

مجلة جامعة البعث

سلسلة العلوم الأساسية



مجلة علمية محكمة دورية

المجلد 43 . العدد 7

1443 هـ . 2022 م

الأستاذ الدكتور عبد الباسط الخطيب

رئيس جامعة البعث

المدير المسؤول عن المجلة

رئيس هيئة التحرير	أ. د. ناصر سعد الدين
رئيس التحرير	أ. د. درغام سلوم

مديرة مكتب مجلة جامعة البعث

بشرى مصطفى

عضو هيئة التحرير	د. محمد هلال
عضو هيئة التحرير	د. فهد شريباتي
عضو هيئة التحرير	د. معن سلامة
عضو هيئة التحرير	د. جمال العلي
عضو هيئة التحرير	د. عباد كاسوحة
عضو هيئة التحرير	د. محمود عامر
عضو هيئة التحرير	د. أحمد الحسن
عضو هيئة التحرير	د. سونيا عطية
عضو هيئة التحرير	د. ريم ديب
عضو هيئة التحرير	د. حسن مشرقي
عضو هيئة التحرير	د. هيثم حسن
عضو هيئة التحرير	د. نزار عبشي

تهدف المجلة إلى نشر البحوث العلمية الأصيلة، ويمكن للراغبين في طلبها

الاتصال بالعنوان التالي:

رئيس تحرير مجلة جامعة البعث

سورية . حمص . جامعة البعث . الإدارة المركزية . ص . ب (77)

. هاتف / فاكس : 2138071 31 963 ++

. موقع الإنترنت : www.albaath-univ.edu.sy

. البريد الإلكتروني : [magazine@ albaath-univ.edu.sy](mailto:magazine@albaath-univ.edu.sy)

ISSN: 1022-467X

شروط النشر في مجلة جامعة البعث

الأوراق المطلوبة:

- 2 نسخة ورقية من البحث بدون اسم الباحث / الكلية / الجامعة) + CD / word من البحث منسق حسب شروط المجلة.
 - طابع بحث علمي + طابع نقابة معلمين.
 - إذا كان الباحث طالب دراسات عليا:
يجب إرفاق قرار تسجيل الدكتوراه / ماجستير + كتاب من الدكتور المشرف بموافقة على النشر في المجلة.
 - إذا كان الباحث عضو هيئة تدريسية:
يجب إرفاق قرار المجلس المختص بإنجاز البحث أو قرار قسم بالموافقة على اعتماده حسب الحال.
 - إذا كان الباحث عضو هيئة تدريسية من خارج جامعة البعث :
يجب إحضار كتاب من عمادة كليته تثبت أنه عضو بالهيئة التدريسية و على رأس عمله حتى تاريخه.
 - إذا كان الباحث عضواً في الهيئة الفنية :
يجب إرفاق كتاب يحدد فيه مكان و زمان إجراء البحث , وما يثبت صفته وأنه على رأس عمله.
 - يتم ترتيب البحث على النحو الآتي بالنسبة لكليات (العلوم الطبية والهندسية والأساسية والتطبيقية):
عنوان البحث .. ملخص عربي و إنكليزي (كلمات مفتاحية في نهاية الملخصين).
- 1- مقدمة
 - 2- هدف البحث
 - 3- مواد وطرق البحث
 - 4- النتائج ومناقشتها .
 - 5- الاستنتاجات والتوصيات .
 - 6- المراجع.

- يتم ترتيب البحث على النحو الآتي بالنسبة لكليات (الآداب - الاقتصاد - التربية - الحقوق - السياحة - التربية الموسيقية وجميع العلوم الإنسانية):
- عنوان البحث .. ملخص عربي و إنكليزي (كلمات مفتاحية في نهاية الملخصين).
- 1. مقدمة.
- 2. مشكلة البحث وأهميته والجديد فيه.
- 3. أهداف البحث و أسئلته.
- 4. فرضيات البحث و حدوده.
- 5. مصطلحات البحث و تعريفاته الإجرائية.
- 6. الإطار النظري و الدراسات السابقة.
- 7. منهج البحث و إجراءاته.
- 8. عرض البحث و المناقشة والتحليل
- 9. نتائج البحث.
- 10. مقترحات البحث إن وجدت.
- 11. قائمة المصادر والمراجع.
- 7- يجب اعتماد الإعدادات الآتية أثناء طباعة البحث على الكمبيوتر:
 - أ- قياس الورق 25×17.5 B5.
 - ب- هوامش الصفحة: أعلى 2.54- أسفل 2.54 - يمين 2.5- يسار 2.5 سم
 - ت- رأس الصفحة 1.6 / تذييل الصفحة 1.8
 - ث- نوع الخط وقياسه: العنوان . Monotype Koufi قياس 20
- . كتابة النص Simplified Arabic قياس 13 عادي . العناوين الفرعية Simplified Arabic قياس 13 عريض.
- ج . يجب مراعاة أن يكون قياس الصور والجداول المدرجة في البحث لا يتعدى 12سم.
- 8- في حال عدم إجراء البحث وفقاً لما ورد أعلاه من إشارات فإن البحث سيهمل ولا يرد البحث إلى صاحبه.
- 9- تقديم أي بحث للنشر في المجلة يدل ضمناً على عدم نشره في أي مكان آخر ، وفي حال قبول البحث للنشر في مجلة جامعة البعث يجب عدم نشره في أي مجلة أخرى.
- 10- الناشر غير مسؤول عن محتوى ما ينشر من مادة الموضوعات التي تنشر في المجلة

11- تكتب المراجع ضمن النص على الشكل التالي: [1] ثم رقم الصفحة ويفضل استخدام التهميش الإلكتروني المعمول به في نظام وورد WORD حيث يشير الرقم إلى رقم المرجع الوارد في قائمة المراجع.

تكتب جميع المراجع باللغة الانكليزية (الأحرف الرومانية) وفق التالي:
آ . إذا كان المرجع أجنبياً:

الكنية بالأحرف الكبيرة . الحرف الأول من الاسم تتبعه فاصلة . سنة النشر . وتتبعها معترضة (-) عنوان الكتاب ويوضع تحته خط وتتبعه نقطة . دار النشر وتتبعها فاصلة . الطبعة (ثانية . ثالثة) . بلد النشر وتتبعها فاصلة . عدد صفحات الكتاب وتتبعها نقطة .
وفيما يلي مثال على ذلك:

-MAVRODEANUS, R1986- Flame Spectroscopy. Willy, New York, 373p.

ب . إذا كان المرجع بحثاً منشوراً في مجلة باللغة الأجنبية:

. بعد الكنية والاسم وسنة النشر يضاف عنوان البحث وتتبعه فاصلة, اسم المجلد ويوضع تحته خط وتتبعه فاصلة . المجلد والعدد (كتابية مختزلة) وبعدها فاصلة . أرقام الصفحات الخاصة بالبحث ضمن المجلة.
مثال على ذلك:

BUSSE,E 1980 Organic Brain Diseases Clinical Psychiatry News ,
Vol. 4. 20 – 60

ج . إذا كان المرجع أو البحث منشوراً باللغة العربية فيجب تحويله إلى اللغة الإنكليزية و
التقيد

بالبنود (أ و ب) ويكتب في نهاية المراجع العربية: (المراجع In Arabic)

رسوم النشر في مجلة جامعة البعث:

1. دفع رسم نشر (20000) ل.س عشرون ألف ليرة سورية عن كل بحث لكل باحث يريد نشره في مجلة جامعة البعث.
2. دفع رسم نشر (50000) ل.س خمسون الف ليرة سورية عن كل بحث للباحثين من الجامعة الخاصة والافتراضية .
3. دفع رسم نشر (200) مئتا دولار أمريكي فقط للباحثين من خارج القطر العربي السوري .
4. دفع مبلغ (3000) ل.س ثلاثة آلاف ليرة سورية رسم موافقة على النشر من كافة الباحثين.

المحتوى

الصفحة		
30-11	علي العاسمي جمعة مرزا	اصطناع مشتقين للثيازول أمين: فاتيلين ثيازول إيمين ونيكوتين ثيازول أميد
46- 31	الدكتور: محمد كيشي	تحضير مُشتق استري جديد لـ 3- هيدروكسي 2- حمض النفثونيك ودراسة بعض خصائصه
62-47	رنيم لازق د.رشدي مدور د.ثناء شريتح	اصطناع وتوصيف مشتق دوائي جديد لأزو 4-أمينو أنتي بايرين فنيل أفرين ودراسة فعاليتة البيولوجية
108-63	د. غسان وسوف سامر حمدان	عزل مركب جديد <i>Viscumine</i> من نبات الهدال <i>Viscum Album. L.</i> السوري
134-109	سهى سلامه أ. د. ابراهيم ابراهيم أ. د. ياسين خلوف	حدود نوع ميلاس للقيم الذاتية لمؤثر لابلاس_ ديريلخيه تحت حقل مغناطيسي ثابت

154-135	<p>صالح الدرويش د. ناصر سعد الدين د. عبلة الزعبي</p>	<p>دراسة الخصائص البنيوية والكهربائية للمركب $ZnMn_2O_4$</p>
172-155	<p>صالح الدرويش د. ناصر سعد الدين د. عبلة الزعبي</p>	<p>اصطناع المركب $ZnMn_2O_4$ ودراسة خصائصه البنيوية</p>

اصطناع مشتقين للثيازول أمين: فانيلين ثيازول إيمين ونيكوتين ثيازول أميد

علي العاسمي¹، جمعة مرزا²

المخلص

صُنِعَ مشتقان للثيازول أمين: فانيلين ثيازول إيمين (1) ونيكوتين ثيازول أميد (2). صُنِعَ المركب (1) من تفاعل أورثو الفانيلين (A) وأمينو الثيازول (B) بمرودود 73% أما المركب (2) فقد صُنِعَ على مرحلتين: حُضِرَ استر نيكوتينات الايتيل (3) من تفاعل حمض النيكوتينيك (C) مع الغول الايتيلي بمرودود 86%، استُخِدم المركب (3) في المرحلة الثانية للتفاعل مع أمينو الثيازول للحصول على المركب (2) بمرودود 70%. دُرست الخصائص المورفولوجية للمركب (2) باستخدام جهاز المجهر الالكتروني الماسح SEM وتبين وجود أبعاد نانوية لبنية المركب (2)، درست الخصائص المضادة للجراثيم للمركب (2) من خلال دراسة تأثيره على نوعين من الجراثيم: جرثومة St.coccus موجبة الغرام وجرثومة E.coli سالبة الغرام وتبين وجود خصائص مضادة للجراثيم عند التركيزين 50 و 100 ميكرو/مل وبقطر 15مم لهالة التثبيط ضد جرثومة St.coccus وبقطر 13مم ضد جرثومة E.coli. دُرست بنية المركبات المحضرة باستخدام الطرائق المطيافية IR, ¹H-NMR.

الكلمات المفتاحية: فانيلين ثيازول إيمين، نيكوتين ثيازول أميد، نيكوتينات الايتيل، دراسة مورفولوجية، دراسة بيولوجية.

¹ طالب دكتوراه: قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سوريا.

² أستاذ كيمياء المنتجات الطبيعية في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث، وأستاذ الكيمياء الحيوية في كلية طب الأسنان - الجامعة العربية الخاصة.

Synthesis of two thiazole amine derivatives: vanillin thiazole imine and thiazole nicotine amide

A. Alasmi¹, J.Merza²

Abstract

Two thiazole amine derivatives: vanillin thiazole imine (1) and amide thiazole nicotine (2) have been synthesized. Compound (1) has been synthesized from O-vanillin (A) and amino thiazole (B) in a good 73% yield, while the compound (2) has been synthesized in two steps: in the first step, the ester (3) has been synthesized from ethanol and nicotinic acid (C) with 86% yield. In second step the compound (3) has been used with amino thiazole to obtain nicotine derivative (2) with 70% yield. The morphology of compound (2) have been studied by SEM and showed nano dimensions, The biological properties of compound (2) have been studied on germs: St.coccus (Gram Positive bacteria) and E.coli (Gram negative bacteria). It showed inhibits the proliferative of germs at concentrations 50, 100 μ /ml with inhibition diameter 15 mm for St.coccus and 13 mm for E.coli.

The molecular structures have been determined by spectroscopies methods IR and ¹H-NMR.

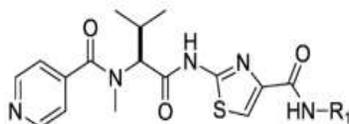
Keywords: *vanillin thiazole imine, nicotine thiazole amide, nicotinate ethyl, morphology study, biological study.*

¹ PhD student: Department of chemistry: Faculty of Science-Al-Baath university, Syria

² Prof the Chemistry of Natural Product: Department of chemistry-Faculty of Science-Al-Baath University and Prof biochemistry: Faculty of Dentist, Arab private university of science and technology (AUST).

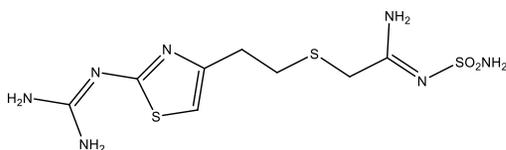
I- مقدمة:

تعد مشتقات الثيازول أمين من المركبات المهمة وتدخل بنيته في هيكل العديد من المركبات الدوائية المستخدمة في دساتير الأدوية العالمية كمضادات للسرطان حيث صُنع المركب H- والذي استخدم لمعالجة سرطان الرئة [1].

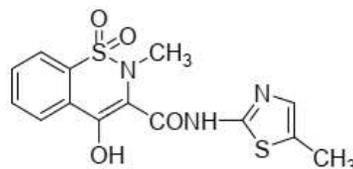


المركب H-

في السنوات الأخيرة أدى اصطناع مشتقات الثيازول الى تحسين فعالية الأدوية التي استخدمت كعلاج عدوى فيروس نقص المناعة البشري [2] بالإضافة إلى أمراض أخرى مثل ارتفاع ضغط الدم [3] والحساسية [4] والالتهابات البكتيرية والفطرية [5]. حيث صُنعت مشتقات متنوعة للثيازول أمين مثل المشتقات الأميدية (المركب-P)، الذي حُضر انطلاقاً من مركب 2-أمينو-4-فينيل ثيازول [6] والمشتقات الإيمينية لأسس شيف مثل المركب-N [7].

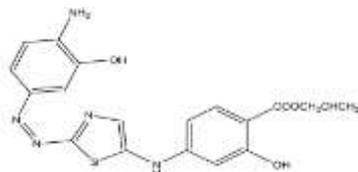


المركب-N



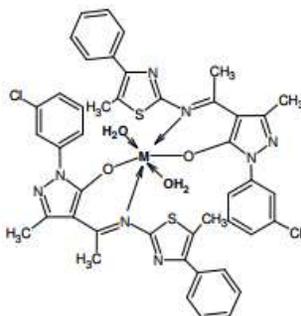
المركب-P

إضافة إلى ذلك تملك مشتقات الثيازول أهمية كبيرة في الصناعات التطبيقية مثل مركب الأزو الآتي (المركب-L) والذي استخدم في اصطناع معقدات تملك أهمية تحليلية مثل استخدامها ككواشف نوعية لبعض المعادن (الكوبالت والكاميوم) حيث تعطي ألوان مميزة مع معادن الكوبالت [8].



المركب-L

صُنعت معقدات مختلفة مع بعض المعادن الانتقالية واستُخدمت في تطبيقات متنوعة مثل (المركب-O) والذي ابدى فعالية ضد بعض الجراثيم الموجبة والسالبة الغرام [9].



Where M= Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II)

المركب-O

انطلاقاً من ذلك ونظراً لأهمية بنية الثيازول أمين الكبيرة واستمراراً لباحثنا السابقة [10] تم اصطناع مشتقان انطلاقاً من مركبين مهمين هما الفانيلين وحمض النيكوتينيك وقد تم تطوير طريقة جديدة لاصطناع المشتق الأميدي من خلال اصطناع مشتق استيري ثم مفاعلة الناتج مع أمينو الثيازول.

II- هدف البحث: يهدف هذا البحث إلى اصطناع مشتقين للثيازول أمين وهما: فانيلين ثيازول إيمين (المركب 1) ونيكوتين ثيازول أميد (المركب 2) ودراسة الخصائص المورفولوجية والبيولوجية للمركب-2 ضد جراثيم St.coccus و E.coli ومقارنتها مع لينزوليد الصاد للجراثيم الموجبة الغرام ونتروفورانتوين الصاد للجراثيم السالبة.

III- القسم التجريبي:

III-1- المواد الكيميائية المستخدمة:

- حمض النيكوتينيك، اورثو الفانيلين، 2-أمينو الثيازول، حمض الخل الثلجي، ميثانول، تولوين، كلوروفورم، دي ميتيل سلفوكسيد. جميع هذه المواد من إنتاج شركة:

.MERCK & SIGMA ALDRICH

III-2- الأجهزة والأدوات المستخدمة:

- جهاز الطنين النووي المغناطيسي بروتوني وكربوني نموذج 400MHz من شركة Bruker السويسرية.
- جهاز الأشعة ما تحت الحمراء نموذج FT-IR-4100 من شركة Jasco.
- جهاز تعقيم بالأشعة فوق البنفسجية وفرن حراري وماصات ميكروية وأطباق بترية.
- جهاز المجهر الإلكتروني الماسح من نوع Tescan Mira-3
- صفائح كرماتوغرافيا الطبقة الرقيقة من الألمنيوم مطلية بالسليكا جل 60F254 قياس 20 X 20 من شركة Merck الألمانية.
- قيست درجة الانصهار بطريقة الأنبوب الشعري على السخانة الكهربائية.

III-3 – طريقة العمل:

أولاً: تحضير المشتق الإيميني للثيازول مع الفانيلين (المركب-1):

2-methoxy-6-((thiazol-2-ylimino)methyl)phenol

يذاب (0.01mol, 0.1gr) من مركب 2-أمينو الثيازول و(0.01mol, 1.5gr)

من أورثو الفانيلين في 20 مل من الميثانول النقي وتمت إضافة ثلاث قطرات من حمض الخل الثلجي إلى وسط التفاعل كحفّاز حمضي للتفاعل. حُرك المزيج عند درجة حرارة 78°C تحت التقطير المرتدّ. تم مراقبة التفاعل بالـ T.L.C أمنيوم من خلال جملة جرف (هكسان: خلات) (70:30) وعند انتهاء التفاعل بعد زمن قدره 6 ساعات تقريباً يُترك مزيج التفاعل عند درجة حرارة الغرفة حتى تشكل راسب أصفر، تم ترشيحه وغسله بالميتانول ثم تمت التنقية بواسطة صفيحة T.L.C تحضيرية (تم تحميل 0.05 غرام) لنحصل على منتج بلون أصفر فاتح بمرود (73%) وبدرجة انصهار حوالي 120°C.

ثانياً: تحضير أستر حمض النيكوتينيك Ethyl nicotinate (المركب-3):

حُصّر الأستر نيكوتينات الايتيل من إذابة (1.23gr, 0.01mol) من حمض النيكوتينيك في 15 مل من الايتانول (كمية فائضة من الايتانول) ووضعت في حوجلة أحادية الفتحة مزودة بمحرك مغناطيسي ثم تم إضافة (0.3gr, 0.0005 mol) من حفّاز الأمبرلست الحمضي غير المتجانس (نسبة الحفّاز 5% مول من الحمض) (تم وزن

فائض من الحَقَّاز). يُترك التفاعل تحت التقطير المرتد عند 78°C مع مراقبة سير التفاعل بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة ألومنيوم T.L.C باستخدام جملة جرف مكونة من (كلوروفورم:ميثانول) (10:90). وبعد 5 ساعات تم فصل مزيج التفاعل وتم الترشيح للتخلص من حفاز الأمبرلست ثم وضع الناتج في بيشر وتُترك حتى تبخر المذيب ثم غُسل الناتج بالايثانول البارد فحصلنا على بلورات أبرية بيضاء بمردود حوالي 86% وبدرجة انصهار $90-92^{\circ}\text{C}$.

ثالثاً: تحضير المركب الأميدي (2) N-(thiazol-2-yl)nicotinamide

يُحل (0.1gr, 0.001mol) من 2-أمينو الثيازول في 10 مل من التولوين وتوضع في حوجلة ثنائية الفتحة مجهزة بمحرك مغناطيسي ثم يُضاف (0.152gr, 0.001mol) من استر حمض النيكوتينيك في 10 مل نفس المذيب. يُسخن حتى التقطير المرتد عند درجة حرارة 110°C لمدة 7 ساعات مع مراقبة سير التفاعل بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة ألومنيوم T.L.C باستخدام جملة جرف مكونة من (كلوروفورم: ميثانول) (10:90). وعند انتهاء التفاعل نلاحظ تشكل ناتج بالاعتماد على صفيحة الكروماتوغرافيا. يفصل ناتج التفاعل ويُبرد فنحصل على بلورات برتقالية اللون، يُغسل المركب الناتج بالميثانول الساخن لنحصل على بلورات نقية بمردود 70% وبدرجة انصهار حوالي $244-246^{\circ}\text{C}$.

ثالثاً: الدراسة البيولوجية للمركب-2 على جراثيم E.coli و St.coccus

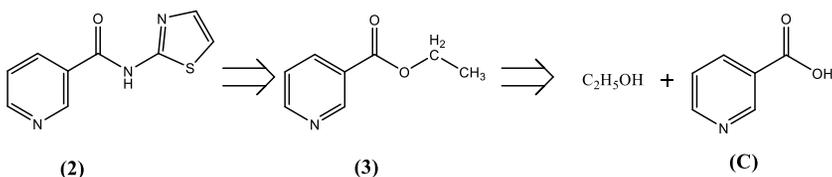
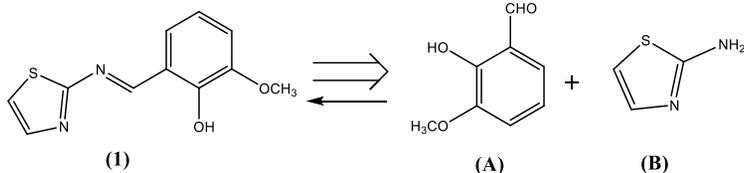
- 1- حُضرت مستعمرة من الجراثيم موجبة وسالبة الغرام بتركيز 0.1% في الماء المقطر حيث ضُبط التركيز باستخدام جهاز UV عند طول الموجة 625 nm.
- 2- حُضرت أطباق بتري من الجراثيم باستخدام الأغار كوسط مغذي للجراثيم.
- 3- تم تحضير عينات من المركب-2 بتركيزين 50 و 100 ميكرو غرام/مل في DMSO بوصفه كمذيب لا فعالية له.
- 4- تم زرع الجراثيم المحضرة سابقاً على سطح الأغار بطريقة المسح ثم تُركت الأطباق حوالي نصف ساعة لضمان انتشار الجراثيم على سطح الوسط المغذي، بعد ذلك تم حقن المركب بالوسط المغذي ضمن حُفر وتركت الأطباق لمدة 20 ساعة عند الدرجة 37°C .

رابعاً: الدراسة المورفولوجية للمركب-2 وتحضير العينة.

تم تحضير العينة على ألياف سيللوز ذات أبعاد نانوية حيث تم تحميل المركب (2) من خلال اذابة المركب في مذيب ثنائي ميثيل سلفوكسيد. ثم وضعت الألياف السيللوزية في المركب المنحل لمدة 3 دقائق ثم تم نقله إلى بيشر سعة 200 مل يحتوي على الماء المقطر للتخلص من المذيب فيترسب المركب على الليف السيللوزي ثم يُنقل إلى زجاجة ساعة ويترك حتى يجف ويؤخذ سطح الألياف بواسطة المجهر الالكتروني.

IV – النتائج والمناقشة:

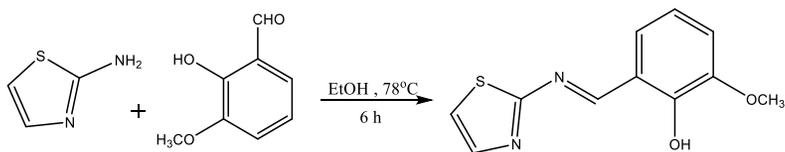
حُصر المركبين (1) و (2) وفق مخططي التحليل التراجعي للاصطناع التاليين:



المخطط-1 المخطط العام لاصطناع المركبين (1) و (2)

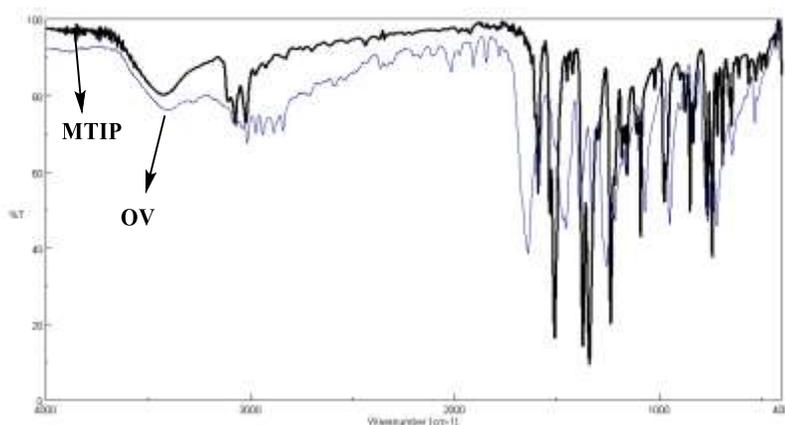
1- اصطناع المركب الايمينى (1): تم اصطناع المشتق الايمينى فانيولين ثيازول ايمين

من خلال المعادلة الآتية:



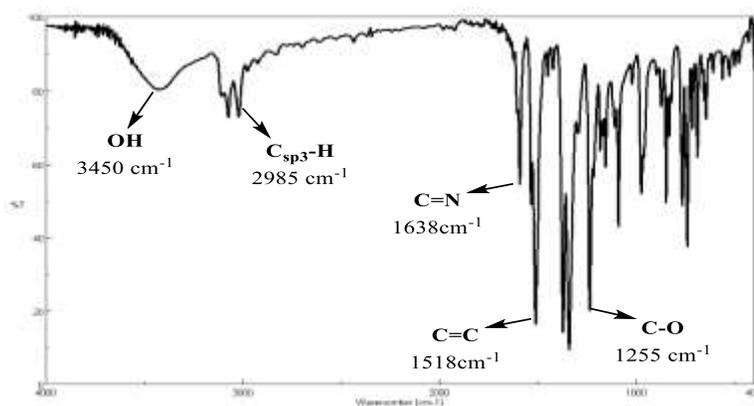
المخطط-2. اصطناع المركب الإيميني (1)

تم التأكد من تشكل المركب (1) من خلال اختفاء الامتصاص التابع لزمرة الألدهيد وظهور إشارة الإيمين كما يوضح الشكل الآتي:



الشكل-1. تراكب طيفي IR للمركب (1) مع الفانيولين

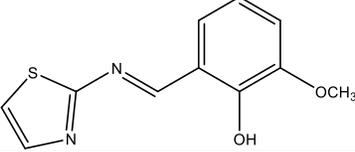
تم التأكد من المركب المحضر من خلال مطيافية الأشعة ماتحت الحمراء ويوضح الشكل الآتي طيف IR للمركب الناتج



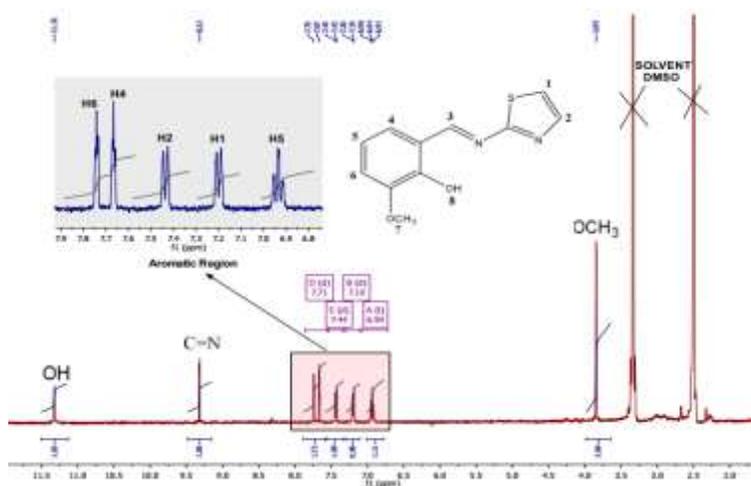
الشكل-2. طيف IR في KBr للمركب (1)

يُظهر الطيف الامتصاص المميز للزمرة OH عند القيمة 3450 cm^{-1} وامتصاص للزمرة الإيمينية عند 1638 cm^{-1} بالإضافة الى امتصاصات زمر C-O و C_{sp3}-H و C_{sp2}-H كما هو مبين في الجدول-1

الجدول-1. أهم امتصاصات طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمركب (1)

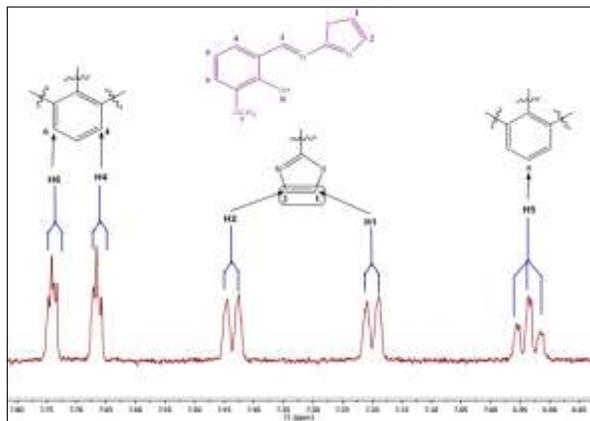
				
C=N	C _{sp2} -H	C _{sp3} -H	C-O	الزمرة الوظيفية
1638	3080	2910	1255	الامتصاص الموافق cm ⁻¹

ولتحديد بنية المركب الناتج سُجِّل طيف الطنين النووي البروتوني ¹H-NMR باستخدام DMSO-d₆، وجود امتصاصات عائدة لـ 8 بيئات بروتونية مختلفة تعود لـ 8 بروتونات. يميز المركب وجود الامتصاص المميز للبروتون H₃ العائد لبروتون زمرة الإيمين والذي ظهر عند 9.32 ppm. إضافة لبروتونات الحلقات العطرية والتي ظهرت في المجال العطري [6.5-7.5].



الشكل-3 طيف الطنين النووي البروتوني للمركب (1) (400 MHz, DMSO-d₆)

والشكل الآتي يوضح توسيع المجال العطري للطيف في المجال [6.90-7.80] ppm:



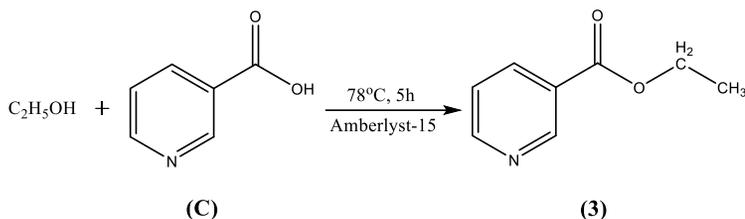
الشكل-4 توسيع المجال العطري في طيف $^1\text{H-NMR}$ للمركب (1)

يبين الجدول الآتي قيم الانزياحات الكيميائية مع عدد البروتونات وشكل الإشارة الموافقة لكل بروتون.

الجدول-2. تفسير طيف الطنين النووي المغناطيسي للمركب (1)

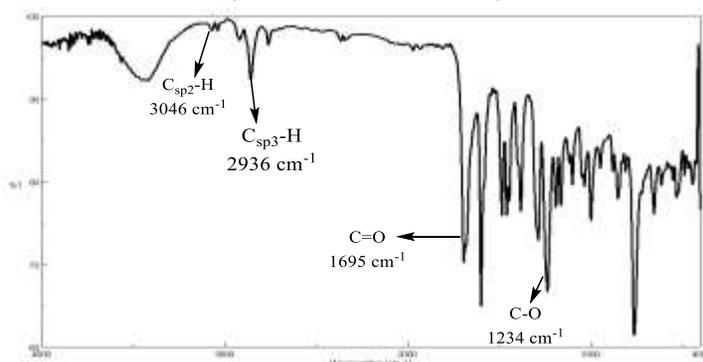
نوع ذرة الهيدروجين	δ_{H}	No.
عطرية	7.20 (d, J=7.44, 1H)	1
عطرية	7.44 (d, J=7.44, 1H)	2
إيمينية	9.32 (s, 1H)	3
عطرية	7.67 (d, J=7.25, 1H)	4
عطرية	6.90-6.96 (t, J=7.71, J=7.33, 1H)	5
عطرية	7.75 (d, J=7.33, 1H)	6
ميتوكسي	3.85 (s, 3H)	7
هيدروكسيلية	11.72 (s, 1H)	8

2- اصطناع المركب (3) (نيكوتينات الايتيل): تم اصطناع الاستر الأحادي من خلال أسترة حمض النيكوتينيك بالايثانول في وسط حمضي وفق مخطط الأسترة الآتي:



المخطط-3. تفاعل أسترة حمض النيكوتينيك بالايثانول

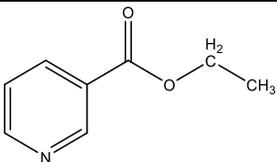
تم اثبات بنية الأستر المحضر من خلال سحب طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمركب الناتج حيث يوضح الشكل الآتي طيف المركب الناتج في KBr.



الشكل-5. طيف IR في KBr للأستر E

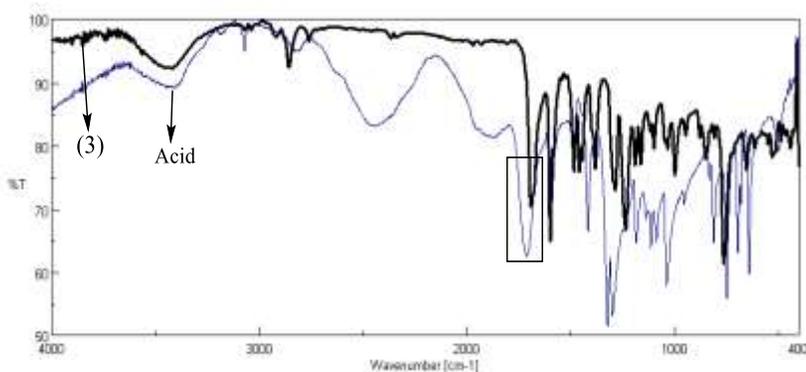
يُلاحظ من الطيف في الشكل-5 ظهور امتصاص يميز وجود الرابطة الأستيرية المتشكلة والتي ظهرت عند 1695 cm^{-1} وهو دليل على تشكل المركب، إضافةً إلى الامتصاصات المميزة لـ $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ و $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ والرابطة الايتيرية كما هو مبين في الجدول الآتي:

الجدول-3. أهم امتصاصات طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمركب (3)

				
C=O	$\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$	$\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$	C-O	الزمرة الوظيفية

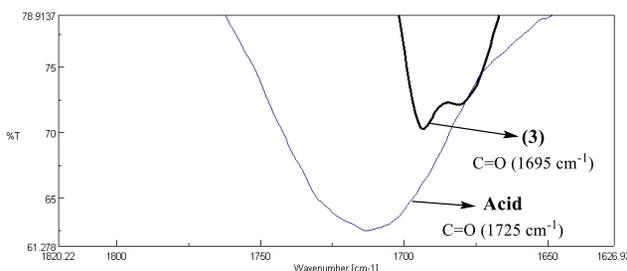
1695	3046	2936	1234	الامتطاط الموافق cm^{-1}
------	------	------	------	-----------------------------------

ولزيادة التأكد من تشكل المركب (3) تم تراكب طيفي IR لمركب الانطلاق والمركب الناتج، حيث يُلاحظ بشكل واضح انزياح امتصاص امتطاط الزمرة $\text{C}=\text{O}$ الكربونيلية في الأستر عن امتصاص الزمرة في مركب الانطلاق (C)



الشكل-6. تراكب طيفي IR للمركب (3) وحمض النيكوتينيك

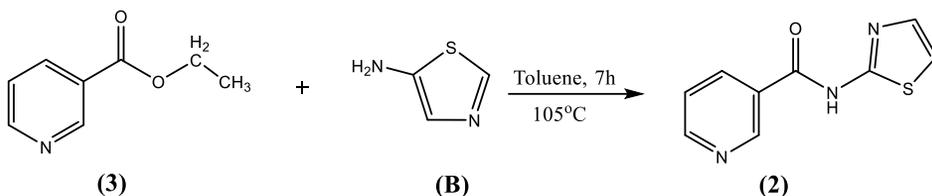
والشكل الآتي يوضح تكبير الانزياح في الزمرة الكربونيلية بين الحمض والأستر



الشكل-7. توسيع طيف التراكب للمركب (3) وحمض النيكوتينيك

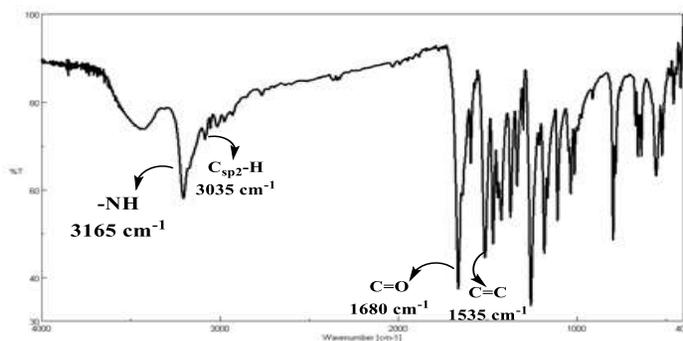
بعد التأكد من تشكل المركب المطلوب تم الانطلاق من الأستر الناتج لتشكيل مشتق الثيازول الحاوي على الزمرة الأميدية.

3- اصطناع المركب (2): صُنِعَ المركب (2) من خلال تفاعل الأستر السابق مع أمينو الثيازول وفق المعادلة الآتية:



المخطط 4. تفاعل تحضير المركب (2) من المركب (3) مع أمينو الثيازول

تم التأكد كم بنية المركب من تحليل طيف IR وطيف $^1\text{H-NMR}$ وبين الشكل الآتي طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمركب الناتج:



الشكل-8. طيف IR في KBr للمركب (2)

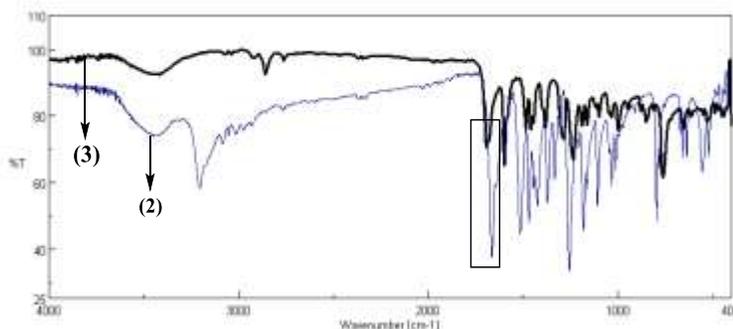
يُظهر الطيف امتصاص امتطاط مميز للزمرة NH عند 3165 cm^{-1} إضافةً

لامتصاصات امتطاط للزمر المميزة في المركب موضحة في الجدول الآتي:

الجدول-4. أهم امتصاصات طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمركب (2)

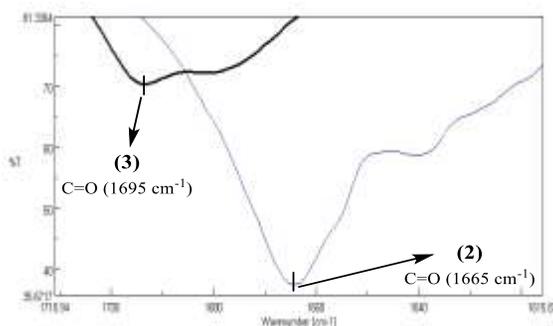
$\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$	$\text{C}=\text{O}$	$\text{C}=\text{C}$	$-\text{NH}$	الزمرة الوظيفية
3035	1665	1535	3165	الامتطاط الموافق cm^{-1}

يُلاحظ في الشكل-4 والذي يمثل تراكم أطياف كل من المركب (3) والمشتق الأميدي (المركب-2) انزياح عصابة الامتصاص التابعة لزمرة الكربونيل عما هي عليه بالنسبة لزمرة الكربونيل في الأستر وذلك دلالة على تشكل المركب.



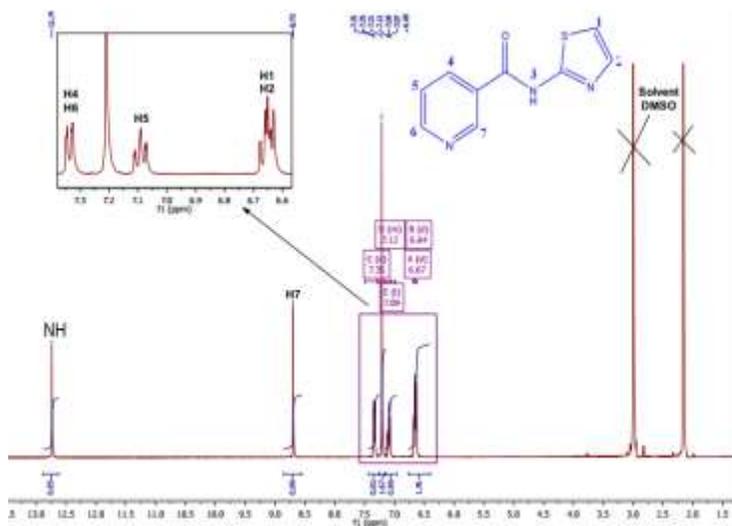
الشكل-9. تراكب طيفي IR للأستر والمركب (2) الناتج

كما يوضح الشكل الآتي توسيع منطقة الانزياح في الزمرة الكربونيلية:



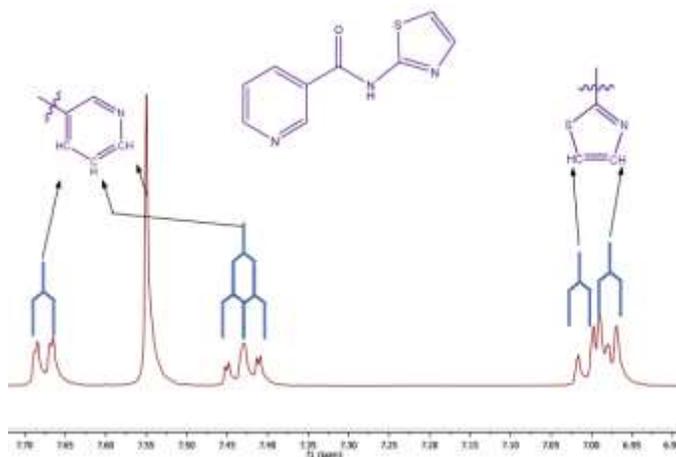
الشكل-10. توسيع طيف التراكب للمركب (2) والمركب (3)

أيضاً في طيف $^1\text{H-NMR}$ للمركب (2) باستخدام DMSO-d_6 ، نلاحظ وجود 6 اشارات بروتونية مختلفة تعود لـ 7 بروتونات، لعل أهم ما يميز هذا الطيف وجود امتصاص عند 12.74 ppm يعود للبروتون H_3 في زمرة الأميد، إضافة إلى ظهور امتصاص في الحقل الضعيف عند 8.70 ppm يعود للبروتون H_7 إضافة لبروتونات الحلقات العطرية والتي ظهرت في المجال العطري [6.5–7.5] ppm.



