



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي

كلية : العلوم الدقيقة

قسم : الكيمياء

مذكرة تخرج لنيل شهادة ماستر أكاديمي في الكيمياء

تخصص : كيمياء عضوية

من إعداد : قربي حمزة

عزه رحيمة



تحت عنوان :

دراسة نظرية باستخدام DFT لبعض المركبات

العضوية الكبريتية كمشطات للتآكل

نوقشت يوم : 2023 / 06 / 05 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة الشهيد حمه لخضر . الوادي	أستاذ محاضر قسم "ب"	بوشقرة سماح
مناقشا	جامعة الشهيد حمه لخضر . الوادي	أستاذ محاضر قسم "ب"	زواري أحمد رشيدة
مؤطرا	جامعة الشهيد حمه لخضر . الوادي	أستاذ محاضر قسم "أ"	كراسع عائشة

السنة الجامعية : 2023 / 2022

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

إهداء

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات و الصلاة و السلام على الرحمة المهداة

" سيدنا وحبينا محمد صلى الله عليه وسلم "

أهدي ثمرة جهدي هذا إلى :

الروحين الطاهرتين والدي - رحمهما الله -

إلى رفيقة دربي الصابرة

إلى قرة عيني "عبد الرحمان" ومهجة فؤادي "سيرين"

إلى كافة إخوتي و أخواتي و جميع أصدقائي و زملائي

إلى الأستاذة المشرفة : د . كراسع عائشة

إلى من تقاسمت معها العمل الطالبة : عزة رحيمة

إلى زملائي في الدراسة

وإلى كل من يعرفني من قريب أو بعيد

قرفي





الأمم



إلى من أشرقت الأرض بنور وجهه وأرسله الله رحمة للعالمين " سيدنا وحبينا محمد صلى الله عليه وسلم " إلى من أضاء أول قنديل في حياتي إلى عقب طفولتي الرائع ودفء حياتي ... إلى من بذل جهد السنين في كرم وصاغ من الأيام سلالم للعلی لأرتقي بها في درج الحياة... والدي العزيز " عبد العزيز " إلى من تعجز كلماتي وتنحني هامتي لعظيم عطائها , إلى من كانت نورا في ظلامي , وفرحا في أحزاني , وقدوة في كياني , و أنارت دربي وأعانتني بالدعوات إلى من كان وجودها سبب أفراحي ورضاها سر نجاحي ... أمي الغالية " عفاف "

إلى من بهم يشد ساعدي وتعلی هامتي هم سندي وركائز نجاحي... إلى من بوجودهم أكتسب قوة ومحبة لا حدود لها ... إلى شموع الحياة وأمل المستقبل أخواتي : " أسماء , الحاجة بشيرة , أنفال , جنان مريم البتول " إلى من أرى التفاؤل بعيونهم والسعادة في ضحكهم إخوتي : " محمد هاشم , محمد قاسم " إلى أساتذتي الأفاضل الذين كرسوا أوقاتهم في سبيل تعليمنا وتثقيفنا ... عسى الله أن يجزيهم . إلى من أشرفت عن هذا العمل الأستاذة " كراسع عائشة " إلى من تقاسمت معه هذا العمل الأستاذ " حمزة قرفي " إلى كل هؤلاء أهدي هذا العمل المتواضع .



عزه



شكر ونقابة

الحمد لله حمدا يليق بسلطانه العظيم و بوجهه الكريم حمدا كثيرا طيبا مباركا فيه
اللهم لك الحمد حتى ترضى ولك الحمد إذا رضيت ولك الحمد بعد الرضى
و الصلاة والسلام على أشرف المرسلين وخاتم النبيين سيدنا محمد وعلى آله وصحبه أجمعين
و عملا بقول سيد الخلق : " من لم يشكر الناس لا يشكر الله "
نتوجه بجزيل الشكر والامتنان إلى كل من ساعدنا من قريب أو من بعيد على إنجاز هذا العمل
وفي تذليل ما واجهناه من صعوبات، ونخص بالذكر الأستاذة / **كراسع عائشة** التي لم تبخل
علينا بتوجيهاتها ونصائحها القيمة التي كانت عوننا لنا في إتمام هذا البحث كما نتقدم بجزيل
الشكر لكل من الأستاذتين الكريمتين : الأستاذة / **بوشقرة سماح** و الأستاذة / **زواي أحمد رشيدة**
لقبولهما عضوية لجنة المناقشة ونختتم بشكرنا الخالص لجميع أفراد عائلتنا والزملاء و الزميلات
في هذه الدفعة



الملخص :

في دراستنا النظرية هذه قمنا بتحليل ثلاث مركبات كيميائية وهي : Thiourea ، Ethanethioamide ، Benzothioamide و هي عبارة عن مثبطات عضوية مضادة للتآكل ، و تتميز هذه المركبات بأن لها نفس النواة الأساسية في بنيتها مكونة من ذرات (S=C-NH₂) ، حيث استخدمنا في دراستنا النظرية عدة برامج أهمها برنامج الحساب Gaussian09 بطريقة نظرية الكثافة الوظيفية DFT بقاعدة B3LYP / 6 - 311G .

الهدف الأول من دراستنا هو دراسة الترابط بين الفعالية التثبيطية التجريبية للمركبات المدروسة و البنى الجزيئية ، و لقد وجدنا توافق بحيث أن المثبط الثالث benzothioamide هو الأفضل ، من خلال عدة معايير أهمها امتلاكه لأقل فرق طاقي (E_{gap}=4.0300972) وكذلك أكبر عدد للالكترونات المنتقلة (ΔN) ، وكذلك أكبر طاقة تجاذب مثبط - معدن (ΔΨ) و أكبر طاقة متبادلة (E_{B-D}) .

الهدف الثاني من دراستنا هو تحديد آلية الامتزاز الكيميائي من خلال دراسة قيم شحن ميليكان ، خرائط الكمون الكهروستاتيكي ، قيم مساهمات أربيتالات مدار HOMO ، مؤشر Fukui . التي مكنتنا من تحديد الموقع النكليوفيلي (الكبريت S) و الالكتروفيلي (الكربون C2) .

الكلمات المفتاحية : التآكل ، مثبطات التآكل ، الامتزاز ، HOMO ، LUMO ، DFT .

Abstract

In our theoretical study, we analyze three chemical compounds: ethanethioamide, thiourea, and benzothioamide, which are organic anti-corrosion inhibitors. The (S=C-NH₂) group is the common main group for these compounds and they differ only having different groups on the other side of the thiocarbonyl group. In our study, we used several programs, the most important of which is the Gaussian09 calculation program using the DFT method based on B3LYP/6-311G.

The primary objective was to examine the correlation between the inhibitory activity of the compounds under investigation and their molecular structures. We concluded that the third inhibitor, (benzothioamide) is the most effective compound based on several criteria, with the most significant factors being the least energy difference (E_{gap}), the largest number of transferred electrons (ΔN), the largest inhibitory-metal attraction energy (ΔΨ), and the largest exchange energy (E_{B-D}) .

The second objective of our study is to investigate the mechanism of chemisorption reactions by analyzing various parameters such as Millikan charge values, electrostatic potential maps, HOMO orbital contributions values, and Fukui indices. These analyses allow you to make determination about the nucleophile site (sulfur S) and electrophilic site (carbon C2) .

Keywords: corrosion, corrosion inhibitors, adsorption, HOMO, LUMO, DFT.

الصفحة	المحتوى
I	الإهداء
III	الشكر والتقدير
IV	الملخص
V	الفهرس
IX	قائمة الأشكال
XI	قائمة الجداول
XII	قائمة المختصرات
1	مقدمة عامة
3	مراجع المقدمة العامة
الجزء النظري	
الفصل الأول : عموميات حول التآكل وطرق الحماية منه	
6	I . 1 . مقدمة
7	I . 2 . مفهوم التآكل
7	I . 3 . أنواع التآكل
7	I . 3 . 1 . التآكل الكيميائي
8	I . 3 . 2 . التآكل الكهروكيميائي
8	I . 3 . 3 . التآكل البيولوجي (البكتيري)
8	I . 4 . آلية حدوث التآكل
9	I . 4 . 1 . آلية التآكل الكهرو كيميائي للمعادن
10	I . 5 . العوامل المؤثرة في حدوث عملية التآكل
10	I . 6 . طرق دراسة التآكل
10	I . 6 . 1 . طريقة فقدان الوزن
11	I . 6 . 2 . الطريقة الكهروكيميائية

11	I . 7. أساليب الحماية من التآكل
12	I . 8. الحماية بالمثبطات
12	I . 8. 1. تصنيف المثبطات : Inhibitors classifications
12	I . 8. 1. 1. المثبطات غير العضوية
14	I . 8. 1. 2. المثبطات العضوية
15	I . 9. ظاهرة الامتزاز
16	I . 9. 1. الامتزاز الفيزيائي : physical adsorption
16	I . 9. 2. الامتزاز الكيميائي : Chemical adsorption
17	I . 10. كفاءة التثبيط : Inhibition efficiency
18	I . 11. أهم العوامل المؤثرة على كفاءة التثبيط
18	I . 11. 1. وجود الأزواج الالكترونية الحرة
18	I . 11. 2. الوسط و الذوبانية
18	I . 11. 3. البنية الجزيئية للمثبط العضوي
18	I . 11. 4. تركيز مادة المثبط
18	I . 11. 5. طبيعة سطح المعدن
18	I . 11. 6. المجموعات الوظيفية في المثبط
19	I . 11. 7. تفرع السلسلة في المثبط
20	مراجع الفصل الأول
الفصل الثاني : النمذجة الجزيئية	
23	II . 1. مقدمة
24	II . 2. تعريف النمذجة الجزيئية
24	II . 3. معادلة شرودنغر Schrödinger
26	II . 4. طرق النمذجة الجزيئية
26	II . 4. 1. طرق ميكانيك الكم
26	II . 4. 1. 1. طريقة الحل الشامل (Ab-initio)

26	II . 4 . 1 . 2 . نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)
27	II . 4 . 2 . الطرق نصف تجريبية (شبه تجريبية)
27	II . 4 . 3 . الطرق التجريبية (الميكانيكا الجزيئية)
28	II . 5 . تطبيقات الكيمياء الحاسوبية
28	II . 5 . 1 . البنية الجزيئية (Molecular Structure)
28	II . 5 . 2 . الفعالية الكيميائية (Chemical Reactivity)
28	II . 5 . 3 . المطيافيات
28	II . 5 . 4 . تحديد المدارات الجزيئية الحدودية
29	II . 6 . أهم المقادير الحاسوبية باستخدام دالة الكثافة DFT
29	II . 6 . 1 . المدارات الجزيئية الحدودية: (FMO) Frontier molecular orbitals
30	II . 6 . 2 . الفرق الطاقوي (الفجوة) : The energy gap
30	II . 6 . 3 . الكمون الكيميائي: (μ) Chemical potential
30	II . 6 . 4 . طاقة التأين: (I) Ionization energy
30	II . 6 . 5 . الألفة الالكترونية: (A) The electron Affinity
31	II . 6 . 6 . الكهروسالبية: (χ) Electronegativity
31	II . 6 . 7 . الصلابة و الليونة: (σ) Hardness (η) and softness (σ)
31	II . 6 . 8 . عدد الالكترونات المنقولة: (ΔN) Number of electrons transferred
32	II . 6 . 9 . مؤشر الالكتروفيلية: (ω) The electrophilicity index
32	II . 6 . 10 . طاقة التجاذب مثبت - معدن : molecule-metal interaction energy
33	II . 6 . 11 . الطاقة الكلية المتبادلة: E_{B-D} Total energy change
34	مراجع الفصل الثاني
الجزء التطبيقي : نتائج و مناقشة	
36	III . 1 . الأجهزة و البرامج المستعملة
36	III . 1 . 1 . الأجهزة
36	III . 1 . 2 . البرامج
37	III . 2 . طريقة العمل

38	III - 3 . بنية المثبطات المدروسة
38	III . 4 . طاقة المركبات
42	III . 5 . الدراسة البنيوية للمركبات
48	III . 6 . طاقة المدارات الحدودية و المعايير العامة لتفاعلية المثبطات
50	III . 6 . 1 . مساهمة الأريبتالات الذرية
53	III . 7 . الكمون الكهروستاتيكي : (ESP)
54	III . 8 . شحن الذرات بطريقة ميليكان : (Mulliken charges)
56	III . 9 . دراسة الشحن باستخدام نظرية Fukui
61	مراجع الجزء التطبيقي
63	خاتمة عامة

قائمة الأشكال

مخطط توضيحي لأنواع التآكل	الشكل (1- I)
آلية التآكل الكهروكيميائي للمعدن	الشكل (2- I)
مخطط توضيحي لأساليب الحماية من التآكل	الشكل (3- I)
مخطط توضيحي لأصناف المثبطات	الشكل (4- I)
توضيح لآلية عمل المثبطات غير العضوية الأنودية	الشكل (5- I)
توضيح لآلية عمل المثبطات غير العضوية الكاثودية	الشكل (6- I)
توضيح لآلية عمل المثبطات العضوية	الشكل (7- I)
توضيح لآلية الامتزاز الفيزيائي و الكيميائي	الشكل (8- I)
توضيح للمدارات الحدودية الجزئية	الشكل (1- II)
مخطط توضيحي لخطوات الحساب ببرنامج Gaussian 09W	الشكل (1-III)
البنية الجزئية للمثبط الأول	الشكل (2-III)
منحنى الطاقة الكلية للمثبط الأول	الشكل (3-III)
مخطط IR للمثبط الأول	الشكل (4-III)
البنية الجزئية للمثبط الثاني	الشكل (5-III)
منحنى الطاقة الكلية للمثبط الثاني	الشكل (6-III)
مخطط IR للمثبط الثاني	الشكل (7-III)
البنية الجزئية للمثبط الثالث	الشكل (8-III)
منحنى الطاقة الكلية للمثبط الثالث	الشكل (9-III)
مخطط IR للمثبط الثالث	الشكل (10-III)
الصيغة المفصلة لجزء المثبط الأول	الشكل (11-III)
الصيغة المفصلة لجزء المثبط الثاني	الشكل (12-III)
الصيغة المفصلة لجزء المثبط الثالث	الشكل (13-III)
الكثافة الالكترونية للمدارات الحدودية للمثبط الأول	الشكل (14-III)
الكثافة الالكترونية للمدارات الحدودية للمثبط الثاني	الشكل (15-III)
الكثافة الالكترونية للمدارات الحدودية للمثبط الثالث	الشكل (16-III)
سطح الكمون الكهروستاتيكي للمثبط الأول	الشكل (17-III)

قائمة الأشكال

الشكل (III-18)	سطح الكمون الكهروستاتيكي للمشط الثاني
الشكل (III-19)	سطح الكمون الكهروستاتيكي للمشط الثالث
الشكل (III-20)	مخطط بياني لشحن المشط الأول
الشكل (III-21)	مخطط بياني لشحن المشط الثاني
الشكل (III-22)	مخطط بياني لشحن المشط الثالث
الشكل (III-23)	توزيع الشحن ($N+1$) للمشط الأول
الشكل (III-24)	توزيع الشحن ($N-1$) للمشط الأول
الشكل (III-25)	توزيع الشحن ($N+1$) للمشط الثاني
الشكل (III-26)	توزيع الشحن ($N-1$) للمشط الثاني
الشكل (III-27)	توزيع الشحن ($N+1$) للمشط الثالث
الشكل (III-28)	توزيع الشحن ($N-1$) للمشط الثالث
الشكل (III-29)	آلية الامتزاز الكيميائي للمشط الثالث

قائمة الجداول

أهم العوامل المؤثرة في حدوث عملية التآكل	الجدول (I - 1)
أهم الفوارق بين الامتزاز الكيميائي و الفيزيائي	الجدول (I - 2)
بعض الخصائص البنوية للمبثبات الثلاثة المدروسة	الجدول (III - 1)
يمثل نتائج حساب أطوال الروابط للمبثبات الأول	الجدول (III - 2)
يمثل قيم الزوايا الثلاثية للمبثبات الأول	الجدول (III - 3)
يمثل قيم الزوايا الرباعية (زوايا الفتل) للمبثبات الأول	الجدول (III - 4)
يمثل نتائج حساب أطوال الروابط للمبثبات الثاني	الجدول (III - 5)
يمثل قيم الزوايا الثلاثية للمبثبات الثاني	الجدول (III - 6)
يمثل قيم الزوايا الرباعية (زوايا الفتل) للمبثبات الثاني	الجدول (III - 7)
يمثل نتائج حساب أطوال الروابط للمبثبات الثالث	الجدول (III - 8)
يمثل قيم الزوايا الثلاثية للمبثبات الثالث	الجدول (III - 9)
يمثل قيم الزوايا الرباعية (زوايا الفتل) للمبثبات الثالث	الجدول (III - 10)
قيم المعايير الكمومية للمبثبات المدروسة	الجدول (III - 11)
مساهمة أرتال HOMO للمبثبات الأول	الجدول (III - 12)
مساهمة أرتال HOMO للمبثبات الثاني	الجدول (III - 13)
مساهمة أرتال HOMO للمبثبات الثالث	الجدول (III - 14)
قيم شحن ميليكان للمبثبات الأول	الجدول (III - 15)
قيم شحن ميليكان للمبثبات الثاني	الجدول (III - 16)
قيم شحن ميليكان للمبثبات الثالث	الجدول (III - 17)
قيم مؤشر Fukui للمبثبات الأول	الجدول (III - 18)
قيم مؤشر Fukui للمبثبات الثاني	الجدول (III - 19)
قيم مؤشر Fukui للمبثبات الثالث	الجدول (III - 20)

Inh : Inhibitor

DFT : Density Functional Theory.

B3LYP : Becke 3-paramètres Lee-Yang-Parr

PM3 : Parameterized Method 3.

FMO : Frontier molecular orbitals

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital.

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital

IR : Infra rouge

IE : Inhibition efficiency

ESP : electrostatic potential

مقدمة عامة

إن تطور المعادن واستغلالها في جميع المجالات هو ما يزيد من تقدم وازدهار الاقتصاد في العصر الراهن, هذا لأننا نحتاجها في وسائل النقل, المباني.... إلخ. [1]

بالرغم من أن المعادن تتميز عن المواد الأخرى بخصائص مميزة مثل قوة شد عالية , ليونة جيدة , وموصلية كهربائية وغير ذلك, إلا أن بها عيوب كعدم ثباتها عند ملامستها للهواء الجوي والماء , كذلك المحاليل الحامضية $HCl, H_2 SO_4$, فتعد أكثر المواد عرضة لظاهرة التآكل والتي تعتبر ظاهرة طبيعية خطيرة لا رجوع فيها ولا تستثنى أي مادة من التلف أو البلى. إن المعروف لدى معظم الناس أن صدأ الحديد هو الصورة الوحيدة للتآكل وكأن الحديد هو المعدن الوحيد الذي يستطيع إبراز هذه الظاهرة, إلا أن جميع المعادن تعاني من ذلك مثل (الألمنيوم, السبائك المعدنية كالفولاذ الكربوني XC70 , أيضا السيراميك...). [2]

عرف العلماء التآكل بأنه ظاهرة معقدة تمت دراستها علميا سنة 1830, في جميع المجالات منها الفيزيائية و الالكتروكيميائية , وتعتمد هذه الدراسة على الخصائص الميكانيكية للمعدن. [1]

بات التآكل أحد المشاكل المعيقة للتطور وظاهرة مثيرة للقلق لما يسببه من أضرار وخسائر كبيرة , ففي كل عام يتم فقدان حوالي ربع جميع المعادن المنتجة على مستوى العالم بسبب تطور وتدفق عمليات التآكل هذا ما يؤدي إلى وقوع خسائر كبيرة تفوق التصورات في الاقتصاد العالمي تقدر بالمليارات سنويا, حيث قدرت الخسائر الحاصلة في الو.م أ لوحدها بما يقارب 126 مليار دولار عام 1982 وهي نسبة لا يستهان بها. [3] كما أنه يتسبب في بعض الأحيان إلى التوقف الفجائي لعمليات الضخ والتصدير في المصانع وفقدان العديد من ساعات العمل. والأهم من هذا يعد التآكل السبب الرئيسي لهلاك الكثير من الأرواح البشرية والعديد من الحوادث اليومية تشهد على ذلك كانهجار سخانات المياه وانحيار المباني وحوادث وسائل النقل, سقوط الطائرات , غرق السفن والجسور كتخطيط جسر طريق الرياض - الدمام السريع بتاريخ 2013/ 12/19 فقد أعلنت وزارة النقل السعودية وفق ما ورد في جريدة الرياض أن سبب حدوث الانحيار هو تآكل الحديد. [4] كذلك الأمراض والأوبئة الناتجة إما عن تسرب المواد السامة من الأنابيب المدفونة تحت الأرض إلى النبات والمياه وبالتالي للإنسان أو تواجد الصدأ في المياه, كلها أسباب تؤدي إلى هلاك الكائنات الحية وإحداث أضرار جسيمة بالبيئة إذا لم نسعى إلى منعها, أو تعطيلها بأي طريقة. [5] [6] لكن فهم سبب هذه المشكلة وطريقة حدوثها كفيل بالمساعدة على إيجاد حلول لها ومنعها , ومن الحلول العلمية للحماية من التآكل نجد:

المثبطات و هي إحدى الطرق التي تساهم في الحماية من خطر التآكل و أضراره و تختلف بأنواعها و طريقة عملها و درجة خطورتها , فمنها ما يضر بالبيئة مع مرور الزمن لسميته ومنها ما هو صديق لها كالمثبطات العضوية التي أثبتت كفاءتها التثبيطية في كثير من الحالات. [7]

إن الفعل التثبيطي للمركبات العضوية يكون بامتزازها على سطح المعدن المتآكل ويعتمد تأثير الامتزاز والتثبيط على الخصائص الميكانيكية والهيكلية والكيميائية لطبقات الامتزاز للمعدن في ظل ظروف معينة.

