2.02276	2.06397
	S-C_5	1.81612	1.80380	1.80215
زوايا التكافؤ	C_1-O-C_2	113.112	113.493	109.668
	O-C_2-C_3	108.690	107.882	108.551
	C_2-C_3-C_R	109.015	108.910	110.078
	C_2-C_3-C_4	110.429	110.019	110.266
	C_3-C_4-S	110.584	109.136	110.877
	C_4-S-S	103.363	108.621	100.275
	S-S-C_5	103.441	108.872	100.428
زوايا الفتل	C_1-O-C_2-C_3	177.507	176.493	-177.833
	O-C_2-C_3-C_R	175.796	161.743	174.442
	C_3-C_4-S-S	175.635	-179.658	-179.520
	C_R-C_3-C_4-S	-67.5116	-76.029	-68.6338
	C_4-S-S-C_5	-86.6208	-86.6648	-94.1448

جدول III -18- نتائج حسابات المركب 09

ﻣﻦ ﺧﻼل ﻧﺘﺎﺋﺞ ﺣﺴﺎﺑﺎت ﺍﻟﻄﺎﻗﺔ ﺍﻟﻤﺮﻭﻧﺔ ﻟﻠﺠﺰﻳﺌﺎﺕ ﺍﻟﻤﺪﺭﻭﺳﺔ ﻧﻼﺣﻆ ﺃﻥ ﺍﻟﺮﺍﺑﻄﺔ ﺍﻷﻛﺜﺮ ﻣﺮﻭﻧﺔ ﻫﻲ ﺍﻟﺮﺍﺑﻄﺔ S-S / C_4-S / C_3-C_4 / C_2-C_3 ﺍﻟﺮﺍﺑﻄﺔ ﺍﻟﺘﻲ ﻟﻬﺎ ﺃﻗﻞ ﻃﻮﻝ ﻫﻲ O-C_2 / C_1-O ﺍﻟﺮﺍﺑﻄﺔ ﺍﻷﻗﻞ ﻣﺮﻭﻧﺔ ﻫﻲ ﺍﻟﺮﺍﺑﻄﺔ S-S ﺫﺍﺕ ﺍﻟﻄﻮﻝ (A2.06397) ﻭﺍﻷﻛﺜﺮ ﻣﺮﻭﻧﺔ ﻫﻲ ﺍﻟﺮﺍﺑﻄﺔ C_1-O (A1.40288) ﺫﺍﺕ ﺍﻟﻄﻮﻝ ﺍﻟﻤﻨﺨﻔﺾ.

ﻭﻳﻤﻜﻦ ﺗﻔﺴﻴﺮ ﻫﺬﻩ ﺍﻟﻨﺘﺎﺋﺞ ﺑﺎﻟﺘﺄﺛﻴﺮ ﺍﻟﻤﻤﻴﺰ ﻟﺬﺭﺓ ﺍﻟﻜﺒﺮﻳﺖ ﺍﻟﺘﻲ ﺗﺠﻌﻞ ﺍﻟﺮﺍﺑﻄﺔ C-O ﺍﻟﺮﺍﺑﻄﺔ ﺍﻷﻗﻞ ﻣﺮﻭﻧﺔ ﻭﺍﻟﺮﺍﺑﻄﺔ ﺍﻷﻛﺜﺮ ﻣﺮﻭﻧﺔ ﻫﻲ ﺍﻟﺮﺍﺑﻄﺔ S-S ﺍﻟﺘﻲ ﺗﻜﻮﻥ ﺃﻛﺜﺮ ﺍﺳﺘﻘﺮﺍﺭﺍ.

ﻭﻳﺒﻴﻦ ﺍﻟﺠﺪﻭﻝ ﺍﻟﻤﻮﺍﻟﻲ ﻗﻴﻢ ﺷﺤﻨﺎﺕ ﺍﻟﺬﺭﺍﺕ ﻟﻠﻤﺮﻛﺐ 09.

C5	S2	S1	C4	C3	C2	O	C1	الذرة
-0.0226	-0.005	-0.035	-0.189	-0.069	0.051	-0.262	0.058	الشحنة

جدول III -19- نتائج قيمة شحنة الذرات للمركب 09

المركب 10 :

		MM^+	PM3	Ab.initio
أطوال الروابط	C_1-C_2	1.53531	1.51296	1.54015
	C_2-C_3	1.53749	1.51614	1.54507
	C_3-S_1	1.82402	1.83202	1.80866
	S_1-S_2	2.02438	1.98119	2.07145
	S_2-C_4	1.81303	1.78850	1.80947
	C_4=S_3	1.72192	1.62282	1.59352
	C_4-N	1.34874	1.36126	1.43828
	N-C_{R1}	1.35067	1.50235	1.45753
	C_{R1}=O	1.36304	1.21649	1.21505
	C_{R1}-N	1.35448	1.41049	1.43839
	N-C_{R2}	1.44305	1.47282	1.47642
	O-P	1.57975	1.70884	1.67578
	P=S	2.07114	1.92101	1.98666
	O-C_5	1.40738	1.39168	1.43388
الزوايا	C_1-C_2-C_3	111.361	111.114	111.649
	C_2-C_3-S	108.996	113.461	114.651
	S-S-C_4	121.084	124.190	99.7441
	S-C_4=S	117.899	93.3197	122.492
	S-C_4-N	120.874	132.174	114.089
	N-C_{R1}-N	116.440	117.439	112.234
	N-C_{R1}=O	116.383	117.631	122.643
	C_5-O-P	120.684	126.518	115.258
	O-P=S	98.1118	112.486	115.366
	O-P-O	112.710	101.417	101.650
زوايا الفتل	C_1-C_2-C_3-S	-179.034	178.625	-179.448
	S-S-C_4=S	-177.671	179.079	-79.7096
	N-C_{R1}-N-C_{R2}	-119.848	-166.937	167.353
	N-C_5-O-P	176.140	-168.075	-161.226
	C_6-O-P=S	70.8881	69.6520	-41.1581

جدول III -20- نتائج حسابات المركب 10

ﻣﻦ ﺧﻼل ﻧﺘﺎﺋﺞ ﺣﺴﺎﺑﺎت ﺍﻟﻄﻮﻝ ﻭﺍﻟﺰﻭﺍﻳﺎ ﻭﺯﻭﺍﻳﺎ ﺍﻟﻔﺘﻞ ﻟﻠﺠﺰﻳﺌﺔ ﺍﻟﻤﺪﺭﻭﺳﺔ ﻧﻼﺣﻆ ﺃﻥ ﺍﻟﺮﺍﺑﻄﺔ P=S / S_1-S_2 / C_3-S_1 ﺍﻟﺘﻲ ﺗﺮﺑﻂ ﺑﻴﻦ ﺍﻟﺤﻠﻘﺔ-C_5 / N-C_{R1} / C_4-N ﺍﻟﺘﻲ ﺗﺮﺑﻂ ﺑﻴﻦ ﺍﻟﺴﻠﺴﻠﺔ ﻭ ﺍﻟﺤﻠﻘﺔ ﻫﻲ ﺍﻷﻃﻮﻝ ﺣﻴﺚ ﺗﻘﺪﺭ ﺑـ (A2.07145) S_1-S_2 ﺍﻟﺘﻲ ﺗﻠﻴﻬﺎ ﺍﻟﺮﺍﺑﻄﺔ C_{R1}=O ﺍﻟﺘﻲ ﺗﻘﺪﺭ ﺑـ (A1.21505).

ﻭﻣﻦ ﺧﻼﻝ ﺍﻟﺰﻭﺍﻳﺎ ﻧﻼﺣﻆ ﺃﻥ ﺍﻟﺰﺍﻭﻳﺔ O-P-O ﺍﻟﺘﻲ ﺗﺮﺑﻂ ﺑﻴﻦ ﺍﻟﺴﻠﺴﻠﺔ ﻭ ﺍﻟﺤﻠﻘﺔ ﻫﻲ ﺍﻷﺻﻐﺮ ﺣﻴﺚ ﺗﻘﺪﺭ ﺑـ 101.417 ﻭﺍﻟﺘﻲ ﺗﻠﻴﻬﺎ ﺍﻟﺰﺍﻭﻳﺔ O-P=S ﺍﻟﺘﻲ ﺗﺮﺑﻂ ﺑﻴﻦ ﺍﻟﺴﻠﺴﻠﺔ ﻭ ﺍﻟﺤﻠﻘﺔ ﻭ ﺍﻟﺘﻲ ﺗﻘﺪﺭ ﺑـ 112.486 ﺃﻣﺎ ﺍﻟﺰﺍﻭﻳﺔ ﺍﻟﺘﻲ ﺗﻘﻊ ﺑﻴﻦ ﺍﻟﺤﻠﻘﺔ ﻭ ﺍﻟﺴﻠﺴﻠﺔ ﻓﻬﻲ ﺍﻷﻛﺒﺮ ﺣﻴﺚ ﺗﻘﺪﺭ ﺑـ 126.518 ﺍﻟﺘﻲ ﺗﻠﻴﻬﺎ ﺍﻟﺰﺍﻭﻳﺔ C_5-O-P ﺍﻟﺘﻲ ﺗﺮﺑﻂ ﺑﻴﻦ ﺍﻟﺤﻠﻘﺔ ﻭ ﺍﻟﺴﻠﺴﻠﺔ ﻭ ﺍﻟﺘﻲ ﺗﻘﺪﺭ ﺑـ 120.684 ﺃﻣﺎ ﺍﻟﺰﺍﻭﻳﺔ ﺍﻟﺘﻲ ﺗﻘﻊ ﺑﻴﻦ ﺍﻟﺴﻠﺴﻠﺔ ﻭ ﺍﻟﺤﻠﻘﺔ ﻓﻬﻲ ﺍﻷﺻﻐﺮ ﺣﻴﺚ ﺗﻘﺪﺭ ﺑـ 111.361 ﺍﻟﺘﻲ ﺗﻠﻴﻬﺎ ﺍﻟﺰﺍﻭﻳﺔ C_1-C_2-C_3 ﺍﻟﺘﻲ ﺗﺮﺑﻂ ﺑﻴﻦ ﺍﻟﺴﻠﺴﻠﺔ ﻭ ﺍﻟﺤﻠﻘﺔ ﻭ ﺍﻟﺘﻲ ﺗﻘﺪﺭ ﺑـ 111.114 ﺃﻣﺎ ﺍﻟﺰﺍﻭﻳﺔ ﺍﻟﺘﻲ ﺗﻘﻊ ﺑﻴﻦ ﺍﻟﺤﻠﻘﺔ ﻭ ﺍﻟﺴﻠﺴﻠﺔ ﻓﻬﻲ ﺍﻷﻛﺒﺮ ﺣﻴﺚ ﺗﻘﺪﺭ ﺑـ 114.651 ﺍﻟﺘﻲ ﺗﻠﻴﻬﺎ ﺍﻟﺰﺍﻭﻳﺔ C_2-C_3-S ﺍﻟﺘﻲ ﺗﺮﺑﻂ ﺑﻴﻦ ﺍﻟﺴﻠﺴﻠﺔ ﻭ ﺍﻟﺤﻠﻘﺔ ﻭ ﺍﻟﺘﻲ ﺗﻘﺪﺭ ﺑـ 113.461.

