الجمهورية الجزائرية الديموقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الكيمياء

مذكرة مقدمة لاستكمال متطلبات نيل شهادة ماستر أكاديمي

في الكـــيمـياء

التخصص :كيـمـيـاء تطبيقية

من إعداد الطلبة: بلحسن محمد الأمين وسعادة زهرة

بعنــوان:

تمديد تقنية الخصائص المجمعة لتصميم الجزيئات اعتمادا على طرق المجموعات المساهمة

Extended property clustering technic for molecular design: A group contribution-based approach

نوقشت وأجيزت علنا بتاريخ2020/09/28

أمام لجنة المناقشة المكونة من السادة:

قواميـــــــد مسعود	أستاذ محاضر قسم "أ"	رئيسا	جامعة ورقلة
بن منين عبد القادر	أستاذ محاضر قسم "أ"	مناقشا	جامعة ورقلة
سعيـــــدات مصطفى	أستاذ مساعد قسم "أ"	مشرفا	جامعة ورقلة

العام الجامعي: 2020/2019

شكر وعرفان

الشكر! كلمة ابتذلت وفقدت معناها في زمن أفرغ فيه كل شيء من فحواه، كلمة وصف المولى عز وجل أهلها بالقلة لأنهم تحققوا بحقيقتها وأدركوا أن المشكور الأوحد من سمى نفسه الشكور المحتجب في سردقات عزه عن أن تدركه الأبصار، فله الشكر كما شكر نفسه في الأزل، وله الشكر أن ألهمنا حكاية الشكر عنه.

إذا كان شكري نعمة الله نعمة على له في مثلها يجب الشكر

فكيف وقوع الشكر إلا بفضله وإن طالت الأيام واتصل العمر

ونثني بشكر معلم الناس الشكر سيدنا ومولانا محمد صلى الله عليه وعلى آله وصحبه وعلينا فيهم ومعهم أجمعين ونثلث بشكر الأستاذ المشرف الأستاذ سعيدات مصطفى على ما أسداه لنا من معروف، والأساتذة الذين قبلوا مناقشة هذا العمل الأستاذ قواميد مسعود والأستاذ بن منين عبد القادر، وكل من له علينا حق الشكر فله الشكر.

الاهداء

الهي لا يطيب الليل إلا بشكرك ولا يطيب النهار إلا بطاعتك. ولا تطيب اللحظات إلا بذكرك. ولا تطيب الآخرة إلا برحمتك وعفوك. ولا تطيب الجنة إلا برؤيتك

"الله جل جلاله"

إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة.. ونصح الأمة.. إلى نبي الرحمة ونور العالمين

"سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم"

إلى من كلله الله بالهيبة والوقار.. إلى من علمني العطاء بدون انتظار. إلى من أفعمني بصريح العطف.. إلى من أغدقني بفيض الإحسان.. إلى من احمل اسمه بكل افتخار

"أبي"

إلى ملاكي في الحياة. إلى التي غمرتني بخالص الحب. إلى بسمة الحياة وسر الوجود.. إلى من كان دعائها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي

"أمي"

إلى الذين آثروني بالإخاء.. إلى من ناصروني في كل آن.. إلى من ارى التفاؤل بعيونهم والسعادة في ضحكتهم. إلى من تطلعوا لنجاحي بنظرات الأمل

"إخواني وأخواتي"

إلى الذين صنعوا في النجاح بنور العلم. إلى روائع البيان

"أساتذتي"

إلى من تحلو بالإخاء وتميزوا بالوفاء والعطاء. إلى من أخلصوني الوداد، وأصدقوني الخلان

"أصدقائي"

سعادة زهرة

إهداء إلى من كنت حسنة من حسنتها "والدي" حفظهما الله!

بلحسن محمد الأمين

الملخص

الملخص:

يعمل التصميم الجزيئي بمساعدة الحاسوب CAMD على تصميم هياكل جزيئية لحل مسألة معينة بالاعتماد على طرق المجموعات المساهمة وذلك لتلبية الخصائص المرغوبة من خلال تقنية الخصائص المجمعة، ويتم استخدام المعلومات الهيكلية للمكون للتنبؤ بخصائصه ومنه معرفة هوية الصيغة مطلوبة.

في هذه الطريقة بعد تحديد الخصائص المرغوب دراستها وتقدير قيمها و بعد تشكيل المركبات المرشحة وتحديد المنطقة المؤهلة التي تحددها الخصائص يتم إيجاد المركبات التي تستوفيها ، إلا أنها قاصرة على ثلاثة خصائص فقط ، فقمنا بتطويرها في هذا العمل حيث يتمحور هذا العمل على دراسة مسألة تحتوي على أكثر من ثلاث خصائص، ويتم تمثيل المسألة في المخططات الثلاثية يدرس كل مخطط ثلاث خصائص فقط، ويتم المطابقة بين المخططات الثلاثية المتحصل عليها بعد تطبيق طريقة الاسقاط وذلك للحصول على الجزيء الذي يفي بشروط الخصائص المدروسة.

كلمات مفتاحية: CAMD، الخصائص المجمعة، المجموعات المساهمة

Summary:

The main objective of computer Aided Molecular Design (CAMD), is to build or design some molecules that have determined properties which are known previously according to designer desire or to satisfied some industrial, operational or laboratory conditions, the building of single property of any molecule by this technique depend on the group contribution (GC) concept, and lastly to meet the all desired properties of any molecule. The calculated properties by using (GC) will be presented in triangular graph in order to determine satisfying region ,but this region drawn by using three properties, that's why one of our intentions in this work is to extend the number of the studied properties to more than three, as result we have obtained more than one triangular graph, by applying the projection method, we have determined the molecules that meets the desired properties.

Keywords: CAMD, Property clustering, group contributions

Résumé :

L'objectif principal de la conception des molécules assistée par ordinateur (CAMD), est de construire ou de concevoir des molécules qui ont des propriétés déterminées qui sont connues auparavant selon les besoins du concepteur ou de satisfaire certaines conditions industrielles, opérationnelles ou de laboratoire. La construction de propriété unique de toute molécule par cette technique dépend du concept de contribution de groupe (GC), et enfin de répondre à toutes les propriétés souhaitées de toute molécule. Les propriétés calculées en utilisant (GC) seront présentées sous forme de graphique triangulaire afin de déterminer la région satisfaisante, mais cette région dessinée en utilisant trois propriétés, c'est pourquoi l'une de nos intentions dans ce travail est d'étendre le nombre de propriétés étudiées à plus de trois, comme résultat nous avons obtenu plus d'un graphe triangulaire, en appliquant la méthode de projection, nous avons déterminé les molécules qui répondent aux propriétés souhaitées.

Mots Clés : CAMD, Cluster de Propriété, Contributions de groups

قائمة الجداول

الجدول		الصفحة
1.II	حساب قيم المجموعة M من بيانات الخصائص المتوقعة لـ GCM....	19
2.II	بيانات الخصائص والمجموعات الجزيئية لمسألة استخلاص الأنيلين.....	24
3.II	المذيبات المرشحة لاستخلاص الأنيلين.....	28
4.II	دقة قيم الخصائص المتوقعة.....	29
1.III	بيانات الخصائص والمجموعات الجزيئية لمسألة استخلاص الأنيلين.....	36
2.III	بيانات الخصائص لمذيبات مسألة استخلاص الأنيلين.....	37
3.III	بيانات الخصائص(Tb , Hv , Vm).....	38
4.III	بيانات الخصائص(Tb , Hv , Rij).....	39
5.III	بيانات الخصائص(Tb , Vm , Rij).....	40
6.III	بيانات الخصائص(Hv , Vm ,Rij)	41
7.III	بيانات الخصائص والمجموعات الجزيئية لمسألة مذيب غسل البطانية....	44
8.III	بيانات الخصائص لمذيبات مسألة مذيب غسل البطانية.....	45
9.III	بيانات الخصائص(Tb , Hv , Tm).....	46
10.III	بيانات الخصائص(Tb , Hv , Rij).....	47
11.III	بيانات الخصائص(Tb , Rij , Tm).....	48
12.III	بيانات الخصائص(Rij , Hv , Tm).....	49
13.III	بيانات الخصائص(Tb , Hv , VP).....	50
14.III	بيانات الخصائص(Tb , Vp , Tm).....	51
15.III	بيانات الخصائص(Vp , Hv , Tm).....	52

قائمة الاشكال

الشكل		الصفحة
1.I	التنبؤ بالخصائص	4
2.I	تمثيل مختلف المركبات	8
3.I	المخطط الثلاثي الشامل	14
1.II	تمثيل مسألة التصميم على المخطط الثلاثي	20
2.II	اضافة المجموعات بصريا على المخطط الثلاثي	21
3.II	منطقة الجدوى لمذيب استخلاص الأنيلين	27
4.II	مسألة تحضير مذيب استخلاص الأنيلين	27
5.II	صيغ المركبات المرشحة كمذيبات للانلين	28
6.II	هرم ذو قاعدة مثلثة	32
7.II	توضيح طريقة الاسقاط	32
8.II	الرسم التخطيطي الثلاثي للخصائص الاربعة	33
9.II	مطابقة المخططات الثلاثية الخاصة بالخصائص الأربعة	34
1.II	منطقة الجدوى الجديدة المتحصل عليها	34
11.II	مخطط ثلاثي يوضح المركبات التي استوفت الشروط	35
1.III	التمثيل في المخطط الثلاثي للخصائص(Tb , Hv , Vm)	38
2.III	التمثيل في المخطط الثلاثي للخصائص(Tb , Hv , Rij)	39
3.III	التمثيل في المخطط الثلاثي للخصائص (Tb , Vm , Rij)	40
4.III	التمثيل في المخطط الثلاثي للخصائص (Hv , Vm ,Rij)	41
5.III	مطابقة المخططات الثلاثية للخصائص. (C1 :Tb ,C2 : Hv ,C3 : Vm ,C4 :Rij)	42
6.III	منطقة الجدوى الجديدة والمذيبات المناسبة	43
7.III	التمثيل في المخطط الثلاثي للخصائص (Tb , Hv , Tm)	46

8.III	التمثيل في المخطط الثلاثي للخصائص (Tb , Hv , Rij)	47
9.III	التمثيل في المخطط الثلاثي للخصائص (Tb , Rij , Tm)	48
10.III	التمثيل في المخطط الثلاثي للخصائص (Rij , Hv , Tm)	49
11.III	مطابقة المخططات الثلاثية للخصائص (C1 :Tb ;C2 : Hv ;C3 : Tm ; C4 :Rij)	50
12.III	التمثيل في المخطط الثلاثي للخصائص (Tb , Hv , VP)	51
13.III	التمثيل في المخطط الثلاثي للخصائص (Tb , Vp , Tm)	52
14.III	التمثيل في المخطط الثلاثي للخصائص (Vp , Hv , Tm)	53
15.III	مطابقة المخططات الثلاثية للخصائص (C1 :Tb ;C2 : Hv ;C3 : Tm ; C5 : Vp)	53
16.III	مطابقة المخططات الثلاثية للخصائص (C1 :Tb ,C2 : Hv ,C3 : Tm ,C4 :Rij C5 :Vp)	54
17.III	منطقة الجدوى الجديدة والمذيبات المناسبة	55

قائمة الاختصارات

AUP^{M}	:	مؤشر الزيادة في الخاصية للجزيء M.
AUP^{min}	:	الحد الأدنى لمؤشر الزيادة في الخاصية.
AUP^{max}	:	الحد الأعلى لمؤشر الزيادة في الخاصية.
C_j	:	الخاصية التجمعية للخاصية j.
C_i	:	مساهمة المجموعة (i) من الدرجة الأولى.
CAMD	:	التصميم الجزيئي بمساعدة الحاسوب.
D	:	الثابت العام لمساهمة المجموعة في الحجم المولي.
E_{hi}	:	معامل van Krevelen الهيدروجيني لتقدير معامل Hansen
F_{di}	:	معامل van Krevelen غير القطبي لتقدير معامل Hansen
F_{pi}	:	معامل van Krevelen القطبي لتقدير معامل Hansen
FBN	:	عدد الروابط الحرة في الجزيء.
FBN_g	:	عدد الروابط الحرة في الشظية.
GCM	:	طرق المجموعات المساهمة.
H_{vg}	:	مساهمة المجموعة g في حرارة التبخر.
h_{v0}	:	الثابت العام لمساهمة المجموعات في حرارة التبخر
H_v	:	حرارة التبخر
MINLP	:	البرمجة غير الخطية المختلطة ذات الأعداد الصحيحة.
MILP	:	البرمجة الخطية المختلطة ذات الأعداد الصحيحة
N_g	:	عدد المجموعات الجزيئية.
NO_{Rings}	:	عدد الحلقات في الصيغة الجزيئية.
NTri	:	عدد المخططات الثلاثية.
R_{ij}	:	معامل هانسن للذوبانية.

T_{bo}	:	الثابت العام لمساهمة المجموعات في درجة حرارة الغليان.
T_{mo}	:	الثابت العام لمساهمة المجموعات في درجة حرارة الانصهار.
T_{co}	:	الثابت العام لمساهمة المجموعات في درجة الحرارة الحرجة.
V_m	:	الحجم المولي ب سم^3/مول
VOC_s	:	المركبات الكربونية الطيارة.
VP	:	ضغط التبخر.
δ_d	:	معامل ذوبان Hansen غير القطبي للمذاب i /المذيب j
δ_p	:	معامل ذوبان Hansen القطبي للمذاب i /المذيب j
δ_h	:	معامل ذوبان Hansen غير الهيدروجيني للمذاب i /المذيب j
Ψ_j^M	:	معامل الخاصية j.
Ψ_j^{ref}	:	المعامل المرجعي للخاصية j.
Ω_j^M	:	معامل الخاصية j بدون وحدة.
Ω^{min}	:	الحد الأدنى للمعامل بدون وحدة.
Ω^{max}	:	الحد الأعلى للمعامل بدون وحدة.

الفهرس

شكر وعرفان

الإهداء

الملخص

قائمة الجداول	.....	V
قائمة الاشكال	.....	VI
قائمة الاختصارات	.....	VIII
الفهرس	.....	خطأ! الإشارة المرجعية غير معرّفة.
مقدمة عامة	.....	1

الفصل الأول: الجزء النظري

1.I	مقدمة	3
2.I	تصميم الجزيئات بمساعدة الحاسوب	3
1..2I	توليد البنية الجزيئية تلقائيًا (Automatically generating molecular structures)	5
2.2.I	تقدير الخصائص الفيزيائية (Estimating physical properties)	5
3.I	خوارزميات تصميم الجزيئات بمساعدة الحاسوب	5
1..3I	البرمجة الرياضية (Mathematical programming)	6
2..3I	التحسين العشوائي (Stochastic optimization)	7

3..3I	تقنيات التعداد (Enumeration techniques)	7
4..3I	التوليد والاختبار	7
4.I	تمثيل المركبات	8
5.I	التنبؤ بالخصائص والمجموعات المساهمة	10
1.5.I	طريقة جوباك وريد 1987	11
2.5.I	طريقة كونسطانتينو وغاني	12
3.5.I	طريقة ماريرو وغاني	12
6.I	الرسم التخطيطي الثلاثي	13

الفصل الثاني: صياغة طريقة الحل

1.II	المقدمة	15
2.II	تقنية تجميع الخصائص	15
1..2II	معاملات الخصائص	16
..2II	قواعد الحفظ (Conservation Rules)	17
3..II	حدود منطقة الجدوى	19
4..2II	قواعد التصميم	20
5..2II	تمثيل منطقة الجدوى	23
3.II	دراسة حالة – تصميم مذيب استخلاص الأنيلين	24
1..3II	عرض المسألة	25
2..3II	التركيب الجزيئي	25
4.II	الطريقة المطورة	30
5.II	الخاتمة	34

الفصل الثالث : الجزء التطبيقي

1.III	المقدمة	35

2.III	تطبيق التقنية	35
1.2.III	المثال الأول: تصميم مذيب استخلاص الأنلين	35
1.1.2.III	التطبيق على الخصائص	37
2.1.2.III	مطابقة المخططات الثلاثية الاربعة	41
2.2.III	المثال الثاني: تصميم منظف لغسل صفيحة الطابعة الحجرية	42
1.2.2.III	المثال الثاني: تصميم منظف لغسل صفيحة الطابعة الحجرية	42
2.2.2.III	التطبيق على الخصائص	45
3.2.2.III	مطابقة المخططات الثلاثية للخصائص(C1 :Tb ;C2 : Hv ;C3 : Tm ; C4 :Rij)	49
4.2.2.III	مطابقة المخططات الثلاثية للخصائص(C1 :Tb ;C2 : Hv ;C3 : Tm ; C5 : Vp)	52
5.2.2.III	مطابقة المخططات الثلاثية لكل من (C1 ;C2 ;C3 ;C4) و (C1 ;C2 ;C3 ;C5) ..	53
3.III	الخاتمة	54
الخاتمة العامة		55
المراجع		
الملحق		

المقدمة

مقدمة عامة

إن تطبيقات الكيمياء في العالم له تاريخ طويل بدأ من حقب قبل الميلاد مع صناعة المعادن والفخار كأول الصناعات الكيميائية، ومنذ ذلك الحين لعبت الكيمياء دورًا مهمًا في حياة الإنسان وخلفت أثرا واضحا فيها، وتعد العطور والصابون أكثر المنتجات الكيميائية استخداما منذ القدم، كما شهد العصر الحديث توسعًا غير مسبوق في المنتجات الكيمائية، بما في ذلك المبيدات الحشرية، والوقود والأدوية والبلاستيك ومجموعة واسعة من المنتجات الصناعية والاستهلاكية. وبالرغم من وجود الاف المنتجات الكيميائية إلا أن تزايد التطبيقات الكيميائية الجديدة يتطلب مركبات ذات خصائص محددة.

يمكن تسمية عملية تحديد المواد الكيميائية الجديدة والمناسبة لتطبيق معين بتصميم المنتجات الكيميائية، و طالما كان تصميم المنتجات الكيميائية عملية شاقة بسبب التجربة و الخطأ ، ومحدودا في كثير من الأحايين بمقادير ثابتة من المواد الكيميائية والوقت والموارد المالية ، و غالبًا ما تكون عمليات التصميم الناجحة تميل إلى التركيز على فئة صغيرة من المركبات أو نظائرها من المواد الكيميائية المعروفة ، و وفقًا لذلك فإن ما يسمى بـ "مساحة التصميم" (مجموعة الهياكل الجزيئية الفريدة التي يمكن أن تكون مستقرة) غالبًا ما تكون صغيرة جدًا ، خاصةً بالنظر إلى مساحة التصميم الهائلة لجميع الهياكل الجزيئية الممكنة ، من الواضح بعد هذا أنه لمواكبة الطلب المتزايد على المنتجات الكيميائية الجديدة ولاستكشاف مساحة التصميم الكيميائي الكاملة بشكل مناسب يجب النظر في مناهج أخرى للتصميم ، لحسن الحظ فإنه مع توافر الأجهزة الحاسوبية و كفاءتها يجعل مسائل التصميم هذه أكثر قابلية للحل من أي وقت مضى.

تعود جذور التصميم بمساعدة الحاسوب CAMD إلى ثمانينيات القرن الماضي ، على الرغم من أن الاستخدام العام لأجهزة الحاسوب في الكيمياء يعود إلى ما قبل ذلك ببضعة عقود بصفة رسمية ، و تتعلق مسألة CAMD بتصميم بنيات (هياكل) جزيئية مثالية لتطبيق معين ، و يعتمد CAMD غالبا على طرق المجموعات المساهمة و هي طرق تم تطويرها لحساب الخصائص الفيزيائية و الثرموديناميكية للمركبات الكيميائية باستخدام نماذج رياضية دون الحاجة للطرق التجريبية ، و قد طورت هذه الطرق هي أيضا و أصبحت دقتها عالية جدا مقاربة للنتائج التجريبية ، و نظرا للكفاءة و الميزات التي يقدمها CAMD فإنه تم تطويره من قبل الباحثين و ظهور طرق مختلفة للتصميم إلا أنها تشترك في أرضية واحدة تعتبر منطلقا لها و هي بمثابة إشكالية و هي

انطلاقا من مجموعات جزيئية مثل CH_2OH ,CH_2, CH_3 ومجموعة من الخصائص المستهدفة والمرغوبة، ما هي البنية الجزيئية التي تحققها؟

حاول الباحثون بالعديد من الطرق لحل هذه الإشكالية فمنهم من حولها إلى مسألة رياضية ومنهم من حاول تمثيلها وحل المسألة بصريا ومن هذه الأخيرة توجد طريقة ومنهجية تسمى تقنية الخصائص التجمعية والتي حلت المسألة من خلال تمثيلها على المخطط الثلاثي ولكنها قاصرة على فرض ثلاث خصائص فقط في التصميم، في هذا البحث حاولنا حل هذا القصور وتطوير الطريقة لتشمل عدة خصائص.

الفصل الاول

الجزء النظري

I.1- مقدمة:

في هذا الفصل سوف نناقش الجانب النظري لهذا العمل والذي يتضمن النقاط التالية:

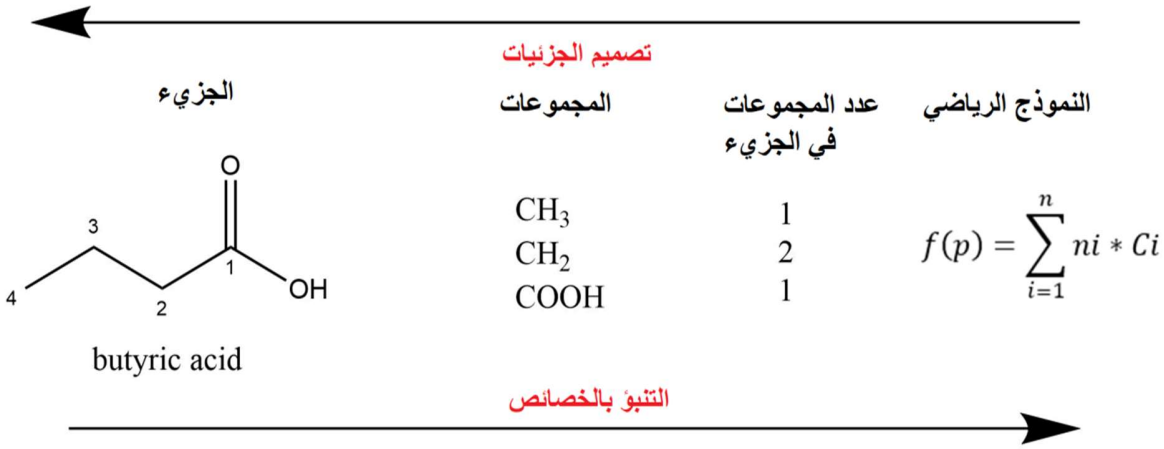
- مفهوم تصميم الجزيئات بمساعدة الحاسوب وخوارزمياته المختلفة.
- تقنيات تمثيل الجزيئات المختلفة.
- طرق حساب الخصائص المختلفة وخاصة الطرق التي تعتمد على المجموعات الجزيئية للمركبات العضوية (طرق المجموعات المساهمة).
- الرسم التخطيطي الثلاثي.

I.2- تصميم الجزيئات بمساعدة الحاسوب:

يعرف بأنه وسيلة لتصميم الجزيئات بخصائص مطلوبة أي إمكانية توليد جزيئات تتطابق مع مجموعة محددة من الخصائص ، ولقد حصلت على الكثير من الاهتمام في السنوات الأخيرة لقدرتها على تصميم الجزيئات الجديدة وبخصائص مرغوبة. [11]

في السنوات الأخيرة ، تم اقتراح العديد من التقنيات المعتمدة على التصميم بمساعدة الحاسوب ويمكن تصنيفها إلى عدة أنواع وهي البحث في قاعدة البيانات ، الإنشاء والاختبار، البرمجة الرياضية والخوارزمية الجينية، تستعمل هذه التقنيات لحل مجموعة كبيرة جدًا و متنوعة من المسائل مثل تصميم المذيبات، البحث عن بدائل لمركبات الكربون الكلورية والفلورية ، تصميم البوليمرات وتصميم الأدوية ، تعتمد كل من هذه التقنيات على خطوات محددة وهي توليد مجموعة كبيرة من المركبات الجزيئية الممكنة وحساب الخصائص الفيزيائية والكيميائية الضرورية. [8]

عادةً ما تستخدم أساليب التصميم بمساعدة الحاسوب، طرق التنبؤ بالخصائص المعتمدة على المجموعات المساهمة لتقييم المركبات الناتجة فيما يتعلق بمجموعة الخصائص المرغوبة المحددة،[8] من هنا يمكن اعتبار أن التصميم بمساعدة الحاسوب هو عملية عكسية للتنبؤ بالخصائص حيث أن الخصائص المستهدفة معلومة بينما نحتاج لتحديد الجزيئات التي تتوافق معها.