أدى التقدم المستمر في أدوات الأجهزة والبرامج إلى فتح الباب أمام استخدام كبير للكيمياء الحاسوبية في دراسات تثبيط التآكل . حيث تم تنفيذ العديد من الطرق الكيميائية الكمومية وتقنيات النمذجة الجزيئية لربط أداء التثبيط للمبشطات بخصائصها الجزيئية , وذلك باستخدام الحسابات الكيميائية الكمومية على نطاق واسع لفهم وتحديد آلية التفاعل (الامتزاز) من خلال العلاقة بين التركيب الجزيئي للمبشط والمعدن والوسط المسبب للتآكل , كما تم التأكد من أنها أداة بحث حساسية قوية للتحقيق في تثبيط تآكل المعادن [8].

ومن بين طرق النمذجة الجزيئية المعتمدة على تفسير آلية التآكل والتثبيط نجد نظرية الكثافة الوظيفية DFT فهي تعد من أنجح النظريات المستعملة حالياً , حيث تمكننا من الاقتراب من النتائج التجريبية ونستطيع من خلالها معرفة خواص المركب الفيزيائية والكيميائية وذلك بمعرفة بنيته الإلكترونية . والتي تم تطويرها كل من العلماء كوهن و هوزنبرغ وغيرهم حيث تكلفت جهودهم بمصد جائزة نوبل في الكيمياء عام 1998م وكانت من نصيب العالمين John Pople و water Kohn [9] .

يهدف هذا العمل البحثي إلى هدفين اثنين هما :

الهدف الأول : مقارنة النتائج التجريبية [10] بالنظرية و معرفة مدى تطابقها .

الهدف الثاني : معرفة آلية الامتزاز من خلال دراسة (المدرات الحدودية الجزيئية ، الشحن الذرية ، خرائط الكمون الكهروستاتيكي ، المعايير الكمومية ومساهمة الأربيتالات الذرية ، مؤشر Fukui)

وللوصول إلى هذه الأهداف قمنا بتقسيم العمل في هذه المذكرة إلى ثلاث فصول يشمل الفصل الأول والثاني على الجانب النظري والفصل الثالث على الجانب التطبيقي كالتالي :

الجانب النظري:

✓ في الفصل الأول سوف نقوم بدراسة شاملة لظاهرة التآكل (تعريفها , أنواعها , آلية حدوثها) ونكشف عن أهم الأساليب وطرق الحماية منه.

✓ في الفصل الثاني سوف نقدم دراسة نظرية حول النمذجة الجزيئية ومختلف طرقها وأهم النظريات المعتمدة عليها.

الجانب التطبيقي:

✓ في الفصل الثالث والأخير نعرض البرامج الحاسوبية التي اعتمدنا عليها في هذا العمل إضافة إلى عرض وتحليل نتائج

الدراسة الهندسية والإلكترونية (الكمون الكهروستاتيكي , شحنات ميليكان , مؤشر Fukui ...) المتحصل عليها .

بالإضافة إلى خاتمة عامة حول الموضوع .

المراجع العربية:

- [1] دغموش مسعودة, تحضير وتحديد الخصائص الفيزيوكيميائية لبعض مركبات ثنائي ثيول ثيون وأملاحها المرافقة لتطبيق فعاليتها التثبيطية في دراسة تآكل المعادن , أطروحة دكتوراه, جامعة قاصدي مرباح- ورقلة, 2014.
- [4] أحلام جلال الجوجة, دراسة تآكل الحديد وكيفية حمايته باستخدام طرائق كيميائية وكهربائية, مذكرة ماجستير, جامعة البعث - سوريا. ص: 18-19
- [5] عمر بن عبد الله الهزازي الكيمياء الكهربائية, ص: 812-818
- [6] خالد عثمان شرف, دراسة سلوك الفولاذ الكربوني في الأوساط المائية , مجلة جامعة دمشق العلوم الهندسية المجلد الثامن والعشرون, 2012, العدد الأول, ص: 382-388

المراجع الأجنبية:

- [2] j. j. Lamoureux , précis de corrosion, 1994, Editions Beau Chemin Itee, Paris.
- [3] Callister-Materials Science and engineering-An Introduction 7e (Wiley, 2007).
- [7] Li, D .Zhang; P.Guo, X.Zhao, X. and Xu, Y. 2019. The inhibition of mild steel corrosion in 0.5M H₂SO₄ solution by radish leaf extract. The Royal Society of Chemistry Journal. Vol. 9, 40997. 210*275 mm. pp(40997).
- [8] Abdullahi Muhammad Ayuba*, Thomas Aondofa Nyijime, Abdulfatah Shehu Muhammad , Density functional theory and molecular dynamic simulation studies on the corrosion inhibition of some thiosemicarbazide derivatives on aluminum metal , Department of Pure and Industrial Chemistry, Faculty of Physical Sciences, Bayero University, PMB 3011, Kano, Nigeria , Received 06 November 2020; Revised 29 December 2020; Accepted 29 December 2020
- [9] Hohenberg, P., and W. Kohn. Density functional theory (DFT) .Phys, Rev 136(1964):B 864.
- [10] M . Özcan . İ.Decri, Electrochemical and quantum chemical studies of some sulphur-containing organic compounds as inhibitors for the acid corrosion of mild steel , Departement of chemisty, Cukurova University, 01330, Adana, Turkey , Reseived 21 March 2004 . accepted 8 july .

الجزء النظري

الفصل الأول

عموميات حول التآكل

و طرق الحماية منه

I . 1 . مقدمة :

يعتبر التآكل من أكثر العوامل الإتلافية المستمرة لحد الآن , و عاملا يؤرق جميع المهندسين و الخبراء و المختصين . فالتآكل ظاهرة تشكل معضلة حقيقية كبيرة على شتى الأصعدة و الميادين خاصة الصناعية منها حيث لها تأثير كبير على المصانع الكبرى كمحطات الطاقة الكهربائية و مصانع المعالجة الكيميائية . و تتكبد من جرائها دول العالم خسائر ضخمة سواء في المنشآت البحرية و المعدات أو وسائل النقل و البنى التحتية للمدن , بل يتعدى ذلك إلى توقف خط الإنتاج في بعض الصناعات خاصة النفطية . و لمعالجته يستنزف الكثير من الجهد و الوقت و ضخ ملايين الدولارات سنويا , و يمكن أن يصل تأثيره على حياة كثير من الأرواح البشرية و كثير الحوادث تشهد على ذلك .

و مع التطور الكبير الذي يشهده الوقت الحاضر و زيادة الوعي لجأت بعض الدول الكبرى و المختصين للبحث عن وسائل للحد من التآكل و السيطرة عليه باستخدام مختلف الطرق و التقنيات الملائمة كاستخدام المثبطات ، بالرغم من أن إيقاف هذه الظاهرة بصفة نهائية يعتبر أمرا صعبا جدا إذا لم نقل أنه مستحيل . [1] [2]

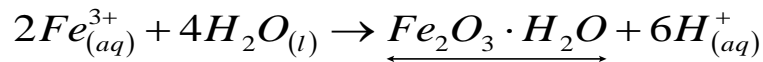
I . 2 . مفهوم التآكل :

التآكل ظاهرة طبيعية وتلقائية تؤدي إلى تلف المعادن واختفائها التدريجي نتيجة تعرضها لعدة عوامل خارجية يخسر فيها المعدن صلابته وتماسكه. بشكل أدق التآكل عبارة عن تفاعلات كيميائية (أكسدة متبوعة بإرجاع) تحدث على سطح المعدن عندما يكون المعدن على صلة بالوسط المسبب للتآكل كالهواء الجوي أو الأوساط المائية يتسبب في تشرذم المادة داخل محيطها ورجوعها إلى أصلها في الطبيعة.

هذا ونجد أن البعض يخطئ في التعبير عند استخدام مصطلح الصدأ بدلا من التآكل فالصدأ هو مصطلح يختص به معدن الحديد فقط ويعرف بأنه المادة الناتجة عن تآكل الحديد المتشكلة من أكاسيد الحديد الثلاثي المائي، والمعروف بلونه البني المحمر .

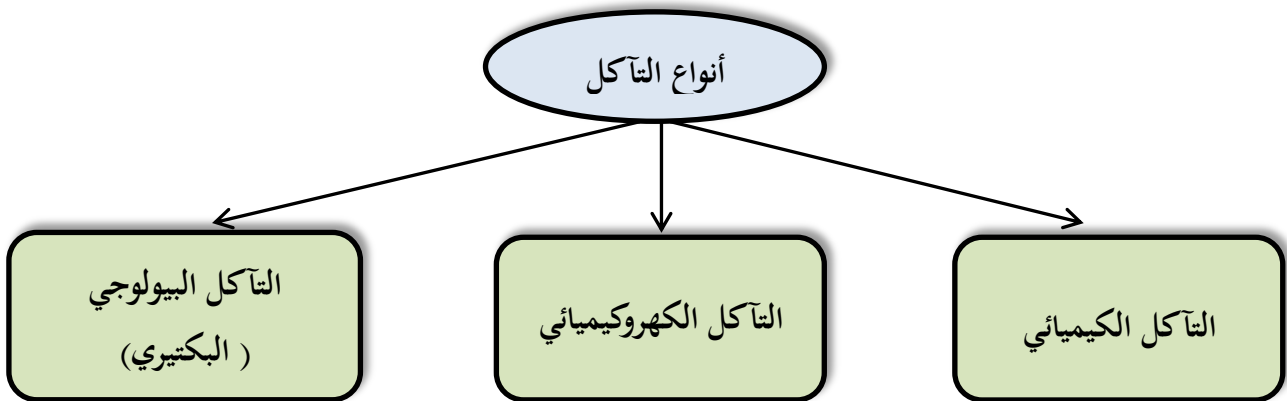
[3] [4] [5] [6]

معادلة تشكل الصدأ:



I . 3 . أنواع التآكل :

هناك ثلاث أنواع رئيسية للتآكل يظهرها المخطط التالي:



الشكل (I - 1) : مخطط توضيحي لأنواع التآكل

I . 3 . 1 . التآكل الكيميائي :

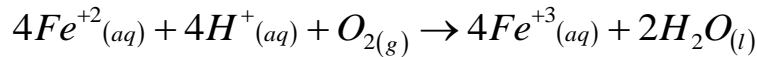
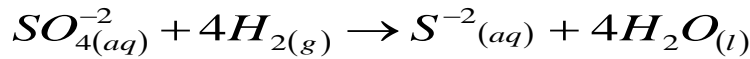
- . يحدث نتيجة الهجوم الكيميائي المباشر للمعدن من قبل الوسط المحيط به. مثل تآكل صمام محرك السيارة .
- . تآكل بفعل الأبخرة وثلاث غازات هي: (CO₂ و H₂S و O₂) .
- . يتم في درجات حرارة عالية. [7]

I . 3 . 2. التآكل الكهروكيميائي :

- . ينشأ بسبب تعرض المعدن لتيار كهربائي .
- . يتم في الأوساط الناقلة للكهرباء (أي حصول عملية أكسدة وإرجاع).
- . يعد النوع الأكثر تواجد في الطبيعة. [7]

I . 3 . 3. التآكل البيولوجي (البكتيري) :

- . يعرف بالتآكل البكتيري و هو هجوم البكتيريا على المعدن.
- . يحدث في الخزانات و الأنابيب المدفونة.
- . تنشط خلاله أنواع البكتيريا باستخدام الهيدروجين أو الأكسجين وفق المعادلات الكيميائية التالية : [7]



I . 4 . آلية حدوث التآكل:

إن السبب الحقيقي وراء حدوث ظاهرة التآكل هو عدم وجود ثبات أو استقرار للمعدن نتيجة تأثير الطاقة الحرة ΔG حيث أن المعدن يميل للعودة إلى حالته الطبيعية (معدن خام) كما كان قبل استخلاصه. يحصل التآكل نتيجة حدوث تفاعلات أكسدة وإرجاع بين المعدن والوسط المسبب للتآكل ، و تحدث عملية أكسدة للمعدن وفق المعادلة التالية:



حيث أن M : يمثل أي معدن .

بينما تتم عملية إرجاع للمؤكسد حسب نوعه و وسطه . [8]

و لحدوث عملية التآكل لا بد من توفر الشروط التالية :

- وجود مؤكسد و مرجع
- أن يكون جهد المؤكسد أكبر من جهد المرجع $E_c > E_a$ [9]

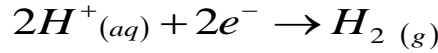
I . 1.4 . آلية التآكل الكهروكيميائي للمعادن :

و تفسر الآلية الكهروكيميائية التي تؤدي إلى عملية التآكل و تخريب المعدن على أنها تفاعل أكسدة - إرجاع ، ويتم عبر مرحلتين :

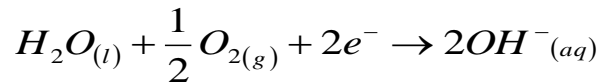
الأولى : التآكسد المصعدي عند الأنود ويفقد خلالها المعدن إلكترونات متحولاً إلى شوارد موجبة .



الثانية : الإرجاع المهبطي عند الكاتود ويتم فيها التقاط الالكترونات المحررة من المعدن من قبل شوارد الهيدروجين إذا كان الوسط حمضياً و من قبل الأكسجين المنحل في الماء إذا كان الوسط قلوياً أو معتدلاً .
الوسط حمضي :

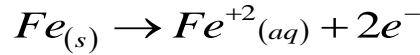


الوسط قلوي أو معتدل :

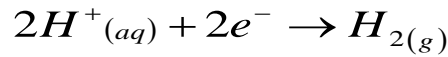


مثال : عملية صدأ الحديد في وسط حمضي مع وجود محلول الكتروليتي [9]

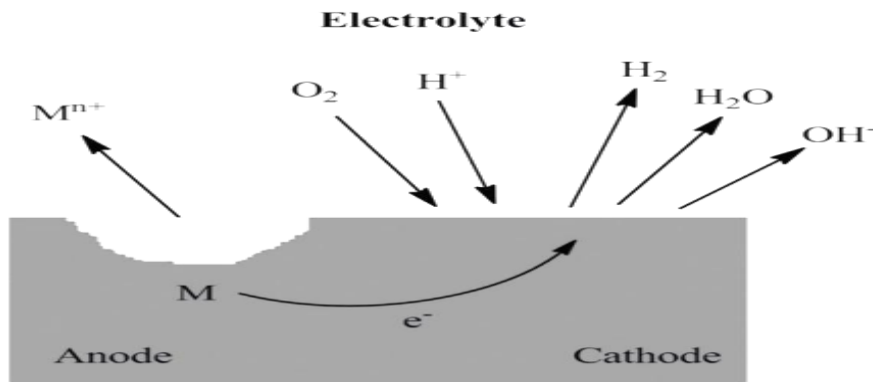
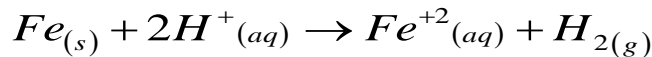
الأكسدة الأنودية :



الاختزال الكاتودي :



المعادلة الاجمالية :



الشكل (2- I) آلية التآكل الكهروكيميائي للمعدن

I . 5. العوامل المؤثرة في حدوث عملية التآكل:

يتسبب في حدوث ظاهرة التآكل عدة عوامل نلخص أهمها في الجدول التالي:

البيئة	المادة	طريقة الاستخدام
التركيز ، محتوى الأكسجين ، درجة الحرارة ، الضغط ، وجود البكتيريا ، حموضة الوسط ... إلخ	التركيب المعدني ، التجانس ، المعالجة الحرارية و الميكانيكية ... إلخ	حالة السطح ، الصدمات ، الاحتكاك ... إلخ

الجدول (I - 1) :أهم العوامل المؤثرة في حدوث عملية التآكل [10]

I . 6. طرق دراسة التآكل :

يوجد العديد من الطرق المخبرية المختلفة لتقدير معدل التآكل الحاصل ومراقبته , حيث تم تطوير عدة طرق في معامل الأبحاث والمنشآت الصناعية , فتختلف باختلاف الوسائل التي تستعمل في الدراسة. فمنها ما هو كلاسيكي ومنها ما هو حديث. [11]

المهدف من دراسة هذه الطرق هو معرفة ظاهرة التآكل وآلية تشيبتها , قياس سرعة التآكل , أيضا نسبة التثبيط وعدد الالكترونات المتبادلة خلال الظاهرة المدروسة. [4]

و نذكر من بين هذه الطرق :

I . 6 . 1 . طريقة فقدان الوزن :

و هي من أكثر الطرق المستعملة شيوعا لدراسة التآكل ، و تتميز بالبساطة و سهولة التنفيذ ولا تتطلب معدات كثيرة ، وتتم من خلال وزن العينة المراد دراستها قبل تعريضها لبيئة التآكل ، ثم تعلق بخيط عازل و تغمس في وسط التآكل مدة من الزمن بعدا يتم استخراجها و تنظيف نواتج التآكل يدويا بفرشاة ناعمة وتغسل بالماء المقطر ، و يتم وزن العينة من جديد وحساب الفارق في الوزن قبل وبعد التآكل .

ويستخدم لحساب سرعة التآكل العلاقة التالية : [9]

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{S \times t}$$

حيث: V_{corr} : سرعة التآكل

Δm : التغير في الوزن قبل و بعد الغمس

S : مساحة العينة

t : المدة الزمنية المستغرقة لغمس العينة

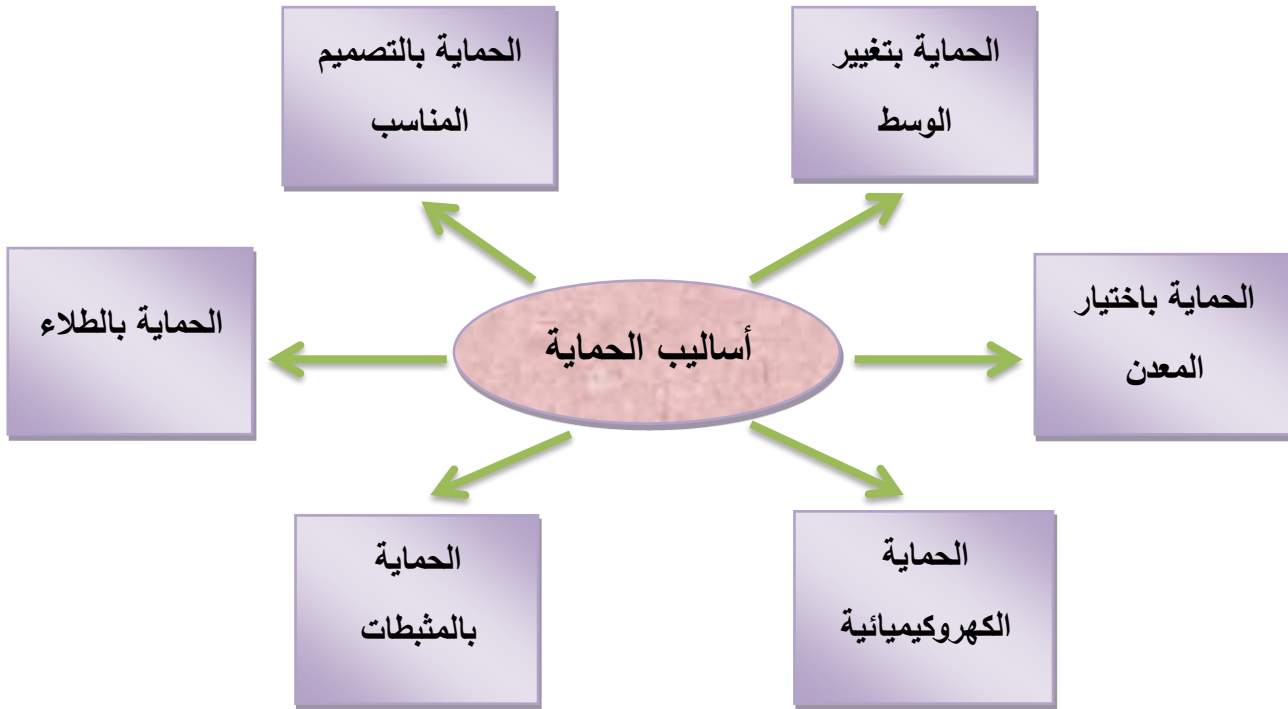
I . 2 . 6 . الطريقة الكهروكيميائية :

و تعتمد على استخدام قانون فاراداي بقياس معدل انتقال الالكترونات من خلال تطبيق مؤثر خارجي مثل : إشارة كهربائية ، ضوئية ، حرارية ، مغناطيسية .. وتقاس مدى استجابة النظام أو الجملة المدروسة لهذا التأثير .
و تعتبر هذه الطريقة من التقنيات الجيدة لقياس معدل التآكل مخبريا ومعرفة آلية التآكل, تم اكتشافها عام 1950،
وتنقسم إلى نوعين :

- طرق كهروكيميائية مستقرة : منحنيات الاستقطاب من خلال دراسة التغير في كمون المساري .
- طرق كهروكيميائية متغيرة : مطيافية الممانعة الكهروكيميائية وتعتمد على تغير الكمون الجيبي و التواتر . [9]

I . 7 . أساليب الحماية من التآكل :

لا يمكننا منع التآكل منعا تاما كونه ظاهرة تلقائيا إلا أننا يمكننا جعل تأثيرها طفيفا جدا.
من هنا نميز عدة أساليب للحماية من التآكل نلخص مجملها في المخطط الآتي: [12]



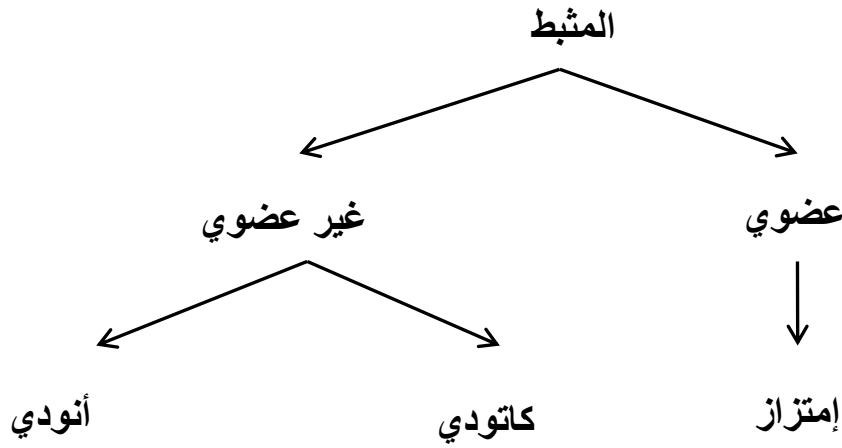
الشكل (I - 3) : مخطط توضيحي لأساليب الحماية من التآكل

I . 8 . الحماية بالمشبطات :

لاقت مشبطات التآكل قبولا كبيرا في الصناعات بسبب كفاءة التثييط العالية على الرغم من أنها أنتجت آثار ثانوية مضرّة بالبيئة .. إلا أن المجتمع العلمي بدأ بالبحث عن مشبطات صديقة للبيئة و آمنة بشكل أكبر مثل المشبطات العضوية . [5]

I . 8 . 1 . تصنيف المشبطات : Inhibitors classifications

يمكن للمشبطات أن تكون كيميائية اصطناعية أو طبيعية مصنفة إلى مشبطات عضوية أو غير عضوية. وتكون المثبيطات غير العضوية كاتودية و أنودية , أما المشبطات العضوية تكون غالبا إمتزازية .