الشكل-11 طيف الطنين النووي البروتوني للمركب (2) (400 MHz, DMSO-d₆)

والشكل الآتي يوضح توسيع المجال العطري للطيف في المجال [6.5-7.5]ppm:



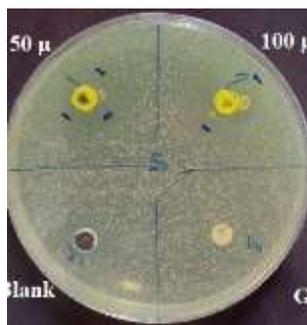
الشكل-12 توسيع المجال العطري في طيف ¹H-NMR للمركب (2)

يبين الجدول الآتي قيم الانزياحات الكيميائية مع عدد البروتونات وشكل الإشارة الموافقة لكل بروتون.

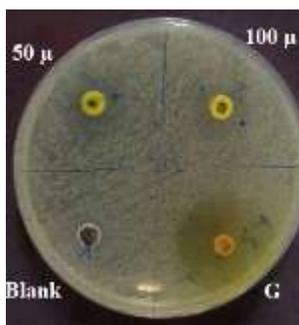
الجدول-5. تفسير طيف الطنين النووي المغناطيسي للمركب (2)

نوع ذرة الهيدروجين	δ_H	No.
عطرية	6.64 (d, J=7.5, 1H)	1
عطرية	6.67 (d, J=7.5, 1H)	2
أميدية	12.74 (s, 1H)	3
عطرية	7.35 (d, J=5.4, 1H)	4
عطرية	7.09 (t, J =5.4, J=9.8, 1H)	5
عطرية	7.30 (d, J=9.8, 1H)	6
عطرية	8.70 (s, 1H)	7

4- دراسة بيولوجية للمركب (2) ومقارنة النتائج مع الصادات الحيوية:



الصورة ضد جرثومة St.coccus



الصورة ضد جرثومة E.coli

الشكل-13. نتائج الفعالية البيولوجية للمركب (2)

درست الفعالية المضادة للجراثيم للمركب (2) بالمقارنة بالمركب المرجعي لينزوليد و نتروفورانتوين وتم اختبار الفعالية بتركيزين 50 و 100 ميكرو غرام/مل. أظهر المركب (2) هالة تثبيط حوالي 15مم للتركيزين في حالة الجرثومة St.coccus الإيجابية الغرام

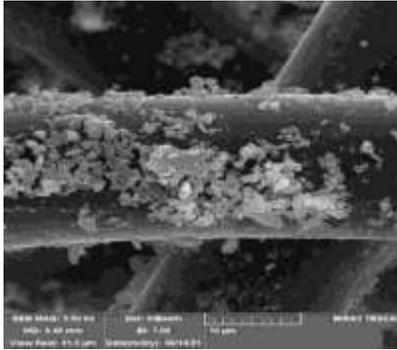
وهالة تثبيط بقطر 13مم للتركيزين مع الجرثومة E.coli السلبية الغرام. ونلخص في الجدول الآتي قطر منطقة التثبيط مع التركيز المرافق عند حقن كل عينة من العينات.

الجدول-6. نتائج الفعالية البيولوجية للمركب (2)

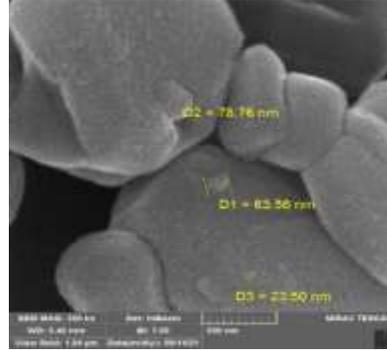
الجرثيم	الصاد الحيوي	التركيز	قطر التثبيط/م
إيجابية الغرام Staphylococcus	لينزوليد	50 ميكرو/مل	15
		100 ميكرو/مل	15
سلبية الغرام Escherichia coli	نتروفورانتوين	50 ميكرو/مل	13
		100 ميكرو/مل	13

5- صور المجهر الإلكتروني الماسح SEM للمركب (2):

المركب الناتج هو مادة صلبة ذات لون برتقالي وتبين صور المجهر الإلكتروني الماسح SEM للمادة الناتجة على السيلولوز وهي عبارة عن بلورات غير منتظمة الأشكال ذات أحجام مختلفة حيث نلاحظ بنيتها على شكل بلورات محملة على سطح خشن متوسط قطرها 55.27nm.



جسيمات المركب على الألياف السيلولوزية



أبعاد المركب-2 بالنانو

الشكل-14. صور المجهر الإلكتروني SEM للمركب (2) محملة على الألياف السيلولوزية

V- الاستنتاجات والتوصيات:

- ✓ صُنِعَ مشتقان للثيازول أمين هما: فانيلين ثيازول ايمين (1) ونيكوتين ثيازول أميد (2) بمردود 73% للمركب (1) و70% للمركب (2).

- ✓ صُنِعَ المركب (2) بمرحلتين، تم في المرحلة الأولى اصطناع الاستر (3) ومن ثم تم التفاعل مع الثيازول أمين.
- ✓ أبدى المركب (2) فعالية مضادة للجراثيم (Staphylococcus) عند التركيز 50 ميكرو غرام/مل بقطر هالة تثبيط 15مم وفعالية مضادة للجراثيم (E.coli) بقطر هالة التثبيط 13مم.
- ✓ تمت دراسة خصائص المركب مورفولوجياً وتبين أن المركب يمتلك أبعاد نانوية متوسط قطرها 55nm، وهو ما يمكن أن يكون لها تطبيقات طبية وصناعية واعدة.
- ✓ نقترح إجراء تفاعل الأميدة باستخدام حفاز الأمبرلست غير المتجانس القلوي والحمضي.

المراجع:

- [1] Ben Ouyang et al, (2022) Synthesis and Evaluation of Biological Properties of 2-Amino-thiazole- 4-carboxamides: Amide Linkage Analogues of Pretubulysin, *Biol. Pharm. Bull.* 43, 1154–1158.
- [2] Nadine Uwabagira, et al, (2018) N-(3-Chloro-2-methylphenyl)-4-(4-fluorophenyl)-1,3- thiazol-2-amine, *Molbank*, M975.
- [3] Patt, W.C.; Hamilton, H.W.; et al, (2008) Structure-activity relationships of a series of 2-amino-4-thiazole-containing renin inhibitors. *J. Med. Chem.*, 35, 2562–2572.
- [4] Hargrave, K.D.; Hess, F.K.; Oliver, J.T. (2006) N-(4-substituted-thiazolyl)oxamic acid derivatives, a new series of potent, orally active antiallergy agents. *J. Med. Chem*, 26, 1158–1163.
- [5] Sarojini, B.K.; Krishna, B.G.; (2010). Synthesis, characterization, in vitro and molecular docking new 2,5-dichloro thienyl substituted thiazole derivatives for antimicrobial properties. *Eur. Med. Chem*, 45, 3490–3496.
- [6] Anca-Maria Borcea, Ioana Ionut (2021) An Overview of the Synthesis and Antimicrobial, Antiprotozoal, and Antitumor Activity of Thiazole and Bisthiazole Derivatives, *Molecules*, V.26, 624.
- [7] B.Ouyang, L.Wang, (2018) Synthesis and Evaluation of Biological Properties of 2-Amino-thiazole-4-carboxamides: Amide Linkage Analogues of Pretubulysin, *Biol. Pharm. Bull.*, v.43, p.1154–1158.
- [8] Sh.Karabasannavar; et al, (2014) Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity of some Metal Complexes Derived from Thiazole Schiff Bases with In-vitro Cytotoxicity and DNA Cleavage Studies, *Asian Journal of Pharmaceutical and Medicinal Chemistry*, 2(4), 214-229.
- [9] Ambit Thakar, et al, (2011), Coordination Modes of a Schiff Base Derived from Substituted 2-Aminothiazole with Cadimium(II), Iron(II), Cobalt(II), and Copper(II) Ions: Synthesis, Spectroscopic and Antimicrobial Studies, *E-Journal of Chemistry*, 8(4), 1750-1764.

[10] العاسمي. علي، مرزا. جمعة؛ (2021)، اصطناع مشتقين للثيازول: فينيل ثيازول إيمين وفينيل ثيازول أميد انطلاقاً من أمينو الثيازول، مجلة جامعة البعث، المجلد 43 العام.

تحضير مشتق استري جديد ل-3-هيدروكسي-2-

حمض النفثويك ودراسة بعض خصائصه

الدكتور: محمد كيشي *

المخلص

تم في هذا البحث اصطناع استر جديد: 2,3-ثنائي هيدروكسي بروبيل -3-هيدروكسي 2- نفتالينوات وفق تفاعل فيشر (Fisher Esterification) وذلك بتفاعل الغليسول مع 3- هيدروكسي -2- حمض النفثويك بوجود حفاز حمضي متجانس من ميثان حمض السلفونيك ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) بعدها تم تحديد بعض الخصائص الفيزيائية لنواتج التفاعل من خلال قياس اللزوجة الكيناميكية ودرجة العكارة والكثافة للمحلول المائي.

بعد ذلك تمت دراسة الفعالية الحيوية لنواتج التفاعل على نوعين من الجراثيم إيجابية وسلبية الغرام ومقارنتها مع مادة مرجعية "جنتاميسين" حيث تبين نتيجة الدراسة قدرة المركب المحضر على تثبيط نمو الجراثيم إيجابية الغرام "St.aureus" أكبر مقارنة مع الجراثيم السلبية "E.coli" وذلك عند تراكيز محددة منه.

تم تتبع سير التفاعل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (T.L.C) ثم فصل ناتج التفاعل كروماتوغرافياً كما حُددت بنيته الجزيئية باستخدام الطرائق الطيفية الحديثة FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$.

الكلمات المفتاحية: الغليسول, تفاعل الاسترة, 3- هيدروكسي -2- حمض النفثويك.

(* مدرس دكتور في الكيمياء العضوية: قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سوريا).

Preparation an new Ester Derivative of 3-Hydroxy-2-Naphthoic Acid and Studying some of its Properties

Dr. Mohammad Keshe *

Abstract

In this paper, 2,3-DiHydroxyPropyl 3-Hydroxy-2-Naphthoate has been synthesized by Fisher Esterification reaction, The glycerol has reacted with 3-Hydroxy-2-Naphthoic Acid in the presence of a homogeneous acid catalyst from methane sulfonic acid ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$). After that, some physical properties of product were determined. by measuring the kinematic viscosity, turbidity and density of the aqueous solution.

After that, the biological activity of the product was studied on two types of bacteria "positive and negative gram" and compared it with a reference substance "gentamicin", the result showed that the ability of product to inhibit the growth of positive gram bacteria "St.aureus" greater than a negative once "E.coli" at a specific concentrations of it.

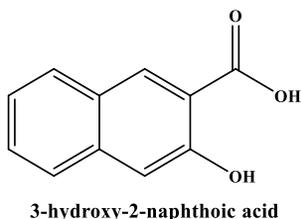
The reaction followed by using thin layer chromatography (T.L.C), the molecular structures have determinate by spectroscopy methods FT- IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$.

Key words: Glycerol, Esterification Reaction, Hydroxy-2-Naphthoic Acid.

*) Doctor of Organic Chemistry: Department of Chemistry - Faculty of Science - Albaath University – Homs - Syria.

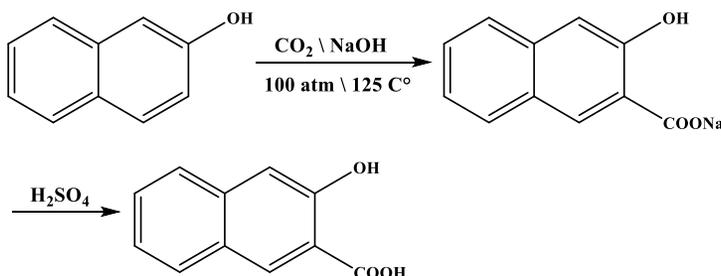
1- المقدمة وهدف البحث:

يُعد 3- هيدروكسي -2- حمض النفثوثيك الذي يمتلك الصيغة الكيميائية الآتية



شكل (1): الصيغة الكيميائية لـ 3- هيدروكسي -2- حمض النفثوثيك.

أحد الأحماض الكربوكسيلية المُشتقة من 2- نفتول حيث يتم تحضيره وفق تفاعل كولبي - شميت "Kolbe-Schmitt Reaction" باستخدام غاز ثنائي أوكسيد الكربون بوجود حرارة وضغط مرتفعين وفق معادلة التفاعل التالي [1]:



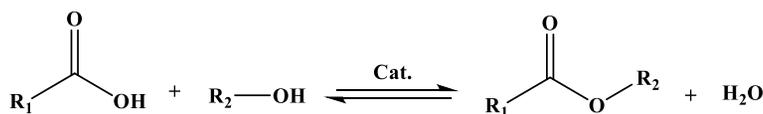
تفاعل (1): تحضير الحمض وفق تفاعل كولبي - شميت.

يدخل 3- هيدروكسي -2- حمض النفثوثيك كمادة أولية في تحضير العديد من أصبغة الأزو حيث يُكسب الصباغ الناتج لوناً شديداً نتيجة الترافق الكبير بين زمرة الأزو مع الحلقة العطرية في الحمض، وتزداد الشدة اللونية بوجود مُستبدلات غير مُشبعة قادرة على الترافق مع زمرة الأزو [2,3]، حيث تُستخدم بعض مُشتقات الحمض الحاوية على زمرة الأزو في صباغة ألياف البولي استر [4]، كما تمتلك مُشتقاته نشاطاً مُضاداً للبكتيريا مثل مركب 3- هيدروكسي -2- نفتانوثيك هيدرازيد الذي أظهر نشاطاً مُضاداً للعديد من الجراثيم ك: "Escherichia coli , Pseudomonas aeruginosa" [5,6].

حديثاً أظهرت مشتقاته الحاوية على حلقة ثيازوليدين نشاطاً مضاداً للفطريات وكذلك نمو الخلايا السرطانية الكبدية [7].

كيميائياً يمتلك الحمض زمرة كربوكسيلية وكذلك زمرة هيدروكسيل مما يجعله قادراً على الدخول في العديد من التفاعلات الكيميائية لإنتاج مشتقات متنوعة ذات تطبيقات مختلفة، فقد تم تحضير مشتقات أميدية عطرية مختلفة انطلاقاً من تفاعل الأمينات العطرية مع الزمرة الكربوكسيلية في الحمض [8]، كما حُضرت استرات أليفاتية تحتوي سلاسل هيدروكربونية غير مُشبعة عديدة من تفاعله مع أحوال غير مُشبعة [9]، كذلك حُضرت العديد من الاسترات الفينيلية من تفاعله مع الفينولات [10]، كما حُضرت مركبات أميدية عطرية من تفاعله مع مشتقات أمينية عديدة [11]، حيث تدخل المشتقات المُحضرة في العديد من التطبيقات الصيدلانية المتنوعة [12]، كما يُستخدم بعضها كيميائياً ككواشف نوعية لبعض الأيونات المعدنية [13،14].

تُعتبر استرة الحموض الكربوكسيلية العطرية أحد أهم التطبيقات العملية في حماية الزمرة الكربوكسيلية خاصة في المجالات الدوائية حيث يتم تخفيف الآثار الجانبية الحامضية للحموض الكربوكسيلية على المعدة [15]، وتتم استرة الزمرة الكربوكسيلية وفق تفاعل فيشر إما باستخدام حفازات حمضية مثل حمض كلور الماء وحمض الكبريت أو أساسية مثل هيدروكسيد الصوديوم [16].



تفاعل (2): التفاعل العام لاسترة فيشر.

2- هدف البحث:

نظراً لما يتمتع به 3- هيدروكسي-2- حمض النفثونيك ومشتقاته من أهمية كبيرة في العديد من المجالات لذلك هدف هذا البحث إلى ربط الحمض المذكور بمشتق هيدروكسيلي غير سام ورخيص الثمن "الجليسرول" من خلال إجراء تفاعل الاسترة بشروط بسيطة نسبياً "كون الحمض المُستخدم عبارة عن حمض كربوكسيلي عطري" بانتقائية عالية للنواتج ومردود مرتفع نسبياً وتوصيفه طيفياً ثم دراسة بعض الخصائص

الفيزيائية والحيوية على نوعين من الجراثيم إيجابية وسلبية الغرام لتراكيز مُحددة من الناتج.

3- القسم التجريبي:

1-3- الأجهزة والأدوات المستخدمة:

- جهاز طيف الطنين النووي المغناطيسي بروتوني و كربوني نموذج 400MHz من شركة Bruker السويسرية (هيئة الطاقة الذرية - دمشق).
- جهاز مطيافية الأشعة ما تحت الأحمر نموذج FT-IR-4100 من شركة Jasco اليابانية (قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص).
- مبخر دوراني نموذج 4.91 من شركة Normschiff الألمانية.
- فرن تجفيف نوع memert.
- جهاز قياس عكارة نوع Martini instruments Mi 415 (قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص).
- مقياس لزوجة كيناميكية نوع Fungilab Size: 200 (قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص).
- مقياس كثافة ماركة Iso lab D 97877 Wertheim - Germany (قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص).
- حاضنة جرثومية نوع memert.
- أطباق بتري وأوساط زرع جرثومية.
- ميزان تحليلي وأدوات زجاجية متنوعة.

2-3- المواد الكيميائية المستخدمة :

غليسرول , 3- هيدروكسي --2- حمض النفتوئيك , ميثان حمض السلفونيك ,
خلات الإيتيل , ميثانول , كلوروفورم , نظامي هكسان , ثنائي ميثيل سلفوكسيد ,
كربونات الصوديوم.

جميع المواد الكيميائية المُستخدمة في البحث من إنتاج شركة: SIGMA

.PDH, MERCK & ALDRICH

3-3- طريقة العمل:

أولاً: تحضير (2,3- ثنائي هيدروكسي بروبيل 3- هيدروكسي -2- نفتالينوات) (2,3-DiHydroxyPropyl 3-Hydroxy-2-Naphthoate) "DHPHN"

يُضاف إلى حوجلة كروية مُصنفة مجهزة بمحرك مغناطيسي ومبرد عكوس (0.4gr , 0.0021mol) من 3- هيدروكسي -2- حمض النفثويك ثم يُضاف (5%mol) من الحفاز الحمضي "ميتان حمض السلفونيك" بعدها يُضاف (1.57gr) (0.017mol) من الغليسول، ثم يُحرك مزيج التفاعل عند درجة حرارة 110°C مع مراقبة سير التفاعل بوساطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة "T.L.C" باستخدام جملة جرف مكونة من (خلات الإيتيل : ميتانول) بنسبة (30%:70%) حيث استغرق التفاعل تسع ساعات، بعدها يُترك المزيج ليبرد ثم يُضاف إلى وسط التفاعل ماء قلوي مُشبع بكربونات الصوديوم وذلك لحل الغليسول الفائض والمستخدم كمادة متفاعلة ومذيب في التفاعل وكذلك لتحويل الحمض غير المُتفاعل إلى ملح صوديومي مُنحل بتفاعله مع كربونات الصوديوم في الطور المائي، ثم يُستخلص ناتج التفاعل بخلات الإيتيل عدة مرات، أخيراً يُجمع الطور العضوي ويُخز باستخدام المُبخر الدوار تحت التفريغ ويُنقى باستخدام كروماتوغرافيا الصفائح الزجاجية ليتم الحصول على مُنتج زيتي القوام أصفر اللون لزج بمردود (63%).

ثانياً: تحديد بعض الخصائص الفيزيائية لناتج التفاعل:

يوضع في بيشر مزوّد بمحرك مغناطيسي 0.25gr من الاستر المُحضّر ثم يُضاف 25ml ماء مقطر مع التحريك عند درجة حرارة 30°C مدة نصف ساعة فيتشكل محلول مائي لزج، لنحصل على محلول تركيزه "0.1gr/10ml".

أ- : قياس اللزوجة الكيناميكية [17]:

يتم قياس اللزوجة باستخدام مقياس أوستفالد حيث يُضاف إلى مقياس اللزوجة حوالي 15ml من المحلول المُحضّر سابقاً ويوضع في حمام مائي مدة نصف ساعة مع التحريك عند درجة حرارة 40°C، بعدها يُقاس الزمن اللازم لمرور المحلول ضمن

المقياس ثم يُضرب بثابت الجهاز لنحصل على قيمة للزوجية وفق العلاقة:

$$C=T.Q \dots\dots\dots (*)$$

حيث: Q: ثابت الجهاز ويساوي 0.094236 عند درجة حرارة 40C°.

T: الزمن اللازم Sec.

ب- : قياس درجة العكارة [18]:

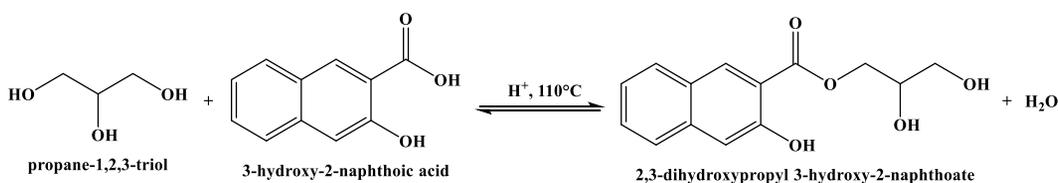
يتم قياس درجة العكارة للمحلول المُحضر بإستخدام جهاز قياس العكارة، حيث يُوضع 10ml من المحلول السابق في عبوة وتوضع ضمن الجهاز.

ت- : قياس الكثافة [19]:

يتم ذلك باستخدام مقياس الكثافة "بكنومتر" دقيق ذي حجم 25ml عن طريق وزن حجم المحلول السابق بدقة.

4- النتائج والمناقشة :

أولاً: تم تحضير الاستر "DHPHN" من خلال تفاعل الغليسول مع 3- هيدروكسي -2- حمض النفثونيك بوجود حفاز حمضي من ميثان حمض السلفونيك ، وقد تم تتبع سير التفاعل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة "T.L.C" وفق المعادلة التالية:



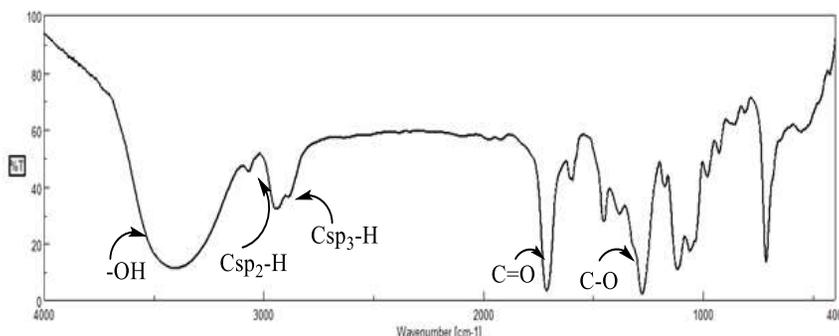
معادلة تفاعل (3): استرة الغليسول ب 3- هيدروكسي -2- حمض النفثونيك.

تم تتبع سير التفاعل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة T.L.C, وأخيراً فصل الناتج باستخلاصه وتنقيته كروماتوغرافياً.

تم تحديد بنية المركب الناتج "DHPHN" بالطرائق الطيفية المناسبة

$$(^{13}\text{C-NMR}, ^1\text{H-NMR}, \text{FT-IR})$$

حيث يبين الشكل التالي طيف الأشعة تحت الحمراء للمُحضر



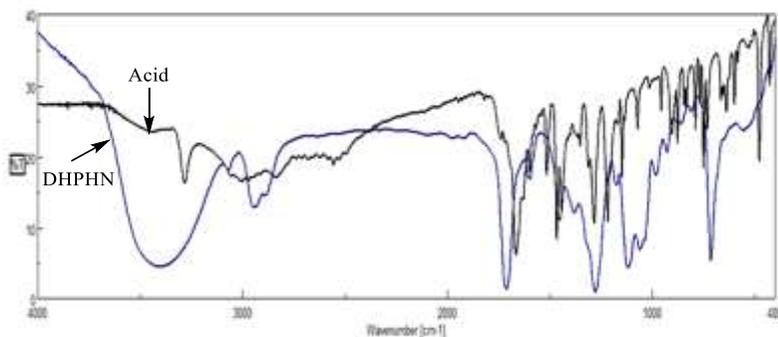
شكل (2): طيف الأشعة تحت الحمراء لـ "DHPHN".

يظهر في الطيف امتطاط لكل من الروابط الاسترية الإيترية والألفاتية والعطرية في المركب المُحضر، حيث يوضح الجدول التالي قيم عصابات الإمتطاط لتلك الروابط.

جدول (1): قيم العدد الموجي في طيف الأشعة تحت الحمراء لـ "DHPHN".

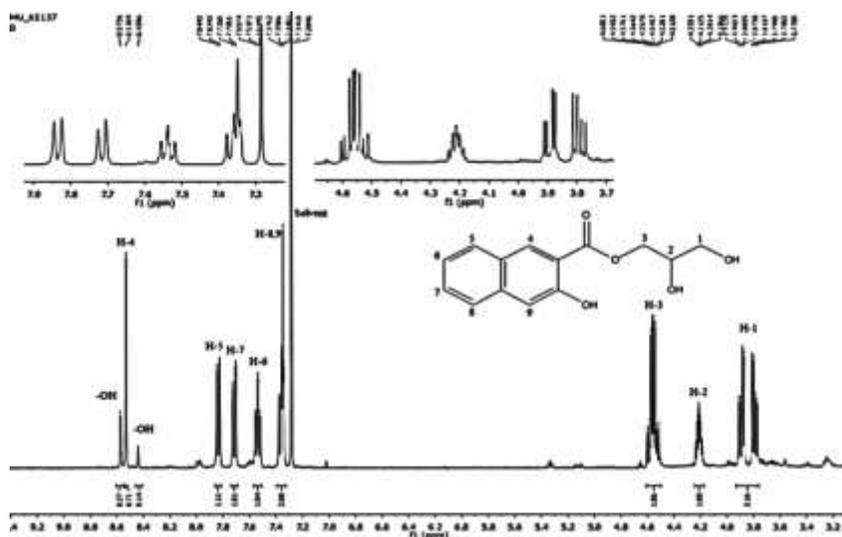
C-H Aromatic bent	C-O	C=O	C _{SP} ³ -H	C _{SP} ² -H	OH	الزمرة الوظيفية
698	1218	1686	2918	3077	3368	العدد الموجي "cm ⁻¹ "

كما يُلاحظ من مقارنة طيفي كلاً من 3- هيدروكسي -2- حمض النفثونيك والاستر الناتج إنزياح في قيمة إمتصاص لكل من الزمرة الكربونيلية والاسترية عما هي عليه بالنسبة لزمرة الكربونيل في الحمض دلالة على تشكل المركب



شكل (3): طيف التراكم لكل من الحمض المتفاعل و "DHPHN".

تم إجراء طيف الطنين النووي البروتوني $^1\text{H-NMR}$ لـ "DHPHN" باستخدام مذيب الكلوروفورم المديتر, حيث يلاحظ في الطيف الإشارات العائدة للبروتونات الألفاتية في المركب وإشارات الحلقة العطرية في المجال العطري من الطيف وكذلك الإشارة الأحادية لبروتونات زمرة الهيدروكسيل في المركب واقعة في الحقل الضعيف من الطيف عند قيمة 8.43-8.57 ppm.



شكل (4): طيف $^1\text{H-NMR}$ للنتاج (400 MHz, CDCl_3 , $\delta_{\text{TMS}} = 0$ ppm).

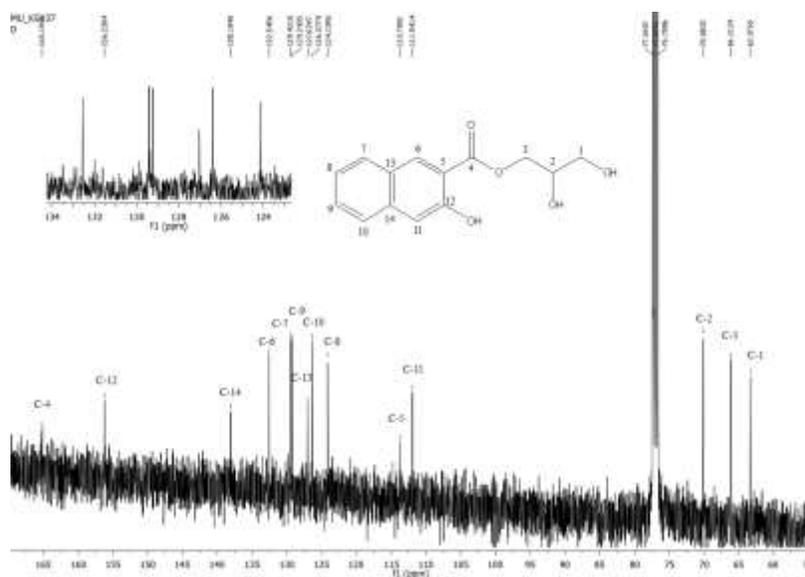
يظهر الجدول (2) الإنزياحات الكيميائية في طيف الطنين المغناطيسي النووي البروتوني للاستر: "DHPHN".

جدول (2): قيم الإنزياحات الكيميائية في طيف الطنين المغناطيسي النووي البروتوني للاستر: "DHPHN".

نوع ذرة الهيدروجين	$^1\text{H-NMR}$ [δ , PPM]	No.
ألفاتية	3.77-3.81 (dq, 2H, $J^2=12$, $J^3=6$, $J^5=2$)	1
ألفاتية	3.87-3.91 (p, 1H, $J^3=4$)	2

ألفاتية	4.51-4.60 (m, 2H)	3
عطرية	8.53 (s, 1H)	4
عطرية	7.82-7.84 (d, 1H, $J^3=8$)	5
عطرية	7.75-7.77 (t, 1H, $J^3=8$)	6
عطرية	7.77-7.79 (d, 1H, $J^3=8$)	7
عطرية	7.34-7.37 (m, 2H)	8,9
OH	8.43-8.57 (S, 2H)	-

كما تم إجراء طيف الطنين المغناطيسي النووي الكربوني $^{13}\text{C-NMR}$ لـ: "DHPHN" باستخدام مذيب الكلوروفورم المديتر, حيث يلاحظ في الطيف الإشارات العائدة للكربون الألفاتية في المركب الواقعة ضمن المجال من 65-75 Ppm وإشارات ذرات الكربون العائدة للحلقة العطرية في المجال العطري من الطيف.



شكل (5): طيف $^{13}\text{C-NMR}$ للاستر (400 MHz, CDCl_3 , $\delta_{\text{TMS}} = 0 \text{ ppm}$).

ويحوي الجدول (3) الإنزياحات الكيميائية في الطيف النووي المغناطيسي الكربوني

للاستر: "DHPHN"

جدول (3): قيم الإنزياحات الكيميائية في طيف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني

للاستر: "DHPHN".

$^{13}\text{C-NMR} [\delta, \text{PPm}]$	No.	$^{13}\text{C-NMR} [\delta, \text{PPm}]$	No.
124.13	8	63.37	1
129.24	9	66.21	2
126.37	10	70.08	3
111.94	11	165.19	4
156.23	12	113.78	5
127.02	13	132.54	6
138.10	14	129.42	7

5- دراسة الخصائص الفيزيائية للمنتج المحضر:

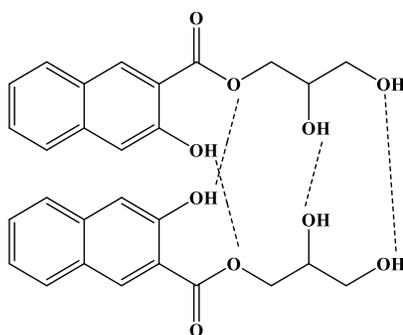
تم تحضير محلول مائي للاستر المُحضر: "DHPHN" بتركيز 0.1gr/10mL، بعدها تم تحديد بعض الخصائص الفيزيائية حيث تم قياس درجة اللزوجة الكيناميكية باستخدام مقياس أوستفالد والذي يعتمد على تأثير الجاذبية الأرضية في سير طبقات المحلول، وبتطبيق العلاقة (*) السابقة نحصل على اللزوجة الكيناميكية، كما تمّ قياس درجة الكثافة من خلال تحديد وزن حجم محدّد بدقة من المحلول السابق وذلك باستخدام مقياس بكنومتر، إضافة إلى تحديد درجة العكارة باستخدام جهاز قياس العكارة الموجود في (قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص)، حيث يوضح الجدول (4) قيم بعض الخصائص الفيزيائية التي تمّ تحديدها.

جدول (4): قيم بعض الخصائص الفيزيائية للمحلول المائي للاستر المُحضر.

العكارة	الكثافة gr/mL	اللزوجة		العينة
		اللزوجة "ستوكس"	الزمن sec	
FNU				

517	1.062	4.429	47	"DHPHN"
-----	-------	-------	----	---------

يُلاحظ من قيم الجدول السابق إلى أنّ المحلول المائي للعينة المُحضرة يعطي محلول لزج ويُعلّل ذلك بسبب تشكّل الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الاستر المُحضر "DHPHN" ممّا يعيق تغلغل جزيئات الماء القطبية وإحاطتها للجزيئية "الإماهة"، حيث يوضح الشكل (6) الروابط الهيدروجينية المُتشكّلة بين جزيئات الاستر المُحضر "DHPHN".



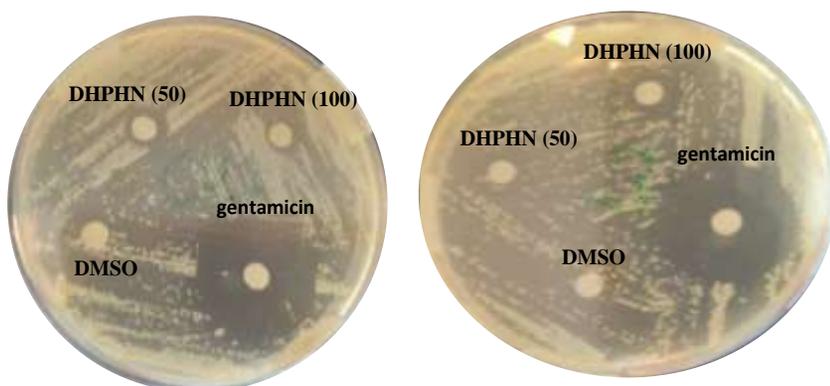
شكل (6): الروابط الهيدروجينية المُتشكّلة بين جزيئات الاستر المُحضر "DHPHN".

6- دراسة الفعالية الحيوية للاستر الجديد المُحضر:

حُضرت محاليل للاستر الجديد المُحضر بتركيز: $100,50 \mu g. mL^{-1}$ (بحله في مُذيب ثنائي ميثيل سلفوكسيد من أجل تحديد الفعالية الحيوية تجاه جرثومة E.coli وجرثومة St.aureus، ثم حُضر محلول من (Tryptic soy broth) TSB وذلك بإذابة (1.5 gr) منه في (50 ml) ماء مقطر ومن ثم تسخينه حتى درجة الغليان وتركه حتى تصبح درجة حرارته (45-50 °C)، وبعد نمو الأحياء الدقيقة يحضر وسط الزرع باستخدام Nutrient Agar (NA) بإذابة (5.6 gr) منه في (200 ml) ماء مقطر للحصول على تركيز $0.028 gr/l$ وذلك بتسخين المحلول حتى الغليان ومن ثم تركه حتى يبرد للدرجة (45-40 °C) ومن ثم صب المحلول في طبقين من أطباق بتري وتُرك حتى يتحول إلى جيلاتين ومن ثم حُفرت أربعة أبار في كل طبق وإجراء زرع للبكتيريا

* أُجريت الدراسة بالتعاون مع مُختبرات ميديكو للصناعات الدوائية.

ومن ثم حقن $10 \mu\text{l}$ من المركبات في الأبار بشكل منفصل بعد ذلك تقاس طول الهالة المتشكلة بعد الحضانة مدة أربعة وعشرون ساعة على درجة حرارة 37°C درجة مئوية حيث يبين الشكل أدناه كيفية تشكل قطر التثبيط، وفي الجدول (5) يبين قيمة قطر التثبيط لكل من الاستر المُحضّر بالتراكيز المُحضرة ومقارنته مع المركب المرجعي (الجنتاميسين) حيث يُلاحظ قدرة ضعيفة للنتائج على تثبيط نمو الجراثيم الإيجابية والجراثيم السلبية وذلك عند التراكيز المُحضرة.



E coli

(-)

St aureus (+)

شكل (7): نتائج الاختبارات الحيوية للنتائج بالمقارنة مع المادة المرجعية.

جدول (5): قيم أقطار التثبيط للنتائج بالمقارنة مع المادة المرجعية.

Compound		التركيز (C $\mu\text{g/ml}$)	قطر التثبيط (mm)
Bacteria (+)	Gyn	-	26
	DHPHN	100	7
		50	5
Bacteria (-)	Gyn	-	27
	DHPHN	100	5
		50	4

7- الإستنتاجات:

- تم اصطناع استر جديد عطري انطلاقاً من تفاعل 3- هيدروكسي -2- حمض النفثويك مع الغليسول الذي يُعد مُتوافر ورخيص الثمن كما أنه غير سام ثم حُددت بنى الناتج بالطرائق الطيفية الحديثة.
- تم استخدام الغليسول الصديق للبيئة كمادة مُتفاعلة ومذيب معاً.
- تم تحديد بعض الخصائص الفيزيائية "للزوجة الكيناميكية، درجة العكارة، الكثافة" للمحاليل المائية للاستر الناتج بغية الإستفادة منها في التطبيقات اللاحقة في المجالات الصناعية والدوائية.
- دُرست الخصائص الحيوية للاستر الناتج على نوعين من الجراثيم إيجابية وسلبية الغرام " *staphylococcus aureus, Escherichia coli* " حيث تبين نتيجة الدراسة أن للاستر المُحضر قدرة ضعيفة على تثبيط نمو الجراثيم الإيجابية والجراثيم السلبية وذلك عند التراكيز المدروسة بالمقارنة مع المادة المرجعية (الجنتاميسين).

8- المراجع:

- [1] Lindsey, A.S. and Jeskey, H., 1957. The Kolbe - schmitt reaction. Chemical Reviews, 57(4), pp.583-620.
- [2] Hunger, K. and Herbst, W., 2012. Pigments, organic. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 27, pp.380-423.
- [3] Ghani, N.A., Issa, Y.M. and Salem, A.A., 1989. Spectrophotometric determination of some lanthanides using 3-hydroxy-2-naphthoic acid azo dyes. Microchemical journal, 39(3), pp.283-288.
- [4] Khalil, A.E.G.M., Berghot, M.A. and Gouda, M.A., 2016. Synthesis and antibacterial activity of some new 3-hydroxy-2-naphthoic acid hydrazide derivatives for dyeing polyester fabrics. Journal of Saudi Chemical Society, 20(2), pp.165-172.

- [5] Dogan, H.N., Rollas, S. and Erdeniz, H., 1998. Synthesis, structure elucidation and antimicrobial activity of some 3-hydroxy-2-naphthoic acid hydrazide derivatives. II *Farmaco*, 53(7), pp.462-467.
- [6] Popiołek, Ł., Paruch, K., Patrejko, P., Biernasiuk, A. and Wujec, M., 2016. New 3-hydroxy-2-naphthoic hydrazide derivatives: thiosemicarbazides and 1, 2, 4-triazole-3-thiones, their synthesis and in vitro antimicrobial evaluation. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 13(10), pp.1945-1951.
- [7] Popiołek, Ł., Piątkowska-Chmiel, I., Gawrońska-Grzywacz, M., Biernasiuk, A., Izdebska, M., Herbet, M., Sysa, M., Malm, A., Dudka, J. and Wujec, M., 2018. New hydrazide-hydrazones and 1, 3-thiazolidin-4-ones with 3-hydroxy-2-naphthoic moiety: Synthesis, in vitro and in vivo studies. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 103, pp.1337-1347.
- [8] Kraska, J. and Boruszczak, Z., 1990. Synthesis of amides of 3-hydroxy-2-naphthoic acid: derivatives of benzimidazolone and benzoxazolone. *Dyes and pigments*, 12(1), pp.57-63.
- [9] Zubareva, N.D., Godunova, L.F., Kurilov, D.V., Razmanov, I.V., Klabunovskii, E.I., Stakheev, A.Y. and Kustov, L.M., 2016. Synthesis of alkenyl 3-hydroxy-2-naphthoates. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 90(12), pp.2393-2396.
- [10] Peters, K., Peters, E.M., Schneider, S. and Bringmann, G., 1999. Crystal structure of 3-methoxy-2-naphthoic acid phenyl ester, C₁₀H₆ (OCH₃)(COOC₆H₅). *Zeitschrift für Kristallographie-New Crystal Structures*, 214(2), pp.245-246.
- [11] Boruszczak, Z. and Kraska, J., 1998. Synthesis and properties of bis-aryldes of 3-hydroxy-2-naphthoic acid, derivatives of 1, 4-phenylenediamines. *Dyes and pigments*, 36(4), pp.339-346.
- [12] Zhao, P., Sharir, H., Kapur, A., Cowan, A., Geller, E.B., Adler, M.W., Seltzman, H.H., Reggio, P.H., Heynen-Genel, S., Sauer, M. and Chung, T.D., 2010. Targeting of the orphan receptor GPR35 by pamoic acid: a potent activator of

- extracellular signal-regulated kinase and β -arrestin2 with antinociceptive activity. *Molecular pharmacology*, 78(4), pp.560-568.
- [13] Guo, R., Su, F., Wang, H., Guo, Y., Yao, H., Huang, G., Li, J., Liang, Z., Shi, K. and Ma, S., 2019. Luminescence tuning of layered rare-earth hydroxides (LRHs, R= Tb, Y) composites with 3-hydroxy-2-naphthoic acid and application to the fluorescent detection of Al^{3+} . *Inorganic chemistry*, 58(8), pp.4979-4988.
- [14] Xie, S.F., Huang, L.Q., Zhong, L., Lai, B.L., Yang, M., Chen, W.B., Zhang, Y.Q. and Dong, W., 2019. Structures, Single-Molecule Magnets, and Fluorescent Properties of Four Dinuclear Lanthanide Complexes Based on 4-Azotriazolyl-3-hydroxy-2-naphthoic Acid. *Inorganic chemistry*, 58(9), pp.5914-5921.
- [15] Bundgaard, H. and Nielsen, N.M., 1988. Glycolamide esters as a novel biolabile prodrug type for non-steroidal anti-inflammatory carboxylic acid drugs. *International journal of pharmaceutics*, 43(1-2), pp.101-110.
- [16] OTERA. J, 2003 esterification, wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, chapter1.
- [17] Herschel, W.H. and Bulkley, R., 2002. The Ostwald viscometer as a consistometer. *The Journal of Physical Chemistry*, 29(10), pp.1217-1223.
- [18] Gillett, D. and Marchiori, A., 2019. A low-cost continuous turbidity monitor. *Sensors*, 19(14), p.3039.
- [19] Viana, M., Jouannin, P., Pontier, C. and Chulia, D., 2002. About pycnometric density measurements. *Talanta*, 57(3), pp.583-593.

