

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

المدرسة العليا لأساتذة التعليم التكنولوجي، بسكيكدة

قسم: الفيزياء و الكيمياء



التخصص: علوم فيزيائية وتكنولوجية

مذكرة التخرج

من إعداد:

جبايرية شيما

لنيل شهادة أستاذ تعليم متوسط

الموضوع

دراسة حاسوبية للخواص الضوئية و الفيزيائية لبعض مشتقات البنزيميدازول

لجنة المناقشة

رئيس	المدرسة العليا للأساتذة-سكيكدة	بن جفال حسان
مشرف	المدرسة العليا للأساتذة-سكيكدة	عبد المالك خريف نصر الدين
مشرفة مساعدة	المدرسة العليا للأساتذة-سكيكدة	بوعباسي حياة
ممتحنة	المدرسة العليا للأساتذة-سكيكدة	جيلاني ايمان
ممتحن	المدرسة العليا للأساتذة-سكيكدة	غزال فتحي

دفعة جوان 2024

❖ شكر وعرفان

قال رسول الله صل الله عليه و سلم " من لم يشكر الناس لم يشكر الله ".
الحمد لله على إحسانه والشكر له على توفيقه لنا لإتمام هذا العمل .
﴿ربي أوزعني أن أشكر نعمتك التي أنعمت علي وعلى والدي وأن أعمل صالحا
ترضاه وأدخلني برحمتك في عبادك الصالحين﴾

أتقدم بأسمى عبارات الشكر والتقدير والاحترام للأستاذ البروفيسور "خريف نصر
الدين عبد المالك" المشرف الذي لم يبخل علي بالنصح والإرشاد والتوجيه ومساعدتي
في كل خطوات إنجاز هذه المذكرة.

كما أخص بأسمى عبارات الشكر والاحترام مشرفتي الأستاذة "بوعباسي حياة" على
توجيهها ومساندتها في كل حرف لإنجاز هذا العمل
وأتقدم بالشكر إلى أعضاء لجنة المناقشة: الأستاذ "فتح غزال"، الأستاذ "بن جفال
حسان" والأستاذة "جيلاني إيمان"

وأخص بالذكر كل أساتذتي في المدرسة العليا للأستاذة والطاقت الإداري وعلى
رأسهم مدير المدرسة "بوجعدار جمال" ورئيس قسم الفيزياء والكيمياء "بوبكري هاني"
ولا أنسى توجيه الشكر لكل معلمي وأساتذتي من المرحلة الابتدائية لغاية اليوم ولكل
من مد يد العون لي من قريب أو بعيد

وفي الأخير لا يسعني إلا أن أدعو الله عز وجل السداد والرشاد، العفاف والغنى
واخر دعوانا أن الحمد لله رب العالمين

❖ إهداء

من يسعى ينال ماسعى لأجله كما قال تعالى "وَأَنْ لَّيْسَ لِلْإِنْسَانِ إِلَّا مَا سَعَى"
ها أنا اليوم اقف على عتبة تخرجني اقطف ثمار تعبي و أرفع قبعتي بكل نخر، فاللهم
لك الحمد حتى ترضى ولك الحمد إذا رضيت ولك الحمد بعد الرضى
اهدي تخرجني

إلى من كلكه الله بالهيبة والوقار، إلى من علمني العطاء بدون إنتظار، إلى من احمل
إسمه بكل إفتخار، إلى من كان عوناً في كل إختبار، إلى من علمني العيش للعلم حتى
أعيش بعد موتي، أرجو من الله أن يمد في عمرك لترى ثماراً قد أينعت بعد طول
إنتظار أهديك نجاحاً نحتته أنت بدعمي أبي الغالي
إلى من الجنة تحت قدميها والسعادة بين شفطيها والسكينة تحت جناحيها، إلى من
هدبت خلقي اليوم هبت ريح طيب غرسك يا أمي أهديك نجاحاً لتهديني دعاءاً به
أتقدم

إلى من ظفرت بهم هدية من الأقدار، إلى من وجدت فيهم دفيء المودة والعطاء
إلى من بهم علت همتي وانست فيهم صدق التشجيع إلى من لا تكفيهما الكلمات و
الشكر والعرفان بالجميل إلى من ساندوني في كل خطوة إلى أصحاب الفضل إلى عائلتي
الثانية عمي إبراهيم و حبيبة قلبي قدير

إلى من قال فيهم الرحمان "سنشد عضدك بأخيك" إلى إخوتي محي الدين و عبد المالك
ووحيدتي خديجة التي تزرع داخلي القوة والثبات، طمأنينة القلب وهدوء البال
الداعمة والحاضرة في كل محطات حياتي.

إلى محبة لا تنضب إلى من دفعت بي إلى العلية عندما غلبتني الأيام إلى القلب المريح
الذي يلهم الشتات و ينتسل مني الضياع إلى سعادي التي تمدني بعقب ابدى و مدلتني
ألاء

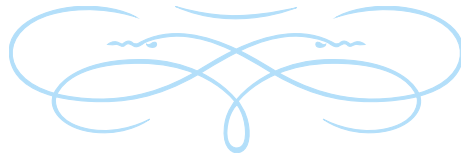
إلى من رافقتني دعاءها و تشجيعها الدائم و محبتها في جميع مراحل حياتي حبيبتني
طاطا فطيمة

إلى صديقة العمر، إلى صديقة اللحظات و التفاصيل إلى مشجعي الأول رفيدة

إلى من خطوات معهن غمار الحياة و شاطرني حلو الأيام و مرها إلى من غيرن
مفاهيم الحب و الصداقة والسند في حياتي إيمان، جيحي، يسرى، هناء، حياة،
عبير، جيهان، بسملة، مروى و حبيتي و مشرفتي و قدوتي أختي دعاء
إلى من هان بوجودها كل صعب التي مسحت الدمع من عيني بالضحكات إلى خير
أنس رزقني الله بها، إلى من تمنيت أيام أخرى برفقتها إلى صديقتي الجميلة قلبا و قلبا
إلى أختي التي منت بها الأيام علي توأم روجي و رفيقتي هديل
إلى صديقة المواقف لا السنين شريكة الدرب و الطموح البعيد إلى من كانت دائما
موضع إتكاء إلى من هونت تعب الطريق إلى رفيقة الرحلة و النجاح إلى شريكتي في
الغرفة إكرام

إلى رفيقات مراحل التعليمية الأولى، إلى أول من إتمتت فيهم الصداقة، إلى
رفيقات الخطوات الأولى لينة، مريم، راشدة، غادة، إكرام وإنصاف
إلى عائلة أُمي الحبيبة، إلى عائلة أبي العزيز كل بإسمه و مقامه
إلى أهل الفضل إلى كل من علمني حرفا إلى قدوتي و معلمي الأستاذ بومشطة لخميبي
و إلى جميع اساتذتي خلال مشواري الدراسي بلفيل، قريني، قصوري، بومدين،
بوقرعة، مخالفة، حريدي جزاكم الله كل خير

شيماء



الفهرس

6 مقدمة عامة

9 I الدراسة البيليوغرافية

10

الفصل 1
البنزيميدازول

11	مقدمة	
11	بنية البنزيميدازول	1.1
12	طرق تحضير البنزيميدازول و مشتقاته	1.2
12	نبذة تاريخية	1.2.1
12	طرق التحضير	1.3
12	انطلاقا من <i>o - Phenylenediamine</i>	1.3.1
		الإستخدامات الطبية والصناعية لمشتقات البنزيميدازول	1.4
		16	
16	الإستخدامات الطبية	1.4.1
25	الاستخدامات الصناعية	1.4.2

الفصل 2

طرق الكيمياء الكمية والخصائص الفيزيائية والضوئية للمواد

33	الطرق الكمية	2.1
		معادلة شرودينغر (Equation de Schrödinger)	2.1.1
		33	
35	تقريب بورن او بنهايمر <i>Born - Oppenheimer</i>	2.1.2
35	تقريب هارتري فوك <i>Hartree - Fock</i>	2.1.3
36	طريقة هارتري <i>Hartree-Fock-Roothaan</i>	2.1.4
36	الطرق نصف التجريبية	2.1.5

2.1.6 نظرية الكثافة الوظيفية *DFT* (Density Functional Theory)

37	
37	2.2 الخصائص الفيزيائية والضوئية للمواد
38	2.2.1 الخصائص الضوئية الخطية
39	2.2.2 الخصائص الضوئية اللاخطية
40	2.2.3 تعريف الخصائص الضوئية اللاخطية
40	2.2.4 نظرية المحطات الجزيئية الحدودية

46

الفصل 3

النتائج و المناقشة

		3.1	دراسة الخصائص الضوئية الخطية و اللاخطية لمشتقات
47		البنزيميدازول
48	3.1.1	جزيء البنزيميدازول
50	3.1.2	جزيء أمينو بنزيميدازول
52	3.1.3	جزيء نيترو بنزيميدازول
53	3.1.4	الخصائص الضوئية جزيء نيترو بنزيميدازول
54	3.1.5	جزيء 4,2-ثنائي نيترو بنزيميدازول
56	3.1.6	جزيء 7,6-ثنائي أمينو بنزيميدازول
58	3.1.7	جزيء 6-أمينو-2-نيترو بنزيميدازول
		3.2	دراسة المحطات الجزيئية الحدودية و طاقة الفجوة
59		لمشتقات البنزيميدازول
		3.2.1	دراسة العلاقة بين الخصائص الفيزيائية و الخصائص
62		الضوئية

خاتمة

قائمة الأشكال

7	بنية مركب البنزيميدازول	1
11	بنية مركب البنزيميدازول	1.1
13	تحضير البنزيميدازول بطريقة فيليبس	1.2
13	تحضير البنزيميدازول بطريقة Weidenhagen	1.3
14	تحضير البنزيميدازول بطريقة Van allan	1.4
14	تحضير البنزيميدازول بطريقة Leonard	1.5
15	تحضير البنزيميدازول بطريقة Von Niementowski	1.6
15	تحضير البنزيميدازول بطريقة Hobrecker	1.7
16	بنية البانتوبرازول و لانسوبرازول	1.8
17	بنية الأوميرازول	1.9
18	بنية الفلوبندازول	1.10
18	بنية الألبيندازول	1.11
19	بنية ساماتاسفير	1.12
20	بنية الأستيميزول	1.13
21	بنية الإيمداستين	1.14
22	بنية الكلوروميديازول	1.15
22	بنية الثيابندازول	1.16
23	بنية البنداميستين	1.17
23	بنية الليارازول	1.18
24	بنية الدروبيريدول / البنيريدول	1.19
25	شبكة بنزيميدازول	1.20

25	21.إبنية بعض مشطبات التآكل
42	2.1 منحني طاقي للمحطات الجزئية الحدودية
48	3.1 البنية الأكثر إستقراراً لمشتقات البنزيميدازول المدروسة
50	3.2 البنية الأكثر إستقراراً لجزء البنزيميدازول
52	3.3 البنية الفراغية الأكثر إستقراراً لجزء 6-أمينو بنزيميدازول
52	3.4 البنية الفراغية الأكثر إستقراراً لجزء 2-نيTRO بنزيميدازول
54	3.5 البنية الفراغية الأكثر إستقراراً لجزء 4,2-نيTRO بنزيميدازول
56	3.6 البنية الفراغية الأكثر إستقراراً لجزء 6,7-أمينو بنزيميدازول
58	3.7 البنية الفراغية الأكثر إستقراراً لجزء 6-أمينو-2-نيTRO بنزيميدازول
	3.8 الأشكال الهندسية لقيم طاقة المحطات الحدودية الجزئية وقيم طاقة الفجوة ب (u.a) للبنزيميدازول، 6 -أمينو بنزيميدازول، 6-أمينو- 2-نيTRO بنزيميدازول 4,2-ثنائي نيترو بنزيميدازول، 6,7-ثنائي أمينو بنزيميدازول ,
61	

قائمة الجداول

- 3.1 الخصاص الضوئية الخطية واللاخطية لجزيء البنزيميدازول 49
- 3.2 الخصاص الضوئية الخطية واللاخطية لمشتق البنزيميدازول 51
- 3.3 الخصاص الضوئية الخطية واللاخطية لمشتق نيترو بنزيميدازول 53
- 3.4 الخصاص الضوئية الخطية واللاخطية لمشتق ثنائي نيترو بنزيميدازول 55
- 3.5 الخصاص الضوئية الخطية واللاخطية لمشتق ثنائي أمينو بنزيميدازول 57
- 3.6 الخصاص الضوئية الخطية واللاخطية العامة للبنزيميدازول و مشتقاته 59
- 3.7 دراسة طاقة الفجوة و الخصاص الضوئية الخطية واللاخطية لمركب البنزيميدازول و مشتقاته بطريقة $PM6$ 62

الإختصارات و الرموز :

- AM1 :Austin Model 1
- CLOA:Combinaison Linéaire des Orbitales Atomique
- DFT :Density Functionnal Theory
- FBZ:Flubandazole
- FMO:Frontiere Molecular Orbitals
- GERD:Gastroesophageal Reflux Disease
- HCV:Hepatitis C Virus
- HF:Hartree-Fock
- HOMO:Highest Occupied Molecular Orbital
- $H^+/H^+ ATPase$: Hydrogène-Potassium Adénosine-Tri Phosphotose
IPP : Inhibiteur de la Pompe à Protons
- LUMO:Lowest Unoccupied Molecular Orbital
- MCF-7: Michigan Cancer Foundation-7
- MNDO :Modified Neglect of Diatomic Overlap
- MO:Molecular Orbital
- NS5B:Non Structural Protein 5A
- OL:Optique Linéaire
- ONL :Optique Non Linéaire
- OPDA :Orto-Phenylène Di Amine
- PM3:Parametric Method 3
- PM6:Parametric Method 6
- μ :Moment Dipolaire
- α :Polarisabilité
- β :Hyperpolarisabilité de premier ordre

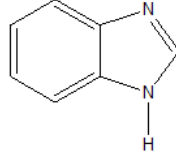
مقدمة عامة

الكيمياء العضوية هي فرع من فروع الكيمياء، تهتم بدراسة خواص الجزيئات العضوية ذات السلاسل الهيدروكربونية المكونة من ذرات الهيدوجين والكربون بالأساس والتفاعلات مع بعضها البعض و كيفية تطبيق هذه الخواص في المجالات الأخرى كالصناعية و الحيوية وخاصة الصناعات الصيدلانية و التي تحتوي في تركيبها على الحلقات غير المتجانسة .