الشكل (I - 4) : مخطط توضيحي لأصناف المشبطات [5]

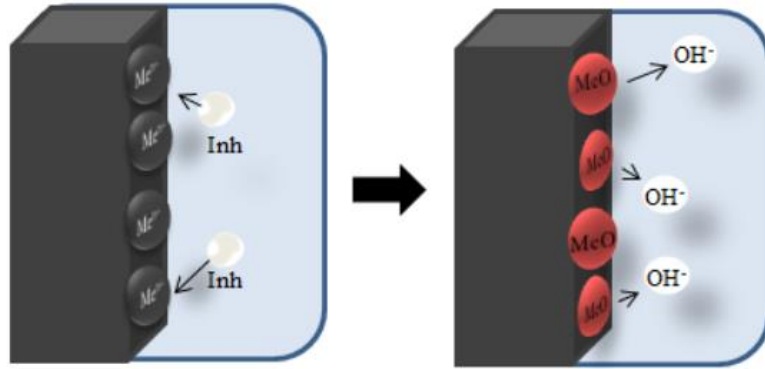
I . 1 . 1 . 8 . المشبطات غير العضوية :

يمكن أن تكون هذه المشبطات أنودية أو كاتودية . وفيما يلي توضيح لكل منهما :

المثبيطات غير العضوية الأنودية :

وتسمى أيضا بمشبطات التخميل ، حيث تقوم بالتفاعل الأنودي مع استمرار تفاعل التآكل في بداية الأمر ومن ثم يتفاعل هذا النوع من المشبطات مع نواتج تآكل المعدن وتشكل طبقة على سطح المعدن وتكون هذه الطبقة متماسكة وغير قابلة للدوبان في بيئة التآكل وبذلك تحمي سطح المعدن من الاستمرار بالتآكل .

إن المثبطات الأنودية تتفاعل مع الأيونات المعدنية Me^{n+} المنتجة على السطح وتشكل عموماً هيدروكسيدات ضعيفة الذوبان تترسب على سطح المعدن فتصبح بذلك غير نفوذة بالنسبة للأيون المعدني .. تتشكل أيونات OH^- كنتائج تحلل عند تفاعل المثبط مع هيدروكسيد المعدن ويبقى أوكسيد المعدن على السطح . [13]



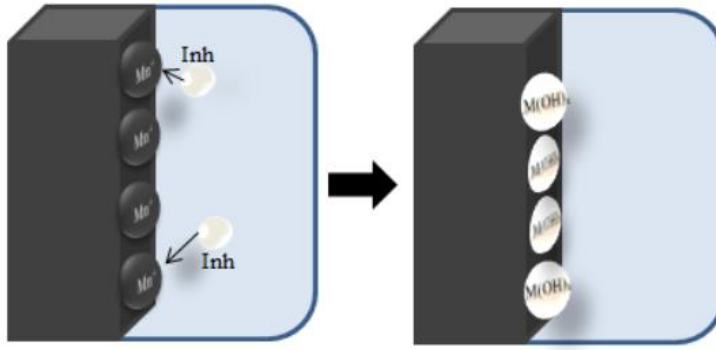
الشكل (5- I) : توضيح لآلية عمل المثبطات غير العضوية الأنودية [13]

عندما تصل تراكيز المثبط إلى قيمة مرتفعة بالقدر الكافي تصبح كثافة التيار دون وجود مثبط أعلى منها عند وجود مثبط وهذا يؤدي بدوره إلى تخميل التآكل .
ومن أهم الأمثلة على المثبطات الأنودية غير العضوية : النترات و الموليبدات و الكرومات و الفوسفات والهيدروكسيدات والسيليكات ..

- المثبطات غير العضوية الكاتودية :

تقوم المثبطات الكاتودية بمنع التفاعل الكاتودي للمعدن ، لهذه المثبطات أيونات معدنية قادرة على القيام بتفاعل كاتودي بفعل فلويتها العالية وبالتالي إنتاج مركبات غير قابلة للذوبان وهذا يحدث بشكل تلقائي في المواقع الكاتودية ، و هذا يؤدي إلى زيادة مقاومة السطح للتآكل .

تشكل المثبطات الكاتودية حاجزا من الرواسب تستعصي على المعدن وتغطيه فهي تقيده وتحجبه كلياً عن البيئة المحيطة (الوسط المسبب للتآكل) حتى وان كان مغموراً غمراً تماماً . [13]

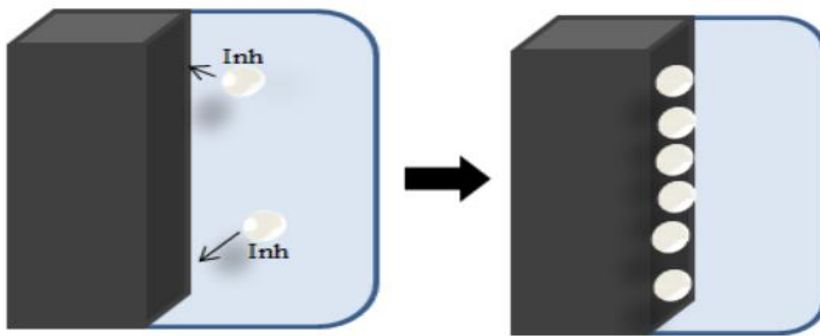


الشكل (I-6) : توضيح لآلية عمل المثبطات غير العضوية الكاثودية [13]

إن التفاعل الكاثودي لا يتعلق بتركيز المثبط عادة ولذلك يعد أكثر أمناً من المثبطات الأنودية إلى حد ما .
 من أهم الأمثلة على المثبطات غير العضوية الكاثودية :
 أيونات : الزنك ، المغنيزيوم، النيكل في وسط مائي حيث تشكل $Ni(OH)_2$ ، $Zn(OH)_2$ ، $Mg(OH)_2$ التي تترسب على سطح المعدن فتحميه ، ويمكن أن تقوم الفوسفات و الفوسفونات وأملاح الكالسيوم بالآلية نفسها . [13]

2.1.8. I . المثبطات العضوية :

تقوم المثبطات العضوية في بعض الأحيان بدور مثبطات كاثودية أو أنودية أو كاثودية و أنودية معا. وكقاعدة عامة تعمل على التثبيط من خلال عملية الامتزاز على سطح المعدن فتشكل حاجزا أو طبقة واقية (Film) على سطح المعدن لإعاقة التآكل وبالتالي تقلل من سرعته , هذا النوع من المثبطات يظهر كفاءة تثبيط جيدة وأقل خطرا على البيئة . [13]



الشكل (I-7) : توضيح لآلية عمل المثبطات العضوية [13]

تتعلق كفاءة وفعالية التثبيط The efficiency of an organic inhibitor عند استخدام هذه المثبطات العضوية بكثير من العوامل نذكر منها :

- البنية الكيميائية للمركبات مثل حجم الجزئ العضوي .
- العطرية والترافق وطول السلسلة الكربونية .
- نوع وعدد ذرات الترابط أو المجموعات σ و π .
- طبيعة وشحنة سطح المعدن في وضع الامتزاز .
- القدرة على تشكيل معقد على سطح المعدن .
- ذوبانية للمركبات العضوية (في المحاليل المسببة للتآكل) . [5]

وتزداد فعالية المثبطات العضوية بوجود المجموعات القطبية مثل : الأزوت (N) و الأوكسجين (O) و الكبريت (S) و الفوسفور (P) في الجزئ كما تزداد عند استخدام المركبات الحلقية غير المتجانسة والعطرية والمركبات التي تحوي روابط من نوع π . وعموما يعد الجزء غير المحب للماء أو المحب للماء مركز التفاعل لحدوث عملية الامتزاز. إن المركبات العضوية التي تحوي N ; O ; S ; P تمتاز على السطح المعدني وتحجب مواقع التآكل النشطة , و من الطرق الأكثر فعالية وتملك كفاءة مرتفعة للتثبيط هي المركبات التي تحوي روابط من نوع π ، ومن الجدير بالذكر أن كفاءة المثبطات العضوية تتعلق بتركيزها لذلك يعد تركيز المثبطات العضوية أمرا بالغ الأهمية . [13] وأمثلة على هذا النوع من المثبطات نجد:

الأمينات ، اليوريا ، بنزيرازول ، تيرازول ، الألدهيدات ، مركبات النتروجين الحلقية غير المتجانسة ، المركبات المحتوية على الكبريت ، الحموض الكربوكسيلية ، حمض الأسكوربيك ، التريامين ، الكافيين ، وغيرها من المستخلصات الطبيعية . [13]

9. I . ظاهرة الامتزاز :

هو ظاهرة سطحية يتم فيها التصاق وتجمع مادة بشكل جزيئات أو ذرات أو أيونات بسطح معدن صلب أو سائل ، ويطلق على المادة التي يحدث لها امتزاز على السطح بالمادة الممتزة والسطح الذي يتم عليه عملية الامتزاز بالمزاز. عادة ما يصاحب هذه العملية تغير في الطاقة الحرة ΔG كما يصاحبه نقصان في الأنثروبي ΔS هذا راجع بسبب تقيد الجزيئات نتيجة ارتباطها بسطح المعدن مقارنة بما كانت عليه قبل حدوث الامتزاز هذا ما يؤدي أيضا إلى نقصان المحتوى الحراري ΔH . كل هذا يفسر وفق العلاقة الترموديناميكية التالية :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

حيث T: درجة الحرارة

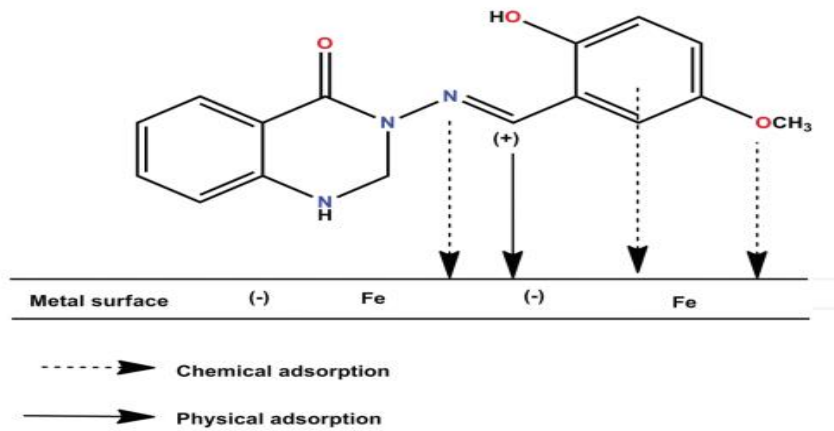
ومن هذه العلاقة يتبين أن قيمة الأنتالبي سالبة , إذن عملية الامتزاز ناشرة للحرارة . [14]
تعتمد آلية عمل مثبطات التآكل العضوية على ظاهرة الامتزاز و يكون هذا على السطح بتشكيل طبقة واقية (Film) تزيح الماء عن السطح المعدني وتحميه ضد التدهور.
يتأثر الامتزاز بالتركيب الكيميائي للمثبطات العضوية والطبيعة الشحنة ، وتوزيع الشحنة في الجزيء ونوع الوسط (PH ، الجهد الكهربائي) . و يعتمد الامتزاز الفيزيائي على التفاعل الكهروستاتيكي بين شحن المعدن وشحن الجزيء المثبط ، بينما يرتبط الامتزاز الكيميائي بتفاعلات المانح و المستقبل the donor-acceptor interactions بين أزواج الإلكترونات الحرة والمحط d الشاغر منخفض الطاقة للمعدن . [13]

1.9.I . الامتزاز الفيزيائي : physical adsorption

يحدث هذا النوع إذا تم الارتباط بين السطح الماز والجزيئات الممتزة بقوى التجاذب الطبيعي والمتمثلة في قوى فاندرفال ، و يقتصر على تكوين طبقة جزيئية واحدة على سطح الماز يسمى (بالأحادي الجزيئية) و تكوين عدة طبقات جزيئية تسمى (بمتعدد الجزيئات) كما أن له طاقة لا تتعدى 40 كيلو جول /المول. [14]

2.9.I . الامتزاز الكيميائي : Chemical adsorption

يحدث هذا الامتزاز إذا تم الارتباط بقوى كيميائية قوية أكبر من قوى فاندرفال . حيث تتكون روابط كيميائية قد تكون تساهمية بين الجزيئات الممتزة و السطح الماز. ويقتصر على تكوين طبقة جزيئية واحدة على سطح الماز يسمى (بالأحادي الجزيئية) ويكون طاقته عالية على عكس الامتزاز الفيزيائي حيث يقدر بحوالي 80 كيلو جول/المول. [14]
و الشكل التالي هو مثال توضيحي لظاهرة الامتزاز: [13]



الشكل (8- I) : توضيح لآلية الامتزاز الفيزيائي و الكيميائي

والجدول التالي يوضح أهم الفوارق بينهما: [15]

الخصائص	الامتزاز الفيزيائي	الامتزاز الكيميائي
أنواع القوى	قوى فيزيائية ضعيفة متمثلة في قوى فاندرفال	قوى كيميائية قوية تنشأ عنها تشكل روابط تساهمية
خصائصه	غير انتقائي ممكن أن يحدث عند أي شرط	انتقائي يحدث عند شروط معينة من درجة حرارة وضغط
طاقة التنشيط	طاقة التنشيط قليلة	طاقة تنشيط عالية
درجة الحرارة	منخفضة	مرتفعة
آلية التفاعل	عكوس	غير عكوس
سرعة التفاعل	بطيء	سريع
نوع التكوين	تكوين متعدد وأحادي الجزيئة	تكوين أحادي الجزيئة

الجدول (2- I) : أهم الفوارق بين الامتزاز الكيميائي و الفيزيائي

10. I . كفاءة التثبيط : Inhibition efficiency

تمثل كفاءة التثبيط النسبة المئوية للتثبيط حيث تشكل معياراً يدل على فعالية المثبط .
و تحسب كفاءة التثبيط من العلاقة :

$$IE \% = \frac{CR_0 - CR_i}{CR_0} \times 100$$

حيث : $IE \%$ تمثل نسبة كفاءة و فعالية التثبيط

CR_0 تمثل معدل التآكل في غياب المثبط

CR_i تمثل معدل التآكل في وجود المثبط [5]

I . 11 . أهم العوامل المؤثرة على كفاءة التثبيط :

I . 11 . 1 . وجود الأزواج الإلكترونية الحرة :

إن احتواء المثبط العضوي على أزواج إلكترونية حرة سواء من خلال وجود ذرات غير متجانسة فيه مثل النيتروجين أو الأكسجين أو الكبريت أو الفوسفور بالإضافة إلى أزواج إلكترونية حرة في الروابط الثنائية أو في الحلقات العطرية يحسن من ظاهرة الامتزاز ، فهي تسمح بتشكيل الروابط التساهمية مع المحطات d الفارغة لسطح المعدن (le métal d orbital libre) مما يسمح بثبات أكبر للمثبط .

و يكون ترتيب تثبيط التآكل معاكس لكهروسالبية العناصر : $P > S > N > O$ [13]

I . 11 . 2 . الوسط و الذوبانية :

في البيئة الحمضية ، يتم برتنة Protonation (إضافة بروتون) الذرات غير المتجانسة التي تعزز التفاعلات بين المثبط و السطح . كأنها عملية احلال و ذوبان للمركبات العضوية وخاصة السلاسل الأليفاتية المائية مع جزيئات الماء الممتصة على سطح المعدن (تشكيل معقدات تعيق عملية التآكل) . [13]

I . 11 . 3 . البنية الجزيئية للمثبط العضوي :

إن لوجود السلاسل الأليفاتية بالغ التأثير على عملية التثبيط إذ يظهر تنافر بين الجزء غير القطبي الكاره للماء من المثبط مع الوسط القطبي . تشكل هذه السلاسل الكارهة للماء طبقة واقية على السطح معدن / ماء . الحجم و الوزن الجزيئي للمثبط العضوي يلعبان دور كبير في كفاءة التثبيط فكلما كان الجزيء أضخم والسلسلة أطول كانت مساحة الطبقة الواقية أكبر و بالتالي كان التثبيط أفضل .

حيث $R_3N > RNH > RNH_2$ يمثل السلسلة الهيدرو كربونية [13]

I . 11 . 4 . تركيز مادة المثبط :

لتركيز مثبطات التآكل تأثير كبير على فعالية التثبيط Inhibition efficiency ، فينخفض معدل التآكل مع زيادة تركيز المثبطات بسبب تزايد الكمية الممتزة من المثبط على السطح . [13]

I . 11 . 5 . طبيعة سطح المعدن :

تواجد المناطق الأنودية و الكاثودية (الأيونات الموجبة و السالبة ...) على سطح المعدن يعزز الامتزاز الفيزيائي . [16]

I . 11 . 6 . المجموعات الوظيفية في المثبط :

تسمح وجود المجموعات الوظيفية سواء الساحبة و المانحة الداخلة في البنية التركيبية للمثبط :

$\cdots CN-, CO-, CHO-, NO_2-, SO_3H-, NH_2-, OH-, OR-, X -$ في استقطاب المثبط

و المساهمة في تفعيل القوى الكهروستاتيكية و تعزيز ظاهرة الامتزاز . [17]

I . 11 . 7 . تفرع السلسلة في المثبط :

بالرغم ما للتفرعات و الجذور من أهمية في زيادة حجم الجزيء المثبط و تحسين فعالية التشييط بزيادة سمك الطبقة الواقية (Film) ، إلا أن لها جانبا آخر في التأثير على هذه الفعالية فهي تعيق تشكل الروابط التساهمية للأزواج الالكترونية الحرة و كذلك انقاص القوى الكهروستاتيكية بحجب المواقع الأنودية و الكاثودية للسطح مما يؤثر سلبا على فعالية التشييط . [16]

المراجع :

العربية :

- [1] عمر بن عبد الله الهزازي ، الكيمياء الكهربائية ، ص: 800 - 807 .
- [2] خالد عثمان شرف، دراسة سلوك الفولاذ الكربوني في الأوساط المائية، مجلة جامعة دمشق العلوم الهندسية المجلد الثامن والعشرون ، ، 2012 العدد الأول ص : 382 - 384 .
- [3] عيسى مسعود بغني ، أساسيات هندسة التآكل 2006/7029 دار الكتب الوطنية – ليبيا 2006 ص: 27 - 57 و ص : 145 - 199 .
- [4] دغموش مسعودة ، تحضير وتحديد الخصائص الفيزيوكيميائية لبعض مركبات ثنائي ثيول ثيون وأملاحها المرافقة لتطبي فعاليتها التثبيطية في دراسة تآكل المعادن ، أطروحة دكتوراه ، ورقلة جامعة قاصدي مرياح ، 2014 .
- [5] أحلام جلال الجوجة ، دراسة تآكل الحديد وكيفية الحماية منه باستخدام طرائق كيميائية وكهربائية ، مذكرة ماجستير سوريا جامعة البعث . ص : 19 - 27 .
- [6] عمر عبد الله الهزازي ، الفصل الثامن عشر: التآكل والسيطرة عليه ، الكيمياء الكهربائية ، ص: 546 و 555.
- [7] منال معلول ، تقدير الفعالية التثبيطية للمستخلص المائي للنبات الصحراوي *Moltikia Ciliata* تجاه تآكل الفولاذ الكربوني XC70 في أوساط حمضية ، مذكرة ماستر ، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي ، 2017 ص : 7 - 8 - 9 - 10 - 11 .
- [8] عادل عبده الزهراء رشق السعدي، دراسة منحنيات الاستقطاب للصلب الكربوني (X65-Steel) في الوسط الحمضي، مذكرة ماجستير ، جامعة القادسية -العراق 2016 .
- [9] نعامي كلثوم ، دراسة تأثير بعض المستخلصات النباتية على تثبيط تآكل الفولاذ الكربوني في وسط حمضي ، مذكرة ماستر ، جامعة قاصدي مرياح ورقلة ، 2020 ص : 10 - 11 - 26 - 27 - 28 .
- [10] مقدم خضرة ، دراسة الأثر التثبيطي لبعض مركبات ثنائي ثيول ثيون المستبدلة في الوضعية 4 و 5 بمجموعة ألكيل ، مذكرة ماجستير ، جامعة قاصدي مرياح - ورقلة ، 2005 .
- [11] بلغار آسيا ، دراسة القدرة المضادة للأكسدة واللبكتيريا وللتآكل للمستخلصات الفينولية لنبات (Dur) *Limonistrum Guyonianum* ، أطروحة دكتوراه ، جامعة قاصدي مرياح-ورقلة ، 2018 .
- [12] عمران فردوس ، طيبي نريمان ، دراسة نمذجة تثبيط التآكل لمستخلص نباتي على الفولاذ XC70 في محلول حمضي ، مذكرة ماستر ، جامعة قاصدي مرياح ورقلة ، 2022 ص: 24 - 25 .