الشكل (I. 1): التنبؤ بالخصائص

يمكن صياغة مسألة التصميم بمساعدة الحاسوب من خلال تعريفها كالتالي: انطلاقا من اللبنات الأساسية و هي المجموعات (Building blocks) ومجموعة محددة من الخصائص المستهدفة، حدد الجزيء أو البنية الجزيئية التي تتطابق مع هذه الخصائص . تركز فئة من برامج التصميم بمساعدة الحاسوب التي طورتها شركة (Molecular Knowledge Systems) على ثلاث خطوات رئيسية في صياغة الجزيئات، وهي المنهجية العامة المتبعة في معظم طرق التصميم بمساعدة الحاسوب. [5]

I.2.1- تحديد قيود الخصائص الفيزيائية المستهدفة (Identifying target physical property constraints):

إذا كان المفروض على المادة الكيميائية المراد تصميمها أن تكون سائلة عند درجة حرارة معينة، فيمكننا وضع قيود على درجتي الانصهار والغليان. [5]

I.2.2 - توليد البنية الجزيئية تلقائيًا (Automatically generating molecular structures):

تعتمد هذه البرامج لتوليد الهياكل الجزيئية على مجموعات بنائية معطاة كمدخلات، يمكن التحكم في أنواع الجزيئات التي يتم توليدها، على سبيل المثال يمكن إزالة الكحول ببساطة عن طريق استبعاد مجموعة OH من المجموعات البنائية، ويمكن أن يكون الأمر نفسه بالنسبة للأمينات والأميدات والكلور وما إلى ذلك. [5]

I.2.3-تقدير الخصائص الفيزيائية (Estimating physical properties.):

يمكّن استخدام المجموعات البنائية من استعمال تقنيات تقدير المجموعات المساهمة للتنبؤ بخصائص جميع التركيبات المولدة. [5]

I.3- خوارزميات تصميم الجزيئات بمساعدة الحاسوب:

هدف خوارزميات التصميم بمساعدة الحاسوب هو الحصول على الجزيئات المثلى التي تلبي الخصائص المستهدفة و المطلوبة و ذلك من خلال عكس حل مسألة التنبؤ بالخصائص ، اعتمادا على نماذج الخصائص المتاحة يتم صياغة مسألة التصميم للقيم المستهدفة لمجموعة الخصائص ، و قيود الخصائص تكون مدخلات للخوارزمية و من ثم تحدد المركبات المرشحة التي تلبي القيم المستهدفة للخصائص دون تحديد لمساحة البحث ،

وبالتالي مع تحديد المسألة جيدًا من حيث الخصائص ، تكون طرق التصميم بمساعدة الحاسوب قادرة على تصميم مركبات جديدة قد لا تكون ضمن قاعدة البيانات المتاحة. [5]

في حل هذه الخوارزميات يتم تقييم قيود الخصائص باستخدام طرق مختارة في مرحلة ما قبل التصميم ومن الضروري أن تكون متغيرات النموذج لطرق التقدير المختارة متاحة في قاعدة البيانات، سيؤدي عدم استيفاء هذا الشرط إلى التخلص من المركبات المحتملة بسبب نقص المعلومات علاوة على ذلك، من المهم للغاية أن تكون الجزيئات المولدة مجدية (أي يمكن توقع وجودها في شكل مستقر لفترة طويلة من الزمن)، يتم التحكم في ذلك من خلال فرض قيود الجدوى على إجراء التوليد، و أكثر قواعد الجدوى استخدامًا هي قاعدة التكافؤ التي اقترحها (Macchietto et al (1990)) حيث كان الهدف هو ضمان الالتزام الكامل لقاعدة الثماني. [9]

تم اقتراح مناهج مختلفة لحل هذه الخوارزميات:

I.3.1- البرمجة الرياضية(Mathematical programming) :

تحل البرمجة الرياضية مسألة التصميم بمساعدة الحاسوب باعتبارها مسألة تحسين أو الأمثلة حيث يتم استخدام قيود الخصائص كحدود رياضية ويتم تحديد متطلبات الأداء بمساعدة دالة الهدف أو الدالة المستهدفة (Objective function)، تتضمن حلول مسائل التحسين هذه، طرق حل البرمجة غير الخطية المختلطة ذات الأعداد الصحيحة (MINLP)، على الرغم من استخدامها على نطاق واسع وأثبتت فعاليتها، إلا أن طرق MINLP تعاني من حمل و ضعط حسابي كبير وتفتقر إلى ضمان إيجاد الحل الأمثل الشامل. [9]

I.3.2- التحسين العشوائي(Stochastic optimization) :

تعتمد هذه المنهجية على طريقة التوليد العشوائي المتتالي ومثل الطريقة المذكورة سابقًا تهدف هذه الأخيرة إلى إيجاد القيمة المثلى للدالة الهدف، لكن التقنية المستخدمة مختلفة و لها ميزات تمنحها حرية تحديد الخصائص غير المستمرة كأهداف للتصميم.[9]

I.3.3- تقنيات التعداد(Enumeration techniques) :

تهدف تقنيات التعداد إلى تلبية الجدوى وقيود الخصائص من خلال توليد الجزيئات أولاً باستخدام منهج اندماجي ثم اختبارها، حيث يتم التخلص من الجزيئات التي تفشل في تلبية القيود ، وبالتالي يتم توليد الجزيئات وفحصها بشكل منفصل. [9]

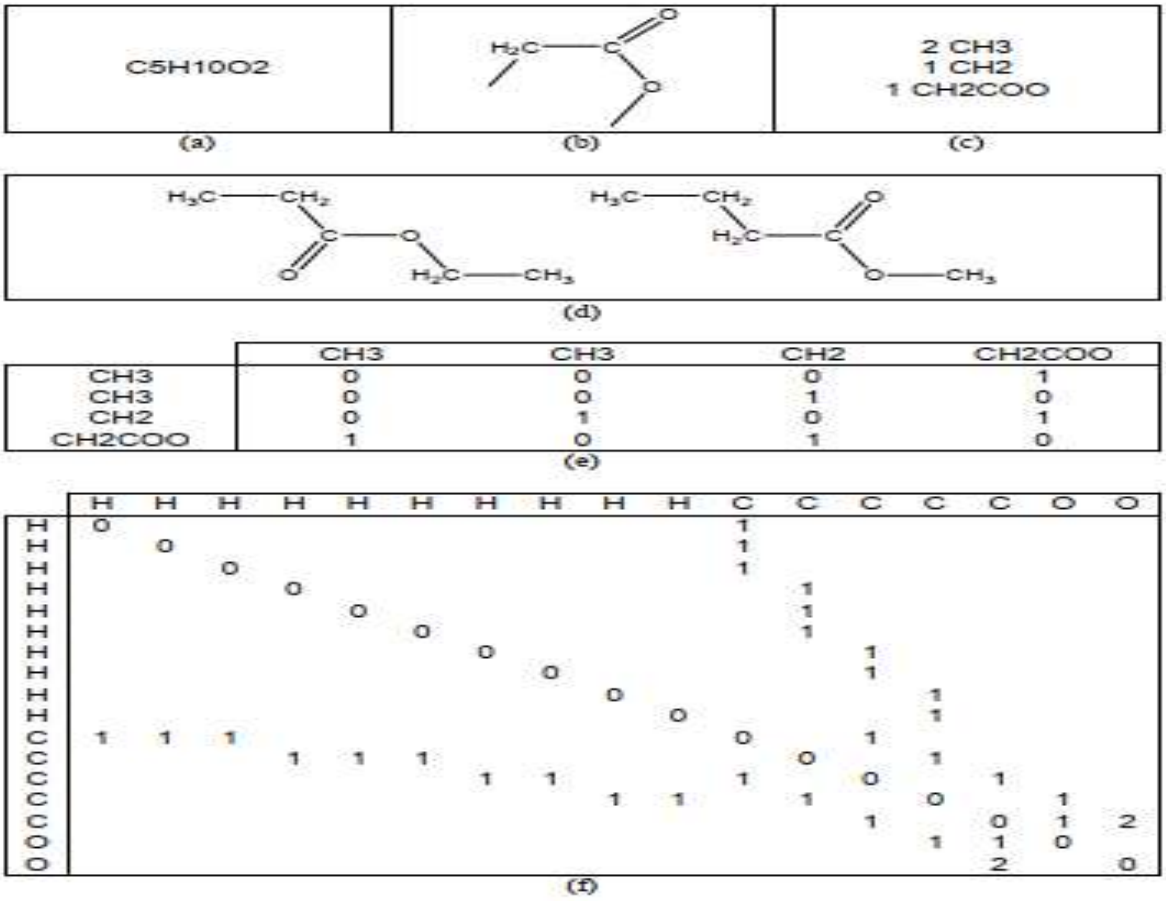
I.3.4- التوليد والاختبار:

في هذه المنهجية يتم إنشاء الصيغ المجدية فقط من المجموعات البنائية باستخدام قواعد قائمة على منهجية هجينة، الفرق بين هذه المنهجية وتقنيات التعداد المذكورة سابقًا، هو أن هذه الطريقة تستخدم منهجية متعددة المستويات التي تتحكم في توليد واختبار الجزيئات، أثبت "Harper" أن هذه الخوارزمية يمكن أن تكون ناجحة بدون التعرض ل «الانفجار الاندماجيcombinatorial explosion "، وتتكون من أربعة مستويات كل مستوى له جيل وخطوة فحص، في خطوة التوليد يتم إنشاء الهياكل الجزيئية بينما يتم توقع خصائصها ومقارنتها بمواصفات التصميم في خطوة الفرز، يعمل المستويان الأوليان على الأوصاف الجزيئية بناءً على المجموعات بينما يعتمد المستويان الأخيران على التمثيلات الذرية. [5]

I.4- تمثيل المركبات:

تحتاج جميع تقنيات التصميم بمساعدة الحاسوب إلى الاستعانة بشكل ما من أشكال تمثيل المركبات من أجل استخدام معلومات البنية الجزيئية لتقدير الخصائص، وبشكل عام تحدد طرق التقدير المستخدمة للتنبؤ بخصائص المركبات المصممة مستوى التفاصيل اللازمة وطريقة التمثيل الكيميائي المستعمل.

أبسط تمثيل للمركبات هو التمثيل الذري القائم على الصيغة الكيميائية، وهنا يتم تمثيل المركبات ببساطة بأنواع الذرات.



الشكل (I. 2): تمثيل مختلف المركبات [9]

يمكن لتمثيل واحد أن يصف عددًا كبيرًا من المركبات من أنواع مختلفة جدًا، ولا يمكن استخلاص أي معلومات مباشرة بشأن الروابط من خلال هذا التمثيل، على الرغم من أنه إذا تم عمل افتراضات تكافؤ أنواع الذرات المختلفة فمن الممكن حساب الروابط التشكيلة (bond configurations)، نموذج التمثيل المرتبط هو تمثيل مركبات كتجميعه (collection) (أو شعاع (vector) للمجموعات البنائية، المجموعة عبارة عن شظية (fragment) محددة بعدد وأنواع الذرات، وكيفية ارتباطها، وعدد الروابط الحرة التي تمتلكها وأين توجد (أي ذرة). يوضح الشكل $(b.2.\ I)$ مثال على شظية وشكل $(c.2.\ I)$ مثال على شعاع للمجموعات البنائية يحتوي شعاع المجموعات على بعض المعلومات حول اتصال بنية الجزيء ولكنه لا يعرّفها تمامًا، ونتيجة لذلك، يمكن أن يمثل شعاع المجموعات أكثرمن جزيء واحد محتمل (متماكبات) يوضح الشكل $(d.2.\ I)$المركبات المختلفة التي يمكن بناؤها باستخدام شعاع المجموعات في الشكل $(c.2.\ I)$. [9]

المركبات الموضحة في الشكل $(d.2.\ I)$ لها اتصال محدد، بالنسبة لتمثيل الإتصال في المركبات بمساعدة الحاسوب، توجد طرق مختلفة (Raman and Maranas, 1998; Churi and Achenie, 1996). المصفوفة المجاورة (the adjacency matrix) هي واحدة من أكثر الطرق استعمالا ويمكن التحكم فيها، و هذه المصفوفة هي مصفوفة متناظرة مربعة تحتوي على صفوف وأعمدة تمثل الذرات (أو الشظايا) في الجزيء وتحتوي على أصفار دلالة على عدم وجود روابط وأرقام أخرى ماعدا الصفر دلالة على وجود روابط ، يمكن أن تكون المصفوفة المجاورة ترتكز على الشظايا أو على الذرات، و يتم التحويل من مصفوفة قائمة على الشظايا إلى مصفوفة قائمة على الذرات عن طريق استبدال الإدخال لكل شظية بمصفوفة مجاورة ذرية.

يمثل الشكلان $(e.2.\ I)$ و $(f.2.\ I)$ مصفوفتان متجاورتان تعتمدان على الشظايا وذرات على التوالي، للمركب الأول في الشكل $(d.2.\ I)$. [9]

في حين أن مصفوفة المجاورة تحدد البنية ثنائية الأبعاد للذرات في المركب، إلا أنها لا تحتوي على المعلومات اللازمة لتمييز بين المتماكبات (R / S) و (L / D) و (Cis / Trans). فمن أجل التمييز بين المتماكبات من الضروري الحصول على البنية ثلاثية الأبعاد لموضع الذرات.

للتمثيل ثلاثي الأبعاد يتم اتباع طريقتين عادة الأولى هي مزيج من مصفوفة مجاورة مع قائمة للإحداثيات الديكارتية(x,y,z) للذرات، والثانية هي ما يسمى بنظام الإحداثيات الداخلية حيث يتم تحديد موضع الذرة بطول وزاوية ربط وزاوية الالتواء (Maranas and Floudas، 1994) يعتمد اختيار نوع التمثيل على الحسابات التي سيتم إجراؤها مع التمثيل ثلاثي الأبعاد. [9]

5.I –التنبؤ بالخصائص والمجموعات المساهمة:

تعتمد جميع خوارزميات التصميم بمساعدة الحاسوب تقريبًا على قدرتها على التنبؤ بخصائص المركبات والخلائط من أجل تحليل وتصميم الصيغ، بالإضافة إلى ذلك تعد الحاجة إلى طرق موثوقة ودقيقة لتقدير الخصائص أمرًا حاسمًا لحل مشكلات المحاكاة المختلفة حيث يرتبط الإرتياب غالبًا بالفشل في موثوقية الخصائص الفيزيائية والترموديناميكية المتوقعة. [7]

تعتمد معظم طرق تقدير الخصائص المستخدمة في تقنيات التصميم بمساعدة الحاسوب على طرق المجموعات المساهمة (GCM)، حيث يتم التعبير عن خصائص المركب كدالة لعدد مرات تكرار مجموعات محددة مسبقًا في الجزيء، [9] طريقة المجموعات المساهمة تنبؤيه تمامًا، مما يعني أنه طالما يمكن وصف الهيكل بالكامل من المجموعات، فإن خصائصه متاحة على الفور، يمكن استخدام الطريقة لتحضير هياكل جديدة بسهولة لأن تقدير خصائص الهيكل واضح بمجرد النظر إلى النماذج والمجموعات المساهمة. [5]

منهجيات التصميم القائمة على المجموعات المساهمة مبنية على الفرضية العامة التالية: يتكون الهيكل من مجموعات بنائية والأهداف هي الخصائص، تتم صياغة المسألة القائمة على المجموعات المساهمة على أنها تحديد الهياكل التي لها الخصائص المستهدفة (الوزن الجزيئي، درجة حرارة الانصهار وما إلى ذلك) أثناء مطابقة القيود الهيكلية (لا توجد مجموعات حلقية، لا كحول، إلخ) الهدف هو إنشاء الهياكل الجزيئية التي تطابق الخصائص المستهدفة ضمن القيود الهيكلية. [5]

I.5.1- طريقة جوباك وريد 1987:

تهدف الطريقة التي طورها جوباك و ريد إلى حساب بعض الخصائص الفيزيائية و الترموديناميكية و يعتمد مبدأ هذه التقنية على تجزئة البنية الجزيئية إلى عدة مجموعات بسيطة، يتم تقدير الخصائص (Estimate properties) للمركبات النقية في البداية كمجموع لمساهمات مجموعات الدرجة الأولى البسيطة في التركيب الجزيئي، و ميزة استخدام هذه الطريقة هي أنها توفر تقديرات سريعة دون الحاجة إلى موارد حسابية كبيرة ولكنها عاجزة عن التمييز بين المتماكبات، في حين يتم الحصول على قيم هذه المجموعات باستخدام طريقة المربعات الصغرى والتي تستخدم نوعين من النماذج: النموذج غير الخطي لدرجة الحرارة الحرجة والضغط واللزوجة السائلة والنموذج الخطي لبقية الخصائص. [7]

للحصول على القيم المثلى وتقليل خطأ التنبؤ، تم تنفيذ عملية التنبؤ أو التوقع لتقليل دالة الجمع للأخطاء التي تم الحصول عليها عن طريق الفرق بين قيم الخصائص الحسابية والتجريبية، ودالة الهدف يمكن أن تكتب بالشكل التالي:

$$OF = \sum |Yexst - Yexp| \qquad (1.\ I)$$

I.2.5- طريقة كونسطانتينو وغاني:

تهدف هذه الطريقة كسابقتها إلى حساب بعض الخصائص الفيزيائية والترموديناميكية. ومبدأها في هذا أنها تعتبر التركيب الجزيئي للمركب مكونا من نوعين من المجموعات: المجموعات البسيطة، أي مجموعات الدرجة الأولى، ومجموعات تتكون من مجموعات الدرجة الأولى كعناصر بناء وهي المجموعات من الدرجة الثانية [1] فمثلا مجموعات CH_2CO و$CH2$ من الدرجة الأولى هي كتل بناء للمجموعة CH_2COCH_2 من الدرجة الثانية.

يمكن كتابة النموذج المقترح لتقدير الخصائص:

$$f(x) = \sum_i Ni.Ci + W.\sum_j Mj.Dj \qquad (2.\ I)$$

حيث Ci هي مساهمة المجموعة من الدرجة الأولى و Ni تكرارها وDi مساهمة المجموعة من الدرجة الثانية وMi تكرارها.

I.3.5- طريقة ماريرو وجاني:

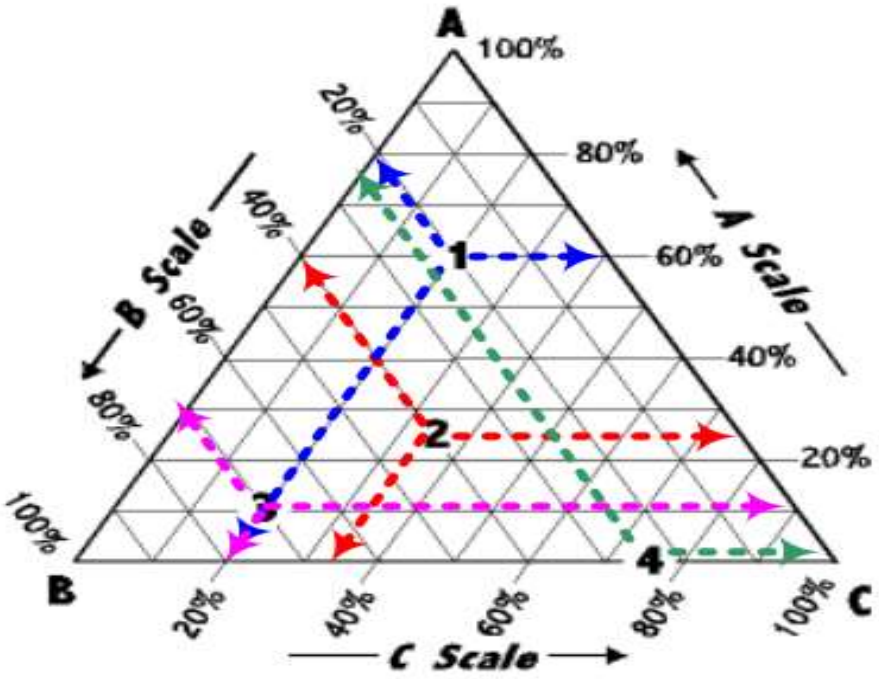
لهذه الطريقة نفس المبدأ طريقة السابقة ، لكن البنية الجزيئية للمركب تعتبر مركبة من ثلاثة أنواع من المجموعات حيث تهدف مجموعات الدرجة الأولى إلى وصف مجموعة واسعة من المركبات العضوية ، في حين أن دور المجموعتين الثانية والثالثة هو توفير المزيد من المعلومات الهيكلية حول الأجزاء الجزيئية للمركبات التي وصفها غير كاف، حيث تقدم مجموعات الدرجة الأولى تقديرا مبدئيا ثم يتم تحسينه بمجموعات الدرجة الثانية و إذا لزم الأمر يتم تحسينه بمجموعات الدرجة الثالثة ، الهدف النهائي من هذا هو تعزيز الدقة والموثوقية و التفريق بين المتماكبات.

نموذج تقدير الخصائص يكتب بالشكل التالي:

$$f(x) = \sum_i N_i . C_i + W_1 . \sum_j M_j . D_j + W_2 \sum_k O_K E_K \qquad (3.\ I)$$

6.I- الرسم التخطيطي الثلاثي:

يستخدم الرسم التخطيطي الثلاثي مثلث متساوي الأضلاع لتصوير العلاقة بين قيم البيانات الثلاث التي تساوي قيمة ثابتة، يستخدم الجيولوجيون المخططات الثلاثية لمجموعة متنوعة من الأغراض: تحديد وتصنيف الصخور الرسوبية والبحرية والمتحولة، وتُستخدم الرسوم البيانية لأطوار الثلاثية في الكيمياء للحصول على نظرة ثاقبة حول اختلاط نظام مكون من ثلاثة مكونات (مثل الإيثانول، الماء والفينول). يمكن تصوير تأثيرات الخصائص مثل درجة الحرارة والضغط على امتزاج المكونات في تركيبات مختلفة، تتم قراءة المخطط الثلاثي عكس اتجاه عقارب الساعة، على سبيل المثال تم توضيح أربعة مخاليط ثلاثية مختلفة في الشكل $(3.\ I)$. يظهر تكوين كل من هذه النقاط أدناه : [5]



الشكل (I. 3): المخطط االثلاثي الشامل [5]

1. 60% A | 20% B | 20% C = 100%

2. 25% A | 40% B | 35% C = 100%

3. 10% A | 70% B | 20% C = 100%

4. 0.0% A | 25% B | 75% C = 100%

الفصل الثانـي

صياغة طريقة الحل

II.1- المقدمة:

في هذا الفصل سوف نناقش الطريقة المراد تطويرها من خلال النقاط التالية:

1- التطرق لمبدئها

2- معاملات الخصائص

3- قواعد الحفظ

4- تمثيل المسألة وحدود منطقة الجدوى

5- مثال تطبيقي

6- الطريقة المطورة

II.2- تقنية تجميع الخصائص:

تم تعديل طريقة الخصائص المجمعة المطورة لتصميم العمليات بدون مكونات، [13] لتشمل طرق المجموعات المساهمة لمعالجة مسألة التصميم الجزيئي، حيث يتم تقدير خصائص المركبات من خلال معلومات بنيتها الهيكلية، وتستند هذه الطريقة على مجموعات الدرجة الأولى التي تشكل المركب.

$$\boldsymbol{f(x) = \sum_{i} N_i C_i} \qquad \textbf{(1.II)}$$

حيث C_i هي مساهمة المجموعة i و N_i هو تكرار المجموعة و f(x) هي دالة الخاصية x

عادة ما تكون الخصائص التي لا تملك معادلة تقدير بالمجموعات المساهمة دالة لخاصية تملك معادلة تقديرية بالمجموعات المساهمة على سبيل المثال لا يمكن تقدير ضغط البخار باستخدام طرق المجموعات المساهمة، ولكنها دالة لدرجة حرارة الغليان، وهذه الاخيرة يمكن تقديرها باستخدام طرق المجموعات المساهمة.

$$logVP = 5.58 - 2.7\left(\frac{T_{bP}}{T}\right)^{1.7} \quad (2.II)$$

$$exp\left(\frac{T_{bP}}{T_{b0}}\right) = \sum_i N_i T_{bi} \quad (3.II)$$

في طرق الخصائص المجمعة الجزيئية (molecular property clustering method) يتم استخدام الخصائص التي لها معادلة بالمجموعات المساهمة أثناء التركيب، وبمجرد تحديد المركبات المرشحة، يجب حساب الخصائص التي ليس لها معادلات مرة اخرى باستخدام النماذج المناسبة لضمان استيفاء جميع قيود الخصائص، تم تطوير طرق الخصائص المجمعة الجزيئية كمنهج منظم لمعالجة مسألة التصميم الجزيئي حيث تحول هذه الطريقة مسألة التصميم إلى أرضية الخصائص باستخدام معاملات الخصائص الجزيئية والتي صاغته الباحثة فدوى وزملائها [14] ليكون مشابها لمعاملات العمليات الأصلية والتي صيغت لوصف مسألة تصميم العمليات [13]