N	S2	S1	C4	C3	C2	O	C1	ﺍﻟﺬﺭﺓ
0.118	-0.005	-0.035	-0.189	-0.069	0.051	-0.621	-0.112	ﺷﺤﻨﺔ ﺍﻟﺬﺭﺓ

جدول III -21- نتائج قيمة شحنة الذرات للمركب 10

المركب 11 :

		MM+	PM3	Ab.initio
[illegible]	C_1-O	1.40770	1.39057	1.41123
	O-P	1.58063	1.69118	1.64210
	P-OH	1.56438	1.6743	1.61327
	P-O	1.57423	1.71118	1.62115
	O-C_2	1.41627	1.40991	1.41314
	C_2-R_1	1.53910	1.52586	1.54120
	C_2-C_3	1.54821	1.55304	1.56841
	C_3-S	1.83142	1.85215	1.84213
	C_3-C_4	1.54558	1.53420	1.52331
	C_4-A	1.51605	1.49730	1.50191
	A-N	1.34824	1.45474	1.40711
	N-O	1.29594	1.41307	1.31717
	N-C	1.45923	1.47635	1.46223
	C_A=N_A	1.26075	1.36826	1.21156
[illegible]	C_1-O-P	120.201	124.489	119.353
	O-P-OH	113.604	101.999	107.345
	O-P=S	99.5774	116.348	108.667
	P-O-C_2	126.839	122.952	123.112
	C_2-C_3-S	108.771	106.667	107.572
	S-C_R-C_R	109.726	111.889	110.113
	C_3-C_4-A	117.637	120.776	119.667
	C_{A1}-C_{A2}-N	119.697	121.389	122.051
	N_A-C_{A3}-N_A	127.079	121.573	125.611
	A-N-O	119.494	115.893	117.352
	A-N-C	117.159	115.960	112.314
[illegible]	C_1-O-P=S	179.051	172.585	169.130
	P-O-C_2-C_3	52.0532	118.536	69.3140
	C_3-S-C_R-C_R	-80.5971	-86.8832	-81.0017
	C_2-C_3-C_4-A	46.13727	52.8830	39.5112
	C_{A1}-C_{A2}-N_A-C_{A3}	-0.422892	-3.6867	-2.1137
	C_{A1}-C_{A2}-N-OH	51.9724	42.8626	49.6614

جدول III -22- نتائج حسابات المركب 11

[illegible] C_3-S / O-P [illegible] C_A=N_A / C_1-O / N-O [illegible] .(A1.84213) C_3-S [illegible] (A1.21156) C_A=N_A [illegible]

. C1 [illegible] C-O [illegible] C_3-S [illegible]

O_H	N_A	C_A	N	S1	C3	C2	P	O	C1	[illegible]
-0.26	-0.16	-0.08	0.350	0.194	0	0.294	1.867	-0.58	0.116	[illegible]

جدول III -23- نتائج قيمة شحنة الذرات للمركب 11

المركب 12 :

		MM+	PM3	Ab.initio
أطوال الروابط	C_1-N	1.44386	1.47256	1.48506
	N-C_2	1.45408	1.50083	1.49475
	C_2-C_R	1.54092	1.52423	1.54528
	C_2-C_3	1.54283	1.53366	1.55324
	C_3-S	1.82456	1.83806	1.81258
	S-P	2.05465	2.12701	2.11025
	P=S	2.06483	1.92930	1.99347
	P-O	1.56108	1.71780	1.69425
	O-C	1.40772	1.38858	1.43361
زوايا التكافؤ	C_1-N-C_2	115.635	113.267	112.855
	N-C_2-C_R	106.140	109.596	108.697
	N-C_2-C_3	111.968	108.240	108.971
	C_2-C_3-S	110.157	108.768	110.234
	C_3-S-P	96.507	114.308	99.5633
	S-P=S	102.102	112.848	119.414
	S-P-O	105.233	102.113	100.065
	P-O-C_4	122.093	120.939	114.396
	C_1-N-C_2-C_R	173.785	167.886	157.204
زوايا الفتل	C_1-N-C_2-C_3	-63.6654	-70.7191	-81.2671
	C_2-C_3-S-P	178.375	-176.871	-176.345
	S-P-O-C_4	-177.783	-174.179	-160.316
	S=P-O-C_4	68.3952	32.0115	25.3674

جدول III -24- نتائج حسابات المركب 12

Дсьжиа ЭЖОЫЖЕЬмсНЭсТЭрНЬ АЭрНЬмАУдУДсьжЧЕрМЭдТЭрПЭЬбЭрждв
ЬмА ЫЕЬтТжкЪ S-P/ P=S/ C_3-S АЭрНЭЭкрНв ЭдТНЫЦN-C_2/ O-C / C_1-N АЭрНЭдУЕрЎ тУ
.(2.12701 A) S-P иАЭрНЭсТЬмА ро3ЭМ(1.38858A) O-C иАЭрНЭсТ

. C иЭмвНЭиЖсІНЭмO иЭЭЬНЭиЖсІНЭдТЭгМЧНЭомЫдК иТЬжиЖиЖмГЬлжц ЭдТНЫЦС-O АЭрНЭ
.иЭЭмА иАЭрНЭЬЛТ сТакГЬТрТЬкЭЫЦЬЪЬЭсЧЭЭЭ иЭЭЬНЭиЖсІЯЭ-S иАЭрНЭЬмА ЙТрТтвжЭ

C_R	C	O	P	S	C3	C2	N	C1	ЭдТНЭ
-0.12	0.101	-0.56	1.563	-0.28	-0.15	-0.06	-0.07	-0.11	иЖсІНЭ

جدول III -25- نتائج قيمة شحنة الذرات للمركب 12

المركب 13 :

		MM^+	PM3	Ab.intio
[illegible]	$N-C_1$	1.43951	1.48655	1.477226
	C_1-C_2	1.50806	1.54483	1.52120
	C_2-N	1.44744	1.48633	1.47321
	C_2-C_3	1.51098	1.51404	1.50610
	C_3-S	1.82347	1.84816	1.80017
	$S-C_1'$	1.82176	1.86651	1.84317
	C=C	1.34736	1.38435	1.35568
	N-O	1.47008	1.49991	1.49651
	$O-C_2'$	1.40742	1.40185	1.39801
	C_3-C_4	1.54080	1.52352	1.51217
	C_4-S	1.82670	1.83556	1.84716
	S-P	2.05438	2.12397	2.08365
	P=S	2.06476	1.92698	2.02637
	P-O	1.56066	1.72083	1.68883
	$O-C_5$	1.40747	1.38918	1.41766
[illegible]	$N-C_1-C_2$	11.280	109.289	112.315
	C_1-C_2-N	118.934	118.163	120.000
	$C_1-C_2-C_3$	121.076	117.475	121.314
	$C_2-C_3-C_4$	112.288	110.965	115.126
	C_2-C_3-S	106.177	106.947	106.256
	C_3-S-C_1'	103.895	102.229	99.1798
	$N-O-C_2'$	109.293	109.697	111.571
	C_4-S-P	96.2222	115.892	108.116
	S-P=S	102.215	112.149	107.662
	$P-O-C_5$	122.044	120.504	118.561
[illegible]	$N-C_1-C_2-C_3$	-90.7654	-71.5277	-87.314
	$S-C_1'-N-O$	85.4002	108.491	100.011
	$S-C_1'-N-O$	176.946	147.426	168.315
	C_3-C_4-S-P	-175.398	157.935	-167.760
	$C_4-S-P=S$	-179.568	175.852	178.911
	$S-P-O-C_5$	175.461	-172.28	-174.530