- [14] محمد مجدي واصل ، كتاب أسس كيمياء السطوح ، الأكاديمية الحديثة الكتاب الجامعي ، 2007م ص : 9-10-11-12-13.
- [15] بباية نور الإيمان ,أولاد أبو الخير مسعودة , دراسة الفعل التثبيطي لبعض المركبات العضوية في وسط أكال لنوع من الفولاذ (دراسة نظرية) ,مذكرة ماستر ,جامعة قاصدي مرباح -ورقلة 2021 ,ص:19.
- [16] حميدة عيدان سلمان الفتلاوي - كلية التربية للعلوم الصرفة - قسم الكيمياء ، م.م. محمود الكرعراوي - مديرية تربية كربلاء المقدسة - ثانوية الذرى للمتميزين ، مثبتات التآكل العضوية ، مقال علمي ، جامعة كربلاء ، ماي 2021 .
- [17] أحمد زكي سيد ،تأثير المجموعات في الكيمياء العضوية ، مقال علمي ، منتدى حديقة الكيمياء العربية ، الثلاثاء 11 ديسمبر 2007 .

الأجنبية :

[13] Camila G. Dariva and Alexandre F. Galio ,Corrosion Inhibitors- Principles , Mechanisms and Applications, chapter 16, Aliofkhazraei M.,*Developments in Corrosion Protection*, (2014).pp: 367- 368 - 370 – 373

الفصل الثاني

النمذجة الجزيئية

II. 1. مقدمة :

استند الكيميائيون على مبدأ البساطة والقوة التفسيرية لأشكال النماذج الجزيئية للمركبات الكيميائية في وقت مبكر، وبمرور الزمن كان من الطبيعي تطوير النظريات والرياضيات للمساعدة في فهم التركيب الجزيئي وفهم تغيرات الأشكال مع التفاعلات الكيميائية. فهذا التطوير توسع مصطلح الأشكال الجزيئية على مدى العقود الماضية من أداة لتصوير الأشكال ثلاثية الأبعاد وتحليل خصائص الجزيئات وسلوكها على المستوى الذري، إلى استخراج قاعدة بيانات واجراء فحص الأدوية بالتمثيل ثلاثي الأبعاد للمركب.

و تُستخدم كل الطرق النظرية والحسابية لنمذجة وتمثيل سلوك الجزيئات ، ومن هذه الطرق تلك المستخدمة في مجالات الكيمياء الحسابية ، وتصميم الدواء ، وعلم الأحياء الحسابي وعلوم المواد، إذ توظف جميعها لدراسة الأنظمة الجزيئية الممتدة من أنظمة الكيمياء الصغيرة إلى كبيرة الجزيئات ، وحتى إلى المركبات البيولوجية الكبيرة . [1]

تعتبر النمذجة الجزيئية على أنها مجموعة من التقنيات الحسابية القائمة على طرق الكيمياء النظرية والبيانات التجريبية التي يمكن استخدامها إما لتحليل الجزيئات والأنظمة الجزيئية أو للتنبؤ بالخصائص الفيزيائية والكيميائية و الحيوية وهي بمثابة جسر بين البيانات النظرية و التجريبية من أجل:

- استخراج النتائج لنموذج معين .
- مقارنة التنبؤات النظرية بالنتائج التجريبية للنموذج .
- المساعدة في فهم وتفسير الملاحظات التجريبية .
- الربط بين التفاصيل المجهرية على المستوى الذري والجزيئي والخصائص الفيزيائية والكيميائية للنموذج .
- تقديم معلومات غير متوفرة من تجارب حقيقية .

بفضل تطور الكمبيوتر في السنوات الأخيرة وظهور الحوسبة المكثفة على وجه الخصوص ، أصبحت النمذجة الجزيئية تحديًا حقيقيًا. في الواقع تميل الأنظمة الجزيئية التي يتم إجراؤها للدراسة إلى أن تصبح أكثر وأكثر تعقيدًا و يرتبط هذا التعقيد بالطبع بحجم الجزيئات المدروسة (عدة مئات الآلاف من الذرات للجزيئات البيولوجية على سبيل المثال) وكذلك بالبنية الجوهريّة للذرات نفسها ، ولكن أيضا بدرجة الدقة المطلوبة للحساب لكميات فيزيائية معينة [2]

II. 2. تعريف النمذجة الجزيئية :

النمذجة الجزيئية هي تطبيق للطرق النظرية و الحاسوبية لحل المشكلات التي تنطوي على التركيب الجزيئي والتفاعل الكيميائي يمكن أن تكون هذه الأساليب بسيطة نسبيًا و قابلة للاستخدام بسرعة ، أو يمكن أن تكون معقدة للغاية و تتطلب مئات الساعات من وقت الكمبيوتر. بالإضافة إلى ذلك ، غالبًا ما تستخدم هذه الأساليب وسائل إنفوجرافيك (مخططات معلوماتية بيانية) معقدة للغاية والتي تسهل بشكل كبير تحويل كميات رائعة من الأرقام إلى عدد قليل من التمثيلات الرسومية التي يمكن تفسيرها بسهولة .

تنقسم طرق النمذجة الجزيئية إلى ثلاثة أنواع رئيسية وهي :

- حسابات ميكانيك الكم التي تعتمد على الترتيب الالكتروني (Ab-initio)
- الحسابات المعتمدة على الطرائق نصف التجريبية
- الحسابات التجريبية " الميكانيك الجزيئية " [2]

II. 3. معادلة شرودنغر Schrödinger :

إن معادلة شرودنغر Schrödinger هي نقطة الانطلاق لأية مناقشة في ميكانيك الكم، والنموذج الكامل للمعادلة المتعلقة بالزمن (01) والمعادلة التي لا تعتمد على الزمن (03) على التوالي :

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \Psi \quad (01)$$

في هذه المعادلة تعني Ψ دالة موجية تصف النظام الكمومي (نظام صغري مثل حجم الذرة) .

\hbar : ثابت بلانك المخفض.

\hat{H} : معامل هاميلتون يصف الطاقة الكلية لكل دالة موجية معتبرة.

معادلة شرودنغر (02) المعتمدة على الزمن في حالة جسيم يتحرك حركة توافقية تحت تأثير مجال :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, t) = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(r, t) + V(r, t) \Psi(r, t) \quad (02)$$

حيث أن :

V : تأثير حقل خارجي

m : كتلة الجسيم

t : الزمن

\hbar : ثابت بلانك مقسوم على 2π

r : المتجه $r = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k}$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

تتكون المعادلة من جزأين : الجزء الأول $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$ و هو يمثل مؤثر طاقة الحركة للجسيم، والجزء الثاني $V(r,t)$ وهو يمثل مؤثر الطاقة الكامنة للجسيم في المجال التوافقي (مثل مجال نواة الذرة). المجال التوافقي موصوف بالدالة $V(r,t)$ التي تعتمد على الزمن t والمكان r .

و تتعامل معاملة شرودنغر مع الجسيم (إلكترون مثلاً) الذي يتحرك في مجال نواة (مشحونة) على أنه في هيئة دالة موجية $\Psi(r,t)$ معتمدة على الزمن والموقع، حيث يعطي حل المعادلة صفات الجسيم وما يمكن له أن يمتلك من طاقة . [2]

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (03)$$

عندما يؤثر معامل هاميلتون على الدالة الموجية Ψ فرمما تكون النتيجة متناسبة طردياً مع نفس الدالة الموجية، فإذا كانت كذلك فتكون Ψ حالة مستقرة، و يعطي ثابت التناسب E طاقة الحالة Ψ . و لحل هذه المعادلة يجب إيجاد قيمة كل من E و Ψ . في الحالة العامة للأنظمة ذات الأهمية الكيميائية، والتي غالباً ما تكون متعددة الذرات و متعددة إلكترونية، لا يمكن حل هذه المعادلة تحليلياً، لذلك تم اقتراح تقديرات تقريبية . [2]

II. 4. طرق النمذجة الجزيئية :

II. 4. 1. طرق ميكانيك الكم :

يعتمد على حساب المدارات الجزيئية بحيث يزيد تعقيدها مع عدد الإلكترونات , و من بين طرق الكم الرئيسية طريقة هوكل وتعتبر من أبسط الطرق جميعا حيث تأخذ بعين الاعتبار الإلكترونات فقط وتستخدم تقريبا دقيقا , وبالرغم من ذلك فإنها تسمح بتفسير جزء كبير من التفاعل الكيميائي . يعتمد تطبيق تفاعل ميكانيك الكم على الأنظمة والجزيئات لمحاولة حل معادلة شرودنغر , فإنه يمكن وصف السلوك الإلكتروني والنووي للجزيئات , كونها مسؤولة عن الخصائص الكيميائية , بشكل واقعي من هذه المعادلة , ومع التطور المتزايد لموارد الكومبيوتر تطورت هذه الأساليب حيث أصبحت سهلة وأقل تعقيدا. [3] [4]

II. 4. 1. 1. طريقة الحل الشامل (Ab-initio) :

وتهدف إلى حل المعادلة الإلكترونية لشرودنغر لتحديد الدالة الموجية التقريبية للنظام المدروس , وتستغرق هذه الطريقة وقتا طويلا للحساب.

II. 4. 1. 2. نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) :

طريقة نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT من الطرق التي تعتمد على معادلة شرودنغر لكن بتغيير واستبدال الدالة الموجية بالتوزيع الإلكتروني مباشرة (دالة الكثافة الإلكترونية), والدالة الوظيفية هي عبارة عن دالة ينتج حلها دالة أخرى أي دالة الدالة , وبالتالي فإنه يمكن التعبير عن طاقة نظام إلكتروني بدلالة الكثافة. [5]

إن طريقة DFT تمكننا من تحديد الخصائص الجزيئية الهندسية بدقة , طاقات الروابط , وأنواع الطيف المختلفة للجزيئات المعقدة مثل مركبات التنسيق .

- **تاريخها:** تعود جذور نظرية دالة الكثافة (DFT) للعمل الذي وضعه توماس وفرمي في عام 1927 . ومع ذلك لوحظ أن نظرية دالة الكثافة أنشئت فعلا مع ظهور النظريات الأساسية لهونبرغ و كوهن وشام في عام 1964 والتي تستند عليها الطريقة الحالية . [6]

- **مبدأها:** مبدأ نظرية DFT يعتمد على عدم التعامل مع دالة موجة و الاستعانة بدالة الكثافة الإلكترونية القابلة للقياس بإعادة صياغة المسألة الكمومية و تحويلها من مشكلة نظام متعدد الجسيمات إلى نظام وحيد الجسيم. [7]

- **هدفها:** إن الهدف الرئيسي لنظرية DFT هو إيجاد الحالة الأساسية انطلاقا من البحث عن القيمة الدنيا للطاقة بالاعتماد على مبادئ ميكانيك الكم . [7]

II . 4 . 2 . الطرق نصف تجريبية (شبه تجريبية):

يتم فيها تقدير شروط الطاقة الأكثر صعوبة في الحساب من البيانات التجريبية , و تستغرق وقتا أقل للحساب و تستخدم أساسا للأنظمة الجزيئية الكبيرة جدا حيث نظم هذه الطريقة عدة حقول ومن بين هذه الطرق : ZINDO . MNDO . INDO . SAM1 . AM1 . PM3 ... [4] [8]

II . 4 . 3 . الطرق التجريبية (الميكانيكا الجزيئية) :

تعتبر هذه الطرق من أبسط الطرق المستخدمة وأسرعها , حيث يتم خلالها حساب طاقات الذرات وليس الإلكترونات , حيث تكمن أهميتها في سرعتها واستخدامها للمركبات ذات البنية الكبيرة نسبيا كالستيرويدات والبروتينات . ففي هذه الطريقة يتم النظر إلى الجزيئات على أنها مجموعة من الكرات المتصلة ببعضها البعض بواسطة نوابض , فيمكن حساب طاقة هذه المجموعة من النوابض والكرات عند معرفة الطول الطبيعي بين ذرتين وقيمة الزاوية , أيضا الطاقة اللازمة للشد أو الحني لهذه الرابطة أي النابض . و بمفهوم آخر يتم تغيير البنية الفراغية للجزيء حتى الحصول على أقل طاقة ممكنة بمعنىتهيئة البنية الفراغية وتحسينها. [9]

II. 5. تطبيقات الكيمياء الحاسوبية :

تعتمد النمذجة الجزيئية على المعرفة الدقيقة للكيمياء الفراغية للروابط الذرية داخل الجزيئات "طول الروابط التساهمية, أنصاف أقطار الذرات وزوايا التكافؤ أيضا زوايا ثنائية الأضلاع " , كما أنه يقوم بحسابات القوة على الذرات ويضع نماذج لتوزيع الإلكترونات والشحنات الجزيئية كذلك القوى الكهروستاتيكية .

إن حساب القوى المطبقة على ذرات الجزيء أو بين ذرات عدة جزيئات يجعل من الممكن تحديد المركبات المستقرة المقابلة للحد الأدنى من الطاقة, وهذا هو مجال الميكانيكا الجزيئية, أيضا هذا من الممكن أن يجعل التنبؤ بالتفاعلات الإيجابية بين الجزيئات وتنفيذ التصميم العقلاني للأدوية. تهتم النمذجة الجزيئية أخيرا بالعرض المرئي للجزيئات والمحاكاة ثلاثية الأبعاد , وهذا هو مجال الرسومات الجزيئية . [10]

II. 5. 1. البنية الجزيئية (Molecular Structure) :

يمكن إيجاد البنية الجزيئية الفراغية عند نقاط الاتزان ويمكن من خلال معرفة الحالة الانتقالية وطاقة المواد الداخلة والخارجة توقع سرعة التفاعل الحاصلة.

II. 5. 2. الفعالية الكيميائية (Chemical Reactivity) :

تكشف الكيمياء الحاسوبية عن فعالية التفاعل من خلال معرفة أماكن تموضع الإلكترونات في الجزيء يمكن إيجاد المواقع المحبة للنوى والمواقع المحبة للإلكترونات , كما يمكن حساب شحنات الذرات منفردة و حساب العزم ثنائي القطب (أو العزم متعدد الأقطاب) , بالإضافة إلى الخصائص الحرارية كطاقة جيبس والأنتالبية.

II. 5. 3. المطيافيات:

يمكن توقع و حساب مطيافيات مختلفة مثل IR , NMR , UV , RAMAN و خاصة للمركبات المجهولة و الجديدة . [11] [12]

II. 5. 4. تحديد المدارات الجزيئية الحدودية : مثل : SOMO - LUMO - HOMO

II . 6 . أهم المقادير الحسابية باستخدام دالة الكثافة DFT :

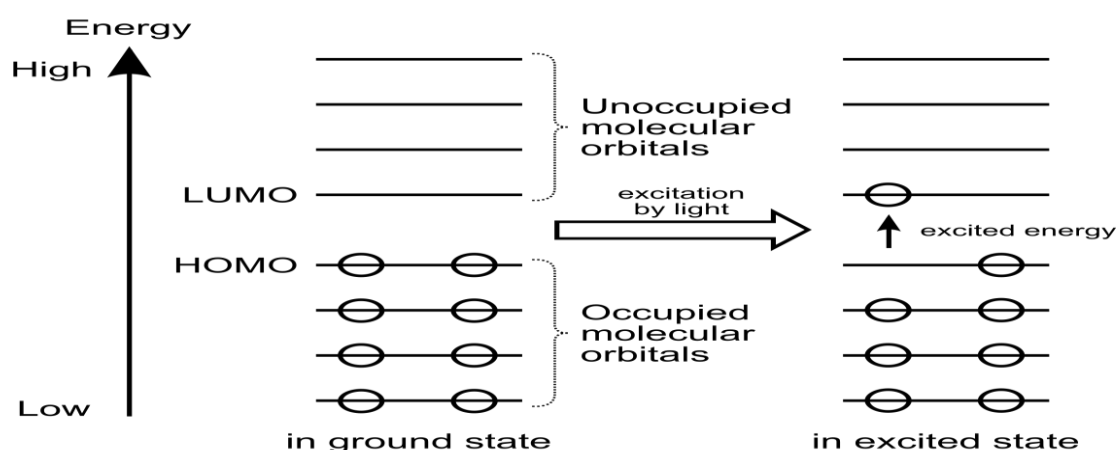
The calculated quantum chemical parameters

II . 6 . 1 . المدارات الجزيئية الحدودية: (FMO) Frontier molecular orbitals

و نميز فيه مدارين ، أعلى مدار جزيئي مشغول (HOMO) highest occupied molecular orbital وكذلك أدنى مدار جزيئي غير مشغول : (LUMO) lowest unoccupied molecular orbital و يساعدنا تحديد طاقة هذين المدارين على التنبؤ بمواضع و مراكز الامتزاز بالنسبة للجزيء المثبط ، من خلال انتقال الإلكترونات . إن طاقة المدارين HOMO و LUMO بالنسبة للمثبط لها علاقة وثيقة مع الجهد الأيوني (طاقة التأين) و كذلك الألفة الإلكترونية .

إن التفاعل بين العنصر المثبط و السطح يكون من خلال انتقال (تحول The donation of the electrons) الإلكترونات من HOMO نحو المدار d للمعدن ، و كذلك من المدار d للمعدن نحو LUMO (acceptance of the electrons) . إن أعلى قيمة لطاقة E_{HOMO} تشير إلى أحسن ميلان لاعطاء الإلكترونات و بالتالي تحسين عملية الامتزاز و الحصول على كفاءة تثبيط عالية . و في الجهة المقابلة فان طاقة E_{LUMO} تشير إلى قدرة الجزيء على استقبال و اكتساب الكترولونات ، وأدنى قيمة لطاقة E_{LUMO} تعبر عن أفضل قدرة على اكتساب الإلكترونات و منه تحسين عملية الامتزاز و الحصول على أفضل كفاءة للتثبيط . [13]

إذن قيمة قدرة و كفاءة المثبط تتناسب طرديا مع E_{HOMO} و عكسيا مع E_{LUMO} .



الشكل (II - 1) : توضيح للمدارات الحدودية الجزيئية

II . 6 . 2 . The energy gap : (الفجوة)

و هي الفرق بين قيمتي الطاقتين : E_{HOMO} و E_{LUMO} حساب قيمتها ذو أهمية بالغة إذ تعبر عن قيمة النشاط التفاعلي للمشبث العضوي تجاه سطح المعدن ، وكلما كانت ΔE_{L-H} أقل تزداد قدرة التثبيط و التفاعلية الكيميائية .
و تعطى بالعلاقة : [13]

$$E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$$

II . 6 . 3 . الكمون الكيميائي (μ) : Chemical potential

و يعتبر كذلك من أهم معاملات الالكترونية و ينتج عن التوزيع غير المنتظم للشحنة في مختلف الذرات داخل الجزيء . و كلما كانت قيمة (μ) أكبر تزداد عملية الامتزاز بين المشبث و سطح المعدن و تعطى قيمة الكمون الكيميائي بالعلاقة : [13]

$$\mu = \frac{E_{LUMO} + E_{HOMO}}{2}$$

II . 6 . 4 . طاقة التأين (I) : Ionization energy

و يعتبر هذا العامل من أهم المؤشرات للنشاط الكيميائي للذرات و الجزيئات ، فكلما زادت قيمته زاد الاستقرار . و يعطى بالعلاقة التالية : [13]

$$I = -E_{HOMO}$$

II . 6 . 5 . الألفة الالكترونية (A) : The electron Affinity

و تعبر عن مقدار الطاقة التي تحصل عليها (أو يجرها) ذرة أو جزيء خلال اكتساب الكترون ، و تحسب انطلاقا من العلاقة التالية : [13]

$$A = -E_{LUMO}$$

II . 6 . 6 . Electronegativity (χ) : الكهروسالبية

من خلال التجارب المختلفة تم الوصول أنه كلما كان الفارق في الكهروسالبية بين المثبط و المعدن صغير قلت معه كفاءة و قدرة الشبيط .

و تعطى قيمة الكهروسالبية بالعلاقة : [13]

$$\chi = \frac{I + A}{2} = \frac{-(E_{LUMO} + E_{HOMO})}{2}$$

II . 7 . 6 . Hardness (η) and softness (σ) : الصلابة و الليونة

و هما من أم الخصائص التي تعبر عن قياس مقدار استقرار و النشاط التفاعلي للجزيئات ، وتشير قيمة Hardness (η) إلى مقاومة السحابة الالكترونية في الذرات أو الأيونات أو الجزيئات للتشوه والاستقطاب خلال التفاعل . في الجزيء الذي يمتلك Hardness (η) أكبر تكون قيمة الطاقة E_{gap} أكبر و أوسع ، و قيمة (σ) softness تكون قيمة الطاقة E_{gap} أقل ، و منه نصل إلى أن المثبط الذي يمتلك أدنى قيمة لـ (η) Hardness فإنه يمتلك أعلى قيمة لـ (σ) softness وبذلك تكون كفاءة و قدرة الشبيط عالية .

و تعطى قيمة كل من Hardness (η) و softness (σ) بالعلاقتين : [13]

$$\sigma = \frac{1}{\eta}$$

$$\eta = \frac{I - A}{2} = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2}$$

II . 8 . 6 . Number of electrons transferred (ΔN) : عدد الالكترونات المنقولة

و يعبر عن عدد الالكترونات المنقولة (المعطاة) من المثبط إلى سطح المعدن ، و تزداد كفاءة الشبيط بزيادة عدد الالكترونات المنقولة (the electron-donating) إلى المعدن .