الحلقات غير المتجانسة هي مركبات عضوية حلقية، تحتوي في تركيبها على ذرة واحدة غير متجانسة على الأقل، وأكثر هذه الذرات شيوعا هي النيتروجين، الأكسجين و الكبريت [1]، حيث أخذت هذه المركبات أهميتها بسبب إنتشارها الواسع في الطبيعة بإعتبارها نواتج طبيعية أو محضرة، إذ تم إستخدامها في المجالات الطبية و نتيجة لهذا الإهتمام المتزايد لتطوير الأدوية و المواد المضادة للبكتيريا و للفطريات نتيجة لتفشي الأمراض و العدوى أدى إلى إكتشاف مجموعة من المركبات الكيميائية و دراسة تركيبها وطرق تحضيرها . [2]

من بين هذه المركبات الحلقية غير المتجانسة نجد البنزيميدازول (الشكل 1) هذا الأخير هو مركب عضوي عطري حلقي غير متجانس يحتوي على ذرتين من النتروجين في الحلقة الخاصة به، له أهمية كبيرة وله تاريخ طويل من البحث والتطوير، حيث تطورت إستخداماته عبر الزمن لتشمل العديد من المجالات الحيوية و لاتزال الأبحاث مستمرة لإكتشافات لإستخدامات مستقبلية في مختلف المجالات [3].

نظرا للخصائص البيولوجية و الصناعية التي يتميز بها جزيئ البنزيميدازول إرتأينا في هذا العمل القيام بدراسة حاسوبية للخواص الفزيائية والضوئية للبنزيميدازول و مشتقاته تحت تأثير الطبيعة الإلكترونية للمستبدلات ووضعتها في هذا الجزيء، من أجل الحصول على مركبات عضوية ذات إستخدامات صناعية .



شكل 1 - بنية مركب البنزيميدازول

تنقسم هذه المذكرة إلى جزئين، حيث تضمن الجزء الأول دراسة بيبليوغرافية و التي تحتوي على فصلين .

❖ في الفصل الأول :تتطرق إلى طرق تحضير البنزيميدازول و إستخداماته الصناعية والطبية .

❖ الفصل الثاني :نسلط الضوء على طرق الحساب الخاصة بالكمياء الكمية و الخصائص الفيزيائية والضوئية للمواد .
أما الجزء الثاني سيتضمن الفصل الثالث والأخير

❖ الفصل الثالث : يتضمن دراسة حاسوبية بحيث يتم جمع النتائج التي تحصلنا عليها من خلال حسابنا للخصائص الضوئية و الفيزيائية لبعض مشتقات البنزيميدازول ثم مناقشتها .
في الأخير نهي المذكرة بخاتمة عامة نجمع فيها مختلف الإستنتاجات المستخلصة من هذا العمل .

قائمة المراجع

- [1] M. Gupta, (2015).Int. J. Physical, Chem. Mat. Sci.,4(1), 21-24
- [2] Gupta, R. R., Kumar, M., Gupta, V. (2013). Heterocyclic Chemistry: Volume II: Five-Membered Heterocycles. Springer Science Business Media.
- [3] Narasimhan, B., Sharma, D., Kumar, P. (2012). Benzimidazole: a medicinally important heterocyclic moiety. Medicinal Chemistry Research, 21, 269-283..

القسم I

الدراسة البيولوجرافية

1 الفصل

البنزيميدازول

11	مقدمة	
11	بنية البنزيميدازول	1.1
		طرق تحضير البنزيميدازول و	1.2
12	مشتقاته	
12	طرق التحضير	1.3
		الإستخدامات الطبية	1.4
		و الصناعية لمشتقات	
16	البنزيميدازول	

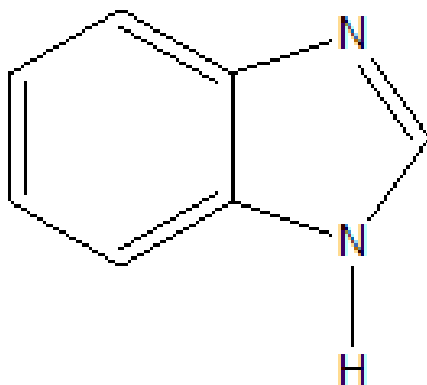
مقدمة

تميز المركبات الحلقية غير المتجانسة بخصائصها الفريدة التي تنشأ عن وجود الذرات غير الكربونية في حلقاتها [1, 4]. ومن بين هذه الحلقات غير المتجانسة يحتل مركب البنزيميدازول مكانة بارزة نظرا لفعالته الكبيرة في عدة مجالات أهمها الطب والصناعة الكيميائية [5, 7].

يُستخدم البنزيميدازول كمضاد للفطريات، البكتيريا، للالتهاب، الهستامين وايضا في معالجة الاورام و الخلايا السرطانية، كما يستخدم كمسكن للألم و خافض للضغط [8, 14].

1.1 بنية البنزيميدازول

البنزيميدازول هو مركب عضوي حلقي غير متجانس ينتج عن اندماج حلقة بنزين وحلقة ايميدازول كما هو موضح في الشكل (1.1) [15] صيغته العامة $C_7H_6N_2$ [16]



شكل 1.1 - بنية مركب البنزيميدازول

يسمى البنزيميدازول بعدة تسميات منها:

1H-Benzimidazole

1H-Benzo[d]imidazole

1,3-Benzodiazole

له مجموعة من الخصائص الفيزيائية و الكميائية تتمثل في :
 مادة صلبة عديمة اللون ,وزنها الجزيئي 118,14 جرام/مول .
 درجة انصهارها 170.05 درجة مئوية ودرجة غليانها اكثر من 360 درجة مئوية
 [17] , شحيحة الذوبان في الماء البارد و قابلة للذوبان في الماء الساخن .

1.2 طرق تحضير البنزيميدازول و مشتقاته

1.2.1 نبذة تاريخية

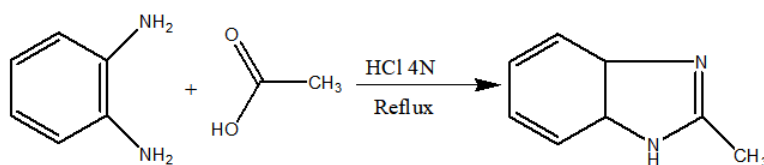
عمل العلماء والباحثين على تطوير وابتكار طرق استخلاص هذا المركب لتعدد استخداماته خاصة في مجال صناعة الأدوية ، حيث تم تحضيره لأول مرة في 1872 من طرف العالم *Hoebrecker* [18] . إنطلاقا من الامينات العطرية وفق العديد من التفاعلات لتركيب الحلقات غير المتجانسة .
 من بين هذه الطرق طريقة *Phillips* التي إكتُشفت سنة 1928م ، اين تم فيها تحضير البنزيميدازول عن طريق تفاعل الأورتو-فينولين ثنائي أمين مع حمض كربوكسيل في وجود قاعدة ضعيفة [19] .

1.3 طرق التحضير

1.3.1 انطلاقا من *o - Phenylenediamine*

طريقة فيليبس *Phillips*

هذه الطريقة التي وصفها فيليبس عام 1928م هي الطريقة المثلى لتحضير البنزيميدازولات مباشرة من *o - Phenylenediamine* ومختلف الأحماض الكربوكسيلية في وجود قاعدة ضعيفة، مثل هيدروكسيد الصوديوم أو هيدروكسيد البوتاسيوم. هذا التفاعل ينتج أميد إيميني، والذي يتحلل بعد ذلك إلى البنزيميدازول (الشكل 1.2) [20] .

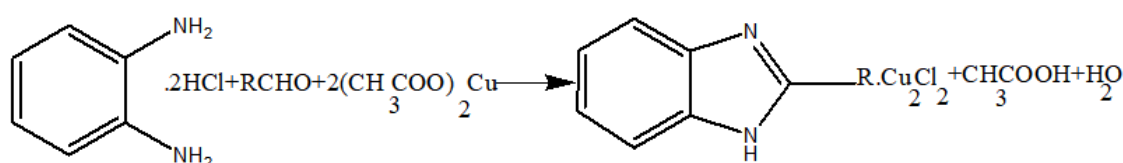


شكل 1.2 - تحضير البنزيميدازول بطريقة فيليبس

وفقاً لهيندريكسون وكاول Hendrickson et cowel تتطلب طريقة فيليبس وسطاً تفاعلياً مخففاً من نوع الحمض المعدني، والذي يلعب دوراً في تعزيز التكاثف الحلقي عن طريق زيادة الكهروسلبية للكربون في الوظيفة الحمضية [21, 22].

طريقة ويدنهاجن Weidenhagen

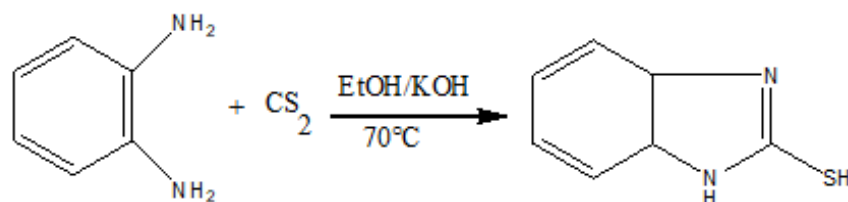
تعتمد هذه الطريقة على تفاعل ثنائي أمين و الألدهيد في وجود ملح النحاس ، ينتج التفاعل ملحاً نحاسياً للبنزيميدازول والذي يتم عزله بعد ذلك وتحليله باستخدام كبريتيد الهيدروجين . ينتج عن هذا التحليل البنزيميدازول الحر وكبريتيد النحاس ، والذي يمكن إزالته بسهولة عن طريق الترشيح الشكل (3.1) [23].



شكل 1.3 - تحضير البنزيميدازول بطريقة Weidenhagen

طريقة فان الان Van allan

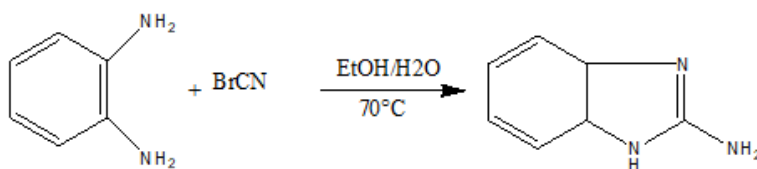
هذه الطريقة هي تفاعل تكاثف بين OPDA وثنائي كبريتيد الكربون في وجود هيدروكسيد البوتاسيوم وهي تحدث في وسط قاعدي مع إزالة كبريتيد الهيدروجين لتكوين 2-مركابتو بنزيميدازول بعد التعادل بواسطة حمض الخل المخفف بنسبة 20 [24].



شكل 1.4 - تحضير البنزيميدازول بطريقة Van allan

طريقة ليونارد Leonard

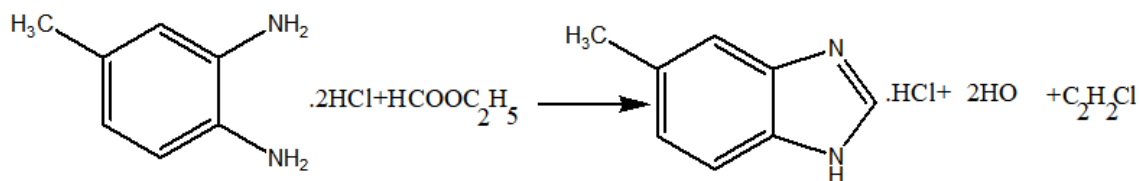
هذه الطريقة تسمح بتفاعل تكاثف OPDA مع بروميد السيانيد في خليط الإيثانول/الماء عند 70 درجة مئوية [25] يتم تحديد خليط التفاعل مع محلول NH₄OH لتكوين 2-امينو بنزيميدازول الشكل (5.1).



شكل 1.5 - تحضير البنزيميدازول بطريقة Leonard

طريقة فون نيمنتوسكي Von Niementowski

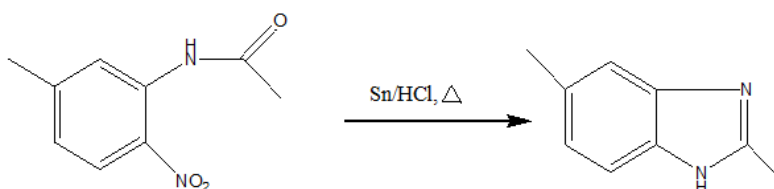
في عام 1885 إكتشف فون نيمنتوسكي أن تفاعل ثنائيات الأمين مثل الأورثو-فينيلين مع الإسترات يمكن أن ينتج بنزيميدازولات. هذه الطريقة المعروفة بإسم طريقة فون نيمنتوسكي، هي طريقة بسيطة وفعالة لتحضير مجموعة متنوعة من البنزيميدازولات، حيث يتم تسخين ثنائي الأمين الأورثو-فينيلين مع الإستر في أنبوب محكم الغلق لمدة 3 ساعات عند 225 درجة مئوية. يتفاعل ثنائي الأمين الأورثو-فينيلين مع الإستر لتكوين مركب وسيط، والذي يتحلل بعد ذلك إلى البنزيميدازول الشكل (6.1) [26].



شكل 1.6 - تحضير البنزيميدازول بطريقة Von Niementowski

طريقة هوبريكر *Hobrecker*

هذه الطريقة التي وصفها هوبركر عام 1872 م هي واحدة من أقدم الطرق للحصول على نواة البنزاميدازول [27] حيث تبدأ بإرجاع 2-نيترو-5-مثيل أسيتانيليد ثم بالتكثيف للحصول على 5,2-ثنائي مثيل بنزيميدازول. الشكل (6.1)



شكل 1.7 - تحضير البنزيميدازول بطريقة Hobrecker

1.4 الإستخدامات الطبية و الصناعية لمشتقات البنزيميدازول

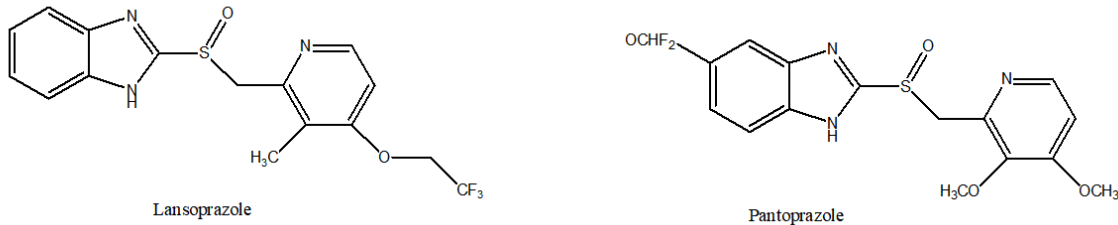
1.4.1 الإستخدامات الطبية

مشتقات البنزيميدازول المضادة للتقرحات

بانتوبرازول / لانسوبرازول / *Pantoprazole/Lansoprazole*

البانتوبرازول هو دواء مثبط لضخ البروتون (*IPP*) تم تطويره في السويد في عام 1987 و تم تقديمه لأول مرة في السوق السويسري في عام 1997م، ومنذ ذلك الحين تم إعتماده في أكثر من 150 دولة. يعمل هذا الدواء على معالجة المشاكل المتعلقة بالحموضة مثل حرقة المعدة، القرحة الهضمية إرتجاع المرئ (*GERD*) و يتميز ببقاءه في الجسم لفترة أطول من لأوميبرازول [28] الشكل (8.1).