جدول III -26- نتائج حسابات المركب 13

[illegible]
[illegible] /C_4-S/ S-P / C_2-C_3 [illegible] O-C_5/ C=C / O-C_2' [illegible]
.(A2.12397) S-P [illegible] (A1.34736) C=C [illegible]

. C [illegible] O [illegible] C-O [illegible]
[illegible] S [illegible]

C4	C5	O	P	S	C3	C2	N	C1	[illegible]
0.071	0.072	-0.49	1.082	0.134	-0.15	-0.14	-0.03	-0.08	[illegible]

جدول III -27- نتائج قيمة شحنة الذرات للمركب 13

المركب 14 :

		MM^+	PM3	Ab.initio
أطوال الروابط	C_1-O	1.40753	1.39097	1.42215
	O-P	1.56064	1.71058	1.61781
	P-OH	1.55257	1.50176	1.52307
	P=S	2.06401	2.02310	2.04215
	P-S	2.04944	2.03116	1.99830
	S-N	1.70229	1.69871	1.71791
	N-C_R	1.45490	1.43460	1.44421
	N-C_2	1.35126	1.31156	1.36251
	C_2=O	1.36274	1.29910	1.30021
	C_2-C_3	1.50452	1.49813	1.51367
	C_3-S	1.82074	1.81003	1.82298
	S-S	2.02876	1.99810	2.06627
	S-C_4	1.82156	1.80345	1.79807
	C_4-C_5	1.53493	1.51213	1.54467
الزوايا	C_1-O-P	120.508	120.349	120.067
	O-P=S	107.252	108.012	109.325
	S=P-S	103.311	104.557	106.022
	O-P-OH	122.248	120.314	121.516
	P-S-N	94.6381	99.2010	100.118
	S-N-C_2	119.796	122.535	120.218
	S-N-C_R	119.252	121.356	115.625
	N-C_2-C_3	121.445	120.331	124.011
	N-C_2=O	118.899	119.520	120.312
	C_2-C_3-S	112.187	112.894	112.721
	C_3-S-S	104.222	104.521	100.666
	S-C_4-C_5	109.091	110.317	117.520
زوايا الفتل	C_1-O-P=S	-77.5658	-45.4727	-57.4721
	O-P-S-N	-76.9654	-35.4887	-62.6170
	S-N-C_2-C_3	-59.7454	54.1124	72.0167
	C_R-N-C_2-C_3	116.829	9.3262	114.621
	S-S-C_4-C_5	165.057	76.5911	-121.520

جدول III -28- نتائج حسابات المركب 14

/ O-P/ P-S AÆ¥µÌHÐdв ЬмA ЬЦC_2-N/ C_2=O/O-C_1 AÆ¥µÌHÐdУЬ†ТжЧЁµNÐdт¾ЛТÆбЁЂЖдв
.(2.06401A)P=S uÆÆÐHÐcTuвтLр¾Ум(1.29910A) C_2=O uÆÆÐHÐcTuвтЦПЬFЬ†ТжP=S

рНОтввЩ®мв C2 ЦNHЩuкlмЩÆЂОO ЦNHЩuкl дмЪЧЁµNÐdт¾ЛТÆбcTPыэъFHMрТЭУ
uкlНP=S uÆÆЯЎт¾ЖЬмAHЭЙтртвжЭсЧ¾лЪЮlМтНЕЩЦдК цЂЖЩТНЬЩмYuÆÆ
.цЂЮНЩ¾тмлЪЮЧНMP рмУЂмЖЩМ

S3	S2	C4	C3	C2	N	S1	P	O1	C1	ЦNHЭ
-0.037	0.025	-0.21	-0.24	0.297	-0.14	-0.58	1.62	-0.60	0.101	uкlНЭ

جدول III -29- نتائج قيمة شحنة الذرات للمركب 14

المركب 15 :

		MM^+	PM3	Ab.initio
أطوال الروابط	C_1-O	1.40865	1.39267	1.41337
	O-P	1.57228	1.69585	1.60417
	P=S	2.07242	1.92798	2.04318
	P-O	1.56773	1.72112	1.6137
	O-C_2	1.36215	1.34157	1.36250
	C_2=O	1.36444	1.21159	1.30675
	C_2-A	1.40321	1.51075	1.48893
	A-S	1.81564	1.76744	1.80016
	S-C_1'	1.81557	1.82709	1.81518
	C_1'-C_2'	1.53538	1.50626	1.49917
	A-C_R	1.50533	1.48949	1.51322
زوايا التكافؤ	C_1-O-P	121.527	120.388	115.610
	O-P=S	101.207	121.375	110.017
	O-P-O	116.476	100.694	-98.6108
	P-O-C_2	123.638	138.814	126.019
	O-C_2=O	119.219	119.750	119.520
	O-C_2-A	123.238	113.872	117.370
	A-S-C_1'	125.304	104.985	121.520
	S-C_1'-C_2'	108.478	115.525	107.237
	N-C-N	127.55	122.017	126.616
	C_A-C_A-C_A	116.300	116.467	114.322
زوايا الدوران	C_1-O-P=S	-76.486	29.4925	175.312
	C_1-O-P-O	178.059	160.000	-174.225
	P-O-C_2=O	0.27633	-2.86077	-3.01416
	P-O-C_2-A	180	175.105	178.221
	A-S-C_1'-C_2'	177.425	70.9818	-100.250
	N-C-N-C	-0.10134	-0.4000	-9.2177

جدول III -30- نتائج حسابات المركب 15

/ O-P/ S-C_1' أطوال الروابط C_2=O /O-C_1 أطوال الروابط
.(A2.07242)P=S وطول الرابطة (A1.21159) C_2=O وطول الرابطة P=S

ونلاحظ أن شحنة ذرة C2 وشحنة ذرة O وشحنة ذرة P تؤثر على طول الرابطة P=S وطول الرابطة C_2=O وطول الرابطة P-O وطول الرابطة O-C_2 وطول الرابطة C_2-A وطول الرابطة A-S وطول الرابطة S-C_1' وطول الرابطة C_1'-C_2' وطول الرابطة A-C_R وزاوية التكافؤ C_1-O-P وزاوية التكافؤ O-P=S وزاوية التكافؤ O-P-O وزاوية التكافؤ P-O-C_2 وزاوية التكافؤ O-C_2=O وزاوية التكافؤ O-C_2-A وزاوية التكافؤ A-S-C_1' وزاوية التكافؤ S-C_1'-C_2' وزاوية التكافؤ N-C-N وزاوية التكافؤ C_A-C_A-C_A وزاوية الدوران C_1-O-P=S وزاوية الدوران C_1-O-P-O وزاوية الدوران P-O-C_2=O وزاوية الدوران P-O-C_2-A وزاوية الدوران A-S-C_1'-C_2' وزاوية الدوران N-C-N-C.

S2	N_A	C_A	C_2/	C_1/	S1	O2	C2	P	O1	C1	الذرة
0.081	-0.11	0.028	-0.12	-0.16	-0.56	-0.62	0.53	1.88	-0.56	0.124	الشحنة

جدول III -31- نتائج قيمة شحنة الذرات للمركب 15

المركب 16 :

		MM^+	PM3	Ab.initio
أطوال الروابط	HO-P	1.56674	1.67042	1.53210
	S=P	2.07040	1.91919	2.04222
	P-O	1.57270	1.70914	1.69810
	$O-C_1$	1.41151	1.39876	1.42577
	C_1-C_2	1.5392	1.54774	1.50662
	C_2-R	1.5375	1.52706	1.62137
	C_2-N	1.45996	1.49870	1.50125
	N-R	1.44690	1.48078	1.43116
	N-S	1.69284	1.76254	1.71312
	S=O	1.65958	1.45540	1.56220
	$S-C_3$	1.76231	1.82011	1.80117
	C_3-C_4	1.53496	1.51084	1.49322
زوايا الروابط	OH-P-OH	115.743	99.6399	100.662
	OH-P-S	101.642	117.652	110.313
	OH-P-O	117.494	97.4126	115.625
	$P-O-C_1$	121.687	122.992	120.314
	$O-C_1-C_2$	107.673	109.154	110.615
	C_1-C_2-R	110.797	109.455	108.333
	C_1-C_2-N	110.062	112.706	109.116
	C_2-N-R	130.000	115.949	120.016
	N-S=O	110.339	108.380	109.225
	$N-S-C_3$	110.061	98.8848	100.661
	$S-C_3-C_4$	110.612	113.855	110.320
زوايا الثنائية	$OH-P-O-C_1$	32.8436	100.258	-64.3317
	$P-O-C_1-C_2$	177.270	169.193	170.617
	$O-C_1-C_2-R$	179.632	153.529	162.322
	$O-C_1-C_2-N$	-57.8083	-83.3904	69.6171
	C_1-C_2-N-S	124.489	120.224	121.316
	$O=S-C_3-C_4$	56.7768	69.3031	174.521

جدول III -32- نتائج حسابات المركب 16

/ O-P/ S-C_3 ﺍﻟﺘﻔﺮﻉ ﻳﺤﺘﻮﻱ ﻋﻠﻰ ﺫﺭﺓ ﻛﺒﺮﻳﺖ N-R /O-C_1 ﺍﻟﺘﻔﺮﻉ ﻳﺤﺘﻮﻱ ﻋﻠﻰ ﺫﺭﺓ ﻛﺒﺮﻳﺖ ﻣﻦ ﺍﻟﻨﻮﻉ ﺍﻟﺜﺎﻟﺚ
.(A2.07040)P=S ﻭﺍﻟﺘﻔﺮﻉ ﻳﺤﺘﻮﻱ ﻋﻠﻰ ﺫﺭﺓ ﻛﺒﺮﻳﺖ ﻣﻦ ﺍﻟﻨﻮﻉ ﺍﻟﺜﺎﻧﻲ (A1.39876) O-C_1 ﻭﺍﻟﺘﻔﺮﻉ ﻳﺤﺘﻮﻱ ﻋﻠﻰ ﺫﺭﺓ ﻛﺒﺮﻳﺖ P=S