II.2.1- معاملات الخصائص:

يتم وصف معاملات الخصائص المجمعة الجزيئية من خلال الخطوات التالية:

الخطوة 1: يتم تعريف معامل الخاصية الجزيئية للخاصية $\Psi_j^M(p_j)$ كمجموع لمساهمة كل مجموعة g مضروبا في تكرارها n_i

$$\Psi_j^M(P_j) = n_g \cdot p_{jg} \quad (4.II)$$

الخطوة 2: يتم تحويل معامل الخصائص إلى معامل بدون وحدة عبر قسمته على معامل مرجعي، يتم اختيار قيم العوامل المرجعية على أساس أن يكون لجميع العوامل نفس الترتيب من حيث الحجم.

$$\Omega_{ji}^M = \frac{\Psi_j^M(P_{ji})}{\Psi_j^{ref}(P_{ji})} \quad (5.II)$$

الخطوة 3: يعرف لكل مجموعة g مؤشر الزيادة في الخاصية AU^M وهو مجموع المعاملات بدون وحدة، و NP عدد الخصائص.

$$AUP^M = \sum_{J=1}^{NP} \Omega_j^M \quad (6.II)$$

الخطوة 4: تعرف الخاصية المجمعة لكل مجموعة g لكل خاصية j بأنها المساهمة الجزيئية لكل معامل بدون وحدة على مؤشر الزيادة في الخاصية AUP^M.

$$C_j = \frac{\Omega_j^M}{AUP^M} \quad (7.II)$$

2.2.II- قواعد الحفظ (Conservation Rules):

إن الغاية من هذه المنهجية هو تمثيل مسألة التصميم الجزيئي ولضمان أن التجميعات الجزيئية محفوظة، يجب أن تكون محفوظة داخل وبين الجزيئات، تتطلب قاعدة الحفظ داخل الجزيئات أن مجموع التجميعات الفردية C_j^M لكل جزيئ M يجب أن يساوي الواحد، كما هو موضح في المعادلة (8. II)يتم إثبات ذلك من خلال:

$$\sum_{j=1}^{N_C} C_{js} = 1 \qquad (8.II)$$

$$\sum_{j=1}^{N_C} C_{js} = \frac{\sum_{j=1}^{N_C} \Omega_{js}}{AUP_s} = \frac{AUP_S}{AUP_S} = 1 \qquad (9.II)$$

يتم تسوية (Normalization) المعاملات الجزيئية من خلال قسمتها على قيمة مرجعية، وتعريف المعامل الجزيئي بلا وحدة ويتم استبداله للحصول على قاعدة الخلط التالية:

$$\Omega_{J,mix}^{M} = \sum_{k=1}^{N_g} n_g \,.\, \Omega_{jg} \qquad (10.II)$$

تعريف مجموعة الخصائص الجزيئية الوارد في المعادلة (7. II)، ينطبق على أي تجميع (Cluster) ، بما في ذلك الأجزاء الجزيئية لذلك ، فإن تجميع خليط من مجموعتين جزيئيتين أو شظايا هي:

$$C_{j,mix}^{M} = \frac{\Omega_{J,mix}^{M}}{AUP_{mix}^{M}} \qquad (11.II)$$

من الضروري التحقق من صحة قاعدة الحفظ بين الجزيئات حيث يتم أولا إدراج قاعدة الخلط للخاصية بلا وحدة في المعادلة، بعد ذلك يتم إعادة ترتيب تعريف مجموعة الشظايا الجزيئية واستبدالها و هذا يثبت قاعدة الحفاظ بين الجزيئات وفقا لـ:

$$C_{j,mix}^{M} = \frac{\sum_{g=1}^{N_x} n_g \, \Omega_{js}^{M}}{AUP_{mix}^{M}} = \frac{\sum_{g=1}^{N_s} n_g C_{jg}^{M} AUP_s^{M}}{AUP_{mix}^{M}} \qquad (12.II)$$

$$\beta_g = \frac{n_g AUP_R^{M}}{AUP_{mix}^{M}} \qquad (13.II)$$

$$C_{j,mix}^{u} = \sum_{g=1}^{n_g} \beta_R \cdot C_{jg}^{M} \qquad (14.II)$$

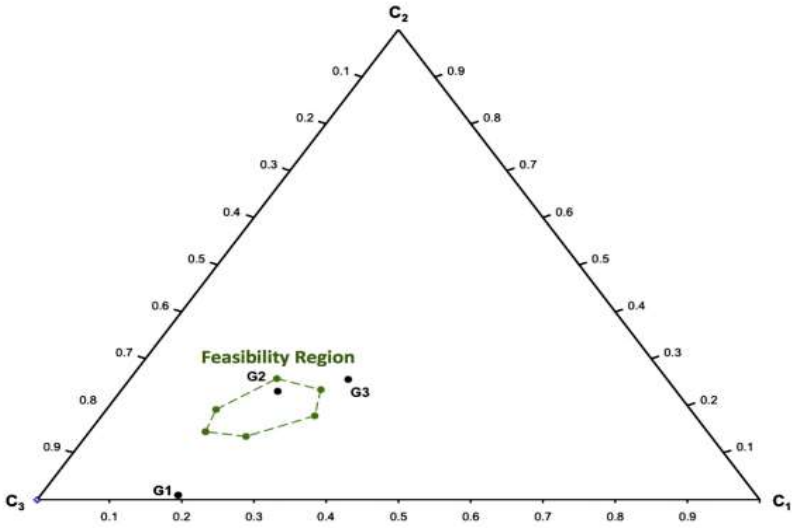
الجدول (II. 1): حساب قيم المجموعة M من بيانات الخصائص المتوقعة لـ GCM. [5]

المعادلة	التفصيل	الخطوة
(4. II)	حساب معاملي الخصائص الجزيئية	1
(5. II)	حساب قيم الخصائص الجزيئية بلا أبعاد	2
(6. II)	حساب مؤشرات AUP الجزيئية	3
(7. II)	احسب قيم المجموعة الجزيئية لكل تركيبة	4
–	رسم النقاط على الرسم البياني الثلاثي	5

4.2.II- قواعد التصميم:

يتم تمثيل التصميم الجزيئي على المخطط الثلاثي انظر الشكل (II. 1) يمثل كل راس C1, C2, C3 خاصية تجميع جزيئية (molecular property cluster)، للبنات البنائية مثل $-CH_3CO$ $-CH_3$ $-CH_2-$, يتم تمثيلها كنقاط G1 G2 G3 على المخطط الثلاثي ، و بالنظر إلى قيم الخصائص الدنيا و القصوى المستهدفة، يتم تحديد المنطقة المجدية و تحدها ستة نقاط فريدة، يعتمد المنهج البصري للتصميم الجزيئي التجميعي(the molecular clustering design approach)، على استخدام قواعد الخلط الخطي (rules mixing linear) التي تمتلكها معاملات الخصائص في المخطط الثلاثي، لذلك فإضافة أو خلط اللبنات الجزيئية G1وG2 يقع على خط مستقيم يمكن تحديد موقع الجزء المختلط الناتج G1-G2 يقع على

الخط المستقيم بالستخدام تحليل ذراع الرافعة (lever arm) ، انظر الشكل (II. 2) تم تحديد القواعد التي تحكم التصميم الجزيئي و التحضير باستخدام طرق الخصائص المجمعة المرئية فيما يلي: [14]



الشكل (II. 1): تمثيل مسألة التصميم على المخطط الثلاثي

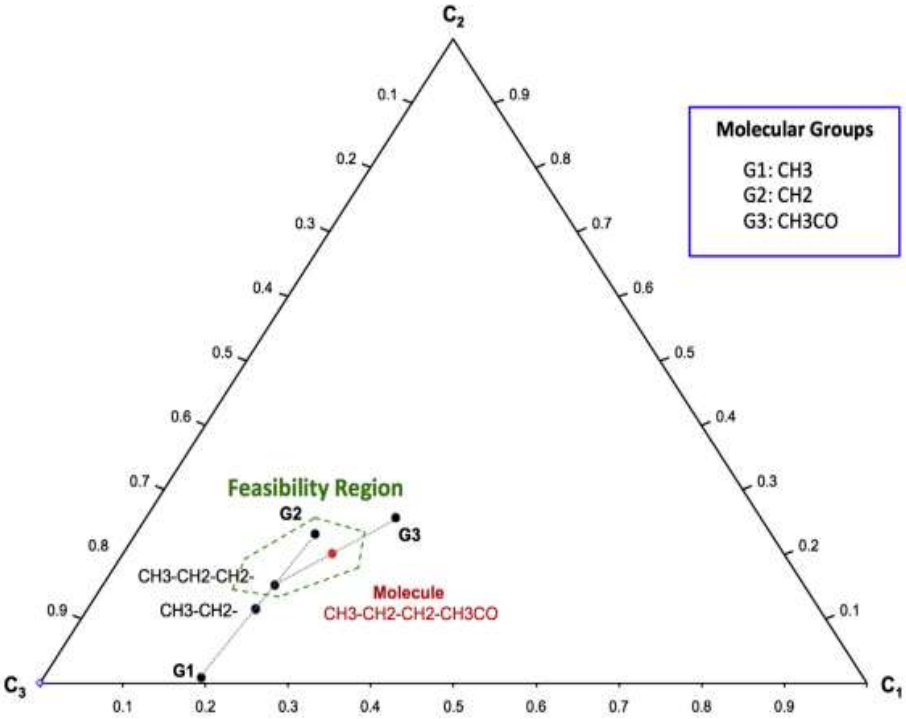
القاعدة 1: تضاف مجموعتان، G_1 وG_2، خطيًا على المخطط الثلاثي، حيث يصف ذراع (arm) β_1، موقع جزيء G1−G2.

$$\boldsymbol{\beta_1 = \frac{n_1 \cdot AUP_1}{n_1 \cdot AUP_1 + n_2 \cdot AUP_2}} \qquad \textbf{(15.II)}$$

القاعدة 2: يمكن إضافة المزيد من المجموعات طالما أن عدد الروابط الحرة (The Free Bond Number) (FBN) ليس صفراً

$$FBN = \left[\sum_{g=1}^{n_g} n_g \cdot FBN_G\right] - 2 \cdot \left[\sum_{g=1}^{n_g} n_g - 1\right] - 2 \cdot NO_{Rings} \qquad \textbf{(16.II)}$$

القاعدة 3: موقع الصيغة النهائية مستقل عن ترتيب إضافة المجموعة، فالموقع فريد ويعتمد على عدد كل مجموعة وقيم GC الخاصة بها على سبيل المثال، الجزيء $CH_3CH_2CH_2CH_3O$ هو جزيء كامل مع FBN يساوي صفر، وتتكون من مجموعة CH_3–واحدة ومجموعتين $-CH_2$ و مجموعة، CH_3O–يمكن بناء هذا الجزيء على المخطط الثلاثي، باستخدام ثلاث خصائص



الشكل (II. 2): اضافة المجموعات بصريا على المخطط الثلاثي

القاعدة 4: من أجل الاكتمال، يجب ألا تحتوي الصيغة النهائية على أي روابط حرة، أي أن FBN يجب أن يكون مساويًا للصفر، بالنظر إلى الصيغة الجزيئية المكتملة، يجب تلبية ثلاثة شروط حتى يكون الجزيء المصمم حلاً

صالحًا لمسألة التصميم الجزيئي، القاعدتان 5 و6 هما الشرطان الضروريان، في حين أن القاعدة 7 هي الشرط الكافي.

القاعدة 5: يجب احتواء قيمة التجميع للصيغة في منطقة جدوىعلى مخطط الثلاثي .

القاعدة 6: يجب أن تكون قيمة AUP للجزيء المصمم ضمن نطاق المستهدف، إذا كانت قيمة AUP تقع خارج النطاق ، فإن الجزيء المصمم ليس حلاً ممكنًا.

القاعدة 7: لكي يتطابق الجزيء المصمم مع الخصائص المستهدفة، يجب أن تتطابق قيمة AUP للجزيء مع قيمة AUP الخاصة بالحوض في نفس موقع المجموعة، في حالة احتواء مسألة التصميم على خواص غير GC يجب إعادة حساب هذه الخواص للجزيء المصمم باستخدام خاصية GC المناسبة، ويجب أن تتطابق هذه القيم مع الخاصية غير GC المستهدفة. [4]

5.2.II –تمثيل منطقة الجدوى:

يتم تمثيل القيود المفروضة على مسائل التصميم الجزيئي بمنطقة الجدوى على المخطط الثلاثي، يتم تعيين قيم الخصائص هذه كمنطقة جدوى محددة من خلال ست نقاط فريدة، وفقًا لنتائج ((El–Halwagi et al. (2004). وتم تلخيصها في القاعدة 8.

القاعدة 8: التعبير عن قيود الخصائص كمنطقة جدوى

1. يمكن تمثيل حدود منطقة الجدوى الحقيقية بدقة بما لا يزيد عن ستة أجزاء خطية (six linear segments).

2. عند تمديدها، تشكل الأجزاء الخطية لحدود منطقة الجدوى الحقيقية ثلاث أجسام محدبة (مخروطية الشكل cones) ورؤوسها ملقاة على الرؤوس الثلاثة المخطط الثلاثي.

3. يتم تحديد النقاط الست التي تحدد حدود منطقة الجدوى الحقيقية بشكل مسبق وتتميز بالقيم التالية للمعاملات بدون وحدة .

$$(\Omega_1^{min}, \Omega_2^{min}, \Omega_3^{max}), (\Omega_1^{min}, \Omega_2^{max}, \Omega_3^{max}), (\Omega_1^{min}, \Omega_2^{max}, \Omega_3^{min})$$

$$(\Omega_1^{max}, \Omega_2^{max}, \Omega_3^{min}), (\Omega_1^{max}, \Omega_2^{min}, \Omega_3^{min}), (\Omega_1^{max}, \Omega_2^{min}, \Omega_3^{max})$$

II.3- دراسة حالة – مذيب استخلاص الأنيلين:

الاستخلاص السائل – السائل هو استخلاص مادة من طور سائل إلى آخر و يعتمد نجاح الاستخلاص على اختلاط السائلين وتآلف مكونات المادة للطور الجديد، غالبا ما تكون إحدى الأطوار السائلة طور مائي والأخرى مذيب عضوي ، تعد انتقائية المذيب المناسب أمرًا ضروريًا، بحيث يكون للمذاب في المحلول (الطور المائي) تقارب أكبر اتجاه المذيب الجديد مما يسمح بنقله منه إلى المذيب ، في هذ المثال التطبيقي للتصميم الجزيئي محاولة تصميم مذيب لإزالة أنيلين من محلول.

II.3.1- عرض المسألة:

لتحديد المذيبات التي سوف تستخلص الأنيلين من الطور المائي يجب أن تحقق الخصائص التالية: أن يكون المذيب غير قابل للامتزاج مع الماء، ويجب أن تكون قابلية ذوبانه في الماء أقل من ذوبانية الأنيلين، ويجب أن يكون هناك فرق بين نقاط غليان المذيب والأنيلين للسماح بتجديد المذيب بعد الاستخلاص، يتم تلخيص جميع بيانات الخصائص والمجموعات الجزيئية التي تم تقديمها كمجموعات بنائية أساسية في الجدول (II.2)

II.3.2-التركيب الجزيئي:

يوصف النظام بدرجة حرارة الغليان (Tb)، حرارة التبخير (Hv)، حجم المولي (Vm) ومعامل الذوبان (Rij). تسمح أداة التمثيل بتمثيل ثلاث خصائص فقط، وبالتالي يتم استخدام الخصائص الثلاثة الأولى في

تصميم المذيب ويتم استخدم الخاصية الأخيرة كمعيار فحص ، معاملات الخصائص والقيم المرجعية المقابلة اللازمة لتحويل بيانات التصميم موضحة في المعادلات (17.II) (18.II) (19.II) .

الجدول (2 .II): بيانات الخصائص والمجموعات الجزيئية لمسألة استخلاص الأنلين [4]

الخصائص	اقل قيمة	اعلى قيمة	اللبنات الجزيئية
T_b (k)	350	431	CH_3, CH_2
H_V (KJ/mol)	36.7	46.8	CH_2CO, CH_3CO
V_m(cm^3/mol)	115	180	CH_2O, CH_2O
R^{ij} ($MPa^{1/2}$)	–	24	

$$\exp\left(\frac{T}{t_{b_0}}\right) = \sum_{g=1}^{N_g} n_g \cdot t_{b_1} \qquad , T_b^{ref} = 0.1K \tag{17.II}$$

$$\Delta H_V - h_{v_0} = \sum_{g=1}^{N_g} n_g \cdot h_{v_1} \qquad , H_v^{ref} = 0.5\ KJ/mol \tag{18.II}$$

$$V_m - d = \sum_{g=1}^{N_g} n_g \cdot V_1 \qquad , V_m^{ref} = 2.0\ cm^3/mol1K \tag{19.II}$$

يتم قياس القابلية للذوبان كدالة للتفاعلات بين مادتين(i,j) في قابلية الذوبان، وهي دالة للمعاملات غير القطبية (δ_d^i) ، والقطبية (δ_p^i) ورابطة الهيدروجين(δ_h^i) ، تعتبر قابلية الذوبان للمكون i في j أمرًا ممكنًا إذا تم العثور على نصف قطر التفاعل R^{ij}الخاص بـ i في j،$R^{ij} \leq R^j$. وفقًا لـ (1985) Barton، يمكن حساب معامل الذوبان وفقًا لما يلي:

$$R^{ij} = \sqrt{4(\delta_d^i - \delta_d^j)^2 + (\delta_p^i - \delta_p^j)^2 + (\delta_h^i - \delta_h^j)^2} \tag{20.II}$$

وفقًا لطريقة Hoftyzer و Van Krevelen، يمكن التنبؤ بمعاملات قابلية الذوبان، بناءً على مساهمة المجموعات باستخدام مجموعة المعادلات التالية (Van Krevelen & Hoftyzer، 1976).

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V_m} \quad , \quad \delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V_m} \quad , \quad \delta_h = \sqrt{\frac{\sum E_{hi}}{V_M}} \qquad (21.II)$$

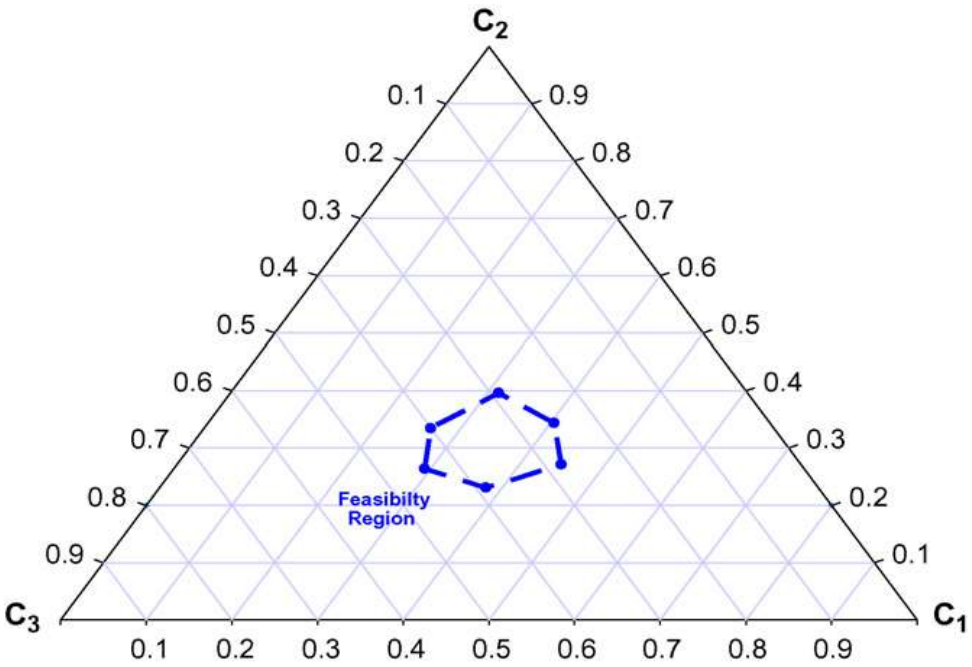
حيث F_{di} و F_{pi} و E_{hi} هي مساهمات من المجموعة i لحساب معاملات قابلية ، نلاحظ أن الحجم المولي (Vm) لجزيء يتم تقديره بمساعدة طرق المجموعات المساهمة (Constantinou et al.، 1995).[4]

$$V - d = \sum_g n_g \cdot v_{1g} \qquad (22.II)$$

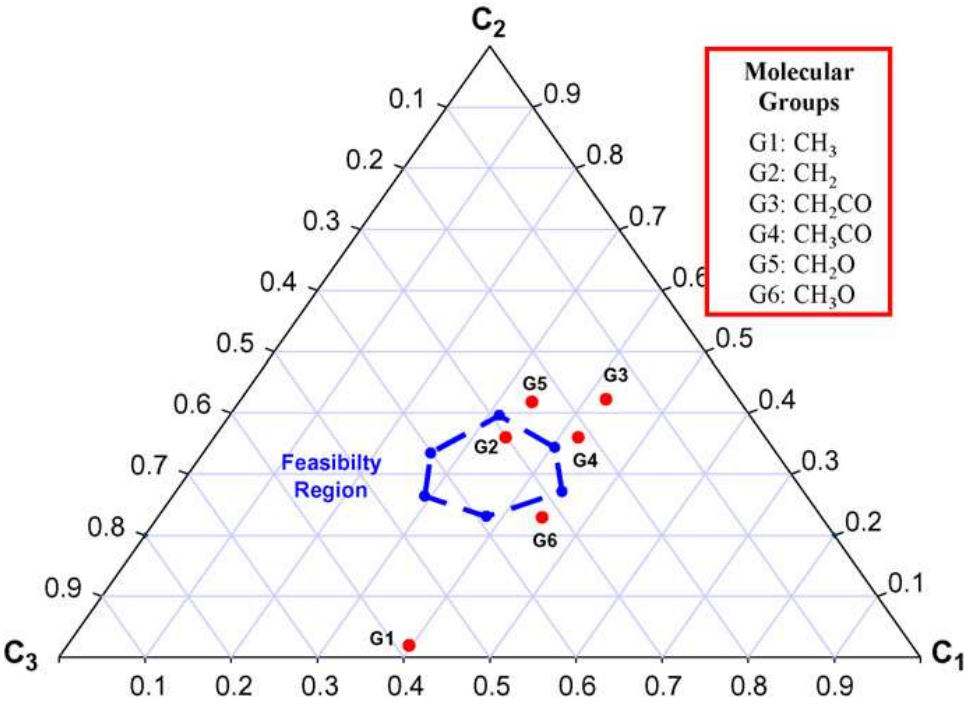
يتم تحديد فضاء البحث المحاط (الحوض sink) الذي يمثله الخط المنقط في الشكل (3.II) بست نقاط فريدة وفقًا للقاعدة 8 ، يوضح الشكل (4.II) الأجزاء الجزيئية الموجودة في تحضير المذيبات، تصاغ ثماني جزيئات مختلفة (M1 – M8) (انظر الشكل (5.II)). جميع المرشحين هم جزيئات سليمة هيكليا تقع موضعيا داخل الحوض بعد ذلك، يتم التحقق من قيم AUP للمرشحين لمعرفة ما إذا كانت تقع ضمن نطاق AUP من الحوض (182.4–215.9).