و تحسب قيمة عدد الالكترونات المنقولة وفق العلاقة التالية : [13]

$$\Delta N = \frac{\chi_{Fe} - \chi_{inh}}{2(\eta_{Fe} + \eta_{inh})}$$

حيث : χ_{Fe} : قيمة كهروسالبية المعدن (الحديد) η_{Fe} : قيمة Hardness للمعدن
 χ_{inh} : قيمة كهروسالبية المثبط η_{inh} : قيمة Hardness للمثبط

في معظم دراسات الكيمياء الحاسوبية تستخدم القيم النظرية للمعدن في حساب (ΔN) :

$$\eta_{Fe} = 0 \text{ ev/mol} \quad \chi_{Fe} = 7 \text{ ev/mol}$$

و كل ما تكون قيمة $\Delta N > 0$ يعني أن المثبط هو الذي أعطى الالكترونات للمعدن [13]

9.6. II . مؤشر الالكتروفيلية (ω) The electrophilicity index

و تعبر عن قابلية الأنواع الكيميائية لاكتساب الكترونات ، ففي معظم المتفاعلات النكليوفيلية تكون قيمة μ و ω صغيرة ، بينما في المتفاعلات الالكتروفيلية تكون قيمة μ و ω كبيرة ، و منه في هذا المؤشر ω نقيس استقرار و ثبات الطاقة عندما يستقبل النظام شحن الكترونية (ΔN) من الوسط .

و تحسب قيمة هذا المؤشر من العلاقة : [13]

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta}$$

10.6. II . طاقة التجاذب مثبط - معدن : molecule-metal interaction energy

و تعبر عن التأثير بين جزيء المثبط و المعدن و تتعلق بقيمة الكهروسالبية و الصلابة Hardness و تعطى بالعلاقة

التالية : [13]

$$\Delta\psi = \frac{\chi_{Fe} - \chi_{inh}}{4(\eta_{Fe} + \eta_{inh})}$$

حيث : χ_{Fe} : قيمة كهروسالبية المعدن (الحديد) η_{Fe} : قيمة Hardness للمعدن
 χ_{inh} : قيمة كهروسالبية المثبط η_{inh} : قيمة Hardness للمثبط

في معظم دراسات الكيمياء الحاسوبية تستخدم القيم النظرية للمعدن في حساب ($\Delta\psi$) :

$$\eta_{Fe} = 0 \text{ ev/mol} \quad \chi_{Fe} = 7 \text{ ev/mol}$$

Total energy change E_{B-D} : الطاقة الكلية المتبادلة : 11 - 6 - II

و تعبر عن قيمة الطاقة المتبادلة بين المثبط و المعدن ، و تعطى قيمتها بالعلاقة : [13]

$$E_{B-D} = -\frac{\eta}{4}$$

المراجع :

العربية :

- [1] محبوب أسماء ، محجوبي سندس ، تقييم منتجات الأيض الثانوي لنبات القطن ، و نمذجة أهم المركبات الفعالة و حساب شروط استقرارها و خصائص الـ QSAR لها ، مذكرة ماستر ، جامعة قاصدي مرباح ورقلة ، 2021 ص : 39 .
- [3] صبرينة كباس ، راضية هبال ، دراسة بواسطة النمذجة الجزيئية للبنية والخصائص الفيزيوكيميائية لبعض الجزيئات النيكلوزيدية المضادة للفيروسات، مذكرة ماستر ، جامعة قاصدي مرباح-ورقلة، 2018.
- [4] لوزي وسيلة ، تحليل نتائج كروماتوغرافيا (GC/MS) لمستخلص الكلوروفورم لنبته الكينوا Quinoa و نمذجة أهم المركبات ، مذكرة ماستر ، جامعة قاصدي مرباح ، ورقلة 2022 ، ص : 20 - 25.
- [5] مسعودة زعيعط ، دراسة الخصائص المرنة لمركب هيدريد الليثيوم LiH ، مذكرة ماستر ، جامعة قاصدي مرباح-ورقلة، 2013.
- [6] عهد غدير إبراهيم، دراسة بنيوية وضوئية لمركب الكينوكساليين باستخدام نظرية الدالة الوظيفية للكثافة، مذكرة ماستر، جامعة حمه لخضر-الوادي 2021، ص:10.
- [7] دغمان عائشة، برتيمه إيمان ، دراسة البنية البلورية لمركب فافيبيرافير باستخدام نظرية الدالة الوظيفية للكثافة، مذكرة ماستر ، جامعة حمه لخضر-الوادي 2020، ص:9.
- [8] رشيدة زواري أحمد ، دراسة البرمترات المحبة للماء والكارهة للماء على السطح المشترك(محب للماء /كاره للماء) للمضادات الحيوية الماكروليدية ذات 16 ذرة، مذكرة ماجستير، جامعة ورقلة، 2005.

الأجنبية :

- [2] C. Audouze, Vers une parallelisation par bandes en chimie quantique, Laboratoire de Mathematique, UMR CNRS 8628, Universite Paris-Sud, 2003 .
atoms and molecules. Vol.28, No.6
- [9] Introduction to the theory and: Lewars, E.G.(2016).Computational chemistry Applications of molecular and quantum mechanics .Springer.
- [10] Lee, Jumin ,et al .CHARMM-GUI input generator for NAMD, GROMACS, AMBER, OpenMM, and CHARMM/OpenMM simulations using theCHARMM36 additive force field . journal of Chemical theory and computation 12.1(2016):405-413.
- [11] Lewars ,E.G .Computational chemistry :introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics.Springer.2016.
- [12] kollman ,P .A .Advances and continuing challenges in achieving realistic and predictive simulations of the properties of organic and biological molecules.Accounts of Chemical Research,29(10),1996,461-469.
- [13] Nuha Ahmed Wazzan, Fatma Mohamed Mahgoub, DFT Calculations for Corrosion Inhibition of Ferrous Alloys by Pyrazolopyrimidine Derivatives, Chemistry Department, Faculty of Science, King Abdul-Aziz University, Jeddah, KSA,2Institute of Graduate Studies and Research, University of Alexandria, Alexandria, Egypt , Received December 25. 2013; revised January 18.2014; accepted January 25.2014 ; page : 8 . 9

الجزء التطبيقي

نتائج و مناقشة

III . 1 . الأجهزة و البرامج المستعملة :

III . 1 . 1 . الأجهزة :

تم استخدام جهاز كمبيوتر شخصي من نوع HP225-PC ، ذو الخصائص التالية:
المعالج : AMD E1-1500 APU with Radeon(tm) HD Graphics 1.48 GHZ .
سعة القرص الصلب 465 GB .
الذاكرة : Memory installée (RAM) : 4.00 GB بنظام تشغيل و ينداوز Windows 7 .

III . 1 . 2 . البرامج :

برنامج Gaussian 09W :

هو برنامج كيمياء حسابي قوي يمكنه إجراء العديد من العمليات الحسابية على جزئ معين ، و يعتبر من البرامج الشهيرة المستخدمة في الكيمياء الحسابية ، يوجد أكثر من خمسين برنامج و منها (Spartan, ORCA, GAMESS) يمكنه العمل على اي جهاز كمبيوتر في نظام التشغيل ويندوز و لينوكس و يوجد منه نسخ لنظام التشغيل : 32-bit و كذلك 64-bit . [1] [2]

برنامج Gauss View 5.0.8 :

التابع لبرنامج Gaussian (إنتاج نفس الشركة) من خلال هذا البرنامج نستطيع إدخال بيانات الحسابات من معلومات عن الشكل الفراغي والشحنة وطريقة العمل المتبعة ونوع العمل المراد تنفيذه، ثم اختيار اي طريقة من طرق الحساب لتحسين الجزئيات وحساب مواصفاتها. بالإضافة إلى ذلك مهمة هذه البرامج إظهار النتائج و الرسوم البيانية و الفراغية و حتى الحركية (في حالة الاهتزازات و آليات التفاعلات) و غيرها من النتائج. [3]

برنامج Hyperchem :

هو أحد البرامج المتقدمة في مجال النمذجة الجزيئية ذو قدرات حسابية عالية تتعلق بالأنظمة الجزيئية البسيطة والمعقدة، وهو قادر على رسم الجزيء ببعدين وثلاثة أبعاد وإحداثيات خطية وصولاً إلى أفضل شكل مستقر للجزيء [4] [5]

: Gauss Sum 2.2 برنامج

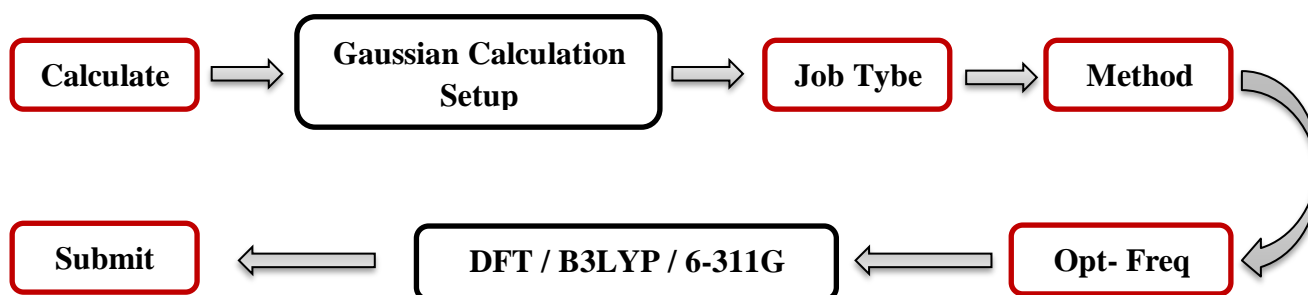
و هو أحد البرامج الرائعة في رسم البيانات و المخططات ، خاصة ما يتعلق بمنحى الأشعة تحت الحمراء IR .

: ChemDraw

هي أداة لتمكين العلماء المحترفين وطلاب العلوم والمؤلفين العلميين من التوصل للهياكل الكيميائية. يستخدم هذا البرنامج لرسم المركبات الكيميائية في صورها ثنائية وثلاثية الأبعاد والصور الفراغية المختلفة، كما يشتمل على خصائص أخرى مثل قياس أطوال الروابط الكيميائية والزوايا بين الروابط والكثافة الإلكترونية . [6] [7]

III - 2 - طريقة العمل :

- خلال دراستنا هذه سنركز على متابعة ثلاثة مشطبات عضوية ، قوم برسم بنية كل مركب ومشتقاتها في مساحة عمل برنامج ، ChemDraw أو إذا توفر لدينا الاسم نقوم بتحويله مباشرة إلى البنية المرافقة له بواسطة نفس البرنامج .
- ثم نقوم بحفظه بالامتداد (.mol) و ذلك لتسهيل فتحه بواسطة البرامج الأخرى .
- نفتح ملف (.mol) الخاص بكل مشبط بواسطة برنامج gaussview5.0.8 فتظهر لنا بنية المركب على مساحة العمل للبرنامج نقوم بإتباع الخطوات الموضحة لتحسين البنية .



الشكل (III-1) : مخطط توضيحي لطريقة الحساب برنامج Gaussian 09W

III - 3 - بنية المثبطات المدروسة :

في دراستنا هذه اخترنا ثلاثة مثبطات عضوية ، (قمنا باستخدام برنامج ChemDraw في إعطاء بنية كل مثبط)
نلخص بنية المثبطات المدروسة في الجدول التالي :

	Inh 1	Inh 2	Inh 3
البنية			
التسمية	ethanethioamide	thiourea	benzothioamide
الصيغة الجزيئية	C ₂ H ₅ NS	CH ₄ N ₂ S	C ₇ H ₇ NS
الكتلة (g)	75,0143	76,0095	137,0299
الحجم (A ^{o3})	291.31	274,51	446,26
كفاءة التثبيط IE% عند تركيز 10 ⁻³ M [8]	92	87	97

الجدول (III-1) : بعض الخصائص البنوية للمثبطات الثلاثة المدروسة

- نلاحظ تناسب طردي بين حجم المثبط و كفاءة التثبيط فالمثبط الثالث benzothioamide يمتلك أكبر حجم و أعلى كفاءة في التثبيط و أثبت ذلك في أغلب الدراسات التجريبية . [8]

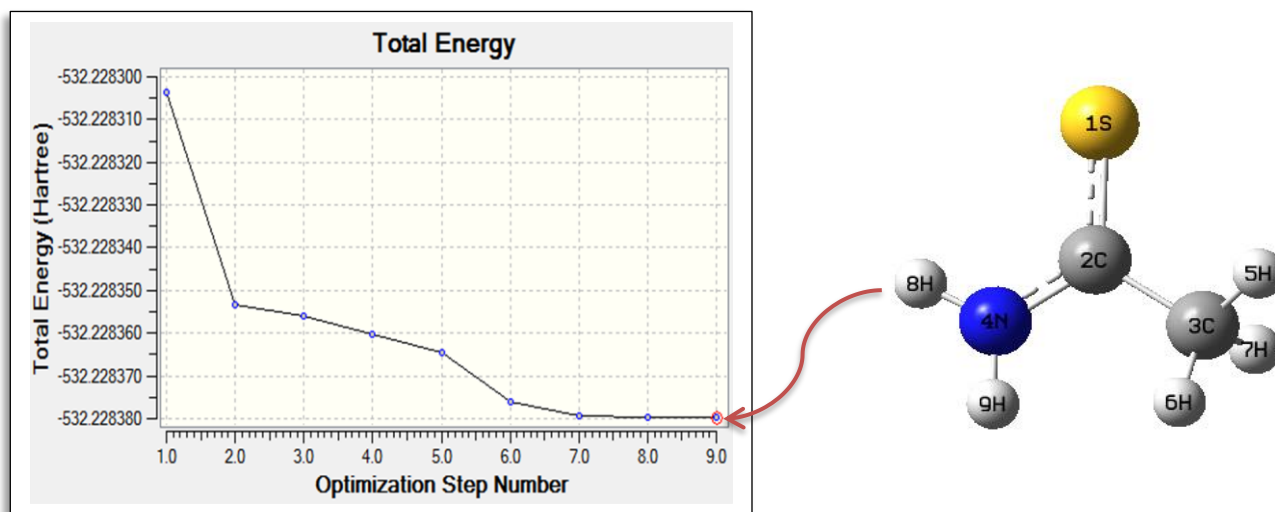
III . 4 . طاقة المركبات :

بواسطة برنامج Gaussian 09 نقوم برسم بنية كل جزيء مثبط و لتحصل على بنية محسنة و أكثر استقرارا نختار طريقة DFT بالقاعدة B3LYP/6-311G التي تعتبر من أحسن طرق النمذجة الجزيئية .

إن الحد الأدنى للطاقة معيار يحدد البنية التي يتبناها أي مركب أي البنية الأكثر استقرارا كما هو موضح في الأشكال (III-2-5-8) كما نلاحظ من خلال المنحنيات في الأشكال (III-3-6-9) الذي يربط بين مراحل تحسين البنية و الطاقة الكلية لكل مرحلة بالإضافة إلى منحني الأشعة تحت الحمراء IR الموضحة في الأشكال (III-4-7-8)

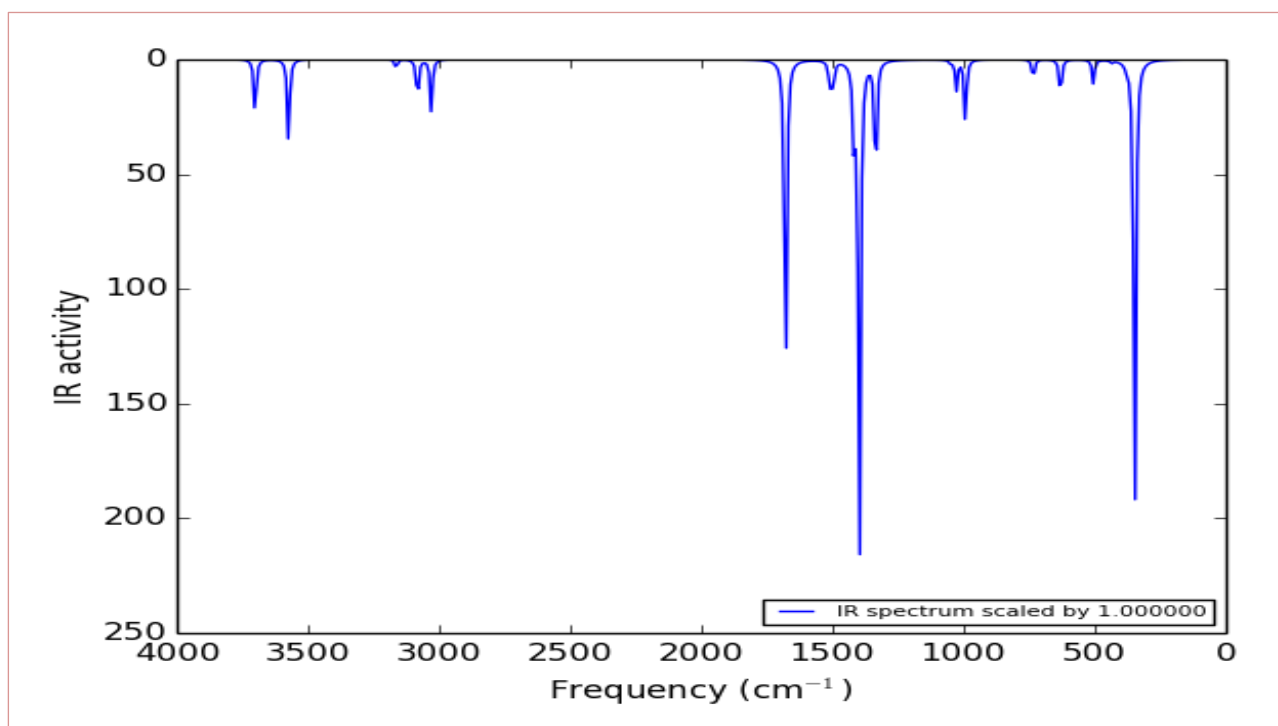
• طاقة المثبط الأول (Inh 1) : ethanethioamide :

و مر هذا المركب بـ 11 مرحلة حتى الوصول إلى الحد الأدنى للطاقة و التي وجدت قيمتها بالقيمة التالية :
 -532.22837962 a.u ، و يحتوي هذا المركب على مجموعة تناظر من نوع C1 ولقد تم التأكد من أن البنية أدناه هي
 الصغرى (minima) من خلال قيم التواتر لطيف الأشعة تحت الحمراء حيث لاحظنا عدم وجود تواتر تحييلي (سالب) .



الشكل (3-III) : منحى الطاقة الكلية للمثبط الأول

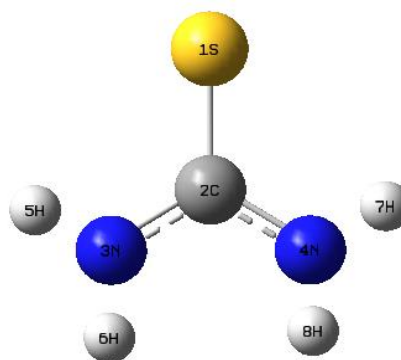
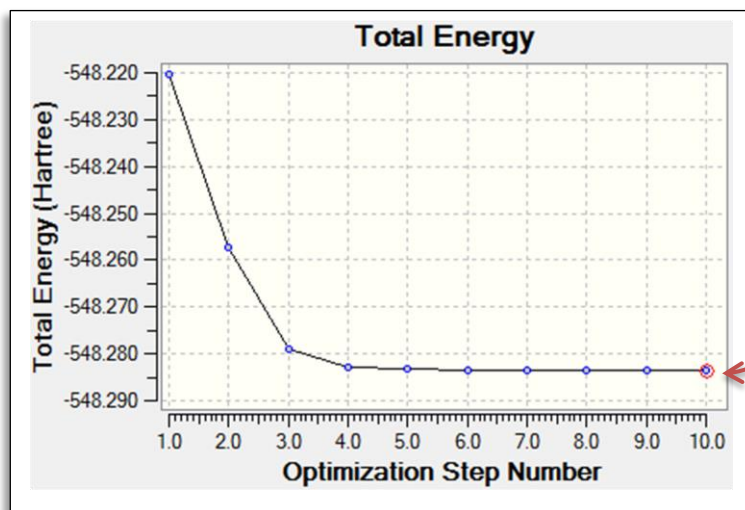
الشكل (2-III) : البنية الجزيئية للمثبط الأول



الشكل (4-III) : مخطط IR للمثبط الأول

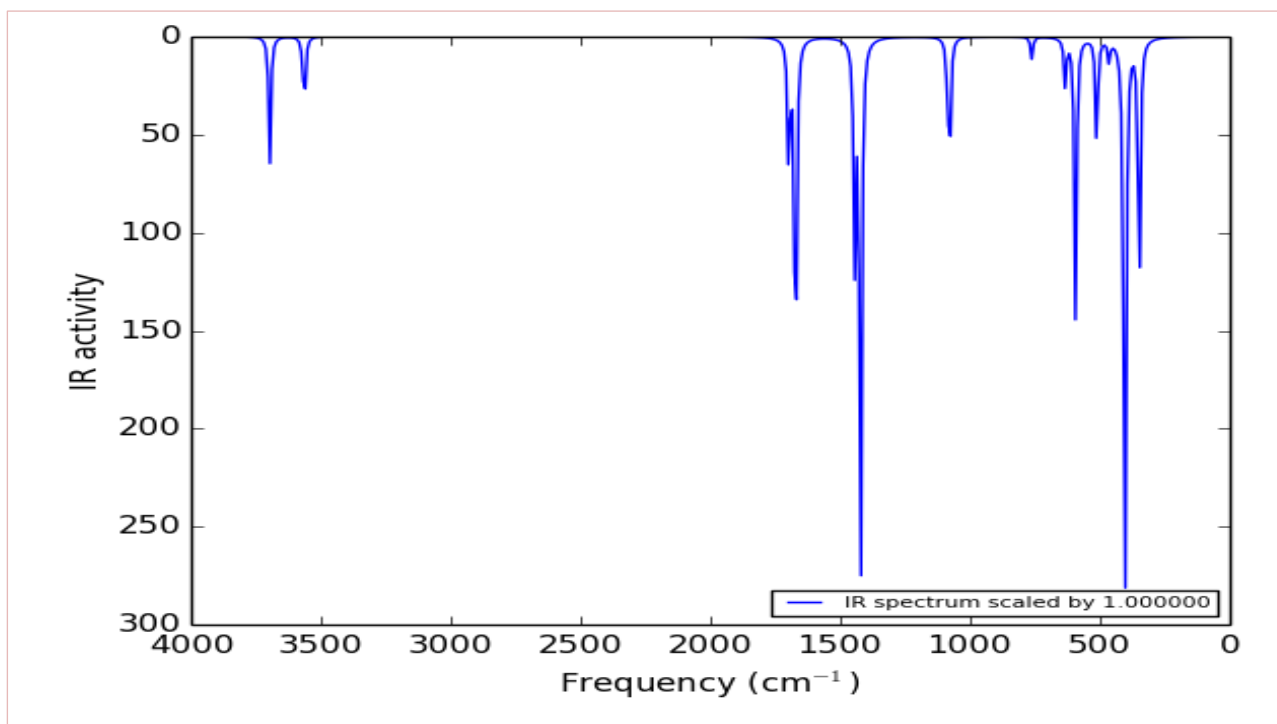
• طاقة المثبط الثاني (Inh 2) : thiourea

و مر هذا المركب بـ 10 مرحلة حتى الوصول إلى الحد الأدنى للطاقة و التي وجدت قيمتها بالقيمة التالية :
 - 548.28352394 a.u ، خلال التحسين الأول لبنية المركب لاحظنا وجود تواتر تخيلي (سالب) ، فلجاناً إلى تغيير
 نوع التناظر لهذا المركب من النوع C2V إلى النوع C2 ، ولقد تم التأكد من أن البنية أدناه هي الصغرى (minima)
 من خلال قيم التواتر لطيف الأشعة تحت الحمراء حيث لاحظنا عدم وجود أي تواتر تخيلي (سالب) .