اصطناع وتوصيف مشتق دوائي جديد للأزو 4-أمينو

أنتي بايرين فنيل أفرين ودراسة فعاليتها

البيولوجية

(1)رنيم لازق , (2)د.رشدي مدور , (3)د.ثناء شريطح

الملخص

تم في هذا البحث، تصنيع مشتق دوائي جديد للأزو أنتي بايرين من خلال تصنيع ملح الديازونيوم له ، ومن ثم تصالبه مع فينيل افرين.

حددت هوية الناتج بالاعتماد على الطرائق المطيافية كطيف أشعة تحت الحمراء وطيفي الطنين النووي المغناطيسي البروتوني والكربوني، وبينت نتائج هذه الدراسة أنها كانت متفقة مع الصيغة المقترحة لهذا المركب.

كما درست الفعالية البيولوجية للمركب على نوعين من الجراثيم الشائعة والممرضة سريريًا *E.Coli* و *Steaphylococcus*؛ فتمين أن لهذا المشتق قدرة تثبيطية كبيرة تجاه نمو جرثومة *E.Coli* وقدرة تثبيطية لا بأس بها اتجاه *Steaphylococcus* مقارنة بالمادة المرجعية الجنتاميسين.

كلمات مفتاحية: أنتي بايرين، مشتق دوائي ، النشاط البيولوجي، فينيل افرين، تثبيط هالة النمو.

1 طالبة ماجستير كيمياء عضوية - قسم الكيمياء - كلية العلوم جامعة البعث

2 استاذ مساعد- قسم الكيمياء- كلية العلوم - جامعة البعث

3 أستاذ مساعد- قسم الكيمياء- كلية العلوم الثانية - جامعة البعث

Synthesis and characterization of a new pharmacological derivative of azo 4-aminoantipyrine phenylephrine and study its biological activity.

(¹)Raneem Lazek, (²) Dr.Rushdy Madwar , (³) Dr.Thanaa shreteh

Abstract

In this study, azo derivative was synthesized by synthesizing diazonium Salt from 4-Amino Antipyrine and then crossed with phenylephrine.

The identity of the compound was determined based on spectroscopic methods such as infrared and ¹H-NMR, ¹³C-NMR and the results of this study showed that they were in agreement with the blistered formula of this compound.

The biological activity of this compound was studied on two types of common and clinically pathogenic of bacteria E.Col and Steaphylococcus; It was found that this azo derivative had a significant inhibiting ability towards the growth of E.Col bacteria and lower activity against Steaphylococcus compared to the reference substance gentamicin.

Key words: 4-Amino Antipyrine, azo derivative, biological activity, phenylephrine, Inhibition of halo growth.

¹ Organic Chemistry Master Student, Chemistry Department, Faculty of Science, Al Baath University

² Associate Professor, Chemistry Department, Faculty of Science, AL Baath University

³ Associate Professor, Chemistry Department, Faculty of Science, AL Baath University

1- مقدمة:

شهدت العقود الماضية إدخال عدد من المركبات الصيدلانية التي تحتوي في بنيتها على عدة حلقات مثل البيبيرازين، والبيبيردين، والإيميدازول، والبنزوديازيبينات، وغيرها من الحلقات غير المتجانسة التي تحتوي على النيتروجين، الكبريت والأكسجين؛ التي تمتلك خصائص فزيولوجية مهمة تتراوح من مضادات الهيستامين ومضادة لارتفاع ضغط الدم، وبشكل خاص اكتسب البيرازول ومشتقاته أهمية في الصناعات الكيميائية والصيدلانية.

4-aminoantipyrine المسمى (4-AAP) هو مشتق من البيرازول و يمتلك حلقة

لاكتام مكونة من خمسة مجموعات وظيفية في جزيء بيرازولون ومجموعة أمينية حرة.

يتمتع 4-AAP بفعالية بيولوجية عالية، حيث تظهر الدراسات الصيدلانية الحديثة والممارسات السريرية، بأنه يدخل في الصناعات الدوائية المهمة، حيث له خواص مسكنة للألام و خافض لدرجات الحرارة و مضاد للالتهابات البلعومية و الالتهابات [6].

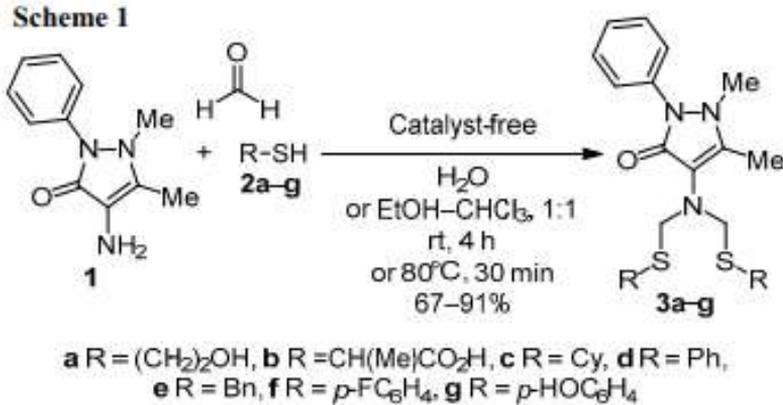
ويستخدم 4-AAP كمادة أولية و أساسية لتحضير أصباغ الأزو الأحادية والثنائية لما له من أهمية بيولوجية و أهمية في مجالات عدة وخصوصاً في تحضير المركبات العضوية والمعقدات المعدنية التساندية [1].

كما وجد حديثاً أنه يمتلك خواص بيولوجية كمضادات للفطريات، البكتيريا، مسكنة للألام، مهدئات، خافضة للحرارة، مضادة للالتهابات. أما في المجال الصناعي فقد استعمل المركب 4-AAP كمثبط (مانع) لتآكل الفولاذ (الخفيف) والزنك في محلول حامض الكبريتك وحامض النتريك كما استعمل المركب 4-AAP ككاشف الكتروليفي لتقدير الحديد الثلاثي في الماء والنفايات الصناعية السائلة ونماذج التربة، كما استخدم 4-AAP في تحضير عدد مختلف من صبغات الأزو و أصباغ لأنسجة البولستر. [1,2]

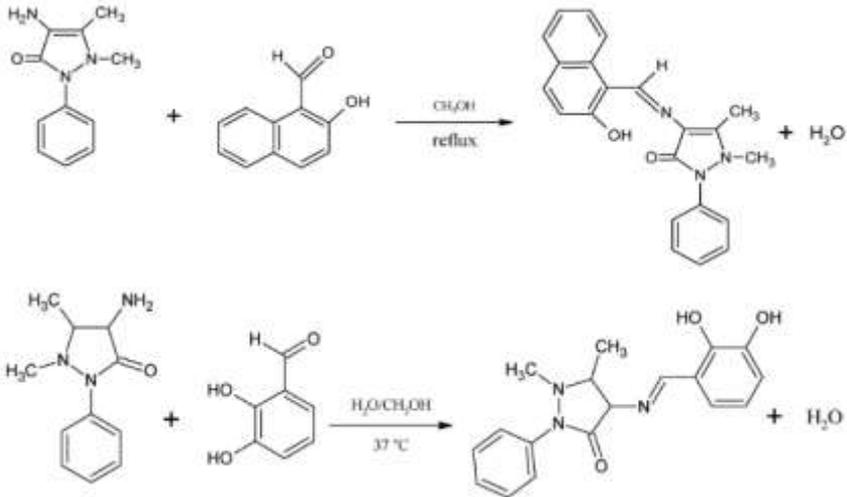
أما في المجال الزراعي، فاستخدم المركب 4-AAP في تقدير كمية بقايا المبيدات في العينات البيئية في تقدير الفينولات و الأمينات العطرية وتقدير بعض المركبات الصيدلانية وكذلك في تقدير الكوليسترول وبعض الأحماض الناتجة من تقويض بعض المركبات داخل الجسم

[1-2].

في عام 2019 قام مجموعة من العلماء في روسيا بتطوير طريقة انتقائية لاصطناع مشتقات السلفانيل الحلقية للأمبيرون عن طريق تفاعل مثيلة ثيوميثيل الامبيرون (4- AAP) مع الفورمالديهايد والنيول في وسط مائي تحت ظروف مختلفة وفق التفاعل التالي [8]:



وتم إثبات أنه من خلال طريقة الالتحام الجزيئي أن مشتقات الأمينية المستبدلة N- ، N-bis(sulfanylmethyl) قد تعمل كمثبطات انتقائية لـ COX-2 من النوع التنافسي . وفي عام 2020 تم من قبل Valentine اصطناع مشتقات لأسس شيف انطلاقاً من 4-أمينو الأنتي بايرين من خلال تكاثف مجموعة الأمين مع كل من ألدهيد بيتا النفول و3,2-ثنائي هيدروكسي البنز ألدهيد وفق المخطط التالي [7]:



2- هدف البحث:

- ❖ اصطناع مشتق دوائي جديد لأزو انتي بايرن فينيل افرين.
- ❖ التأكد من هوية الناتج طيفياً من خلال مطيافية الرنين النووي المغناطيسي البروتوني $^1\text{H-NMR}$ ومطيافية الرنين النووي المغناطيسي $^{13}\text{C-NMR}$ وباستخدام مطيافية الأشعة تحت الأحمر (FT-IR).
- ❖ دراسة الفعالية البيولوجية للناتج تجاه بعض الجراثيم.

3- المواد وطرائق العمل:

3-1- الأجهزة والأدوات المستخدمة:

- جهاز الطنين النووي المغناطيسي نموذج 400MHz من شركة Bruker السويسرية.
- جهاز الامتصاص الضوئي ما تحت الأحمر نموذج FT-IR-4100 من شركة Jasco اليابانية.
- صفائح كرماتوغرافيا الطبقة الرقيقة من الألمنيوم مطلية بالسليكا جل 60F₂₅₄ قياس 20 X 20 من شركة Merck الألمانية.
- جهاز قياس درجة الانصهار Electrothermal Melting Point Apparatus .
- ميزان حساس من النوع Sartorius BL-210S.
- سخان مزود بمحرك 254nm,366nm مغناطيسي Agimatic P-Selecta 243.
- مصباح UV مزود بلمبتين 254nm,366nm من شركة DESAGA الألمانية.

3-2- المواد الكيميائية المستخدمة:

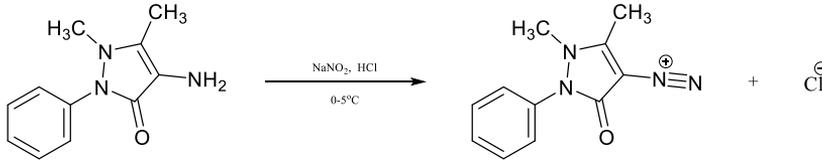
- 4-امينو انتي بايرن، فينيل افرين، نترتيت الصوديوم، كربونات الصوديوم، ايتانول مطلق، هيدروكسيد الصوديوم، دي كلورو ميتان، دي ميتيل سلفوكسيد DMSO، حمض كلور الماء المركز 37%، ميتانول مطلق، ماء مقطر.

3-3- تحضير أزو انتي بايرن فنيل أفرين:

صنع أزو أنتي بايرين فنيل أفرين على مرحلتين:

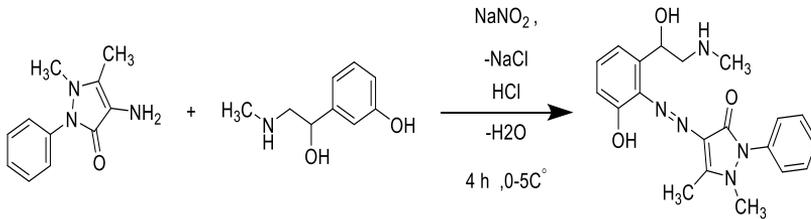
المرحلة الأولى: تحضير ملح الديازونيوم:

يُضاف إلى دورق كروي أحادي العنق (2.035gr, 0.01 mol) من 4-أمينو أنتي بايرين و10ml إيتانول و10ml ماء مقطر و5ml من حمض كلور الماء المركز، ويُوضع في حمام ثلجي درجة حرارته $0-5^{\circ}\text{C}$ ويُحرك حتى تمام الإنحلال، ثم يُضاف بالتدريج قطرة قطرة 15ml محلول مائي من نترتيت الصوديوم (1gr , 0.01 mol) عند درجة الحرارة نفسها حيث يتغير لون المحلول من الأرجواني إلى أصفر برتقالي مما يدل على تشكل ملح الديازونيوم، وبعد ذلك يُحفظ مزيج التفاعل في الثلج لضمان عدم تخرّب الملح .



المرحلة الثانية: إزدواج ملح الديازونيوم مع فينيل أفرين:

يُضاف إلى دورق آخر (1.672gr , 0.01 mol) من الفينيل أفرين بعد إذابته بـ 10 ml إيثانول ومحلول 3gr من كربونات الصوديوم ومحلول 1gr من هيدروكسيد الصوديوم مع التحريك، ثم يُضاف هذا المحلول ببطء قطرة-قطرة إلى ملح الديازونيوم المحضّر سابقاً و عند نفس درجة الحرارة المنخفضة حمام ثلجي حرارته ($0-5^{\circ}\text{C}$) ليبدأ تفاعل الإزدواج مع الاستمرار بالتحريك لمدة 4 ساعات.



يُضاف حمض كلور الماء لتحويل الأساس الفائض إلى ملح صوديومي وعندما يصبح (PH=6) يترسب الناتج، ويُفصل بالترشيح، ويُنقى بإعادة البلورة باستخدام الإيثانول، فتم الحصول على راسب بني فاتح بمردود 58% ودرجة انصهار $m.p = 235-237^{\circ}\text{C}$.

3-5- دراسة الفعالية البيولوجية:

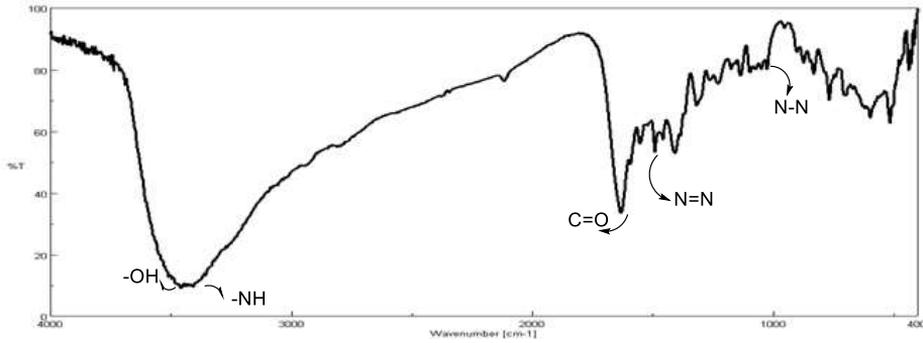
تمت دراسة النشاط البيولوجي لأزو انتي بايرين فنييل أفرين في مخبر الجراثيم في كلية الصيدلة على نوعين من البكتريا الممرضة سريريا: جرثومة إيجابية الغرام (*Staphylococcus Aureus S.T*)، وجرثومة سلبية الغرام (*E. Col*) مزروعتان داخل طبقين من أطباق بتري (Petri) حاويتان على وسط مغذي نوع (agar medium). (11).

وحضرت عينات من المركب المصنع بتركيزين ($50,100\mu\text{gr/l}$) باستخدام مذيب ثنائي ميثيل سلفوكسيد (DMSO)، وعينة من المادة المرجعية (جنتاميسين) (GE) أيضاً بتركيز ($100\mu\text{gr/l}$) باستخدام المذيب نفسه، ووضعت العينات في كل طبق Petri التي تم إعدادها مسبقاً باستخدام أسطوانات من الفولاذ المقاوم للصدأ (stainless steel)، ثم وضعت الأطباق داخل حاضنة مدة (36) ساعة بدرجة حرارة الوسط الخلوي ($36.5-37^\circ\text{C}$).

4- النتائج والمناقشة:

4-1- دراسة بنية ازو انتي بايرن فنييل أفرين:

تم تحديد هوية الناتج باستخدام الطرائق الطيفية $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ و (FT-IR)، حيث أظهر طيف الأشعة ما تحت الحمراء (الشكل (1)) للمركب وجود عصابات امتصاص رئيسية عند الأعداد الموجية 1408 Cm^{-1} عائدة لامتصاص مجموعة (N=N)، كما أظهر الطيف عصابة امتصاص قوية عند (1681cm^{-1}) تعود لامتصاص مجموعة الكربونيل (C=O)، وعند 3460 Cm^{-1} تعود لتداخل امتصاص الروابط (NH,OH) في حلقة الفينيل أفرين و الانتي بايرن بالإضافة لامتصاصات أخرى موضحة في الجدول (1).

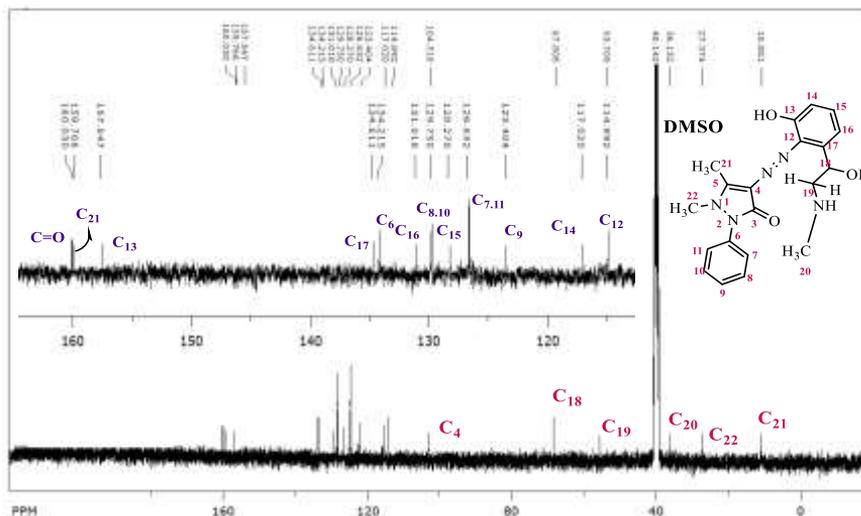


الشكل (1): طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمنتج

الجدول (1): قيم عصابات الامتصاص في طيف (FT-IR) للمنتج

العدد الموجي (ν Cm ⁻¹)	الزمرة الوظيفية
3461	-OH,-NH
1681	C=O
1593-1490	C=C
1407	N=N
3050	C-H(Sp ² Stretch)

كما سجل الرنين النووي المغناطيسي الكربوني الشكل (2) للمنتج في ثنائي ميثيل سيلفوكسيد المديتر (DMSO)، ويبين طيف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني-¹³C NMR، باستخدام d6-DMSO للمركب الناتج عدة انزياحات تعود إلى ذرات كربون مختلفة في المركب الناتج، حيث ظهر انزياح عند (160.03 ppm) عائد للكربون مجموعة الكربونيل (C=O).بالإضافة لانزياحات اخرى عند (159.77, 134.22, 126.63, 67.81ppm) تعود لذرات الكربون: (C5,C15,C7,11,C18) على الترتيب.

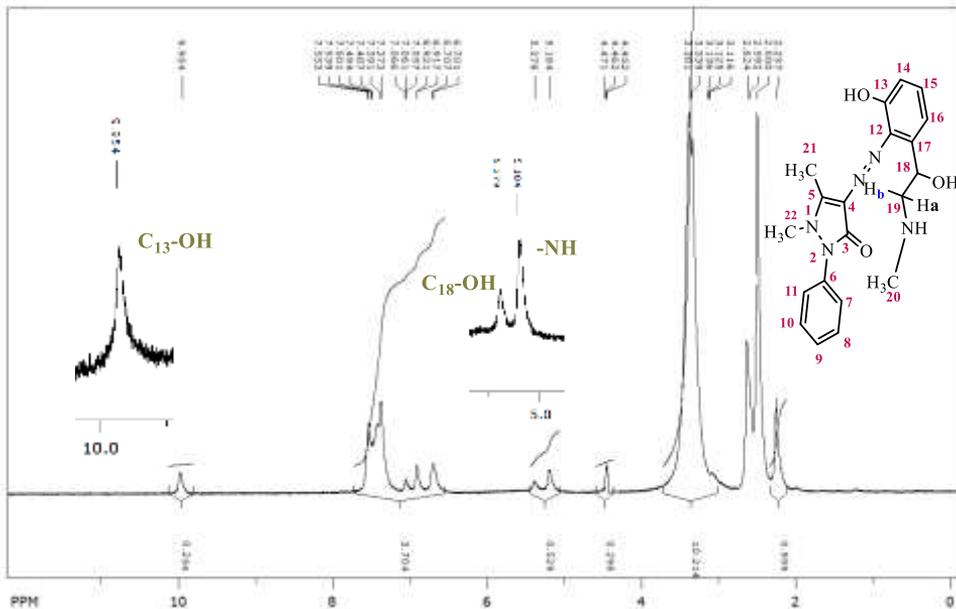


الشكل (2): طيف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني ^{13}C -NMR للمنتج

الجدول (2): قيم الانزياحات لطيف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني ^{13}C -NMR للمنتج

الانزياح الكيميائي ppm	No	الانزياح الكيميائي ppm	No
134.22	C ₁₅	160.03	C=O
128.27	C ₁₆	104.52	C ₄
134.61	C ₁₇	159.77	C ₅
67.81	C ₁₈	131.02	C ₆
123.98	C ₂₀	126.63	C _{7,11}
53.71	C ₁₉	129.57	C _{8,10}
36.15	C ₂₀	123.40	C ₉
10.88	C ₂₁	141.89	C ₁₂
27.37	C ₂₂	157.55	C ₁₃
		117.02	C ₁₄

كما سجل طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني الشكل (3) لأزو أنتي بايرين فنيل أفرين في ثنائي ميثيل سيلفوكسيد المديتر (DMSO)، حيث يبين الطيف ظهور أربع عند (6.71ppm, d,1H) تعود للبروتون المرتبط بالكربون (14)، (6.92ppm, d,1H) و لبروتون الكربون (16)، و (7.39ppm,d,1H) لبروتون الكربون (9)، و (7.55ppm,d,2H) لبروتوني ذرتي الكربون (7 و 11)، بالإضافة لإنزياحات أخرى موضحة في الجدول (3).



الشكل(3): طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني $^1\text{H-NMR}$ للناتج

الجدول(3): قيم الانزياحات لطيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني $^1\text{H:NMR}$ للناتج

اشارات ثنائية:

1H-NMR(δ ,ppm)	الرقم
7.55ppm (2H,d)	C _{7,11} -H
7.50-7.48 ppm (2H,t)	C _{8,10} -H
9.95 ppm (1H,s)	C ₁₃ -OH
6.71 ppm (1H,d,J=4 Hz)	C ₁₄ -H
7.07-7.05 ppm (1H,t, J1=2Hz, J2=1.6Hz)	C ₁₅ -H
6.92 ppm (1H,d)	C ₁₆ -H
4.47-4.45 ppm (1H,t,, J1=3.6Hz, J2=4Hz)	C ₁₈ -H
2.62-2.59 ppm (1H,t,J1=4.4 Hz, J2=3.6Hz)	C ₁₉ -Ha
3.11-3.13 ppm (1H,t,J1=J2=4.2Hz)	C ₁₉ -Hb
3.38 ppm (3H,s)	C ₂₀ -H
2.25 ppm(3H,s)	C ₂₁ -H
3.34 ppm(3H,s)	C ₂₂ -H
5.18 ppm(1H,s)	N-H

4-3- دراسة الفعالية البيولوجية للنتاج:

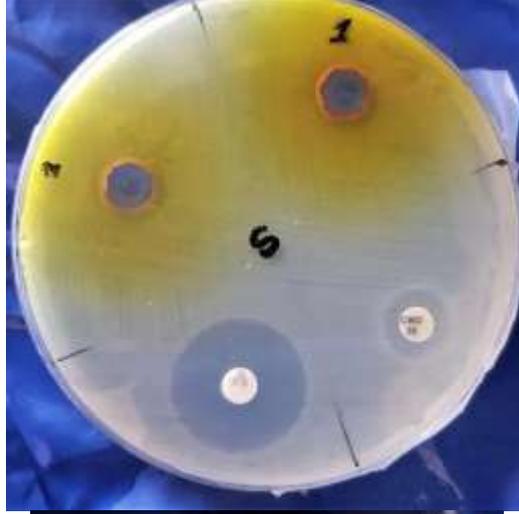
تمت دراسة النشاط البيولوجي للمركب المصنع على نوعين من البكتريا، وتحديد التركيز المثبط الأدنى MIC.

اصطناع وتوصيف مشتق دوائي جديد لأزو 4-أمينو أنتي بايرين فنييل أفرين ودراسة فعاليته البيولوجية

حُضرت عينتان من المركب بتركيزين (100µg/ml) و (50µg/ml) وعينة من المادة المرجعية (جنتاميسين) (GE) بالتركيز (100µg/ml) باستخدام مذيب ثنائي ميثيل سلفوكسيد (DMSO)، وضعت العينات داخل الأطباق بواسطة أسطوانات من الستانلس ستيل قطرها حوالي (8mm)، تحوي جرثومة إيجابية الغرام (Staphylococcus Aureus) و جرثومة سلبية الغرام *E.Coli* وتم الحضان لمدة 36 ساعة عند درجة حرارة الوسط الخلوي 36.5-37°C.

الجدول (4): أقطار مناطق التنشيط للمركبين اتجاه الجرثومتين

قطر منطقة التنشيط (mm)	تركيز العينة	العينة	نوع الجرثومة
12	50µgr/ml	النتاج 2 1	Staphylococcus Aureus(S.T) ايجابية الغرام
14	100µgr/ml		
19	1mgr/ml	جنتاميسين	
24	50µgr/ml	النتاج 2 1	Ecoli سلبية الغرام
27	100µgr/ml		
30	1mgr/ml	جنتاميسين	



E.Col

Staphylococcus Aureus

الشكل (5): مناطق التثبيط للمنتج تجاه الجرثومتين

لوحظ من الشكل السابق: من أجل الجرثومتين إيجابية الغرام (*Staphylococcus Aureus*) و سلبية الغرام (*E. Col*) وجود مناطق تثبيط (هالة عدم نمو) للمنتج كما هو موضح بالجدول (4)، أي أن للمركب قدرة تثبيطية كبيرة اتجاه الجرثومة سلبية الغرام *E. Col* أما بالنسبة للجرثومة إيجابية الغرام *Staphylococcus* أبدى فعالية لآبأس بها مقارنة بالمادة المرجعية الجنتاميسين.

5- الاستنتاجات والمقترحات:

1. أدى تفاعل الفينيل افيرين مع ملح الديازونيوم للانتي بايرين إلى تشكل مشتق دوائي جديد.
2. حددت هوية المركب بالاعتماد على الطرائق المطيافية كطيف أشعة تحت الحمراء وطيفي الطنين النووي المغناطيسي البروتوني والكربوني .
3. كما درست الفعالية البيولوجية للمركب على نوعين من الجراثيم إيجابية الغرام (*Staphylococcus Aureus*) و سلبية الغرام (*E. Col*) ووجد أن للمركب قدرة تثبيطية كبيرة اتجاه الجرثومة سلبية الغرام *E. Col* ؛ إذ بلغ قطر هالة عدم النمو 27mm، أما بالنسبة للجرثومة إيجابية الغرام *Steaphylococcus* أبدى فعالية لأبأس بها مقارنة بالمادة المرجعية الجنتاميسين .
4. نقترح اصطناع المزيد من مشتقات الأزو انتي بايرين الدوائية نظراً لفعاليتها البيولوجية العالية تجاه البكتريا الممرضة سريعاً.

شكر وتقدير:

يتقدم المؤلفون بخالص الشكر والعرفان للدكتورة ميساء علوش على ما قدمته من مساعدة في إنجاز هذا البحث.

6-المراجع:

1. Vardanyan, R., & Hruby, V. (2006). *Synthesis of essential drugs*. Elsevier.
2. Metwally, K. A., Abdel-Aziz, L. M., Lashine, E. S. M., Husseiny, M. I., & Badawy, R. H. (2006). Hydrazones of 2-aryl-quinoline-4-carboxylic acid hydrazides: Synthesis and preliminary evaluation as antimicrobial agents. *Bioorganic & medicinal chemistry*, 14(24), 8675-8682.
3. Shoaib, M., Rahman, G., Shah, S. W. A., & Umar, M. N. (2015). Synthesis of 4-aminoantipyrene derived Schiff bases and their

- evaluation for antibacterial, cytotoxic and free radical scavenging activity. /// *Bangladesh Journal of Pharmacology*///, 10(2), 332-36.
4. Cunha, S., Oliveira, S. M., Rodrigues Jr, M. T., Bastos, R. M., Ferrari, J., de Oliveira, C. M., ... & Lariucci, C. (2005). Structural studies of 4-aminoantipyrine derivatives. *Journal of molecular structure*, 752(1-3), 32-39.
 5. Sahoo, J., Sahoo, C. R., Sarangi, P. K. N., Prusty, S. K., Padhy, R. N., & Paidesetty, S. K. (2020). Molecules with versatile biological .
 6. activities bearing antipyrinyl nucleus as pharmacophore. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 186, 111911.
 7. Ossai, V., Obiefuna, A. P., Laraps, B. C., Okenyeka, O. U., Ezeorah, J. C., Dege, N., ... & Obasi, N. L. (2020). Crystal structural and in silico studies of Schiff bases derived from 4-aminoantipyrine. *Solid State Sciences*, 106, 106293.
 8. Akhmadiev, N. S., Mescheryakova, E. S., Khairullina, V. R., Akhmetova, V. R., & Ibragimov, A. G. (2020). Green synthesis of new sulfanyl derivatives of ampyrone and prediction of their anti-inflammatory activity. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 56(4), 473-481.

عزل مركب جديد Viscumine من نبات الهدال *Viscum Album. L* السوري

د. غسان وسوف * سامر حمدان **

ملخص البحث

تم عزل مركب جديد فيسكومين من نبات الهدال السوري (*Viscum Album L.*) بالطرائق الكروماتوغرافية المختلفة وقد أثبتت بنيته بالتحاليل المطيافية: [IR , $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, DEPT (135°, 90°) , HETCOR , $^1\text{H-}^1\text{H COSY}$, HMBC].

كلمات مفتاحية: الهدال ، عزل ، فيسكومين.

** -أستاذ مساعد في كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سورية.

** - طالب دكتوراه في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث

Isolation of new compound Viscumine from Syrian *Viscum Album. L*

abstract

Viscumine new compound was isolated from Syrian *Viscum Album .L*, by chromatographic methods. Viscumine Structure was Determined by spectroscopic analysis [IR , $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, DEPT (135°, 90°) , HETCOR , $^1\text{H-}^1\text{H COSY}$, HMBC].

key words: Viscum Album L. , Isolation , Viscumine

المقدمة :

الهدال (*Viscum Album.L*) شجيرة معمرة طفيلية تنتمي إلى الفصيلة البنفسجية (*Violaceae*) والجنس (*Viscum*)، وهي شجيرة ذات أوراق متقابلة يتراوح ارتفاعها بين (30-70)cm. و ينتشر في أغلب مناطق العالم (أوريا ، آسيا ، الهند، أمريكا الجنوبية) [1,2].

استعمل الهدال لمعالجة فرط التوتر الشرياني و تصلب الشرايين و الروماتيزم و أمراض القلب العصبية المنشأ في الطب الصيني [3]. وقد استعملت مستخلصاته علاجاً بديلاً ومكماً لمرض السرطان [4]. حيث استخدمت مستخلصات الهدال في معالجة كل من سرطان الرئة والبنكرياس [5,6,7,8]، وعلاج سرطان الخلايا الحشوية الجلدي [9]، وتعمل مستخلصات الهدال مع فلافونويد كيرسيتين (quercetin) على الحد من السمية الخلوية التي تسببها الأدوية المضادة للأورام أثناء العلاج الكيميائي للسرطان [10]. كما تبين أن المستخلص المائي لنبات الهدال يملك تأثيراً مهدئاً ومضاداً للصرع وللاضطرابات النفسية [11]، كما أظهرت المستخلصات المائية والميثانولية نشاطاً قوياً مضاداً للأكسدة [12]. ويمتلك الهدال خصائص مضادة للالتهاب [13].

بينت دراسات سابقة أن الهدال (*Viscum Album.L*) يحتوي على فلافونيدات و مركبات فينولية وفيسكوتوكسين [14]. وقد تمكن الباحث Didem Deliorman من عزل أربع مركبات من نبات الهدال هي:

1-VA-1: Syringin.

2-VA-4: 5,7-dimethoxy-flavanone-4'-O-[β-piofuranosyl(1→2)]-β- glucopyranoside.

3-VA-9: Coniferin.

4-VA-15: Kalopanaxin [15].

كما عزل مركب آخر هو :

2,6-dimethylocta-2,7-adiene-1,6-diol-6-O-[6'-O-β-apiofuranosyl]-β-glucopyranoside [16]

- وفي عام 2012 عزل Bashar Amer وفريقه قلوئدين جديدين من الهدال الأوربي [17] هما:
1- 4, 4',5 -trihydroxy-3,3'-
iminodibenzoic acid.

2- 4, 4',5, 5'-tetrahydroxy-3,3'-iminodibenzoic acid.

- وفي عام 2018 عزل فريق من العلماء البرازيليين مجموعة من المركبات الفينولية [18] هي:

caffeic acid , chlorogenic acid , sakuranetin , isosakuranetin, syringenin 4-O-glucoside , syringenin 4-O-apiosyl-glucoside, alangilignoside C and ligalbumoside A compounds.

-لقد تمكنا من عزل مركب جديد من نبات الهدال السوري ونكون بذلك قد أضفنا هيكلاً جديداً للمركبات العضوية وأسميناه بـ Viscumine:

تم فصل وتنقية المركب Viscumine كما هو مبين في الجزء التجريبي، وتم إثبات بنيته من خلال تقنيات مطيافية الـ NMR أحادي البعد وثنائي البعد ومطيافية الـ IR. وهو عبارة عن راسب أبيض بلوري يذوب بشكل جيد في الكلوروفورم.

هدف البحث:

إجراء دراسة كيميائية لنبات الهدال، لاستخلاص وعزل ما أمكن من المركبات الموجودة في هذا النبات وإثبات بنيتها ، نظراً لأهمية المنتجات الطبيعية والاستخدام الواسع لنبات الهدال في الطب خصوصاً معالجة أمراض السرطان.

الأجهزة والأدوات المستخدمة

-سجلت أطياف الطنين النووي المغناطيسي ، الكربوني و البروتوني على مطياف (Bruker 400MHz) وتم تسجيل أطياف IR ، على مطياف (FT – IR) (JASCO – 410 . كما استخدم جهاز تبخير دوراني من شركة Jasco وأعمدة كروماتوغرافية مختلفة القياسات بالإضافة إلى زجاجيات مختلفة، صفائح TLC تحضيرية وتحليلية زجاجية وألمنيومية مطلية بالسيلكاجيل المفلور F_{240.60} بقياسات مختلفة من إنتاج شركة Merck الألمانية وسيلكاجيل S. Silicagel (مخصص للأعمدة الكروماتوغرافية) ذو النعومة (230- 400 mesh, ASTM) ، سيلكاجيل Silica gel DF من شركة Riedel – De Haën AG .

2.2. المواد الكيميائية المستخدمة

مذيبات عضوية (ميتانول ، كلوروفورم ، أسيتون، نظامي الهكسان) تجارية تمت تنقيتها، هيدروكسيد الصوديوم ، كلور الكالسيوم، استخدمت جميعها نقية ومن إنتاج شركات

مختلفة، والماء المقطر.

الاستخلاص و الفصل :

تم جمع الجزء الخضري (أوراق وأغصان النبات) لنبات الهدال (*Viscum Album*) في أواخر موسم الإزهار من الملاحظات القريبة من جنوب منطقة قطنا في شهر آب عام 2015. وقد قام الأستاذ الدكتور أنور الخطيب (من قسم علم النبات في كلية العلوم جامعة دمشق) مشكوراً سابقاً في عام 2006 بتحديد هوية النبات . تم تجفيف الجزء المجموع في الظل في مكان جاف وجيد التهوية، ثم طحن ووزن، فكان وزنه بعد الطحن والتجفيف 2 كغ.

تم نقع 1 كغ من الجزء الخضري لنبات الهدال السوري في 2.5 لتر من الكلوروفورم لمدة سبعة أيام على البارد مع التحريك دورياً، فصلت الخلاصة الكلوروفورمية عن نفل النبات بالترشيح ونقع المتبقي مرة ثانية في 1.8 لتر من الكلوروفورم لمدة سبعة أيام ، فصلت الخلاصة الكلوروفورمية عن نفل النبات بالترشيح ، وحدت الخلاصتان فكان الحجم الكلي للخلاصة الكلوروفورمية (3.7) ل وقد أعطت الخلاصة اختباراً إيجابياً للترينات. تم تركيز الخلاصة بتبخير المذيب بواسطة مبخر دوراني فصلنا على خلاصة مركزة وزنها البدائي (79) غ وهي مادة لزجة بنية قاتمة اللون ، تذوب بشكل جزئي في نظامي الهكسان و تذوب أيضاً بشكل جزئي في البنزن ، وتذوب بشكل أفضل في الكلوروفورم وفي الأسيتون . تركت الخلاصة في المجفف لمدة تسعة أيام فصلنا على كتلة خضراء قاتمة وزنها النهائي (47) غ .تم استخلاص الخلاصة الكلوروفورمية بالايتر الأيتلي(15-10) مل/غ مرتين، فصلنا على خلاصة ايترية حجمها (580) مل (بسبب انخفاض درجة تبخر الايتر الايتيلي وارتفاع درجة الحرارة اثناء الاستخلاص)، و متبقي صلب أهمل لصغر وزنه. عولجت الخلاصة الايترية بمحلول ماءات الصوديوم % 25 لعدة مرات حيث تشكل نتيجة المعالجة الأولى والثانية راسب (H1) أبيض مخضر تم فصله بالترشيح وكان وزنه(9.2) غ، وتبين انه لا يذوب في نظامي الهكسان والبنزن ، ويذوب بشكل جزئي في الكلوروفورم والأسيتون ويذوب بشكل أفضل في الميثانول. ثم غسلت الخلاصة الإيتيرية

بالماء المقطر حتى تمام التعديل ، و جففت بكلور الكالسيوم ورشحت ثم بخرت الخلاصة الإيتيرية حتى تمام التجفيف، فكان وزنها النهائي (13) غ وتذوب بصعوبة في نظامي الهكسان وحلقي الهكسان وتذوب في البنزن والإيتر الايتيلي و الكلوروفورم بشكل كامل.

الفصل والتنقية:

الفصل التمهيدي للخلاصة الإيتيرية المعتدلة :

بهدف فصل مكونات الخلاصة الإيتيرية المعتدلة فصلاً تقريبياً (تمهيدياً) تم تعبئة (185) غ من السيلكاجل ذي النعومة mesh (400 – 230) بالطريقة الجافة في عمود كروماتوغرافي قطره(4) سم وطوله (80) سم وحمل عليه 4 غ من الخلاصة الايتيرية المعتدلة بالطريقة الجافة . ثم جرفت مكونات الخلاصة من العمود بالجمل التالية:

نظامي هكسان : كلوروفورم (0:100 ، 1:99 ، 3:97 ، 5:95 ، 6:94 ، 7:93 ، 8:92 ، 9:91 ، 10:90 ، 11:89 ، 12:88 ، 13:87 ، 14:86 ، 15:85 ، 16:84 ، 17:83 ، 18:82 ، 20:80 ، 22:78 ، 24 :76 ، 30:70) ، وكان أحجام هذه الجمل على الترتيب (ل): 1 ، 0.5 ، 1 ، 0.5 ، 0.5 ، 1 ، 1.5 ، 1.6 ، 1.8 ، 1.6 ، 1.5 ، 1 ، 1 ، 1 ، 1 ، 1.5 ، 2 ، 2 ، 1.6 ، 1.8 ، 1.7 ، 1.5 ، 1 ، 1 .

وتم جمع مذيبات الجرف الخارجة من العمود بأجزاء متساوية حجم كل منها 100 مل ورقمت الأجزاء بحسب تتالي خروجها من العمود. وتمت مراقبة سير عملية الفصل بكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة T.L.C . و وحدت الأجزاء الفرعية المتشابهة وبخر المذيب. فتم الحصول على ثلاث أجزاء رئيسية

* تم الحصول على الجزء الأول (E3) بتوحيد الأجزاء الفرعية: (79-84) المتشابهة والمنجرفة من العمود بالجملة نظامي هكسان : كلوروفورم (10:90) وكان وزن هذا الجزء بعد تبخير المذيب (89) مغ وهو مادة صمغية تذوب بصعوبة في نظامي الهكسان ، بينما تذوب جيداً في الكلوروفورم.