ﻫﻮ ﺍﻟﺬﻱ ﻳﺤﺘﻮﻱ ﻋﻠﻰ ﺫﺭﺓ ﻛﺒﺮﻳﺖ C1 ﻭﺍﻟﺘﻔﺮﻉ ﺍﻟﺬﻱ ﻳﺤﺘﻮﻱ ﻋﻠﻰ ﺫﺭﺓ ﻛﺒﺮﻳﺖ O ﻭﺍﻟﺘﻔﺮﻉ ﺍﻟﺬﻱ ﻳﺤﺘﻮﻱ ﻋﻠﻰ ﺫﺭﺓ ﻛﺒﺮﻳﺖ ﻣﻦ ﺍﻟﻨﻮﻉ ﺍﻟﺜﺎﻟﺚ
ﺍﻟﺬﻱ ﻳﺤﺘﻮﻱ ﻋﻠﻰ ﺫﺭﺓ ﻛﺒﺮﻳﺖ P=S ﻭﺍﻟﺘﻔﺮﻉ ﺍﻟﺬﻱ ﻳﺤﺘﻮﻱ ﻋﻠﻰ ﺫﺭﺓ ﻛﺒﺮﻳﺖ ﻣﻦ ﺍﻟﻨﻮﻉ ﺍﻟﺜﺎﻧﻲ ﻭﺍﻟﺘﻔﺮﻉ ﺍﻟﺬﻱ ﻳﺤﺘﻮﻱ ﻋﻠﻰ ﺫﺭﺓ ﻛﺒﺮﻳﺖ ﻣﻦ ﺍﻟﻨﻮﻉ ﺍﻟﺜﺎﻟﺚ
.ﺍﻟﺬﻱ ﻳﺤﺘﻮﻱ ﻋﻠﻰ ﺫﺭﺓ ﻛﺒﺮﻳﺖ ﻣﻦ ﺍﻟﻨﻮﻉ ﺍﻟﺜﺎﻧﻲ

C4	C3	O2	N	C2	C1	S	P	O	ﺍﻟﺬﺭﺓ
0.101	0.101	-0.66	-0.12	0.54	0.122	-0.66	1.88	-0.56	ﺷﺤﻨﺔ ﺍﻟﺬﺭﺓ

جدول III -33- نتائج قيمة شحنة الذرات للمركب 16

المركب 17 :

		MM^+	PM3	Ab.initio
أطوال الروابط	A-C_R	1.50725	1.49091	1.52178
	A-O1	1.40187	1.39130	1.41672
	O1-C_R	1.40760	1.41489	1.39817
	A-S	1.81585	1.77757	1.80125
	S-C_1'	1.81912	1.83192	1.82515
	C_1'-C_2'	1.53366	1.50824	1.49233
	C_A-C_A	1.40000	1.41700	1.43298
	N_A-C_A	1.26284	1.35688	1.28126
	O-C_1	1.36109	1.36985	1.40017
	C_1=O	1.36240	1.21463	1.36218
	C_1-N	1.35150	1.45000	1.42736
	N-C_2	1.35197	1.49031	1.46662
	C_2=O	1.36130	1.21893	1.34713
	C_2-N	1.34940	1.41191	1.40127
	N-C_3	1.45786	1.49266	1.50018
	P=S	2.06756	1.92149	2.04431
	S=O	1.67000	1.56400	1.60322
زوايا التكافؤ	A-S-C_1'	122.356	110.482	110.018
	A-O-C_R	114.781	113.940	121.612
	A-O-C_1	125.619	121.919	122.250
	O-C_1-N	123.466	126.974	124.273
	O-C_1=O	116.956	108.925	100.101
	N-C_2-N	121.604	116.137	98.3788
	N-C_3-O	111.900	103.203	116.325
	O-P=S	104.442	110.991	108.218
	S=P-S	103.638	116.971	101.270
زوايا الدوران	A-S-C_1'-C_2'	-178.38	176.605	-169.774
	A-O-C_1=O	-175.23	-156.284	162.316
	O=C_2-N-C_3	-115.600	-132.000	121.620
	P-S-C_4-C_5	-173.830	165.245	-174.511
	S=P-S=O	64.5685	56.1012	-39.6617

جدول III -34- نتائج حسابات المركب 17

ﻣﻦ ﺧﻼﻝ ﺍﻟﻨﺘﺎﺋﺞ ﺍﻟﻤﺘﺤﺼﻞ ﻋﻠﻴﻬﺎ ﻧﻼﺣﻆ ﺃﻥ ﺍﻟﻄﻮﻝ ﺍﻟﻤﺘﻮﺳﻂ ﻟﻠﺮﺍﺑﻄﺔ ﺍﻟﻤﺤﻮﺭﻳﺔ ﻟﻠﺠﺰﻳﺌﺔ ﻫﻮ ﺍﻟﺮﺍﺑﻄﺔ S-C_1'/ P=S / S=O ﺍﻟﺮﺍﺑﻄﺔ ﺍﻟﺘﻲ ﺗﻠﻴﻬﺎ ﻣﺒﺎﺷﺮﺓ ﺍﻟﺮﺍﺑﻄﺔ O-C_1 / C_1=O / N_A-C_A ﺍﻟﺮﺍﺑﻄﺔ ﺍﻟﺘﻲ ﺗﻠﻴﻬﺎ ﻣﺒﺎﺷﺮﺓ ﺍﻟﺮﺍﺑﻄﺔ ﺍﻟﻤﺤﻮﺭﻳﺔ ﻟﻠﺠﺰﻳﺌﺔ ﻫﻮ ﺍﻟﺮﺍﺑﻄﺔ P=S (A2.06756) ﺍﻟﺘﻲ ﺗﻠﻴﻬﺎ ﻣﺒﺎﺷﺮﺓ ﺍﻟﺮﺍﺑﻄﺔ C_2=O (A1.21463).

ﺃﻣﺎ ﺍﻟﺰﺍﻭﻳﺔ ﺍﻟﻤﺤﺼﻮﺭﺓ ﺑﻴﻦ ﺍﻟﺮﺍﺑﻄﺔ ﺍﻟﻤﺤﻮﺭﻳﺔ ﻟﻠﺠﺰﻳﺌﺔ ﻭﺍﻟﺮﺍﺑﻄﺔ ﺍﻟﺘﻲ ﺗﻠﻴﻬﺎ ﻣﺒﺎﺷﺮﺓ ﺍﻟﺮﺍﺑﻄﺔ ﺍﻟﻤﺤﻮﺭﻳﺔ ﻟﻠﺠﺰﻳﺌﺔ ﻫﻲ ﺍﻟﺰﺍﻭﻳﺔ A-S-C_1'-C_2' ﺍﻟﺘﻲ ﺗﻠﻴﻬﺎ ﻣﺒﺎﺷﺮﺓ ﺍﻟﺰﺍﻭﻳﺔ A-O-C_1=O ﺍﻟﺘﻲ ﺗﻠﻴﻬﺎ ﻣﺒﺎﺷﺮﺓ ﺍﻟﺰﺍﻭﻳﺔ O=C_2-N-C_3 ﺍﻟﺘﻲ ﺗﻠﻴﻬﺎ ﻣﺒﺎﺷﺮﺓ ﺍﻟﺰﺍﻭﻳﺔ P-S-C_4-C_5 ﺍﻟﺘﻲ ﺗﻠﻴﻬﺎ ﻣﺒﺎﺷﺮﺓ ﺍﻟﺰﺍﻭﻳﺔ S=P-S=O.