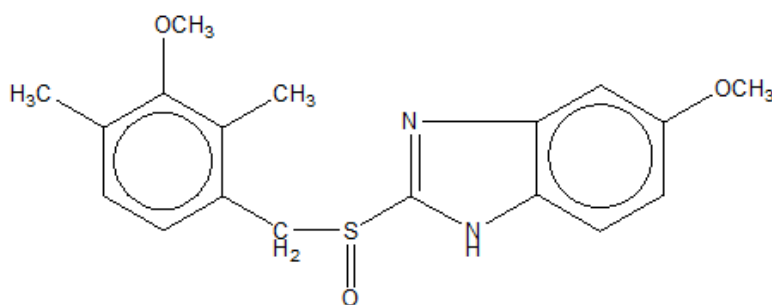
كذلك لانسوبرازول يعمل نفس مبدئ عمل بانتوبرازول يثبط إفراز حمض المعدة بشكل فعال مثبط للمضخة ($H^+, K^+ - ATPase$)



شكل 1.8 - بنية البانتوبرازول و لانسوبرازول

أوميرازول *Ompرازول*

أوميرازول هو أحد أفراد فئة جديدة من البنزيميدازولات البديلة. تعمل هذه المركبات على تثبيط مضخة البروتون في الخلايا الجدارية المعدية، مما يؤدي إلى إعاقة الخطوة الأخيرة في مسار إفراز حمض المعدة. تمت دراسته لعلاج قرحة المعدة، وقرحة الاثني عشر، والإرتجاع المعدي المريئي، وحالات فرط الإفراز المختلفة. الأوميرازول يتمتع بتحمل جيد ويظهر معدل شفاء أسرع للقرحة، وهو أفضل من العلاجات التقليدية في علاج متلازمة زولينجر-إيليسون الشكل (9.1) [29].



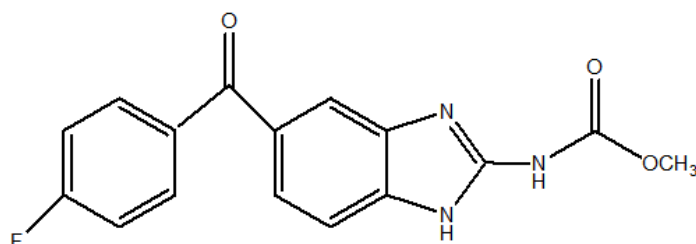
شكل 1.9 - بنية الأوميرازول

مشتقات البنزيميدازول المضادة لطفيليات

فلوبندازول *Flubendazol*

الفلوبندازول (*FBZ*) هو دواء مضاد للديدان، تمت الموافقة عليه سنة 1980 لعلاج مجموعة متنوعة من العدوى الطفيلية بما في ذلك الديدان الخيطية المعوية و الدودة الشصية والديدان السوطية ويستخدم كذلك في علاج بعض أنواع الأمراض الفطرية [30].

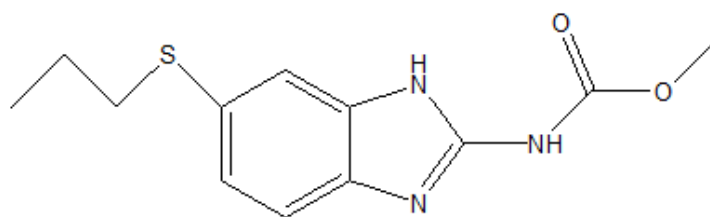
تم مؤخرا دراسة حول فعاليته في قتل الماكروفيلاريا المسببة في كل من العمى النهري والفلاريا اللمفية وهما مرضان مداريان مهمان يسببان إعاقة كبيرة لملايين الأشخاص حول العالم، حيث تُسبب كلتا الحالتين ديدانا طفيلية تنتقل إلى البشر عن طريق لدغة البعوض المصاب [31].



شكل 1.10 - بنية الفلوبندازول

الألبيندازول *Albendazole*

الألبيندازول، المعروف تجارياً باسم ألبيزا (الولايات المتحدة الأمريكية)، وإسكازول، زينيتيل، أندازول، ألورم تم إكتشافه لأول مرة في مختبرات Smith Kline Animal Health Laboratories في عام 1972 م وهو دواء فعال للغاية ضد مجموعة متنوعة من الديدان الطفيلية، بما في ذلك الديدان المستديرة والشريطية والمثقوبات. يعمل هذا المركب عن طريق تثبيط أنبوب الميكروتوبول، وهو بروتين مهم لحركة الديدان الخيطية مما هذا يمنع الديدان الخيطية من إمتصاص الطعام والتكاثر فيؤدي إلى موتها [32]. الشكل (11.1)

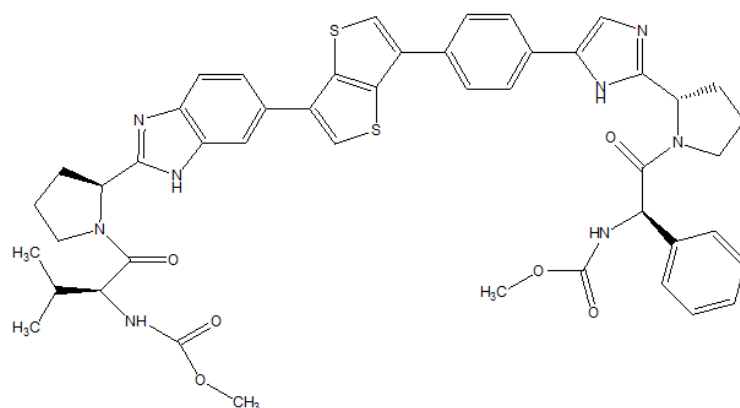


شكل 1.11 - بنية الألبيندازول

مشتقات البنزيميدازول المضادة للفيروسات

ساماتاسفير *Samatasvir*

الساماتاسفير هو مضاد للفيروسات يتم تطويره لعلاج عدوى فيروس *C* الكبدى (*HCV*) ويعمل عن طريق تثبيط بروتين *NS5A* وهو بروتين ضروري للتكاثر الفيروسي الشكل (12.1) [33].



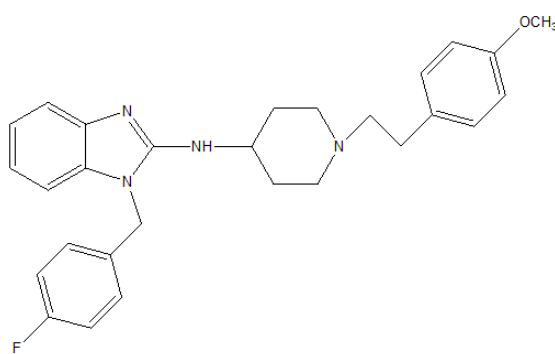
شكل 1.12 - بنية ساماتاسفير

مشتقات البنزيميدازول المضادة للهستامين

الأستيميرازول *Astmizole*

الأستيميزول هو دواء مضاد للهستامين يُستخدم لعلاج أعراض الحساسية، مثل العطس، سيلان الأنف، العيون الدامعة، والحكة. يعمل هذا المركب عن طريق منع الهستامين وهي مادة كيميائية يطلقها الجسم استجابةً لمسببات الحساسية من الارتباط بمستقبلاته [34].

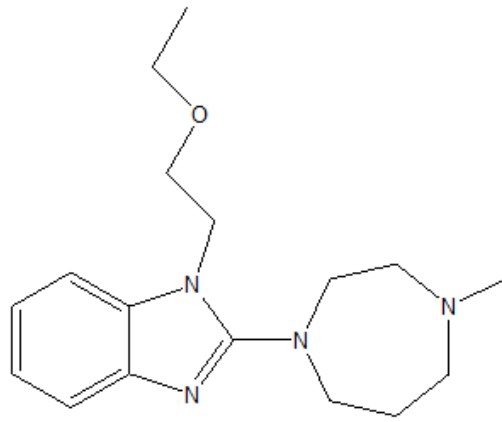
أظهرت الدراسات أن الأستيميزول له تأثيرات مضادة للسرطان على مجموعة متنوعة من الخلايا السرطانية، بما في ذلك سرطان الثدي، سرطان الرئة، سرطان القولون، المستقيم و سرطان البروستات، يُعتقد أن التأثير المضاد للسرطان للأستيميزول ناتج عن تثبيط قنوات البوتاسيوم التي تشارك في نمو الخلايا السرطانية، حيث قنوات البوتاسيوم هي بروتينات توجد في غشاء الخلية وتسمح بمرور البوتاسيوم داخل وخارج الخلية. تلعب قنوات البوتاسيوم دوراً مهماً في العديد من الوظائف الخلوية، بما في ذلك نمو الخلايا وتكاثرها الشكل (13.1) [35, 36].



شكل 1.13 - بنية الأستيميزول

الإيميداستين Emedastine

الإيميداستين هو مضاد للهستامين يستخدم في قطرات العين لعلاج التهاب الملتحمة التحسسي حيث يعمل عن طريق منع الهستامين من الارتباط بمستقبلاته على خلايا الملتحمة، مما يمنع الآثار التحسسية للهستامين فيؤدي إلى تخفيف أعراض التهاب الملتحمة التحسسي الشكل (14.1) [37].

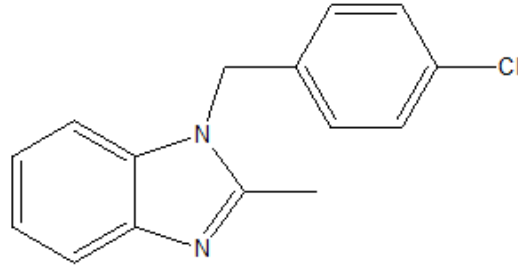


شكل 1.14 - بنية الإيميداستين

مشتقات البنزيميدازول المضادة للفطريات

الكلوروميديازول Chloromidazole

الكلوروميديازول هيدروكلوريد هو دواء مضاد للفطريات ومضاد للبكتيريا موضعي، يعمل عن طريق تثبيط نمو الفطريات والبكتيريا حيث يستخدم لعلاج مجموعة متنوعة من الالتهابات الفطرية والبكتيرية للجلد والأظافر الشكل (15.1) [38].

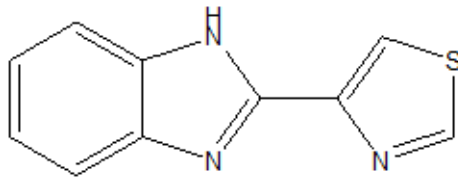


شكل 1.15 - بنية الكلوروميديازول

مشتقات البنزيميدازول المضادة للميكروبات

ثيابندازول *Thiabendazole*

الثيابندازول هو دواء له استخدامات متعددة، يمكن استخدامه كعامل مضاد للفطريات لمنع ظهور الأمراض الفطرية في النباتات، كما يمكن استخدامه أيضاً كعامل مضاد للطفيليات لعلاج أمراض مثل الإسكارس والأنكلستوما، بالإضافة إلى ذلك يمكن استخدامه كمادة مضافة للأغذية لمنع نمو الفطريات الشكل (16.1) [39].

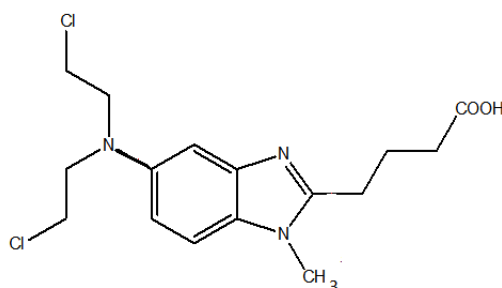


شكل 1.16 - بنية الثيابندازول

مشتقات البنزيميدازول المضادة للسرطان

البنداميستين *Bendamustine*

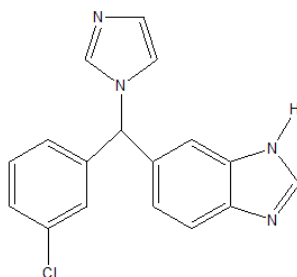
البنداميستين هودواء تم تصنيعه من طرف كل من Krebs et Ozegowski في ستينات القرن الماضي ويستخدم في علاج سرطان الدم الليمفاوي المزمن، علاج أورام النخاع العظمي المتعدد، سرطان الغدد اللمفاوية ويعمل على تثبيط نمو الخلايا السرطانية الشكل (17.1) [40].



شكل 1.17 - بنية البنداميستين

الليارازول *Liarazole*

الليارازول هودواء يعمل على تثبيط نمو الاورام وانتشارها بما في ذلك الثدي *MCF-7* وسلالة الخلايا السرطانية الجينية *LNACaP, DU145* وسرطان البروستات الشكل (18.1) [41, 42].

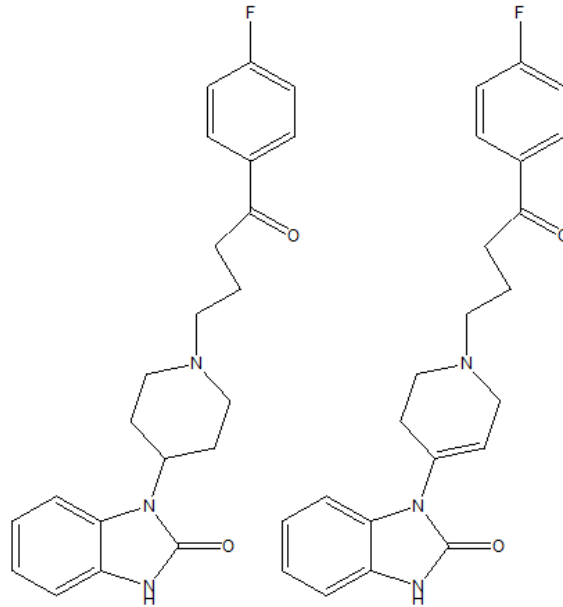


شكل 1.18 - بنية الليارازول

مشتقات البنزيميدازول المضادة للذهان

الدروبيريدول / البنيبريدول *Benperidol/Droperidol*

البنيبريدول والدروبيريدول ، هما دواءان مضادان للذهان وهي فئة من الأدوية التي تستخدم لعلاج مجموعة متنوعة من الحالات بما في ذلك الفصام والاضطراب ثنائي القطب، تعمل هذه الأدوية عن طريق تثبيط مستقبلات الدوبامين في الدماغ الشكل (19.1) [43].