فشل المرشحان M7 و8M في تحقيق هذا الشرط (انظر الجدول (II.3)؛ تفي الجزيئات المتبقية، M1 – M6، بجميع المعايير الأخرى، الخطوة الأخيرة هي تحديد قيم معاملات قابلية الذوبان لكل من الجزيئات المصممة لمعالجة قيود معيار الفرز، يلخص الجدول (II.3) قيم الخصائص الأربعة للجزيئات المصممة ، القابلية للذوبان

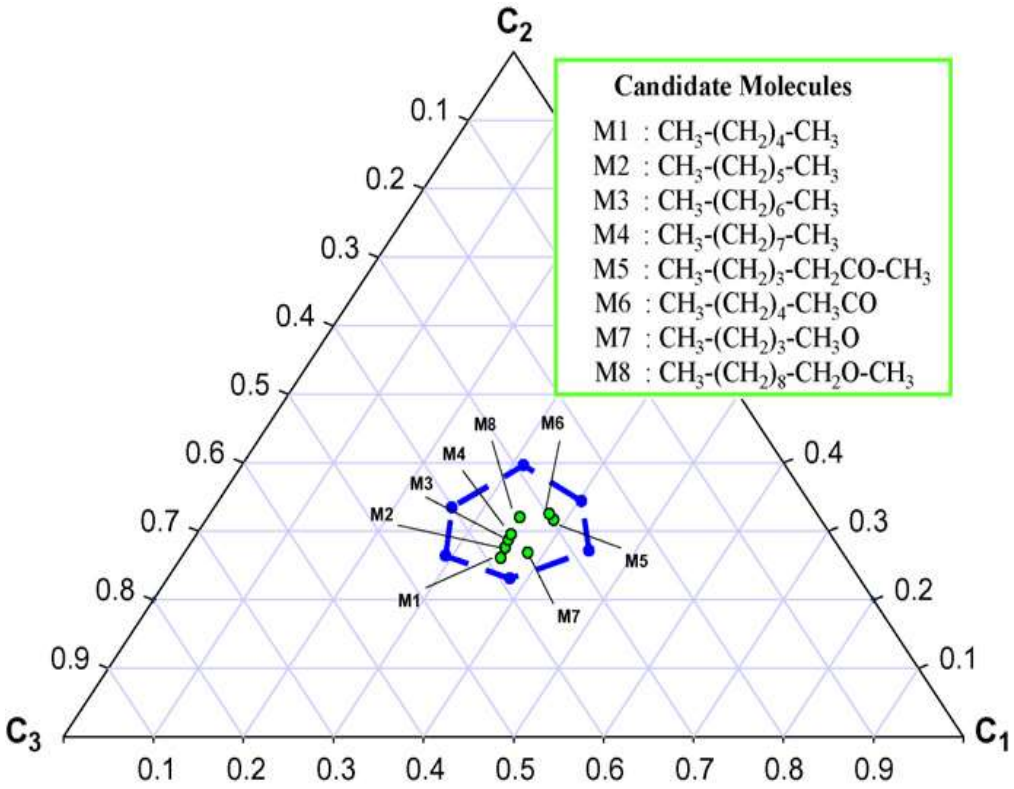
لجميع المرشحين أقل من أنيلين $R^{ij} \leq 24MPa^{\frac{1}{2}}$ ، وبالتالي فإن المرشحين لبوا معيار الفرز، يتم التحقق من قيم الخصائص التي تنبأت بها الخوارزمية، والتي تستند إلى مسهامات الأجزاء الجزيئية الفردية، مقابل القيم التجريبية.[5]



الشكل (II. 3): منطقة الجدوى لمذيب استخلاص الأنيلين [4]



الشكل (4.II): مسألة تحضير مذيب استخلاص الأنيلين. [4]



الشكل (5.II): صيغ المركبات المرشحة كمذيبات للانلين. [4]

الجدول (3 .II): المذيبات المرشحة لاستخلاص الأنيلين [5]

الصيغة	AUP	T_b(K)	H_V(kj/mol)	V_m(cm^3/mol)	R^{ij}($MPa^{1/2}$)
M1	153.8	347.2	31.8	130.0	15.5
M2	181.0	379.1	36.7	146.4	15.3
M3	208.3	406.6	41.6	162.9	15.1
M4	235.5	430.9	46.5	179.3	15.0
M5	218.4	436.0	46.3	141.8	14.9
M6	215.7	428.7	46.8	140.4	9.6
M7	310.6	486.0	61.4	218.8	10.7
M8	154.6	363.1	32.5	120.2	11.6

الجدول (II. 4): دقة قيم الخصائص المتوقعة [5]

المذيبات	الخصائص			
	T_b (k)	H_V (kj/mol)	V_m^a(cm^3/mol)	R^{ij} (MPa$^{1/2}$)
القيمة المتوقعة				
n-Hexane	347.2	31.8	130.0	15.5
n-Heptane	379.1	36.7	146.4	15.3
n-Octane	406.6	41.6	162.9	15.1
n-Nonane	430.9	46.5	179.3	15.0
القيمة التجريبية				
n-Hexane	342.2	37.6	130.5	14.9
n-Heptane	371.6	42.6	147.4	15.3
n-Octane	398.9	45.9		15.5
n-Nonane	423.7	50.5	179.7	15.6
خطأ النسبة المئوية للقيمة المتوقعة (مقارنة بالتجربة) (%)				
n-Hexane	1.5	15.4	0.4	4.1
n-Heptane	2.0	13.8	0.7	0.1
n-Octane	1.9	9.3	-	2.5
n-Nonane	1.7	7.8	0.2	4.0

أ- تم الحصول على البيانات التجريبية من دليل الهندسة الكيميائية الخاص بـ (Perry & Green, 1997)،

ب- البيانات التجريبية تم الحصول عليها من دليل معاملات الذوبانية ، انظر الجدول (II. 5) القيم المتوقعة لخصائص مساهمة المجموعة الأولى درجة حرارة الغليان (Tb) والحجم المولي (Vm) تقع ضمن 98٪ من القيم التجريبية، وتتدرج حرارة التبخير (Hv) في نطاق 85٪، وتلك الخاصة بـ قابلية الذوبان حوالي 95 ٪. دقة طريقة التنبؤ بالخصائص (GCM من الدرجة الأولى) كافية لأدوات التصميم التي تم تطويرها هنا حيث أن الطريقة تهدف إلى أن تكون بمثابة منهج تصميمي أولي لتصميم المرشحين المناسبين، تلعب دقة الخصائص المتوقعة دورًا في الخطوات التالية للتحقق من

الصحة، حيث لا بد من إجراء تحليل وفحص إضافي لتحسين قائمة المرشحين واستبعاد غير العملية منها ، بالإضافة إلى ذلك، تعتمد دقة الخواص المتوقعة على نماذج المجموعة المساهمة فقط وليست انعكاسًا لخوارزمية التجميع الجزيئي المقدمة.

تمتلك المركبات 2-heptanone(M6) و 4-heptanone(M5)، من قائمة المرشحين المقدمة، نفس عدد الذرات ($C_7H_{14}O$)، على الرغم من أن الجزيئات يتم تصنيعها من أجزاء مختلفة من الدرجة الأولى ، يتضمن التركيب الجزيئي لـ 2-heptanone على CH_3،CH_2 و CH3CO؛ بينما يحتوي 4-heptanone على CH_3 و CH2 و CH2CO. وبالتالي، فإن تقنية التجميع الجزيئي قادرة على تركيب الأيزومرات، ولكن من أجل التمييز بين الأيزومرات من حيث الخصائص المتوقعة، فإن إدراج مجموعات الرتب الثانية والثالثة أمر بالغ الأهمية، وتركز الجهود الحالية في تطوير هذه الأساليب.[5]

II.4- الطريقة المطورة:

في المثال السابق (مذيب استخلاص الانيلين) كانت الطريقة المتبعة هي دراسة المذيب المناسب من خلال ثلاث خصائص لأن اداة التمثيل تسمح بثلاث خصائص فقط. والمذيبات التي حققت المطلوب من خلال المخطط الثلاثي اي تتواجد داخل منطقة الجدوى يتم غربلتها من خلال حدودAUP.

$$AUP^{min} \leq AUP \leq AUP^{max} \qquad (23.II)$$

والذي يحقق هذا الشرط يكون المذيب المناسب.

أما في الطريقة المتبعة من خلال هذا العمل فسيكون بنفس الطريقة لكن لا يتم غربلتها وفق معامل ال AUP انما سيكون بهذه الطريقة:

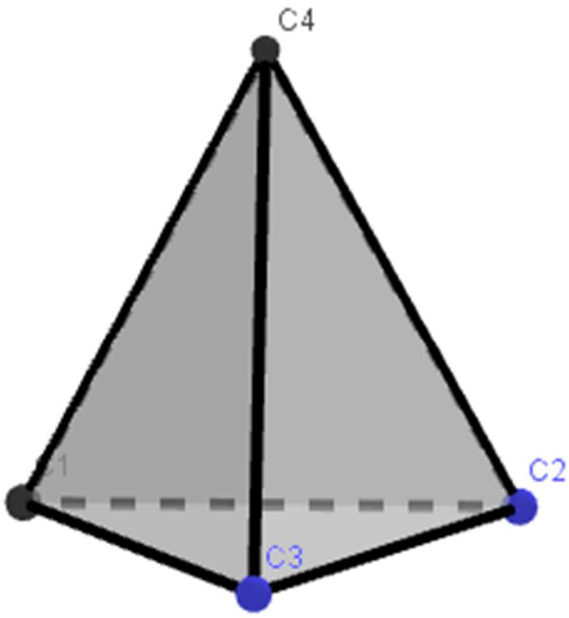
1- في مثال استخلاص الانيلين كان لدينا أربع خصائص ولكن المخطط الثلاثي لايقبل سوى 3 خصائص.

ولدراسة الخصائص الاربع (أو أكثر) سيكون لدينا أربع مخططات ثلاثية (أو أكثر) حسب العلاقة التالية:

$$NTri = 4 \sum_{k=0}^{NP-4} 3^k \qquad \textbf{(24.II)}$$

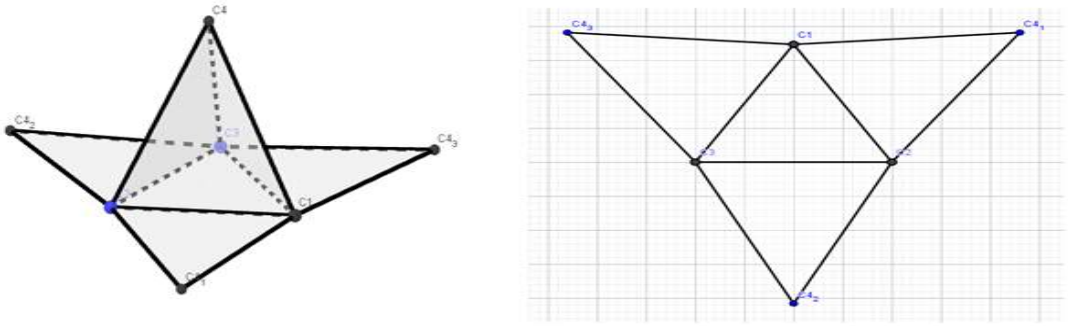
NTri: عدد المخططات الثلاثية، NP : عدد الخصائص

بهذه المعادلة ينتج لدينا عدد المخططات الثلاثية المطلوبة ، فعند دراسة أربع خصائص ينتج لدينا هرم ذو قاعدة مثلثة كما موضح في الشكل التالي:



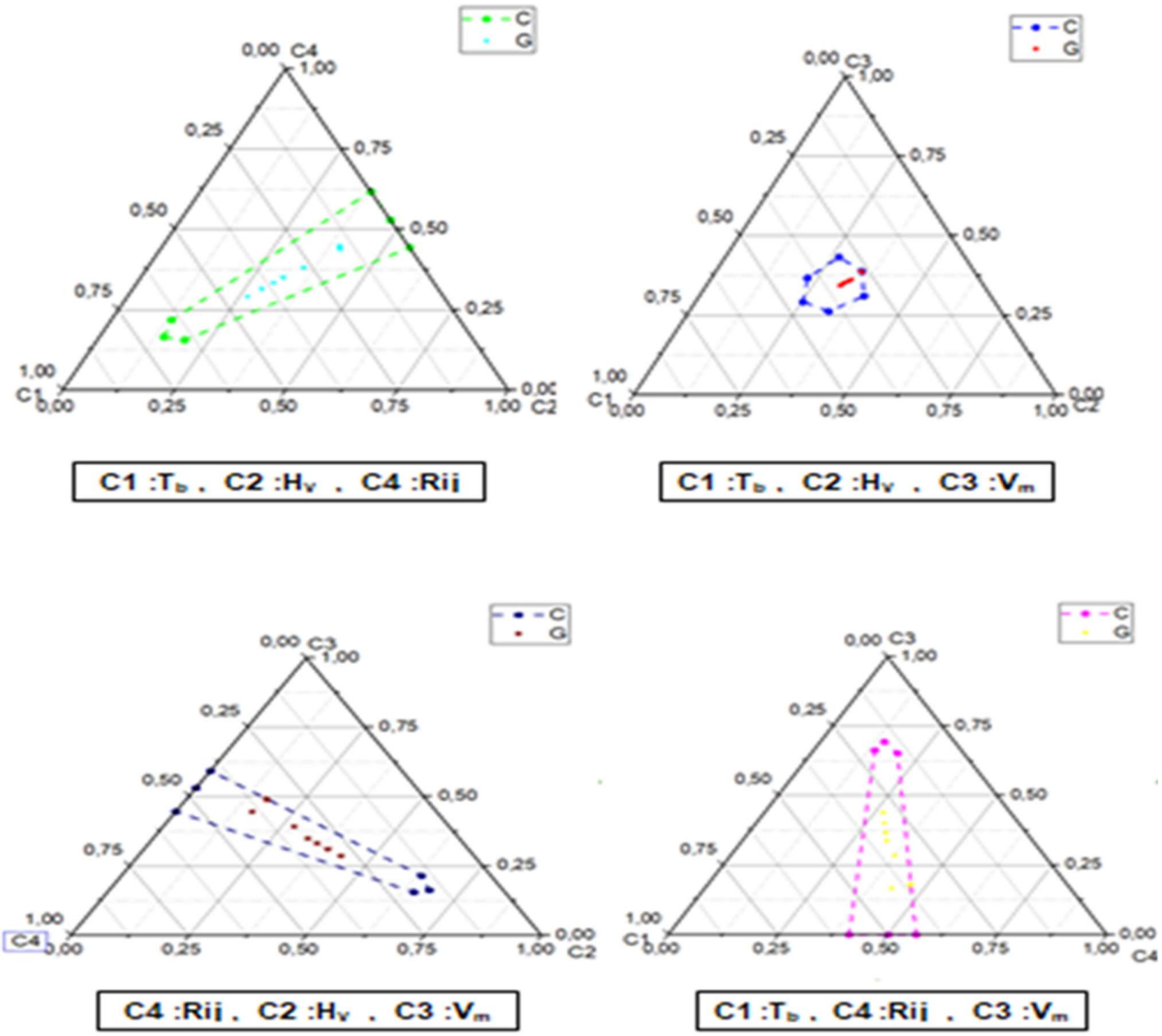
الشكل (6.II):هرم ذو قاعدة مثلثة

ولدراسة كل 3 خصائص على حدى نقوم بالإسقاط كما يوضحه الشكل التالي:



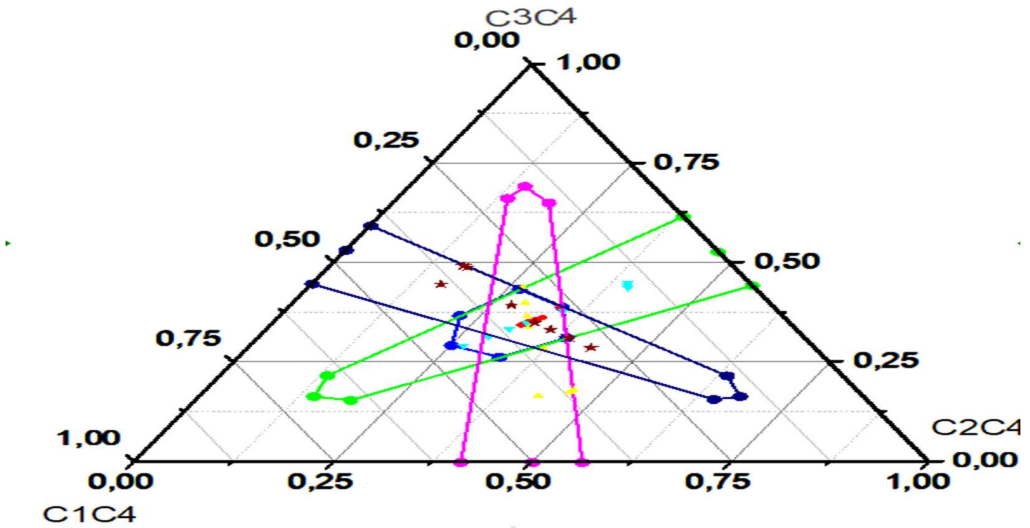
الشكل (7 .II):توضيح طريقة الاسقاط.

وبعد تمثيل المخططات الثلاثية الأربع كل على حدى نرسم منطقة الجدوى و نضع المذيبات مثل ما يوضح الشكل (8.II):



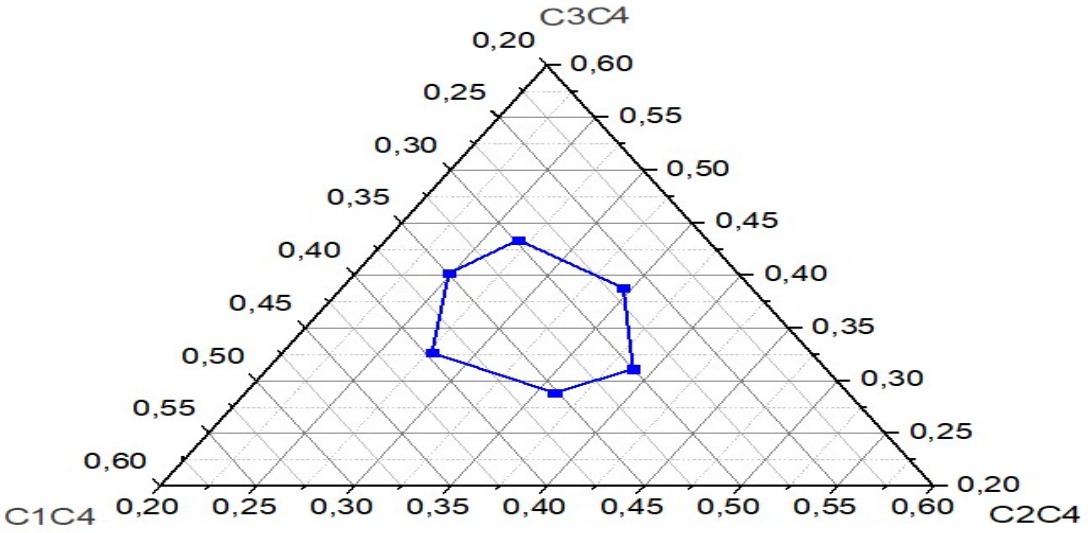
الشكل (8 .II): الرسم التخطيطي الثلاثي للخصائص الأربعة

2- نقوم بمطابقة المثلثات الأربعة فوق بعضهم كما هو موضح في الشكل(9.II):



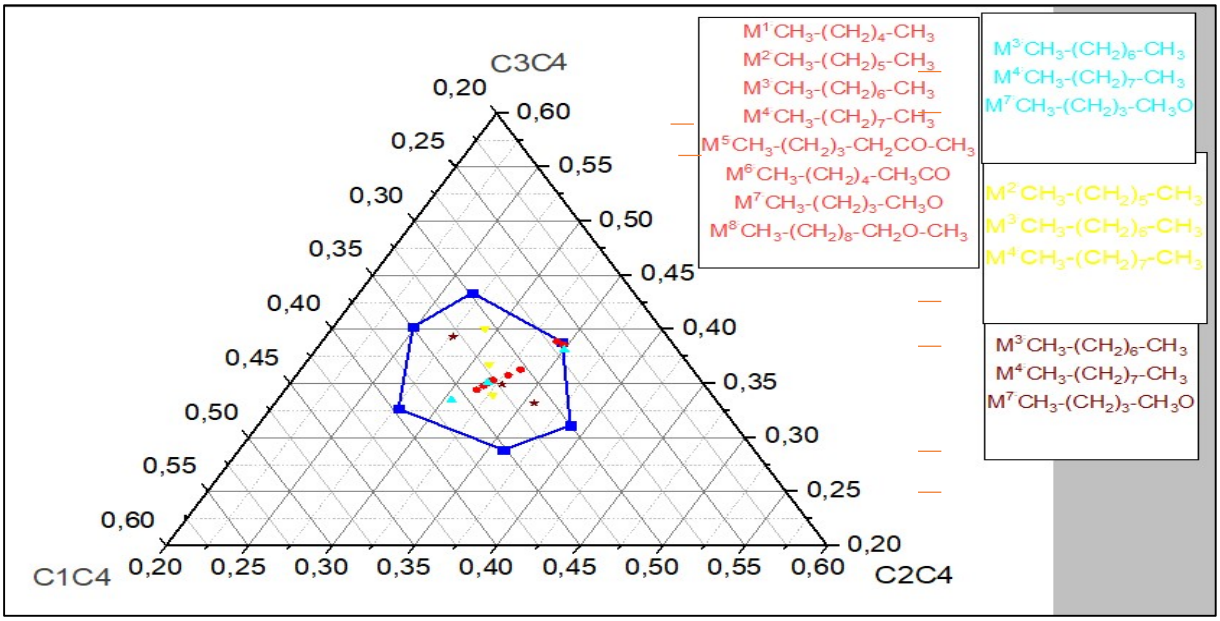
الشكل (9.II):مطابقة المخططات الثلاثية الخاصة بالخصائص الأربعة

3- بعد مطابقة المخططات الثلاثية الأربعة نتحصل على منطقة جدوى جديدة التي هي عبارة عن النقاط الستة التي تتقاطع بها مناطق الجدوى الخاصة بكل رسم تخطيطي ثلاثي أي يتشاركون فيها اربعتهم كما هو موضح في الشكل(10.II):



الشكل (10.II): منطقة الجدوى الجديدة المتحصل عليها

4- بعد الحصول على منطقة الجدوى الجديدة المذيبات المتواجدة داخلها هي التي تحقق الشروط ، كما يوضح الشكل (11.II):



الشكل (11.II):مخطط ثلاثي يوضح المركبات التي استوفت الشروط

5.II-الخاتمة:

تناولنا في هذا الفصل الخوارزميات المتبعة لتحقيق تقنية الخصائص المجمعة وكذلك أخذنا مثال مذيب استخلاص الأنيلين وبينا طريقة تمثيله في المخطط الثلاثي وكيفية تحديد منطقة الجدوى، وشرحنا بالتفصيل الطريقة المتبعة في هذا العمل وهي طريقة مطابقة المخططات الثلاثية ، وكيفية استخلاص المذيب المناسب.

الفصل الثالث

الجزء التطبيقي

1.III- المقدمة:

في هذا الفصل سنطبق الطريقة المطورة في هذا العمل على مثالين:

-المثال الاول هو مذيب استخلاص الأنيلين.

-المثال الثاني هو مذيب غسل صفيحة الطباعة.

2.III- تطبيق التقنية:

أولا نقوم بتطبيق العلاقات الحسابية السابقة على الخصائص اللازمة لكل مثال:

1.2.III-المثال الأول: مذيب استخلاص الأنلين:

في هذا المثال سنقوم بحل المسألة السابقة بنفس معطياتها الموضحة أدناه بالطريقة الجديدة.

الجدول (III. 1): بيانات الخصائص والمجموعات الجزيئية لمسألة استخلاص الأنيلين.