S2	N_A	C_A	C_2/	C_1/	S1	O2	C2	P	O1	C1	الذرة
0.081	-0.11	0.028	-0.12	-0.16	-0.56	-0.62	0.53	1.88	-0.56	0.124	شحنة

جدول III -35- نتائج قيمة شحنة الذرات للمركب 17

المركب 18 :

		MM^+	PM3	Ab.initio
أطوال الروابط	$N=C_1$	1.34370	1.28951	1.30131
	C_1-N	1.34600	1.43982	1.41235
	N-C_2	1.48173	1.51731	1.50322
	C_2-R	1.54570	1.53627	1.51717
	C_2-C_3	1.55128	1.56190	1.53620
	C_3-S	1.82454	1.83114	1.80316
	S-C_4	1.81489	1.80234	1.79870
	C_2-O	1.42253	1.41050	1.39835
	O-P	1.56442	1.71563	1.67225
	P=S	2.06538	1.93235	2.04314
	P-S	2.05068	2.16008	2.02253
	S-C	1.81352	1.80917	1.78916
	P-O	1.56203	1.70974	1.62250
زوايا الروابط	$N=C_1$-N	128.118	115.501	110.662
	C_1-N-C_2	122.870	114.997	118.322
	N-C_2-R	110.692	110.938	110.237
	N-C_2-C_3	106.709	109.973	107.315
	C_2-C_3-S	110.555	115.197	112.235
	C_3-S-C_4	98.2241	101.225	88.3776
	C_2-O-P	125.131	135.703	129.256
	O-P-O	121.923	101.385	110.620
	P-S-C	98.1812	108.070	115.333
	S-P=S	104.080	117.458	111.610
زوايا الفتل	$N=C_1$-N-C_2	167.822	132.146	-125.360
	C_2-C_3-S-C_4	177.923	-155.88	-147.316
	C_2-O-P=S	-168.622	-164.973	160.010
	C-S-P=S	-68.9294	-39.901	-46.2501

جدول III -36- نتائج حسابات المركب 18

/ S-P/ S-C أطوال الروابط بين ذرات $N=C_1$ / C_1-N الأطوال الأكثر تأثرا بالتفاعل هي الرابطة
.(A2.16008)P-S و الرابطة (A1.28951) $N=C_1$ و الرابطة P=S

ذرة الكبريت S و ذرة C_1 و ذرة N و ذرة C_1 و ذرة P و ذرة S و ذرة O
و ذرة الكبريت S و ذرة الفوسفور P و ذرة الأكسجين O و ذرة C_2 و ذرة C_3 و ذرة C_4 و ذرة الهيدروجين H
.و ذرة الهيدروجين H و ذرة الأكسجين O و ذرة C_2 و ذرة C_3 و ذرة C_4 و ذرة الهيدروجين H

C4	C3	O2	N	C2	C1	S	P	O	الذرة
0.101	0.101	-0.66	-0.12	0.54	0.122	-0.66	1.88	-0.56	الشحنة

جدول III -37- نتائج قيمة شحنة الذرات للمركب 18

المركب 19 :

		MM^+	PM3	Ab.initio
AbTHD	C_1-C_2	1.53456	1.50768	1.49316
	C_2-S	1.82281	1.82629	1.78218
	S-C_3	1.82536	1.82769	1.6717
	C_3-C_4	1.54419	1.53387	1.56012
	C_4-N	1.45433	1.50125	1.48611
	N-C_R	1.44363	1.47216	1.41720
	C_4-C_5	1.54101	1.55244	1.52212
	C_5-O	1.41160	1.40794	1.39557
	O-P	1.58405	1.68876	1.60230
	P=S	2.07055	1.93181	2.04142
	P-O	1.57385	1.70568	1.62371
	O-C_6	1.40741	1.38977	1.42018
uHDumMC	C_1-C_2-S	108.88	109.422	110.018
	C_2-S-C_3	98.1138	101.409	115.320
	S-C_3-C_4	110.458	109.743	106.616
	C_3-C_4-N	106.737	109.143	107.521
	C_4-N-C_R	115.474	114.111	108.108
	C_4-C_5-O	109.146	107.997	100.712
	C_5-O-P	121.489	122.904	118.020
	O-P-O	111.697	94.4335	98.512
	O-P=S	100.011	119.045	116.333
	P-O-C_6	123.400	120.000	121.016
HDumMC	C_1-C_2-S-C_3	-179.183	-169.221	-143.151
	C_2-S-C_3-C_4	177.915	173.233	176.777
	C_3-C_4-N-C_R	-177.032	-158.397	-169.316
	C_5-O-P-O	-171.956	-122.137	121.513
	S=P-O-C_6	65.7572	-14.3322	32.6106

جدول III -38- نتائج حسابات المركب 19

uAHHE YKQiHDmcHDcTuHrHvAHmHDmAYдYДсьжЧHrNHдTHrHHDgHvдв
HvЪ.C_2-S / P=S / S-C_3 AHmHDHrHvuHHDTьMA ρHYM(A1.38977) O-C_6 uAHHDcTьMA ЫЦЬТЪж .(A2.07055)P=S

. C uHmvHDuxcIHDO uHDHDuxcIHдTHMHDmMдK uHrHvкuжмFHлж uHHDTьLC-O AHmHD
uHMA uAHHDЬТ cTaкFTTρTvkUMLTЬcHDS uHDHDuxcIЯD=S uAHHDmA ЙТρTHvHE

C6	C4	C3	O2	N	C2	C1	S	P	O	uHDE
0.127	0.101	0.101	-0.66	-0.12	0.54	0.122	-0.66	1.88	-0.56	uxcIHD

جدول III -39- نتائج قيمة شحنة الذرات للمركب 19

المركب 20 :

		MM^+	PM3	Ab.initio
أطوال الروابط	$N-C_1$	1.35156	1.42517	1.40126
	$C_1=O$	1.36135	1.22457	1.31777
	C_1-N	1.35963	1.45773	1.41112
	$N-C_R$	1.45658	1.48313	1.46625
	$N-C_2$	1.45877	1.48780	1.43117
	C_2-O	1.41205	1.39617	1.40225
	O-P	1.56816	1.70523	1.66876
	P=O	1.70411	1.45635	1.57317
	P-S	2.04939	2.14896	2.08232
	$S-C_3$	1.82022	1.83955	1.80125
	C_3-C_4	1.53601	1.50738	1.50132
	O-C'	1.40683	1.39044	1.42116
زوايا الروابط	$N-C_1-N$	121.397	118.560	120.012
	C_1-N-C_R	117.942	115.057	116.216
	C_1-N-C_2	117.735	117.252	117.010
	$N-C_2-O$	110.247	108.439	110.560
	C_2-O-P	121.082	121.541	121.314
	O-P=O	104.823	112.219	110.256
	O-P-S	106.373	103.205	100.012
	$P-S-C_3$	99.3338	109.701	106.217
	$S-C_3-C_4$	108.158	108.380	108.370
	P-O-C'	123.036	118.906	120.517
زوايا الدوران	$N-C_1-N-C_R$	-117.208	-173.560	-169.230
	$N-C_2-O-P$	177.796	153.914	161.616
	O-P-O-C'	-177.550	-157.550	148.752
	$O=P-S-C_3$	30.4026	-57.9257	-42.5681
	$P-S-C_3-C_4$	177.000	175.785	176.520

جدول III -40- نتائج حسابات المركب 20

/ S-P/ S-C AŸ¥mrHÐdvÞmA ÞLYC$_2$-O/ C$_1$-N /C$_1$=O AŸ¥mrHÐdYÞtTzkIÞrNÐdtŽ¥lTŸ¥bÐ¥kdv
.(A2.14896)P-S uA¥ÞrHÐcTuÐtLÐŽ¥M(A1.22457) C$_1$=O uA¥ÞrHÐcTuÐtLÐTÞFÞtTzMP=S

ÞHMÐrvvuÐ¥mvC1 uÐNÐukIMuÐ¥ÞbO uÐNÐukI dmÞIÞrNÐdtŽ¥lTŸ¥cTPÞŽ¥ÞFM¥rTÐ¥
uzkIHÐ-S uA¥ÞrÐ¥ÐtŽ¥ÐÞmAHÐÝ¥rtrvz¥cÐŽ¥lTÐMtHÐuMdKuÐ¥kuÐHÞuMYuA¥Þ
uÐ¥HÐuÐ¥mrlTÐÐHM¥rmYTmMÐuM

C4	C3	O2	N	C2	C1	S	P	O	uÐNÐ
0.101	0.101	-0.66	-0.12	0.54	0.122	-0.66	1.88	-0.56	uzkIHÐ

جدول III -41- نتائج قيمة شحنة الذرات للمركب 20

III -2-5- نتائج خصائص العلاقة بنية - فعالية QSAR

		A^3	A^2		P	Kcal/mol	A^3
1	$C_7H_{17}O_2PS_4$	778.17	546.41	292.42	2.93	-5.23	28.01
2	$C_6H_{15}O_2PS_3$	707.76	507.03	246.34	2.17	-4.93	23.17
3	$C_7H_{15}N_2O_4PS_3$	799.33	464.79	318.36	6.05	-5.36	27.88
4	$C_8H_{17}N_2O_4PS_3$	875.74	575.14	332.39	6.74	-2.36	29.72
5	$C_9H_{17}CL_2N_2O_3PS_2$	969.31	662.56	367.25	6.99	-6.07	31.91
6	$C_7H_{18}NO_2PS_2$	747.62	556.21	243.32	1.87	-4.02	23.36
7	$C_5H_{12}NO_5PS$	657.62	470.41	229.19	2.65	-15.30	18.50
8	$C_7H_{16}NO_4PS$	716.88	497.59	241.24	4.59	-4.30	21.08
9	$C_6H_{14}OS_2$	573.34	432.11	166.30	1.46	-1.09	18.42
10	$C_9H_{19}N_2O_4PS_4$	1001.34	645.33	378.47	6.00	-8.58	35.35
11	$C_{13}H_{23}N_4O_5PS_2$	1039.61	512.30	410.44	3.34	-14.35	37.75
12	$C_6H_{16}NO_2PS_2$	694.21	512.43	229.29	1.58	-6.88	21.52
13	$C_9H_{22}N_3O_3PS_3$	934.77	537.93	347.45	1.55	-12.31	32.95
14	$C_6H_{14}NO_3PS_4$	788.48	510.42	307.40	4.71	-8.16	27.61
15	$C_{10}H_{15}N_2O_4PS_2$	860.44	500.67	322.33	5.20	-8.01	29.14
16	$C_6H_{16}NO_5PS_2$	745.10	512.86	277.29	4.26	-18.16	20.30
17	$C_{16}H_{26}N_3O_7PS_3$	945.07	593.23	499.50	2.21	-15.33	32.17
18	$C_8H_{18}N_3O_2PS_3$	860.61	512.81	315.40	2.59	-9.74	30.06
19	$C_8H_{20}NO_3PS_2$	833.57	585.30	273.35	1.51	-6.57	25.83
20	$C_5H_{15}N_2O_4PS$	719.45	490.25	242.23	5.52	-6.61	19.80