Benperidol

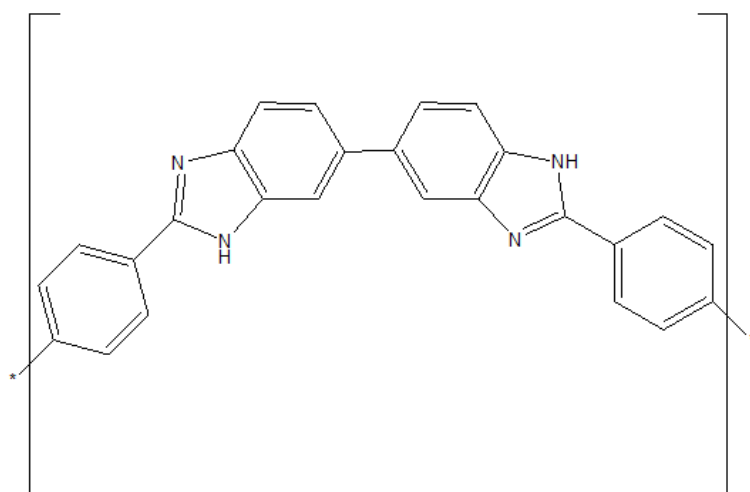
Droperidol

شكل 1.19 - بنية الدروبيريدول / البنيبريدول

1.4.2 الاستخدامات الصناعية

كاشف لل CO_2

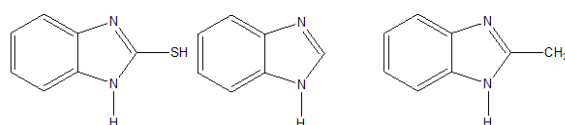
تم إعداد بوليمر يحتوي على مسام نانوية جديدة قائم على البنزيدازول، ويشكل هذا البوليمر كاشفاً جيداً لثاني أكسيد الكربون ويمكن استخدامه في المجال الزراعي الشكل (20.1) [44].



شكل 1.20 - شبكة بنزيميدازول

مبثبات التأكل

أثبتت قدرة البنزيميدازول و مشتقاته (2 - methylbenzimidazole) و (2 - mercaptobenzimidazole) في التطبيقات الصناعية كمبثبات تأكل ممتازة للمعادن والسبائك في المحاليل الحمضية الشكل (21.1) [45].



شكل 1.21 - بنية بعض مبثبات التأكل

قائمة المراجع

- [1] Kumar, S., Saini, R., Singh, H. (1991). Silver selective benzimidazol-2 (1 H)-one based, sulphur-containing podands. *Journal of inclusion phenomena and molecular recognition in chemistry*, 11, 115-119.
- [2] S.P. Olesen, E. Munch, P. Moldt, J. Drejer (1994) *Eur. J. Pharmacol.* 251, 53–59
- [3] G.S. Baxter, D.E. Clarke (1992) *Eur. J. Pharmacol.* 212(2–3), 225–229
- [4] Rémond, G., Portevin, B., Bonnet, J., Canet, E., Regoli, D., De Nanteuil, G. (1997). Pharmacological profile of a novel series of NK1 antagonists. In vitro and in vivo potency of benzimidazolone derivatives. *European journal of medicinal chemistry*, 32(11), 843-868.
- [5] Barker, H. A., Smyth, R. D., Weissbach, H., Toohey, J. I., Ladd, J. N., Volcani, B. E. (1960). Isolation and properties of crystalline cobamide coenzymes containing benzimidazole or 5, 6-dimethylbenzimidazole. *Journal of Biological Chemistry*, 235(2), 480-488.
- [6] KUBO, K., ODA, K., KANEKO, T., SATOH, H., NOHARA, A. (1990). Synthesis of 2-[[[4-fluoroalkoxy-2-pyridyl) methyl] sulfinyl]-1H-benzimidazoles as antiulcer agents. *Chemical and pharmaceutical bulletin*, 38(10), 2853-2858.
- [7] Uchida, M., CHIHIRO, M., MORITA, S., YAMASHITA, H., YAMASAKI, K., KANBE, T., ... NAKAGAWA, K. (1990). Synthesis and Antiulcer Activity of 4-Substituted 8-[(2-Benzimidazolyl) sulfinylmethyl]-1, 2, 3, 4-tetra-hydroquinolines and Related Compounds. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 38(6), 1575-1586.

- [8] Mahiuddin A, David Cb, Naresh K2007Synthesis, Reactivity and Activity of Benzimidazoles. *Top. Heterocycl.Chem.*; 9; 87-118.
- [9] Leonard, J. T., Jeyaseeli, L., Rajesh, O. S., Muruges, K., Sivakumar, R., Gunasekaran, V. (2006). Synthesis, antiinflammatory and antibacterial activities of 4-substituted phenyl benzimidazoles. *Asian Journal of Chemistry*, 18(2), 1104-1108.
- [10] Kazimierczuk, Z., Andrzejewska, M., Kaustova, J., Klimešova, V. (2005). Synthesis and antimycobacterial activity of 2-substituted halogenobenzimidazoles. *European journal of medicinal chemistry*, 40(2), 203-208.
- [11] Achar, K. C., Hosamani, K. M., Seetharamareddy, H. R. (2010). In-vivo analgesic and anti-inflammatory activities of newly synthesized benzimidazole derivatives. *European journal of medicinal chemistry*, 45(5), 2048-2054.
- [12] Kumar, J. R., Jawahar L, J., Pathak, D. P. (2006). Synthesis of benzimidazole derivatives: as anti-hypertensive agents. *Journal of Chemistry*, 3(4), 278-285.
- [13] Nawrocka, W., Sztuba, B., Kowalska, M. W., Liszkiewicz, H., Wietrzyk, J., Nasulewicz, A., ... Opolski, A. (2004). Synthesis and antiproliferative activity in vitro of 2-aminobenzimidazole derivatives. *Il Farmaco*, 59(2), 83-91.
- [14] Ramla, M. M., Omar, M. A., El-Khamry, A. M. M., El-Diwani, H. I. (2006). Synthesis and antitumor activity of 1-substituted-2-methyl-5-nitrobenzimidazoles. *Bioorganic medicinal chemistry*, 14(21), 7324-7332.
- [15] Eicher, T., Hauptmann, S., Speicher, A. (2013). *The chemistry of heterocycles: structures, reactions, synthesis, and applications*. John Wiley Sons.
- [16] Benzimidazole. Accessed 31 October, 2023. National Center for Biotechnology Information. "PubChem

Compound Summary for CID 5798, Benzimidazole” PubChem, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Benzimidazole>. Accessed 31 October, 2023

- [17] Wright, J. B. (1951). The chemistry of the benzimidazoles. *Chemical reviews*, 48(3), 397-541.
- [18] Hoebrecker, F. (1872). Benzimidazole. *Ber*, 5, 920-926.
- [19] Phillips, M. A. (1928). CCCXVII.—The formation of 2-substituted benzimidazoles. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 2393-2399.
- [20] Phillips, M. A. (1928). CCCXVII.—The formation of 2-substituted benzimidazoles. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 2393-2399.
- [21] Hendrickson, J. B., Hussoin, M. S. (1989). Reactions of carboxylic acids with phosphonium anhydrides. *The Journal of Organic Chemistry*, 54(5), 1144-1149.
- [22] Kaul, S., Kumar, A., Sain, B., Bhatnagar, A. K. (2007). Simple and convenient one-pot synthesis of benzimidazoles and benzoxazoles using N, N-Dimethylchlorosulfitemethaniminium chloride as condensing agent. *Synthetic Communications*, 37(15), 2457-2460.
- [23] WEIDENHAGEN, R.(1936): *Ber*. 69B, 2263-72
- [24] Van Allan JA, Deagon BD.In: *OrganicSynthesesCollectWiley New York [Internet].1963[cited2016].p.569.Availablefrom:Organic-SynthesesCollective-Volume4.*
- [25] Leonard, N. J., Curtin, D. Y., Beck, K. M. (1947). Sulfonate Salts of substituted benzimidazoles. *Journal of the American Chemical Society*, 69(10), 2459-2461.
- [26] Rathod, C. P., Rajurkar, R. M., Thonte, S. S. (2013). Benzimidazole synthesis and biological evaluation: A review. *Indo Am. J. Pharm. Res*, 3(2), 2323-2329.

- [27] Hobrecker, F. (1872). Ueber reductionsprodukte der nitracetamidverbindungen. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 5(2), 920-924.
- [28] Jean-Pierre Galmiche, Jean-Pierre Galmiche, Marie-Christine Cadranell. Inhibiteurs de la pompe à protons : mécanisme d'action, indications et effets indésirables *Revue Médicale Suisse* 1679-1683 décembre 2020
- [29] Massoomi, F., Savage, J., Destache, C. J. (1993). Omeprazole: a comprehensive review. *Pharmacotherapy: The Journal of Human Pharmacology and Drug Therapy*, 13(1), 46-59.
- [30] Dominguez-Vazquez, A., Taylor, H., Ruvalcaba-Macias, A. M., Murphy, R., Greene, B., Rivas-Alcala, A. R., Beltran-Hernandez, F. (1983). Comparison of flubendazole and diethylcarbamazine in treatment of onchocerciasis. *The Lancet*, 321(8317), 139-143.
- [31] Mackenzie, C. D., Geary, T. G. (2011). Flubendazole: a candidate macrofilaricide for lymphatic filariasis and onchocerciasis field programs. *Expert review of anti-infective therapy*, 9(5), 497-501.
- [32] Theodorides, V. J., Gyurik, R. J., Kingsbury, W. D., Parish, R. C. (1976). Anthelmintic activity of albendazole against liver flukes, tapeworms, lung and gastrointestinal roundworms.
- [33] Vince, B., Hill, J. M., Lawitz, E. J., O'Riordan, W., Webster, L. R., Gruener, D. M., ... Zhou, X. J. (2014). A randomized, double-blind, multiple-dose study of the pan-genotypic NS5A inhibitor samatasvir in patients infected with hepatitis C virus genotype 1, 2, 3 or 4. *Journal of hepatology*, 60(5), 920-927.
- [34] Garcia-Quiroz, J., Camacho, J. (2011). Astemizole: an old anti-histamine as a new promising anti-cancer drug. *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry (Formerly Current Medicinal Chemistry-Anti-Cancer Agents)*, 11(3), 307-314.

- [35] Pardo, L. A., Contreras-Jurado, C., Zientkowska, M., Alves, F., Stühmer, W. (2005). Role of voltage-gated potassium channels in cancer. *The Journal of membrane biology*, 205, 115-124.
- [36] Kunzelmann, K. (2005). Ion channels and cancer. *The Journal of membrane biology*, 205, 159-173.
- [37] David J. Bullard, David J. Chalmers, David J. Wilson february2003 Emedastine: A novel antihistamine for the treatment of allergic conjunctivitis *British Journal of Ophthalmology* 231-235.
- [38] Sheehan, D. J., Hitchcock, C. A., Sibley, C. M. (1999). Current and emerging azole antifungal agents. *Clinical microbiology reviews*, 12(1), 40-79.
- [39] National Center for Biotechnology Information. "PubChem Compound Summary for CID 5430, Thiabendazole" PubChem, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Thiabendazole>. Accessed 4 November, 2023.
- [40] Tageja, N., Nagi, J. (2010). Bendamustine: something old, something new. *Cancer chemotherapy and pharmacology*, 66, 413-423.
- [41] De Coster, R., Wouters, W., Van Ginckel, R., End, D., Krekels, M., Coene, M. C., Bowden, C. (1992). Experimental studies with liarozole (R 75 251): an antitumoral agent which inhibits retinoic acid breakdown. *The Journal of steroid biochemistry and molecular biology*, 43(1-3), 197-201.
- [42] Wouters, W., van Dun, J., Dillen, A., Coene, M. C., Cools, W., De Coster, R. (1992). Effects of liarozole, a new antitumoral compound, on retinoic acid-induced inhibition of cell growth and on retinoic acid metabolism in MCF-7 human breast cancer cells. *Cancer research*, 52(10), 2841-2846.
- [43] Preston, P. N. (1974). Synthesis, reactions, and spectroscopic properties of benzimidazoles. *Chemical Reviews*, 74(3), 279-314.
- [44] Raeesh, M. Pawan, R. Paritosh, M. [46] Greenhouse Gases: Science and Technology 5, 1-8, .2015

- [45] Popova, A., Christov, M., Raicheva, S., Sokolova, E. (2004). Adsorption and inhibitive properties of benzimidazole derivatives in acid mild steel corrosion. *Corrosion science*, 46(6), 1333-1350.

الفصل 2

طرق الكيمياء الكمية والخصائص الفيزيائية والضوئية للمواد

33	الطرق الكمية	2.1
	الخصائص الفيزيائية	2.2
37	والضوئية للمواد	

مقدمة

كانت الذرة تعتبر أصغر وحدة للمادة، فكانت تعتبر أنها البنية الأساسية التي تتكون منها جميع المواد في الكون ولكن مع تقدم العلوم والتكنولوجيا كشفت الأبحاث عن وجود جسيمات صغيرة داخل الذرة والتي تعرف اليوم بالإلكترونات، البروتونات والنيوترونات، وهذا الإكتشاف قد فتح آفاق جديدة في فهم الطبيعة الحقيقية للمادة، ونتيجة لهذه التطورات ظهر مجال كيمياء الكم [1]. بدأ العلماء في دراسة الخصائص الكمية لهذه الجسيمات الدقيقة باستخدام مفاهيم وأسس نظرية وحسابات رياضية من الفيزياء الكمية لفهم وتفسير الظواهر الكيميائية على المستوى الجزيئي والذري . بعد ذلك تم التطرق إلى طرق جديدة لحساب الخصائص الإلكترونية للأنظمة الجزيئية تمكن الباحثين من توقع الخصائص الكيميائية، الفيزيائية والضوئية للمواد [2] وكذا فهم التفاعلات الكيميائية والتركيب الإلكتروني للمركبات وتوقع هندستها .

2.1 الطرق الكمية

2.1.1 معادلة شرودينغر (Equation de Schrödinger)

تعتبر هذه المعادلة أساس ميكانيك الكم [3] ، إكتشفها العالم النمساوي إروين شرودينغر في عام 1925م كما نال على إثرها جائزة نوبل عام 1933م، تعتبر أهميتها كأهمية معادلة نيوتن التي تصف حركة الجسيمات في الميكانيك الكلاسيكية حيث تعتمد هذه المعادلة على أن حركة الإلكترونات حركة موجية أي على شكل أمواج وتكون وفق مدارات مستقلة . وتعطى علاقتها كما يلي :

$$H\psi = E\psi \quad (1.2)$$

E : تمثل طاقة النظام

ψ : دالة الموجة

H : المؤثر الهاملتوني الكمي للنظام و المعروف في العلاقتين (2.2) و (3.2)

$$H = T_e + V_{ne} + V_{ee} + T_n + V_{nn} \quad (2.2)$$

حيث:

- T_e : الطاقة الحركية للإلكترونات
- V_{ne} : طاقة التجاذب بين إلكترون ونواة
- V_{ee} : طاقة التنافر بين إلكترون وإلكترون
- T_n : الطاقة الحركية للنوية
- V_{nn} : طاقة التنافر بين نواة ونواة

$$H = -\frac{\hbar^2}{2me} \sum_k \nabla_k^2 - \sum_k \sum_A \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kA}} + \frac{1}{2} \sum_k \sum_{k \neq l} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kl}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_A \frac{1}{M-A} \nabla_A^2 + \frac{1}{2} \sum_A \sum_B \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} \quad (3.2)$$

h ثابت بلانك :

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05 \cdot 10^{-34} JS \quad (4.2)$$

$$4\pi\epsilon_0 = 1.11256 \cdot 10^{-10} J^1 \cdot c^2 \cdot m^{-1} \quad (5.2)$$

ϵ_0 : ثابت الفراغية

m : كتلة الإلكترون

e : شحنة الإلكترون

M_v : كتلة النواة v

r_{kv} : البعد بين الإلكترون k والنواة v

r_{kl} : البعد بين الإلكترون k والإلكترون l

$R_{\mu v}$: البعد بين نواة الذرة μ ونواة الذرة v

تعتبر معادلة شرودينغر صعبة التطبيق على الجزيئات متعددة الذرات و الإلكترونات لذلك يجب إدخال تقريبات لحل هذه المعادلة.