الشكل (III-6) : منحى الطاقة الكلية للمثبط الثاني

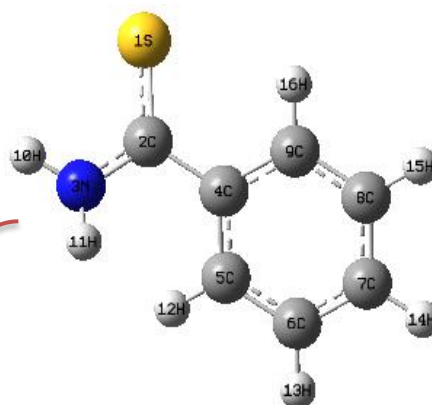
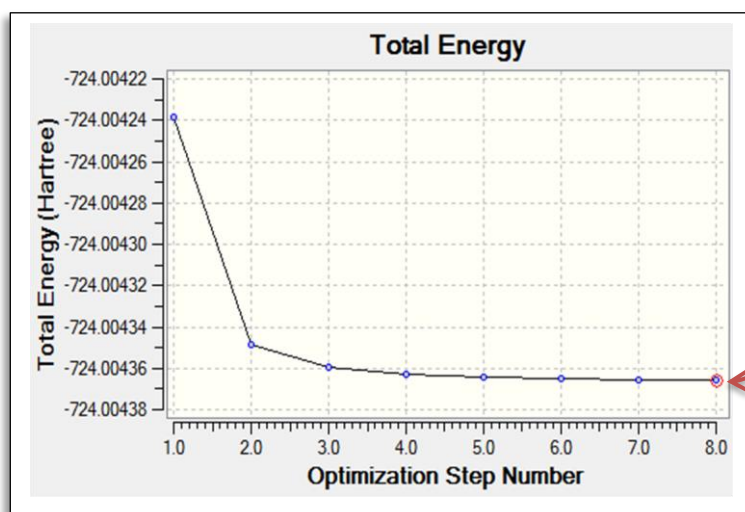
الشكل (III-5) : البنية الجزيئية للمثبط الثاني



الشكل (III-7) : مخطط IR للمثبط الثاني

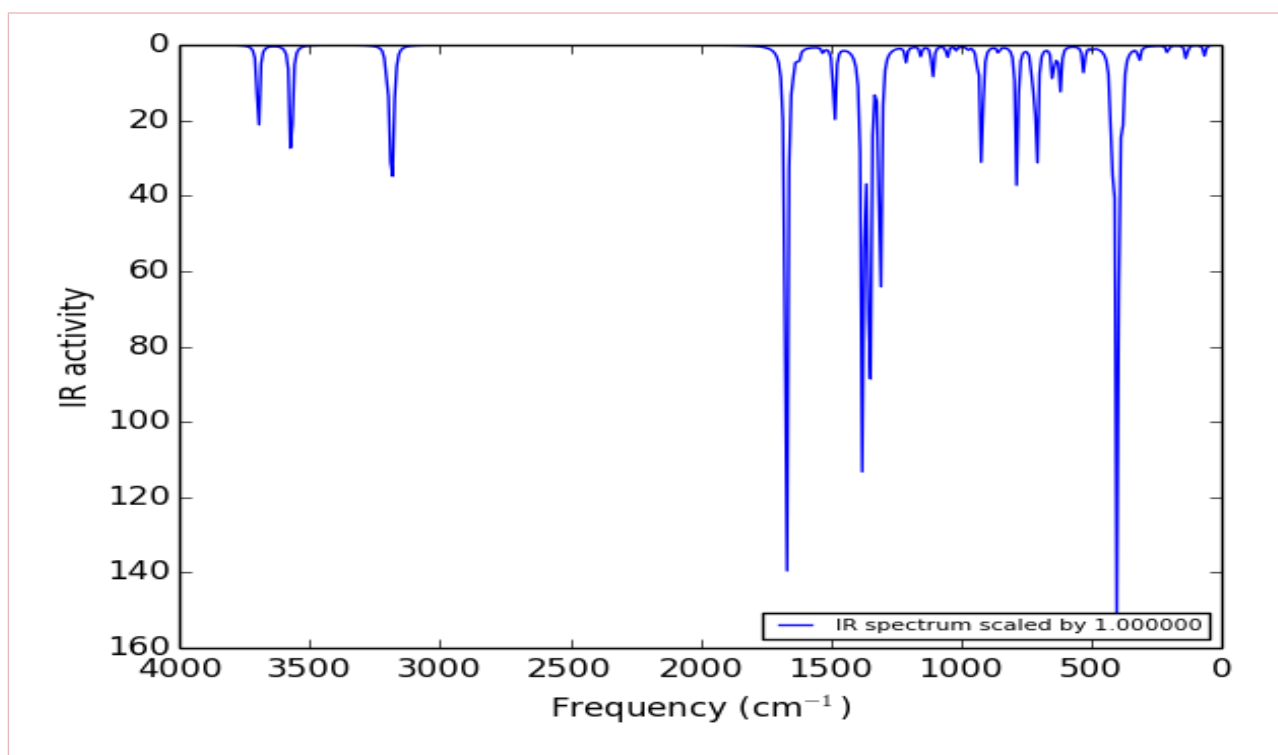
• طاقة المشبط الثالث (Inh 3) : benzothioamide

و مر هذا المركب بـ 8 مرحلة حتى الوصول إلى الحد الأدنى للطاقة و التي وحدت قيمتها بالقيمة التالية :
 - 724.00436571 a.u ، و يحتوي هذا المركب على مجموعة تناظر من نوع C1 ولقد تم التأكد من أن البنية أدناه هي
 الصغرى (minima) من خلال قيم التواتر لطيف الأشعة تحت الحمراء حيث لاحظنا عدم وجود تواتر تحييلي (سالب) .



الشكل (III-9) : منحني الطاقة الكلية للمشبط الثالث

الشكل (III-8) : البنية الجزيئية للمشبط الثالث

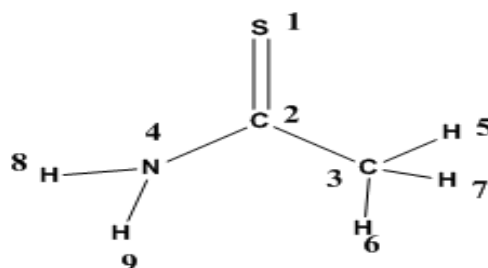


الشكل (III-10) : مخطط IR للمشبط الثالث

III - 5 - الدراسة البنيوية للمركبات :

• الدراسة البنيوية للمثبط الأول (Inh 1) : ethanethioamide

بواسطة برنامج Gaussian 09 نقوم بحساب أطوال الروابط للبنية و كذلك حساب قيم الزوايا الثلاثية والرابعة الموضحة بالجدول (III - 2-3-4) بالإضافة إلى قيم الشحنات لذرات المركب المتحصل عليها في الجدول (III-15) وقد تمت النمذجة بطريقة : DFT / B3LYP / 6-311G .



الشكل (III-11) :الصيغة المفصلة لجزء المثبط الأول

الجدول (III-2) : يمثل نتائج حساب أطوال الروابط للمثبط الأول ethanethioamide

DFT B3LYP / 6-311G	طول الرابطة (A°) a - b
1.6625	S1 - C2
1.5112	C2 - C3
1.3456	C2 - N4

الجدول (III-3) : يمثل قيم الزوايا الثلاثية للمثبط الأول ethanethioamide

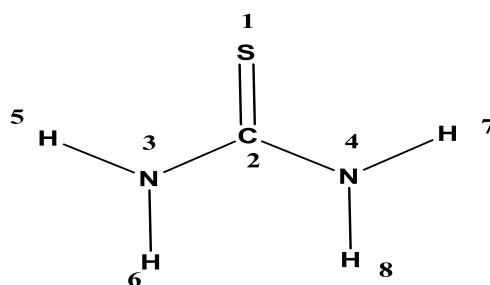
DFT B3LYP / 6-311G	الزاوية (°) a - b - c
123.04	S1 - C2 - C3
122.487	S1 - C2 - N4
114.451	C3 - C2 - N4

الجدول (4-III) : يمثل قيم الزوايا الرباعية (زوايا الفتل) للمشط الأول ethanethioamide

DFT B3LYP / 6-311G	الزاوية a – b – c – d
23.5326	S1 – C2 – C3 – H5
145.3619	S1 – C2 – C3 – H6
- 95.127	S1 – C2 – C3 – H7
- 158.1344	N4 – C2 – C3 – H5
- 36.305	N4 – C2 – C3 – H6
83.206	N4 – C2 – C3 – H7
1.117	S1 – C2 – N4 – H8
179.0937	S1 – C2 – N4 – H9
- 177.2264	C3 – C2 – N4 – H8
0.7504	C3 – C2 – N4 – H9

• الدراسة البنوية للمشط الثاني (Inh 2) : thiourea

بواسطة برنامج Gaussian 09 نقوم بحساب أطوال الروابط للبنية و كذلك حساب قيم الزوايا الثلاثية والرباعية الموضحة بالجدول (III - 5-6-7) بالإضافة إلى قيم الشحنات لذرات المركب المتحصل عليها في الجدول (III-16) وقد تمت النمذجة بطريقة : DFT / B3LYP / 6-311G .



الشكل (III-12) : الصيغة المفصلة لجزء المشط الثاني

الجدول (5-III) : يمثل نتائج حساب أطوال الروابط للمشط الثاني thiourea

DFT B3LYP / 6-311G	طول الرابطة (A°) a – b
1.6763	S1 – C2
1.3638	C2 – N3
1.3638	C2 – N4

الجدول (6-III) : يمثل قيم الزوايا الثلاثية للمشط الثاني thiourea

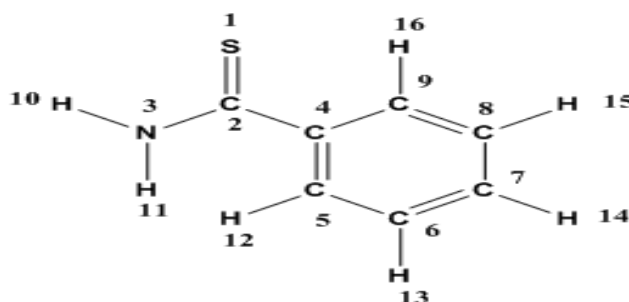
DFT B3LYP / 6-311G	الزاوية (°) a – b – c
122.7225	S1 – C2 – N3
122.7225	S1 – C2 – N4
114.555	N3 – C2 – N4

الجدول (7-III) : يمثل قيم الزوايا الرباعية (زوايا الفتل) للمشط الثاني thiourea

DFT B3LYP / 6-311G	الزاوية a – b – c – d
- 9.2182	S1 – C2 – N3 – H5
- 155.344	S1 – C2 – N3 – H6
170.7818	N4 – C2 – N3 – H5
24.656	N4 – C2 – N3 – H6
- 9.2182	S1 – C2 – N4 – H7
- 155.344	S1 – C2 – N4 – H8
170.7818	N3 – C2 – N4 – H7
24.656	N3 – C2 – N4 – H8

• الدراسة البنوية للمثبط الثالث (Inh 3) : benzothioamide

بواسطة برنامج Gaussian 09 نقوم بحساب أطوال الروابط للبنية وكذلك حساب قيم الزوايا الثلاثية والرابعة الموضحة بالجدول (III-8-10) بالإضافة إلى قيم الشحنات لذرات المركب المتحصل عليها في الجدول (III-17) وقد تمت النمذجة بطريقة : DFT / B3LYP / 6-311G .



الشكل (III-13) : الصيغة المفصلة لجزء المثبط الثالث

الجدول (III-8) : يمثل نتائج حساب أطوال الروابط للمثبط الثالث benzothioamide

DFT B3LYP / 6-311G	طول الرابطة (A°) a - b
1.6671	S1 - C2
1.3509	C2 - N3
1.4894	C2 - C4

الجدول (III-9) : يمثل قيم الزوايا الثلاثية للمثبط الثالث benzothioamide

DFT B3LYP / 6-311G	الزاوية (°) a - b - c
121.746	S1 - C2 - N3
123.3895	S1 - C2 - C4
114.842	N3 - C2 - C4

الجدول (10-III) : يمثل قيم الزوايا الرباعية (زوايا الفتل) للمثبط الثالث benzothioamide

DFT B3LYP / 6-311G	الزاوية a – b – c – d
- 2.7963	S1 – C2 – N3 – H10
- 165.5251	S1 – C2 – N3 – H11
178.875	C4 – C2 – N3 – H10
16.1462	C4 – C2 – N3 – H11
- 144.3091	S1 – C2 – C4 – C5
35.0689	S1 – C2 – C4 – C9
33.9886	N3 – C2 – C4 – C5
- 146.6334	N3 – C2 – C4 – C9
179.673	C2 – C4 – C5 – C6
2.7269	C2 – C4 – C5 – H12
179.4662	C2 – C4 – C9 – C8
- 0.3983	C2 – C4 – C9 – H16

مناقشة النتائج :

- من خلال ملاحظة أطوال الروابط نلاحظ أن الرابطة S1 – C2 هي الأطول في كل المثبطات مقارنة مع أطوال الروابط الأخرى و قيمتها تقريبا متساوية في الثلاث مثبطات (في حدود 1.66 \AA) و يعود ذلك للاختلاف في الكهروسالبية بين الذرتين كما يوضحه كذلك جداول قيم الشحن لميليكان (III-15) (III-16) (III-17) .
- مع ملاحظة فارق طفيف في هذه الرابطة في المركب الثاني (1.6763 \AA) حيث اعتبرت كرابطة أحادية في البنية المستقرة للمثبط .
- في النواة الأساسية لكل المثبطات نجد أن الرابطة C2 – N تكون أقل طول رابطة ، و حسب شكل البنى المستقرة لكل المثبطات اعتبرت كرابطة ثنائية وهذا يعود إلى الفعل الميزوميري المانح لذرة الآزوت .
- بالنسبة للجزء المتغير في المثبطات نجد أن الرابطة الأطول تكون في المثبط الأول و هي C2 – C3 و تبلغ قيمتها (1.5112 \AA) و يرجع ذلك إلى الفعل التحريضي المانح لذرة الكربون C3 ذات الشحنة السالبة كما توضحه قيم الشحن لذرات المثبط في الجدول (III-15) ، لتليها مباشرة الرابطة الموجودة بين C2 – C4 في المثبط الثالث و يبلغ

طولها (1.4894 \AA) و يعود ذلك للفعل التحريضي المانح لذرة الكربون C4 لحلقة الفينيل عديمة الشحنة كما توضحه قيم شحن الذرات في الجدول (III - 17) ، و تكون أقصر رابطة بينها هي C2 - N4 للمثبط الثاني المتناظر و تبلغ قيمتها (1.3638 \AA) و يرجع ذلك إلى الفعل الميزوميري المانح لذرة الآزوت و التحريضي الساحب وهو ما يتوافق كذلك مع جدول الشحن (III - 16) .

- بالنسبة لقيم الزوايا الثلاثية نجد أن الزاوية المشتركة في البنية الأساسية للمثبطات الثلاثة ذات قيم متقاربة في حدود 122° . أما بالنسبة للزوايا الثلاثية S1 - C2 - C3 و S1 - C2 - C3 و S1 - C2 - N4 و S1 - C2 - N4 متقاربة كذلك في حدود 123° دلالة على عدم تأثير المستبدل عليها .
- بينما نجد كذلك أن الزاوية C3 - C2 - N4 و N3 - C2 - N4 و N3 - C2 - C4 متقاربة جدا هي الأخرى في حدود 114° ، و يتوافق مع قيم الشحن للذرات المذكورة كما يوضحه جداول الشحن (III - 15-16-17) .
- عند النظر لقيم الزوايا الرباعية للمثبطات الثلاث نلاحظ اختلاف في قيم الزوايا بين السالبة و الموجبة و قيم غير متقاربة عموما وهذا راجع إلى اختلاف تهجين الذرات مما نستنتج منه عدم استواء المركبات ، مع الحكم على شبه استواء أجزاء فقط في كل مثبط لوجود الفعل الميزوميري فيها بزوايا تقارب 0° و 180° .

III . 6 . طاقة المدارات الحدودية و المعايير العامة لتفاعلية المثبطات :

تكتسي عملية حساب طاقة المدارات الحدودية و كافة المعايير المشتقة منها (Quantum parameters) أهمية بالغة في تحديد و مقارنة الكفاءة و الفعالية التثبيطية .

الجدول (III-11) : قيم المعايير الكمومية للمثبطات المدروسة

Quantum parameters	Inh 1 ethanethioamide	Inh 2 thiourea	Inh 3 benzothioamide
E_{HOMO}	- 5.82799404	- 5.80595232	-5.8464982
E_{LUMO}	-1.05337652	- 0.41552724	-1.816401
$E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$	4.77461752	5.39042508	4.0300972
$\mu = \frac{E_{LUMO} + E_{HOMO}}{2}$	-3.44068528	- 3.11073978	-3.8314496
$I = -E_{HOMO}$	5.82799404	5.80595232	5.8464982
$A = -E_{LUMO}$	1.05337652	0.41552724	1.816401
$\chi = \frac{I + A}{2}$	3.44068528	3.11073978	3.8314496
$\eta = \frac{I - A}{2}$	2.38730876	2.69521254	2.0150486
$\sigma = \frac{1}{\eta}$	0.41888172	0.371028253	0.496265946
$\Delta N = \frac{\chi_{Fe} - \chi_{inh}}{2(\eta_{Fe} + \eta_{inh})}$	0.745465936	0.721512712	0.786221831
$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta}$	2.479426917	1.795164915	3.642593543
$\Delta \psi = \frac{\chi_{Fe} - \chi_{inh}}{4(\eta_{Fe} + \eta_{inh})}$	0.372732968	0.360756356	0.393110916
$E_{B-D} = -\frac{\eta}{4}$	-0.59682719	-0.673803135	-0.50376215

مناقشة النتائج :

من خلال متابعة الجدول السابق نجد :

- المثبط الثالث benzothioamide لديه أقل قيمة لطاقة gap (4.0300972) و هذا ما يجعل قيمة الالكترونات المنتقلة من المثبط إلى المعدن أكبر وهذا ما نلاحظه من خلال الجدول ، ومنه يكون هذا المثبط هو الأفضل و الأكثر فعالية ، لئليه مباشرة المثبط الأول ethanethioamide ، و نجد أن المثبط الثاني thiourea يمتلك أكبر طاقة gap وتقدر بـ (5.39042508) مما يجعل قيمة الالكترونات المنتقلة أقل مما يجعله المثبط الأسوأ و الأقل فعالية تشبثية وهذا ما يوضحه الجدول و يتوافق مع الدراسة التجريبية .
- بالنسبة لعدد الالكترونات المنقولة ΔN فهي تعبر على تمكن المركب أو المثبط من إكتساب أو إعطاء إلكترونات من و إلى المعدن ، فإذا كانت $\Delta N > 0$ فهذا يعني أن المركب هو من يعطي إلكترونات للمعدن و العكس إذا كان $\Delta N < 0$. من خلال قيم الجدول نلاحظ أن قيم الالكترونات المنتقلة موجبة لكل المثبطات وكانت بالترتيب التالي $Inh 3 > Inh 1 > Inh 2$ مما يدل على أنه تم انتقال الالكترونات من المثبط إلى المعدن .
- نلاحظ أن قيم الكمون الكيميائي μ كلها سالبة مما يدل على استقرار المثبطات المدروسة ، و لها علاقة مع قيمة الالكتروفيلية ω ، فنجد أن المثبط الثالث يمتلك أقل قيمة لـ μ (3.8314496 -) و في نفس الوقت أكبر قيمة لـ ω (3.642593543) مما يجعله يكتسب ميول الكتروفيلي ، بينما نجد المثبط الثاني أكبر قيمة لـ μ (3.11073978 -) مما يجعله الأقل استقرار ولديه أصغر قيمة لـ ω (1.795164915) مما يظهر عليه الميول النكليوفيلي .
- نجد أن قيم طاقة التجاذب مثبط معدن $\Delta \psi$ تتناسب طرديا مع قيمة الالكترونات المنتقلة ΔN ، فالمثبط الثالث و هو الأفضل سواء في دراستنا أو في الدراسة التجريبية يمتلك أكبر ΔN (0.786221831) و أكبر قيمة لـ $\Delta \psi$ (0.393110916) ، و العكس صحيح مع المثبط الأقل فعالية و هو المثبط الثاني الذي يمتلك أصغر قيمة لـ ΔN (0.721512712) و أصغر قيمة لـ $\Delta \psi$ (0.360756356) . و هو ما يتوافق مع النتائج التجريبية .
- بالنسبة للطاقة الكلية المتبادلة D_{B-D} كلما كانت قيمها سالبة كان المثبط مفضل طاويا ، ومن خلال الجدول نجد أن كل قيمها سالبة لكل المثبطات ، و يرتبط هذا المعيار بقيمة Hardness (η) ، فالمثبط الأفضل و هو الثالث لديه أقل قيمة لـ Hardness (η) (2.0150486) و أكبر قيمة في E_{B-D} (0.50376215 -) مما يجعله الأقل استقرار و بالتالي أكثر نشاط و تفاعلية ، و العكس صحيح في المثبط الأسوأ و هو الثاني نجد أن لديه أكبر قيمة لـ Hardness (η) (2.69521254) و منه أقل قيمة لـ D_{B-D} (0.673803135 -) و بالتالي فهو المثبط الأكثر استقرارا مما يجعله أقل نشاط و تفاعلية .