ﻟﺪﻳﻨﺎ(09) ﺍﻟﺠﺪﻭﻝ ﻓﻲ ﺍﻟﻤﺮﻛﺐ ﺍﻟﺜﺎﻟﺚ ﻋﺸﺮ QSAR ﺑﺮﻧﺎﻣﺞ ﺑﻮﺍﺳﻄﺔ ﺍﻟﻤﺤﺴﻮﺑﺔ ﺍﻟﻤﺴﺎﺣﺔ ﻭﺍﻟﺤﺠﻢ ﻟﻠﺠﺰﻳﺌﺔ ﻭﻫﻲ ﻋﻠﻰ ﺍﻟﺘﺮﺗﻴﺐ A^3 1039.61 ﻭﻟﺪﻳﻨﺎ(11) ﺍﻟﺠﺪﻭﻝ ﺍﻟﺘﺎﻟﻲ ﻳﺒﻴﻦ ﺍﻟﻤﺴﺎﺣﺔ ﺍﻟﺴﻄﺤﻴﺔ A^3 573.34. .A^2 645.33ﺍﻟﺠﺪﻭﻝ(10) ﺍﻟﺠﺪﻭﻝ ﺍﻟﺘﺎﻟﻲ ﻳﺒﻴﻦ A^2 432.11 ﻭﻟﺪﻳﻨﺎ ﺃﻳﻀﺎ(09) ﺍﻟﺠﺪﻭﻝ ﺍﻟﺘﺎﻟﻲ

ﻳﺒﻴﻦ ﺍﻟﻄﺎﻗﺔ Kcal/mol 15.30 ﻭﻟﺪﻳﻨﺎ(07) ﺍﻟﺠﺪﻭﻝ ﺍﻟﺘﺎﻟﻲ ﻳﺒﻴﻦ ﺍﻟﻄﺎﻗﺔ ﺍﻟﺴﻄﺤﻴﺔ ﻭﺍﻟﺘﻲ ﺗﺴﺎﻭﻱ (07) ﺍﻟﺠﺪﻭﻝ ﺍﻟﺘﺎﻟﻲ ﻳﺒﻴﻦ ﺍﻟﻄﺎﻗﺔ ﺍﻟﺤﺮﺓ ﻭﻫﻲ 1.09 kcal/mol ﺍﻟﻰ (09) ﺍﻟﺠﺪﻭﻝ . ﺍﻟﺘﺎﻟﻲ ﻳﺒﻴﻦ(09) ﺍﻟﺠﺪﻭﻝ ﺍﻟﺘﺎﻟﻲ

18.42A^3 ﻭﻟﺪﻳﻨﺎ(09) ﺍﻟﺠﺪﻭﻝ ﺍﻟﺘﺎﻟﻲ ﻳﺒﻴﻦ ﺍﻟﻤﺴﺎﺣﺔ ﺍﻟﺴﻄﺤﻴﺔ ﺍﻟﻤﻮﻟﻴﺔ ﻭﺍﻟﺘﻲ ﺗﺴﺎﻭﻱ 37.75Kcal/mol ﺍﻟﻰ (11) ﺍﻟﺠﺪﻭﻝ ﺍﻟﺘﺎﻟﻲ ﻳﺒﻴﻦ ﺍﻟﻜﺘﻠﺔ ﺍﻟﺠﺰﻳﺌﻴﺔ g/mol166.30 ﻭﺍﻟﻤﺴﺎﺣﺔ ﺍﻟﺴﻄﺤﻴﺔ .ﺍﻟﺠﺰﻳﺌﻴﺔ 410.44g/mol ﻭﺍﻟﻤﺴﺎﺣﺔ

ﺍﻟﺴﻄﺤﻴﺔ ﺍﻟﺠﺰﻳﺌﻴﺔ 1.46 ﻭﻟﺪﻳﻨﺎ(09) ﺍﻟﺠﺪﻭﻝ ﺍﻟﺘﺎﻟﻲ ﻳﺒﻴﻦ ﻗﻴﻢ logP ﺍﻟﺘﻲ ﺗﺴﺎﻭﻱ .ﺍﻟﻤﺴﺎﺣﺔ ﺍﻟﺴﻄﺤﻴﺔ ﺍﻟﺠﺰﻳﺌﻴﺔ ﻭﻫﻲ ﻋﻠﻰ ﺍﻟﺘﺮﺗﻴﺐ 6.99 ﻭﺃﺧﻴﺮﺍ(05) ﺍﻟﺠﺪﻭﻝ

III -3-5- نتائج قيم مستويات HOMO و LUMO

[illegible]		HOMO (ev)	LUMO (ev)	ΔE (ev)	ΔHf Kcal /mol
1	$C_7H_{17}O_2PS_4$	-9.41884	-2.49329	6.92555	100.663
2	$C_6H_{15}O_2PS_3$	-9.24915	-2.44782	6.80133	104.931
3	$C_7H_{15}N_2O_4PS_3$	-7.65722	-1.78905	5.86817	177.614
4	$C_8H_{17}N_2O_4PS_3$	-9.26998	-2.73953	6.53035	181.337
5	$C_9H_{17}CL_2N_2O_3PS_2$	-9.48805	-2.61412	6.87393	100.028
6	$C_7H_{18}NO_2PS_2$	-9.3592	-2.39050	6.96873	108.418
7	$C_5H_{12}NO_5PS$	-9.56445	-1.71170	7.85275	256.338
8	$C_7H_{16}NO_4PS$	-9.44076	-1.72631	7.71445	218.187
9	$C_6H_{14}OS_2$	-9.26920	-1.93340	7.33580	51.5034
10	$C_9H_{19}N_2O_4PS_4$	-8.77610	-2.19836	6.57774	160.783
11	$C_{13}H_{23}N_4O_5PS_2$	-8.20448	-1.91173	6.29275	147.627
12	$C_6H_{16}NO_2PS_2$	-9.46196	-2.39250	7.06946	105.511
13	$C_9H_{22}N_3O_3PS_3$	-8.01825	-1.66344	6.35481	74.4279
14	$C_6H_{14}NO_3PS_4$	-9.54746	-2.59642	6.95104	143.411
15	$C_{10}H_{15}N_2O_4PS_2$	-9.38403	-1.82390	7.56013	166.547
16	$C_6H_{16}NO_5PS_2$	-9.45544	-1.53397	7.92147	264.112
17	$C_{16}H_{26}N_3O_7PS_3$	-9.08701	-2.88162	6.20539	229.166
18	$C_8H_{18}N_3O_2PS_3$	-9.15016	-2.36017	6.78999	39.6605
19	$C_8H_{20}NO_3PS_2$	-8.96794	-1.55502	7.41289	163.374
20	$C_5H_{15}N_2O_4PS$	-9.56555	-1.56988	7.99567	212.773

[illegible] LUMO [illegible] HOMO [illegible] (20) [illegible] -7.65722 [illegible] (03) [illegible] HOMO [illegible] -2.73953 [illegible] (04) [illegible] LUMO [illegible] - 9.56555 [illegible] (03) [illegible] -1.53397 [illegible] (16) [illegible] LUMO [illegible] HOMO [illegible] 5.86817 [illegible].

الخلاصة العامة

تم في هذا العمل دراسة الخصائص الفيزيوكميائية لعدد من المبيدات الحشرية الجديدة حيث تطرقنا الى دراسة تفصيلية للخصائص الهيكلية لكل م بيد والمتمثلة في طول الروابط، الزوايا المرونية وزوايا الفتل، وتم أيضا حساب الخصائص بنية -فاعلية QSAR كالمساحة السطحية ، الحجم المولي، طاقة التميه، الاستقطاب ومعامل التجزئة logPبالإضافة الى دراسة مستويات الطاقة HOMO وLUMO الكمون الكهروستاتي للمركبات المدروسة إضافة الى حساب الشحنات للذرات المكونة لهذه المركبات، حيث اعتمدنا في دراستنا على طريقتى النمذجة الجزيئية: طريقة الميكانيك الجزيئية MM^+ و الطريقة الكمية النصف تجريبية (PM3 و Ab.initio) وذلك بواسطة برنامج النمذجة Hyperchem 8.03 .

أظهرت النتائج أن الطريقة الجزيئية MM تعطي أفضل النتائج في حساب الخصائص الهيكلية للمركبات المدروسة، كما أعطى المركب 11 اقل طول للرابطة وهي بين ذرتي C_2-O (1.21885A◦) وأصغر قيس لزاوية الفتل هو بين الذرات $O=-C_2-O-C_3$ في المركب 14 قدرها 0.603464 درجة. وذلك بنفس طريقة النمذجة الجزيئية في الحقل MM^+.

أما النتائج المحصل عليها في حساب الشحن، خصائص QSAR و HOMO , LUMO.باستعمال PM3 فقد سجلنا معدل أقل قيمة للشحن التي تحملها الذرات في المركب 15 ، وتجدر الإشارة بالنسبة لقيم logP لكل المركبات المدروسة ، جميعها موجبة ، وهذا تم أيضا ملاحظته من خلال قيم طاقات التميه كلها سالبة.