2.1.2 تقريب بورن أوبنهايمر *Born – Oppenheimer*

إحدى أول التقريبات التي يمكن إجراؤها من أجل حل معادلة شرودينغر لنظام جزيئي معقد هي تقريب *Born–Oppenheimer* الذي اقترح من طرف الفيزيائي الألماني ماكس بورن والأمريكي روبرت أوبنهايمر سنة 1927 [4] وذلك لتبسيط حل معادلة شرودينغر عن طريق فصل الجزء الإلكتروني عن الجزء النووي في المؤثر الهامبتوني، حيث تستند هذه التقريبة إلى حقيقة أن الإلكترون يتحرك بسرعة أكبر بكثير من النواة وذلك بسبب صغر كتلة الإلكترونات، أي نستطيع إهمال الطاقة الحركية للنواة في هذا التقريب ويصبح الهاملتوني ومعادلة شرودينغر كما يلي: [5]

$$H_e = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (6.2)$$

$$H_e \psi_e(r, R) = [T_e + V_{ne} + V_{ee}] \psi_e(r, R) \quad (7.2)$$

2.1.3 تقريب هارترتي فوك *Hartree – Fock*

هو طريقة تقريبية لحساب دالة الموجة الكمومية للأنظمة متعددة الإلكترونات، تم إقترحها من قبل عالم الرياضيات والفيزياء غلاس هارترتي سنة 1928 [6] وتم تحسينها من قبل الفيزيائي السوفياتي فلاديمير فوك سنة 1930 [7]. تعتمد طريقة هارترتي فوك على المبدأ التوافقي لإيجاد أفضل مجموعة من المحطات الجزيئية التي تعطي الطاقة الدنيا للنظام وذلك باستخدام دالة موجية من نوع سلاتر (ϕ). [8, 9] وهي دالة موجية تقريبية تأخذ في الاعتبار التناظرية بين الإلكترونات. معادلات فوك تكتب كما يلي:

$$F\psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (8.2)$$

حيث:

ε_i : قيم ذاتية للعامل F

F : هو عامل فوك

$$F = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{HF}(i) \quad (9.2)$$

$V_{HF}(i)$: يمثل كيون هارترتي.

الحدان الأول والثاني يمثلان الطاقة الحركية والطاقة الكامنة لتجاذب النواة والإلكترون

2.1.4 طريقة هارتري Hartree-Fock-Roothaan

سنة 1951 إقترح *Roothaan* تقريب جديد يسمى تقريب *CLOA* (التركيب الخطي للمحطات الذرية)، [10] حيث تستخدم هذه المعادلات لحساب معاملات C_{vi} و التي تحدد بشكل أفضل المحطات الجزئية لحساب الطاقة الإلكترونية (E).

$$\psi = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (10.2)$$

2.1.5 الطرق نصف التجريبية

هذه الطرق هي واحدة من طرق حساب ميكانيك الكم المهمة لحل معادلة شرودينغر والتي تعتمد على طريقة هارتري فوك، حيث يتم تجاهل أو تقريب تكاملات معينة [11] كما يتم إدخال معاملات تجريبية بهدف توفير كفاءة حسابية عالية. في هذه الطرق يتم تبسيط بروتوكول الحساب من خلال تطبيق تقديرات تقريبية مختلفة و المتمثلة في :

- إهمال الإلكترونات الداخلية للنظام اي أن عدد الإلكترونات المحسوبة تمثل عدد إلكترونات التكافؤ فقط وهذا بدوره يختزل وقت الحساب بشكل كبير، لكونه إختصر العديد من التكاملات .
 - لتصحيح الخطأ بالحساب الناتج عن إهمال بعض التكاملات و الحصول على نتائج صحيحة يتم إستعمال بعض المتغيرات المشتقة من النتائج العلمية (التي تم الحصول عليها تجريبيا للأنظمة المشابهة) .
 - يتم إستعمال طريقة تخفيض الطاقة للوصول إلى الطاقة المثلى للجزئية .
- ❖ توجد عدة طرق نصف تجريبية نذكر منها:

طريقة *MNDO* (Modified Neglect of Diatomic Overlap)

إقترحت سنة 1977 من طرف ديوار *Dewar* تستعمل هذه الطريقة للجزئيات العضوية المختلفة، الذي يأخذ في الإعتبار التنافر بين الإلكترونات [12].

طريقة $AM1$ (Austin Model 1)

تعتبر ثاني نظرية تجريبية قدمها فريق *Dewar* سنة 1985 بهدف تفادي مشاكل المبالغة في تقدير تفاعلات التنافر بين الإلكترونات أثناء حسابات $MNDO$ [13].

طريقة $PM3$ (Parametric Method 3)

هي ثالث نظرية بعد نظرية $MNDO$ و $AM1$ حيث ظهرت سنة 1989 من طرف *Staward* وتتكون بشكل أساسي من نفس العناصر الموجودة في $AM1$ غير ان الفرق بينهما هو أن طريقة $PM3$ تم بشكل تلقائي [14, 15].

طريقة $PM6$ (Parametric Method 6)

هي طريقة شبه تجريبية تم تطويرها مؤخرا وتتبع الأساليب القديمة مثل $AM1$, $PM3$ و $MNDO$ مع التركيز على الأنظمة الكيميائية الحيوية [16].

2.1.6 نظرية الكثافة الوظيفية DFT (Density Functional Theory)

يعود أصل نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT إلى عمل توماس و فيرمي في أواخر العشرينات ، حيث تم تطويرها بواسطة هوهنبرغ كوهن شام في منتصف الستينات [17, 18]. إن هذه النظرية هي إعادة صياغة المشكلة الكمومية ل N جسيم في مشكلة جسيم واحد مع إستبدال دوال الموجة الإلكترونية المتعددة (الدوال الموجية) بالكثافة الإلكترونية كمتغير أساسي في الحسابات، أي أنه يمكن التعبير عن طاقة نظام إلكترونات بدلالة كثافته ، يتم في هذه الطريقة إستبدال عدد إلكترونات النظام N_e بكثافة الإلكترونات الكلية $\rho(r)$ والتي تكون كدالة الأحداثيات $x y z$. [19]

وتكتب طاقة النظام من الشكل:

$$E = E(\rho) \quad (11.2)$$

2.2 الخصائص الفيزيائية والضوئية للمواد

2.2.1 الخصائص الضوئية الخطية

علم البصريات هو فرع من العلوم الفيزيائية يهتم بدراسة الضوء وكيفية تفاعله مع المواد والأنظمة البصرية . سنة 1961 طور فرانكن وزملائه Franken et al نظرية تكوين الإنعكاس و البصريات التي تتكون من أنظمة خطية و لا خطية [20] ، بعد إكتشاف أول ليزر بواسطة (Maiman) في عام 1960م [21]. تعتبر البصريات الخطية دراسة تفاعل الضوء مع المواد عندما يكون الضوء ضعيف الكثافة، حيث تستخدم في العديد من التطبيقات مثل العدسات والمرايا . أهم الخاصية في المجالات الضوئية الخطية في الظروف العادية (الخطية) تكون الاستجابة البصرية للمادة مثل الإستقطاب متناسبة مباشرة مع شدة الحقل الكهربائي المطبق [22].

العزم ثنائي القطب Moment Dipolair

هو مقدار فيزيائي يصف توزيع الشحنات داخل الجزيئ ويرمز له بالرمز μ ويقاس بوحدة (D).
يحسب عزم ثنائي القطب كحاصل ضرب مقدار الشحنة (q) والمسافة (d) بين مركزي الشحنة كما يكون إتجاهه من الشحنة السالبة الى الشحنة الموجبة

$$\mu = \int \int \int r \rho(r) dv \quad (12.2)$$

$\rho(r)$ الكثافة الإلكترونية.

r المسافة بين الشحنتين .

إستقطاب المادة Polarisation de la matière

عند تطبيق مجالاً كهربائياً (E) على جزيء أو مادة تنشوه السحابة الإلكترونية للذرات التي تشكل المادة فينتج عن هذا التشوه فصل الشحنات داخل الجزيء او المادة مما

يؤدي الى ظهور ثنائي قطب كهربائي مستحث .

$$\mu = \mu_0 + \alpha E + \frac{1}{2}\beta E^2 + \frac{1}{3}\gamma E^3 \quad (13.2)$$

α قابلية الإستقطاب

β فرط الإستقطاب من الرتبة الأولى

γ فرط الإستقطاب من الرتبة الثانية

قابلية الإستقطاب α عبارة عن مصفوفة 3.3 قابلة للقياس، تعطى بالعبارة التالية :

$$\alpha = \frac{1}{3} \sum_i \alpha(ii) \quad (14.2)$$

2.2.2 الخصائص الضوئية اللاخطية

تم رصد أول ظواهر البصريات غير الخطية *NLO* في عام 1875م [23] ولكن هذا المجال لم يشهد تطورا كبيرا إلا بعد إختراع الليزر في عام 1960م [24]، ومنذ ذلك الحين تم تطوير العديد من التطبيقات خاصة في مجال الفوتونيات [25, 26] تطلب ذلك في البداية فهم التفاعلات بين المواد والمجالات القوية .

تهتم البصريات اللاخطية بدراسة التفاعل عندما يكون الضوء المطبق أكثر كثافة مثل الليزر ويعتبر حتى اليوم مجالا نشطا وحيويا، نطاق تطبيقاتها واسع مثل تنوع ظواهرها وتأثيراتها كبيرة في البحث الأساسي كما في العالم الصناعي وهذا راجع لإستعمالها في مجالات واسعة كمجالات الإتصالات البصرية بالإضافة إلى مجال تخزين ومعالجة المعلومات البصرية مثل تحويل ترددات الليزر، التحكم الكهرو بصري والمجالات الطبية [27]

الأصل المجهرى للظواهر اللاخطية

البصريات غير الخطية *NLO* تتعلق بالظواهر المرتبطة بتعديل خصائص المواد الضوئية عند تعرضها لإشعاع عالي الشدة (تحت تأثير حقل كهرومغناطيسي عالي الشدة)، هذا التعديل في البنية الإلكترونية يؤدي إلى تغير في الخصائص الضوئية [28]. يمكن أن تُعتبر المواد مجموعة من الجسيمات المشحونة (أيونات والكترونات) تحت تأثير حقل كهربائي، بحيث تتجه الشحنات الموجبة في اتجاه الحقل الكهربائي، والشحنات السالبة في الاتجاه المعاكس .

2.2.3 تعريف الخصائص الضوئية اللاخطية

الخصائص الضوئية اللاخطية هي الخصائص التي تظهر في المواد عندما تتفاعل مع الضوء بشكل لا يتناسب خطياً مع شدة الحقل الكهربائي له [29] وتكون الاستجابة متعاكسة مع شدة الحقل الكهربائي [30].

فرط الإستقطاب

تعتبر خاصية ضوئية لاخطية وهي الحساسية الكهربائية من الدرجة الثانية. يمكن حساب هذه الخاصية باستخدام حسابات كيميائية، يتم حسابها نظرياً في العديد من البرامج مثل (Gaussian)، وفق المعادلات التالية:

$$\beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz} \quad (15.2)$$

$$\beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{xxy} + \beta_{yzz} \quad (16.2)$$

$$\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{zyy} + \beta_{zxx} \quad (17.2)$$

$$\beta = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2} \quad (18.2)$$

2.2.4 نظرية المحطات الجزيئية الحدودية

في عام 1952 أثبت الكيميائي كينيتشي فوكوي [31] وجود إرتباط بين كثافة الإلكترون في المحطات الجزيئية الحدودية والفعالية الكيميائية في الهيدروكربونات العطرية، وقدم تبسيطاً يمثل في أن هذه التفاعلات ستكون بين المحطات الجزيئية

(LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

(HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital)، حيث تحتوي (HOMO) على

الإلكترونات ذات أعلى طاقة وهي بالتالي أسهل في التنازل عنها، يعني القدرة على إعطاء الإلكترونات ومن ناحية أخرى (*LUMO*) الذي يعمل على إستقبال الإلكترونات

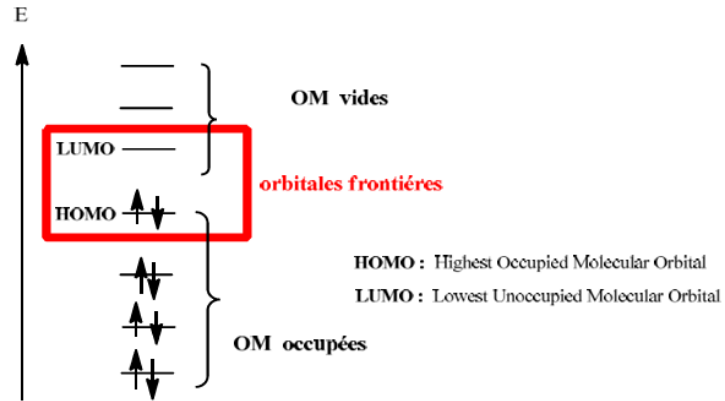
طاقة المحطات الجزيئية

استخدام طاقة المحطات الجزيئية يلعب دوراً حاسماً في تحديد الطاقة اللازمة لتكوين الروابط بين الجزيئات المشاركة في التفاعل الكيميائي. تتأثر هذه الطاقة بعدد من العوامل، مثل البنية الإلكترونية للجزيئات وتفاعلاتها الكيميائية، بالإضافة إلى التأثيرات المحفزة والخصائص التي يمكن أن توفرها المذيبات. يتم تكوين الروابط عندما تتفاعل المحطات الجزيئية للجزيئات المشاركة، مع تشكيل روابط يمكن أن تكون مؤقتة أو دائمة. يتطلب تكوين هذه الروابط توفير طاقة كافية لنقل الإلكترونات بين الجزيئات المانحة والمستقبلة. [32]

طاقة الفجوة

يمكن تمييز نوعين من المحطات الجزيئية *OM*
HUMO أعلى محط حدودي جزيئي ممتلئ
LUMO أدنى محط حدودي جزيئي فارغ

تسمى هذه المحطات بالمحطات الحدودية [33] لأنها موجودة على الحدود الخارجية للإلكترونات الجزيئية، ويسمى فرق الطاقة بين *LUMO* و *HOMO* بطاقة الفجوة، حيث تعتبر هذه الأخيرة كمعلمة أساسية في تحديد خصائص النقل الكهربائي للجزيء لأنها تقيس الموصلية الإلكترونية (قدرة المادة على نقل الكهرباء).