الخصائص	اقل قيمة	اعلى قيمة	القيمة المرجعية	اللبنات الجزيئية
T_b (k) H_V (KJ/mol) V_m(cm^3/mol) R^{ij} (MPa$^{1/2}$)	350 36.7 115 0	431 46.8 180 24	T_{b0} =222.543 H_{V0}=11.733 V_{m0}=7.95	CH_3 , CH_2 CH_2CO , CH_3CO CH_2O , CH_2O

$$\exp\left(\frac{T}{t_{b_0}}\right) = \sum_{g=1}^{N_g} n_g \cdot t_{b_1} \qquad , T_b^{ref} = 0.1K \qquad (1.III)$$

$$\Delta H_V - h_{v_0} = \sum_{g=1}^{N_g} n_g \cdot h_{v_1} \qquad , H_v^{ref} = 0.45\ KJ/mol \qquad (2.II)$$

$$V_m - d = \sum_{g=1}^{N_g} n_g \cdot V_1 \quad , V_m^{ref} = 2.0\ cm^3/mol \qquad (3.II)$$

$$R^{ij} = \sqrt{4\left(\delta_d^i - \delta_d^j\right)^2 + \left(\delta_p^i - \delta_p^j\right)^2 + \left(\delta_h^i - \delta_h^j\right)^2} \qquad R_{ij}^{ref} = 2.5(\mathrm{MPa}^{1/2}) \qquad (4.II)$$

الجدول(III .2): بيانات الخصائص لمذيبات مسألة استخلاص الأنيلين

	Tbj(K)	Hv(kj/mol)	Vm(cm3/mol)	dδ	pδ	Hδ	Rij^2(MPa)
CH_3-$(CH_2)_4$-CH_3	337,41	39,61	125,87	15,25	0	0	14,95
CH_3-$(CH_2)_5$-CH_3	369,82	44,52	142,28	15,39	0	0	14,80
CH_3-$(CH_2)_6$-CH_3	398,10	49,43	158,69	15,50	0	0	14,69
CH_3-$(CH_2)_7$-CH_3	423,20	54,34	175,10	15,59	0	0	14,60
CH_3-$(CH_2)_3$-CH_2CO-CH_3	417,12	54,09	137,62	16,06	5,60	3,81	9,13
CH_3-$(CH_2)_4$-CH_3CO	427,36	50,68	136,28	16,22	5,65	3,83	8,88
CH_3-$(CH_2)_3$-CH_3O	347,30	41,50	116,06	15,08	3,45	5,08	10,65
CH_3-$(CH_2)_8$-CH_2O-CH_3	482,65	66,72	214,62	16,40	1,86	3,74	10,32

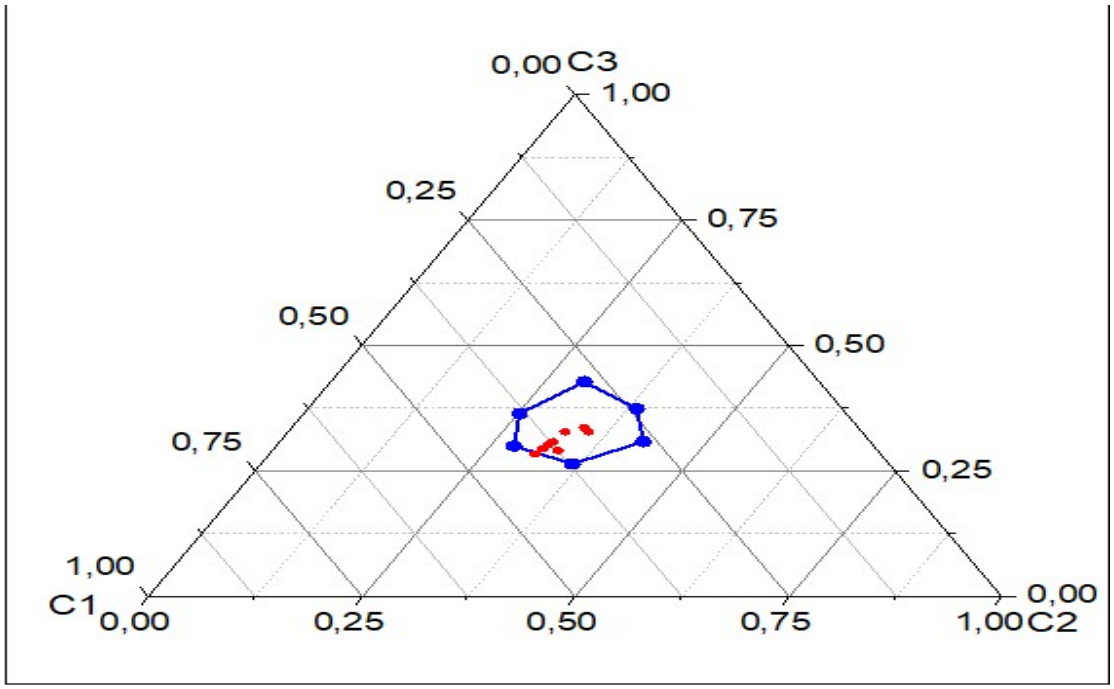
III.2.1.1- التطبيق على الخصائص:

1- التطبيق على الخصائص ($C_1=T_b$, $C_2=H_v$,$C_3=V_m$)

الجدول(3.III) : بيانات الخصائص(Tb , Hv , Vm)

	بالنسبة للمذيبات				بالنسبة لمنطقة الجدوى			
	C1	C2	C3	∑Cjs	C1s	C2s	C3s	∑ Cjs
M1	0,31	0,28	0,40	1	0,28	0,30	0,42	1
M2	0,31	0,29	0,39	1	0,25	0,36	0,38	1
M3	0,32	0,30	0,38	1	0,30	0,43	0,28	1
M4	0,32	0,31	0,37	1	0,39	0,37	0,24	1
M5	0,35	0,33	0,32	1	0,43	0,31	0,27	1
M6	0,34	0,34	0,32	1	0,36	0,26	0,37	1
M7	0,33	0,29	0,37	1				
M8	0,32	0,33	0,35	1				

التمثيل على المخطط الثلاثي:



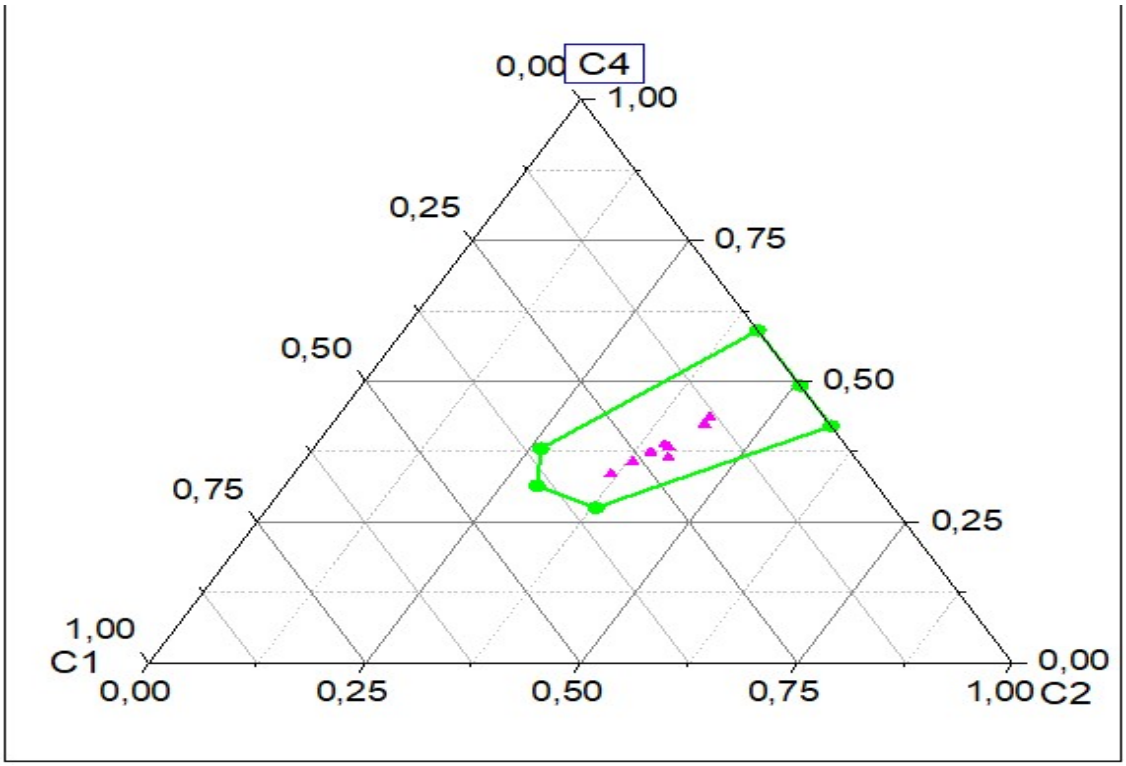
الشكل (III. 1):التمثيل في المخطط الثلاثي للخصائص(Tb , Hv , Vm)

2 – التطبيق على الخصائص ($C_1=T_b$, $C_2=H_v$,$C_4=R_{ij}$):

الجدول(4.III) : بيانات الخصائص(Tb , Hv , Rij)

	بالنسبة للمذيبات				بالنسبة لمنطقة الجدوى			
	C1	C2	C4	∑Cjs	C1s	C2s	C4s	∑ Cjs
M1	0,37	0,34	0,30	1	0,29	0,31	0,39	1
M2	0,38	0,36	0,26	1	0,26	0,38	0,36	1
M3	0,39	0,37	0,23	1	0,41	0,59	0,00	1
M4	0,40	0,39	0,21	1	0,51	0,49	0,00	1
M5	0,41	0,38	0,21	1	0,58	0,42	0,00	1
M6	0,43	0,42	0,15	1	0,38	0,28	0,34	1
M7	0,42	0,36	0,22	1				
M8	0,43	0,44	0,13	1				

– التمثيل في المخطط البياني:



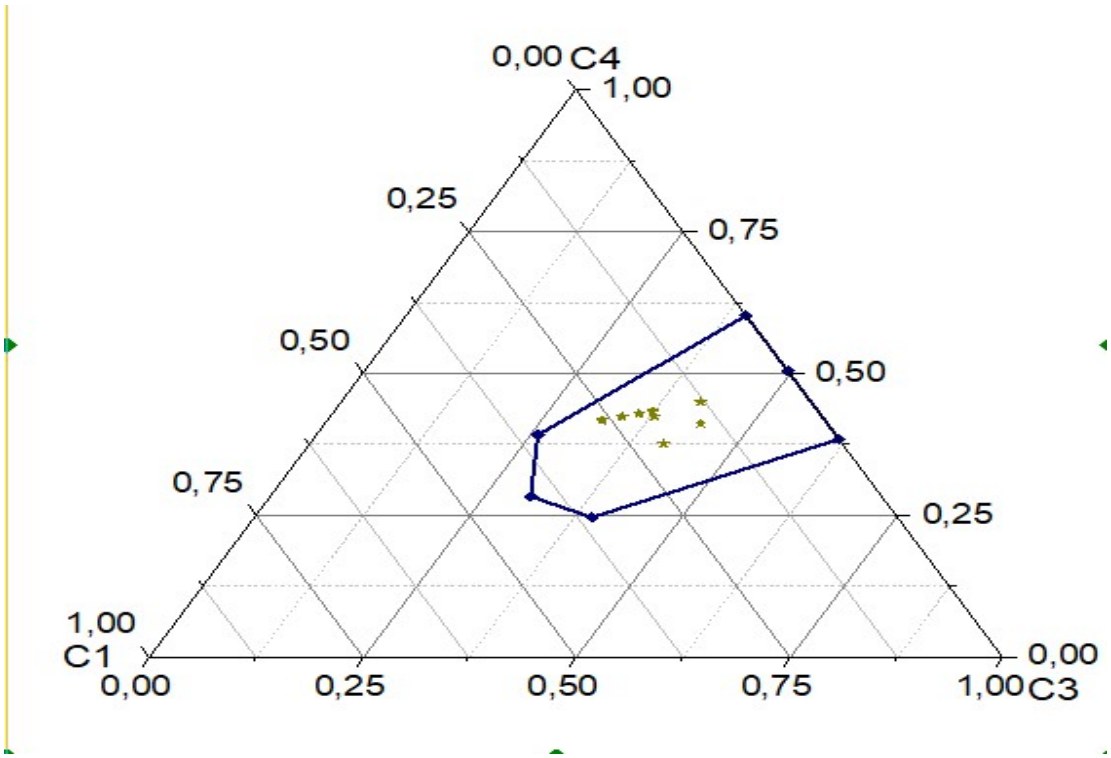
الشكل (2 .III):التمثيل في المخطط الثلاثي للخصائص(Tb , Hv , Rij)

3 – التطبيق على الخصائص ($C_1=T_b$,$C_3=V_m$,$C_4=R_{ij}$):

الجدول (5.III) : بيانات الخصائص(Tb , Vm, Rij) للمذيبات المرشحة لاستخلاص الانيلين.

	بالنسبة للمذيبات				بالنسبة لمنطقة الجدوى			
	C1	C3	C4	∑Cjs	C1s	C3s	C4s	∑ Cjs
M1	0,32	0,42	0,26	1	0,31	0,28	0,41	1
M2	0,34	0,42	0,23	1	0,26	0,39	0,35	1
M3	0,36	0,43	0,21	1	0,40	0,60	0,00	1
M4	0,37	0,43	0,19	1	0,50	0,50	0,00	1
M5	0,41	0,38	0,21	1	0,62	0,38	0,00	1
M6	0,44	0,41	0,15	1	0,40	0,25	0,36	1
M7	0,38	0,42	0,20	1				
M8	0,42	0,45	0,13	1				

– التمثيل على المخطط الثلاثي:



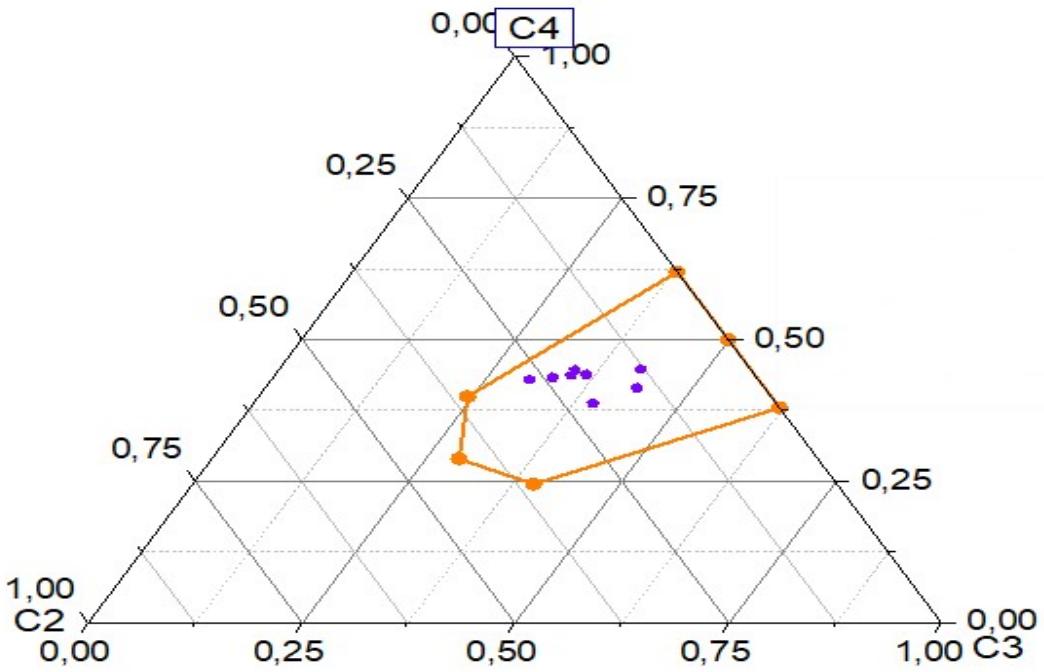
الشكل (3 .III):التمثيل في المخطط الثلاثي للخصائص(Tb , Vm, Rij)

4 – التطبيق على الخصائص ($C_2=H_v$,$C_3=V_m$, $C_4=R_{ij}$):

الجدول(6.III) : بيانات الخصائص(Hv , Vm, Rij)

	بالنسبة للمذيبات				بالنسبة لمنطقة الجدوى			
	C2	C3	C4	∑Cjs	C2	C3	C4	∑ Cjs
M1	0,30	0,43	0,27	1	0,24	0,40	0,36	1
M2	0,33	0,43	0,24	1	0,38	0,62	0,00	1
M3	0,35	0,44	0,22	1	0,50	0,50	0,00	1
M4	0,36	0,44	0,20	1	0,62	0,38	0,00	1
M5	0,40	0,39	0,21	1	0,40	0,24	0,36	1
M6	0,44	0,42	0,15	1	0,29	0,29	0,42	1
M7	0,35	0,45	0,21	1				
M8	0,42	0,45	0,13	1				

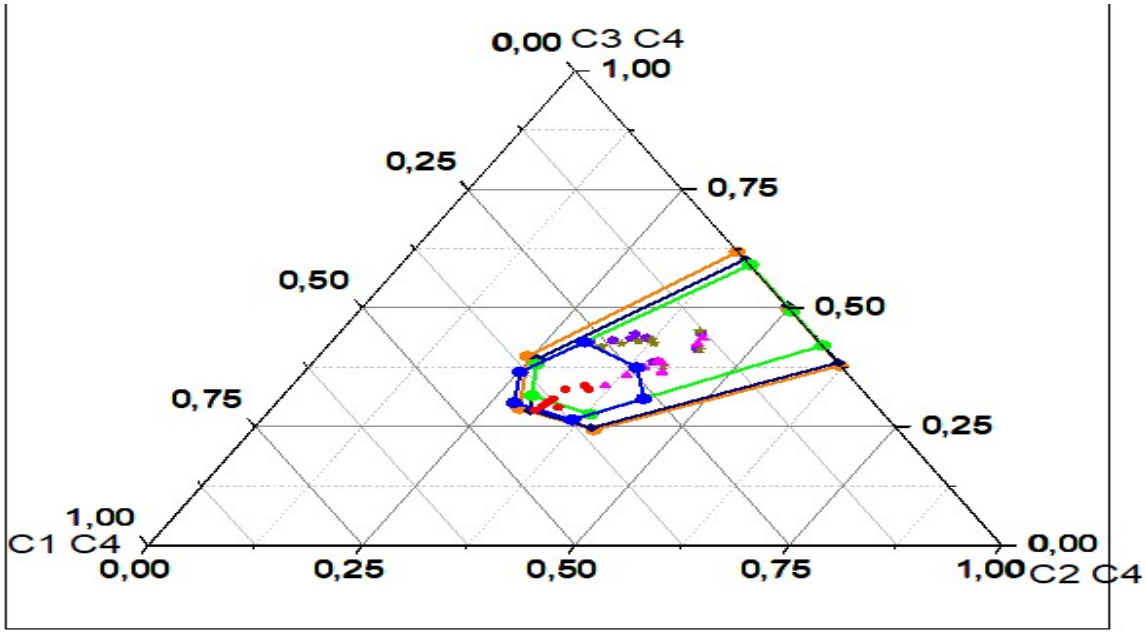
– التمثيل على المخطط الثلاثي:



الشكل (4 .III):التمثيل في المخطط الثلاثي للخصائص(Hv , Vm, Rij)

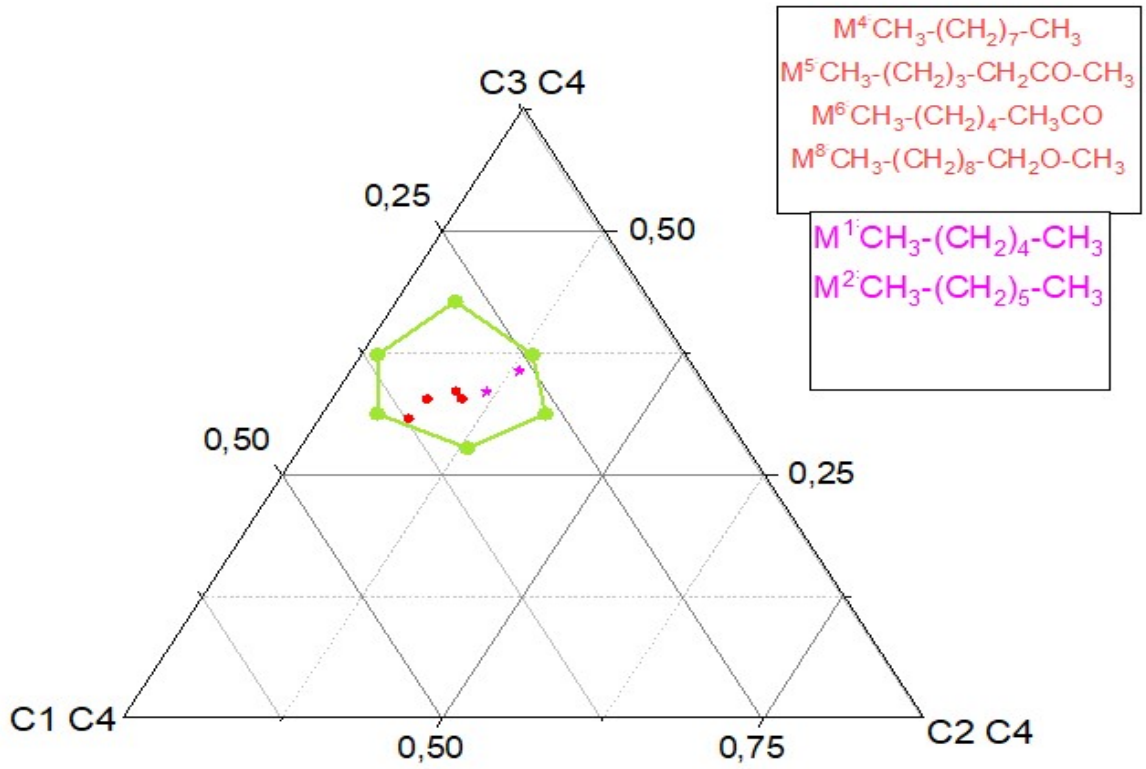
III.2.1.2- مطابقة المخططات الثلاثية الاربعة:

بعد التمثيل في المخططات الثلاثية نقوم بمطابقتها فنتحصل على منطقة جدوى المطلوبة لإيجاد المذيب المناسب كما يوضحه الشكل التالي:



الشكل (III. 5):مطابقة المخططات الثلاثية للخصائص(C1 :Tb ,C2 : Hv ,C3 : Vm C4 :Rij)

بعد المطابقة نتحصل على منطقة جدوى جديدة و التي هي تقاطع مناطق الجدوى الاربعة فيما بينها والمذيبات المتواجدة داخل هذه المنطقة هي المذيبات اللازمة و التي هي (M1 ;M2 ;M4 ;M5 ;M6 ;M8) كما يوضحه الشكل التالي:



الشكل (III. 6):منطقة الجدوى الجديدة والمذيبات المناسبة

III.2.2- المثال الثاني: تصميم منظف لغسل صفيحة الطابعة الحجرية:

تستخدم الطباعة الحجرية لطباعة مجموعة متنوعة من المنتجات بما في ذلك الكتب والصحف ، تقوم الطباعة الملساء في الصناعة بنقل الصورة المطبوعة من اللوحة إلى صفيحة مطاطية أو بلاستيكية ثم إلى الورق أو أي وسيلة أخرى يتم استخدامها ، الصور عالية الجودة التي يتم إنتاجها تعتمد بشكل كبير على نظافة الصفيحة ، تستخدم منظفات تتكون من مجموعة متنوعة من المذيبات ، لإزالة الحبر والغبار الورقي وغيرها من الحطام من الصفائح، وهي بشكل عام مذيبات بترولية تتكون من مركبات عضوية متطايرة (VOCs) والتي توجد أيضًا في حبر الطباعة ، هناك الكثير من القلق فيما يتعلق بتأثيرات هذه المذيبات على البيئة وكذلك التأثير المباشر على صحة الإنسان.

تم تصميم تلك المنظفات لتلبية احتياجات محددة: تقليل وقت التجفيف، السائل في درجة حرارة الغرفة، ضغط البخار المنخفض(VP) تعد قابلية الذوبان (Rij) للمذيب عاملاً مهمًا لإذابة الحبر، يمكن وصف هذه

المطالب على أداء المنتج باستخدام الخصائص التالية، يرتبط وقت التجفيف بحرارة التبخر ((Hv وترتبط حالة المذيب عند درجة حرارة الغرفة ارتباطًا مباشرًا بدرجات حرارة الانصهار (Tm) والغليان(Tb) .

III.2.2.1- عرض المسألة :

الهدف من دراسة هذه الحالة هو تصميم مذيب لغسل صفيحة طباعة راتنج الفينول ، يتضمن تصميم المذيب الخصائص والقيود المدرجة في الجدول (III. 7) إضافة إلى المجموعات البنائية الأساسية ، قام بعض الباحثين بحل هذه المسألة ب (MINLP) و تم حلها باستخدام الخصائص المجمعة (Eden 2007 Eljack and) و هنا سيتم حلها بالطريقة المطورة بالنسبة للمعادلات المستخدمة فهي كالتالي :

الجدول (III. 7): بيانات الخصائص والمجموعات الجزيئية لمسألة استخلاص الأنيلين.