فيما يخص نتائج حساب طاقة المستويات LUMO , HOMO والفارق بينهما فإن قلة قيمة هذه الأخيرة في مركب ما ،يدل على القابلية الشديدة للتفاعل ، ومنه فإنه حسب PM3 فإن المركب 03هوالأكثر فعالية .

من خلال هذه الدراسة واعتمادا على طرق النمذجة الجزئية تمكنا من وضع قاعدة بيانات شاملة للخصائص الفيزيوكيميائية لعشرين مبيد حشري جديد، وتشمل معطيات البنى الهيكلية، أطوال الروابط بين الذرات، قيس زوايا المرونة والفتل ومعطيات QSAR لهذه المركبات كالمساحة السطحية، الحجم المولي ، طاقة التميه، الاستقطاب ومعامل التجزئة logP ، بالاضافة الى دراسة مستويات LUMO,HOMO والفرق بينهما ، كما تطرقنا لدراسة شحنة كل ذرة لهذه المركبات.

المراجع

قائمة المراجع

[1] Dalençon S., Synthèse d'analogues de nucléosides à quatre et six chaînons et incorporation d'analogues cyclobutyliques dans un motif oligonucléotidique antisens. Approche vers la synthèse de composés galactosyl-pyrrolo-pyridinones. thèse de doctorat Université du Maine U.F.R des Sciences et Techniques. 2010,pp1

[2] HARKATI D., Etude de la structure et des propriétés physico-chimiques associées, de quelques molécules bioactives à intérêt pharmaceutique, thèse de doctorat, université de Mohamed Khider Biskra,2013,pp1,28-29,35,37;40-41-42-43

[3]. Albright. A., K. Burdett.H. Whangbo, Orbital interactions in chemistry, John Wiley & Sons,**(2013)**.

[4] Douadi. A., Synthèse et évaluation biologique de nouveaux carbonucléosides à visée antivirale, thèse de doctorat, université de Mohamed Khider Biskra, 2012, pp 3,6

[6] Obame N. G.; synthese et etude cinetique de l'homolyse de biomolecules utilisables comme agents theranostiques, Ecole doctorale université Aix-Marseille, 2013, pp 15-32.

[7] Herdewijn, P.; De Clercq, E.; Balzarini, J.; Vanderhaeghe, H. J.; Med. Chem.; **28**, 1985, pp 550. Marquez, V. E.; Lim, M.; Med. Res. Rev;. Roberts, S.; Biggadike, K.; Borthwick, A. D.; Kirk, B.; In Topics in Medicinal Chemistry; Leeming, P. R. Ed.; Royal Society of Chemistry: London; 1988. Saunders, J.; Cameron, J. M.; Med. Res. Rev.; **15**, **(1995)**, pp 497.

[8] Rahmani .Z., Bellawer. I.; Etude Des activités anti-oxydante ET antimicrobienne de quelques dérivés carbonucléosidiques, Master Académique, Université Kasdi Merbah-Ouargla,2016,pp3;7

[9] Vince, R.; Hua, M.; Brownell, J.; Daluge, S. M.; Lee, F. C.; Shannon, W. M.; Lavelle, G. C.; Qualls, J.; Weislow, O. S.; Kiser, R.; Canonico, P.

G.; Schultz, R. H.; Narayanan, V. L.; Mayo, J. G Bennett. L.; Antimicrob. Agents Chemother.; **37**, 1993, pp1004

[10] Larive C., Ecole nationale des ponts et chaussees, **(1997)**.

[11] Hladik J.; Chrysos; P.-E. Hladik.L.U. Ancarani, Mécanique quantique, Masson,**1997**.

[12] Cancès E.; Bris.Y. Maday, Méthodes mathématiques en chimie quantique. Une introduction, Springer Science & Business.

[13] Domingo. L.R.; Chamorro.P.Perez, J.Org. Chem.

[14] Becke A.D., The Journal of Chemical Physics. 98 **(1993)** 5648.

[15] Lee C.; Yang W..R. Parr, Phys. Rev. A. 38 **(1988)** 3098.

[16] Hohenberg .P. Kohn W., B864. **(1964)**.

[17] Kohn. W., phys. Chem. 100 **(1996)** 12974.

[18] Andrews H., Physical Review. 36 **(1930)** 544.

[19] Bremner .I., The American journal of clinical nutrition. 67 **(1998)** 1069S.

[20] Allinger .N.L., in: V. Gold, D. Bethell (Eds.), Advances in Physical Organic Chemistry, Academic Press, **(1976)**, p. 1.

[21] Meyer .A.Y.and R.F.Forrest, J.Am.Chem.Soc**.(1981)**, 103, 4664.

[22] Hocquet .A., Langgård M., Molecular modeling annual. 4 **(1998)** 94.

[23] Weiner P.K., Kollman P.A., Journal of Computational Chemistry. 2 **(1981)** 287.

[24] Smith .J., Karplus .M., Journal of the American Chemical Society. 114 **(1992)** 801.

[25] Halgren T.A., Journal of computational chemistry. 17 **(1996)** 490.

[26] Rappe A.K.; Casewit C.J.;. Colwell K.S;. Goddard W.A.. Skiff W.M, Journal of the American Chemical Society. 114 **(1992)** 10024.

[27] Melkemi. N,.and Belaidi S., Structure-Property Relationships and QSAR Modeling of Detoxication Properties of some 1,2-Dithiole-3-

thione Derivatives, International journal of chemical research vol 4, pp. 134-139**(2012)**.

[28] Kubinyi .H., Gerd Folkers, Yvonne C. Martin, 3D QSAR in Drug Design Springer,**(1998)**.

[29] Abhilash T,. Mamta Th., Total QSAR study on Phenyl Acridine Derivatives in Reference to DNA Binding Affinity, 3rd International conference on Medical, Biological and Pharmaceutical Sciences, (2013).

[30] Ovidiu. I., 3D QSAR MODELS, Department of Organic-chemistry, Faculty of Chemical Technology University "Politehnica" of Bucharest, Romania.

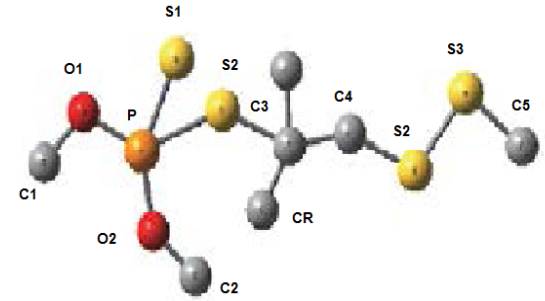
[31] Cohen Y., Pharmacologie moléculaire, Masson, **(1978)**.

[32] Boussebaa. W., Contribution à l'ètude antioxydante et l'ètude de structure-activitè de quelques derives dithioliques, universitè kasdi merbeh ouargla, Dèpartement sciences de matière, 2012, p64.

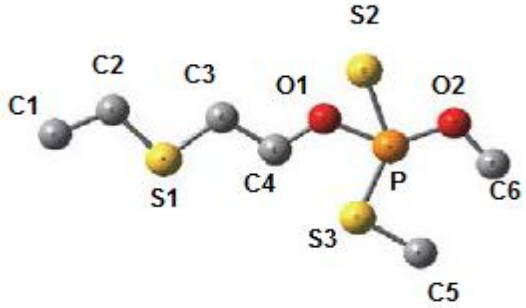
[33] The Danish Environomental Protection Agency, Quantitative Structure-Activity Relationships (QSAR) and pesticides, pesticides Research No. 94 **(2004)**.

[34] Souyei.B., Hadj Seyd.A., Zaiz.F.,and Rebiai.A,. Application of Inverse QSAR/QSPR Analysis for Pesticides Structures Generation. Acta Chim. Slov. 2019, 66, 315–325.