شكل 2.1 - منحنى طاقي للمحطات الجزيئية المحدودية

إذا كانت الفجوة الفراغية كبيرة، تعني ان الإلكترونات بحاجة إلى طاقة عالية للإنتقال من *HOMO* إلى *LUMO* وهذا ما يجعل الموصلية الإلكترونية منخفضة وينطبق على العوازل والعكس بالنسبة للمعادن التي تكون طاقة فجوتها صغيرة مما يؤدي ال ارتفاع الموصلية الإلكترونية.

قائمة المراجع

- [1] Schrödinger, E. (1926). An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Physical review*, 28(6), 1049.
- [2] Dirac, P. A. M. (1929). Quantum mechanics of many-electron systems. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 123(792), 714-733.
- [3] Schrödinger, E. (1926). SCHRÖDINGER 1926C. *Annalen der Physik*, 79, 734.
- [4] M. Born, J. Oppenheimer, *Ann. Phys*, 1927, 84,361.
- [5] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* (1926), V79, p361. E. Schrödinger, *Ann. Phys.* (1926), V79, p489
- [6] Hartree, D. R. (1928, January). The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* (Vol. 24, No. 1, pp. 89-110). Cambridge university press.
- [7] Rivail, J. L. (1999). *Elements de chimie quantique à l'usage des chimistes*. EDP Sciences.
- [8] Schrodinger, E. (1926). An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Phys. Rev*, 28(6), 1049-1070.
- [9] Kohn, W., Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.
- [10] W. Kohn and L. J. Sham, « Self-consistent equations including exchange and correlation effects », *Phys. Rev.*1965, 140, A1133.

-
- [11] Rp-Study-the-Effect-of-the-Positive-12-and-Negative-1-2-Charges-on-the-Geometry-and-Vibrational-Spectra-of-Bromofulvene-Isomers-with-DFT-mo.pdf
- [12] M. J. S. Dewar, G.L. Glady, J. J. P. Stewart. *J. Am. Chem. Soc.* 106, 6771.1978.
- [13] Dewar, M. J. S.; Zoehisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P. *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107,3902.
- [14] Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.* , 10,221.
- [15] Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.* , 12,320-341.
- [16] Stewart, J. J. (2007). Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements. *Journal of Molecular modeling*, 13, 1173-1213.
- [17] Kohn, W., Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.
- [18] Thomas, L. H. (1927, April). The effect of the orbital velocity of the electrons in heavy atoms on their stopping of α -particles. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* (Vol. 23, No. 6, pp. 713-716). Cambridge University Press.
- [19] Cohen, M. H., Frydel, D., Burke, K., Engel, E. (2000). Total energy density as an interpretative tool. *The Journal of Chemical Physics*, 113(8), 2990-2994.
- [20] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinrich;1961 *Phys. Rev. Letters* , 7,118,
- [21] Maiman, T. H., Hoskins, R. H., d'Haenens, I. J., Asawa, C. K., Evtuhov, V. (1961). Stimulated optical emission in fluorescent solids. II. Spectroscopy and stimulated emission in ruby. *Physical Review*, 123(4), 1151.
- [22] Mc Graw-Hill Encyclopedia of Science and Technology, General editor James Trefil. 1993

-
- [23] J. Kerr, *Philos. Mag.* 1875, 50: 336-348.
- [24] Franken, E. P., Hill, A. E., Peters, C. E., Weinreich, G. (1961). Generation of optical harmonics. *Physical review letters*, 7(4), 118.
- [25] J. Zyss et D. S. Chemla, *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*. Academic Press: Orlando, FL, 1987.
- [26] Nalwa, H. S., Miyata, S. (Eds.). (2020). *Nonlinear optics of organic molecules and polymers*. CRC press.
- [27] P. De Shong, J.M. Leginus, S.W. Lander, *J. Org. Chem.*, 51 (1986).
- [28] Cardinal, T. (1997). *Propriétés optiques non linéaires des verres borophosphates de titane ou de niobium (Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I)*.
- [29] Cavicchi, E., Kumar, J., Tripathy, S. (1989). *Nonlinear Optical Spectroscopy of Polymers*.
- [30] Shen, Y. R., Bloembergen, N. (1965). Theory of stimulated Brillouin and Raman scattering. *Physical Review*, 137(6A), A1787.
- [31] née Ghomri, A. M. (2012). *Contribution à l'étude de la réactivité chimique à l'aide de la DFT conceptuelle. Application à la chimie des hétérocycles*.
- [32] *L'étude de l'effet de la position et de la nature des substituants sur les propriétés optiques de certains dérivés de la quinoléine*. 2023. Mémoire de fin d'étude, Ecole Normale Supérieure d'Enseignement Technologique.
- [33] Havinga, E. E., Ten Hoeve, W., Wynberg, H. (1993). Alternate donor-acceptor small-band-gap semiconducting polymers; Polysquaraines and polycroconaines. *Synthetic Metals*, 55(1), 299-306.

النتائج و المناقشة

3.1	دراسة الخصائص الضوئية الخطية و اللاخطية لمشتقات البنزيميدازول	47
3.2	دراسة المحطات الجزيئية الحدودية و طاقة الفجوة لمشتقات البنزيميدازول	59

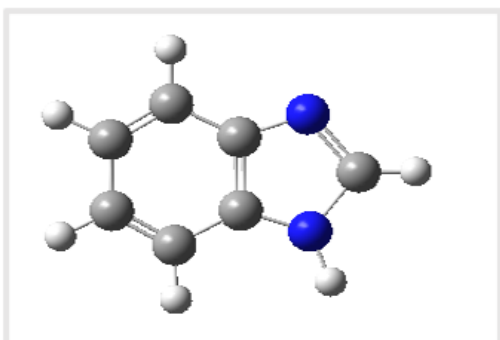
مقدمة

شهدت السنوات العشرين الماضية زيادة كبيرة في الدراسات النظرية بفضل تطور أدوات الحوسبة ، ومما يسمح بدراسة أنظمة أكثر تعقيدا وإستخدام تقنيات حسابية ومستويات نظرية أعلى [1] وذلك بالربط بين الكيمياء والحوسبة وهذا مايسمى بالكيمياء الحاسوبية، التي تعتبر أداة قوية في العصر الحديث حيث تساهم بشكل كبير في تحليل وتفسير سلوك الجزيئات والمواد على المستوى الذري والجزيئي بإستخدام برامج وتطبيقات مقدمة في مجال الحسابات الكوموية، [2] التي تُمكن العلماء من تحديد العلاقة بين التركيب الجزيئي و الخواص الفيزيائية والضوئية مما يوفر لنا رؤى عميقة يمكن أن تكون أساسا لتطوير تقنيات جديدة.

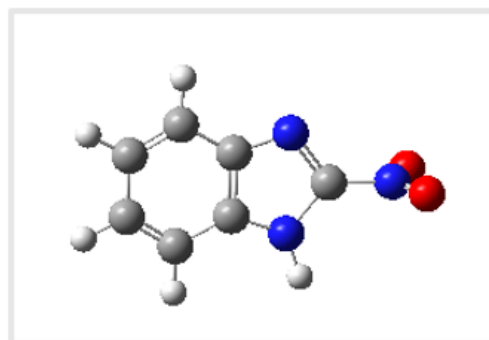
في هذا الفصل سنقوم بعرض النتائج التي تم الحصول عليها باستخدام طريقة الكيمياء الكمية من بينها الطريقة النصف تجريبية $PM6$ لبعض مشتقات البنزيميدازول، بعد ذلك يتم مناقشة هذه النتائج وتفسيرها بناء على الأهداف المحددة للدراسة والفرضيات المقترحة.

3.1 دراسة الخواص الضوئية الخطية و اللاخطية لمشتقات

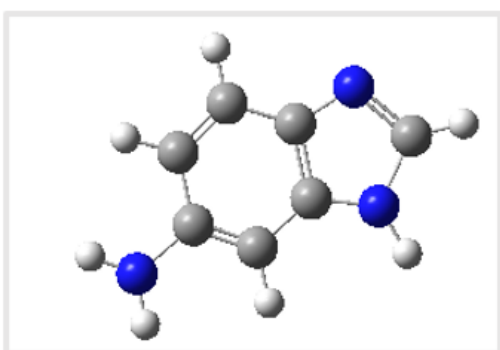
البنزيميدازول



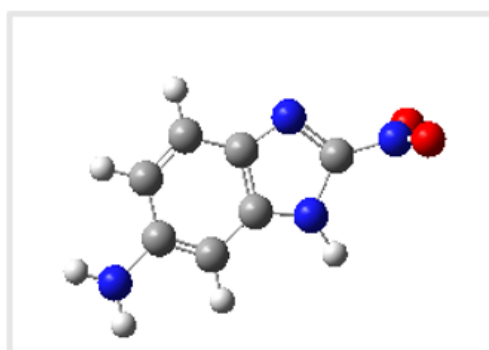
Benzimidazole



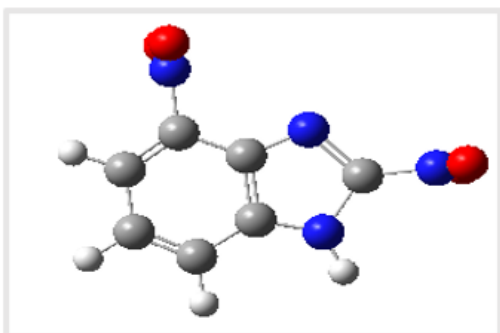
2-Nitro Benzimidazole



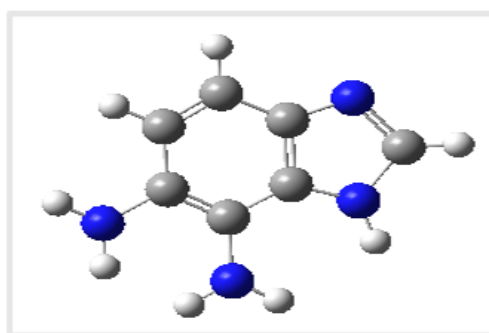
6-Amino Benzimidazole



6-Amino-2-Nitro Benzimidazole



2,4-Nitro Benzimidazole



6,7-Amino Benzimidazole

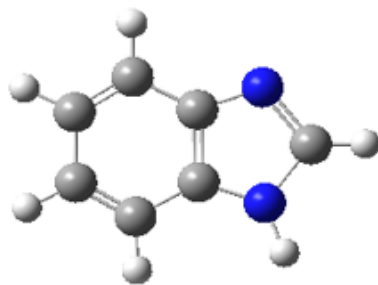
شكل 3.1 - البنية الأكثر إستقراراً لمشتقات البنزيميدازول المدروسة

3.1.1 جزيء البنزيميدازول

في البداية تم البحث بإستخدام برنامج الغوسيان (*Gaussian*) على البنية الفراغية الأكثر إستقراراً لجزيء البنزيميدازول الشكل (3.2) ومن ثمة قمنا بحساب الخصائص الضوئية الخطية و اللاخطية إنطلاقاً من هذه البنية، تم حساب الخصائص الضوئية الخطية و اللاخطية بالطريقة نصف تجريبية *PM6* لجزيء البنزيميدازول و النتائج المتحصل عليها جمعت في الجدول (3.1).

جدول 3.1 - الخصائص الضوئية الخطية واللاخطية لجزيء البنزيميدازول

الخاصية (Debye)	القيمة
μ_x	-0,9883
μ_y	3,4175
μ_z	0
$\mu_{(tot)}$	3,5575
$\alpha_{(xx)}$	84,2040
$\alpha_{(yy)}$	133,2594
$\alpha_{(zz)}$	15,0042
$\alpha_{(tot)}$	77,4892
β_x	-114,6746
β_y	-62,2387
β_z	0
$\beta_{(tot)}$	130,4796



شكل 3.2 - البنية الأكثر إستقراراً لجزيء البنزيميدازول

من خلال تحليل القيم المدونة في الجدول (1.3) و بالمقارنة بين قيمة عزم ثنائي القطب (μ)، قيم مؤثر قابلية الإستقطاب (α)، وقيم فرط الإستقطاب من الدرجة الأولى (β) لجزيء البنزيميدازول، نلاحظ أن قيم مؤثر فرط الإستقطاب من الدرجة الأولى (β) أكبر من قيمتي عزم ثنائي القطب (μ) و مؤثر قابلية الإستقطاب (α)، مما يدل على أن الجزيء يمتلك خصائص ضوئية لا خطية جيدة.

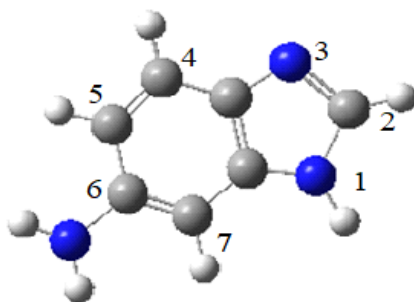
3.1.2 جزيء أمينو بنزيميدازول

من أجل دراسة تأثير الفعل الإلكتروني للمجموعة المرتبطة بحلقة البنزيميدازول على الخصائص الضوئية الخطية واللاخطية، قمنا بإختيار مشتق البنزيميدازول أمينو بنزيميدازول، والذي يحمل مجموعة الأمين (NH_2) وهي مجموعة مانحة بالفعل الطيني. في البداية نقوم بتحليل تأثير وضعية هذه المجموعة على الخصائص الضوئية حيث سنختص في دراستنا بالوضعية 1، 2، 4، 5، 6 و 7 ثم نقارنها مع خصائص جزيء البنزيميدازول. البنية الفراغية الأكثر إستقراراً لجزيء 6-أمينو بنزيميدازول المتحصل عليها بالإضافة الى ترقيم ذرات حلقتي البنزيميدازول مبينة في الشكل (3.3).

قمنا بحساب الخصائص الضوئية بإستعمال الطريقة نصف التجريبية ($PM6$) والتي تتمثل في قابلية الإستقطاب (α)، وعزم ثنائي القطب (μ) و اللاخطية منه فرط الإستقطاب (β)، بتغيير المستبدل (NH_2) في وضعيات مختلفة (من 1 إلى 7) لجزيء أمينو بنزيميدازول، حيث النتائج المتحصل عليها موضحة في الجدول (3.2).