III . 1.6 . مساهمة الأريبتالات الذرية :

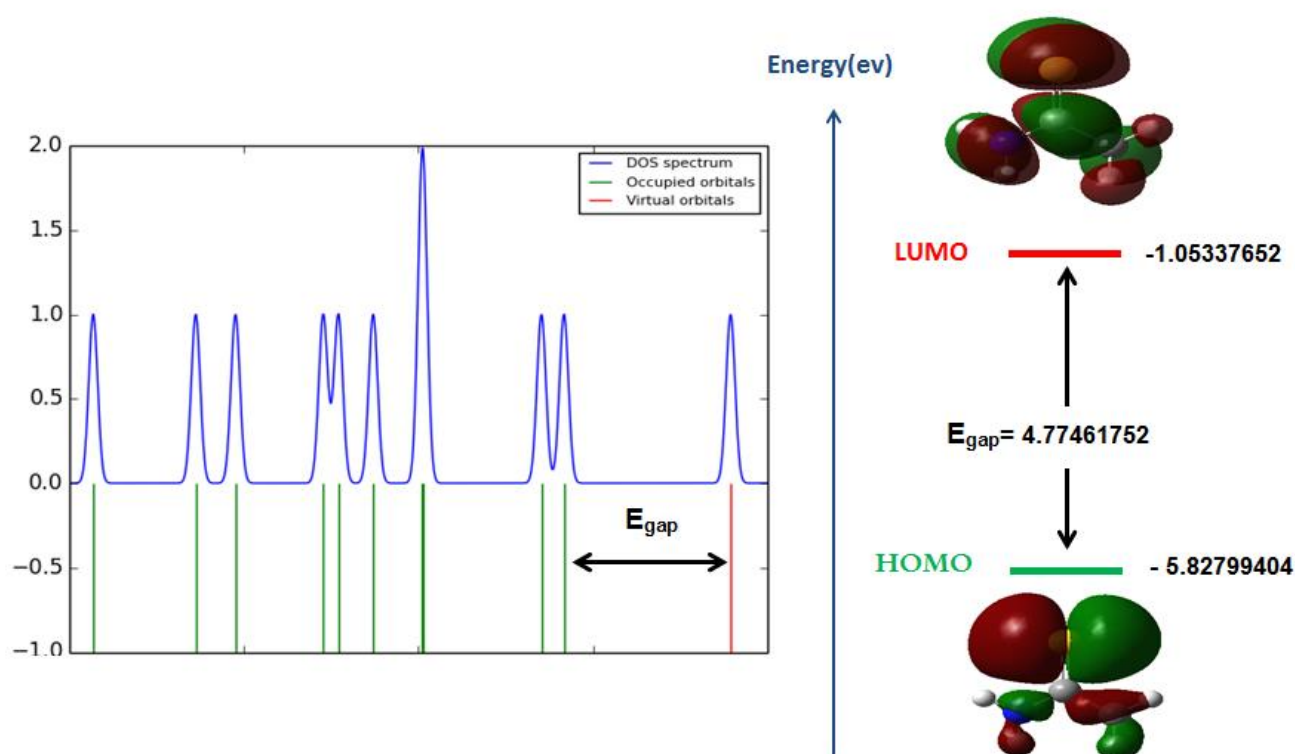
سنركز في دراستنا على تتبع مساهمة مدار HOMO كما توضحها الجداول التالية :

● المشبط الأول :

Molecule		HOMO	
Inh 1	Atom	AO	AO coefficients
	S1	4S	- 0.01132
	S1	5S	0.02110
	S1	6S	0.02367
	C2	2PY	- 0.08642
	C2	3PY	- 0.11912
	C3	2PY	0.18027
	C3	3PX	0.12237
	C3	3PY	0.27988
	N4	3PY	0.12291
	N4	4PY	0.09785

نلاحظ وجود انتقالات الكترونية بين HOMO و LUMO من الاختلاف في شكل المدارين حيث يكون الانتشار و التوزع في HOMO أقل من LUMO , ويكون هذا جليا في ذرة الكربون C2 التي تقل فيها الكثافة الالكترونية مع ميولها في جهة ذرة الكبريت S1 مما يميزها بالخاصية النكيوفيلية ، و يدعم هذا جدول الشحن لميليكان و كذلك جدول مساهمة المدارات الذرية للمشبط .

الجدول (III-12) : مساهمة أريبتال HOMO للمشبط الأول



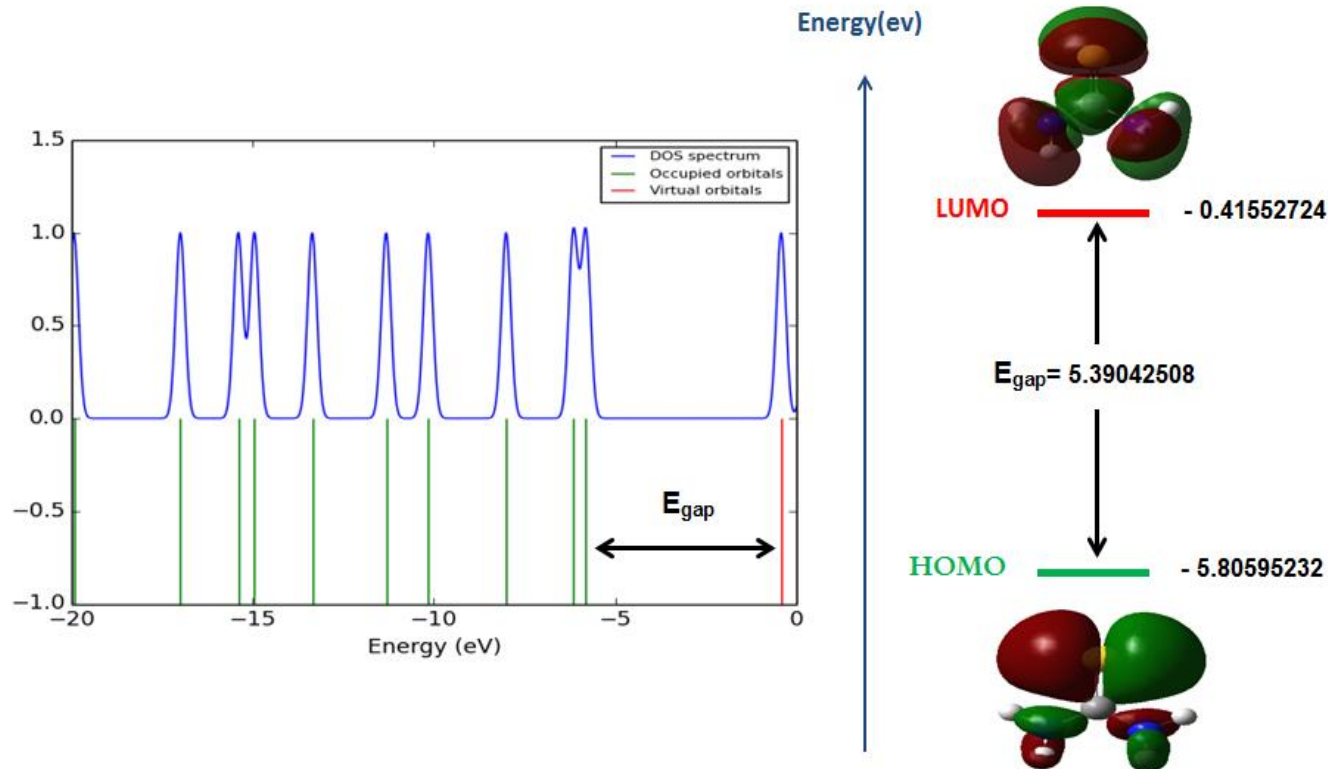
الشكل (III-14) : الكثافة الالكترونية للمدارات الحدودية للمشبط الأول

● المشبط الثاني :

Molecule	HOMO		
	Atom	AO	AO coefficients
Inh 2	S1	7PX	- 0.02165
	S1	8PX	- 0.04138
	S1	10PX	0.10454
	C2	2PX	0.16174
	C2	3PX	0.25063
	C2	4PX	0.16752
	N3	2PX	0.13626
	N3	3PX	0.20386
	N3	4PX	0.19171
	N4	2PX	0.13626
	N4	3PX	0.20386
	N4	4PX	0.19171

لا يختلف كثيرا عن المشبط الأول فنلاحظ وجود انتقالات الكترونية بين HOMO و LUMO من الاختلاف في شكل المدارين حيث يكون الانتشار و التوزع في HOMO أقل من LUMO , ويكون هذا جليا في ذرة الكربون C2 التي تقل فيها الكثافة الالكترونية مع ميولها في جهة ذرة الكبريت S1 مما يميزها بالخاصية النكيفية ، و يدعم هذا جدول الشحن لمليكان ، و كذلك جدول مساهمة المدارات الذرية للمشبط ، ولكن المشبط الأول أقل انتشارا من الثاني مما يدل أن ΔN أكبر لديه .

الجدول (III-13) : مساهمة أربتال HOMO للمشبط الثاني



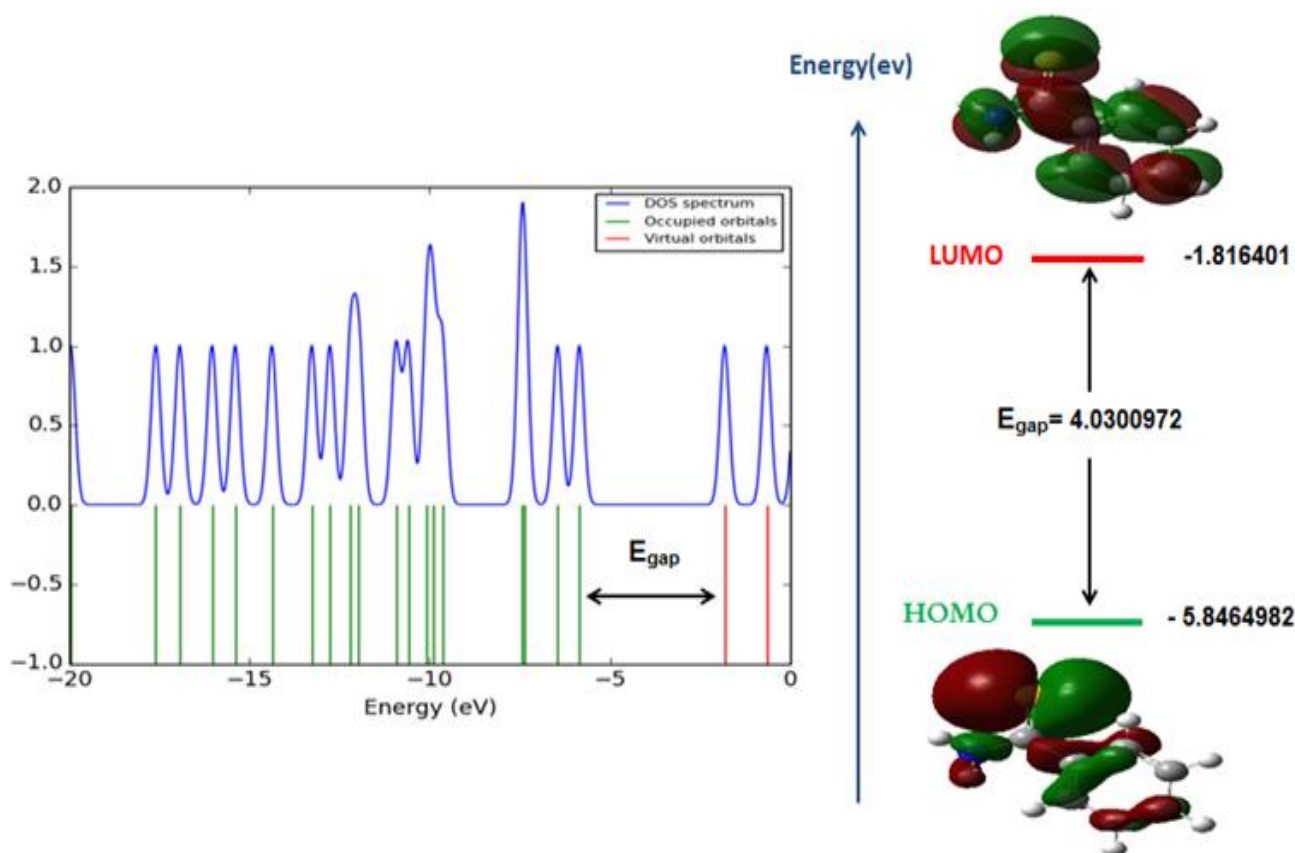
الشكل (III-15) : الكثافة الالكترونية للمدارات الحدودية للمشبط الثاني

● المشط الثالث :

Molecule	HOMO		
	Atom	AO	AO coefficients
Inh 3	S1	5S	0.14482
	S1	6S	0.25374
	S1	9PY	- 0.10534
	S1	10PY	- 0.16712
	C2	3PX	- 0.16712
	C2	4PX	- 0.10845
	N3	3PX	0.02973
	N3	3PY	0.02600
	C4	3PX	0.10982
	C4	3PY	- 0.09338

تكون في هذا المشط قيمة الانتقالات الالكترونية كبيرة بين HOMO و LUMO و يكون الاختلاف واضحا من ناحية الانتشار و التوزع بينهما . و يكون هذا جليا في ذرة الكربون C2 و كذلك مجموعة الفينيل التي تقل فيها الكثافة الالكترونية ، مع ميولها في جهة ذرة الكبريت S1 مما يميزها بالخاصية النكيوفيلية . و يدعم هذا جدول الشحن لميليكان ، و كذلك جدول مساهمة المدارات الذرية للمشط ، الذي يبرز مساهمة معتبرة لذرة الكبريت S و ضعفها بالنسبة للآزوت N و الكربونات .

الجدول (III-14) : مساهمة أرتال HOMO للمشط الثالث

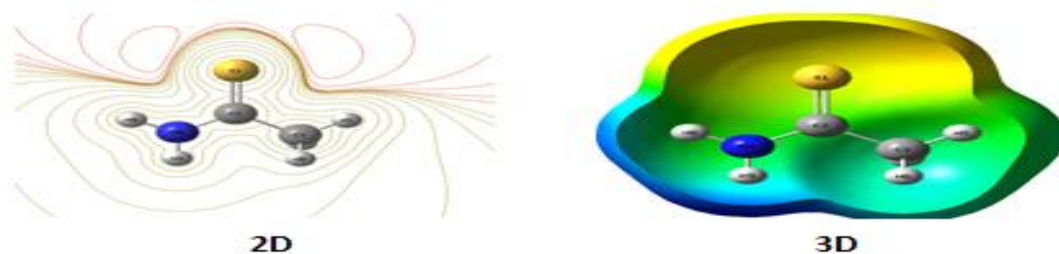


الشكل (III-16) : الكثافة الالكترونية للمدارات الحدودية للمشط الثالث

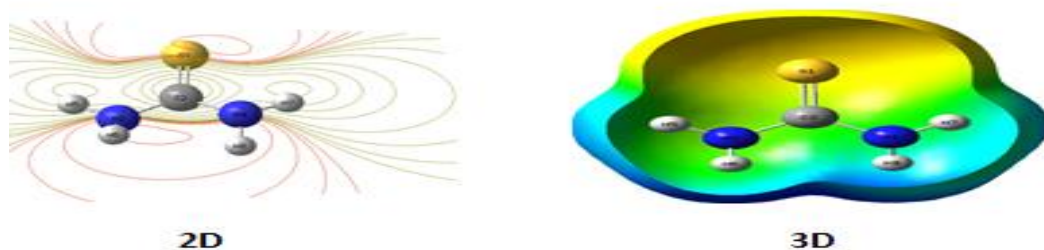
III . 7 . الكمون الكهروستاتيكي (ESP)

النشاط الكيميائي بصورة عامة يمكن النظر إليه على أنه قدرة المركبات الكيميائية على التفاعل فيما بينها لتكوين مركبات كيميائية جديدة ، سنستدل هنا على نشاط الجزيء كيميائيا وأي الأماكن على سطحه ستكون أكثر نشاطا و إستعدادا للتفاعل مع الجزيئات الأخرى سنتعرف على النشاط الكيميائي هنا بخريطة الكثافة الإلكترونية. [9]

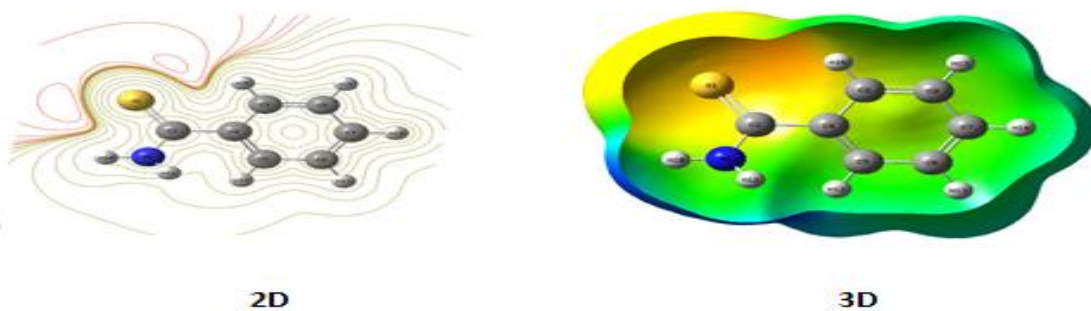
توضح الخرائط الإلكترونية الكيميائية ، والمعروفة أيضاً بخرائط الطاقة الإلكترونية الكيميائية ، أو السطوح الإلكترونية الكيميائية ، الشحنة للجزيئات ثلاثية الأبعاد ، حيث تمكننا من تصور توزيعات الشحنة للجزيئات وخصائص الشحنة المرتبطة بالجزيئات ، كما تسمح لنا بتصوير حجم وشكل الجزيئات في الكيمياء العضوية ، لهذه الخرائط فائدة كبيرة في التنبؤ بسلوك الجزيئات خاصة المعقدة. [9]



الشكل (III-17) : سطح الكمون الكهروستاتيكي للمبسط الأول



الشكل (III-18) : سطح الكمون الكهروستاتيكي للمبسط الثاني



الشكل (III-19) : سطح الكمون الكهروستاتيكي للمبسط الثالث

مناقشة النتائج :

في الخرائط الإلكترونية 3D أعلاه في الأشكال (III - 17-18-19) حيث تعتبر أكثر وضوحا من 2D ، يتم تمثيل القيم المختلفة للجهد على السطح بألوان مختلفة ، نستطيع أن نميز وجود ثلاث مناطق تختلف باختلاف ألوانها وهي :

- المناطق ذات الكمون السالب هي منطقة غنية بالإلكترونات (ذات كثافة إلكترونية كبيرة) و تبرز باللون الأصفر و تظهر في ذرة الكبريت S و كذلك ذرة الآزوت N أي الذرات غير المتجانسة في المثبط هذا في جميع الخرائط الكهروستاتيكية الثلاث حيث يكون لديها ميول كبير للهجوم النيكليوفيلي ، ويعزز هذه الاستنتاجات ما تحصلنا عليه من نتائج لقيم الشحنات بطريقة ميليكان الموضحة في الجداول اللاحقة حيث تكون ذات قيم سالبة أكبر مقارنة مع باقي الذرات .

- المناطق ذات الكمون الموجب وهي مناطق فقيرة من الإلكترونات يتدرج فيها اللون الأزرق من الداكن إلى البارد وعليه تكون هذه المواقع (كل ذرات الهيدروجين H) في كل مثبط خاصة منها المرتبطة مع N التي تظهر جليا باللون الأزرق الداكن وذلك راجع للاختلاف في الكهروسالبية بينهما مما يحولها إلى مواقع الكتروفيلية فتكون بذلك أكثر عرضة للهجوم النيكليوفيلي ، و هذا ما يتوافق مع قيم الشحن بطريقة ميليكان الموضحة في الجداول اللاحقة للشحن .

- المناطق المميزة باللون الأخضر غالبا ما تعبر عن المناطق الحيادية .

III - 8 . شحن الذرات بطريقة ميليكان : (Mullikan charges)

و تعتبر طريقة العالم ميليكان من أهم طرق حساب الشحنة و أكثرها استعمالا ، و يهدف من خلالها إلى متابعة توزيع الشحن السالبة و الموجبة في المركب ، و ميول الكثافة الإلكترونية بين الذرات مما يساعد على التنبؤ بالمواقع النيكليوفيلية و الالكتروفيلية داخل المركبات .