الخصائص	اقل قيمة	اعلى قيمة	القيمة المرجعية
H_V (KJ/mol)	20	60	H_{V0}=11.733
T_b (k)	350	400	T_{b0} =222.543
T_m(K)	150	250	T_{m0}=147.45
VP(mmHg)	100	-	VP_0 =7.33
R^{ij} ($MPa^{1/2}$)	0	19.8	-

$$\exp\left(\frac{T}{t_{b_0}}\right) = \sum_{g=1}^{N_g} n_g \cdot t_{b_1} \qquad , T_b^{ref} = 7K \tag{5.III}$$

$$\Delta H_V - h_{v_0} = \sum_{g=1}^{N_g} n_g \cdot h_{v_1} \qquad , H_v^{ref} = 20\ KJ/mol \tag{6.II}$$

$$\exp\left(\frac{T}{t_{m_0}}\right) = \sum_{g=1}^{N_g} n_g \cdot t_{m_1} \qquad , T_m^{ref} = 7\ K \tag{7.II}$$

$$V_m - d = \sum_{g=1}^{N_g} n_g \cdot V_1 \tag{8.II}$$

$$logVP(mmHg) = 5.58 - 2.7\left(\frac{T_{bp}}{T}\right)^{1.7} \quad VP^{ref} = 0.9\ \text{mmHg} \qquad (9.II)$$

$$R^{ij} = \sqrt{4(\delta_d^i - \delta_d^j)^2 + (\delta_p^i - \delta_p^j)^2 + (\delta_h^i - \delta_h^j)^2} \quad R_{ij}^{ref} = 100(\text{MPa}^{1/2} \qquad (10.II)$$

الجدول (8.III) : بيانات الخصائص لمسألة منظفات غسل صفيحة الطابعة

	Tbj (K)	Hv (kj/mol)	Tm	Vp	Vm	δd	δp	δH	Rij (MPa)
CH_2O-CH_2-$(CH_2O)_2$	345,56	39,08	155,53	1117,85	93,07	19,66	0,37	9,83	7,52
CH_3-CH_2-CH_2O-CH_3O	342,99	39,16	170,79	1240,95	105,73	16,36	0,27	7,53	9,88
CH_3-CH_2-$(CH_2O)_2$-CH_3	361,96	39,83	179,95	963,57	122,24	17,59	0,23	7,01	8,83
CH_3O-$(CH_2)_2$-CH_3	347,30	41,50	152,56	1001,85	115,44	15,16	0,17	5,10	12,26
CH_3O-CH_2O-CH_3O	352,64	41,05	188,95	811,54	95,92	16,26	0,36	9,69	9,68
CH_2O-$(CH_2O)_2$-CH_2O	373,11	41,65	184,43	578,05	99,77	20,85	0,40	10,97	8,15
CH_3-CH_2CO-CH_3	328,42	39,36	201,20	1259,28	87,77	15,95	0,32	4,77	11,29
CH_3-$(CH_2)_5$-CH_3	369,82	44,52	143,59	638,03	141,66	15,46	-	-	14,73
CH_3CO-$COOH$	469,04	43,93	344,77	56,69	43,88	16,18	0,63	6,75	10,04
CH_3CO-$(CH_2)_2$-$COOH$	504,65	53,75	351,76	16,55	76,70	16,30	0,36	5,11	10,71
CH_3-CH_2-$(CH_2O)_2$	321,31	35,72	146,09	3,86	96,10	18,00	0,29	7,90	8,23

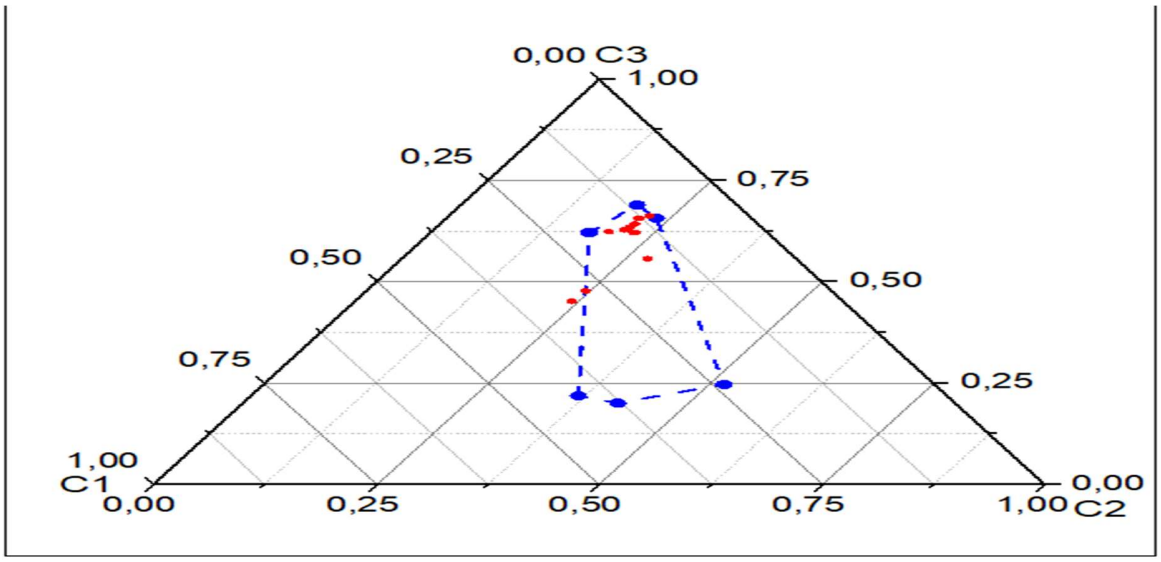
2.2.2.III – التطبيق على الخصائص:

1 – التطبيق على الخصائص ($C_1=T_b$, $C_2=H_v$,$C_3=T_m$):

الجدول(9.III): بيانات الخصائص(Tb , Hv , Tm)

	بالنسبة للمذيبات				بالنسبة لمنطقة الجدوى			
	C1	C2	C3	∑Cjs	C1s	C2s	C3s	∑ Cjs
M1	0,28	0,56	0,17	1	0,37	0,22	0,41	1
M2	0,22	0,64	0,15	1	0,18	0,62	0,20	1
M3	0,23	0,62	0,15	1	0,20	0,69	0,11	1
M4	0,22	0,66	0,13	1	0,23	0,66	0,11	1
M5	0,21	0,63	0,16	1	0,52	0,25	0,24	1
M6	0,23	0,62	0,15	1	0,42	0,20	0,38	1
M7	0,20	0,62	0,18	1				
M8	0,22	0,66	0,11	1				
M9	0,24	0,45	0,31	1				
M10	0,25	0,48	0,28	1				
M11	0,22	0,64	0,14	1				

– التمثيل على المخطط الثلاثي:



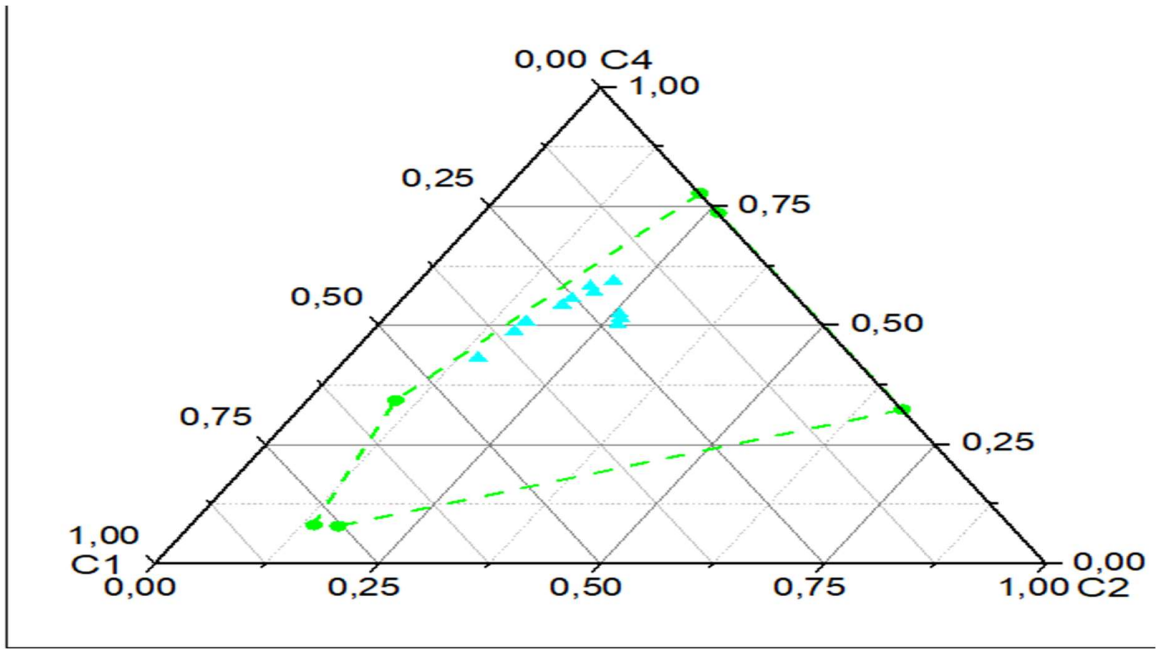
الشكل (7 .III):التمثيل في المخطط الثلاثي للخصائص(Tb , Hv , Tm)

2 – التطبيق على الخصائص ($C_1=T_b$, $C_2=H_v$,$C_4=Rij$):

الجدول (10.III) : بيانات الخصائص(Tb , Hv , Rij)

	بالنسبة للمذيبات				بالنسبة لمنطقة الجدوى			
	C1	C2	C4	∑Cjs	C1s	C2s	C4s	∑ Cjs
M1	0,26	0,52	0,22	1	0,14	0,08	0,78	1
M2	0,19	0,54	0,27	1	0,10	0,34	0,56	1
M3	0,21	0,57	0,22	1	0,22	0,78	0	1
M4	0,16	0,49	0,35	1	0,26	0,74	0	1
M5	0,19	0,56	0,25	1	0,68	0,32	0	1
M6	0,22	0,59	0,19	1	0,17	0,08	0,75	1
M7	0,16	0,51	0,33	1				
M8	0,15	0,43	0,42	1				
M9	0,27	0,50	0,23	1				
10M	0,26	0,52	0,22	1				
11M	0,20	0,58	0,22	1				

– التمثيل على المخطط الثلاثي:



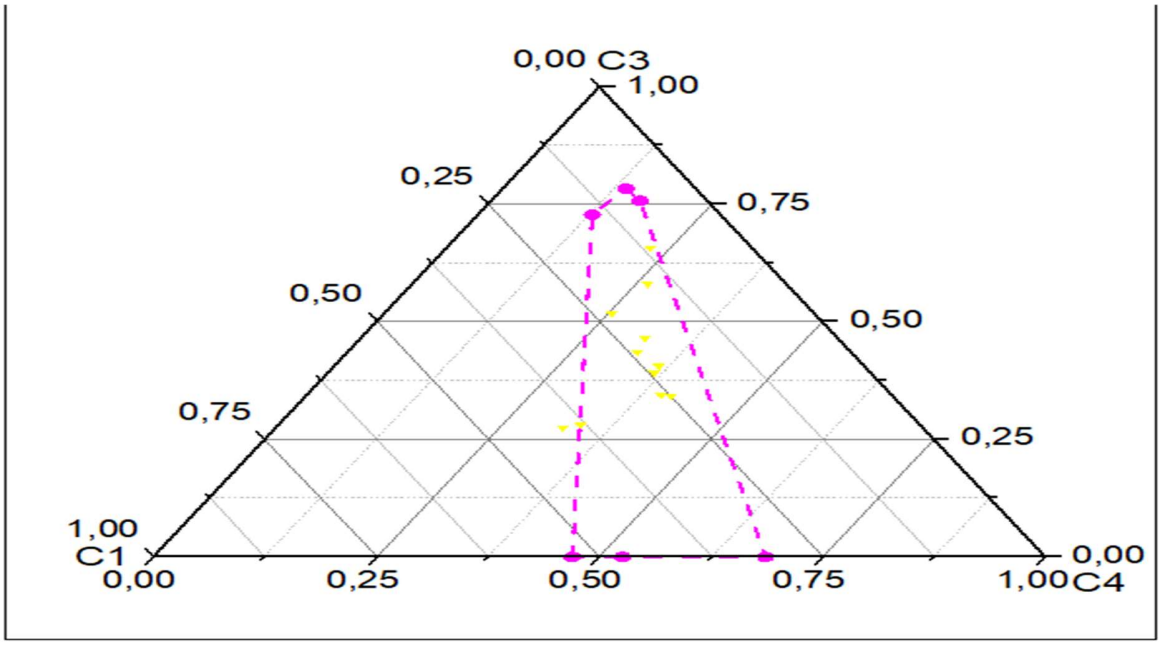
الشكل (8 .III): التمثيل في المخطط الثلاثي للخصائص(Tb , Hv , Rij)

3 – التطبيق على الخصائص ($C_1=T_b$, $C_4=Rij$,$C_3=T_m$):

الجدول(III .11): بيانات الخصائص(Tb , Rij , Tm)

	بالنسبة للمذيبات				بالنسبة لمنطقة الجدوى			
	C1	C4	C3	∑Cjs	C1s	C4s	C3s	∑ Cjs
M1	0,41	0,34	0,25	1	0,47	0	0,53	1
M2	0,32	0,47	0,22	1	0,13	0,73	0,14	1
M3	0,37	0,39	0,24	1	0,14	0,78	0,08	1
M4	0,26	0,58	0,16	1	0,17	0,76	0,08	1
M5	0,32	0,44	0,24	1	0,69	0	0,31	1
M6	0,40	0,34	0,26	1	0,53	0	0,47	1
M7	0,25	0,52	0,23	1				
M8	0,23	0,66	0,11	1				
M9	0,32	0,28	0,40	1				
10M	0,34	0,28	0,38	1				
11M	0,36	0,41	0,23	1				

–التمثيل على المخطط الثلاثي:



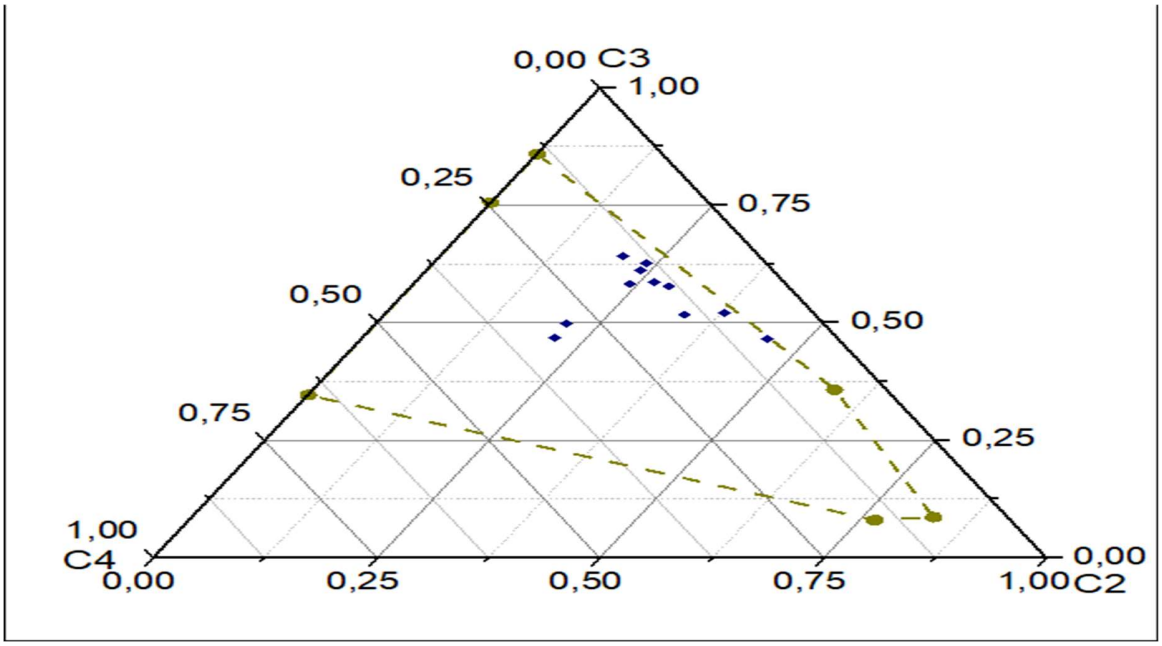
الشكل (III. 9):التمثيل في المخطط الثلاثي للخصائص(Tb , Rij , Tm)

4 – التطبيق على الخصائص (C_4=Rij , C_2=H_v ,C_3=T_m):

الجدول (12.III): بيانات الخصائص(Rij , Hv , Tm)

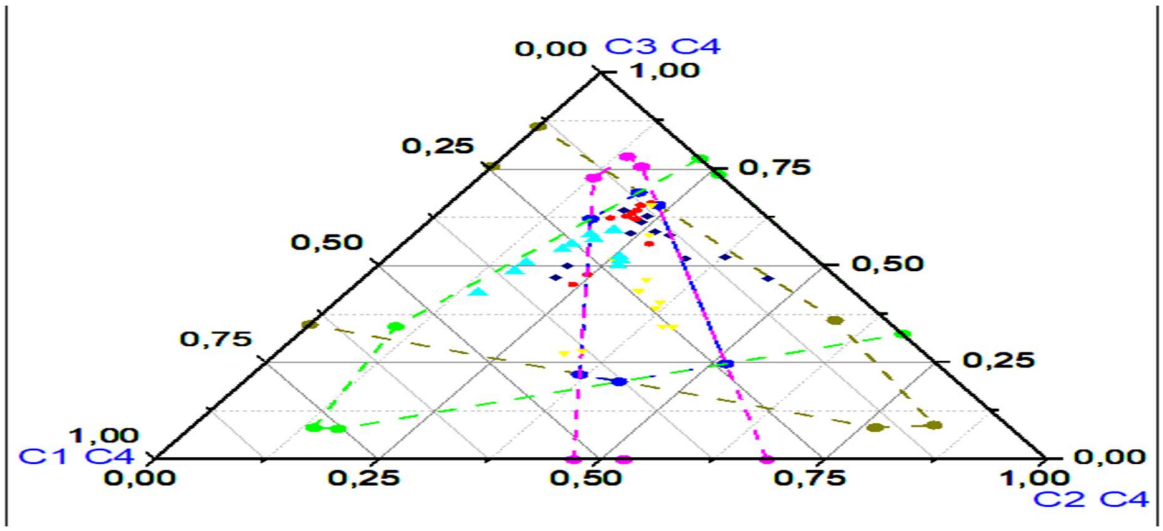
	بالنسبة للمذيبات				بالنسبة لمنطقة الجدوى			
	C1	C2	C3	∑Cjs	C1s	C2s	C3s	∑ Cjs
M1	0,24	0,58	0,18	1	0	0,35	0,65	1
M2	0,29	0,58	0,13	1	0	0,76	0,24	1
M3	0,24	0,61	0,15	1	0	0,86	0,14	1
M4	0,38	0,52	0,10	1	0,58	0,36	0,06	1
M5	0,27	0,59	0,15	1	0,83	0,09	0,08	1
M6	0,20	0,64	0,15	1	0,77	0,08	0,15	1
M7	0,34	0,52	0,15	1				
M8	0,45	0,47	0,08	1				
M9	0,22	0,47	0,32	1				
10M	0,21	0,50	0,29	1				
11M	0,24	0,63	0,14	1				

التمثيل على المخطط الثلاثي:



الشكل (10 .III):التمثيل في المخطط الثلاثي للخصائص(Rij , Hv , Tm)

3.2.2.III– مطابقة المخططات الثلاثية للخصائص (C1 :Tb ;C2 : Hv ;C3 : Tm ; C4 :Rij)



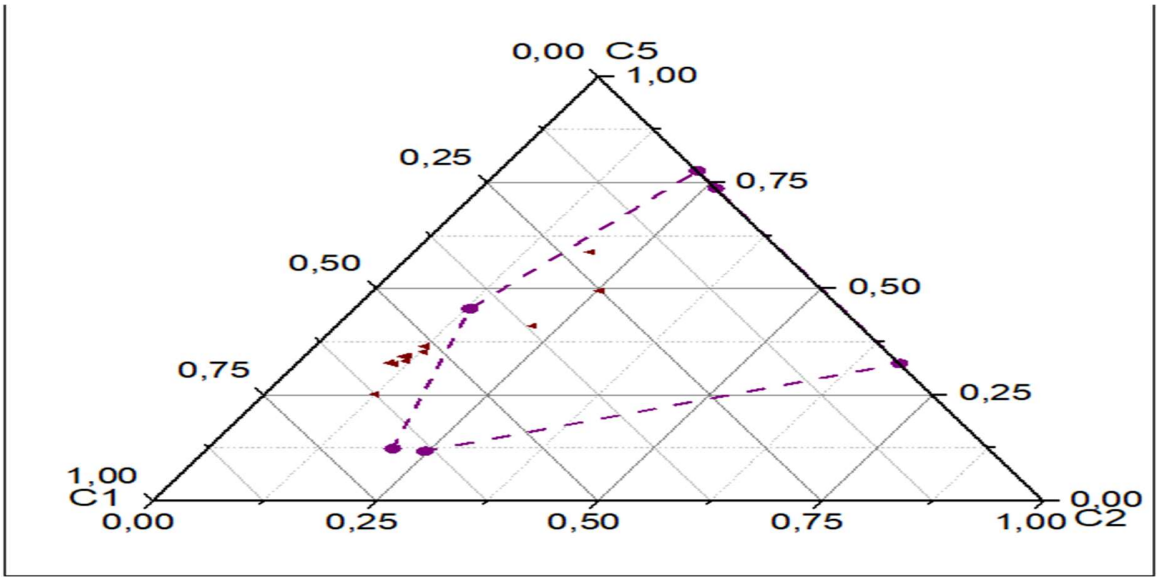
الشكل (III. 11): مطابقة المخططات الثلاثية للخصائص(C1 :Tb ;C2 : Hv ;C3 : Tm ; C4 :Rij)

1 – التطبيق على الخصائص ($C_1=T_b$, $C_2=H_v$,$C_5=Vp$):

الجدول (III.13): بيانات الخصائص(Tb , Hv , VP)

	بالنسبة للمذيبات				بالنسبة لمنطقة الجدوى			
	C1	C2	C5	∑Cjs	C1s	C2s	C5s	∑ Cjs
M1	0,12	0,25	0,62	1	0,21	0,12	0,67	1
M2	0,11	0,32	0,57	1	0,13	0,45	0,42	1
M3	0,12	0,33	0,55	1	0,22	0,78	0	1
M4	0,11	0,34	0,55	1	0,26	0,74	0	1
M5	0,12	0,34	0,54	1	0,68	0,32	0	1
M6	0,13	0,35	0,52	1	0,25	0,12	0,64	1
M7	0,10	0,33	0,57	1				
M8	0,12	0,37	0,51	1				
M9	0,22	0,41	0,37	1				
10M	0,25	0,50	0,25	1				
11M	0,20	0,59	0,21	1				

-التمثيل على المخطط الثلاثي:



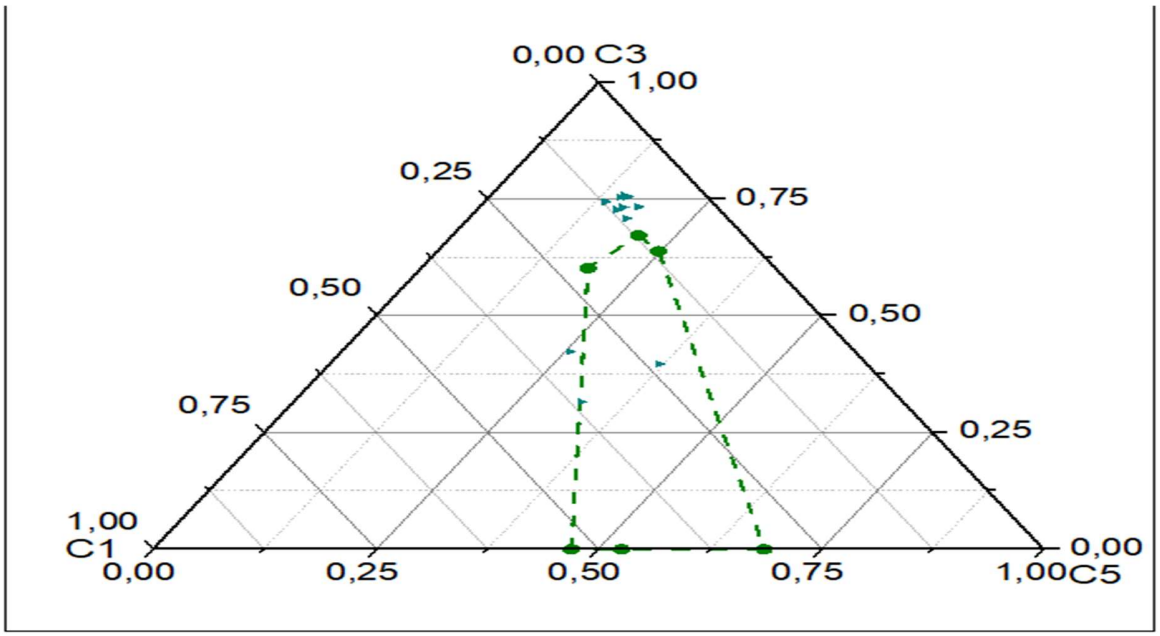
الشكل (12 .III):التمثيل في المخطط الثلاثي للخصائص(Tb , Hv , VP)

2 – التطبيق على الخصائص ($C_1=T_b$, $C_5=Vp$,$C_3=Tm$):

الجدول (14.III) : بيانات الخصائص(Tb , Vp , Tm)

	بالنسبة للمذيبات				بالنسبة لمنطقة الجدوى			
	C1	C5	C3	∑Cjs	C1s	C5s	C3s	∑ Cjs
M1	0,15	0,76	0,09	1	0,47	0	0,53	1
M2	0,15	0,75	0,10	1	0,19	0,60	0,21	1
M3	0,16	0,73	0,11	1	0,21	0,67	0,12	1
M4	0,15	0,75	0,09	1	0,25	0,64	0,11	1
M5	0,16	0,73	0,12	1	0,69	0	0,31	1
M6	0,18	0,71	0,12	1	0,53	0	0,47	1
M7	0,14	0,74	0,12	1				
M8	0,18	0,73	0,09	1				
M9	0,26	0,42	0,32	1				
10M	0,32	0,32	0,36	1				
11M	0,37	0,40	0,23	1				

-التمثيل على المخطط الثلاثي:



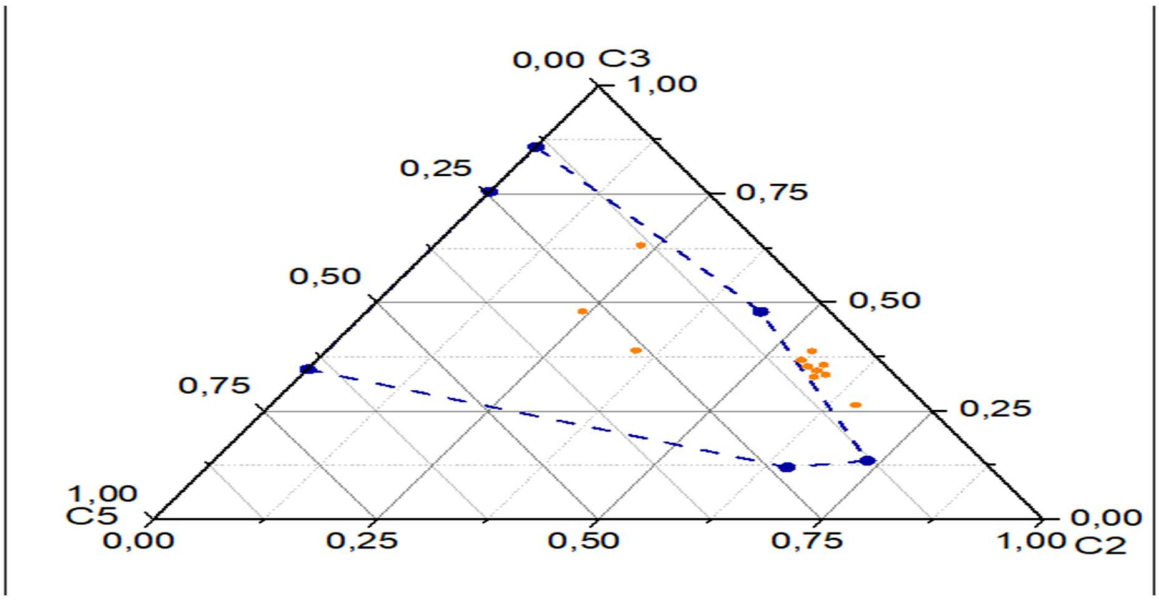
الشكل (13 .III):التمثيل في المخطط الثلاثي للخصائص(Tb , Vp , Tm)

3 – التطبيق على الخصائص (C_3=Tm , C_2=H_v , C_5=Vp):

الجدول (15.III) : بيانات الخصائص(Vp , Hv , Tm)

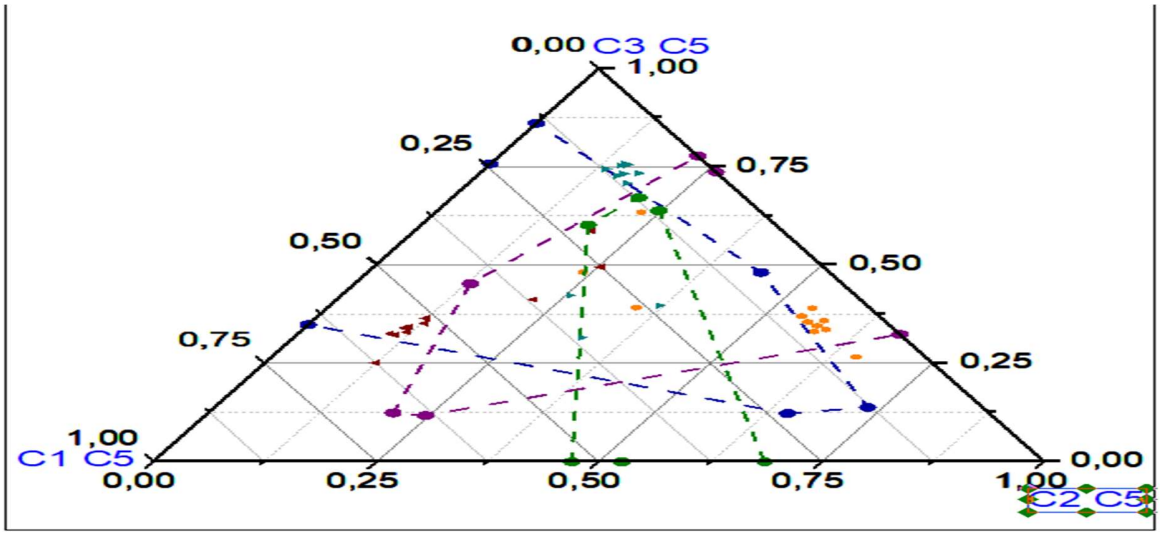
	بالنسبة للمذيبات				بالنسبة لمنطقة الجدوى			
	C5	C2	C3	∑Cjs	C5s	C2s	C3s	∑ Cjs
M1	0,66	0,26	0,08	1	0	0,35	0,65	1
M2	0,59	0,33	0,08	1	0	0,76	0,24	1
M3	0,57	0,34	0,08	1	0	0,86	0,14	1
M4	0,57	0,36	0,07	1	0,44	0,48	0,08	1
M5	0,56	0,35	0,09	1	0,73	0,14	0,13	1
M6	0,54	0,37	0,09	1	0,65	0,12	0,23	1
M7	0,58	0,33	0,09	1				
M8	0,54	0,39	0,07	1				
M9	0,35	0,39	0,26	1				
M10	0,24	0,48	0,28	1				
M11	0,23	0,63	0,14	1				

-التمثيل على المخطط الثلاثي:



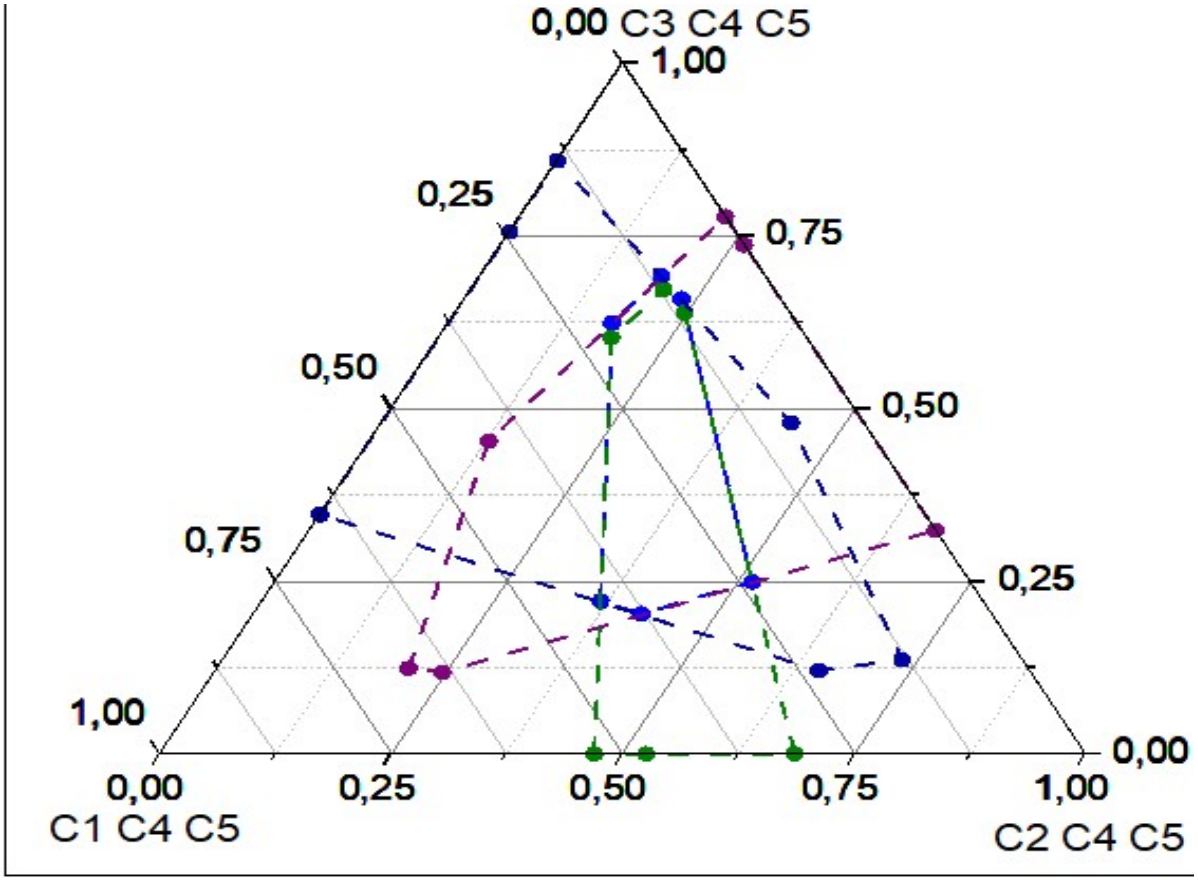
الشكل (III. 14):التمثيل في المخطط الثلاثي للخصائص(Vp , Hv , Tm)

III.4.2.2- مطابقة المخططات الثلاثية للخصائص (C1 :Tb ;C2 : Hv ;C3 : Tm ; C5 : Vp)



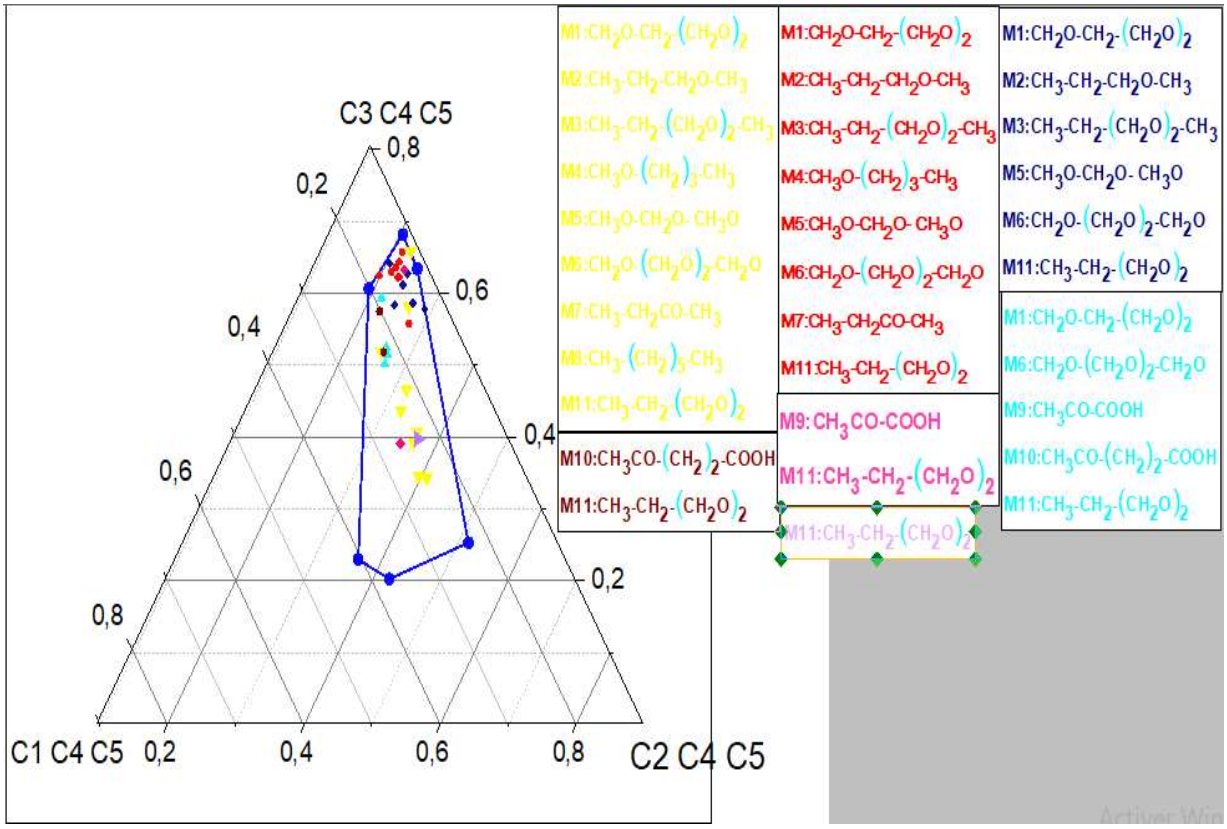
الشكل (III.15): مطابقة المخططات الثلاثية للخصائص(C1 :Tb ;C2 : Hv ;C3 : Tm ; C5 : Vp)

III.5.2.2- مطابقة المخططات الثلاثية لكل من (C4; C3; C2; C1)و (C5; C3; C2; C1):



الشكل (III. 16):مطابقة المخططات الثلاثية للخصائص(C4 :RIJ, C3 : TM, C2 : HV, C1 :TB, C5 :VP)

بعد المطابقة نتحصل على منطقة جدوى جديدة والتي هي تقاطع مناطق الجدوى الاربعة فيما بينها والمذيبات المتشاركة داخل هذه المنطقة هي المذيبات اللازمة والتي هي من M1 الى M11 اي جميعها كما يوضحه الشكل التالي:



الشكل (III. 17):منطقة الجدوى الجديدة والمذيبات المناسبة

3.III- الخاتمة:

في هذا العمل، تم تبيين العمل المنهجي القائم على الخصائص المجمعة لمسألة التصميم الجزيئي، حيث تتيح لنا الطريقة المتبعة في العمل حل مسألة التصميم الجزيئي من خلال دراسة أكثر من ثلاث خصائص، وذلك بصريا على المخططات الثلاثية، حيث اتبع منهج اسقاط الخصائص على المخطط الثلاثي ومطابقتهم بعد ذلك للحصول على منطقة جدوى جديدة تتيح لنا اختيار المذيبات المناسبة، والتي تتواجد داخل هذه المنطقة الجديدة والتي تستوفي الشروط.

الخاتمة

الخاتمة العامة

في هذا العمل كان الإنجاز الرئيسي هو تطوير إطار عمل لحل مسائل التصميم الجزيئي باستخدام تقنية الخصائص المجمعة المستندة إلى أساليب المجموعات المساهمة و هي تعد طريقة حيوية و فعالة في تصميم المركبات بطريقة بسيطة و تعطي حلولا بصرية إلا أنها كانت مقتصرة على ثلاث خصائص فقط .

أظهرت الأمثلة المقدمة أن المنهج المقترح قادر على تكوين الهياكل الجزيئة للمركبات الكيميائية بطريقة مثالية من خلال المجموعات المساهمة و بأكثر من ثلاث خصائص و سيكون هذا النهج أداة مفيدة لتصميم مركبات بخصائص محددة بطريقه أسهل.

تم الاعتماد في تطوير تقنية الخصائص المجمعة على إضافة الخصائص المرغوبة و المستهدفة إلى الجزء الأول من هذه التقنية و هو الخاص بالحساب و من ثم محاولة تمثيل هذه الخصائص على المخطط الثلاثي بتمثيل كل ثلاث خصائص على حدى. هذه الطريقة أجدت نفعا في تسهيل التعامل مع أكثر من ثلاث الخصائص و إزالة القصور عن هذه التقنية و التي أصبحت أكثر نفعا مما سبق.

التحديات والتوصيات:

في الوقت الذي أصبحت فيه تقنيات CAMD تلحظ تطورا هائلا لا يزال عدد من المجالات بحاجة إلى مزيد من الاهتمام والتطوير منها هذه التقنية و التي تعاني من مشاكل تحتاج إلى حلول و لعل أهمها:

1- تعتمد تقنية الخصائص المجمعة أساسا على نماذج تقنيات المجموعات المساهمة إلا أنها تستعمل فقط الجزء الخاص بالمجموعات المساهمة من الدرجة الأولى و التي بطبيعتها

لا تفرق بين المتماكبات فيمكن للباحثين تطوير هذا الجزء لتصير معتمدة على نماذج أكثر دقة في حسابها للخصائص وتمييز الفرق بين المتماكبات.

2- يعد الجزء الحسابي في هذه التقنية طويلا نوعا ما ويتطلب جهدا من الباحثين لتصميم المركبات وخصوصا مع ازدياد عدد الخصائص المستهدفة لذلك لو حولت الطريقة المقترحة إلى برنامج حاسوبي متكامل وخصوصا أن الأمر أصبح بالإمكان مع تطور لغات البرمجة خصوصا لغة بايثون والتي تحتوي على مكتبة تسمح بتمثيل على المخطط الثلاثي بدون أي مشاكل.

المراجع

المراجع

[1] L. Constantinou and R. Gani, "New group contribution method for estimating properties of pure compounds," *AIChE Journal*, vol. 40, no. 10, pp. 1697–1710, 1994.

[2] M. R. Eden, (2003). Property Based Process and Product Synthesis and Design. CAPEC, Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark. Ph.D Thesis.

[3] F. T. Eljack, M. R. Eden, V. Kazantzi, X. Qin, and M. M. El Halwagi,.(2006). "Property Clustering and Group Contribution for Process and Molecular Design". *Dept. of Chemical Eng., Auburn University, Auburn, AL 36849, USA. Dept. of Chemical Eng., Texas A&M University, College Station, TX 77843, USA*(2006).

[4] Eljack .F, Eden M. R.(2008). "A systematic visual approach to molecular design via property clusters and group contribution methods". Computers and Chemical Engineering 32 . 3002–3010

[5] F. T. Eljack, "A property-based approach to integrated process and molecular design." Ph.D. Thesis, Auburn, Alabama ,Auburn University 2007

[6] Friedler.F , Fan. L. T, Kalotai.L and Dallos.A . (1998). "A combinatorial approach for generating candidate molecules with desired properties based on group contribution". Computers chem. Engng Vol. 22, No. 6, pp. 809-817

[7] K. JOBACK and R. REID, "Estimation of pure-component properties from group-contributions," *Chemical Engineering Communications*, vol. 57, no. 1-6, pp. 233–243, 1987.

[8] P. Harper, R. Gani, P. Kolar, and T. Ishikawa, “Computer aided molecular design with combined molecular modeling and group contribution,” vol. 158, pp. 337–347, Elsevier, June 1999. International Conference on Properties and Phase Equilibria for Product and Process Design ; Conference date: 26-04-1998 Through 01-05-1998

[9] P. M. Harper, “A multi-phase, multi-level framework for computer aided molecular design.”. Ph.D. Thesis, CAPEC, Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark. 2000

[10] Korichi M, Gerbaud V., Floquet P., Meniai A.-H., Nacef S., Joulia X. “Computer aided aroma design I–Molecular knowledge framework”, Chem. Eng. & Processing, 2008

[11] L. Zhang, S. Cignitti, and R. Gani, “Generic mathematical programming formulation and solution for computer-aided molecular design,” *Computers & Chemical Engineering*, vol. 78, pp. 79 – 84, 2015.

[12] Marrero. J, Gani.R . “Group-contribution based estimation of pure component properties". Fluid Phase Equilibria 2001

[13] M. Shelley and M. El-Halwagi, “Component-less design of recovery and allocation systems: a functionality-based clustering approach,” *Computers & Chemical Engineering*, vol. 24, pp. 2081–2091, 10 2000

[14] F. T. Eljack, M. R. Eden, V. Kazantzi, X. Qin, and M. M. El Halwagi, “Simultaneous process and molecular design—a property based approach,” *AIChE Journal*, vol. 53, no. 5, pp. 1232–1239, 2007.

الملحق

مثل الجدول جميع الثوابت العامة التي تم تضمينها في نماذج الخصائص، وجميع البيانات الخاصة بمجموعات الدرجة الأولى مدرجة في الجدول

Universal Constants	Value
t_{mo}	102.425 K
t_{bo}	204.359 K
t_{co}	181.128 K
p_{c1}	1.3705 bar
v_{co}	4.35 cm^3/mol
g_{fo}	-14.828 kJ/mol
h_{fo}	10.835 kJ/mol
h_{vo}	6.829 kJ/mol
h_{fuso}	-2.806 kJ/mol
D	0.01211 m^3/kmol

بيانات الحجم المولي: معاملات تقدير الذوبانية:

$$\delta d = 19.32,\ \delta p = 7.86,\ \delta H = 9.78\ MPa1 = 2$$

Property (X)	LHS of Eq. 3.26 Function $f(X)$	RHS of Eq. 3.26 1st order GC term
Normal melting point (T_m)	$\exp\left(\frac{T_m}{t_{mo}}\right)$	$\sum_i N_i T_{m1_i}$
Normal boiling point (T_b)	$\exp\left(\frac{T_b}{t_{bo}}\right)$	$\sum_i N_i T_{b1_i}$
Critical temperature (T_c)	$\exp\left(\frac{T_c}{t_{co}}\right)$	$\sum_i N_i T_{c1_i}$
Critical pressure (P_c)	$(P_c - P_{c1})^{-0.5}$	$\sum_i N_i P_{c1_i}$
Critical volume (V_c)	$V_c - V_{co}$	$\sum_i N_i V_{c1_i}$
Standard Gibbs energy[1] (G_f)	$G_f - G_{fo}$	$\sum_i N_i G_{f1_i}$
Standard enthalpy formation[1] (H_f)	$H_f - H_{fo}$	$\sum_i N_i H_{f1_i}$
Standard enthalpy vaporization[1] (H_v)	$H_v - H_{vo}$	$\sum_i N_i H_{v1_i}$
Standard enthalpy fusion (H_{fus})	$H_{fus} - H_{fuso}$	$\sum_i N_i H_{fus1_i}$

[1]Properties predicted at 298K

الصورة: المجموعات من الدرجة الأولى ومساهماتها (ماريرو وجاني، 2001)

	Group	Example	T_{mli}	T_{bli}	T_{cli}	P_{cli}	V_{cli}	G_{fli}	E_{fli}	H_{vli}	H_{fusli}
1	CH_3	*n*-Tetracontane (2)	0.6953	0.8491	1.7506	0.018615	68.35	2.878	−42.479	0.217	1.660
2	CH_2	*n*-Tetracontane (38)	0.2515	0.7141	1.3327	0.013547	56.28	8.064	−20.829	4.910	2.639
3	CH	2-Methylpentane (1)	−0.3730	0.2925	0.5960	0.007259	37.50	8.254	−7.122	7.962	0.134
4	C	2,2-Dimethylbutane (1)	0.0256	−0.0671	0.0306	0.001219	16.01	16.413	8.928	10.730	−1.232
5	CH_2=CH	1-Hexene (1)	1.1728	1.5596	3.2295	0.025745	111.43	95.738	57.509	4.031	1.268
6	CH=CH	2-Hexene (1)	0.9460	1.5597	3.0741	0.023003	98.43	92.656	69.664	9.456	4.441
7	CH_2=C	2-Methyl-1-butene (1)	0.7662	1.3621	2.7717	0.021137	91.40	85.107	61.625	8.602	2.451
8	CH=C	2-Methyl-2-butene (1)	0.1732	1.2971	2.5666	0.019609	83.89	88.691	81.835	14.095	3.032
9	C=C	2,3-Dimethyl-2-butene (1)	0.3928	1.2739	2.6391	0.014114	90.66	93.119	95.710	19.910	2.616
10	CH_2=C=CH	1,2-Butadiene (1)	1.7036	2.6840	5.4330	0.035483	143.57	229.906	198.840	11.310	7.076
11	CH_2=C=C	3-Methyl-1,2-butadiene (1)	1.5453	2.4014	4.8219	0.029678	146.36	226.710	208.490	*****	7.435
12	CH=C=CH	2,3-Pentadiene (1)	1.2850	2.5400	*****	*****	*****	*****	*****	*****	6.000
13	CH≡C	1-Pentyne (1)	2.2276	1.7618	3.7897	0.014010	84.60	230.029	224.902	6.144	−1.548
14	C≡C	3-Decyne (1)	2.0516	1.6767	4.5870	0.010888	74.66	216.013	228.282	12.540	6.128
15	aCH	Benzene (6)	0.5860	0.8365	2.0337	0.007260	42.39	26.732	12.861	3.683	1.948
16	aC fused with aromatic ring	Naphthalene (2)	1.8955	1.7324	5.4979	0.003564	35.71	20.379	20.187	6.631	0.845
17	aC fused with non-aromatic subring	Indane (2)	1.2065	1.1995	3.1058	0.006512	34.65	33.912	30.768	6.152	1.095
18	aC except as above	Benzophenone (1)	0.9176	1.5468	4.5344	0.012859	26.47	23.331	24.701	6.824	−0.531
19	aN in aromatic ring	Pyridine (1)	2.0438	1.3977	4.0954	−0.003339	36.47	89.902	70.862	9.420	2.555
20	aC-CH_3	Toluene (1)	1.0068	1.5653	3.4611	0.020907	97.33	24.919	−19.258	8.279	2.969
21	aC-CH_2	Ethylbenzene (1)	0.1065	1.4925	2.9003	0.018082	87.19	31.663	4.380	11.981	0.948
22	aC-CH	Cumene (1)	−0.5197	0.8665	1.9512	0.011795	73.51	30.393	18.440	13.519	−1.037
23	aC-C	*tert*-Butylbenzene (1)	−0.1041	0.5229	0.8576	0.011298	67.20	40.127	35.297	16.912	−2.856
24	aC-CH=CH_2	Styrene (1)	1.2832	2.4308	5.7861	0.030637	134.69	114.531	77.863	*****	4.013
25	aC-CH=CH	1-Propenylbenzene (1)	1.7744	2.9262	6.5062	0.026282	128.84	111.216	88.084	*****	8.274
26	aC-C=CH_2	α-Methylstyrene (1)	1.2612	2.1472	4.9967	0.026371	110.74	115.728	90.927	*****	3.324
27	aC-C≡CH	Phenylacetylene (1)	1.7495	2.3057	6.4572	0.019507	112.08	263.205	257.448	*****	2.514
28	aC-C≡C	1-Phenyl-1-propyne (1)	*****	2.7341	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****
29	OH	1,4-Butanediol (2)	2.7888	2.5670	5.2188	−0.005401	30.61	−144.051	−178.360	24.214	4.786
30	aC-OH	Phenol (1)	5.1473	3.3205	9.3472	−0.008788	50.77	−131.327	−164.191	34.099	8.427
31	COOH	1,5-Pentanedioic acid (2)	7.4042	5.1108	14.6038	0.009885	90.66	−337.090	−389.931	17.002	10.692
32	aC-COOH	Benzoic acid (1)	12.4296	6.0677	15.4515	0.017100	119.10	−312.422	−361.249	*****	14.649
33	CH_3CO	2-Butanone (1)	2.9588	3.1178	7.0058	0.025227	127.99	−120.667	−180.604	15.195	8.062
34	CH_2CO	3-Pentanone (1)	2.5232	2.6761	5.7157	0.019619	112.79	−120.425	−163.090	19.392	8.826
35	CHCO	2,4-Dimethyl-3-pentanone (1)	1.1565	2.1748	4.4743	0.012487	97.16	−116.799	−139.909	20.350	7.205
36	CCO	2,2,4,4-Tetramethyl-3-pentanone (1)	1.0638	1.7287	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****
37	aC-CO	Acetophenone (1)	2.9157	3.4650	9.4806	0.011007	90.69	−91.812	−106.965	25.036	4.852
38	CHO	1-Hexanal (1)	3.0186	2.5388	5.8013	0.010204	71.08	−100.882	−130.816	12.370	11.325
39	aC-CHO	Benzaldehyde (1)	2.4744	3.5172	9.4795	0.019633	122.91	−80.222	−107.159	*****	7.273
40	CH_3COO	Butyl acetate (1)	2.1657	3.1228	6.3179	0.033812	148.91	−306.733	−387.458	19.342	7.910
41	CH_2COO	Methyl Butyrate (1)	1.6329	2.9850	5.9619	0.026983	132.89	−298.332	−364.204	21.100	9.479
42	CHCOO	Ethyl isobutyrate (1)	1.0668	2.2869	4.7558	0.021990	125.52	−301.414	−352.057	24.937	9.317
43	CCOO	Ethyl 2,2-dimethylpropionate (1)	0.3983	1.6918	*****	*****	*****	*****	*****	23.739	*****
44	HCOO	Propyl formate (1)	2.0223	2.5972	5.6064	0.015249	93.29	−276.878	−327.678	15.422	8.115