الفصل الدقيق (التنقية) :

* تم تحميل الجزء الأول (E3) بالطريقة الجافة على عمود كروماتوغرافي قطره 10م

وطوله 20 سم يحوي طوراً صلباً من السيليكاجيل وزنه 10 غ ثم جرفت مكونات هذا الجزء من العمود بالجمال التالية: نظامي هكسان: كلوروفورم (1:99، 3:97، 5:95، 8:92، 10:90، 11:89، 13:87) وكان أحجام هذه الجملة على الترتيب (مل): 100، 100، 150، 130، 170، 150، 170. وتم جمع مذيبات الجرف الخارجة من العمود بأجزاء متساوية حجم كل منها 10 مل ورقمت

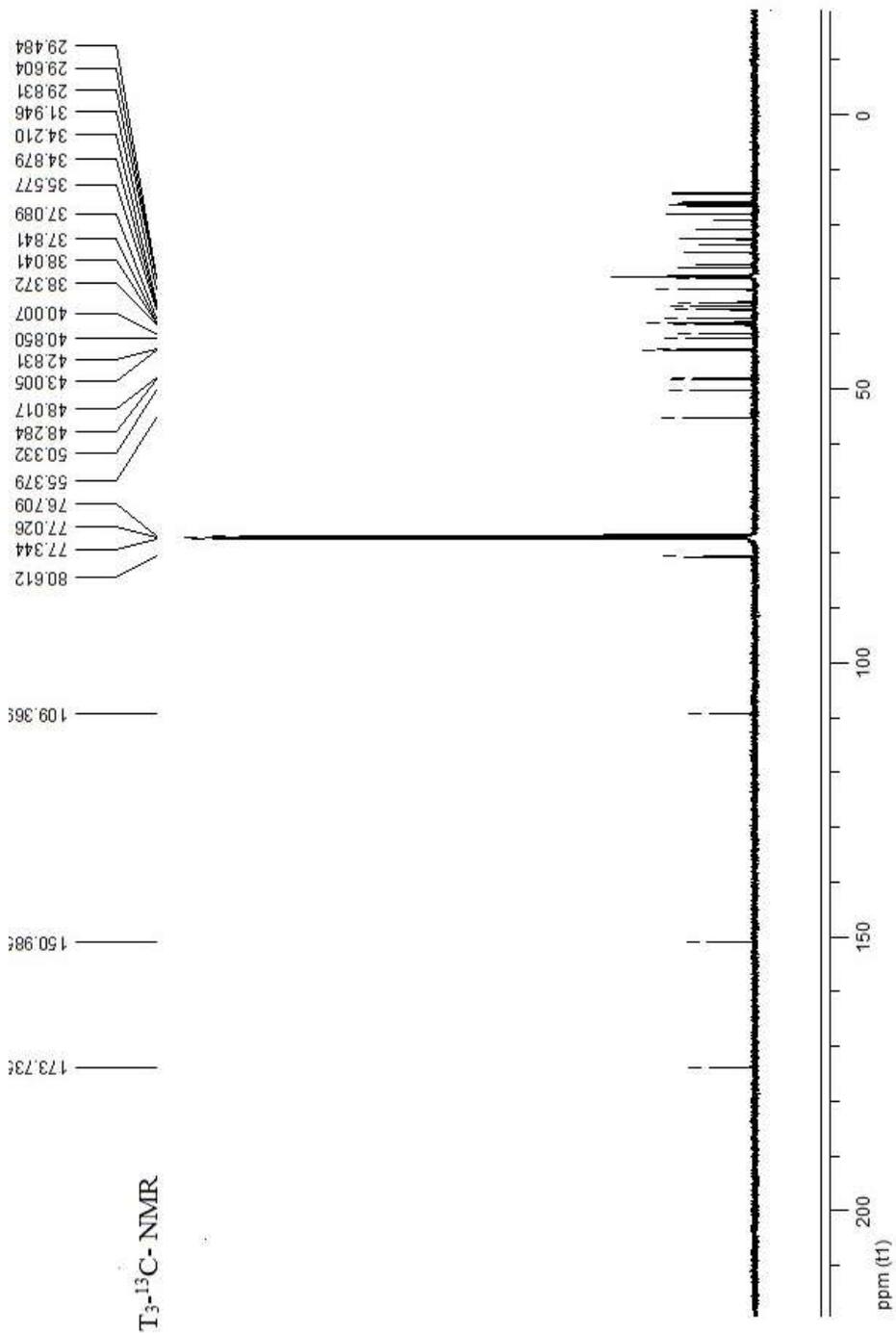
الأجزاء بحسب تتالي خروجها من العمود. وتمت مراقبة سير عملية الفصل بكمروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة T.L.C. فتم الحصول بعد توحيد الأجزاء الفرعية (87-96) المتماثلة والمنجرفة من العمود بالجملة نظامي هكسان : كلوروفورم (13:87) على مركب نقي (المركب T3) على شكل صمغي وزنه (33) مغ. قمنا بتسجيل الأطياف التالية للمركب T3:

[IR, 1H-NMR ,13C-NMR ,DEPT (135°, 90°) , HETCOR , 1H-1H COSY , HMBC].

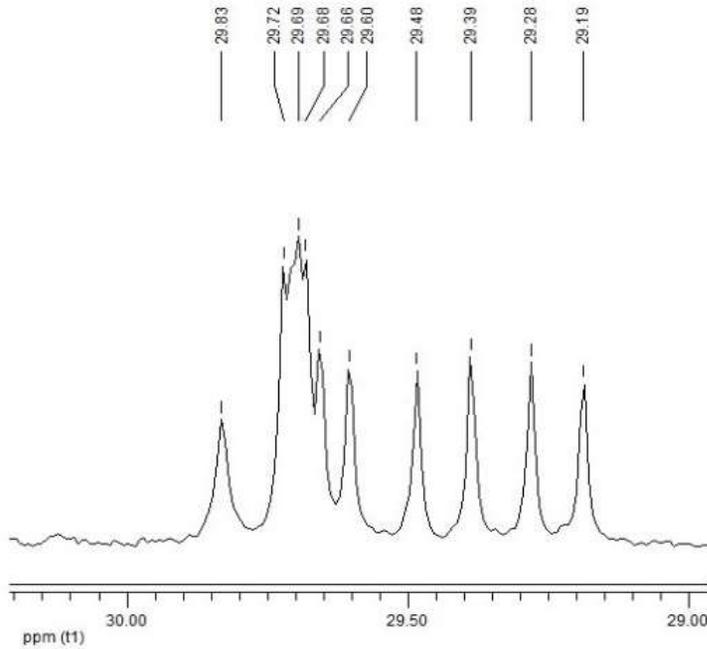
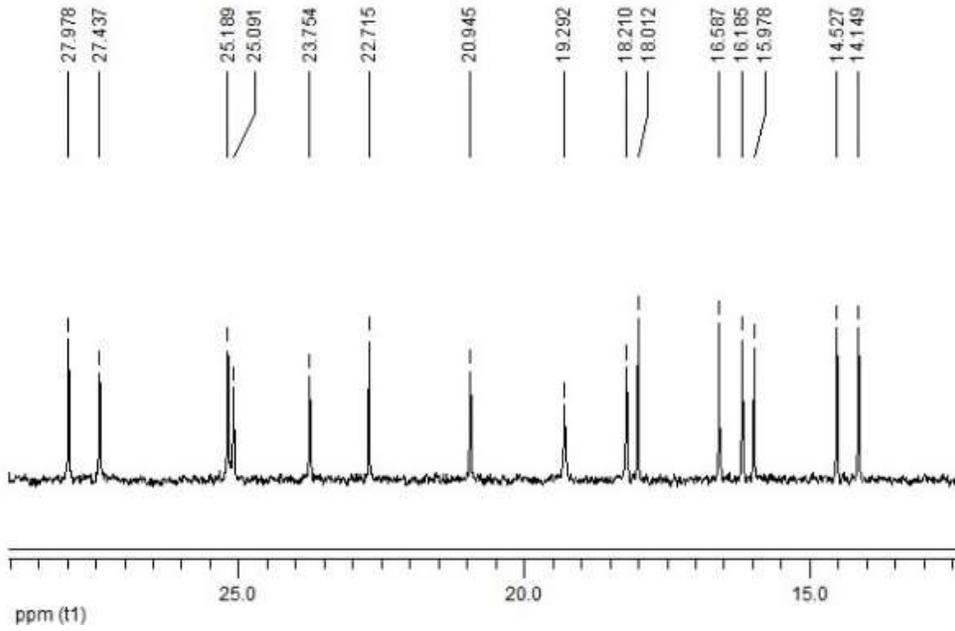
المناقشة و النتائج :

-إثبات بنية المركب T3:

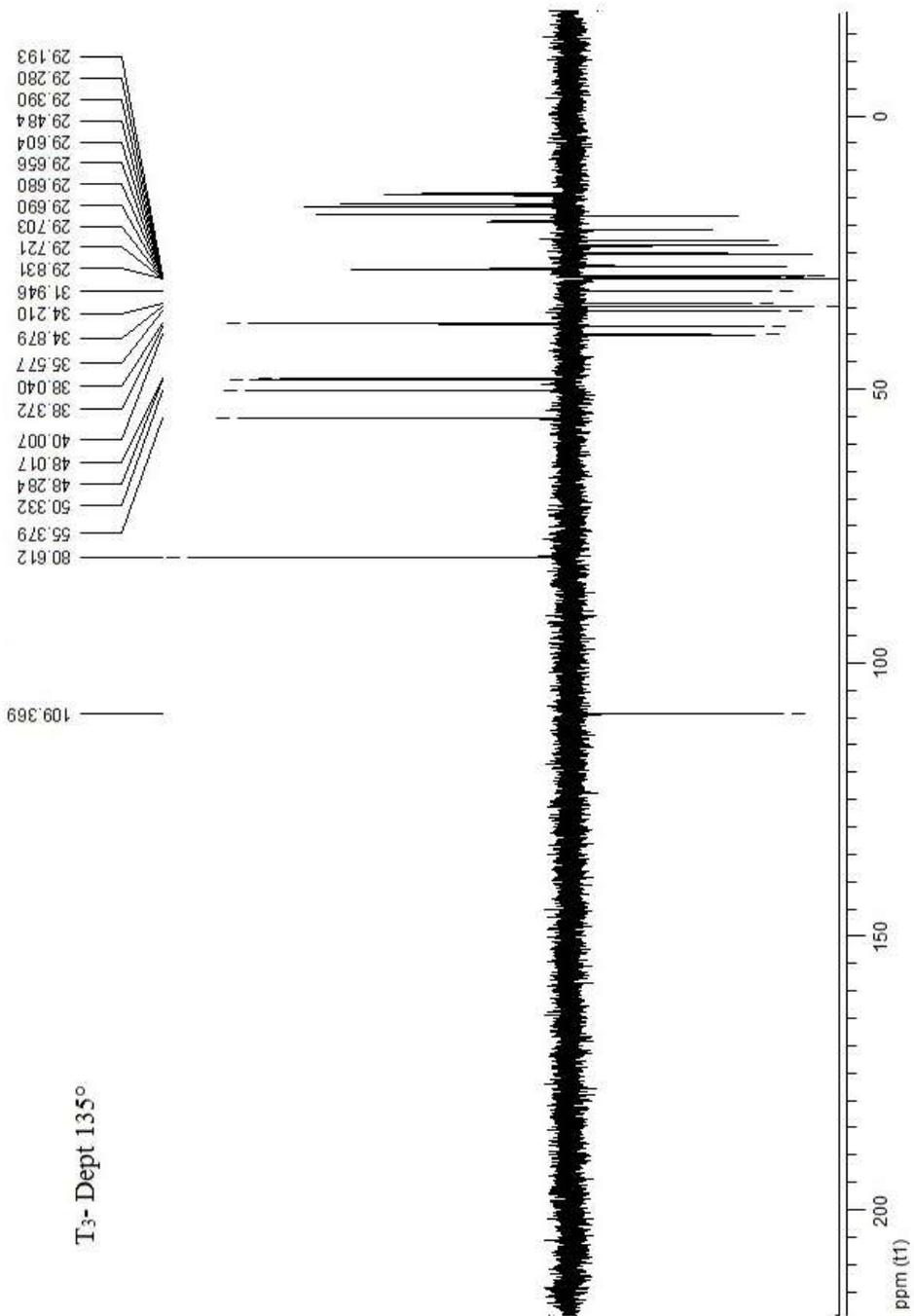
يتضح من طيف ^{13}C - NMR (الشكل 1) والأجزاء الموسعة له (الشكل 2) للمركب T3 أن هيكله الكربوني يحوي 46 ذرة كربون. ويتبين من طيفي $(135^\circ, 90^\circ)$ Dept والأجزاء الموسعة لها (الأشكال 3,4,5,6,7) أن: ثمان منها أولية (8CH_3) ، وخمسة وعشرون منها ثانوية (25CH_2) ، و ست منها ثالثية (6CH) ، و سبعة منها رابعة (7C) (غابت إشاراتهما في طيف Dept [19]).



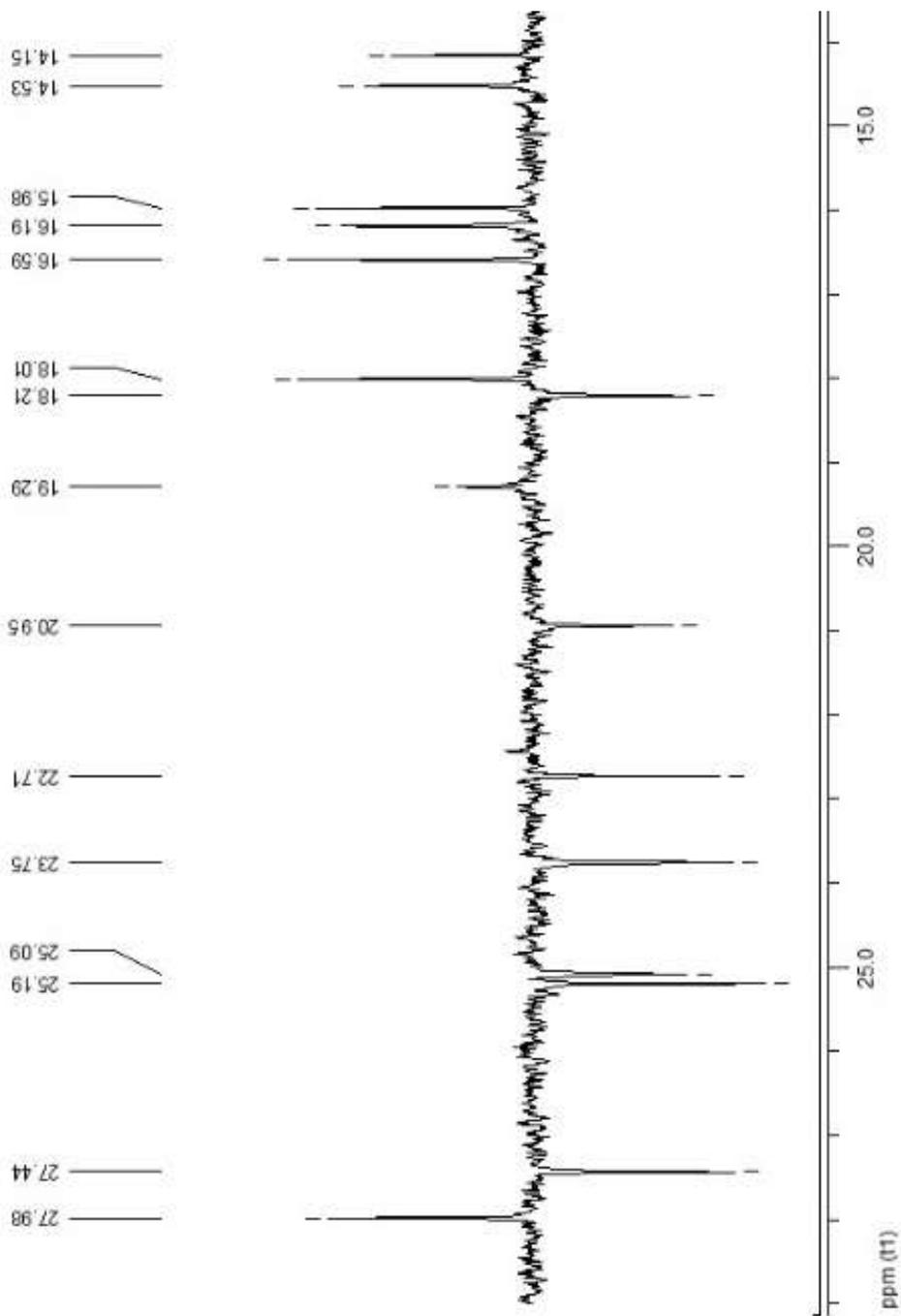
الشكل (1) طيف ^{13}C -NMR للمركب Viscumine في الـ $CDCl_3$.



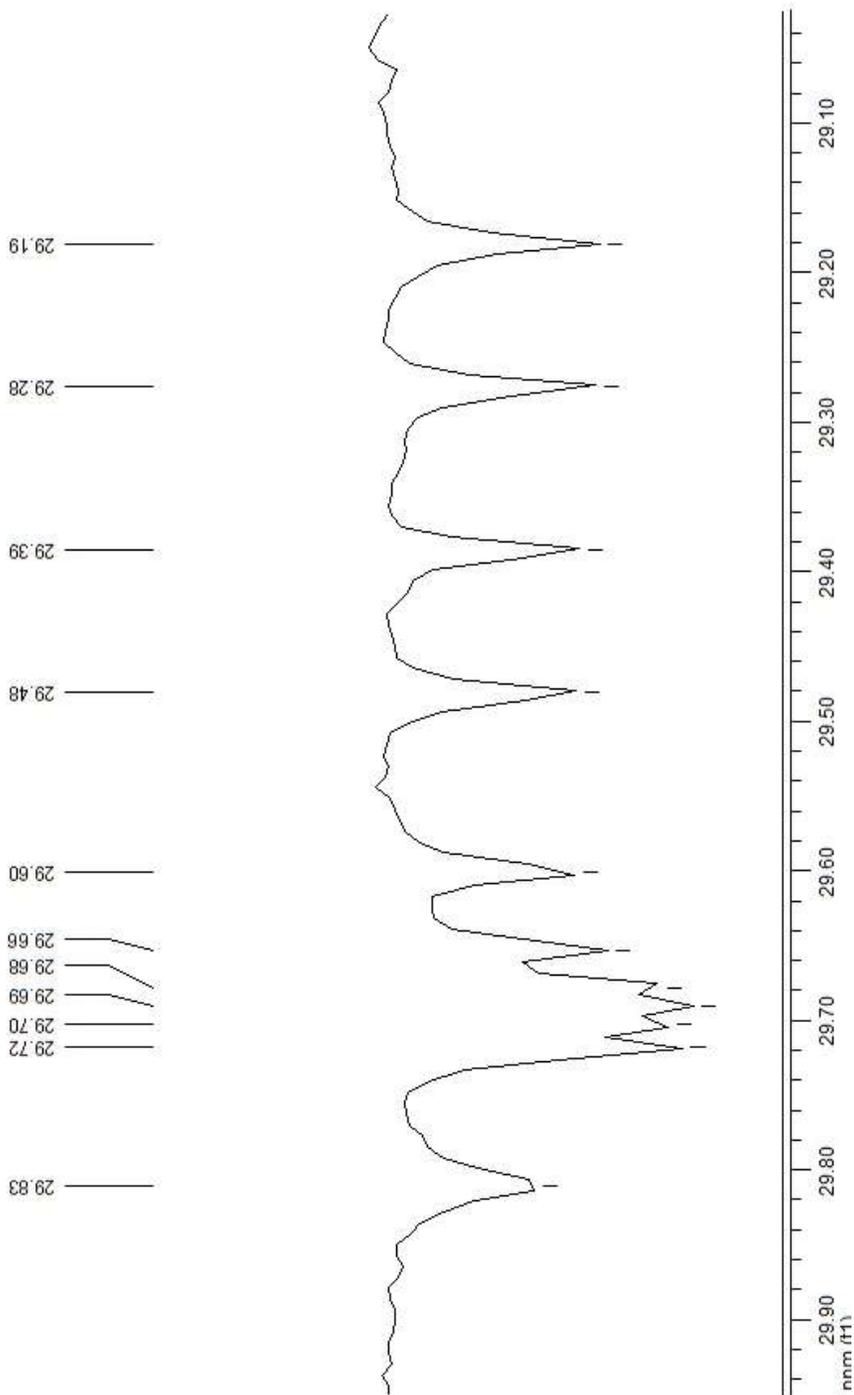
الشكل (2) جزء موسع لطيف $^{13}\text{C-NMR}$ للمركب Viscumine في الـ CDCl_3 .



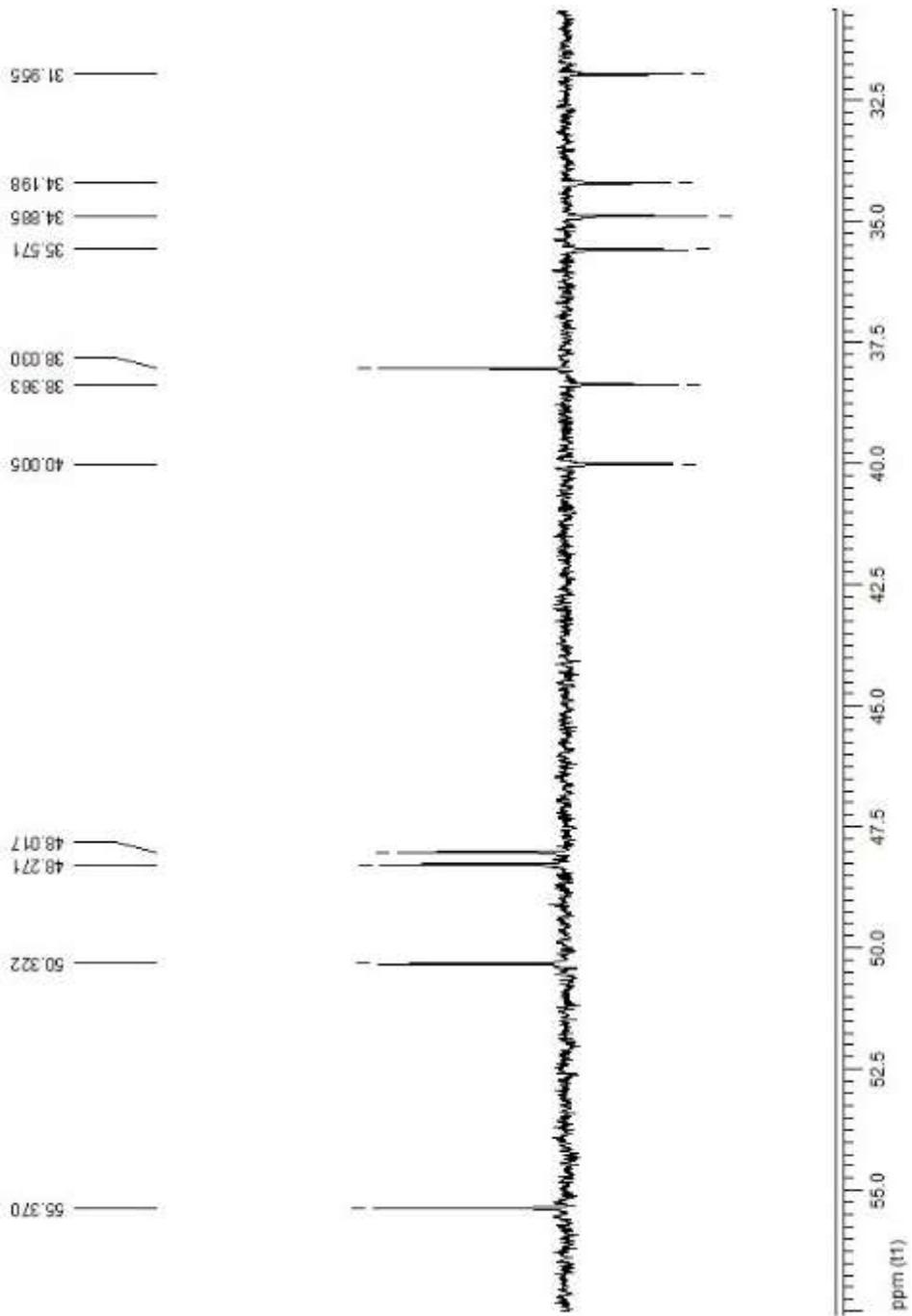
الشكل (3) طيف DEPT (135°) للمركب Viscumine في الـ CDCl₃.



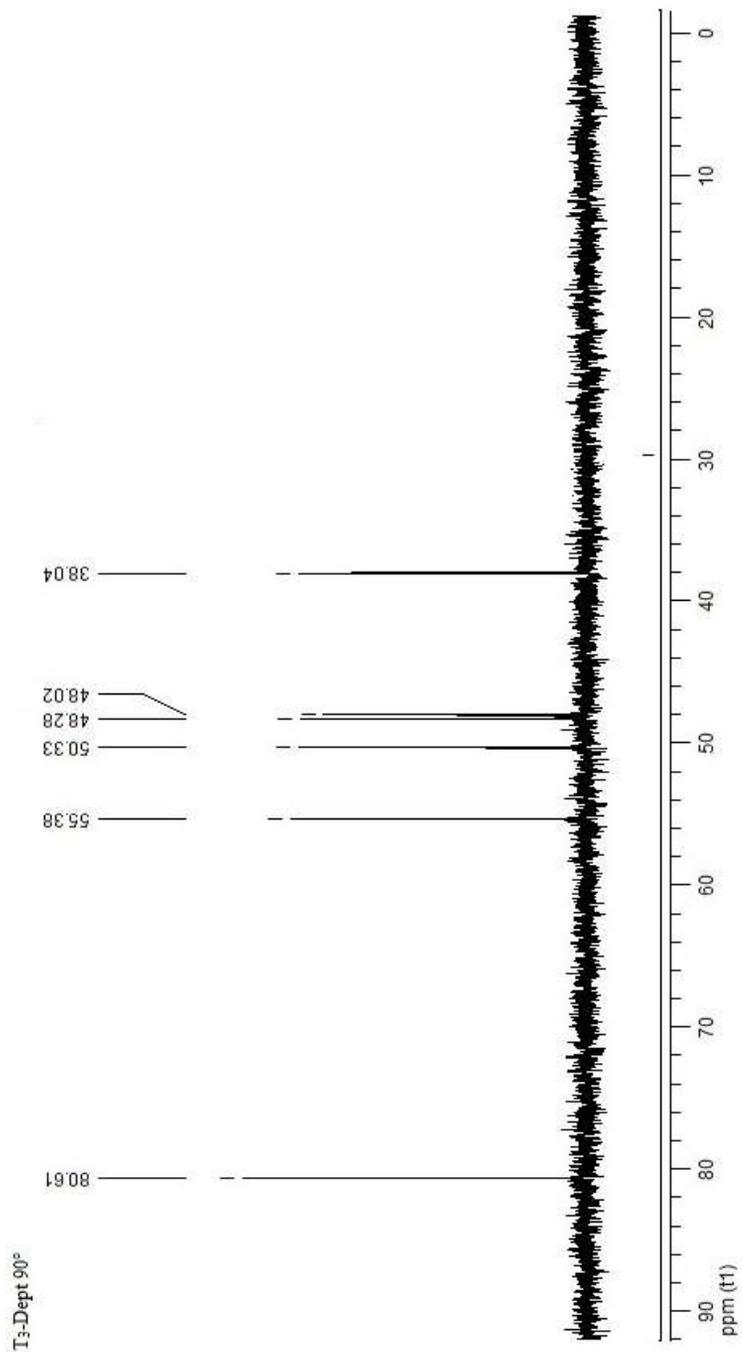
الشكل (4) جزء موسع لطيف DEPT (135°) للمركب Viscumine في الـ CDCl₃.



الشكل (5) جزء موسع لطيف DEPT (135°) للمركب Viscumine في الـ CDCl₃.



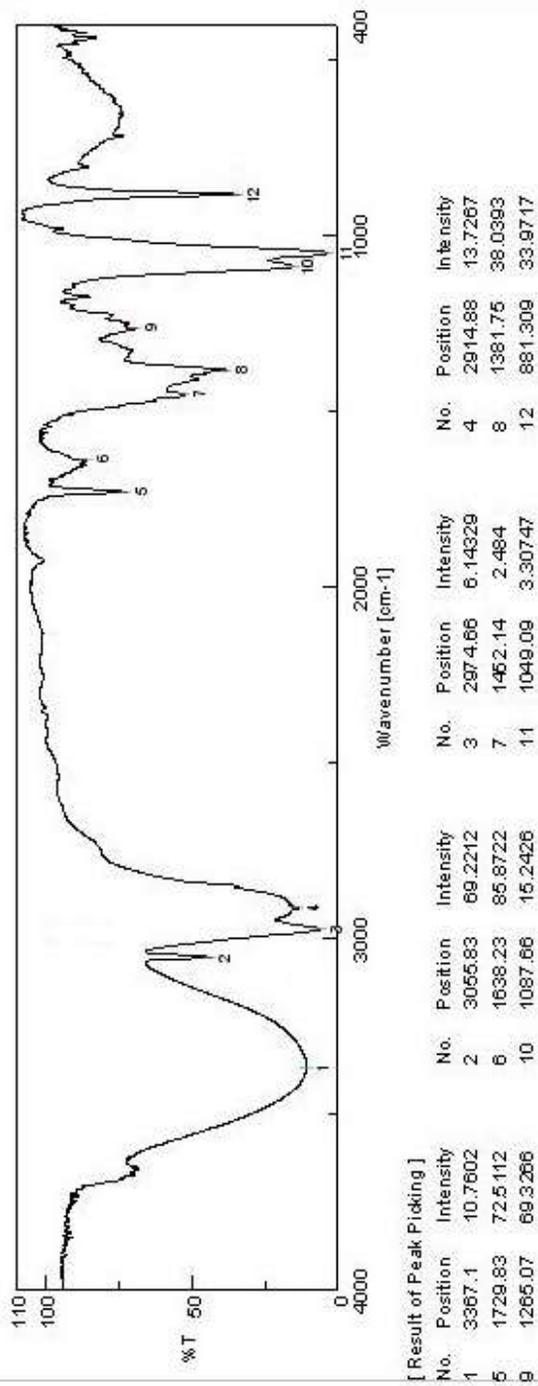
الشكل (6) جزء موسع لطيف DEPT (135°) للمركب Viscumine في الـ CDCl₃.



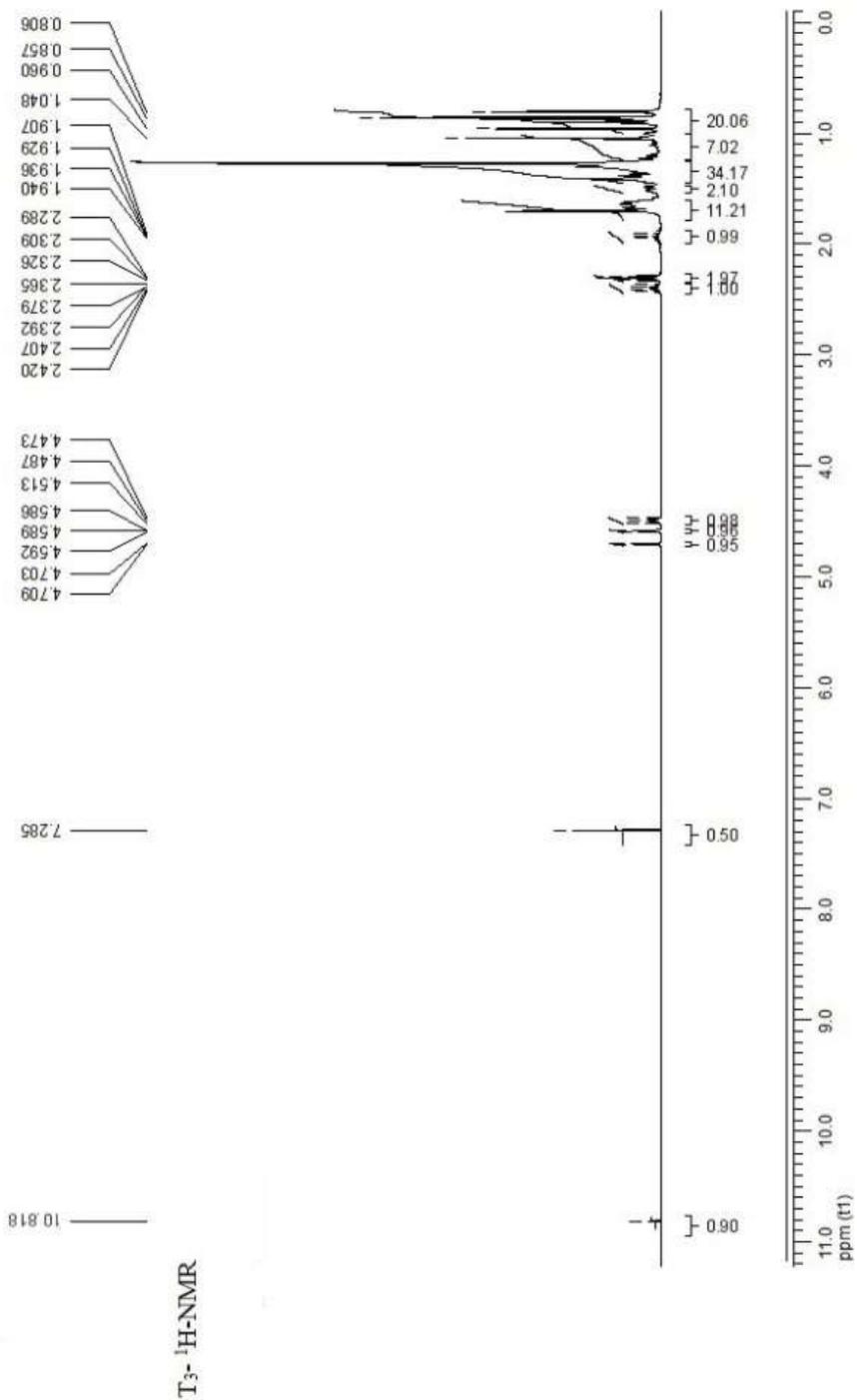
الشكل (7) طيف DEPT (90°) للمركب Viscumine في الـ $CDCl_3$.

إن ذرة الكربون الثالثة ذات الانزياح (80.61) مرتبطة بـ OH التي يدل على وجودها ظهور عصابة امتصاص عند (3367.1cm^{-1}) في طيف IR (الشكل 8) لهذا المركب العائد للزمرة OH ، بالإضافة إلى وجود امتصاص لها عند (1087.66cm^{-1}) عائد للرابطة C-OH ، كما يدل على ذلك قيمة انزياح البروتون المرتبط بها ($\delta = 4.485$ ppm) في طيف $^1\text{H-NMR}$ (الشكل 9) تم استنتاج ذلك من طيف HETCOR (الشكل 10).

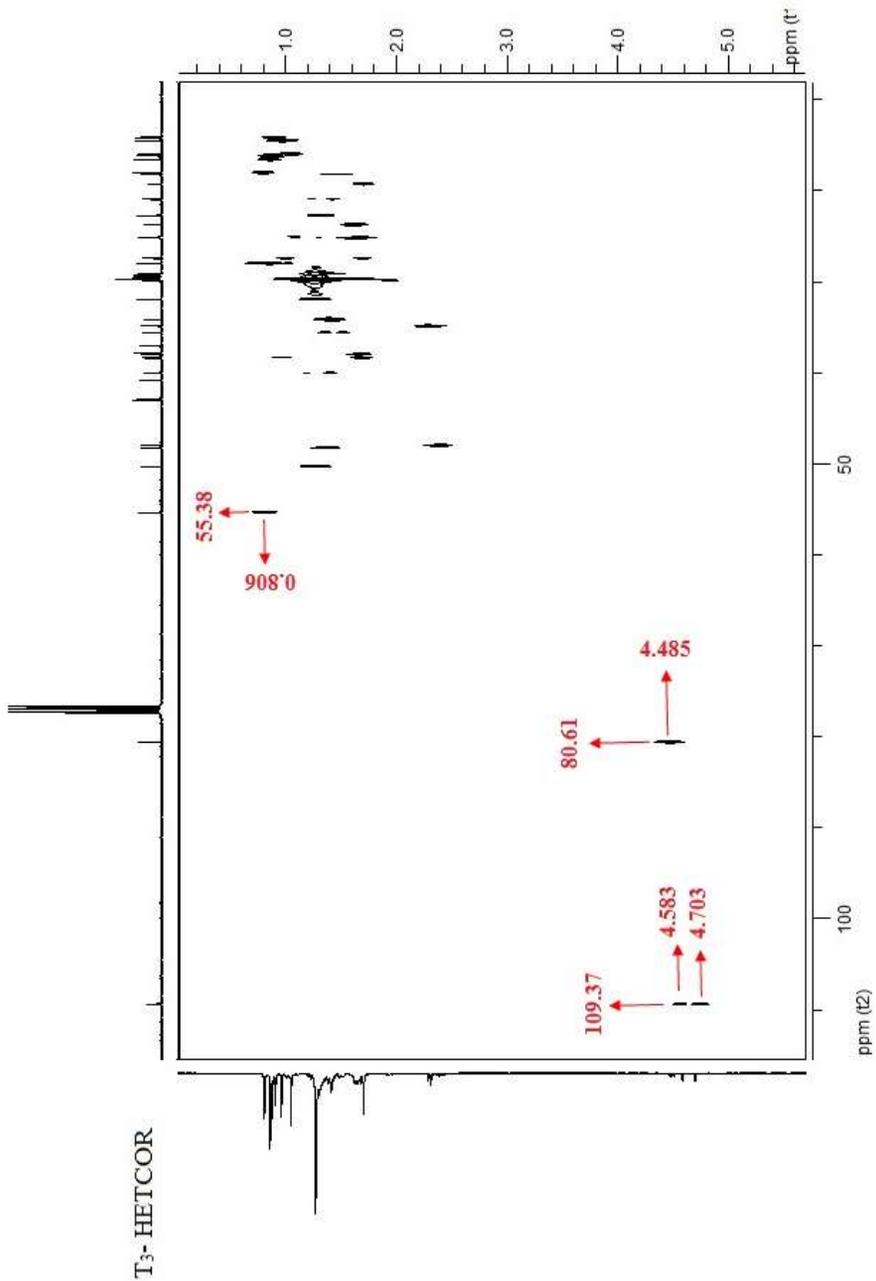
Peak Find - T-3



الشكل (8) طيف IR للمركب Viscumine



الشكل (9) طيف 1H -NMR للمركب Viscumine في $CDCl_3$.



الشكل (10) طيف HETCOR للمركب Viscumine في الـ $CDCl_3$.

وذرة الكربون الرابعة ذات الانزياح (173.735) هي عائدة لزمرة كربوكسيلية



طيف $^1\text{H-NMR}$ (الشكل 9)، ووجود امتصاص عند (1729.83 cm^{-1}) في طيف

IR (الشكل 8) لهذا المركب العائد للزمرة الكربوكسيلية

كما يشير الانزياح (150.99) إلى ذرة كربون رابعة $\text{C}=\text{C}$ ومن المفترض أن

تكون ضمن حلقة اليفاتية، و ذرة الكربون الثالثة ذات الانزياح (109.37) هي:

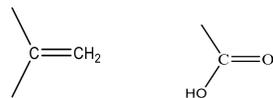
$\text{CH}_2=\text{C}$ ، ويؤيد ذلك وجود امتصاص عند (3055.83 cm^{-1}) في طيف IR (الشكل

8) لهذا المركب عائد لامتصاص الامتطاط للرابطة $\text{CH}_2=\text{C}$.

نستنتج من مجمل ما سبق الصيغة المجملة $\text{C}_{46}\text{H}_{82}\text{O}_3$ للمركب T3 ، وبالتالي يكون

$$\text{عدد عدم الاشباع مساوياً إلى: } 46 - 82/2 + 1 = 6$$

- أربعة منها تقابل أربع حلقات واثنان تقابلان الزمرتين



ولنبين الآن كيف تنتظم ذرات هذا الصيغة في داخل الجزيء:

ملاحظة: يشير السهم (↖) إلى تزاوجات الـ HMBC ، كما يشير السهم (↘) إلى

تزاوجات الـ $(^1\text{H-}^1\text{H})\text{COSY}$

نلاحظ: من الأجزاء الموسعة لطيف HMBC (الأشكال 11,12,13)

- أن ذرة الكربون الثالثة C_{40} ذات الانزياح (48.28) متزاوجة مع أحد بروتونات ($\delta =$

4.703 ppm) ذرة الكربون الثانوية C_{44} ذات الانزياح (109.37) عبر ثلاث روابط ، و

ذرة الكربون الثانوية C_{44} ذات الانزياح (109.37) متزاوجة مع بروتونات ($\delta = 1.706$

ppm) ذرة الكربون الأولية C_8 ذات الانزياح (19.29) عبر ثلاث روابط . و ذرة الكربون

الثانوية C_{45} ذات الانزياح (150.99) متزاوجة مع بروتونات ($\delta = 1.706\text{ ppm}$) ذرة

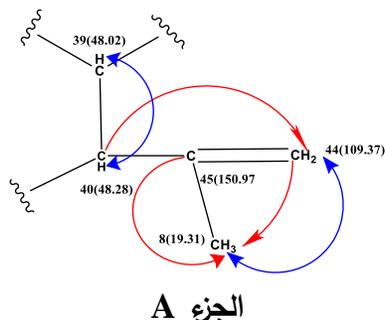
الكربون الأولية C_8 ذات الانزياح (19.29) عبر رابطتين .