و ترتبط نتائج و قيم الشحن للذرات بطريقة ميليكان ارتباطا و ثقيا بخصائص الروابط و الزوايا داخل المركبات الكيميائية ، و كذلك توزيع الخرائط الكهروستاتيكية . [10]

يتم الحصول على قيم الشحن لمليكان مباشرة في المخرجات بعد استخدام الحساب ببرنامج Gaussian 09W و النتائج المحصل عليها مدونة في الجداول و المخططات التالية :

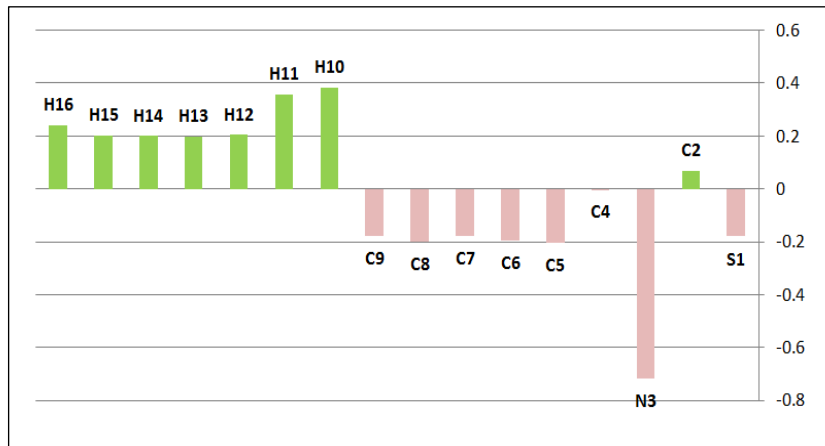
الجزء التطبيقي: نتائج و مناقشة

الذرة	الشحنة	الذرة	الشحنة
S1	- 0.180538	C9	- 0.177681
C2	0.0682680	H10	0.3823350
N3	- 0.718758	H11	0.3570820
C4	- 0.001715	H12	0.2044070
C5	- 0.203301	H13	0.1984660
C6	- 0.194155	H14	0.2000680
C7	- 0.178071	H15	0.2016410
C8	- 0.198318	H16	0.2402670

الذرة	الشحنة
S1	- 0.255156
C2	0.2610470
N3	- 0.723572
N4	- 0.723572
H5	0.3852140
H6	0.3354130
H7	0.3852140
H8	0.3354130

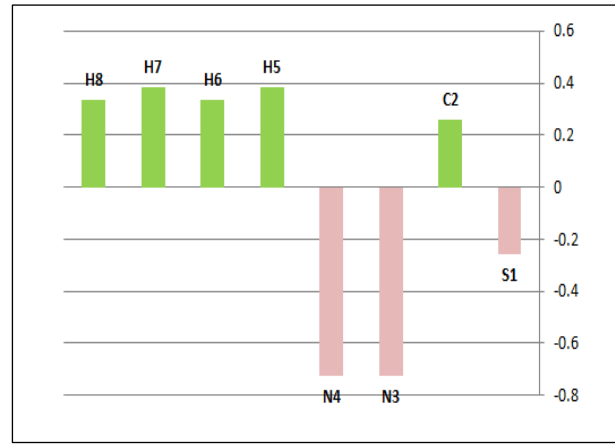
الذرة	الشحنة
S1	- 0.204051
C2	0.0960920
C3	- 0.658616
N4	- 0.695830
H5	0.2644780
H6	0.2129450
H7	0.2437890
H8	0.3838360
H9	0.3573580

الجدول (17-III) : قيم شحن ميليكان للمشبث الثالث



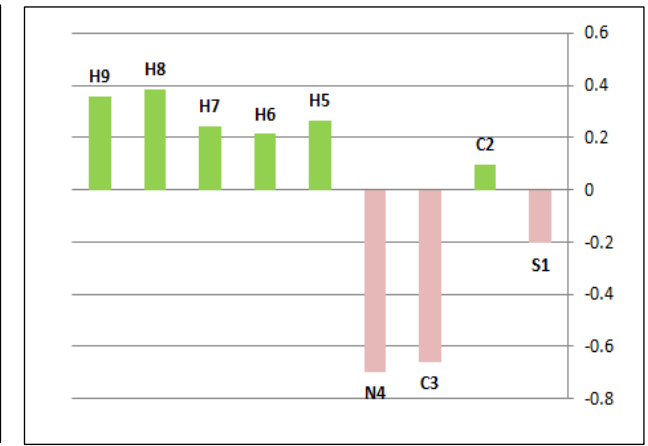
الشكل (22-III) : مخطط بياني لشحن المشبث الثالث

الجدول (16-III) : قيم شحن ميليكان للمشبث الثاني



الشكل (21-III) : مخطط بياني لشحن المشبث الثاني

الجدول (15-III) : قيم شحن ميليكان للمشبث الأول



الشكل (20-III) : مخطط بياني لشحن المشبث الأول

مناقشة النتائج :

- كل المركبات غير مشحونة أي شحنتها الاجمالية معدومة
- كل ذرات الهيدروجين موجبة في كل المثبطات .
- ذرتي الكبريت S و الآزوت N في النواة الأساسية المشتركة للمثبطات الثلاث غير المتجانسة سالبة الشحنة و بالتالي تشكل مناطق معرضة للهجوم الالكتروفيلي .
- ذرة الكربون C2 شحنتها موجبة في كامل المركبات ، لأنها خاضعة للأفعال التحريضية الساحبة فهي منطقة فقر الكتروني تعزز بذلك الخاصية الالكتروفيلية بها ، مما يجعلها عرضة للهجوم النكليوفيلي ، و تكون أكبر قيمة لها في المركب الثاني (0.261047) المعرضة لفعل تحريضي أكبر بفعل تناظر المركب الذي يحوي ذرتي أزوت N بجاني ذرة الكربون C2 و بالتالي تكون هي الموقع الأكبر الكتروفيلية في المثبطات الثلاث .
- القيم المتحصل عليها للشحنات متوافقة مع خرائط الكمون الكهروستاتيكي .

III . 9 . دراسة الشحن باستخدام نظرية Fukui :

مؤشر fukui معيار مهم جدا على المستوى الذري و الجزيئي ، يساعدنا في تحديد المواقع النشطة داخل الجزيئات . و يكون هذا من خلال تحدد المواقع المعرضة للهجوم النكليوفيلي و كذلك المواقع المعرضة للهجوم الالكتروفيلي ، و له علاقة وطيدة بعدد الالكترونات المنتقلة و كذلك التجاذب الكهروستاتيكي ، و يتم اختيار القيم العظمى في هذا المعيار للتنبؤ بتلك المواقع .

يعتمد مبدأ مؤشر fukui على عملية اضافة أو نزع الكترون أي شحنة سالبة أو موجبة للمركب ثم تتبع انتشار تلك الشحنة .

- حالة إضافة الكترون تكون علاقة مؤشر fukui كالتالي : [11]

$$f^+ = [q(N) - q(N + 1)]$$

- حالة نزع الكترون تكون علاقة مؤشر fukui كالتالي : [11]

$$f^- = [q(N - 1) - q(N)]$$

- مؤشر radical fukui يعطى بالعلاقة :

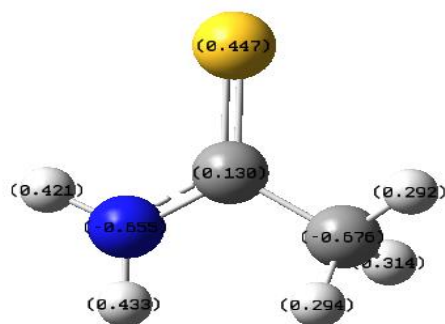
$$f^{\circ} = [q(N-1) - q(N+1)] / 2 = [f^{+} + f^{-}] / 2$$

باستخدام برنامج Gaussian View 6 ، و برمجية EXCEL تم تدوين قيم مؤشرات fukui في الجداول الموالية :
 • المشط الأول :

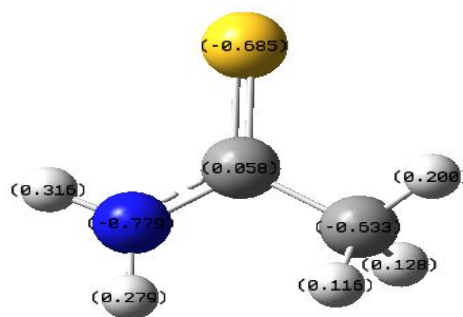
الجدول (III-18) : قيم مؤشر Fukui للمشط الأول

الذرة	f^{+}	f^{-}	f°
S1	0.481251	0.650943	0.5660970
C2	0.037985	0.033839	0.0359120
C3	-0.025187	-0.016918	-0.0210525
N4	0.083484	0.040458	0.0619710
H5	0.064055	0.027869	0.0459620
H6	0.096581	0.081416	0.0889985
H7	0.115370	0.069888	0.0926290
H8	0.068120	0.036999	0.0525595
H9	0.078344	0.063477	0.0709105

من خلال قيم الجدول نجد أكبر قيمة لـ f^{-} هي (0.650943) و التي تظهر على ذرة الكبريت S1 و بالتالي فهي تمثل ميول هذه المنطقة للخاصية النكليوفيلية ، ونجد كذلك بالنسبة لقيم مؤشر f^{+} الذي يحدد الميول الالكتروفيلي يتوزع على عدة ذرات أبرزها C2 (0.037985) و تعتبر بذلك موقع الكتروفيلي ، و هذا التحليل يتوافق مع نتائج المناقشة بالنسبة لمساهمة أريبتال HOMO و كذلك خريطة الكمون الكهروستاتيكي للمشط .



الشكل (III-24) : توزيع الشحن (N-1) للمشط الأول



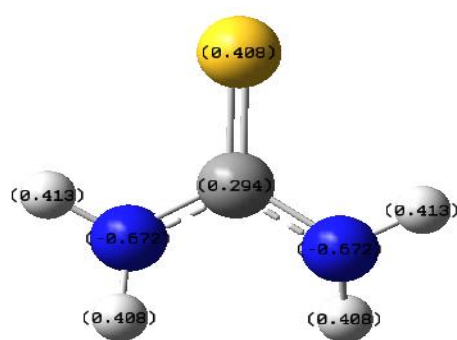
الشكل (III-23) : توزيع الشحن (N+1) للمشط الأول

● المشط الثاني :

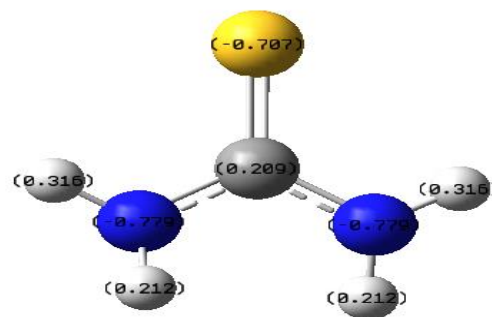
الجدول (19-III) : قيم مؤشر Fukui للمشط الثاني

الذرة	f^+	f^-	f^o
S1	0.452240	0.663103	0.5576715
C2	0.052148	0.033074	0.0426110
N3	0.055134	0.051800	0.0534670
N4	0.055134	0.051800	0.0534670
H5	0.069474	0.027995	0.0487345
H6	0.123199	0.072116	0.0976575
H7	0.069474	0.027995	0.0487345
H8	0.123199	0.072116	0.0976575

من خلال قيم الجدول نجد أكبر قيمة لـ f^- هي (0.663103) و التي تظهر على ذرة الكبريت S1 مثل المشط الأول و بالتالي فهي تمثل ميول هذه المنطقة للخاصية النكليوفيلية ، و نجد كذلك بالنسبة لقيم مؤشر f^+ الذي يحدد الميول الالكتروفيلي يتوزع على عدة ذرات أبرزها C2 (0.052148) و N3 و N4 بصفة متساوية (0.055134) و هذا راجع لتناظر هذا المركب و الفعل الميزوميري المانح لهما ، و هذا التحليل يتوافق مع نتائج المناقشة بالنسبة لمساهمة أربيتال HOMO و كذلك خريطة الكمون الكهروستاتيكي للمشط .



الشكل (26-III) : توزيع الشحن (N-1) للمشط الثاني



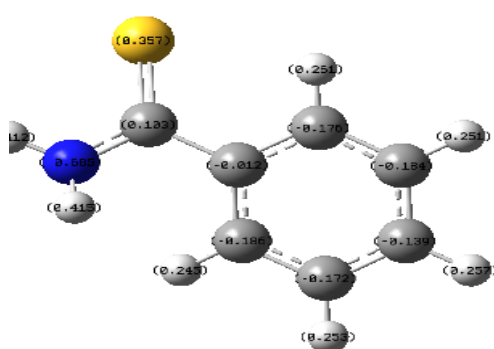
الشكل (25-III) : توزيع الشحن (N+1) للمشط الثاني

● المثبط الثالث :

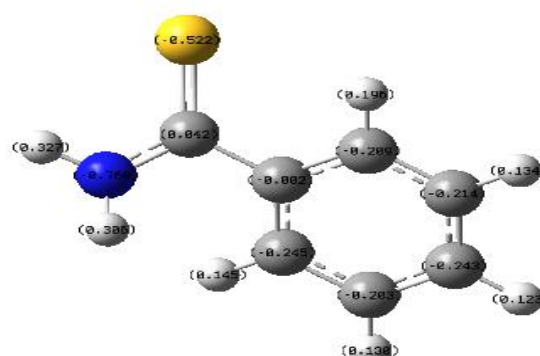
الجدول (III-20) : قيم مؤشر Fukui للمثبط الثالث

الذرة	f^+	f^-	f^o	الذرة	f^+	f^-	f^o
C9	0.031620	0.001393	0.0165065	S1	0.341954	0.537336	0.4396450
H10	0.054891	0.029879	0.0423850	C2	0.025819	0.034454	0.0301365
H11	0.050900	0.058298	0.0545990	N3	0.048998	0.033738	0.0413680
H12	0.059110	0.040603	0.0498565	C4	0.000179	-0.010334	-0.0050775
H13	0.068230	0.054109	0.0611695	C5	0.041344	0.017287	0.0293155
H14	0.076890	0.056774	0.0668320	C6	0.008509	0.022113	0.0153110
H15	0.067462	0.049712	0.0585870	C7	0.064493	0.039435	0.0519640
H16	0.044347	0.021210	0.0327785	C8	0.015251	0.013997	0.0146240

بنفس طريقة التفسير نجد في المثبط الثالث أن أكبر قيمة لـ f^- هي (0.537336) و التي تظهر على ذرة الكبريت S1 مثل المثبط الأول و الثاني و بالتالي فهي تمثل ميول هذه المنطقة للخاصية النكليوفيلية ، و نجد كذلك بالنسبة لقيم مؤشر f^+ الذي يحدد الميول الالكتروفيلي يتوزع على عدد كبير من الذرات خاصة ذرات الهيدروجين C2 ، C9 ، C7 ، و يجدر بالذكر هنا أن للأزواج الالكترونية داخل حلقة البنزن (الفينيل) أثرا في الخاصية الالكتروفيلية ، و هذا التحليل يتوافق مع نتائج المناقشة بالنسبة لمساهمة أريبتال HOMO و كذلك خريطة الكمون الكهروستاتيكي للمثبط .



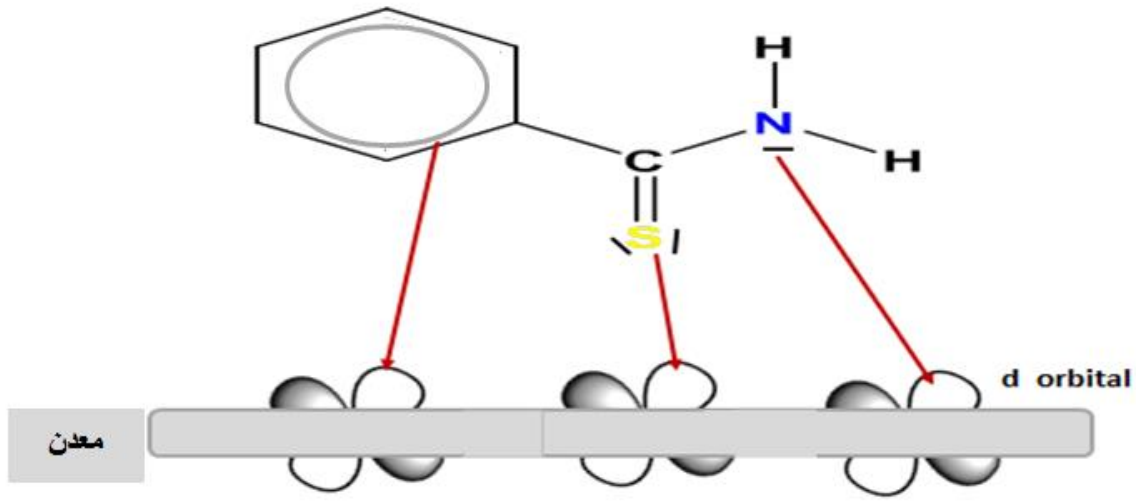
الشكل (III-28) : توزيع الشحن (N-1) للمثبط الثالث



الشكل (III-27) : توزيع الشحن (N+1) للمثبط الثالث

• آلية الامتزاز الكيميائي للمشبط الأفضل :

و من خلال ما تم دراسته من معايير خاصة بكل ذرة في المشبطات الثلاث يمكننا القول أن الذرات غير المتجانسة للمشبطات : الأزوت N و الكبريت S بدرجة أكبر تعزز الخاصية النكليوفيلية للمشبطات مما يتيح لنا التنبؤ بآلية الامتزاز الكيميائي بين المشبط بمواقع النكليوفيلية و سطح المعدن بالمحطات d الفارغة ، و تظهر هذه الروابط بوضوح في المشبط الثالث من خلال الموقع النكليوفيلي للكبريت ، و كذلك حلقة البنزن من خلال الأزواج الالكترونية π و الفعل الميزوميري بها ، و كذلك من خلال بنيتها المستوية مما يساعد بشدة على تعزيز الترابط و زيادة تشبث المشبط بسطح المعدن مما يجعل الفعالية الشبببية ممتازة .



الشكل (III-29) : آلية الامتزاز الكيميائي للمشبط الثالث

المراجع :

العربية :

- [3] آمنه مأمون ,خيرة خشاشة , "دراسة نظرية للخصائص الفيزيائية -الكيميائية لمشتقات الإندولينون" , مذكرة الماجستير في الكيمياء العضوية ,جامعة الوادي , 2020.ص 40.
- [4] رشيدة زواري أحمد , دراسة البرمترات المحبة للماء والكارهة للماء على السطح المشترك (محب للماء /كاره للماء) للمضادات الحيوية الماكروليدية ذات 16 ذرة, مذكرة ماجستير,جامعة ورقلة,2005.
- [9] عائشة بيات ,مریم عماري، مذكرة تخرج لنيل شهادة الماستر الاكاديمي في الكيمياء العضوية,."النمذجة الجزيئية لبعض المركبات الحلقيه غير المتجانسة ذات الفعالية البيولوجية"جامعة الوادي ,2021,ص48.

الأجنبية :

- [1] M. J .Frisch, et al,(2009) . Gaussian 09, Revision B.01 Gaussian, Inc.
- [2] Anna Tomberg; Gaussian 09W Tutorial.
- [5] Hyper Chem (Molecular Modeling System) Hypercube, mc, 1115MV 4 the Street, Gainesville, El 32601;USA, (2007) ,<http://www.hyperchem.com/>
- [6] Chem Office, Perkin Elmer Informatics, 2010
- [7] D. Young, Computational chemistry : a practical guide for applying techniques to real world problems,(2004).
- [8] M . Özcan . İ.Dehri, Electrochemical and quantum chemical studies of some sulphur-containing organic compounds as inhibitors for the acid corrosion of mild steel , Departement of chemisty,Cukurova University,01330,Adana,Turkey ,Reseived 21March2004 .accepted 8july ,page :185
- [10] Kerassa Aicha , Etude par la modélisation moléculaire des relations structures-propriétés de quelques séries hétérocycliques bioactives , Doctorat en chimie , Université Mohamed Khider - Biskra ,2015 , P : 58
- [11] RAHAL Saoussen , MERZOUG Loubna , Etude théorique de la réactivité chimique par les foncions de Fukui , Mémoire de master , Université Mohamed Khider - Biskra ,2021 , P : 39 :

خاتمة عامة

تمت هذه الدراسة النظرية بطريقة دالة الكثافة الوظيفية DFT / B3LYP / 6-311G لثلاث مركبات عضوية : benzothioamide ، thiourea ، ethanethioamide لهم فعالية مضادة للتآكل و هذا اعتمادا على برنامج Gaussian 09 ، حيث أن لهم نفس البنية الأساسية وكان هناك إختلاف في الجذور : مثيل و أمينو و فينيل على التوالي. من خلال دراستنا للترابط بين الفعالية التثبيطية التجريبية للمركبات المدروسة و البنى الجزيئية ، وجدنا أن المثبط الثالث benzothioamide يتميز بأكبر حجم و كذلك له أصغر طاقة أي أنه المركب الأكثر إستقرار من بين المركبات المدروسة ثم يليه المثبط الثاني thiourea ثم المثبط الأول ethanethioamide مما يعني أن حجم المركب و توفر الروابط π (مثل مجموعة الفينيل) لها تأثير كبير في زيادة الفعالية التثبيطية للتآكل.

كذلك من خلال دراسة طاقة المدارات الحدودية و المعايير العامة لتفاعلية المثبطات، وجدنا أن المثبط الثالث له أقل فرق طاقي ($E_{gap}=4.0300972$) و كذلك أكبر عدد للالكترونات المنتقلة ($\Delta N= 0.786221831$) ، وكذلك أكبر طاقة تجاذب مثبط - معدن ($\Delta\Psi=0.393110916$) و أكبر طاقة متبادلة ($E_{B-D}=- 0.50376215$) إذن benzothioamide هو أفضل مثبط و هذه النتائج موافقة للفعالية التثبيطية التجريبية . مما يدل ذلك على مدى كفاءة الدراسات الحاسوبية في دراسة تثبيط التآكل.

أما من أجل تحديد آلية الامتزاز الكيميائي فقد تم دراسة قيم شحن ميليكان ، خرائط الكمون الكهروستاتيكي ، قيم مساهمات أربيتالات مدار HOMO ، مؤشر fukui لكل ذرة من المثبطات الثلاث . حيث أجمعت كل المعايير السابقة أن الموقع النكليوفيلي (الكبريت S) و الالكتروفيلي (الكربون C2) .

توصلنا في دراستنا إلى أهمية وجود الذرات غير المتجانسة في تركيب المثبط مثل الكبريت و النتروجين خاصة ، فهي ذرات ذات كهروسالبية معتبرة ، و تساهم في الفعل الميزوميري داخل المركب مما يصنع إختلاف و عدم التجانس في توزيع شحن المركب و يساعد بذلك في إنشاء مناطق و مواقع نكليوفيلية و الكتروفيلية تعزز من ظاهرة الامتزاز الكيميائي .