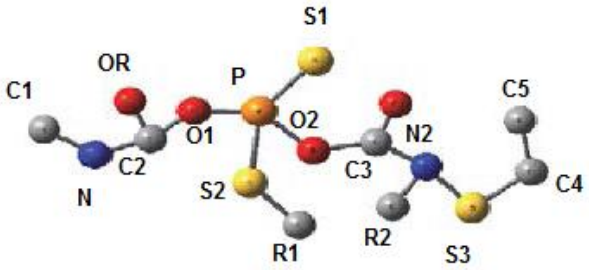
الملاحق



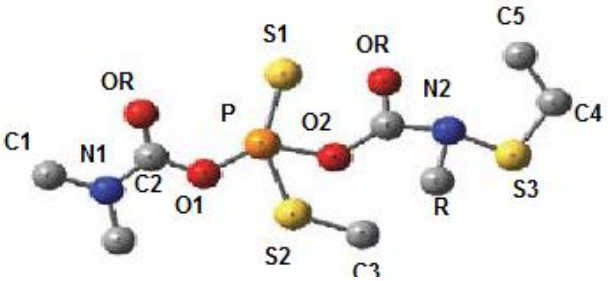
المركب01



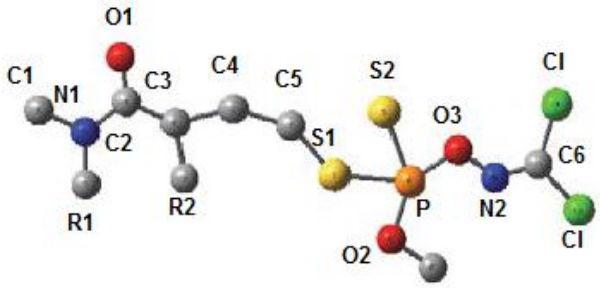
المركب 02



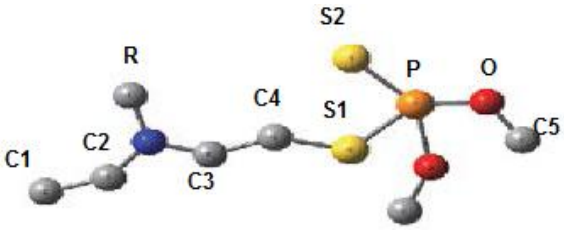
المركب 03



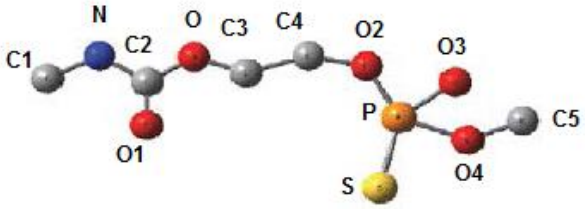
المركب 04



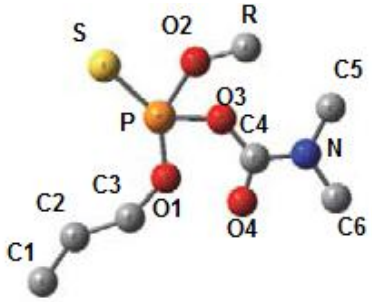
المركب 05



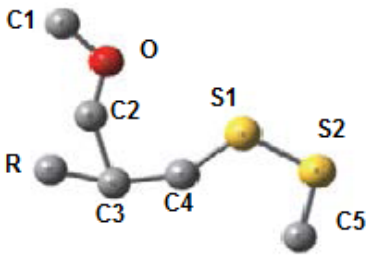
المركب 06



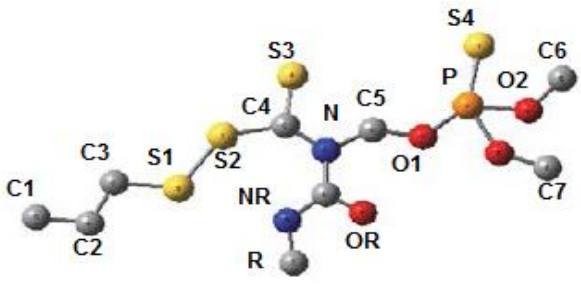
المركب 07



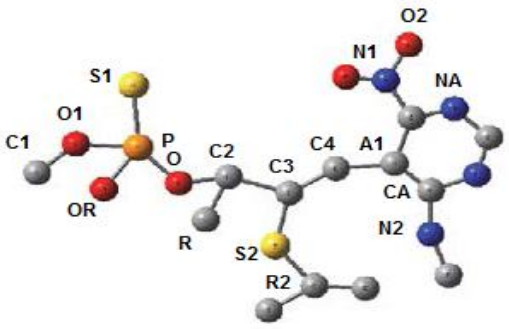
المركب 08



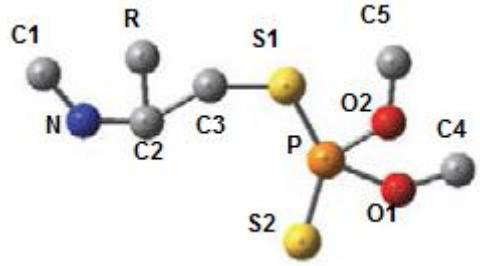
المركب 09



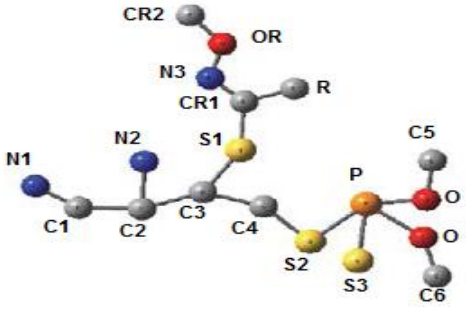
المركب 10



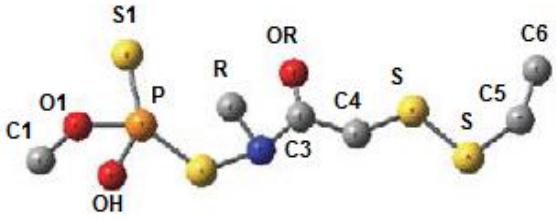
المركب 11



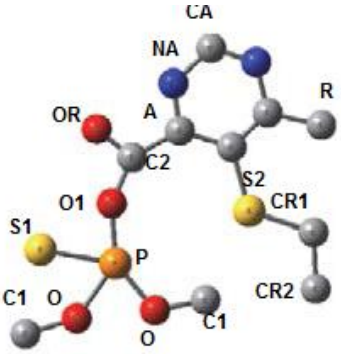
المركب 12



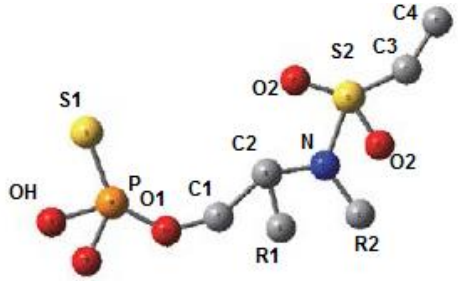
المركب 13



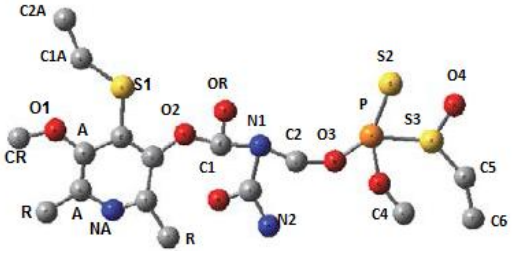
المركب 14



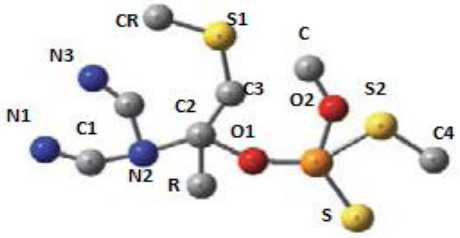
المركب 15



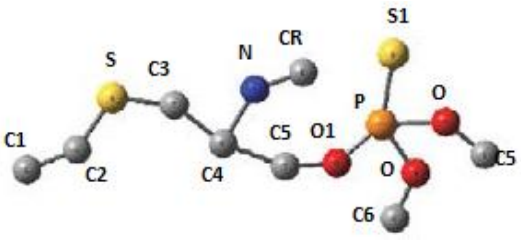
المركب 16



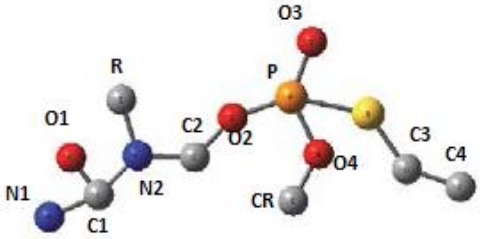
المركب 17



المركب 18



المركب 19



المركب 20

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة نظرية لبعض الهياكل لمبيدات حشرية جديدة محتملة والتعرف على بعض الخصائص الفيزيوكيميائية باستعمال النمذجة الجيزيئية للبنية بواسطة برنامج Hyperchem.

تم تحديد الخصائص البنيوية لهذه المبيدات من خلال طرق مختلفة للنمذجة : الميكانيك الجزيئية MM وطريقتين نصف تجريبيتين للميكانيك الكمية PM3 و Ab.initio كما قمنا بدراسة خصائص QSAR لهذه المركبات كالمساحة السطحية، الحجم المولي ، طاقة التميه، الاستقطاب ومعامل التجزئة logP ، بالاضافة الى دراسة مستويات LUMO,HOMO والفرق بينهما ، كما تطرقنا لدراسة شحنات الذرات في كل مركب.

الكلمات المفتاحية : النمذجة الجزئية ، مبيدات حشرية ، الميكانيك الكمية .QSAR

Résumé

Le but de ce travail est d'examiner théoriquement certaines des structures de nouveaux insecticides potentiels et d'identifier certaines propriétés physicochimiques à l'aide de la modélisation moléculaire de la structure par le programme Hyperchem

Les propriétés structurelles de ces pesticides ont été déterminées par différentes méthodes de modélisation: mécanique moléculaire MM et deux méthodes semi-emperiques de mécanique quantitative PM3 et Ab.initio. Nous avons également étudié les propriétés QSAR de ces composés, telles que la surface, le volume molaire, l'énergie d'hydratation, la polarisation et le coefficient de partage logP, ainsi que les niveaux de LUMO, HOMO et la différence entre eux, alors que nous avons abordé l'étude des charges .d'atomes dans chaque composé.

.Mots-clés: modélisation moléculaire insecticides, mécanique quantique, QSAR

Summary

The aim of this work is to theoretically examine some of the structures of potential new insecticides and to identify some physicochemical properties .using the molecular modeling of the structure by the Hyperchem program.

The structural properties of these pesticides were determined by different modeling methods: molecular mechanics MM and two semi-empirical methods of quantitative mechanics PM3 and Ab.initio. We also studied the QSAR properties of these compounds such as surface area, molar volume, hydration energy, polarization and logP partition coefficient, as well as the LUMO, HOMO levels and the difference between them, as we addressed to study the charges of atoms in each compound.

.Keywords: Partial Modeling insecticides, Quantum Mechanics, QSAR