وأيضاً من الأجزاء الموسعة لطيف $(^1\text{H-}^1\text{H})\text{COSY}$ (الشكلين 14,15) نلاحظ أن أحد

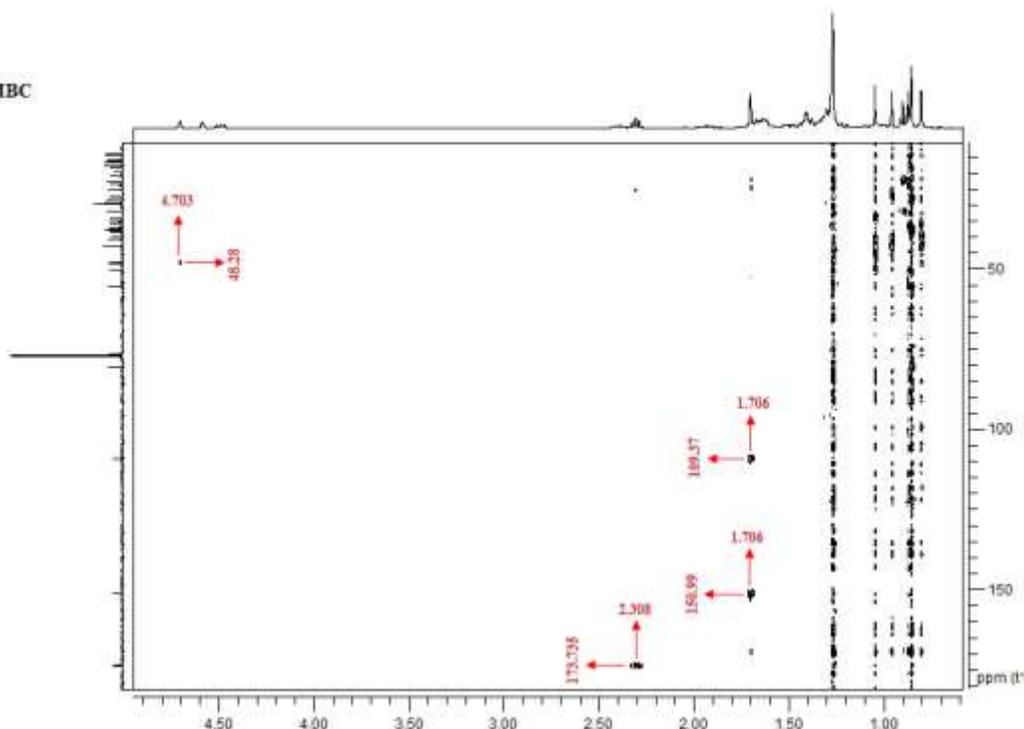
بروتوني ($\delta = 4.583\text{ ppm}$) ذرة الكربون الثانوية C_{44} ذات الانزياح (109.37) متزاوج

مع بروتونات ($\delta = 1.706$ ppm) ذرة الكربون الأولية C_8 ذات الانزياح (19.29) عبر أربع روابط ، وبروتون ($\delta = 1.38$ ppm) ذرة الكربون الثالثة C_{40} ذات الانزياح (48.28) متزاوج مع بروتون ($\delta = 2.393$ ppm) ذرة الكربون الثالثة C_{39} ذات الانزياح (48.02) عبر ثلاث روابط

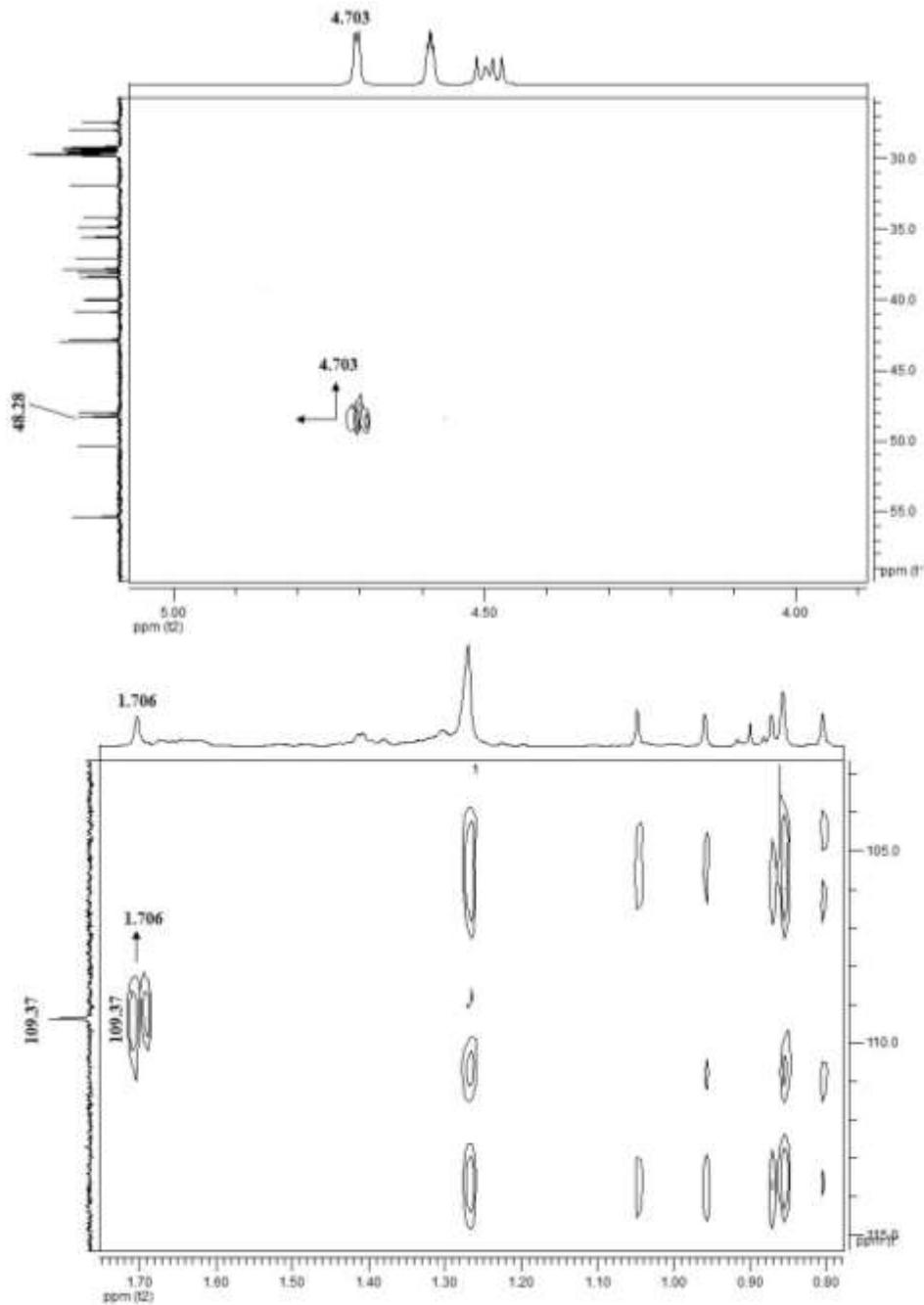
ومما ذكر أعلاه يمكن التوصل إلى رسم هذا الجزء من الهيكل الكربوني (الجزء A)



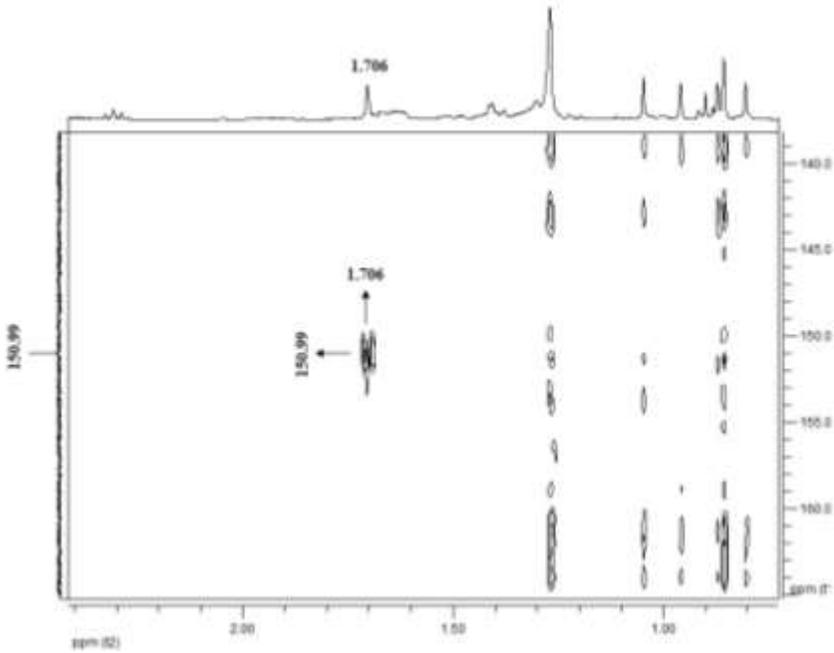
T3-HMBC



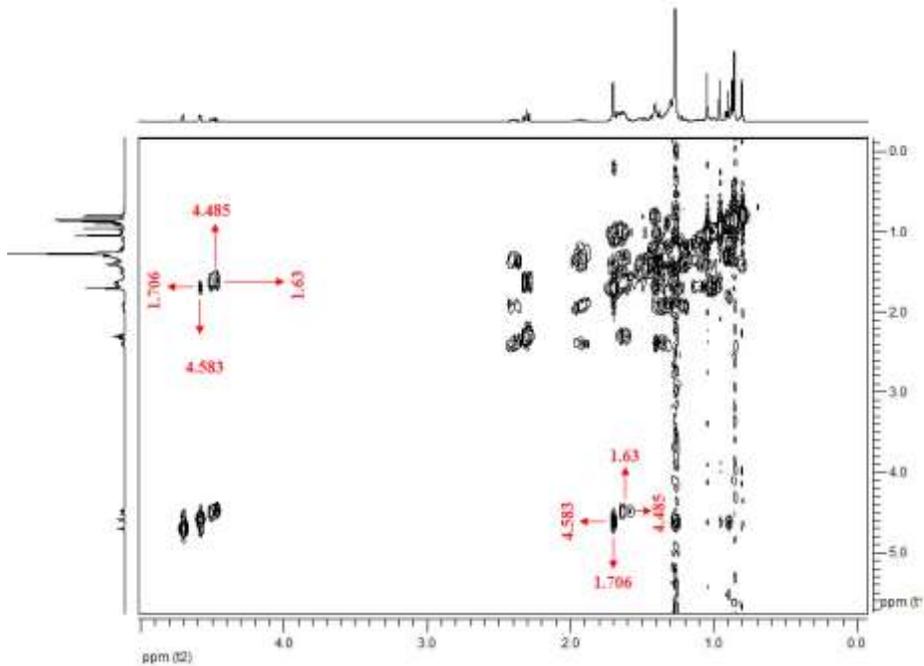
الشكل (11) طيف HMBC للمركب Viscumine في الـ $CDCl_3$.



الشكل (12) جزء موسع لطيف HMBC للمركب Viscumine في الـ CDCl₃.

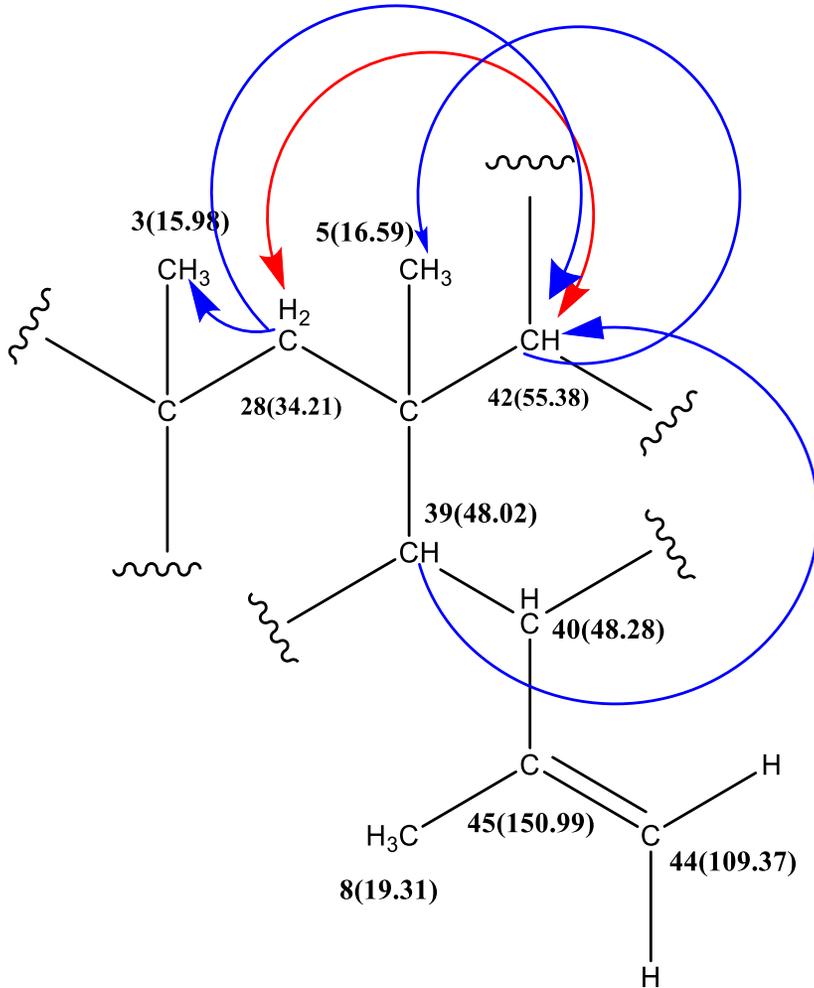


الشكل (13) جزء موسع لطيف HMBC للمركب Viscumine في الـ $CDCl_3$.

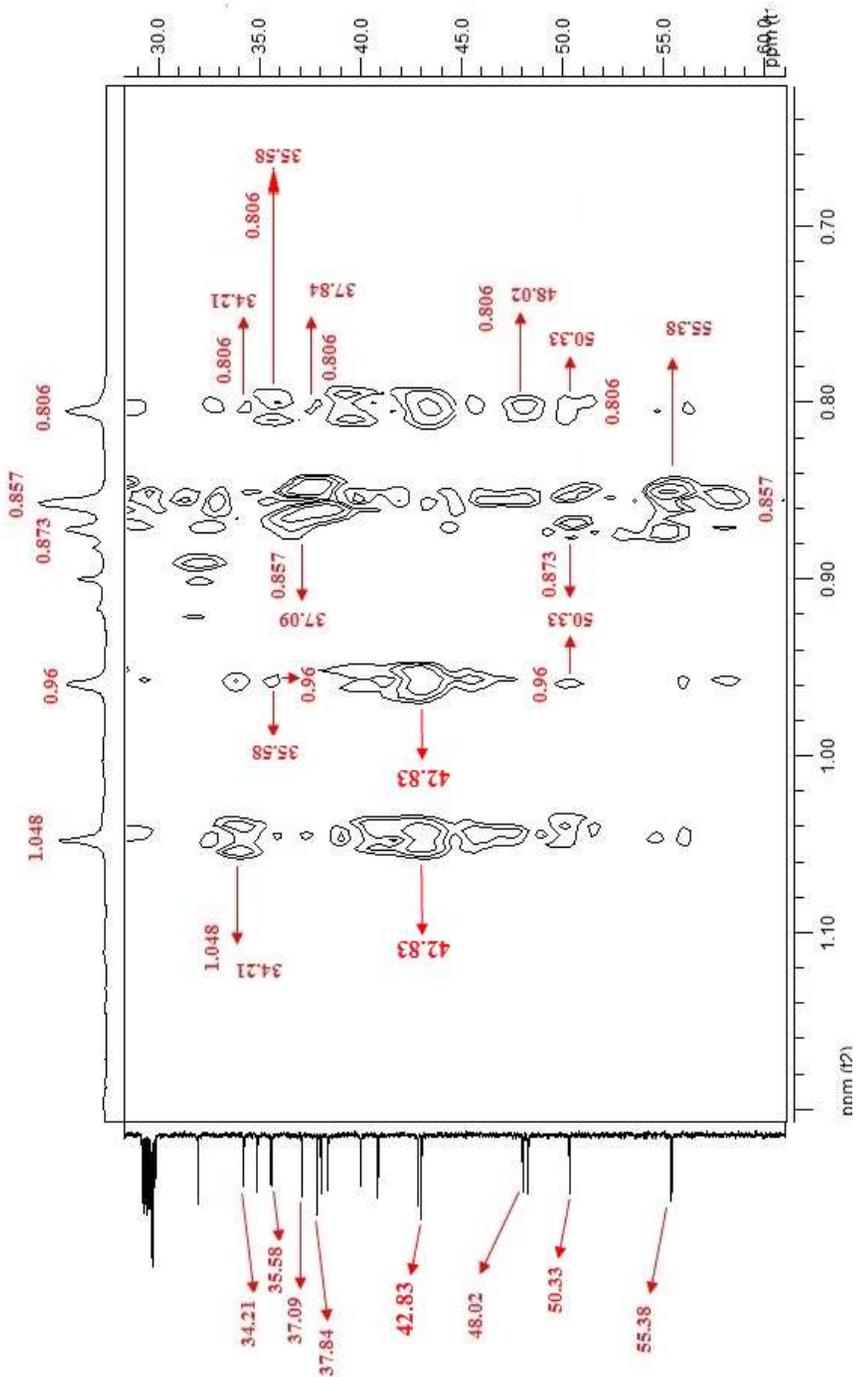


الشكل (14) جزء موسع لطيف $(^1H-^1H)$ COSY للمركب Viscumine في الـ $CDCl_3$.

الكربون الأولية C_5 ذات الانزياح (16.59) عبر ثلاث روابط. وأيضاً من الجزء الموسع لطيف $(^1H-^1H)COSY$ (الشكل 15) نلاحظ أن بروتوني (الشكل 15) نلاحظ أن بروتوني ($\delta = 1.41$ ppm) ذرة الكربون الثانوية C_{28} ذات الانزياح (34.21) متزاوجين مع بروتون ($\delta = 0.806$ ppm) ذرة الكربون الثالثة C_{42} ذات الانزياح (55.38) عبر أربع روابط. وبناء على ما ذكر أعلاه يمكن تطوير الجزء A من الهيكل الكربوني لنحصل على الجزء B:

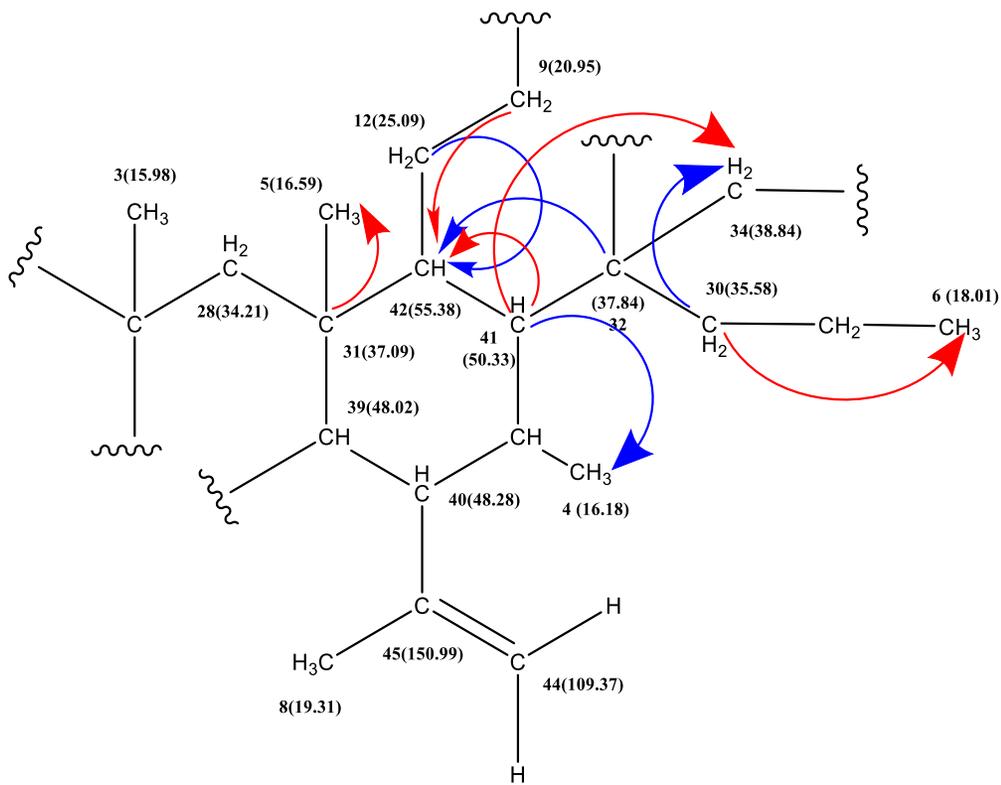


الجزء B

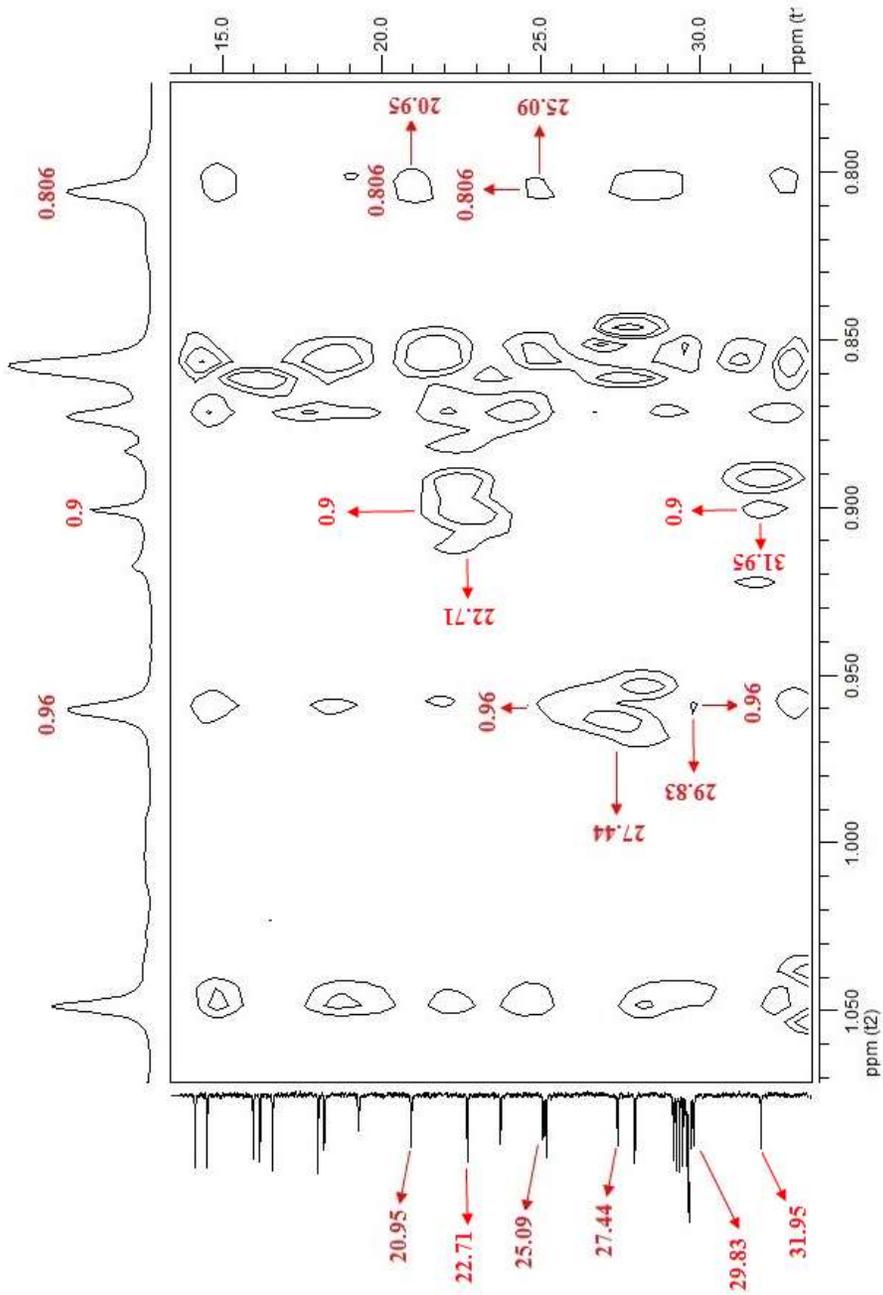


الشكل (16) جزء موسع لطيف HMBC للمركب Viscumine في الـ CDCl₃.

كما يتبين من الاجزاء الموسعة لطيف HMBC (الشكل, 16,17) -أن ذرة الكربون الرابعة C₃₂ ذات الانزياح (37.84) متزاوجة مع بروتون ($\delta = 0.806$ ppm) ذرة الكربون الثالثة C₄₂ ذات الانزياح (55.38) عبر ثلاث روابط .و ذرة الكربون الرابعة C₃₁ ذات الانزياح (37.09) متزاوجة مع بروتونات ($\delta = 0.857$ ppm) ذرة الكربون الأولية C₅ ذات الانزياح (16.59) عبر رابطتين .و ذرة الكربون الثانوية C₁₂ ذات الانزياح (25.09) متزاوجة مع بروتون ($\delta = 0.806$ ppm) ذرة الكربون الثالثة C₄₂ ذات الانزياح (55.38) عبر رابطتين . وذرة الكربون الثانوية C₉ ذات الانزياح (20.95) متزاوجة مع بروتون ($\delta = 0.806$ ppm) ذرة الكربون الثالثة C₄₂ ذات الانزياح (55.38) ثلاث روابط . وذرة الكربون الثالثة C₄₁ ذات الانزياح (50.33) متزاوجة مع أحد بروتوني ($\delta = 0.96$ ppm) ذرة الكربون الثانوية C₃₄ ذات الانزياح (38.37) عبر ثلاث روابط ،ومع بروتونات ($\delta = 0.873$ ppm) ذرة الكربون الأولية C₄ ذات الانزياح (16.18) عبر ثلاث روابط ،ومع بروتون ($\delta = 0.806$ ppm) ذرة الكربون الثالثة C₄₂ ذات الانزياح (55.38) عبر رابطتين .و ذرة الكربون الثانوية C₃₀ ذات الانزياح (35.58) متزاوجة مع بروتونات ($\delta = 0.806$ ppm) ذرة الكربون الأولية C₆ ذات الانزياح (18.01) عبر ثلاث روابط ،ومع بروتوني ($\delta = 1.702$ ppm) $\delta = 0.96$ ppm ذرة الكربون الثانوية C₃₄ ذات الانزياح (38.37) عبر ثلاث روابط .
ومما ذُكر أعلاه يمكن تطوير الجزء **B** من الهيكل الكربوني لنحصل على الجزء **C**:



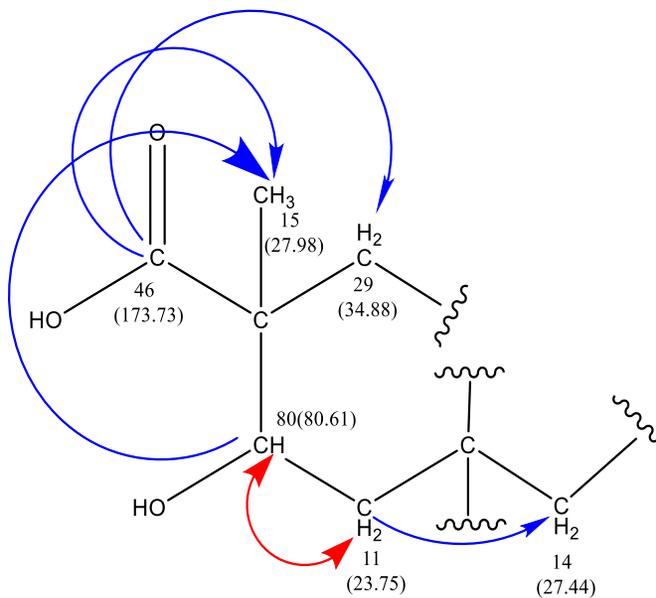
الجزء C



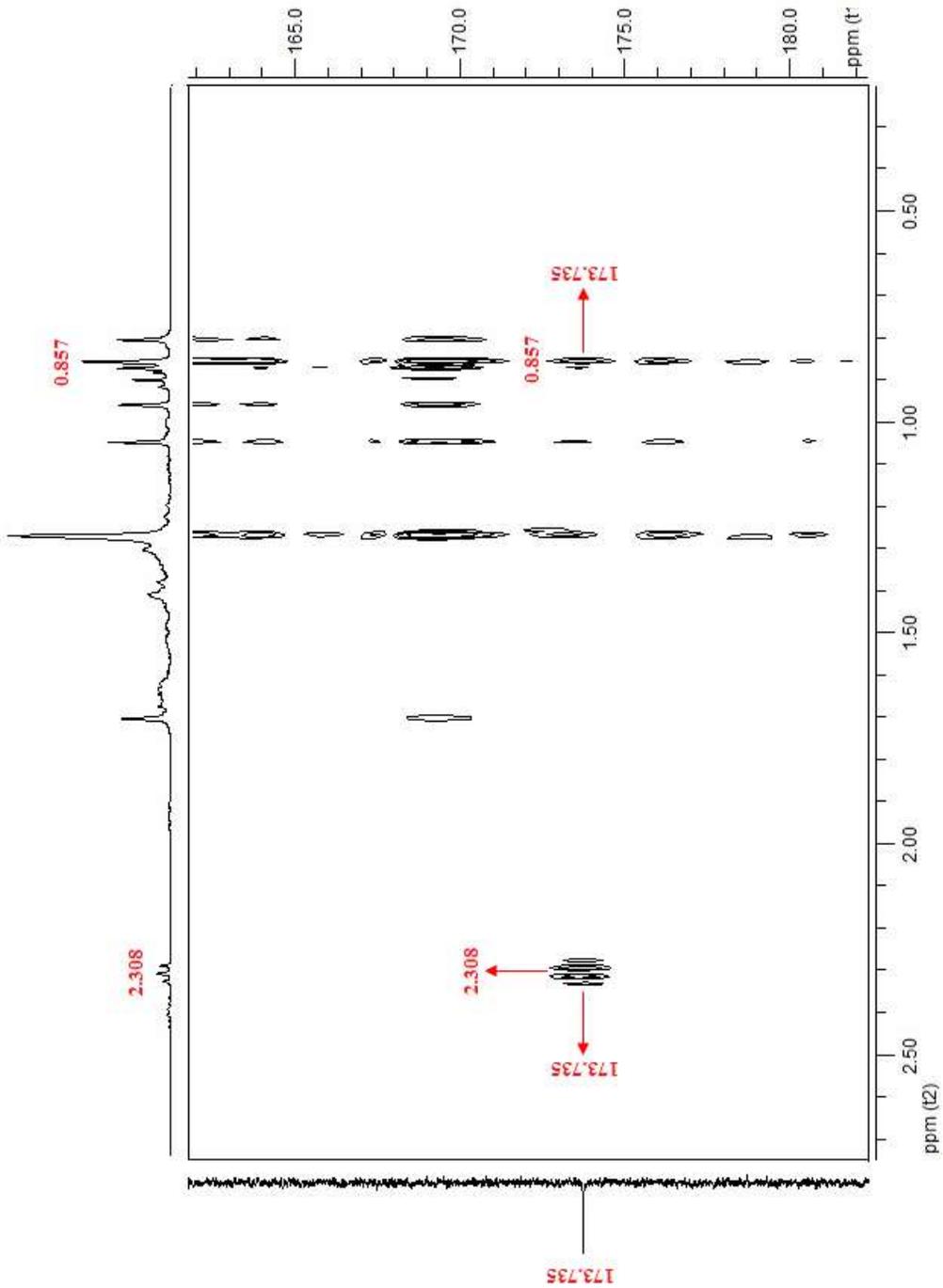
الشكل (17) جزء موسع لطيف HMBC للمركب Viscumine في الـ CDCl_3 .

و يتبين من الأجزاء الموسعة لطيف HMBC (الأشكال 11,18,19,20) أن ذرة الكربون الرابعة C₄₆ ذات الانزياح (173.735) متزاوجة مع بروتوني (δ = 2.308 ppm) ذرة الكربون الثانية C₂₉ ذات الانزياح (34.88) عبر ثلاث روابط، و مع بروتونات (δ = 0.857 ppm) ذرة الكربون الاولى C₁₅ ذات الانزياح (27.98) عبر ثلاث روابط. ذرة الكربون الثالثة C₄₃ ذات الانزياح (80.61) متزاوجة مع بروتونات (δ = 0.857 ppm) ذرة الكربون الاولى C₁₅ ذات الانزياح (27.98) عبر ثلاث روابط. و ذرة الكربون الثانية C₁₁ ذات الانزياح (23.75) متزاوجة مع بروتوني (δ = 1.703 ppm) ذرة الكربون الثانية C₁₄ ذات الانزياح (27.44) عبر ثلاث روابط. وأيضاً من طيف ¹H-COSY (الشكل 15) نلاحظ أن بروتون (δ = 4.458 ppm) ذرة الكربون الثالثة C₄₃ ذات الانزياح (80.61) متزاوج مع بروتوني (δ = 1.63 ppm) ذرة الكربون الثانية C₁₁ ذات الانزياح (23.75) عبر ثلاث روابط،

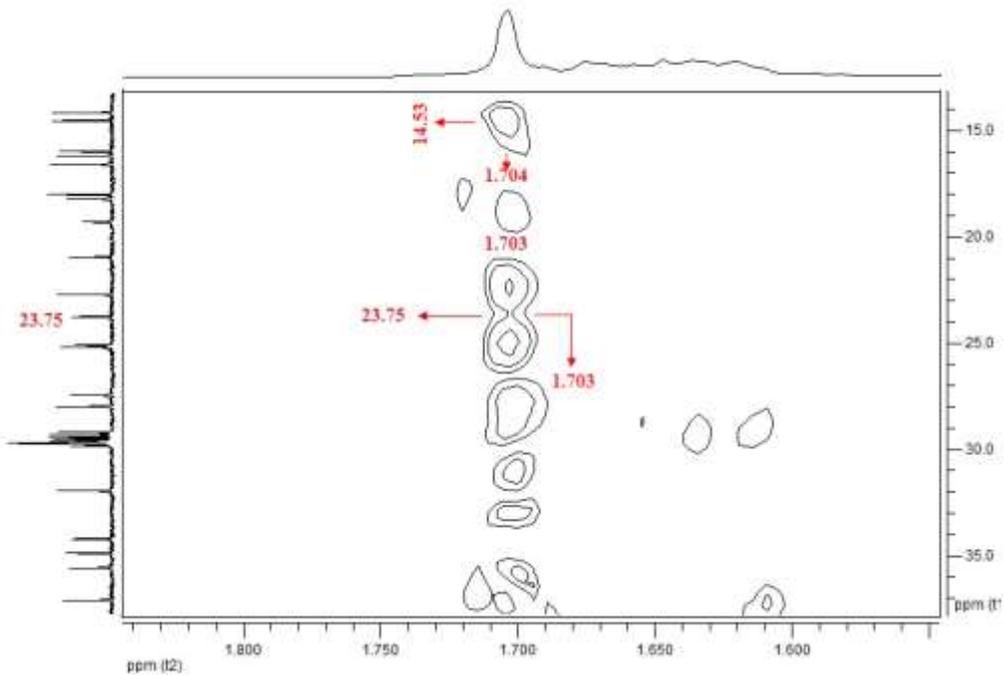
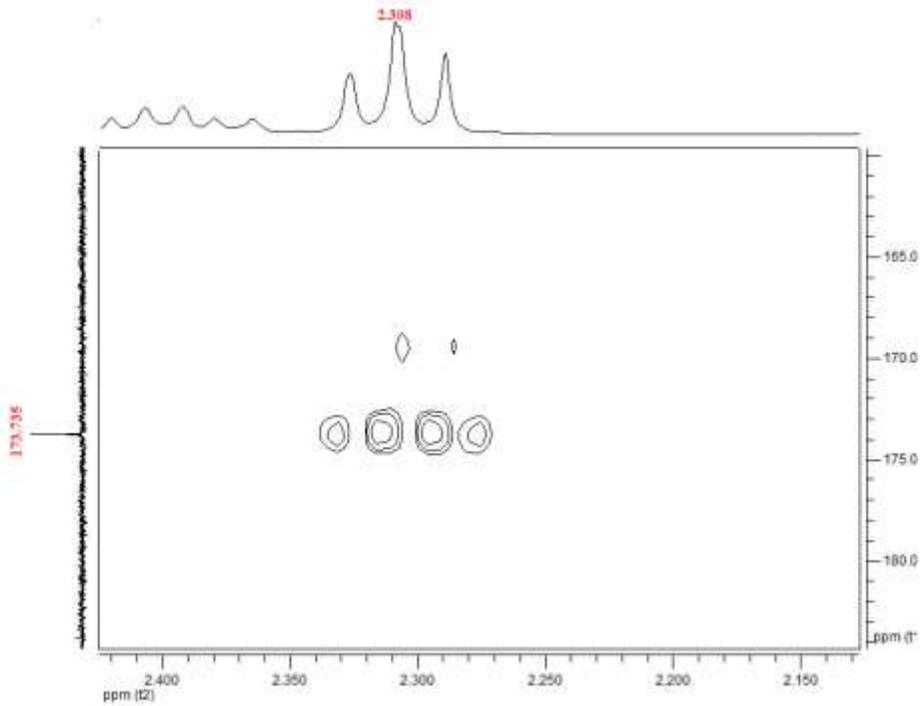
ومما ذكر أعلاه يمكن التوصل إلى رسم هذا الجزء من الهيكل الكربوني (الجزء D)



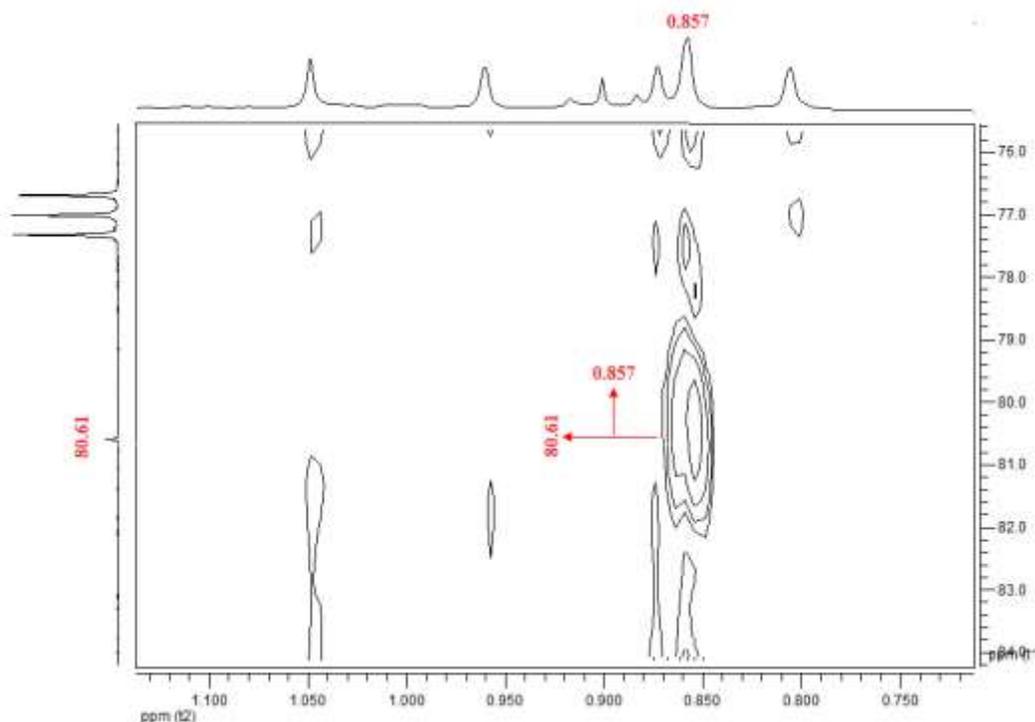
الجزء D



الشكل (18) جزء موسعة لطيف HMBC للمركب Viscumine في الـ CDCl_3 .

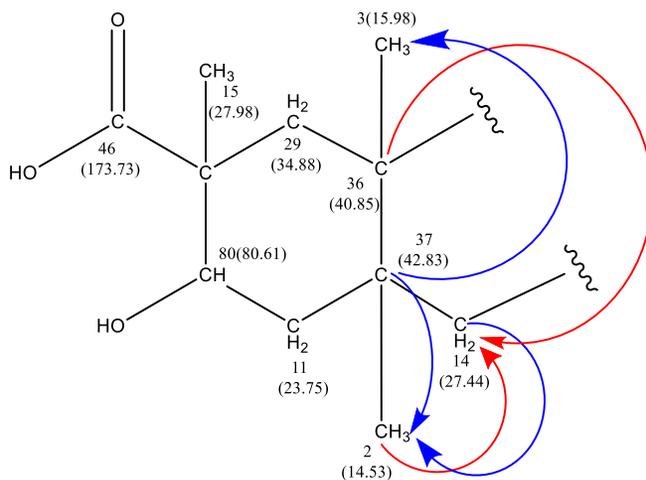


الشكل (19) أجزاء موسعة لطيف HMBC للمركب Viscumine في الـ $CDCl_3$.

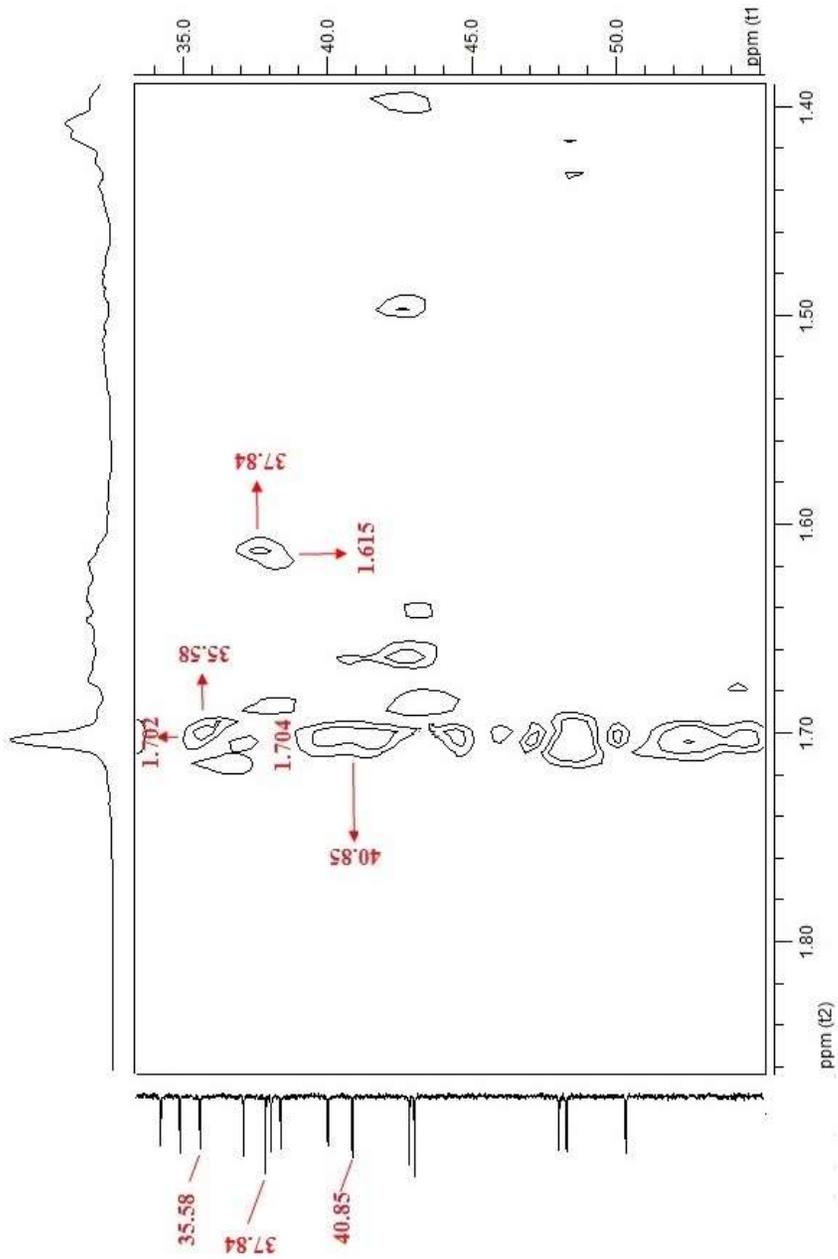


الشكل (20) جزء موسع لطيف HMBC للمركب Viscumine في الـ $CDCl_3$. ويتبين من الأجزاء الموسعة لطيف HMBC (الأشكال 16,17,19,21) أن ذرة الكربون الأولية C_2 ذات الانزياح (14.53) متزاوجة مع بروتوني (ذرة الكربون الثانية C_{14} ذات الانزياح (27.44) عبر ثلاث روابط. و ذرة الكربون الثانوية C_{14} ذات الانزياح (27.44) متزاوجة مع بروتونات (ذرة الكربون الأولية C_2 ذات الانزياح (14.53) عبر ثلاث روابط. و ذرة الكربون الرابعة C_{36} ذات الانزياح (40.85) متزاوجة مع بروتوني (ذرة الكربون الثانية C_{14} ذات الانزياح (27.44) عبر ثلاث روابط. و ذرة الكربون الرابعة C_{37} ذات الانزياح (42.83) متزاوجة مع بروتونات (ذرة الكربون الأولية C_3 ذات الانزياح (15.98) عبر ثلاث روابط ومع بروتونات (ذرة الكربون الأولية C_2 ذات الانزياح

(14.53) عبر رابطتين. وبناء على ما ذكر أعلاه يمكن تطوير الجزء **D** من الهيكل الكربوني لنحصل على الجزء **E**:

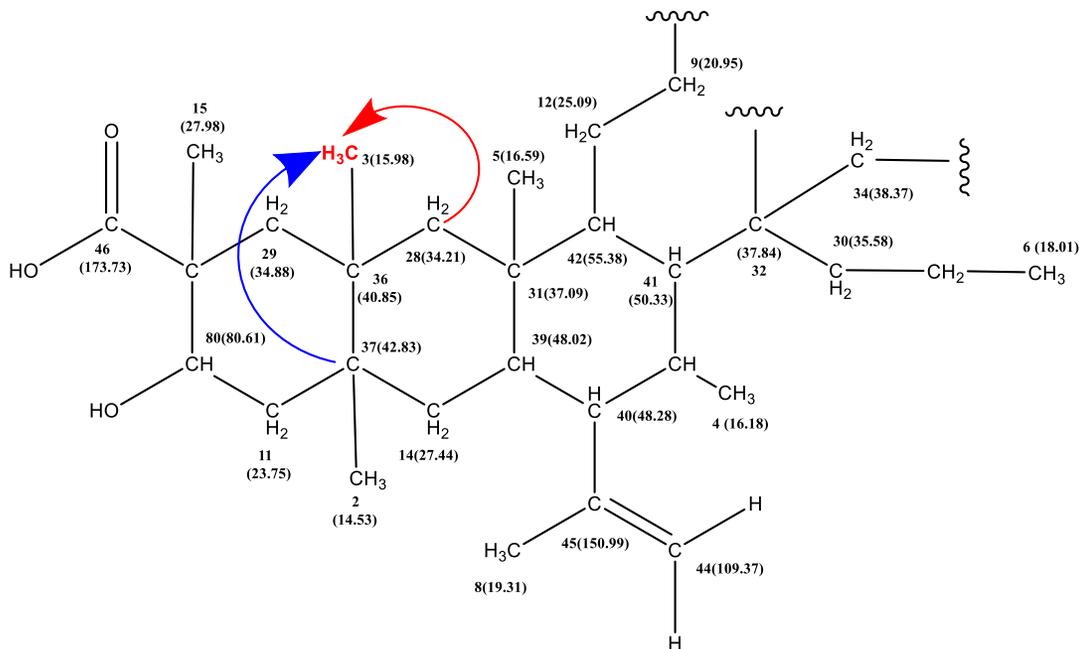


E الجزء



الشكل (21) جزء موسع لطيف HMBC للمركب Viscumine في الـ $CDCl_3$.