جدول 3.2 - الخصائص الضوئية الخطية واللاخطية لمشتق البنزيميدازول

	الوضعية 1	الوضعية 2	الوضعية 4	الوضعية 5	الوضعية 6	الوضعية 7
μ_x	0,5211	3,2369	-0,8521	-1,4335	4,2028	3,626
μ_y	4,389	2,8236	-0,616	3,1964	-1,1277	4,083
μ_z	0	0	0	0	0	0
$\mu_{(tot)}$	4,420	4,295	1,051	3,503	4,351	5,461
$\alpha_{(xx)}$	88,164	101,058	107,944	88,097	90,922	111,645
$\alpha_{(yy)}$	167,857	137,767	132,592	164,146	160,351	133,713
$\alpha_{(zz)}$	17,514	16,5885	16,7086	16,414	16,6375	16,716
$\alpha_{(tot)}$	85,4470	90,870	87,3559	89,229	89,6271	85,750
β_x	-181,5176	-189,163	-835,6619	497,474	-357,6048	-316,243
β_y	101,4485	882,916	-401,107	-799,979	-921,6624	-373,414
β_z	0	0	0	0	0	0
$\beta_{(tot)}$	207,943	902,9530	926,9245	942,0442	988,606	489,3348

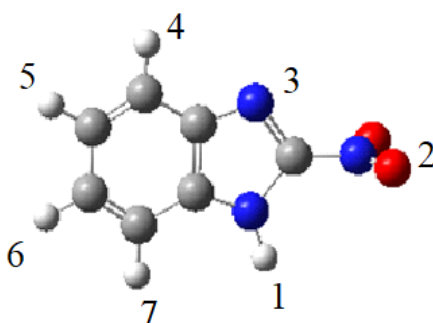


شكل 3.3 - البنية الفراغية الأكثر إستقراراً لجزيء 6-أمينو بنزيميدازول

إنطلاقاً من تحليل قيم الخصائص الضوئية الخطية واللاخطية (الجدول 3.2) نلاحظ أن قيم فرط الإستقطاب β تتراوح ما بين القيمتين $207,9434 u.a$ و $988,6065 u.a$ حيث أن أكبر قيمة $988,6065 u.a$ خاصة بالمركب ذو الوضعية 6 (6-أمينو بنزيميدازول). نلاحظ أيضاً أن هذه القيمة أكبر من القيم الخاصة بالوضعيات (1,2,4,5,7).

3.1.3 جزيء نيترو بنزيميدازول

من أجل القيام بدراسة شاملة لدور الطبيعة الإلكترونية للمستبدلات على الخواص الضوئية الخطية واللاخطية في جزيء البنزيميدازول، وقع إختيارنا على المشتقات نيترو بنزيميدازول لأنه يحمل مجموعة ساحبة بالفعل الطيني وهي مجموعة النيترو (NO_2).



شكل 3.4 - البنية الفراغية الأكثر إستقراراً لجزيء 2-نيترو بنزيميدازول

مثل الدراسة السابقة في المشتقات أمينو بنزيميدازول، في هذا الجزء سنقوم بتحليل تأثير وضعية هذه المجموعة على الخواص الضوئية حيث سنختص في دراستنا دائماً بالوضعيات 1،2،4،5،6 و 7 ثم نقارنها مع خصائص جزيء البنزيميدازول وجزيء أمينوبنزيميدازول.

البنية الفراغية الأكثر استقراراً لجزيء 2-نيترو بنزيميدازول المتحصل عليها بالإضافة الى ترقيم ذرات حلقتي البنزيميدازول مبينة في الشكل (3.4)

3.1.4 الخصائص الضوئية جزيء نيترو بنزيميدازول

قنا بحساب الخصائص الضوئية الخطية التي تتمثل في قابلية الإستقطاب α ، عزم ثنائي القطب μ ، و اللاخطية منها فرط الإستقطاب β ، لوضعيات مختلفة 1،2،4،5،6 و 7 لجزيء نيترو بنزيميدازول بإستعمال الطريقة نصف تجريبية (PM6).

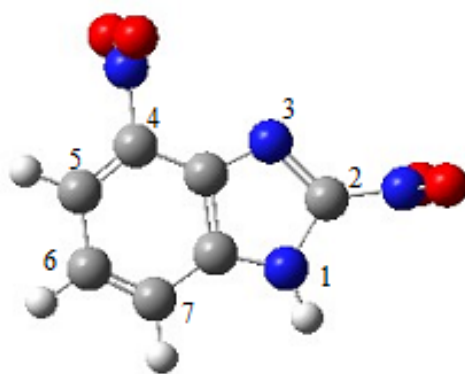
جدول 3.3 - الخصائص الضوئية الخطية واللاخطية لمشتق نيترو بنزيميدازول

	الوضعية 1	الوضعية 2	الوضعية 4	الوضعية 5	الوضعية 6	الوضعية 7
μ_x	-1,0467	-5,0739	-7,5798	-6,808	-4,5225	-1,1067
μ_y	-1,2909	4,0907	3,2908	4,3798	-3,3307	-0,2693
μ_z	0,0004	-0,0031	0	-0,0021	0,0018	0
μ_{tot}	1,6619	6,5175	8,2633	8,0952	5,6166	1,139
α_{xx}	114,3509	84,7393	113,4310	90,0848	90,7512	112,1016
α_{yy}	141,3788	181,2232	135,5168	161,2548	163,5779	134,7539
α_{zz}	44,4551	44,9159	44,1705	44,5416	44,5263	44,3611
α_{tot}	100,0616	103,6261	97,7061	98,6271	99,6185	97,0722
β_x	-31,5536	98,5278	411,9940	144,0003	169,5897	142,6136
β_y	-133,1035	521,9714	99,9975	-330,1737	-312,0001	-167,1619
β_z	0,1277	-0,0931	0,0007	-0,0198	0,0443	0,0003
β_{tot}	136,7925	531,1891	423,9558	360,2093	355,1123	219,7311

بتحليل النتائج المتحصل عليها في الجدول (3.3)، نلاحظ أن قيم فرط الإستقطاب (β) لجميع مشتقات نيترو بنزيميدازول تتراوح ما بين القيمتين $136,7925 u.a$ و $531,1891 u.a$ ، حيث المشتق ذو القيمة الكبرى هو الذي تكون فيه مجموعة النيترو في الوضعية 2 أي (2-نيترو بنزيميدازول). هذه القيمة أكبر بكثير مقارنة بقيم المشتقات الأخرى مما يدل على أن الجزيء هو الذي يمتلك خصائص ضوئية لاختية.

3.1.5 جزيء 4,2- ثنائي نيترو بنزيميدازول

من أجل دراسة تأثير وجود مستبدلين بفعالين متماثلين على الخواص الضوئية، قنا بدراسة هذه الخواص للمشتق الذي يملك مجموعتين ساحبتين بحيث أخذنا بعين الاعتبار الدراسة السابقة حول أحسن وضعية لهذه المستبدلات، أي مجموعة النيترو الأولى في الوضعية 2 أما الجذر الساحب الثاني (NO_2) تكون وفق الوضعيات 1, 4, 5, 6, 7 لتتحصل على جزيء 4,2-نيترو بنزيميدازول ثم نقارنها مع خصائص جزيء البنزيميدازول و باقي المركبات البنزيميدازولية. البنية الفراغية الأكثر إستقراراً لجزيء 4,2-نيترو بنزيميدازول مبينة في الشكل (3.5) الخواص الضوئية لاختية واللاختية لمشتق ثنائي نيترو بنزيميدازول موضحة في الجدول (3.4).



شكل 3.5 - البنية الفراغية الأكثر إستقراراً لجزيء 4,2-نيترو بنزيميدازول

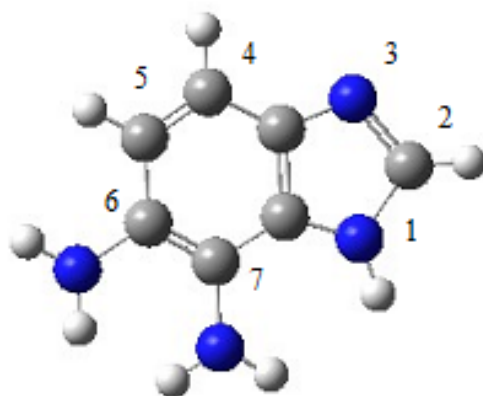
جدول 3.4 - الخصائص الضوئية الخطية واللاخطية لمشتق ثنائي نيترو بنزيميدازول

	1,2-نيترو	2,4-نيترو	2,5-نيترو بنزيميدازول	2,6-نيترو	2,7-نيترو
μ_x	-5,3652	0,4186	-1,4767	-0,3009	3,2378
μ_y	0,8503	8,7051	5,5096	-0,8701	3,5179
μ_z	0,0018	-0,0007	0,0001	0	0,0001
$\mu_{(tot)}$	5,4322	8,7151	5,7041	0,9207	4,7811
$\alpha_{(xx)}$	117,1521	113,3539	90,2466	91,6041	189,5953
$\alpha_{(yy)}$	189,8695	184,8827	214,1199	216,3426	88,3968
$\alpha_{(zz)}$	72,1101	73,7776	74,4507	74,5478	76,8769
$\alpha_{(tot)}$	126,3772	124,0047	126,2724	127,4982	118,2897
β_x	22,2256	415,7214	120,4782	153,939	85,891
β_y	395,9394	783,6991	272,3100	295,7884	132,8113
β_z	0,0381	0,1068	-0,0071	0,034	0,0095
$\beta_{(tot)}$	396,5627	887,1351	297,7713	333,4488	185,11652

إنطلاقاً من تحليل قيم الخصائص الضوئية الخطية واللاخطية (الجدول 3.4) نلاحظ أن قيم فرط الإستقطاب β تتراوح بين القيمتين $185,11652 u.a$ و $887,1351 u.a$ حيث أن أكبر قيمة $887,1351 u.a$ خاصة بالمركب ذو الوضعية 4,2 (2,4-ثنائي نيترو بنزيميدازول)، كما لاحظنا ان هناك علاقة بين المسافة بين المستبدلين المتماثلين (4,2 ثنائي نيترو بنزيميدازول) حيث كلما كان المسافة بين هذه الجذور أصغر يملك المركب أحسن الخصائص الضوئية لخطية.

3.1.6 جزيء 7,6-ثنائي أمينو بنزيميدازول

من أجل دراسة تأثير وجود مستبدلين بفعالين متماثلين على الخواص الضوئية، قنا بدراسة هذه الخواص للمشتق الذي يملك مجموعتين مانحتين بحيث أخذنا بعين الاعتبار الدراسة السابقة حول أحسن وضعية لهذه المستبدلات، أي مجموعة الأمين الأولى في الوضعية 6 أما الجذر المانح الثاني (NH_2) تكون وفق الوضعيات 1, 2, 4, 5, 7، لتتحصل على جزيء 7,6-أمينو بنزيميدازول ثم نقارنها مع خصائص جزيء البنزيميدازول و باقي المركبات البنزيميدازولية. البنية الفراغية الأكثر إستقرارا لجزيء 7,6-أمينو بنزيميدازول مبينة في الشكل (3.6) الخواص الضوئية الخطية واللاخطية لمشتق ثنائي أمينو بنزيميدازول جمعت في الجدول (5.3)



شكل 3.6 - البنية الفراغية الأكثر إستقرارا لجزيء 7,6-أمينو بنزيميدازول

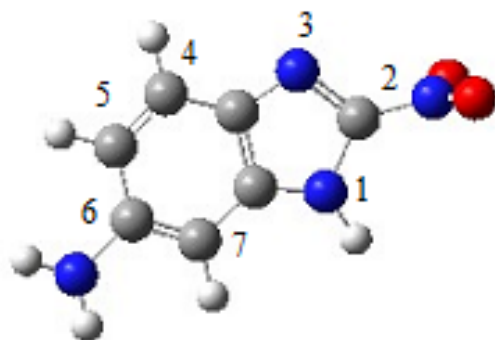
جدول 3.5 - الخصائص الضوئية الخطية واللاخطية لمشتق ثنائي أمينو بنزيميدازول

	1,6-أمينو	2,6-أمينو	4,6-أمينو	5,6-أمينو	6,7-أمينو
μ_x	-4,4625	-1,106	-0,146	-4,7683	5,2869
μ_y	1,6605	-3,9933	-2,3546	-0,3658	0,5717
μ_z	0	0	0	0	0
$\mu_{(tot)}$	4,7615	4,1437	2,3591	4,7823	5,3177
$\alpha_{(xx)}$	102,6136	93,1156	113,4106	92,6511	109,0219
$\alpha_{(yy)}$	19,2191	18,3721	18,2283	18,4377	19,2089
$\alpha_{(zz)}$	72,1101	73,7776	74,4507	74,5478	76,8769
$\alpha_{(tot)}$	97,0252	103,3569	97,0065	99,9012	97,0771
β_x	589,6498	357,1877	-154,0404	46,6757	840,9911
β_y	-676,2020	40,4916	-1030,3298	-1476,4074	-1363,2029
β_z	0	0	0	0	0
$\beta_{(tot)}$	897,1824	359,4755	1041,7812	1477,1451	1601,7454

إنطلاقاً من تحليل قيم الخصائص الضوئية الخطية واللاخطية (الجدول 3.5) نلاحظ أن قيم فرط الإستقطاب β تتراوح ما بين القيمتين $359,4755 u.a$ و $1601,7454 u.a$ حيث أن أكبر قيمة $1601,7454 u.a$ خاصة بالمركب ذو الوضعية 7,6 (ثنائي أمينو بنزيميدازول)، كما لاحظنا ان هناك علاقة بين المسافة بين المستبدلين المتماثلين (7,6 ثنائي أمينو بنزيميدازول) حيث كلما كانت المسافة أصغر بين هذه الجذور كان المركب يملك أحسن الخصائص الضوئية لاخطية.

3.1.7 جزيء 6-أمينو-2-نيتروبنزيميدازول

من أجل دراسة تأثير وجود مستبدلين بفعالين مختلفين على الخواص الضوئية، قمنا بدراسة هذه الخواص للمشتق الذي يملك مجموعة مانحة وأخرى ساحبة بحيث أخذنا بعين الاعتبار الدراسة السابقة حول أحسن وضعية لهذه المستبدلات، أي مجموعة الأمين (NH_2) في الوضعية 6، ومجموعة النيترو (NO_2) في الوضعية 2 لتحصل على جزيء 6-أمينو-2-نيتروبنزيميدازول. البنية الفراغية الأكثر إستقراراً لجزيء 6-أمينو-2-نيتروبنزيميدازول مبينة في الشكل (3.7)



شكل 3.7 - البنية الفراغية الأكثر إستقراراً لجزيء 6-أمينو-2-نيتروبنزيميدازول

تم تجميع الخصائص الضوئية الخطية واللاخطية العامة للبنزيميدازول و6-أمينو بنزيميدازول و 2-نيترو بنزيميدازول و 6-أمينو-2-نيترو بنزيميدازول و 4,2-ثنائي نيترو بنزيميدازول و 6,7-ثنائي أمينو بنزيميدازول في الجدول (3.6)

جدول 3.6 - الخصائص الضوئية الخطية واللاخطية العامة للبنزيميدازول و مشتقاته

	البنزيميدازول	6-أمينو-2-نيترو
μ	3,5575	7,9307
α	77,4892	117,8725
β	130,4796	872,8525

من خلال المقارنة بين قيم الخصائص الضوئية الخطية واللاخطية لجزيء 6-أمينو-2-نيترو بنزيميدازول و جزيء البنزيميدازول (الجدول 3.6) نلاحظ أن قيم فرط الإستقطاب β تتراوح ما بين القيمتين $130,4755 u.a$ و $872,8525 u.a$ حيث أن أكبر قيمة $872,8525 u.a$ خاصة بالمركب 6-أمينو-2-نيترو بنزيميدازول، كما لاحظنا ان هناك علاقة بين المسافة بين المستبدلين المختلفين (6-أمينو-2-نيترو بنزيميدازول) حيث كلما كانت المسافة أكبر بين هذه الجذور كان المركب يملك أحسن الخصائص الضوئية لخطية.