45	aC-COO	Methyl benzoate (1)	1.3348	3.1952	6.7311	0.018948	105.53	−291.662	−307.727	25.206	8.149
46	aC-OOCH	Phenyl formate (1)	*****	0.4621	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****
47	aC-OOC	Phenyl acetate (1)	4.8044	3.0854	*****	*****	*****	*****	*****	*****	5.875
48	COO except as above	Ethyl acrylate (1)	1.5038	2.1903	4.7346	0.013087	81.17	−299.803	−331.397	*****	10.573
49	CH_3O	Methyl butyl ether (1)	1.3643	1.7703	3.4393	0.020084	88.20	−90.329	−156.062	5.783	5.089
50	CH_2O	Di-*n*-butyl ether (1)	0.8733	1.3368	2.4217	0.017954	74.33	−105.579	−152.239	9.997	4.891
51	CH-O	sec-Butyl ether (1)	0.2461	0.8924	0.7889	0.014487	60.36	−101.207	−147.709	14.620	4.766
52	C-O	*tert*-Butylether (1)	−0.4446	0.4983	0.2511	0.005613	52.96	−92.804	−121.608	13.850	2.458
53	aC-O	Methyl phenyl ether (1)	1.3045	1.8522	3.6588	0.005115	47.27	−83.354	−101.783	16.151	−0.118
54	CH_3NH_2	Ethylamine (1)	3.2742	2.7987	8.1745	0.011413	117.52	68.812	−10.703	15.432	13.482
55	$CHNH_2$	sec-Butylamine (1)	30.8394	2.0948	4.2847	0.013049	76.36	61.452	0.730	16.048	6.283
56	CNH_2	*tert*-Butylamine (1)	11.7400	1.6525	2.8546	0.010790	80.31	55.202	2.019	17.257	*****
57	CH_3NH	Dimethylamine (1)	2.4034	2.2514	4.5529	0.015863	77.34	88.512	24.740	11.831	4.490
58	CH_2NH	Dipropylamine (1)	1.7746	1.8750	3.2422	0.020482	95.15	88.874	23.610	13.067	7.711
59	CHNH	Diisopropylamine (1)	1.7577	1.2317	2.0057	0.005329	99.16	73.101	21.491	14.048	2.561
60	CH_3N	Methyldiethylamine (1)	0.9607	1.3841	3.0106	0.021186	94.34	125.906	55.024	9.493	6.008
61	CH_2N	Triethylamine (1)	0.0442	1.1222	2.1673	0.027454	74.35	121.247	65.331	12.636	1.756
62	aC-NH_2	Aniline (1)	3.9889	3.8298	10.2155	0.005335	81.40	66.470	17.501	23.335	6.542
63	aC-NH	*N*-methyl aniline (1)	1.4837	2.9230	8.4081	−0.005596	86.37	98.195	53.274	23.026	0.624
64	aC-N	*N,N*-dimethyl aniline (1)	1.7618	2.1918	5.8536	−0.000838	108.39	143.280	115.606	22.249	−2.576
65	NH_2 except as above	Cyclobutylamine	3.3478	2.0315	4.7420	0.000571	63.39	42.687	−8.556	13.425	6.158
66	CH=N	Acetaldazine (2)	8.8492	1.5332	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****
67	C=N	Ketazine (2)	1.4621	1.4291	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****
68	CH_2CN	Propionitrile (1)	2.5760	4.5871	12.9827	0.036523	133.52	134.997	99.245	21.923	7.303
69	CHCN	Isobutyronitrile (1)	2.1393	3.9774	8.4309	0.029034	134.73	142.475	151.390	24.963	9.464
70	CCN	2,2-Dimethylpropionitrile (1)	3.3807	2.8870	5.8829	0.024654	120.74	142.295	124.770	24.967	4.166
71	aC-CN	Benzonitrile (1)	5.1346	4.1424	10.4124	0.020978	119.38	162.175	148.968	*****	6.788
72	CN except as above	Acrylonitrile (1)	3.2747	3.0972	8.1381	0.024346	94.31	130.986	124.917	16.639	6.867
73	CH_3NCO	Ethyl isocyanate (1)	4.2256	3.4891	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****
74	CHNCO	Isopropyl isocyanate (1)	*****	3.1220	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****
75	CNCO	*tert*-Butyl isocyanate (1)	9.1492	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****
76	aC-NCO	Phenyl isocyanate (1)	2.2327	3.1853	6.5884	0.025065	141.24	*****	*****	*****	*****
77	CH_2NO_2	1-Nitropropane (1)	3.2131	4.5311	10.9507	0.021056	157.57	25.783	−65.620	29.640	10.989
78	$CHNO_2$	2-Nitropropane (1)	0.7812	3.8069	9.5487	0.014899	143.36	16.407	−60.750	29.173	*****
79	CNO_2	2-Methyl-2-nitropropane (1)	5.6280	3.3059	*****	*****	*****	*****	*****	*****	−4.187
80	aC-NO_2	Nitrobenzene (1)	4.3531	4.5750	12.1243	0.018311	133.36	57.352	−22.931	24.863	7.572
81	NO_2 except as above	Nitrocyclohexane (1)	3.0376	3.2069	*****	*****	*****	*****	*****	*****	6.302
82	ONO	Butyl nitrite (1)	*****	1.8896	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****
83	ONO_2	*n*-Butyl nitrate (1)	2.5974	3.2656	*****	*****	*****	*****	*****	*****	9.353
84	$HCON(CH_2)_2$	Diethylformamide (1)	*****	5.8779	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****
85	$HCONHCH_2$	Ethylformamide (1)	*****	7.4566	*****	*****	*****	*****	*****	46.490	*****
86	$CONH_2$	Butyramide (1)	13.2124	6.5652	25.1184	0.001467	138.71	−127.512	−201.369	44.240	16.840
87	$CONHCH_3$	Methylacetamide (1)	5.4720	5.0724	20.5590	0.023455	190.71	−102.912	−203.069	*****	17.429
88	$CONHCH_2$	Ethylacetamide (1)	5.8825	6.6810	*****	*****	*****	*****	−183.613	52.723	*****
89	$CON(CH_3)_2$	Dimethylacetamide (1)	4.1720	6.0070	15.4603	0.043090	244.71	−56.412	−188.069	38.290	11.553
90	$CONCH_3CH_2$	Methylethylacetamide (1)	*****	*****	*****	*****	*****	*****	−48.210	*****	*****
91	$CON(CH_2)_2$	Diethylacetamide (1)	*****	5.0664	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****
92	CONHCO	Diacetamide (1)	9.1763	7.6172	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****
93	CONCO	Methyldiacetamide	3.2657	5.6487	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****

94	aC-$CONH_2$	Benzamide	12.8071	8.3775	*****	*****	****	*****	*****	*****	16.811
95	aC-NH(CO)H	*N*-phenylformamide (1)	5.6631	7.3497	19.8979	0.023447	162.08	−44.595	−125.052	*****	8.658
96	aC-N(CO)H	*N*-methyl-*N*-phenylmethanamide (1)	3.3602	5.1373	*****	*****	****	*****	*****	*****	*****
97	aC-CONH	*N*-methylbenzamide (1)	6.5160	7.5850	*****	*****	****	*****	*****	*****	10.959
98	aC-NHCO	*N*-(2-methylphenyl)acetamide (1)	9.8204	7.4955	*****	*****	****	*****	*****	*****	4.370
99	aC-NCO	Phenylmethylacetamide (1)	7.2552	*****	*****	*****	****	*****	*****	*****	*****
100	NHCONH	*N*,*N'*-dimethylurea (1)	9.3110	8.9406	*****	*****	****	*****	*****	*****	9.862
101	NH_2CONH	Methylurea (1)	14.2020	16.3539	*****	*****	****	*****	*****	*****	12.845
102	NH_2CON	*N*,*N*-dimethylurea (1)	13.0856	2.0796	*****	*****	****	*****	*****	*****	10.958
103	NHCON	Trimethylurea (1)	8.4447	7.1529	*****	*****	****	*****	*****	*****	12.098
104	NCON	Tetramethylurea (1)	3.5041	4.1459	*****	*****	****	*****	*****	*****	9.557
105	aC-$NHCONH_2$	Phenylurea (1)	13.4695	5.7604	*****	*****	****	*****	*****	*****	16.703
106	aC-NHCONH	*N*,*N'*-diphenylurea	23.2570	1.1633	*****	*****	****	*****	*****	*****	18.460
107	NHCO except as above	*N*-chloroacetamide (1)	3.0882	*****	*****	*****	****	*****	*****	*****	*****
108	CH_2Cl	1-Chlorobutane (1)	1.9253	2.6364	6.2561	0.021419	112.12	−19.484	−65.056	11.754	6.353
109	CHCl	2-Chloropropane (1)	1.0224	2.0246	4.3756	0.015640	100.78	−31.933	−65.127	12.048	*****
110	CCl	2-Chloro-2-methylpropane (1)	1.8424	1.7049	3.7063	0.009187	87.01	−37.848	−62.881	16.597	−0.082
111	$CHCl_2$	1,1-Dichloroethane (1)	2.5196	3.3420	7.8956	0.028236	159.79	−24.214	−80.812	17.251	6.781
112	CCl_2	2,2-Dichloropropane (1)	3.6491	2.9609	*****	*****	****	*****	*****	20.473	1.823
113	CCl_3	1,1,1-Trichloroethane	4.4493	3.9093	8.8073	0.036746	204.71	−44.122	−105.369	20.550	3.492
114	CH_2F	1-Fluorobutane (1)	1.5597	1.5022	3.3179	0.023315	87.71	−180.212	−227.469	8.238	7.139
115	CHF	2-Fluorobutane (1)	1.1289	1.3738	2.6702	0.020040	78.08	−228.239	−261.901	*****	3.917
116	CF	2-Fluoro-2-methylpropane (1)	2.5398	1.0084	2.1633	−0.010120	****	*****	*****	6.739	*****
117	CHF_2	1,1-Difluoroethane (1)	2.1689	2.2238	3.5702	0.031524	102.71	−411.239	−463.901	*****	7.011
118	CF_2	Perfluorohexane (4)	0.1312	0.5142	0.8543	0.018572	95.09	*****	*****	1.621	*****
119	CF_3	Hexafluoroethane (2)	1.4828	1.1916	1.7737	0.048565	108.85	−615.333	−673.875	7.352	2.526
120	CCl_2F	Tetrachloro-1,2-difluoroethane (2)	3.2035	2.5053	5.1653	0.037948	171.04	−249.020	−306.765	8.630	3.114
121	HCClF	1-Chloro-1,2,2,2-tetrafluoroethane (1)	****	2.0542	*****	*****	****	*****	*****	*****	*****
122	$CClF_2$	1,2-Dichlorotetrafluoroethane (2)	1.7510	1.7227	3.0593	0.041641	146.01	−396.814	−458.074	8.086	2.156
123	aC-Cl	Chlorobenzene (1)	1.7134	2.0669	5.7046	0.016033	92.67	1.985	−17.002	11.224	4.435
124	aC-F	Hexafluorobenzene (6)	0.9782	0.7945	1.5491	0.014037	54.36	−141.306	−160.965	3.965	2.003
125	aC-I	Iodobenzene (1)	2.1905	3.7739	12.4470	0.014403	131.08	91.505	95.048	*****	2.814
126	aC-Br	Bromobenzene (1)	2.4741	2.8414	8.4199	0.010199	104.12	42.977	38.917	14.393	5.734
127	I^- except as above	Iodoethane (1)	1.9444	3.1778	8.5775	−0.004637	104.28	43.910	47.632	14.171	6.103
128	Br^- except as above	Bromoethane (1)	1.7641	2.4231	4.5036	−0.001460	77.99	5.528	−1.703	9.888	4.826
129	F^- except as above	Benzyl fluoride (1)	1.2308	0.8504	0.8976	0.012034	24.62	−182.973	−201.968	*****	3.096
130	Cl^- except as above	Ethyl chloroacetate (1)	1.5454	1.5147	4.0947	0.007923	57.77	−29.876	−46.963	*****	5.181
131	CHNOH	Propionaldehyde oxime (1)	3.9813	4.5721	*****	*****	****	*****	*****	*****	*****
132	CNOH	Diethyl ketoxime (1)	3.5484	4.0142	*****	*****	****	*****	*****	*****	*****
133	aC-CHNOH	Phenyl oxime (1)	10.5579	*****	*****	*****	****	*****	*****	*****	*****
134	OCH_2CH_2OH	2-Ethoxyethanol (1)	2.3651	4.8721	10.4579	0.025986	159.33	−233.335	−343.903	31.493	8.454
135	$OCHCH_2OH$	2-Ethoxy-1-propanol (1)	****	4.2329	*****	*****	****	*****	*****	*****	*****
136	OCH_2CHOH	1-Methoxy-2-propanol (1)	1.5791	3.6653	*****	0.018783	147.66	−239.423	−333.385	*****	12.594
137	-O-OH	*tert*-Butylhydroperoxide (1)	4.8181	3.1669	5.8307	−0.002815	58.01	−75.568	−125.111	*****	*****
138	CH_2SH	Ethanethiol (1)	2.2992	3.1974	7.7300	0.017299	105.68	27.469	−8.021	16.815	10.068
139	CHSH	2-Propanethiol (1)	0.9704	2.5910	5.8527	0.008968	109.36	27.030	3.510	17.098	4.266
140	CSH	2-Methyl-2-propanethiol (1)	4.2329	2.0902	4.6431	0.005118	94.01	27.338	12.589	18.397	−0.623

141	aC–SH	Benzenethiol (1)	2.8464	3.2675	9.5115	0.010086	95.08	48.905	41.648	17.413	4.513
142	–SH (except as above)	Cyclohexanethiol (1)	0.9600	2.3323	7.7987	0.006399	57.89	15.818	11.339	9.813	5.829
143	CH_3S	Dimethylsulfide (1)	1.7150	2.9892	6.9733	0.018013	122.03	35.845	−3.337	14.296	7.497
144	CH_2S	Diethylsulfide (1)	1.0063	2.6524	6.4871	0.015254	106.60	42.684	21.492	16.965	4.096
145	CHS	Diisopropylsulfide (1)	0.7892	2.0965	*****	*****	*****	*****	*****	19.038	*****
146	CS	di-*tert*-Butylsulfide (1)	1.1170	1.6412	*****	*****	*****	*****	*****	19.996	*****
147	aC–S–	Phenyl methyl sulfide (1)	0.9646	2.9731	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****
148	SO	Dimethyl sulfoxide (1)	5.3663	6.2796	19.8953	−0.005534	82.36	−52.231	−71.050	*****	13.403
149	SO_2	Dimethyl sulfone (1)	7.0778	7.0976	17.2586	−0.000784	89.95	−257.608	−305.498	*****	17.748
150	SO_3 (sulfite)	Dimethyl sulfite (1)	*****	3.9199	8.6910	0.004240	115.80	*****	−430.833	*****	*****
151	SO_3 (sulfonate)	Dimethyl sulfonate (1)	5.8426	6.7785	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****
152	SO_4 (sulfate)	Dimethyl sulfate (1)	3.6976	5.5627	18.9366	−0.027208	144.58	−519.853	−621.412	*****	*****
153	aC–SO	Phenyl methyl sulfoxide (1)	3.9911	6.1185	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****
154	aC–SO_2	Diphenyl sulfone (1)	5.2948	8.4333	*****	*****	135.47	−314.643	−370.493	*****	3.281
155	PH (phosphine)	Dimethylphosphine (1)	*****	2.0536	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****
156	P (phosphine)	Trimethylphosphine (1)	*****	1.0984	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****
157	PO_3 (phosphite)	Triethylphosphite (1)	1.0306	2.7900	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****
158	PHO_3 (phosphonate)	Dimethylphosphonate (1)	*****	5.6433	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****
159	PO_3 (phosphonate)	Trimethylphosphonate (1)	*****	4.5468	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****
160	PHO_4 (phosphate)	Diethylphosphate (1)	2.7461	5.1567	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****
161	PO_4 (phosphate)	Trimethylphosphate (1)	2.0330	3.7657	16.9914	−0.029036	85.59	*****	−1060.325	*****	*****
162	aC–PO_4	Triphenylphosphate (1)	−1.7840	2.3522	*****	*****	*****	*****	−1005.161	*****	4.256
163	aC–P	Triphenylphosphine (1)	0.2337	2.9272	38.6148	−0.126108	−142.79	*****	72.339	*****	−5.654
164	CO_3 (carbonate)	Diethylcarbonate (1)	3.6593	2.8847	6.6804	0.007235	93.56	−447.186	−516.282	21.613	8.363
165	C_2H_2O	Ethyl oxirane (1)	1.3135	2.8451	6.6418	0.021238	125.43	11.149	−52.241	*****	*****
166	C_2H_2O	2,2-Dimethyl oxirane (1)	*****	2.6124	6.0159	0.010678	194.36	1.890	−51.390	*****	*****
167	C_2O	Trimethyl oxirane (1)	*****	2.2036	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****
168	CH_2 (cyclic)	Cyclopentane (5)	0.5699	0.8234	1.8815	0.009884	49.24	13.287	−18.575	3.341	1.069
169	CH (cyclic)	Methylcyclopentane (1)	0.0335	0.5946	1.1020	0.007596	44.95	6.107	−12.464	6.416	2.511
170	C (cyclic)	1,1-Dimethylcyclohexane (1)	0.1695	0.0386	−0.2399	0.003268	33.32	−0.193	−2.098	7.017	−0.921
171	CH=CH (cyclic)	Cyclobutene (1)	1.1936	1.5985	3.6426	0.013815	83.91	86.493	59.841	7.767	1.185
172	CH=C (cyclic)	1-Methylcyclopentene (1)	0.4344	1.2529	3.5475	0.010576	70.98	67.056	64.295	7.171	2.559
173	C=C (cyclic)	1,2-Dimethylcyclopentene (1)	0.3048	1.1975	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****
174	CH_2=C (cyclic)	Methylene cyclohexane (1)	0.2220	1.5109	4.4913	0.019101	83.96	*****	*****	*****	5.351
175	NH (cyclic)	Cyclopentimine (1)	3.4814	2.1634	5.9726	−0.003678	51.80	72.540	23.138	13.700	8.655
176	N (cyclic)	*N*-methylpyrrolidine (1)	0.6040	1.6541	4.3905	−0.001179	31.41	83.779	65.622	*****	0.269
177	CH=N (cyclic)	Imidazole (1)	5.5779	6.5230	*****	*****	*****	*****	*****	*****	3.993
178	C=N (cyclic)	2-Methyl-1H-imidazole (1)	6.6382	6.6710	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****
179	O (cyclic)	Tetrahydropyran (1)	1.3828	1.0245	2.7409	−0.000387	17.69	−114.062	−137.353	6.877	3.806
180	CO (cyclic)	Cyclobutanone (1)	3.2119	2.8793	12.6396	−0.000207	57.38	−156.672	−180.166	17.124	6.137
181	S (cyclic)	2-Methyl-thiophene (1)	1.6023	2.3256	5.5523	0.001540	45.45	12.020	15.453	12.262	5.170
182	SO_2 (cyclic)	Cyclobutadiene sulfone (1)	6.1006	*****	24.3995	0.002487	96.66	−241.601	−283.839	*****	9.934

Group	v_m	Group	v_m
CH_2	0.01641	CHC1	0.02663
CH	0.00711	CC1	0.02020
C	-0.00380	CHC12	0.04682
CH 2 CH	0.03727	CC1 2	****
CH CH	0.02692	CC1 3	0.06202
CH2~	0.02697	ACC1	0.02414
CH C	0.01610	CH2NO 2	0.03375
C C	0.00296	CHNO 2	0.02620
CH2-C=CH	0.04340	ACNO2	0.02505
ACH	0.01317	CH,SH	0.03446
AC	0.00440	I	0.02791
ACCH 3	0.02888	Br	0.02143
ACCH~	0.01916	CH C	****
ACCH	0.00993	C C	0.01451
OH	0.00551	ACF	0.01727
ACOH	0.01133	CI (C C)	0.01533
CH3CO	0.03655	HCON(CH2) 2	****
CH2CO	0.02816	CF 3	****
CHO	0.02002	CF2	****
CH3 COO	0.04500	CF	****
CH2COO	0.03567	COO	0.01917
HCOO	0.02667	CC12 F	0.05384
CH30	0.03274	HCC1F	****
CH20	0.02311	CC1F 2	0.05383
CH-O	0.01799	F	****
[illegible]	[illegible]	[illegible]	
CH2NH 2	0.02646	CONHCH 3	****
CHNH 2	0.01952	CONHCH 2	****
CH3NH	0.02674	CON(CH 3)2	0.05477

Group	v_m	Group	v_m
CH2NH	0.02318	CONCHsCH 2	****
CHNH	0.01813	CON(CH2)2	****
CH 3 N	0.01913	C2H502	0.04104
CH2 N	0.01683	C2H402	****
ACNH 2	0.01365	CH3S	0.03484
CsH4N	0.06082	CH2 S	0.02732
CsH3N	0.05238	CHS	****
CHzCN	0.03313	C4H3 S	****
COOH	0.02232	C4H2S	****
CH 2C1	0.03371		

الجدول: مجموعات الرتبة الأولى لVm ومساهماتها (Constantinou و أخرون 1995)

g	F_{di} $J^{1/2}*cm^{3/2}/mol$	F_{pi} $J^{1/2}.cm^{3/2}/mol$	E_{hi} J/mol
CH_3-	420	0	0
-CH_2-	270	0	0
-CH_20-	520	400	3000
CH_3CH_2-	690	0	0
CH_3O-	520	400	3000
-CH_2CO	560	770	2000
-CH_3CO	710	770	2000
-O-	100	400	3000
-CO-	290	770	2000

الجدول : معاملات ذوابانية هانسن