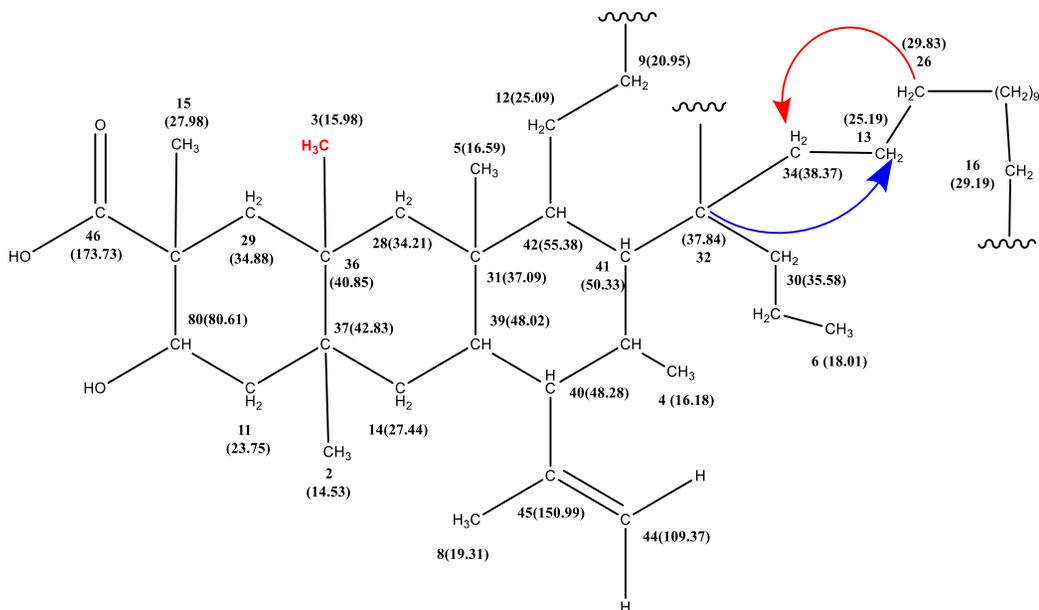
بجمع الجزئين C و E مستفيدين من نقاط التداخل المشتركة نحصل على الجزء F



الجزء F

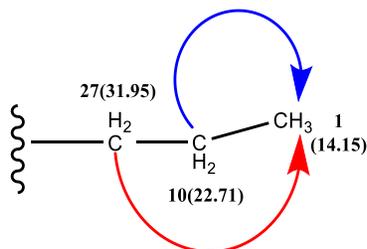
ويتبين من الاجزاء الموسعة لطيف HMBC (الشكل 17,21): أن ذرة الكربون الرابعة C₃₂ ذات الانزياح (37.84) متزاوجة مع أحد بروتوني (δ = 1.615 ppm) ذرة الكربون الثانية C₁₃ ذات الانزياح (25.19) عبر ثلاث روابط. وذرة الكربون الثانية C₂₆ ذات الانزياح (29.83) متزاوجة مع أحد بروتوني (δ = 0.96 ppm) ذرة الكربون الثانية C₃₄ ذات الانزياح (38.37) عبر ثلاث روابط .

ومما ذكر أعلاه يمكن تطوير الجزء F من الهيكل الكربوني لنحصل على الجزء G:



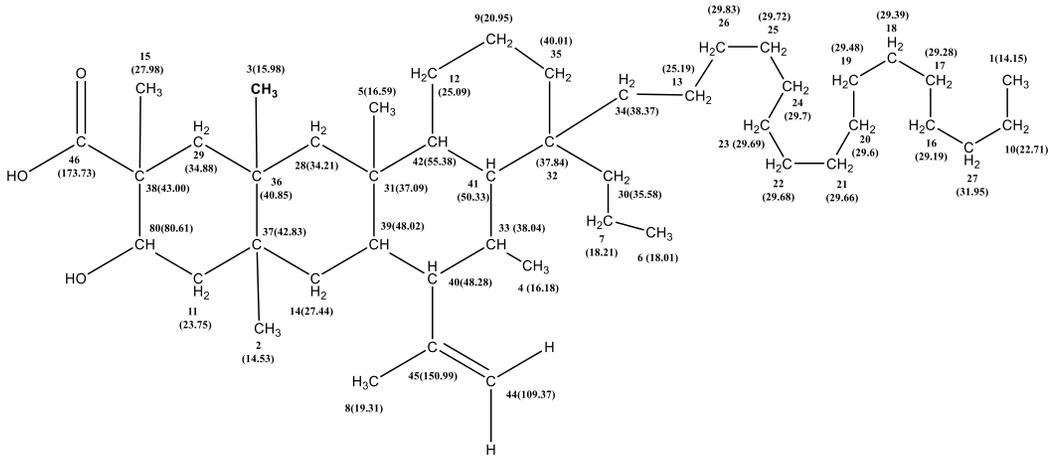
الجزء G

كما يتبين من الجزء الموسع لطيف HMBC (الشكل 17): أن ذرة الكربون الثانوية C_{10} ذات الانزياح (22.71) متزاوجة مع بروتونات (ذرة الكربون الأولية C_1 ($\delta = 0.9$ ppm) ذات الانزياح (14.15) عبر رابطتين. وذرة الكربون الثانوية C_{27} ذات الانزياح (31.95) متزاوجة مع بروتونات (ذرة الكربون الأولية C_1 ($\delta = 0.9$ ppm) ذات الانزياح (14.15) عبر ثلاث روابط. ومما نذكر أعلاه يمكن التوصل إلى رسم هذا الجزء من الهيكل الكربوني (الجزء H)

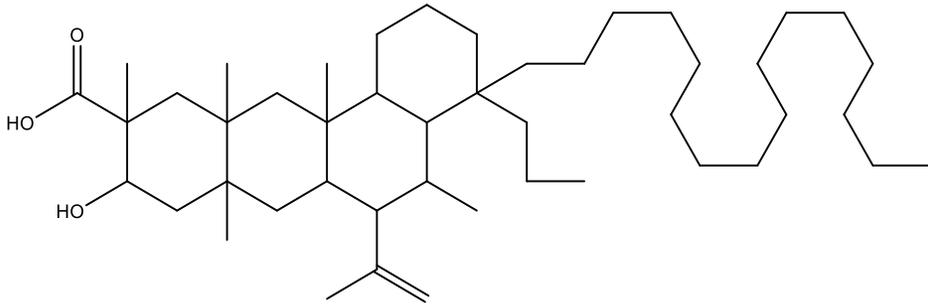


الجزء H

ولكن نلاحظ بأن هناك ذرة كربون ثانوية C_{35} ذات الانزياح (40.01) متبقية ، وعدد عدم إشباع واحد يعود للحلقة ، لأن عدد الحلقات يجب أن يكون خمس ، والجزء H مرتبط بالسلسلة الكربونية بذرة الكربون C_{16} لأنه لو كان مرتبط بالحلقة لكان هناك ذرة كربون ثالثة وهذا غير ممكن لأن عدد ذرات الكربون الثالثة هو 6 وعدد ذرات الكربون الثالثة في الجزء G للهيكال الكربوني هو 6 وبناءً على هذه المناقشة نقوم بتعديل الصيغة السابقة لتصبح على الشكل التالي :

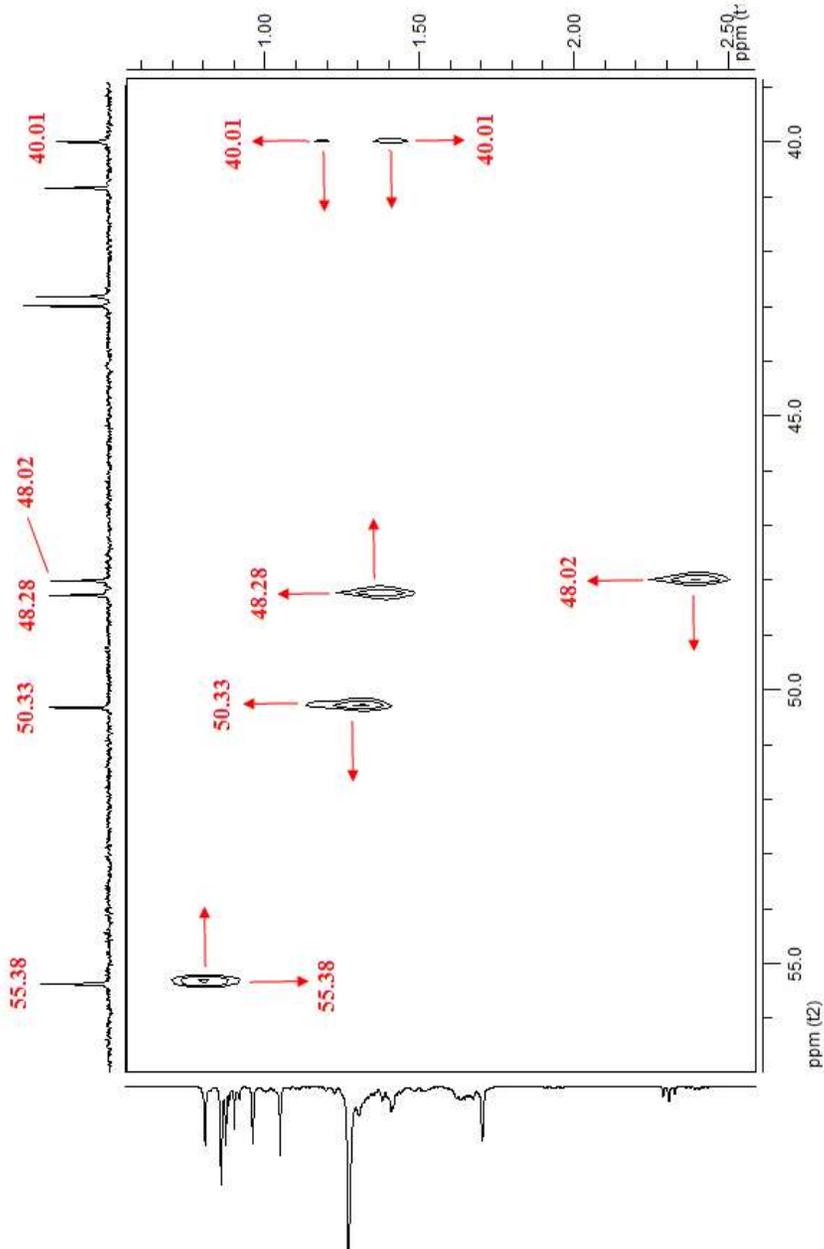


Viscumine

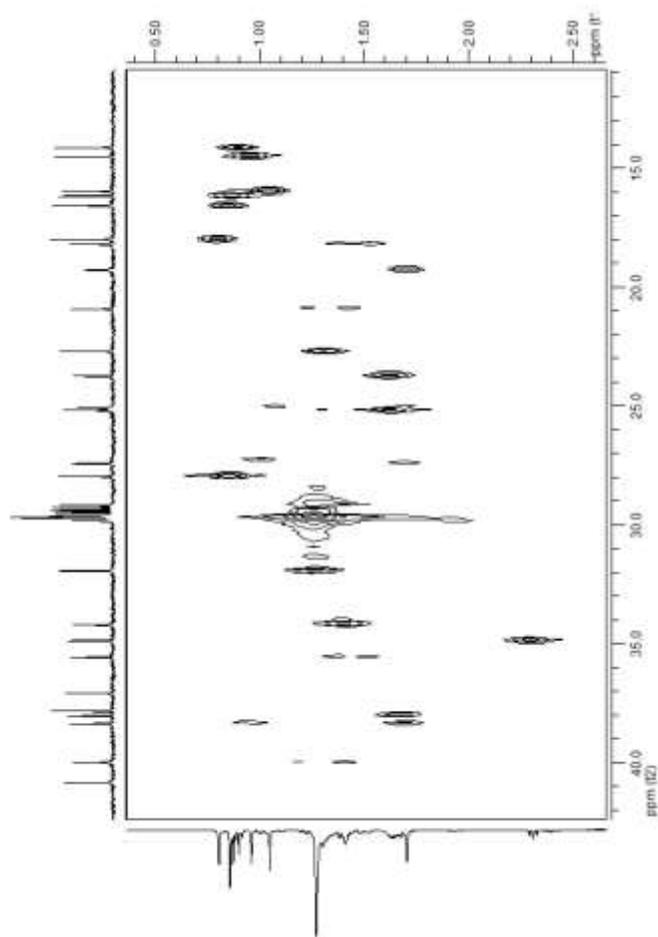


عزل مركب جديد Viscumine من نبات الهدال السوري *Viscum Album. L*

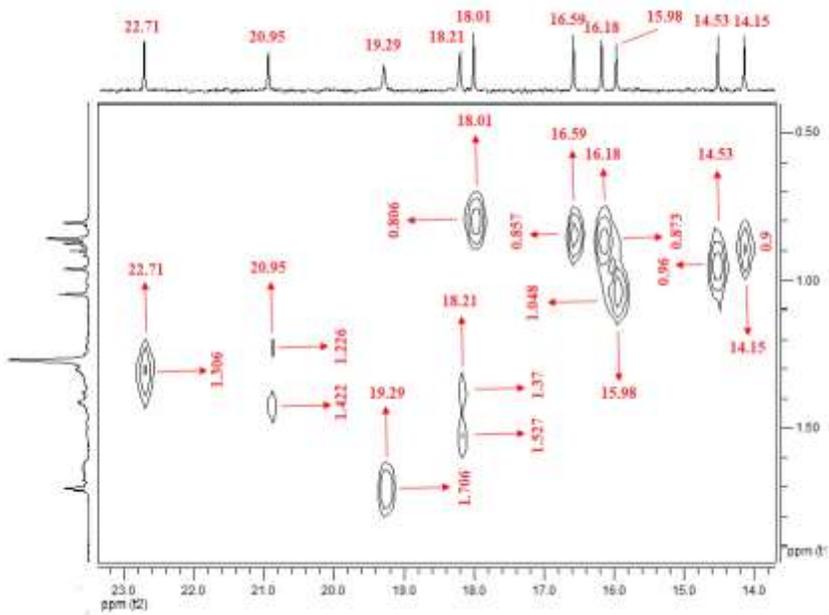
4-hexadecyl-9-hydroxy-5,7a,10,11a,12a-pentamethyl-6-(prop-1-en-2-yl)-4-propyloctadecahydrotetraphene-10-carboxylic acid
Chemical Formula: $C_{46}H_{82}O_3$



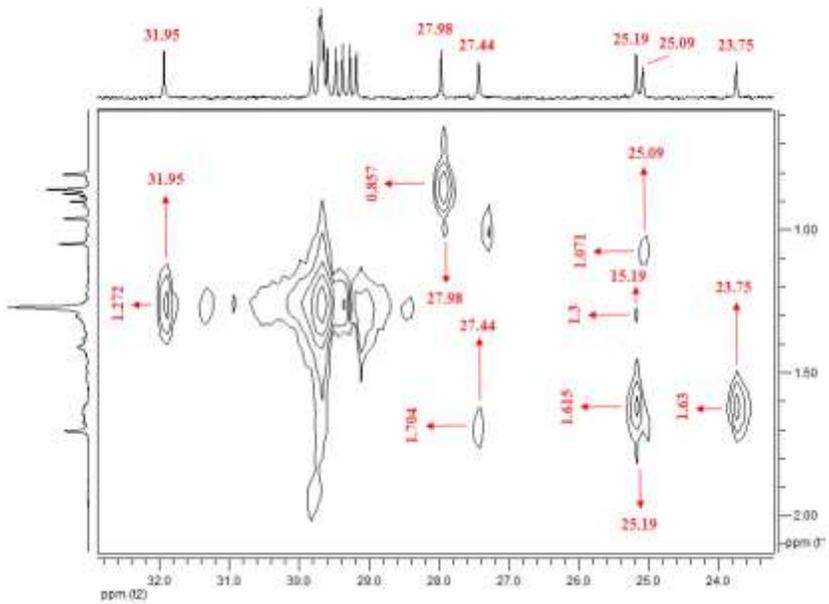
الشكل (22) جزء موسع لطيف HETCOR للمركب Viscumine في $CDCl_3$



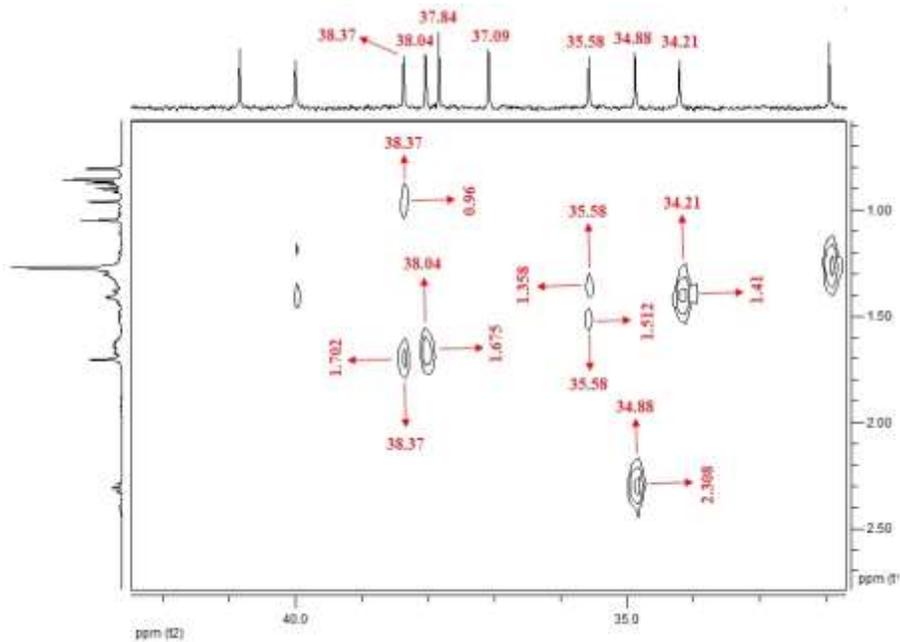
الشكل (23) جزء موسع لطيف HETCOR للمركب Viscumine في الـ $CDCl_3$.



الشكل (24) جزء موسع لطيف HETCOR للمركب Viscumine في الـ $CDCl_3$.



الشكل (25) جزء موسع لطيف HETCOR للمركب Viscumine في الـ $CDCl_3$.



الشكل (26) جزء موسع لطيف HETCOR للمركب Viscumine في الـ $CDCl_3$.

الجدول 1. المعطيات الطيفية لأطياف NMR أحادية البعد وثنائية البعد للمركب T3 (Viscumine)

HMBC	(1H - 1H) COSY	Hetcor	Dept(135° , 90°)	^{13}C - NMR	الرقم
-----	-----	0.9	CH ₃	14.15	1
1.704	-----	0.96	CH ₃	14.53	2
		1.048	CH ₃	15.98	3
		0.873	CH ₃	16.18	4
		0.857	CH ₃	16.59	5
		0.806	CH ₃	18.01	6
		1.37-1.527	CH ₂	18.21	7
		1.706	CH ₃	19.29	8

HMBC	(¹ H- ¹ H) COSY	Hetcor	Dept(135° , 90°)	¹³ C- NMR	الرقم
0.806		1.226-1.422	CH ₂	20.95	9
0.9		1.306	CH ₂	22.71	10
1.703		1.63	CH ₂	23.75	11
0.806		1.071	CH ₂	25.09	12
		1.3-1.615	CH ₂	25.19	13
0.96		1.704	CH ₂	27.44	14
		0.857	CH ₃	27.98	15
		1.3	CH ₂	29.19	16
		1.272	CH ₂	29.28	17
		1.272	CH ₂	29.39	18
		1.272	CH ₂	29.48	19
		1.272	CH ₂	29.6	20
		1.272	CH ₂	29.66	21
		1.272	CH ₂	29.68	22
		1.272	CH ₂	29.69	23
		1.272	CH ₂	29.7	24
		1.272	CH ₂	29.72	25
0.96		1.272-1.93	CH ₂	29.83	26
0.9		1.272	CH ₂	31.95	27
1.048-0.806	0.806	1.41	CH ₂	34.21	28
		2.308	CH ₂	34.88	29
0.96-0.806-1.702		1.358-1.512	CH ₂	35.58	30
0.857		-----	C	37.09	31
1.615-0.806		-----	C	37.84	32
		1.675	CH	38.04	33

HMBC	(¹ H- ¹ H) COSY	Hetcor	Dept(135° , 90°)	¹³ C- NMR	الرقم
		0.96-1.702	CH2	38.37	34
		1.186-1.41	CH2	40.01	35
1.704		-----	C	40.85	36
0.96-1.048		-----	C	42.83	37
		-----	C	43.00	38
0.806		2.393	CH	48.02	39
4.703	2.393	1.38	CH	48.28	40
0.806		1.303	CH	50.33	41
0.873-0.96-0.857		0.806	CH	55.38	42
0.857	1.63	4.485	CH	80.61	43
1.706	1.706	4.703-4.583	CH2	109.37	44
1.706		-----	C	150.99	45
0.857-2.308		-----	C	173.735	46

الاستنتاجات والتوصيات:

- 1- تم عزل مركب جديد من نبات الهدال السوري وتم اثبات بنيته بالاستعانة بالطرائق الطيفية ولا سيما مطيافية الـ 1D NMR ، 2D NMR ، وأسميناه Viscumine .
- 2- نقترح استخدام طريقة الفصل بالتجزئة باستخدام المذيبات التجارية المتدرجة القطبية للحصول على خلاصات نباتية أقل تعقيدا في تركيب موادها، بحيث يتم الحصول على المواد بطرائق فصل تقليدية دون تحمل فائض العبء الاقتصادي للطرائق التي تستخدم فيها أجهزة فصل أكثر تقدماً.
- 3- نوصي بدراسة الفعالية الفيزيولوجية للمركب Viscumine وذلك للأهمية النبات في علاج أنواع مختلفة من مرض السرطان.

المراجع

- 1- GORGE,E 1932- **Flora of Syria , Palestine and Sinai** , Vol. 11, American Press , 547p.
- 2- FUKUNAGA, T.; KAJIKAWA, I.; NISHIYA, K.; YAKEYA, K.; ITOKAWA, CHEM, H 1989 -**Pharm. Bull-**, 37, 1300-1303p.
- 3- Chiu, N. Y; Chang, K1986- **The Illustrated Medicinal Plants of Taiwan-**. SMC Publishing Inc.: Taipei,; Vol. 2, 23p.
- 4- MENG,S,U D; OTHHEL, G 2002 **Anticancer Res.** 1399–1408p.
- 5-W.Tröger , D.Galun, M.Reif , A.Schumann ,N.Stanković ,M.Milićević 2013, *Viscum album* [L.] extract therapy in patients with locally advanced or metastatic pancreatic cancer: A randomised clinical trial on overall survival, **European Journal of Cancer**, vol 49, 3788-3797 p.
- 6-R.Glickman-Simon, J.Pettit 2015, *Viscum album* (mistletoe) for Pancreatic Cancer, Electromagnetic Field Therapy for Osteoarthritis, Homeopathy for Multidrug-Resistant Tuberculosis, Vitamin D for Depression, Acupuncture for Insomnia, **The Journal of Science and Healing**, Vol 11, 231-235p.
- 7-Y.LeeI.JungS.Lee 2017 , P2.10-004 Efficacy and Safety of *Viscum Album* (Helixor M) to Treat Malignant Pleural Effusion in Patients with Advanced Lung Cancer , **Journal of Thoracic Oncology** , Vol 12, 2161 p.
- 8-S.Kim , K.ChanKim, C.Lee 2017 , Mistletoe (*Viscum album*) extract targets Axl to suppress cell proliferation and overcome cisplatin- and erlotinib-resistance in non-small cell lung cancer cells, **Phytomedicine** , Vol 36, 183-193p.
- 9-P.GeorgWerthmann,G.Sträter,H.Friesland,G. SophiaKienle 2013, Durable response of cutaneous squamous cell carcinoma following high-dose peri-lesional injections of *Viscum album* extracts – A case report, **Phytomedicine**, Vol 20, 324-327p.
- 10- Z.AtlıŞekeroğlu ,V. Şekeroğlu 2012 , Effects of *Viscum album* L. extract and quercetin on methotrexate-induced cyto-genotoxicity in mouse bone-marrow cells , **Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis** , Vol 746, 56-59 P
- 11- G.Gupta ,I.Kazmi ,M.Afzal,M.Rahman,S.Saleem,Md. Shamim

Ashraf, M. Javed Khusroo, K. Nazeer, S. Ahmed, M. Mujeeb, Z. Ahmed, F. Anwar 2012, Sedative, antiepileptic and antipsychotic effects of *Viscum album* L. (Loranthaceae) in mice and rats, **Journal of Ethnopharmacology**, Vol 141, 810-816p.

12- D. Deliorman Orhan, F. Sezer Senol, S. Hosbas, I. Erdogan Orhan 2014, Assessment of cholinesterase and tyrosinase inhibitory and antioxidant properties of *Viscum album* L. samples collected from different host plants and its two principal substances, **Industrial Crops and Products**, Vol 62, 341-349 P.

13- C. Saha, A. Friboulet, J. Bayry, S. VKaveri 2015, *Viscum album* and its anti-inflammatory effect: angle of cytokine induced selective inhibition of COX-2, **Phytomedicine**, vol 22, 12-13p.

14- CEBOVIC, T- 2006 Popovic Effects of different extracts of mistletoe leaves (*Viscum album* L.) on CCl₄-induced hepatotoxicity in rats. **Toxicology Letters** 164S, S1-S324.

15- D. DELIORMAN, H. ÇALI, F. ERGUN, B. SÖNMEZ Uyde, C. Kemal Buharalıo. 2000 Studies on the vascular effects of the fractions and phenolic compounds isolated from *Viscum album* L. **Journal of Ethnopharmacology**, Volume 72, 323-329 p.

16- D. DELIORMAN, I. ÇALI, F. ERGUN. 2001 **A new acyclic monoterpene glucoside from *Viscum album* L. .fitoterapia**, Volume 72, Issues 2, 2001, 101-105p.

17- B. Amer, O. Johan Juvik, F. Dupont, G. W. Francis, T. Fossen, 2012, Novel aminoalkaloids from European mistletoe (*Viscum album* L.), **Phytochemistry Letters**, Vol 5, 677-681p.

18- M. Nonato de Oliveira Melo, A. Passos Oliveira, A. Felipe Wicikowski, R. Sampaio Carvalho, J. de Lima Castro, F. Alves Gomes de Oliveira, H. Marcelo Gualberto Pereira, V. Feoda Veiga, M. Marques Alves Capella, L. Rocha, C. Holandino 2018, Phenolic compounds from *Viscum album* tinctures enhanced antitumor activity in melanoma murine cancer cells, **Saudi Pharmaceutical Journal**, Vol 26, 311-322 p.

19- SILVERSTEIN R., BASSLER G., MORRILLI T., 2005

-**Spectrometric Identification of Organic Compounds**-, 7th Edition, 502p.

حدود نوع ميلاس للقيم الذاتية لمؤثر لابلاس □ ديريكليه تحت حقل مغناطيسي ثابت

سهى علي سلامة¹, أ. د. ابراهيم ابراهيم², أ. د. ياسين خلوف³

¹طالبة دكتوراه في قسم الرياضيات, كلية العلوم, جامعة البعث, سوريا

²قسم الرياضيات, كلية العلوم, جامعة البعث, سوريا

³قسم الرياضيات, كلية العلوم, جامعة البعث, سوريا

المخلص

نقدّم في هذا البحث نظرة عامة عن التقديرات الطيفية لمؤثر لابلاس ديريكليه على فترات محدودة. كما سنقدم مفهوم حدود نوع ميلاس التي هي نوع مميز من المتباينات لمجموع القيم الذاتية و أثرها. و سندرس مجموع القيم الذاتية لمؤثر لابلاس ديريكليه في ظل وجود حقل مغناطيسي ثابت على النطاق $\Omega \subset \mathbb{R}^2$ مع حجم منتهٍ، ونثبت حدود نوع ميلاس لمجموع القيم الذاتية في هذه الحالة من دون فرضيات متباينة هاردي.

الكلمات المفتاحية:

مؤثر لابلاس ديريكليه, التقديرات الطيفية, متباينة Berezin, متباينة Li_Yau, حدود نوع ميلاس, حقل مغناطيسي.

Melas_type bound for the eigenvalue sum of the Dirichlet Laplacian in a constant magnetic field

Abstract

In this work we give an overview over spectral estimates for the Dirichlet Laplacian on bounded domains. In addition we introduce the term Melas_type bound, which is a special kind of inequality for the eigenvalue sum and its trace, and we study the eigenvalue sum of the Dirichlet Laplacian a constant magnetic field on a domain $\Omega \subset \mathbb{R}^2$ with finite volume. We prove a Melas_type bound for the eigenvalue sum in this case and that will be without the assumption of a Hardy inequality.

Key Words:

Dirichlet Laplacian, the spectral estimates, Berezin inequality, Li_Yau inequality, Melas_type bound, magnetic field.

مقدمة:

لقد أصبح تحليل المؤثرات التفاضلية و طيفها واحداً من الأهداف الرئيسة في الفيزياء الرياضية, و ذلك لأهميتها في وصف العديد من الظواهر الفيزيائية مثل الاهتزازات الميكانيكية و الأصوات و حركة السوائل أو الجسيمات و غيرها... فمثلاً تم الاكتشاف في القرنين الثامن عشر و التاسع عشر أنه في الجمل الاهتزازية مثل ترددات الطبل فإن هذه الترددات تكون متوافقة مع الدوال الذاتية لمؤثر تفاضلي. حيث إن الموجات الموافقة هي الموصوفة رياضياً بالقاعدة المتعامدة من الدوال الذاتية للمؤثر التفاضلي, والتي تسفر عن تجزئة قانونية $canonical\ decomposition$ لفضاء هيلبرت الرديف الذي يؤثر فيه المؤثر التفاضلي المترافق ذاتياً, وهذا ما يعرف الآن بمبرهنة التمثيل الطيفي و اختصاراً بالمبرهنة الطيفية.

في بداية القرن العشرين تم إحداث تقدم من قبل العالم Hermann Weyl الذي قام بتحليل القيم الذاتية لمؤثر لابلاس_ ديريكليه على نطاق محدود, و وجد أن السلوك التقاربي لدالة القيم الذاتية العوددة يتناسب مع حجم النطاق الموافق, ما أدى إلى أولى الارتباطات بين النظريات الكلاسيكية و ميكانيك الكم, لتكون تلك ساعة ولادة التحليل الطيفي $spectral\ analysis$.

هدف البحث:

إن هدفنا في هذا البحث هو دراسة مجموع القيم الذاتية لمؤثر لابلاس_ ديريكليه في وجود حقل مغناطيسي ثابت في نطاق ذي بعدين و ذي حجم منتهٍ, لننتقل بعدها إلى إثبات حدود نوع ميلاس لأجل هذا المجموع.

منهجية البحث:

قبل دراسة مجموع القيم الذاتية لمؤثر لابلاس في وجود حقل مغناطيسي ناقشنا مجموع القيم الذاتية لمؤثر لابلاس و ناقشنا التحسينات لأجلها و لأجل الأثر, ثم انطلقنا اعتماداً عليها للوصول لمناقشة تحسينات المتباينات الناتجة في حالة وجود حقل مغناطيسي.

1. مفاهيم لازمة:

تعريف 1.1: [11] لتكن $\Omega \subset \mathbb{R}^n$ نطاقاً محدوداً، و X حقلاً متجهاً على Ω و هو مؤثر تفاضلي جزئي من المرتبة الأولى و ذو قيم حقيقية له الشكل:

$$X = \sum_{j=1}^n a_j(x) \partial_{x_j}$$

حيث $a_j: \Omega \rightarrow \mathbb{R}$ دالة مستمرة حسب ليبشتر.

لتكن $m \in \mathbb{N}$ و X_1, \dots, X_m حقولاً متجهة، عندئذٍ نفرض مجموع المؤثرات التفاضلية فيما يتعلق بشروط حدود ديريكليه على Ω بالشكل:

$$A(\Omega) := - \sum_{j=1}^m X_j^2 + V$$

حيث $V \in L^1_{loc}(\Omega)$ هو كمون (potential) غير سالب، و الحقول المتجهة لها الشكل:

$$X_j = \sum_{k=1}^n a_{j,k}(x) \partial_{x_k}$$

وتحقق الشرط الإضافي: $\partial_{x_k} a_{j,k}(x) = 0$ لأجل كل $k \in \{1, \dots, n\}$.

تعريف 1.2: [5] نفرض تحويل ليجندر (Legendre transform) لدالة $f: [0, \infty) \rightarrow \mathbb{R}$ و لأجل $p \geq 0$ مُعرف بالشكل:

$$f^*(p) := \sup_{x \geq 0} (px - f(x))$$

تعريف 1.3: متباينة هاردي [2]

أثبت G. H. Hardy في محاولته إيجاد إثبات أبسط لمتباينة هيلبرت أنه لأجل أي دالة موجبة $f \in L^p(0, \infty)$ حيث $p > 1$ تتحقق العلاقة:

$$\int_0^\infty \left(\frac{1}{x} \int_0^x f(t) dt \right)^p \leq \left(\frac{p}{p-1} \right)^p \int_0^\infty (f(x))^p dx$$

و قد سميت هذه المتباينة متباينة هاردي.

و تُعطى متباينة هاردي في الأبعاد العليا لأجل كل $u \in C_0^\infty(\mathbb{R}^n)$ و $n \geq 3$ بالشكل:

$$\frac{(n-2)^2}{4} \int_{\mathbb{R}^n} \frac{|u(x)|^2}{\|x\|_e^2} dx \leq \int_{\mathbb{R}^n} |\nabla u(x)|^2 dx$$

حيث $\|x\|_e$ ترمز إلى الطول (النظيم) الإقليدي لـ $x \in \mathbb{R}^n$ و ∇ تدرج الدالة u .

توطئة 1.1: [2] لنفرض نطاقاً محدوداً $\Omega \subset \mathbb{R}^n$ عندئذٍ فإنه لأجل كل $u \in C_0^\infty(\Omega)$ توجد ثابت أصغر أمثلي $c(\Omega) > 0$ يحقق:

$$\int_{\Omega} \frac{|u(x)|^2}{\delta_e(x)^2} dx \leq c_e(x)^2 \int_{\Omega} |\nabla u(x)|^2 dx$$

حيث إن: $\delta_e(x) = \text{dist}(x, \partial\Omega)$ بالمعنى الإقليدي، و لأجل Ω محدبة يكون $c_e(x) = 2$.

تمهيدية 1.1: [11] لتكن $\Omega \subset \mathbb{R}^n$ $\{0\} \neq \Omega$ نطاق ذي قياس منتهٍ $|\Omega| < \infty$ عندئذٍ يوجد نقطة $p \in \Omega$ بحيث:

$$B_{R_e(\Omega)}(p) \subseteq \Omega$$

حيث $B_{R_e(\Omega)}(p) := \{y \in \mathbb{R}^n : \|p - y\|_e < R_e(\Omega)\}$

و $R_e(\Omega) := \sup_{x \in \Omega} \delta_e(x)$ و $\delta_e(x) := \inf_{y \in \partial\Omega} \|x - y\|_e$

تمهيدية 1.2: [11] لتكن $\Omega \subset \mathbb{R}^n$ مجموعة محدبة مفتوحة و محدودة، عندئذٍ يكون لدينا:

$$\frac{|\Omega^\beta|}{\beta} \geq \frac{|\Omega|}{R_e(\Omega)}$$

و ذلك لأجل كل $\beta \in (0, R_e(\Omega)]$ و حيث $\Omega^\beta := \{x \in \Omega : \delta_e(x) < \beta\}$ و يُرمز لقياس ليبيغ بالبعد n لـ Ω بالرمز $|\Omega|$.

تمهيدية 1.3: [1], [3] إن العلاقة الآتية محققة:

$$\int_{\mathbb{R}^2} \left(\int_{\Omega} |P_{k,B}(x, y)|^2 dy \right) dx = \int_{\Omega} \left(\int_{\mathbb{R}^2} P_{k,B}(x, y) P_{k,B}(x, y) dx \right) dy$$

$$= \int_{\Omega} P_{k,B}(y, y) dy = \frac{B}{2\pi} |\Omega|$$

حيث $P_{k,B}$ هي نواة التكامل للمسقط المتعامد في $L^2(\mathbb{R}^2)$ على سوية Landau (Landau level) الموافق لـ k و هو $B(2k - 1)$ لهاملتوني Landau مع حقل مغناطيسي ثابت لأجل $B > 0$ و $k \in \mathbb{N}$ و يكون:

$$P_{k,B}(y, y) = \frac{1}{2\pi} B \quad ; y \in \mathbb{R}^2$$

تمهيدية 1.4: [11] لتكن $\Omega \subset \mathbb{R}^n$ نطاق بقياس منتهٍ، عندئذٍ يتحقق:

$$|\Omega^\beta| \geq |B_{R_e(\Omega)}(0)| - |B_{R_e(\Omega)-\beta}(0)| \geq \beta R_e(\Omega)\pi$$

و ذلك لأجل كل $\beta \in (0, R_e(\Omega)]$

المناقشة:

لتكن $\Omega \subset \mathbb{R}^n$ نطاقاً مفتوحاً و محدوداً، و لنفرض مؤثر لابلاس ديريشليه $-\Delta_\Omega$ (Dirichlet Laplacian) على $L^2(\Omega)$ مرتبط مع الصيغة التربيعية نصف المحدودة (semi_bounded quadratic form) : [7]

$$a[u] := \int_{\Omega} |\nabla u(x)|^2 dx = \sum_{j=1}^n \int_{\Omega} |\partial_{x_j} u(x)|^2 dx$$

حيث مجموعة تعريفه فضاء جزئي من فضاء سوبوليف $H_0^1(\Omega)$.

و بما أن الغمر:

$$H_0^1(\Omega) \rightarrow L^2(\Omega)$$

متراص فإن طيف المؤثر غير السالب $-\Delta_\Omega$ يكون متقطع (discrete) و يتراكم فقط في اللانهاية.

لنرمز بـ $\{\lambda_j\}_{j \in \mathbb{N}} = \{\lambda_j(\Omega)\}_{j \in \mathbb{N}}$ لمتتالية موجبة غير متناقصة من القيم الذاتية لـ $-\Delta_\Omega$.

لقد درس العالم الألماني Hermann Weyl دالة عد القيم الذاتية
(The eigenvalue counting function)

$$N(\lambda, \Omega) := \{j \in \mathbb{N}; \lambda_j(\Omega) < \lambda\}$$

و أثبت النتيجة الأساسية الآتية:

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} N(\lambda, \Omega) \lambda^{-\frac{n}{2}} = \frac{\tau_n}{(2\pi)^n} |\Omega| \quad (1,1)$$

حيث $|\Omega|$ هو قياس ليبيغ بالبعد n لـ Ω , و τ_n هو حجم كرة الوحدة في \mathbb{R}^n .
تسمى النهاية في العلاقة (1,1) بقانون وايل (Weyl's law) أو مقاربات وايل
(Weyl asymptotics).

سندرس بشكل خاص ما يسمى بمتوسطات ريس (Riesz means) للقيم الذاتية,
وتُعطى بالشكل: [4], [6]

$$R_\gamma(\lambda, \Omega) = Tr(A(\Omega) - \lambda)_-^\gamma := \sum_{k \in \mathbb{N}: \lambda_k(\Omega) < \lambda} (\lambda - \lambda_k(\Omega))^\gamma \quad (1,2)$$

لأجل كل $\gamma \geq 0$.

و لأجل $\gamma = 0$ فإنها ببساطة تعطي دالة عد القيم الذاتية $\lambda_j(\Omega) < \lambda$.