3.2 دراسة المحطات الجزيئية الحدودية و طاقة الفجوة لمشتقات

البنزيميدازول

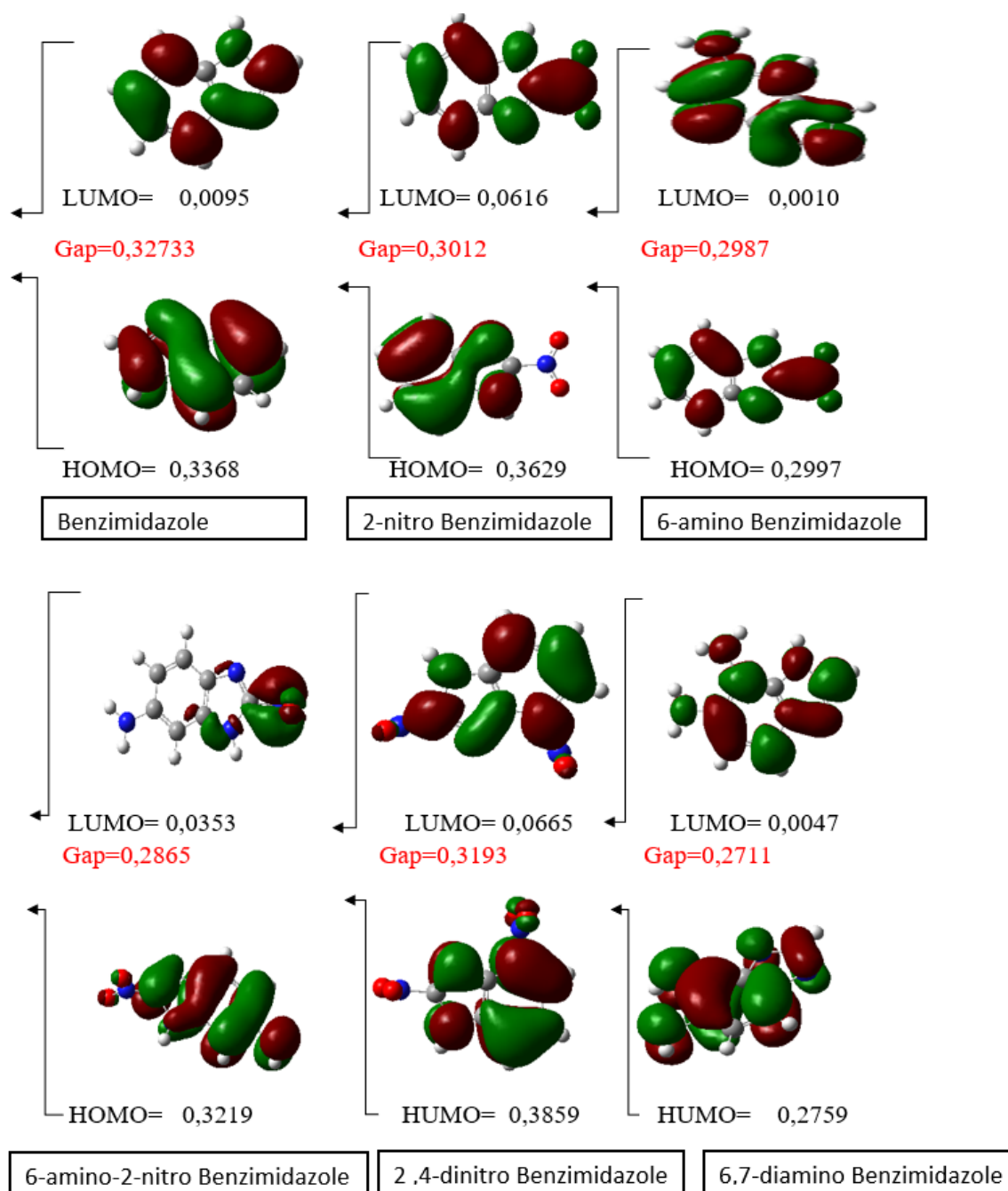
في هذا الجزء من الدراسة قنا بإستعمال الطريقة نصف التجريبية ($PM6$) لحساب الخصائص الفزيائية المتمثلة في طاقة الفجوة للمشتقات ذات الخواص الضوئية الأحسن (6-أمينو بنزيميدازول و 2-نيترو بنزيميدازول و 6,7-ثنائي أمينو بنزيميدازول و 2,4-ثنائي نيترو بنزيميدازول). طاقة الفجوة تحسب إنطلاقاً من قيمة المحط الجزيئي الحدودي الممتلأ ذو أعلى طاقة ($HOMO$) و طاقة المحط الجزيئي الحدودي الفارغ ذو أدنى طاقة ($LUMO$).

قيم الطاقة المتحصل عليها للمحطات الجزئية الحدودية للبنزيميدازول، 6-أمينو بنزيميدازول، 2-نيترو بنزيميدازول و6-أمينو-2-نيترو بنزيميدازول و 6،7-ثنائي أمينو بنزيميدازول و 4،2-ثنائي نيترو بنزيميدازول موضحة في الشكل (3.8) بالإضافة إلى الشكل الهندسي لكل هذه المحطات وكذلك قيم طاقة الفجوة لكل المركبات .

من خلال الشكل (3.8) نلاحظ أن قيم طاقة الفجوة تتراوح ما بين $(0,2711u.a)$ و $(0,3273)$ ، كما نلاحظ أيضا أن جزيء 4،2-ثنائي نيترو بنزيميدازول بنزيميدازول يمتلك أقل قيمة $(0,2717)$ ، بينما جزيء البنزيميدازول له أكبر قيمة $(0,3273)$.

نلاحظ أيضا أن قيمة طاقة الفجوة لجزيء 6-أمينو بنزيميدازول $(0,2987)$ و2-نيترو بنزيميدازول $(0,3019)$ أصغر من تلك الخاصة بالبنزيميدازول .

من هذه الملاحظات نستنتج أن إضافة جذر مانح في الوضعية 6 أو جذر ساحب في الوضعية 2 الى بنية جزيء البنزيميدازول ينقص من طاقة الفجوة لهذا المركب. من جهة أخرى عند إضافة جذرين مختلفين أو متماثلين تنقص من طاقة الفجوة وبذلك تكون أحسن الخواص الفزيائية، ما يساهم في زيادة الخاصية الناقلية للكهرباء ولهذا المركب العضوي وإمكانية استخدامه في مجال الصناعة.



شكل 3.8 - الأشكال الهندسية لقيم طاقة المحطات الحدودية الجزيئية وقيم طاقة الفجوة ب (u.a) للبنزيميدازول، 6-أمينو بنزيميدازول، 6-أمينو-2-نيترو بنزيميدازول، 4,2-ثنائي نيترو بنزيميدازول، 6,7-ثنائي أمينو بنزيميدازول ،

3.2.1 دراسة العلاقة بين الخصائص الفيزيائية والخصائص الضوئية

نهي دراستنا بالعلاقة بين الخصائص الفيزيائية و الخواص الضوئية الخطية واللاخطية، حيث يوضح الجدول (3.7) الخصائص الفيزيائية (طاقة الفجوة) والخصائص الضوئية الخطية واللاخطية العامة للبنزيميدازول و 6-أمينو بنزيميدازول و 2- نيترو بنزيميدازول و 6-أمينو-2- نيترو بنزيميدازول و 4,2-ثنائي نيترو بنزيميدازول ، 7,6-ثنائي أمينو بنزيميدازول .

جدول 3.7 - دراسة طاقة الفجوة و الخصائص الضوئية الخطية واللاخطية لمركب البنزيميدازول و مشتقاته بطريقة $PM6$

	البنزيميدازول	5-أمينو	2-نيترو	4,2-نيترو	7,6-أمينو	6-أمينو-2-نيترو
μ	3,5575	4,3514	6,5175	8,7151	5,3177	7,9307
α	77,4892	89,2293	103,6261	124,0047	97,0771	117,8725
β	130,4796	988,6065	531,1891	887,1351	1601,7454	872,8525
GAP	0,3273	0,2987	0,3012	0,31937	0,27117	0,2865

بعد التحليل والمقارنة بين الخصائص الفيزيائية (طاقة الفجوة) و الخواص الضوئية لكل مركب نلاحظ أن هناك علاقة عكسية بين طاقة الفجوة وفرط الإستقطاب، حيث لاحظنا أن أكبر قيمة لفرط الإستقطاب β توافقها أقل قيمة لطاقة الفجوة والذي يمتلكها جزيء 7,6-ثنائي أمينو بنزيميدازول ومنه نستنتج أن الجزيء 7,6-ثنائي أمينو بنزيميدازول يمتلك أحسن الخصائص الضوئية اللاخطية والخصائص الفيزيائية مما يسمح بإستخدامه في مجالات واسعة ك مجال الإتصالات البصرية و الطاقة الشمسية.

قائمة المراجع

- [1] Rivail, J. L. (1999). Elements de chimie quantique à l'usage des chimistes. EDP Sciences.
- [2] Doucet, J. P., Weber, J. (1996). Computer-aided molecular design: Theory and applications. Elsevier.

خاتمة

في هذه المذكرة تطرقنا في البداية إلى دراسة بيبيوغرافية لمركب البنزيميدازول وبعض مشتقاته التي لها خصائص بيولوجية وصناعية .
قنا في الفصل الاول بدراسة نظرية لهذه المركبات، طرق تحضيرها وإستخداماتها الطبية و الصناعية، حيث وجدنا أن جزيء البنزيميدازول يستخدم كمضاد للفطريات، البكتيريا، للالتهاب، الهستامين وايضا في معالجة الاورام والخلايا السرطانية، كما يستخدم كمسكن للألم وخافض للضغط. كما أثبتت قدرته كمثبط للتأكل وإستخدامه ككاشف لل CO_2 .

الفصل الثاني يتضمن طرق الكيمياء الكمية التي تم إستخدامها في حساب بعض الخصائص الضوئية و الفزيائية المتمثلة في عزم ثنائي القطب (μ)، قابلية الإستقطاب (α)، فرط الإستقطاب (β)، وطاقة الفجوة GAP .

في الجزء الأخير من هذه المذكرة قنا بدراسة حاسوبية بإستخدام برنامج (*Gaussian*) و الطريقة النصف تجريبية $PM6$ للخصائص الضوئية و الفزيائية لجزيء البنزيميدازول و بعض مشتقاته، حيث توصلنا إلى النتائج التالية :

1 إستبدال ذرة هيدروجين بمجموعة ساحبة (NO_2) أو مجموعة مانحة (NH_2) بالفعل الطيني تحسن من الخصائص الضوئية لجزيء البنزيميدازول و خاصة فرط الإستقطاب β و التي تعتبر أهم خاصية في دراسة الخواص الضوئية للمركبات.

- 2 وجود مستبدلين ساحبين أو مانحين متماثلين يؤدي إلى تحسين الخصائص الضوئية للمركب.
 - 3 إستبدال ذرة الهيدروجين بمستبدلين منجانسين (مانح-مانح) أو (ساحب-ساحب) يؤدي إلى تحسين الخصائص الفيزيائية و الضوئية وهذا راجع إلى قرب المسافة بين المستبدلين.
 - بالإضافة إلى إستبدال ذرة هيدروجين بمستبدلين مختلفين (مانح-ساحب) يؤدي إلى تحسين الخصائص الفيزيائية و الضوئية وهذا راجع إلى بعد المسافة بين المستبدلين .
 - 4 بالنسبة لقيمة طاقة الفجوة للبنزيميدازول و مشتقاته، فإن إضافة جذر مانح و ساحب كل على حدى أو متماثلين ساحبين أو مانحين أو مختلفين ساحب و مانح ينقص من قيمة طاقة الفجوة لمركب البنزيميدازول.
- من خلال النتائج السابقة نلاحظ أن جزيء 7,6-ثنائي أمينو بنزيميدازول يمتلك أحسن الخصائص الضوئية اللاخطية β الذي توافقه أدنى قيمة لطاقة الفجوة أي أحسن الخواص الفيزيائية، هذا ما يؤدي إلى إمكانية استخدامه في مجال الإتصالات البصرية بالإضافة إلى مجال تخزين ومعالجة المعلومات البصرية .

ملخص

في هذه المذكرة أجرينا دراسة حاسوبية للنواص الفيزيائية والضوئية باستخدام برنامج *Gaussian* والطريقة النصف تجريبية *PM6* للبنزيميدازول وبعض مشتقاته، حيث أظهرت هذه الدراسات أن إستبدال ذرة الهيدروجين بمجموعة مانحة (NH_2) أو ساحبة (NO_2) يؤدي إلى تحسين الخصائص الضوئية ويقلل من طاقة الفجوة. أظهرت الدراسات أن المشتق 7,6-ثنائي أمينو بنزيميدازول يمتلك أفضل الخصائص الضوئية اللاخطية والتي لها علاقة عكسية مع طاقة الفجوة، مما جعلها مناسبة للإستخدام في مجالات الإتصالات البصرية وتخزين ومعالجة البيانات .

كلمات مفتاحية

البنزيميدازول، الخصائص الضوئية الخطية واللاخطية، عزم ثنائي القطب، قابلية الإستقطاب، فرط الإستقطاب، طاقة الفجوة، المحطات الجزيئية الحدودية.

Abstract

In this study, we conducted a computational analysis of the physical and optical properties using the Gaussian software and the semi-empirical *PM6* method for benzimidazole and some of its derivatives. This study showed that replacing a hydrogen atom with an electron releasing (NH_2) or with a withdrawing group (NO_2) enhances the optical properties and reduces the energy gap.

The results revealed that the 7,6-diaminobenzimidazole derivative exhibits the best non-linear optical properties, which are inversely correlated with the energy gap, making it suitable for possible use in optical communications, data storage, and processing fields.

Key words

Benzimidazole, linear and nonlinear optical properties, dipole moment, polarizability, hyperpolarizability, gap energy, frontier molecular orbitals.

Résumé

Dans cette étude, nous avons réalisé une analyse computationnelle des propriétés physiques et optiques en utilisant le logiciel Gaussian et la méthode semi-empirique *PM6* du benzimidazole et certains de ses dérivés. Ces études ont montré que le remplacement d'un atome d'hydrogène par un groupement donneur (NH_2) ou accepteur (NO_2) améliore ses propriétés optiques et réduit l'énergie de gap. Les résultats ont révélé que le dérivé 7,6-diaminobenzimidazole présente les meilleures propriétés optiques non linéaires, qui sont inversement corrélées avec l'énergie de la gap, ce qui le rend approprié pour une utilisation possible dans les domaines des communications optiques, ainsi que le stockage et le traitement des données.

Mots clés

Benzimidazole, propriétés optiques linéaires et non linéaires, moment dipolaire, polarisabilité, hyperpolarisabilité, énergie de gap, orbitales moléculaires frontière.