إن متوسطات ريس هذه تحقق مقاربات وايل: [4][7],

$$Tr(A(\Omega) - \lambda)_-^\gamma = L_{\gamma,n}^{cl} |\Omega| \lambda^{\gamma + \frac{n}{2}} - \frac{1}{4} L_{\gamma,n-1}^{cl} |\partial\Omega| \lambda^{\gamma + \frac{(n-1)}{2}} + o\left(\lambda^{\gamma + \frac{(n-1)}{2}}\right) \quad (1.3)$$

عندما $\lambda \rightarrow +\infty$, و يعرف ثابت Lieb_Thirring الكلاسيكي بالشكل:

$$L_{\gamma,n}^{cl} := \frac{\Gamma(\gamma + 1)}{(4\pi)^{\frac{n}{2}} \Gamma\left(\gamma + \frac{n}{2} + 1\right)}$$

متباينة Berezin : [8]

لقد وضع التقدير الأول لمتوسطات ريس من قبل F. A. Berezin عام 1972 حيث أثبت أن النهاية شبه الكلاسيكية semi classical limit للمتغير الرئيس leading term في (1.3) تعطي حداً منتظماً لأجل بعض متوسطات ريس. وبشكل خاص لأجل النطاق $\Omega \subset \mathbb{R}^n$ مع حجم منتهٍ، و لأجل كل $\gamma \geq 1$ يكون:

$$Tr(A(\Omega) - \lambda)_- \leq L_{\gamma,n}^{cl} |\Omega| \lambda^{\gamma + \frac{n}{2}} \quad (1.4)$$

حيث $\lambda \geq 0$.

تدعى هذه المتباينة متباينة Berezin أو تدعى متباينة Berezin-Lieb.

ملاحظة: إن تحويل ليجندر يحول المتباينات لأجل متوسطات ريس بالمرتبة واحد إلى متباينات لأجل مجموع القيم الذاتية.

متباينة Li-You : [9]

إن تحويل ليجندر يحول (1.4) لأجل $\gamma = 1$ إلى:

$$\sum_{j=1}^k \lambda_j(\Omega) \geq C_n |\Omega|^{-\frac{2}{n}} k^{1+\frac{2}{n}} ; C_n = (2\pi)^2 \tau_n^{-\frac{2}{n}} \frac{n}{n+2}, k \in \mathbb{N} \quad (1.5)$$

و تدعى هذه المتباينة بمتباينة Li-You.

حدود نوع ميلاس the Melas_ type bound : [10]

سنناقش الآن وجود تحسينات لأجل الأثر و مجموع القيم الذاتية.

لقد تم الحصول على عدة نتائج في هذا الاتجاه سواء لأجل متباينة Berezin أو لأجل تقدير Li_Yau. و بشكل خاص فقد أثبت Melas أنه يوجد ثابت موجب M_n بحيث من أجل أي مجموعة مفتوحة محدودة Ω يتحقق:

$$\sum_{j=1}^k \lambda_j(\Omega) \geq C_n |\Omega|^{-\frac{2}{n}} k^{\frac{n+2}{n}} + M_n \frac{|\Omega|}{I(\Omega)} k \quad ; k \in \mathbb{N} \quad (1.6)$$

$$I(\Omega) := \min_{a \in \mathbb{R}^n} \int_{\Omega} |x - a|^2 dx \quad \text{وحيث}$$

هي العزم الثاني للمجموعة Ω , و $M_n > 0$ تعتمد فقط على البعد.

و من ثنوية تحويل ليجندر نحصل على أنه لأجل كل $\lambda \geq 0$ و $\gamma \geq 1$ يتحقق:

$$Tr(A(\Omega) - \lambda)^{\gamma} \leq L_{\gamma,n}^{cl} |\Omega| \left(\lambda - M_n \frac{|\Omega|}{I(\Omega)} \right)^{\gamma + \frac{n}{2}} \quad (1.7)$$

و يطلق على هذه المتباينات حدود نوع ميلاس.

2 . مؤثر لابلاس ديريكليه المغناطيسي

magnetic Dirichlet Laplacian [1], [3], [7]

سندرس حالة النسخة المغناطيسية $\mathcal{H}(\mathcal{A}) = (i\nabla + A(x))^2$ على $L^2(\Omega)$ لمؤثر لابلاس_ ديريكليه العادي, وهذه النسخة تكون مولدة بالصيغة التربيعية المغلقة:

$$\|(i\nabla + \mathcal{A})u\|_{L^2(\Omega)}^2 ; u \in H_0^1(\Omega) \quad (2.1)$$

$$\mathcal{A}(x) = \begin{bmatrix} -\frac{B}{2} x_2 \\ \frac{B}{2} x_1 \end{bmatrix} \quad \text{حيث } \mathcal{A}(x) := \frac{B}{2} (-x_2, x_1)^T \text{ أي}$$

لأجل $x := (x_1, x_2) \in \mathbb{R}^2$

و $\nabla := (\partial_{x_1}, \partial_{x_2})$ و $B > 0$

و الكمون (potential) \mathcal{A} يحقق $curl \mathcal{A} = B$ محققاً حقلاً مغناطيسياً ثابتاً.

ويكون نظيم سوبوليف المغناطيسي على النطاق المحدود Ω مكافئاً لنظيره بالحالة غير المغناطيسية و المؤثر $\mathcal{H}(\mathcal{A})$ له طيف منفصل أيضاً. لنرمز لقيمه الذاتية في الحالة المغناطيسية بالرمز $\lambda_j(\Omega, \mathcal{A})$. و تكون متوسطات ريس محققة لنفس علاقة مقاربات وابل لأجل $n = 2$, أي يتحقق:

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \lambda^{-1-\gamma} \text{Tr}(\mathcal{H}(\mathcal{A}) - \lambda)_-^\gamma = L_{\gamma,n}^{cl} |\Omega|$$

$$L_{\gamma,n}^{cl} := (4\pi(\gamma + 1))^{-1} \text{ حيث}$$

تقدير Li_Yau لمجموع القيم الذاتية لمؤثر لابلاس تحت حقل مغناطيسي: [11]

لأجل كل $n \in \mathbb{N}$ فإنه يتحقق:

$$\sum_{j=1}^k \lambda_j(\Omega, \mathcal{A}) \geq \frac{2\pi}{|\Omega|} n^2 \quad (2.2)$$

حدود نوع ميلاس للقيم الذاتية لمؤثر لابلاس تحت حقل مغناطيسي:

لأجل ثابت $C(\Omega)$ و $0 < \alpha < 2$ فإنه يمكن إعطاء تحسين للمتبينة (2.2) بحيث يتحقق:

$$\sum_{j=1}^k \lambda_j(\Omega, \mathcal{A}) \geq \frac{2\pi}{|\Omega|} n^2 + C(\Omega) n^\alpha ; n \in \mathbb{N} \quad (2.3)$$

و الآن نبدأ بإثبات أولى المبرهنات في البحث.

مبرهنة 2.1: لتكن $0 < \beta \leq R_e(\Omega)$ عندئذٍ و بنفس فرضيات التمهيدية 1.4 تتحقق العلاقة الآتية:

$$\int_{A^{\beta+p}} |u(x)|^2 dx \leq \beta^2 \int_{\Omega} |(i\nabla + \mathcal{A}(x))u(x)|^2 dx \quad (2.4)$$

و ذلك لأجل كل $u \in C_0^\infty(\Omega)$

وحيث:

$$A^\beta := \{(x_1, x_2) \in \mathbb{R}^2: \exists(r, \varphi) \in E(\beta); (x_1, x_2) = \Phi(r, \varphi)\}$$

$$(x_1, x_2) = r(\cos\varphi, \sin\varphi) := \Phi(r, \varphi) \in \mathbb{R}^2$$

$$r > 0 \text{ و } \varphi \in [0, 2\pi) \text{ و}$$

$$E(\beta) := (b_\varphi - \beta, b_\varphi) \times [0, 2\pi) \text{ و}$$

$$b_\varphi := \inf\{t > 0, t(\cos\varphi, \sin\varphi) \notin \Omega\}$$

و يتم اختيار $p \in \mathbb{R}^2$ بحيث $B_{R_e(\Omega)}(p) \subseteq \Omega$.

الإثبات:

لتكن $u \in C_0^\infty(\Omega)$ و لنأخذ أولاً النقطة $p = (0,0)$.

لنأخذ التكامل على الطرف الأيسر و ننتقل إلى الإحداثيات القطبية لنصل إلى العلاقة:

$$\int_{AB} |u(x)|^2 dx = \int_0^{2\pi} \int_{b_\varphi - \beta}^{b_\varphi} |u(r, \varphi)|^2 r dr d\varphi$$

إن المجموعة $\{\varphi \in [0, 2\pi); b_\varphi = \infty\}$ هي مجموعة خالية حيث $|\Omega|$ له حجم منتهٍ، و بالتالي فإن b_φ موجود تقريباً في كل مكان.

لأجل $u \in C_0^\infty(\Omega)$ لدينا $u(b_\varphi, \varphi) = 0$ تقريباً لأجل كل $\varphi \in [0, 2\pi)$ ، وبتطبيق متباينة هاردي الآتية:

$$\int_{b_\varphi - \beta}^{b_\varphi} |u(r, \varphi)|^2 r dr \leq \beta^2 \int_{b_\varphi - \beta}^{b_\varphi} |\partial_r u(r, \varphi)|^2 r dr$$

التي تكون محققة إذا كانت العلاقة الآتية صحيحة:

$$b_\varphi - \beta \leq \tau \leq b_\varphi \left(\int_{b_\varphi - \beta}^{\tau} s \, ds \right) \left(\int_{\tau}^{b_\varphi} \frac{1}{s} \, ds \right) \leq \frac{\beta^2}{4}$$

و الآن بالعودة إلى الإحداثيات السابقة نحصل على:

$$\int_{A^\beta} |u(x)|^2 \, dx \leq \beta^2 \int_{\Omega} |\nabla u(x)|^2 \, dx$$

إن هذه المتباينة لا متغيرة الانسحاب، وهكذا فإننا نتخلص من الفرض $p = (0,0)$ و نحصل على:

$$\int_{A^{\beta+p}} |u(x)|^2 \, dx \leq \beta^2 \int_{\Omega} |\nabla u(x)|^2 \, dx$$

حيث نعلم أن $|u| \in H_0^1(\Omega)$.

و بالتالي يكون:

$$\int_{A^{\beta+p}} |u(x)|^2 \, dx \leq \beta^2 \int_{\Omega} (|\nabla |u(x)||)^2 \, dx$$

و نحصل على المطلوب بتطبيق المتباينة المغناطيسية:

$$|\nabla |u(x)|| \leq |(i\nabla + \mathcal{A}(x))u(x)| \quad a. e. \quad x \in \Omega$$

حيث $u \in H_0^1(\Omega)$.

نتيجة:

إن العلاقة الآتية محققة:

$$\begin{aligned} |A^\beta| &= \int_0^{2\pi} \int_{b_\varphi - \beta}^{b_\varphi} r \, dr \, d\varphi \geq \int_0^{2\pi} \int_{R_e(\Omega) - \beta}^{R_e(\Omega)} r \, dr \, d\varphi \\ &= |B_{R_e(\Omega)}(0)| - |B_{R_e(\Omega) - \beta}(0)| \end{aligned} \quad (2.5)$$

و ذلك لأجل كل $\beta \in (0, R_e(\Omega)]$.

تمهيدية 2.1: [7]

إن العلاقة الآتية محققة:

$$\sum_{k=1}^{\infty} (\lambda - B(2k - 1))_+ \leq \frac{\lambda^2}{4B} ; \lambda > 0$$

و الآن نثبت صحة المبرهنة الأساسية لهذا البحث.

مبرهنة:

ليكن $\Omega \subset \mathbb{R}^n$ نطاق منتهٍ محدودٍ عندئذٍ لأجل كل $n \in \mathbb{N}$ يتحقق:

$$\sum_{j=1}^k \lambda_j(\Omega, \mathcal{A}) \geq \frac{2\pi}{|\Omega|} n^2 + \frac{R_e(\Omega)^2}{32} \frac{\pi^2}{|\Omega|^2} n$$

الإثبات:

ليكن $\mathcal{H}(\mathcal{A})$ تمديد Friedrichs للصيغة التربيعية (2.1) حيث

$$\mathcal{H}(\mathcal{A}) \Phi_j = \lambda_j(\Omega, \mathcal{A}) \Phi_j$$

لأجل $j \in \mathbb{N}$.

و الدوال Φ_j فرضت بحيث تشكل قاعدة متعامدة في $L^2(\Omega)$.

لنضع:

$$f_{k,j}(x) := \int_{\Omega} P_{k,B}(x, y) \Phi_j(y) dy$$

و لنفرض:

$$Tr(\mathcal{H}(\mathcal{A}) - \lambda)_- = \sum_{j: \lambda_j(\Omega, \mathcal{A}) < \lambda} \left(\lambda \|\Phi_j\|_{L^2(\Omega)}^2 - \|(i\nabla + \mathcal{A})\Phi_j\|_{L^2(\Omega)}^2 \right)$$

نقوم بتمديد هذه الدوال بواسطة العلاقة $\Phi_j(x) = 0$ لأجل $x \in \Omega^c$ لتطبيق المبرهنة

الطيفية لـ $\mathcal{H}(\mathcal{A}, \mathbb{R}^2)$.

لكي نعرف فيما إذا كانت Φ_j تقع ضمن نطاق $\mathcal{H}(\mathcal{A}, \mathbb{R}^2)$ يجب أن نقرب Φ_j

بواسطة الدوال $C_0^\infty(\Omega)$ فيما يتعلق بالصيغة التربيعية (2.1).

بتطبيق مبرهنة Fatou ينتج عندئذٍ:

$$\begin{aligned}
\text{Tr}(\mathcal{H}(\mathcal{A}) - \lambda)_- &\leq \sum_{j:\lambda_j(\Omega, \mathcal{A}) < \lambda} \sum_{k=1}^{\infty} \left(\lambda \|f_{k,j}\|_{L^2(\mathbb{R}^2)}^2 - \|(i\nabla + \mathcal{A})f_{k,j}\|_{L^2(\mathbb{R}^2)}^2 \right) \\
&\leq \sum_{j:\lambda_j(\Omega, \mathcal{A}) < \lambda} \sum_{k=1}^{\infty} (\lambda - B(2k - 1))_+ \|f_{k,j}\|_{L^2(\mathbb{R}^2)}^2 \\
&= \sum_{k=1}^{\infty} (\lambda - B(2k - 1))_+ \left(\sum_{j=1}^{\infty} \|f_{k,j}\|_{L^2(\mathbb{R}^2)}^2 - \mathcal{R}(\lambda, k) \right) \quad (2.6)
\end{aligned}$$

حيث

$$\mathcal{R}(\lambda, k) := \sum_{j:\lambda_j(\Omega, \mathcal{A}) \geq \lambda} \|f_{k,j}\|_{L^2(\mathbb{R}^2)}^2 \quad (2.7)$$

وباستخدام متطابقة بارسيفال (Parseval) و خواص نواة التكامل $P_{k,B}$ المذكورة سابقاً في التمهيدية 1.3 نحصل على:

$$\begin{aligned}
\sum_{j=1}^{\infty} \|f_{k,j}\|_{L^2(\mathbb{R}^2)}^2 &= \int_{\mathbb{R}^2} \sum_{j=1}^{\infty} |\langle P_{k,B}(x, \cdot), \Phi_j(\cdot) \rangle_{L^2(\Omega)}|^2 dx \\
&= \int_{\mathbb{R}^2} \int_{\Omega} |P_{k,B}(x, y)|^2 dy dx = \int_{\Omega} P_{k,B}(y, y) dy = \frac{B}{2\pi} |\Omega| \quad (2.8)
\end{aligned}$$

الخطوة التالية هي إعطاء حد أدنى لـ $\mathcal{R}(\lambda, k)$. نلاحظ من خلال (2.8) أن:

$$\begin{aligned}
\mathcal{R}(\lambda, k) &= \frac{B}{2\pi} |\Omega| - \sum_{j:\lambda_j(\Omega, \mathcal{A}) < \lambda} \|f_{k,j}\|_{L^2(\mathbb{R}^2)}^2 \\
&= \int_{\mathbb{R}^2} \int_{\Omega} \left| P_{k,B}(x, y) - \sum_{j:\lambda_j(\Omega, \mathcal{A}) < \lambda} f_{k,j}(x) \bar{\Phi}_j(y) \right|^2 dy dx
\end{aligned}$$

لتكن $p \in \mathbb{R}^2$ اختيارية بحيث $B_{R_e(\Omega)}(p) \subseteq \Omega$ عندئذٍ نستخدم الاحتواء الآتي $\Omega \supseteq$
 $. a, b \in \mathbb{C}$ و نطبق $|a - b|^2 \geq \frac{1}{2}|a|^2 - |b|^2$ لأجل

و مرة ثانية باستخدام خواص نواة التكامل $P_{k,B}$ نحصل على:

$$\begin{aligned} \mathcal{R}(\lambda, k) &\geq \frac{B}{4\pi} |A^\beta| - \int_{\mathbb{R}^2} \int_{A^{\beta+p}} \left| \sum_{j: \lambda_j(\Omega, \mathcal{A}) < \lambda} f_{k,j}(x) \bar{\Phi}_j(y) \right|^2 dy dx \\ &\geq \frac{B}{4} \beta R_e(\Omega) - \int_{\mathbb{R}^2} \int_{A^{\beta+p}} \left| \sum_{j: \lambda_j(\Omega, \mathcal{A}) < \lambda} f_{k,j}(x) \bar{\Phi}_j(y) \right|^2 dy dx \quad (2.9) \end{aligned}$$

إن التقدير الأخير هو نتيجة العلاقة (2.5) و التمهيديّة 1.4.

ويمكن أن يتم تقدير الحد السالب المتبقي بتطبيق المبرهنة 2.1 حيث إن التركيب الخطي لـ Φ_j لا يزال في نطاق الصيغة لـ $\mathcal{H}(\mathcal{A})$, وتتحقق العلاقة:

$$\begin{aligned} \int_{\mathbb{R}^2} \int_{A^{\beta+p}} \left| \sum_{j: \lambda_j(\Omega, \mathcal{A}) < \lambda} f_{k,j}(x) \bar{\Phi}_j(y) \right|^2 dy dx \\ \leq \beta^2 \int_{\mathbb{R}^2} \sum_{j: \lambda_j(\Omega, \mathcal{A}) < \lambda} \lambda_j(\Omega, \mathcal{A}) |f_{k,j}(x)|^2 dx \end{aligned}$$

و الآن نستخدم (2.8) مرة ثانية لنحصل على العلاقة:

$$\begin{aligned} \beta^2 \int_{\mathbb{R}^2} \sum_{j: \lambda_j(\Omega, \mathcal{A}) < \lambda} \lambda_j(\Omega, \mathcal{A}) |f_{k,j}(x)|^2 dx \\ \leq \beta^2 \lambda \int_{\mathbb{R}^2} \sum_{j=1}^{\infty} |f_{k,j}(x)|^2 dx = \lambda \beta^2 \frac{B}{2\pi} |\Omega| \end{aligned}$$

و بأخذ هذا التقدير لأجل العلاقة (2.9) فإننا نحصل على الحد الأدنى الآتي:

$$\begin{aligned} \mathcal{R}(\lambda, k) &\geq \frac{B}{4} \beta R_e(\Omega) - \lambda \beta^2 \frac{B}{2\pi} |\Omega| \\ &= \frac{B}{4} \beta \left(R_e(\Omega) - \lambda \beta \frac{2}{\pi} |\Omega| \right) \quad (2.10) \end{aligned}$$

نضع:

$$\beta = \frac{R_e(\Omega) \pi}{4 |\Omega| \lambda} \quad (2.11)$$

و للتحقق من أن هذا نأخذ العلاقة (2.2) مما يؤدي للعلاقة:

$$\lambda_1(\Omega, \mathcal{A}) \geq \frac{2\pi}{|\Omega|}$$

فنحصل لأجل $\lambda \geq \lambda_1(\Omega, \mathcal{A})$ على العلاقة:

$$\beta = \frac{R_e(\Omega) \pi}{4 |\Omega| \lambda} \leq \frac{R_e(\Omega) \pi}{4 |\Omega| \lambda_1(\Omega, \mathcal{A})} \leq \frac{R_e(\Omega)}{8} \leq R_e(\Omega) \quad (2.12)$$

و بالتالي فالحد الأدنى لـ $\mathcal{R}(\lambda, k)$ يصبح:

$$\mathcal{R}(\lambda, k) \geq \frac{R_e(\Omega)^2 \pi B}{32 |\Omega| \lambda} \quad (2.13)$$

بتعويض العلاقتين (2.8) و (2.13) في المتباينة (2.6) نحصل على:

$$\begin{aligned} Tr(\mathcal{H}(\mathcal{A}) - \lambda)_- & \\ & \leq \sum_{k=1}^{\infty} (\lambda - B(2k - 1))_+ \left(\frac{B}{2\pi} |\Omega| - \frac{R_e(\Omega)^2 \pi B}{32 |\Omega| \lambda} \right) \end{aligned}$$

و باستخدام التمهيدية 2.1 يتم المطلوب.

نتيجة:

ليكن $\Omega \subset \mathbb{R}^n$ نطاق منتهٍ عندئذٍ يكون:

$$Tr(\mathcal{H}(\mathcal{A}) - \lambda)_- \leq \max \left\{ 0, \frac{|\Omega|}{8\pi} \lambda^2 - \frac{\pi R_e(\Omega)^2}{128 |\Omega|} \lambda \right\}$$

المراجع

- [1] إبراهيم إبراهيم, ياسين خلوف, سهى سلامه, 2021 التقديرات الطيفية لمؤثر لابلاس هايزنبرغ. مجلة جامعة البعث, سوريا.
- [2] Aermark. L., 2011_ Spectral and Hardy inequalities for some sub-elliptic operators Dissertation presented to Stockholm University.
- [3] Erdős. L., and Loss. M., and Vougalter. V, 2000_ Diamagnetic behavior of sums Dirichlet eigenvalue. Ann. Inst. Fourier, Grenoble, 891-907.
- [4] Frank. R., and Larson. S., 2020_ On the error in the two term Weyl formula for the Dirichlet Laplacian. arXiv: 2001.01876 v1 (math. Sp).
- [5] Frank. R., and Loss. M., and Weidl. T 2007_ Pólya,s conjecture in the presence of a constant magnetic field. arXiv: 0710.1078 v1(math. Sp).
- [6] Jia. G., and Wang. J., and Xiong. Y, 2011_ On Riesz mean inequalities for sub-elliptic Laplacian. University of Shanghai for Science and Technology, Applied Mathematics, 694-689.
- [7]] Kovařík. H., and Weidl. T., 2013_ Improved Berezin Li Yau inequality with magnetic field. arXiv1307.7091v1(math. Sp).
- [8] Larson. S., 2016_ On the remainder term of the Berezin inequality on a convex domain. arXiv1509.06705v3(math. Sp).
- [9] Li. P., and Yau. S., 1983_ On the Schödinger equation and the eigenvalue problem. Comm. Math. Phys., 309-318.
- [10] Melas. A., 2003_ A lower bound for sums of eigenvalues of the Laplacian. Proc. Amer. Math. Soc. No. 2, 631-636.
- [11] Ruzskowski. B., 2017_ Spectral and Hardy inequalities for the Heisenberg Laplacian. Faculty of Mathematics and Physics, University of Stuttgart.

دراسة الخصائص البنيوية والكهربائية للمركب



صالح الدرويش¹ ناصر سعد الدين² عبلة الزعبي³

جامعة البعث - كلية العلوم - قسم الفيزياء

ملخص :

تمّ تحضير المركب ZnMn_2O_4 انطلاقاً من الأكاسيد الأولية ZnO و Mn_2O_3 باستخدام طريقة الاصطناع الصلب.

دُرست الخصائص البنيوية للمركب ZnMn_2O_4 المحضّر والملدن عند درجة حرارة 1000°C باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية XRD. أظهرت نتائج XRD أنّ المركب يتبلور وفق بنية بلورية رباعية متمركزة الحجم وينتمي إلى مجموعة التناظر الفراغية I_{41}/amd . تمّ حساب ثوابت الشبكة البلورية وكانت $c = 9.181\text{Å}$ و $a = 5.683\text{Å}$. $b = 5.683\text{Å}$. وُجد أيضاً أنّ حجم الخلية البدائية $V = 297.9889(\text{Å}^3)$. وكما تمّ حساب حجم الحبيبات البلورية للمركب المحضّر والملدن عند درجة حرارة 1000°C مدة ست ساعات والذي تبين أنه يساوي 54nm ويملك انفعال انضغاطي .

تمّ رسم المنحنيات المميزة للتيار بدلالة الكمون $I=f(V)$ من أجل قياسات الدارة المستمرة وتبين أن المركب يسلك سلوك نصف ناقل وتمّ حساب طاقة التنشيط وتبين أنها تساوي $E_a=0.5136\text{eV}$ كما تم قياس أثر هول وحساب عدد حاملات الشحنة الحرة في واحدة الحجم والتي بلغت $N_a=2.246 \times 10^{16} (\frac{1}{m^3})$.

كلمات مفتاحية : الاصطناع الصلب _ البنية الرباعية _ حجم الحبيبات _ أثر هول.

1- ماجستير في قسم الفيزياء-كلية العلوم-جامعة البعث 2-أستاذ مساعد في قسم الفيزياء-كلية العلوم

قسم الفيزياء 3- أستاذ في قسم الفيزياء-كلية العلوم-قسم الفيزياء

*Synthesis one of the normal spinel
 $ZnMn_2O_4$ and study some of its structural
and electrical properties*

University of Al-Baath Faculty of science
Dept. of Physics –Homs-Syria

Abstract

$ZnMn_2O_4$ was synthesized by a solid state reaction method. ZnO and Mn_2O_3 were used as precursors. The structural properties of $ZnMn_2O_4$ compound prepared and annealed at 1000°C were studied by X-ray diffraction technique. XRD results showed that the prepared compound was polycrystalline in nature and had body Centre tetragonal structure with S.G (I_{4_1}/amd). the lattice constants were calculated. The lattice constants were $a = b = 5.683\text{\AA}$, and $c = 9.181\text{\AA}$. It was found that the volume of unit cell was $V = 297.9889(\text{\AA}^3)$. The crystallite size was determined from XRD data and it was 54 nm. The results showed that there is a compressive strain in the prepared compound at 1000°C for 6 hours. The characteristic curves of the current in terms of potential $I=f(V)$ were drawn for continuous circuit measurements, and it was found that the compound behaves semiconductor. The activation energy was calculated, which turned out to be equal to $E_a=0.5136\text{eV}$. The Hall effect was also measured and the number of charge carriers was calculated. Free in one volume, which amounted to $N_a=2.246 \times 10^{16} (\frac{1}{m^3})$.

Keywords : solid state reaction, tetragonal structure, crystallite size, Hall effect.

1 - مقدمة

أثارت الأكاسيد المعدنية المختلطة من نمط السباينل ذات الصيغة AB_2O_4 (حيث A معدن انتقالي مثل Zn,Cu ثنائي التكافؤ و B معدن ثلاثي التكافؤ مثل Al,Fe,Mn) في العقود الأخيرة اهتمام الكثير من الباحثين.

يعتبر أكسيد الزنك واحداً من أهم المواد الداخلة في صناعة الأكاسيد المختلطة بسبب خصائصه المميزة واستخداماته في العديد من التطبيقات [1,2].

يتميز أكسيد الزنك ZnO أنه غير سام ويملك مجال محظور مباشر من مرتبة $3.37 eV$ عند درجة حرارة الغرفة وطاقة ارتباط اكسيتونية عالية من مرتبة $60 meV$ بالمقارنة مع نتريد الغاليوم. جعلت منه هذه المميزات مستخدماً في العديد من التطبيقات بما فيها الحساسات الغازية والخلايا الشمسية والكواشف الضوئية [1,2].

كما يعد أكسيد المنغنيز الثلاثي Mn_2O_3 أكسيد معدن انتقالي يتبلور وفق بنى بلورية مختلفة كالبنية المكعبية في Mn_2O_3 و MnO ورباعية قائمة في Mn_3O_4 وذلك حسب شروط التلدين أي عند درجات حرارة مختلفة ويتبع ذلك تغير في عدد الأكسدة للمنغنيز . يعتبر Mn_2O_3 من أكاسيد المنغنيز المستقرة في الشروط العادية ويوجد طبيعياً على شكل فلزات رمادية وعلى شكل بودرة سوداء له استخدامات كثيرة كالطوب الملون والطباعة وفي تصنيع الأفلام الرقيقة والبطاريات القابلة لإعادة الشحن والمقاومات المغناطيسية وصناعة البطاريات الجافة [3].

أصبحت جملة الأكسيدين $Mn_2O_3 - ZnO$ موضوع دراسة العديد من الباحثين. تركز الدراسة على التوازن الطوري للجملة , على أي حال تختلف المخططات الطورية المحددة عن بعضها البعض من بين هذه المركبات يعتبر $ZnMn_2O_4$ مركباً واعداً متعدد الوظائف يمكن أن يستخدم كأنود في بطاريات الليثيوم وفي صناعة الحساسات الغازية كما يستخدم أيضاً في صناعة المكثفات الفائقة [4,5,6].

تم تحضير مركبات الجملة $Mn_2O_3 - ZnO$ بعدة طرائق مثل الترسيب المشترك والطريقة الهيدروحرارية والسول جل والاصطناع الصلب [7]. تعد طريقة الاصطناع الصلب من أكثر الطرائق المستخدمة في الحصول على الأكاسيد المختلطة حيث تتميز هذه الطريقة بسهولة العمل بها ولا تحتاج المركبات المحضرة بها إلى الحل في أي محل. هذا بالإضافة إلى أن هذه الطريقة تعطي مزيجاً عالي النقاوة حيث تستخدم أكاسيد ذات نقاوة عالية [8].

2 - أهداف البحث :

يهدف البحث إلى :

1 - تحضير المركب $ZnMn_2O_4$ انطلاقاً من الأكاسيد الأولية ZnO و Mn_2O_3 باستخدام طريقة الاصطناع الصلب.

2 - دراسة الخصائص البنيوية للمركب $ZnMn_2O_4$ المحضّر والملدن عند درجة حرارة $1000^\circ C$ مدة ست ساعات.

3 - دراسة الخصائص الكهربائية للمركب المحضّر $ZnMn_2O_4$

3 - مواد وطرق البحث :

3 - 1 - الأجهزة والمواد المستخدمة :

1 - ميزان تحليلي حساس بدقة 0.0001gr نوع Precisa 125A.

2 - هاون عقيق لطحن العينات وبوتقات خزفية تتحمل درجات حرارة عالية تصل إلى $1200^\circ C$.

3 - فرن حراري لتلدين العينات نوع CARBOLITE CWF 1200.

4 - جهاز انعراج الأشعة السينية (PW 1840) ذو مصعد من الكوبالت Co إنتاج شركة (PHILIPS) مربوط مع حاسب مزود ببرنامج لمعالجة طيوف الانعراج.

5 - قياسات الدارة المستمرة (مغذية كمون مستمر 15V - سخان حراري - مقياس أمبير).

6 - دارة قياسات هول .

7 - مواد كيميائية نقية : أكسيد الزنك ZnO نقاوته 99% وأكسيد المنغنيز نقاوته 99% وأسيتون نقي.

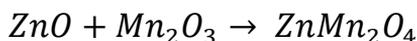
3 - 2 - تحضير العينات :

تم تحضير المركب $ZnMn_2O_4$ بطريقة الاصطناع الصلب ، التي تعتمد على الخلط الميكانيكي للأكاسيد الأولية. تم في البداية وزن المواد الأولية وبيّن الجداول (1) أوزان الأكاسيد الأولية الداخلة في تشكيل المركب $ZnMn_2O_4$ من أجل كمية مقدارها 10 gr من العينة المدروسة وفق النسب المولية المطلوبة.

الجدول (1)

Mn_2O_3	ZnO	الأكسيد
6.5985	3.4014	وزن الأكسيد (gr)

تم الاعتماد على المعادلة الآتية في حساب النسب الوزنية لكل مادة من المواد الداخلة في اصطناع المركب $ZnMn_2O_4$:



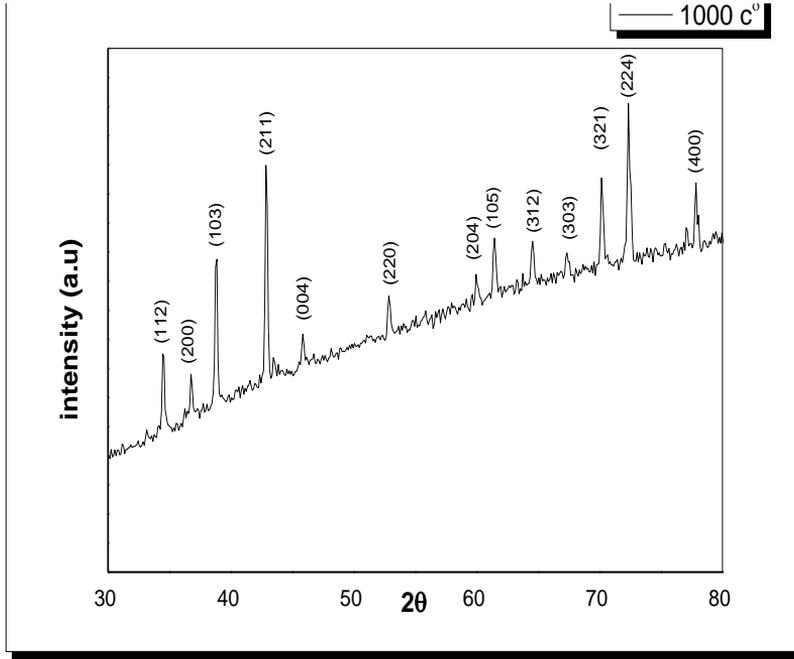
بعد أخذ هذه الأوزان تم وضعها في هاون عقيق وطحنها لمدة 15 دقيقة ولمرات متتالية لا تقل عن ثلاث مرات وذلك بغية الحصول على خليط متجانس حيث لوحظ أن لعملية الطحن دور أساسي في الاصطناع. يضاف في كل مرة القليل من الأسيتون النقي بهدف تسهيل عملية الخلط والحصول على أفضل تجانس للخليط وتستمر عملية الطحن حتى جفاف الأسيتون.

لإكمال عملية الاصطناع تم تليدين العينة عند درجة حرارة $1000^\circ C$ ولمدة ست ساعات.

4 - النتائج والمناقشة

4 - 1 دراسة الخصائص البنيوية للمركب $ZnMn_2O_4$

يبين الشكل (1) طيف انعراج الأشعة السينية للمركب $ZnMn_2O_4$ المحضر بطريقة الاصطناع الصلب والملدن عند درجة الحرارة 1000°C مدة ست ساعات.



الشكل (1) طيف انعراج الأشعة السينية للمركب $ZnMn_2O_4$ المحضر بطريقة

الاصطناع الصلب والملدن عند درجة الحرارة 1000°C مدة ست ساعات.

تم تحديد قرائن ميلر للمركب الناتج بالمقارنة مع بنك المعلومات (البطاقة 1133-24).

تبين أن المركب $ZnMn_2O_4$ يتبلور وفق البنية البلورية الرباعية متمركزة الحجم وينتمي

للمجموعة الفراغية I_{41}/amd .

تم حساب البعد بين المستويات البلورية d من زوايا الانعراج عند كل خط طيفي باستخدام

قانون براغ $n\lambda = 2d \sin \theta$ ، حيث λ طول موجة الأشعة السينية و θ زاوية

الانعراج. ومن ثم تم تعيين قيم ثوابت الشبكة البلورية a و b و c بالاستفادة من قيم d حيث يعطى البعد بين المستويات البلورية d_{hkl} في حالة البنية البلورية الرباعية بالعلاقة الآتية [9]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (1)$$

تم حساب حجم وحدة الخلية أيضاً الذي يعطى بالعلاقة [9]:

$$V = abc \quad (2)$$

يبين الجدول (2) قيم كل من 2θ و d_{hkl} وقرائن ميلر للمركب $ZnMn_2O_4$.

الجدول (2)

peak	$2\theta^\circ$	$d_{hkl}(A^\circ)$	(hkl)
1	34.515	3.015	(112)
2	36.790	2.834	(200)
3	38.795	2.693	(103)
4	42.890	2.446	(211)
5	45.870	2.295	(004)
6	52.870	2.009	(220)
7	60.050	1.787	(204)
8	61.455	1.750	(105)
9	64.545	1.675	(312)
10	67.375	1.612	(303)
11	70.195	1.555	(321)
12	72.405	1.514	(224)
13	77.060	1.435	(116)
14	77.885	1.423	(400)

يبين الجدول (3) قيم ثوابت الشبكة البلورية الموافقة للشدات العظمى.

الجدول (3)

دراسة الخصائص البنيوية والكهربائية للمركب $ZnMn_2O_4$

(hkl)	$a(A^\circ)$	$b(A^\circ)$	$c(A^\circ)$	$V(A^\circ)^3$
(112)	5.6543	5.6543	9.18107	297.988
(200)	5.6690	-	-	
(103)	5.670	-	9.181	
(211)	5.69	5.69	9.1815	
(220)	5.6830	5.6830	-	
(321)	5.6915	5.6915	9.18158	
(224)	5.7001	5.7001	9.1815	
(116)	5.7001	5.7001	9.18158	
(400)	5.6924	-	-	

تتوافق قيم ثوابت الشبكة البلورية المحسوبة مع البطاقة المرجعية ومع بعض الأعمال العلمية [10,11].

يبين الجدول (4) مقارنة قيم ثوابت في هذا العمل مع البطاقة المرجعية وبعض الأعمال العلمية.

الجدول (4)

$c(A^\circ)$	$b(A^\circ)$	$a(A^\circ)$	العمل العلمي
9.1815	5.683	5.683	هذا العمل
9.245	5.720	5.720	البطاقة 24-1133
9.362	5.722	5.722	[10]
9.240	5.720	5.720	[11]

تم تحديد حجم الحبيبات والانفعال لكل عينة باستخدام طريقة ويلمسون-هول *Williamson-Hall* بالعلاقة الآتية [12]:

$$\beta = \frac{k\lambda}{D \cos\theta} + 4\varepsilon \tan\theta \quad (3)$$

حيث λ طول موجة الأشعة السينية المستخدمة و θ زاوية براغ و k ثابت يساوي الواحد تقريباً.

يمكن إعادة ترتيب المعادلة (3) لتعطي العلاقة بين التعريض وحجم الحبيبات والانفعال:

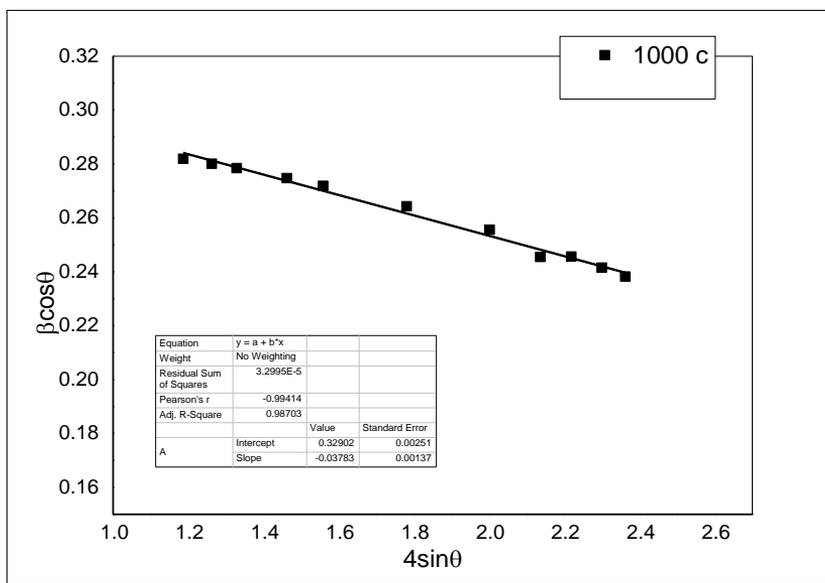
$$\beta \cos \theta = \frac{\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (4)$$

حيث β العرض عند منتصف الشدة العظمى بالراديان.

يمكن أن تستخدم المعادلة (4) لتحديد الانفعال وحجم الحبيبات برسم المنحني البياني

لتغيرات $\beta \cos \theta$ بدلالة $4 \sin \theta$.

يبين الشكل (2) المنحني البياني لتغيرات $\beta \cos \theta$ بدلالة $4 \sin \theta$ للمركب المحضر.



الشكل (2) تغيرات $\beta \cos \theta$ بدلالة $4 \sin \theta$ للمركب $ZnMn_2O_4$ الملدن عند الدرجة

$1000^\circ C$ مدة ست ساعات.

تم استخدام المحاكاة الخطية للمعطيات لحساب الانفعال من ميل الخط المستقيم وحجم

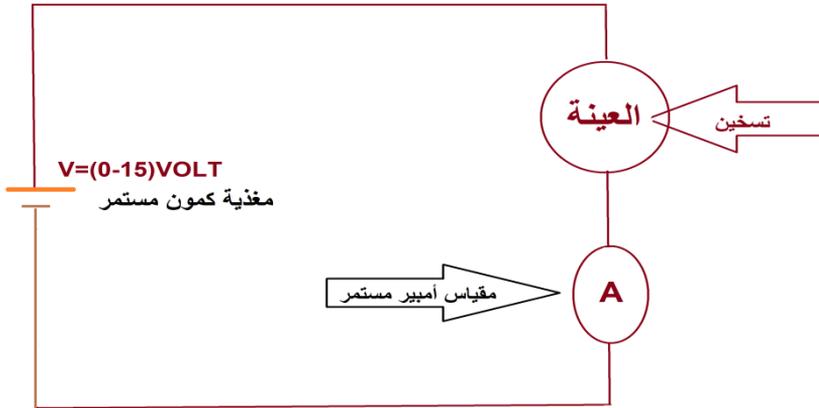
الحبيبات من التقاطع مع المحور $\beta \cos \theta$. من الشكل (2) نلاحظ أن قيمة حجم

الحبيبات $D = 54 \text{ nm}$ والانفعال انضغاطي ويساوي $3\varepsilon = -0.0378$.

4 - 2 دراسة الخصائص الكهربائية للمركب $ZnMn_2O_4$

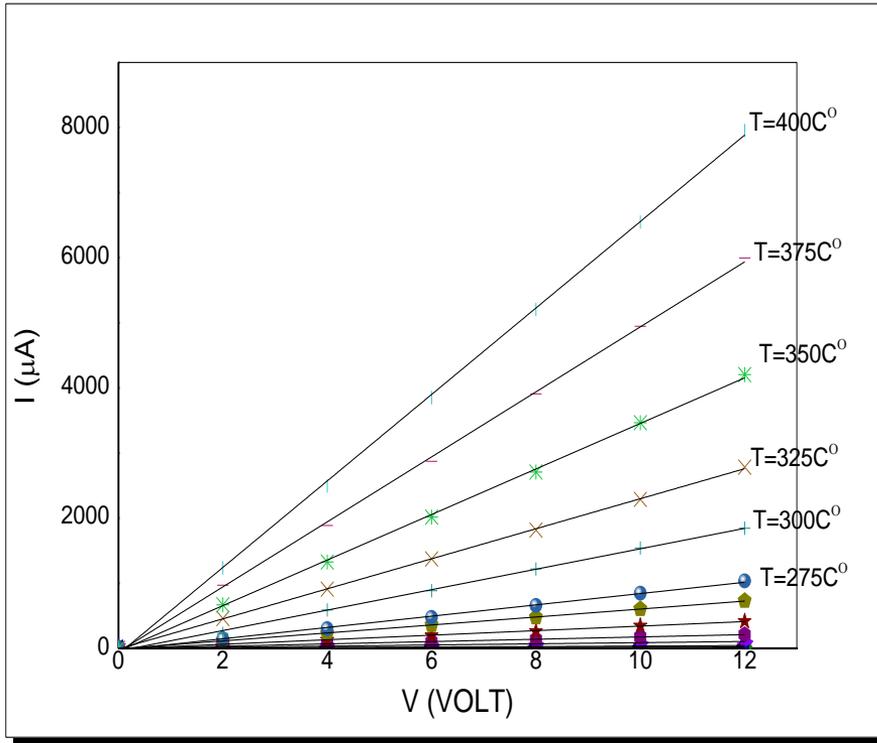
4 - 2 - 1 دراسة قياسات المقاومة الكهربائية بدلالة درجة الحرارة (القياسات المستمرة)

تم رسم المميمة $I = f(V)$ لعينة $ZnMn_2O_4$ الملدنة عند درجة حرارة $1000^{\circ}C$ وذلك بعد كبسها وتشكيلها على شكل متوازي مستطيلات وتشكل أقطاب الفضة ووصلها كما في الدارة المبينة بالشكل (3) وذلك عند درجات حرارة مختلفة ضمن مجال حراري ($25-400^{\circ}C$) حيث نثبت درجة الحرارة عند قيمة معينة ونطبق جهد مستمر ضمن المجال (0-12V) ونقرأ قيمة التيار المار بالعينة.



الشكل (3) الدارة المستخدمة من أجل القياسات الكهربائية المستمرة

يبين الشكل (4) المميمة $I = f(V)$ وذلك من أجل درجات حرارة تسخين مختلفة.



الشكل (4) المميزة $I = f(V)$ وذلك من أجل درجات حرارة تسخين مختلفة.

نلاحظ من الشكل زيادة قيمة التيار المار في العينة بزيادة الكمون عند درجة حرارة ثابتة بالإضافة لذلك نلاحظ زيادة قيمة التيار المار عند ارتفاع درجة الحرارة وبالتالي انخفاض قيمة المقاومة الكهربائية وازدياد الناقلية الكهربائية ويعود ذلك لامتلاك حاملات الشحنة طاقة كافية لاجتياز المجال المحظور والانتقال من عصابة التكافؤ الى الناقلية.

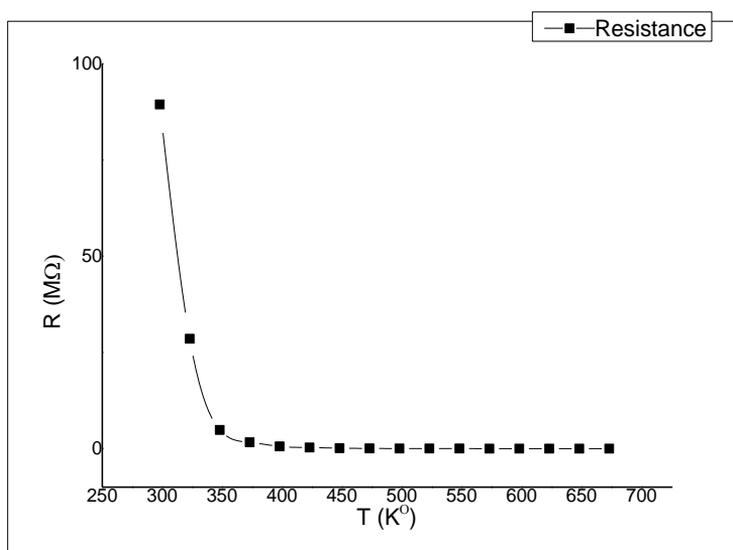
بأخذ ميل الخطوط البيانية من الشكل السابق يمكن الحصول على المقاومة الكهربائية حيث يبين الجدول (5) قيم المقاومة الكهربائية للمركب $ZnMn_2O_4$ وذلك ضمن المجال الحراري (25-400°C).

الجدول (5)

دراسة الخصائص البنيوية والكهربائية للمركب $ZnMn_2O_4$

$T(^{\circ}C)$	$R(M\Omega)$	$T(^{\circ}C)$	$R(M\Omega)$
25	89.427	225	0.0293
50	28.546	250	0.0166
75	4.8588	275	0.0119
100	1.6311	300	0.0066
125	0.5807	325	0.0044
150	0.2843	350	0.0029
175	0.1141	375	0.002
200	0.0571	400	0.0015

يبين الشكل (5) تغيرات المقاومة الكهربائية مع درجة الحرارة.



الشكل (5) تغيرات المقاومة الكهربائية مع درجة الحرارة.

نلاحظ من الشكل (5) نقصان المقاومة الكهربائية مع ازدياد درجة الحرارة مما يدل أن المركب المحضّر $ZnMn_2O_4$ يسلك سلوك نصف ناقل.

أن المقاومة الكهربائية تتغير بشكل أسي وفقاً للعلاقة الآتية [14]

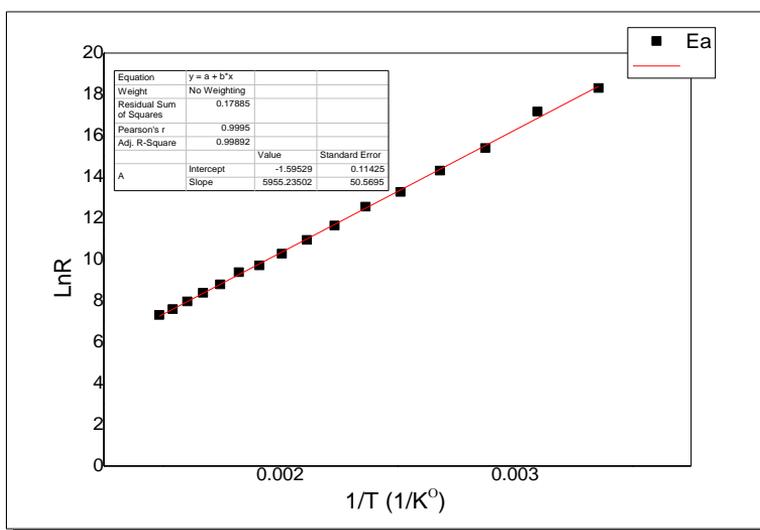
$$R_T = R_{T_0} e^{E_a/K_B T} \quad (5)$$

حيث E_a طاقة التنشيط مقدرة بالجول ، T درجة الحرارة مقدرة بالكلفن

$$K_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

برسم العلاقة بين تغيرات $\ln R_T$ بدلالة $1/T$ يمكن حساب طاقة التنشيط بعد أخذ لوغاريتم طرفي العلاقة (5) وتحويلها لعلاقة خطية حيث تحسب E_a من ميل الخط المستقيم E_a/K_B كما هو موضح بالشكل (6)

يبين الشكل (6) تغيرات $\ln R_T$ بدلالة $1/T$ على المجال الحراري (298–673K)



الشكل (6) تغيرات $\ln R_T$ بدلالة $1/T$ على المجال الحراري (298–673K).

يبين الجدول (6) طاقة التنشيط لمركب مغنيتيت الزنك الملتن عند درجة حرارة 1000°C على المجال الحراري المدروس وهي قريبة نوعاً ما من العمل [13].

الجدول (6)

المجال الحراري k°	طاقة التنشيط E_a (eV) Activation energy	
	عملنا	[13]
298-673	0.5136	0.65

4 - 2 - 2 قياسات أثر هول

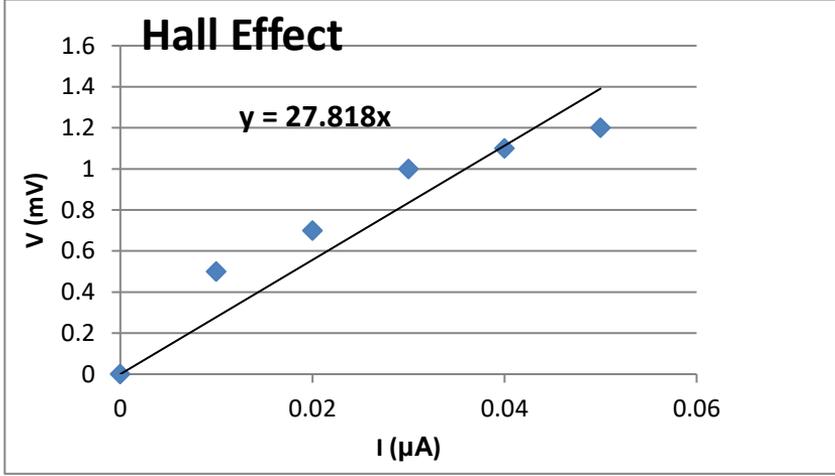
في البداية تم توصيل أقطاب من الفضة وتم تثبيتها بواسطة القصدير على عينة من المركب المحضّر والملدن عند درجة حرارة $1000^\circ C$ والمضغوط على شكل متوازي مستطيلات سماكته 2mm وطوله 3.5cm وعرضه 2cm تم تثبيت قطبين وفق طول العينة لقياس كمون هول وقطبين وفق عرضها من أجل تطبيق حقل كهربائي وتم تطبيق حقل مغناطيسي وفق اتجاه السماكة عن طريق إمرار تيار كهربائي في نواة حديدية يمكن قياس قيمته عبر مسير هول والذي تم تثبيته عند قيمة $B = 200mT$ ووضعت العينة على حامل من أجل توجيهها بحيث تخترقها خطوط الحقل المغناطيسي المنتظم وفق اتجاه السماكة وعن طريق تمرير تيار مستمر وفق عرض العينة يمكن تغييره وقياسه وتم قياس كمون هول عن طريق وصل مقياس فولط حساس وفق طول العينة.

يبين الجدول (7) تغيرات كمون هول مع تغير قيم تيار الحقل الكهربائي المطبق.

الجدول(7)

$I(\mu A)$	0	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
$V_H(mv)$	0	0.5	0.7	1	1.1	1.2

يبين الشكل (7) تغيرات كمون هول مع تغير قيم تيار الحقل الكهربائي المطبق



الشكل (7) تغيرات كمون هول مع تغير قيم تيار الحقل الكهربائي المطبق

نستخدم العلاقة التالية في حساب معامل هول [14]:

$$R_H = \frac{M \cdot d}{B} = 278.18 \left(\frac{m^3}{\text{coul}} \right) \quad (6)$$

إشارة معامل هول الموجبة تدلنا أن نصف الناقل المدروس من النوع - P .
ومن العلاقة التالية يتم حساب عدد حاملات الشحنة الحرة في نصف الناقل

$$N = \frac{1}{R_H \cdot e} = 2.2467 \times 10^{16} \left(\frac{1}{m^3} \right) \quad (7)$$

وهذا يتوافق بشكل جيد مع العمل العملي [15] .

5 - الاستنتاجات والتوصيات

1- تمَّ اصطناع المركب $ZnMn_2O_4$ باستخدام طريقة الاصطناع الصلب ذات الكلفة الاقتصادية المنخفضة بالمقارنة مع الطرائق الأخرى المستخدمة في تحضير الأكاسيد المختلطة.

2- تمَّ دراسة الخصائص البنيوية للمركب المحضّر $ZnMn_2O_4$ والملدّن عند درجة حرارة 1000°C مدة ست ساعات .

4- لم يلاحظ وجود أي أطوار تعود للأكاسيد الأولية أو لجملة الأكسيدين $Mn_2O_3 - ZnO$ ، مما يؤكد اكتمال عملية اصطناع المركب $ZnMn_2O_4$ بشكل كامل عند الدرجة 1000°C مدة ست ساعات.

5- تمَّ حساب قيمة حجم الحبيبات ووجد أن الانفعال انضغاطي.

6- تمَّ دراسة المقاومة الكهربائية للعينة مع تغير درجة الحرارة والتي بينت ان المركب يسلك سلوك نصف ناقل وكما تم حساب طاقة التنشيط والتي تساوي إلى 0.5136eV .

7- تمَّ قياس أثر هول للعينة وتم حساب معامل هول وكما تم حساب عدد حاملات الشحنة الحرة في وحدة الحجم والتي بلغت $2.2467 \times 10^{16} \text{hole}/\text{m}^3$

نوصي بـ :

1 - دراسة الخصائص الضوئية للمركب المحضر.

2 - دراسة تأثير نسبة الخلط بين الأكسيدين على الخصائص البنيوية للمركب ولمركبات الجملة $Mn_2O_3 - ZnO$ أيضاً.

6 - المراجع

- [1] – R. Abaira, J. El Ghoul, F. Fabbri, A. Matoussi, L. ElMir, G. Salviati, 2016 Synthesis and enhanced effect of vanadium on structural and optical properties of zinc oxide, **Opt Quant Electron** Vol 48:172.
- [2] - R. Abaira, E. Buffagni, A. Matoussi, H. Khmakhem, C. Ferrari, 2015 Synthesis and structural properties of Vanadium doped Zinc oxide, **Superlattices and Microstructures**, Vol 86 438-445.
- [3] - Kumar H, Manisha SP, Sangwan P. "**Synthesis and characterization of MnO₂ nanoparticles using co-precipitation technique**". Int J Chem Chem Eng. 2013;3(3):155-60..
- [4] Morán-Lázaro, J. P., Guillen-López, E. S., López-Urias, F., Muñoz-Sandoval, E., Blanco-Alonso, O., Guillén-Bonilla, H., ... & Olvera-Amador, M. D. L. L. (2018). **Synthesis of ZnMn₂O₄ nanoparticles by a microwave-assisted colloidal method and their evaluation as a gas sensor of propane and carbon monoxide.** *Sensors*, 18(3), 701.
- [5]. Huang, T., Zhao, C., Qiu, Z., Luo, J., & Hu, Z. (2017). Hierarchical porous ZnMn₂O₄ synthesized by the sucrose-assisted combustion method for high-rate supercapacitors. *Ionics*, 23(1), 139-146..
- [6] - Courtel, F. M., Abu-Lebdeh, Y., & Davidson, I. J. (2012). **ZnMn₂O₄ nanoparticles synthesized by a hydrothermal method as an anode material for Li-ion batteries.** *Electrochimica acta*, 71, 123-127.
- [7] - - Deraz, N. M., Abd-Elkader, O. H., Selim, M. M., El-Shafey, O., & El-Asmy, A. A. (2014). **Preparation of Nano-Crystalline ZnMn₂O₄ System by Sol-Gel Route.** *Asian J. Chem*, 26, 2125-2128..
- [8] Jiaolian Luo, Ruxue Chen, Xiaoming Zhang, 2017 Effect of Solvent on the Luminescence Properties of Zn₃V₂O₈ and the First Principle Calculation of α - Zn₃V₂O₈, **Materials Science and Engineering**, Vol 274 012145.
- [9] - - Hassan Zare Asl, Seyed Mohammad Rozati, 2018 Spray Deposited Nanostructured CuO Thin Films: Influence of Substrate Temperature and Annealing Process, **Materials Research**. Vol 21.
- [10] - Zhu, X., Wei, Z., Zhao, W., Zhang, X., Zhang, L., & Wang, X. (2018). Microstructure and electrochemical properties of ZnMn₂O₄ nanopowder synthesized using different surfactants. *Journal of Electronic Materials*, 47(11), 6428-6436
- [11] - Zou, J., Liu, B., Liu, H., Ding, Y., Xin, T., & Wang, Y. (2018). Facile synthesis of interconnected mesoporous ZnMn₂O₄ nano-peanuts

for Li-storage via distinct structure design. **Materials Research Bulletin**, 107, 468-476..

[12] - R. Abaira, T. Dammak, A. Matoussi, A. Younes, 2016 Structural and optical properties of zinc oxide doped by V2O5 synthesized by solid-state reaction, **Superlattices and Microstructures**, Vol 91 365-374.

[13] - Méndez-Martínez, F., González, F., Lima, E., Bosch, P., & Pfeiffer, H. (2010). Zn x-1Cu xMn2O4 Spinel; Synthesis, Structural Characterization and Electrical Evaluation. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 54(1), 2-6.

[14]- كتاب الجسم الصلب 2 للدكتور ناصر سعد الدين لطلاب السنة الرابعة فيزياء

[15] - Gherbi, R., Bessekhoud, Y., & Trari, M. (2016). Structure, optical and transport properties of Mg-doped ZnMn2O4. *Journal of Alloys and Compounds*, 655, 188-197.

اصطناع المركب $ZnMn_2O_4$ ودراسة خصائصه

البنية

صالح الدرويش¹ عبلة الزعبي² ناصر سعد الدين³

ملخص :

تم تحضير المركب $ZnMn_2O_4$ انطلاقاً من الأكاسيد الأولية ZnO و Mn_2O_3 باستخدام طريقة الاصطناع الصلب.

درست الخصائص البنوية للأكاسيد الأولية وللمركب $ZnMn_2O_4$ باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية.

تم تحديد درجة حرارة الاصطناع عند الدرجة $1000^\circ C$. بينت دراسات انعراج الأشعة السينية (XRD) أنه تم التوصل إلى تحضير المركب المطلوب. أظهرت النتائج أن المركب يتبلور وفق بنية بلورية رباعية متركزة الحجم وينتمي إلى مجموعة التناظر الفراغية I_{41}/amd .

تم حساب ثوابت الشبكة البلورية وكانت $c = 9.181A^\circ$ و $a = b = 5.696A^\circ$. وجد أيضاً أن حجم الخلية البدائية $V = 297.9889(A^\circ)^3$.

تم حساب حجم الحبيبات البلورية للمركب $ZnMn_2O_4$ وكانت قيمته $54nm$ ، كما أظهرت النتائج وجود انفعال انضغاطي في المركب المحضر عند درجة الحرارة $1000^\circ C$ مدة ست ساعات.

كلمات مفتاحية : الاصطناع الصلب _ البنية الرباعية _ حجم الحبيبات.

1- ماجستير في قسم الفيزياء-كلية العلوم-جامعة البعث 2-أستاذ مساعد في قسم الفيزياء-كلية العلوم
قسم الفيزياء 3- أستاذ في قسم الفيزياء-كلية العلوم-قسم الفيزياء

Synthesis of $ZnMn_2O_4$ and study of its structural properties

Saleh Aldarwish

University of Al-Baath Faculty of science
Dept. of Physics –Homs-Syria

Abstract

$ZnMn_2O_4$ was synthesized by a solid state reaction method. ZnO and Mn_2O_3 were used as precursors. The structural properties of primitive oxides and $ZnMn_2O_4$ compound were studied by X-ray diffraction technique.

The synthesis temperature of $ZnMn_2O_4$ compound was 1000°C. X-ray diffraction Data (XRD) revealed that the $ZnMn_2O_4$ compound was synthesized. XRD results showed that the prepared compound was polycrystalline in nature and had tetragonal structure (center body) with S.G (I_{4_1}/amd).

the lattice constants were calculated. The lattice constants were $a = b = 5.696\text{Å}$, and $c = 9.181\text{Å}$. It was found that the volume of unit cell was $V = 297.9889(\text{Å}^3)$.

The crystallite size was determined from XRD data and it was 54 nm. The results showed that there is a compressive strain in the prepared compound at 1000°C for 6 hours.

Keywords : solid state reaction, tetragonal structure, crystallite size.

1 - مقدمة

جذبت الأكاسيد المعدنية المختلطة خلال العقود الأخيرة الماضية الكثير من الاهتمام. يعتبر أكسيد الزنك واحداً من أهم هذه المواد بسبب خصائصه المميزة واستخداماته في العديد من التطبيقات.

يتميز أكسيد الزنك ZnO أنه غير سام ويملك مجال محظور مباشر من مرتبة $3.37 eV$ عند درجة حرارة الغرفة وطاقة ارتباط أكسيتونية عالية من مرتبة $60 meV$ بالمقارنة مع نتريد الغاليوم. جعلت منه هذه المميزات مستخدماً في العديد من التطبيقات بما فيها الحساسات الغازية والخلايا الشمسية والكواشف الضوئية [1,2].

يعد أكسيد المنغنيز الثلاثي Mn_2O_3 أكسيد معدن انتقالي يتبلور وفق بنى بلورية مختلفة كالبنية المكعبية في Mn_2O_3 و MnO ورباعية قائمة في Mn_3O_4 وذلك حسب شروط التلدين أي عند درجات حرارة مختلفة ويتبع لذلك تغير في عدد الأكسدة للمنغنيز .

يعتبر Mn_2O_3 من أكاسيد المنغنيز المستقرة في الشروط العادية ويوجد طبيعياً على شكل فلزات رمادية وعلى شكل بودرة سوداء له استخدامات كثيرة كالتوب الملون والطباعة وفي تصنيع الأفلام الرقيقة والبطاريات القابلة لإعادة الشحن والمقاومات المغناطيسية وصناعة البطاريات الجافة [3].

أصبحت جملة الأكاسيد $Mn_2O_3 - ZnO$ موضوع دراسة العديد من الباحثين. تركز الدراسة على التوازن الطوري للجملة , على أي حال تختلف المخططات الطورية المحددة عن بعضها البعض من بين هذه المركبات يعتبر $ZnMn_2O_4$ مركباً واعداً متعدد الوظائف يمكن أن يستخدم كأنود في بطاريات الليثيوم وفي صناعة الحساسات الغازية كما يستخدم أيضاً في صناعة المكثفات الفائقة [13], [7], [6].

تم تحضير مركبات الجملة $Mn_2O_3 - ZnO$ بعدة طرائق مثل الترسيب المشترك والطريقة الهيدروحرارية والسول جل والاصطناع الصلب [8]. تعد طريقة الاصطناع

الصلب من أكثر الطرائق المستخدمة في الحصول على الأكاسيد المختلطة حيث تتميز هذه الطريقة بسهولة العمل بها ولا تحتاج المركبات المحضرة بها إلى الحل في أي محل. هذا بالإضافة إلى أن هذه الطريقة تعطي مزيجاً عالي النقاوة حيث تستخدم أكاسيد ذات نقاوة عالية [9].

2 - أهداف البحث :

يهدف البحث إلى :

1 - تحضير المركب $ZnMn_2O_4$ انطلاقاً من الأكاسيد الأولية ZnO و Mn_2O_3 باستخدام طريقة الاصطناع الصلب.

2 - تحديد درجة حرارة الاصطناع المثلى للمركب $ZnMn_2O_4$.

3 - دراسة الخصائص البنيوية للمركب $ZnMn_2O_4$.

3 - مواد وطرق البحث :

3 - 1 - الأجهزة والمواد المستخدمة :

1 - ميزان تحليلي حساس بدقة 0.0001gr نوع Precisa 125A.

2 - هاون عقيق لطحن العينات وبوتقات خزفية تتحمل درجات حرارة عالية تصل إلى $1200^{\circ}C$.

3 - فرن حراري لتلدين العينات نوع CARBOLITE CWF 1200.

4 - جهاز انعراج الأشعة السينية (PW 1840) ذو مصعد من الكوبالت Co إنتاج شركة (PHILIPS) مربوط مع حاسب مزود ببرنامج لمعالجة طيوف الانعراج.

5 - مواد كيميائية نقية : أكسيد الزنك ZnO نقاوته 99% وأكسيد المنغنيز نقاوته 99% وأسيتون نقي.

3 - 2 - تحضير العينات :

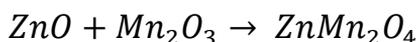
تم تحضير المركب $ZnMn_2O_4$ بطريقة الاصطناع الصلب ، التي تعتمد على الخلط الميكانيكي للأكاسيد. تم في البداية وزن المواد الأولية وبين الجدول (1) أوزان الأكاسيد

الأولية الداخلة في تشكيل المركب $ZnMn_2O_4$ من أجل كمية مقدارها 10 gr من العينة المدروسة وفق النسب المولية المطلوبة.

Mn_2O_3	ZnO	الأكسيد
6.5985	3.4014	وزن الأكسيد (gr)

الجدول (1)

تم الاعتماد على المعادلة الآتية في حساب النسب الوزنية لكل مادة من المواد الداخلة في اصطناع المركب $ZnMn_2O_4$:



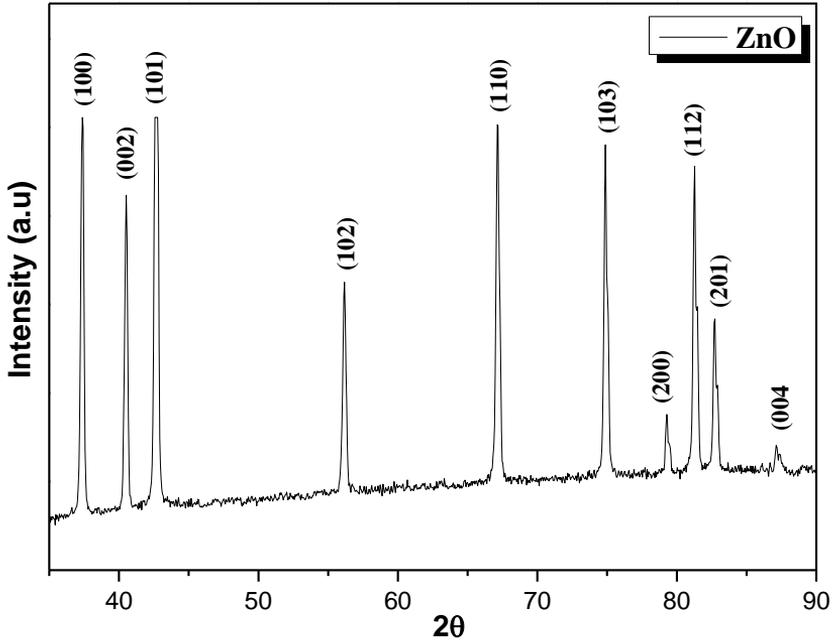
بعد أخذ هذه الأوزان تم وضعها في هاون عقيق وطحنها لمدة 15 دقيقة ولمرات متتالية لا تقل عن ثلاث مرات وذلك بغية الحصول على خليط متجانس حيث لوحظ أن لعملية الطحن دور أساسي في الاصطناع. يضاف في كل مرة القليل من الأسيتون النقي بهدف تسهيل عملية الخلط والحصول على أفضل تجانس للخليط وتستمر عملية الطحن حتى جفاف الأسيتون.

لإكمال عملية الاصطناع تم تليدين العينات التي تم الحصول عليها عند درجات حرارة مختلفة هي الدرجة $600^\circ C$ و $700^\circ C$ والدرجة $800^\circ C$ والدرجة $900^\circ C$ والدرجة $1000^\circ C$ ولمدة ست ساعات.

4 - النتائج والمناقشة

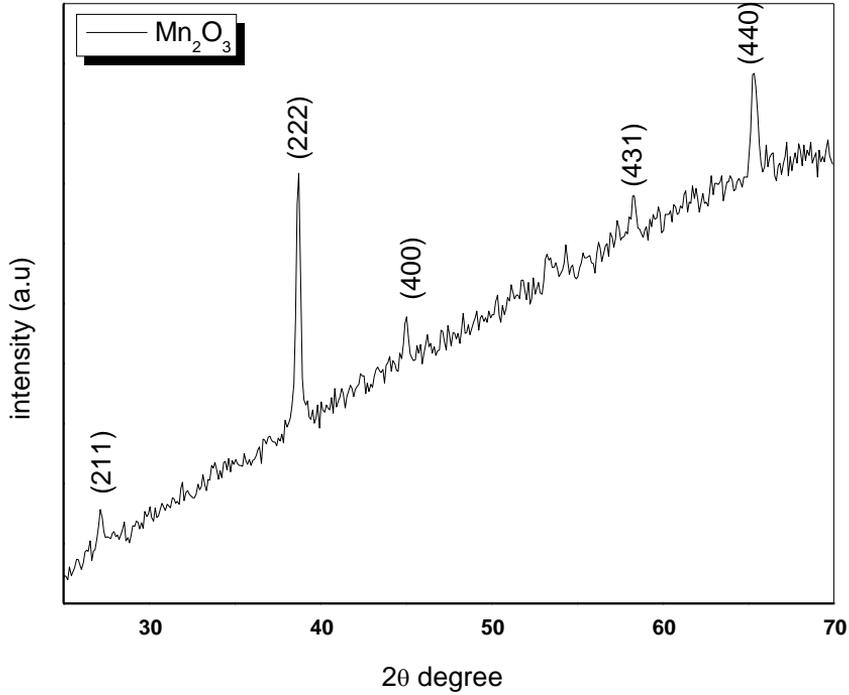
4 - 1 - الخصائص البنوية للأكاسيد الأولية

تمت دراسة البنية البلورية للأكاسيد الأولية المستخدمة في اصطناع المركب $ZnMn_2O_4$ وهي أكسيد الزنك ZnO وأكسيد المنغنيز Mn_2O_3 باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية XRD . يبين الشكل (1) طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد الزنك المستخدم في عملية الاصطناع.



الشكل (1) طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد الزنك.

لدى مقارنة طيف أكسيد الزنك المستخدم في اصطناع المركب $ZnMn_2O_4$ مع البطاقة المرجعية (رقم 36-1451) لأكسيد الزنك الموجودة في بنك المعلومات JCPDS تم تحديد قرائن ملر لقمم الانعراج للعينات المحضرة وكانت على النحو الآتي : (100) و(002) و(101) و(110) و(103) و(200) و(112) و(201) و(004). يتبلور أكسيد الزنك وفق البنية السداسية (*Hexagonal*) نوع *Wurzite* وينتمي للمجموعة الفراغية ($P6_3mc$) وثابت الشبكة البلورية له $a = 3.249$ و $c = 5.206$. يبين الشكل (2) طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد المنغنيز الثلاثي المستخدم في عملية الاصطناع.



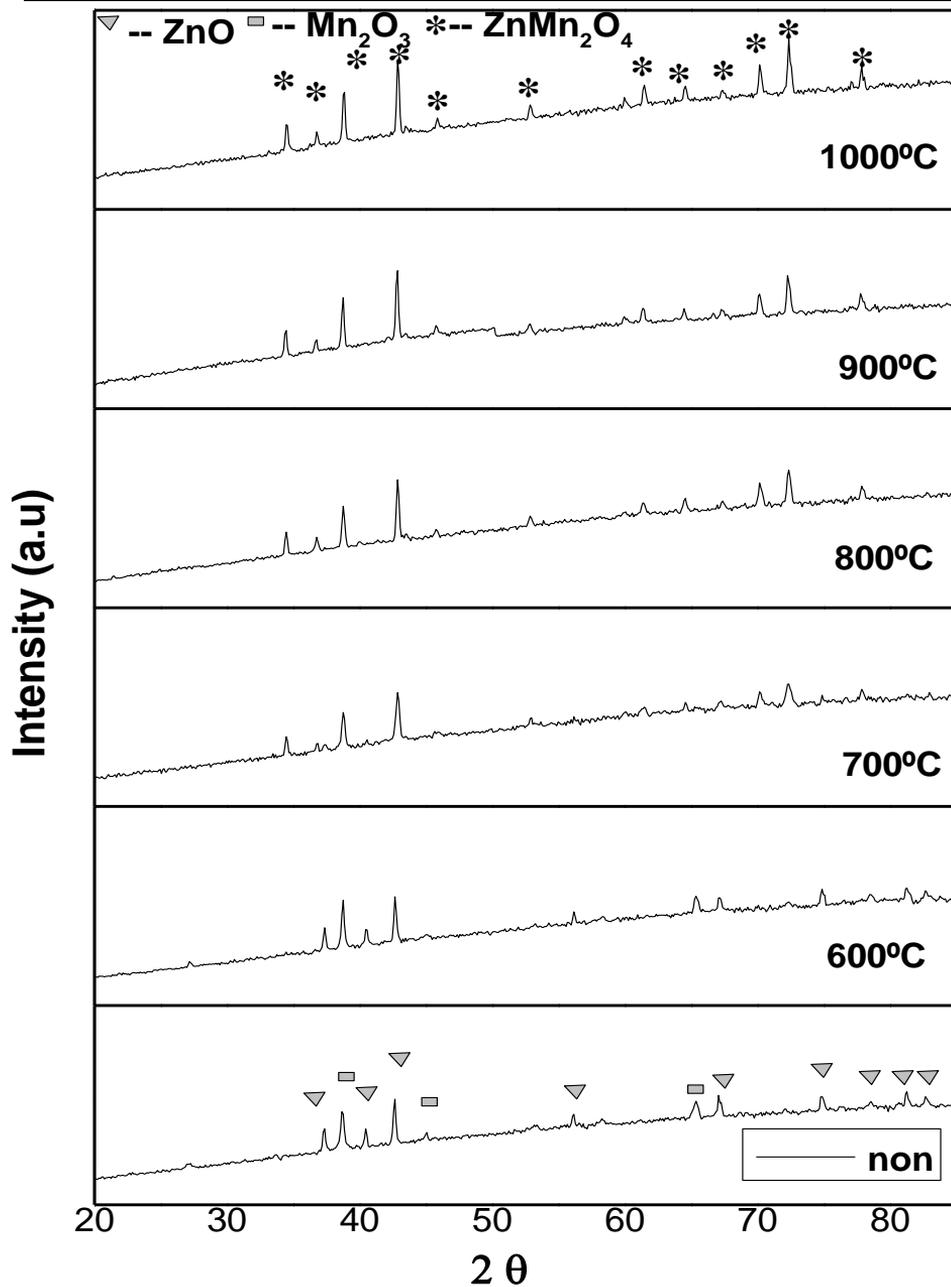
الشكل (2) طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد المنغنيز .

تم تحديد قرائن ملر لقمم الانعراج لأكسيد المنغنيز بالمقارنة مع بنك المعلومات *JCPDS* (البطاقة 41-1442) وكانت على النحو الآتي : (211) و(222) و(400) و(431) و(440). يتبلور أكسيد المنغنيز الثلاثي وفق بنية مكعبة وينتمي للمجموعة الفراغية

$$a = b = c = 9.409 \text{ \AA}$$

4 - 2 - تحديد درجة حرارة الاصطناع المثلى للمركب $ZnMn_2O_4$

تم تلدين الأكسيد المختلط الناتج $ZnMn_2O_4$ عند درجات حرارة مختلفة ضمن المجال $(600 - 1000)^\circ C$ لتحديد درجة حرارة الاصطناع المثلى لهذا المركب. تمت دراسة العينات الملدنة عند درجات حرارة مختلفة بواسطة جهاز انعراج الأشعة السينية. يبين الشكل (3) طيف انعراج الأشعة السينية للمركب $ZnMn_2O_4$ المحضر بطريقة الاصطناع الصلب والملدن عند درجات حرارة مختلفة مدة ست ساعات.

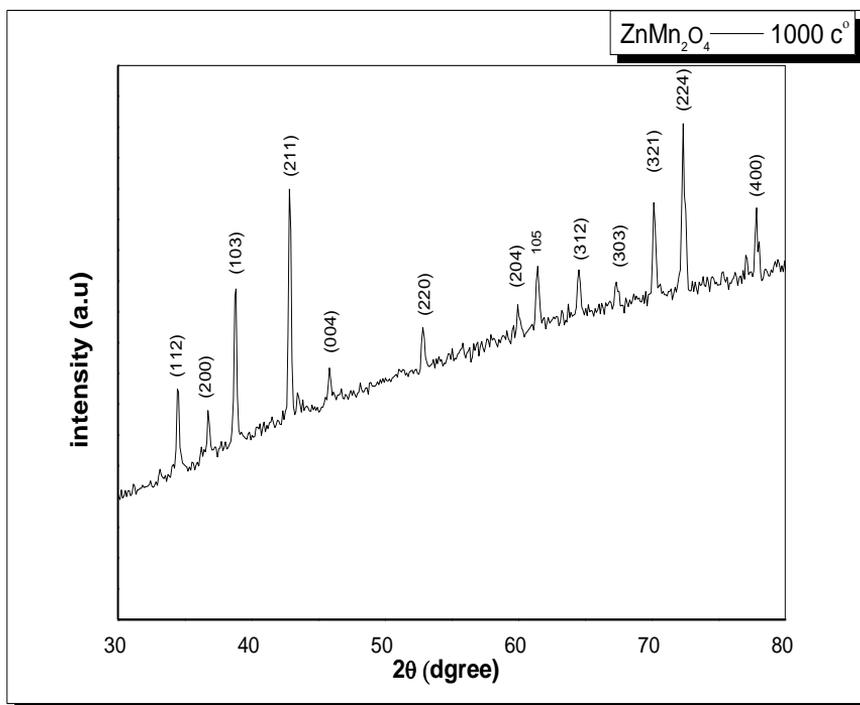


الشكل (3) طيف انعراج الأشعة السينية للمركب $ZnMn_2O_4$ المحضر بطريقة الاصطناع الصلب والمملدن عند درجات حرارة مختلفة مدة ست ساعات.

بمقارنة طيف انعراج الأشعة السينية الذي تم الحصول عليه مع البطاقات المرجعية في بنك المعلومات (JCPDS) العائدة للأكاسيد الأولية ولمركبات الجملة $Mn_2O_3 - ZnO$ نلاحظ من الشكل (3) عند الدرجة $600^\circ C$ أن معظم القمم الناتجة تعود للأكاسيد الأولية ، مما يدل على عدم اكتمال اتحاد الأكاسيد حرارياً عند هذه الدرجة. لوحظ أيضاً عند الدرجة $700^\circ C$ ظهور بعض القمم منخفضة الشدة تعود إلى المركب $ZnMn_2O_4$ وبإقي القمم تعود للأكاسيد الأولية يمكن القول أن المركب المطلوب بدأ بالتشكل عند الدرجة $700^\circ C$ وتحتاج عملية تحول العينة بشكل كامل إلى $ZnMn_2O_4$ إلى درجات حرارة أعلى من هذه الدرجة حتى يتم التخلص من القمم العائدة للأكاسيد الأولية. لدى زيادة درجة الحرارة إلى الدرجة $800^\circ C$ نلاحظ زيادة في شدة القمم العائدة للمركب $ZnMn_2O_4$ وتتاقص في شدات القمم العائدة إلى الأكاسيد الأولية ، كما بقيت القمم العائدة للمركب $ZnMn_2O_4$ موجودة أيضاً بشدات منخفضة. لذا تمت زيادة درجة حرارة التلدين إلى الدرجة $900^\circ C$. يتبين من الشكل السابق أنه عند درجة الحرارة هذه تزداد شدة وحدة القمم العائدة للمركب المراد تحضيره . تم رفع درجة الحرارة إلى الدرجة $1000^\circ C$ للتأكد من اكتمال عملية اصطناع المركب. نلاحظ من الشكل (3) اكتمال الاصطناع وظهور طور واحد يعود للأكسيد المختلط بقمم ذات شدات عالية ، مما يدل على أن هذه الدرجة هي الدرجة الأفضل لاصطناع المركب $ZnMn_2O_4$. يمكن القول أن المجال الحراري لتشكيل البنية المطلوبة حدد عند هذه الدرجة لعدم ظهور أي قمة تعود للأكاسيد الأولية وهذا يتوافق مع بعض الأعمال العلمية [10,11].

4 - 3 - دراسة الخصائص البنيوية للمركب $ZnMn_2O_4$

يبين الشكل (4) طيف انعراج الأشعة السينية للمركب $ZnMn_2O_4$ المحضر بطريقة الاصطناع الصلب والمملدن عند درجة الحرارة $1000^\circ C$ مدة ست ساعات.



الشكل (4) طيف انعراج الأشعة السينية للمركب $ZnMn_2O_4$ المحضر بطريقة الاصطناع الصلب والمعدن عند درجة الحرارة $1000^\circ C$ مدة ست ساعات. تم تحديد قرائن ميلر للمركب الناتج بالمقارنة مع بنك المعلومات (البطاقة 1133-24). تبين أن المركب $ZnMn_2O_4$ يتبلور وفق البنية البلورية الرباعية وينتمي للمجموعة الفراغية I_{41}/amd . تم حساب البعد بين المستويات البلورية d من زوايا الانعراج عند كل خط طيفي باستخدام قانون براغ $n\lambda = 2d \sin \theta$ ، حيث λ طول موجة الأشعة السينية و θ زاوية الانعراج. ومن ثم تم تعيين قيم ثوابت الشبكة البلورية a و b و c بالاستفادة من قيم d حيث يعطى البعد بين المستويات البلورية d_{hkl} في حالة البنية البلورية الرباعية بالعلاقة الآتية [12]:

اصطناع المركب $ZnMn_2O_4$ ودراسة خصائصه البنيوية

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left(\frac{h^2+k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}. \quad (1)$$

تم حساب حجم وحدة الخلية أيضاً الذي يعطى بالعلاقة [12]:

$$V = abc \quad (2)$$

يبين الجدول (2) قيم كل من 2θ و d_{hkl} وقرائن ميلر للمركب $ZnMn_2O_4$.

peak	$2\theta^\circ$	$d_{hkl}(A^\circ)$	(hkl)
1	34.515	3.015	(112)
2	36.790	2.834	(200)
3	38.795	2.693	(103)
4	42.890	2.446	(211)
5	45.870	2.295	(004)
6	52.870	2.009	(220)
7	60.050	1.787	(204)
8	61.455	1.750	(105)
9	64.545	1.675	(312)
10	67.375	1.612	(303)
11	70.195	1.555	(321)
12	72.405	1.514	(224)
13	77.060	1.435	(116)
14	77.885	1.423	(400)

الجدول (2)

يبين الجدول (3) قيم ثوابت الشبكة البلورية الموافقة للشدات العظمى.

(hkl)	$a(A^\circ)$	$b(A^\circ)$	$c(A^\circ)$	$V(A^\circ)^3$
(112)	5.6543	5.6543	9.18107	$297.988A^\circ^3$
(200)	5.6690	5.6690	-	
(103)	5.670	5.670	9.181	
(211)	-	-	9.1815	
(220)	5.6830	5.6830	-	
(321)	5.6915	5.6915	9.18158	
(224)	5.7001	5.7001	9.1815	
(116)	5.7001	5.7001	9.18158	
(400)	5.6924	5.6924	9.18158	

الجدول (3)

تتوافق قيم ثوابت الشبكة البلورية المحسوبة مع البطاقة المرجعية ومع بعض الأعمال العلمية [14,15].

يبين الجدول (4) مقارنة قيم ثوابت في هذا العمل مع البطاقة المرجعية وبعض الأعمال العلمية.

$c(A^\circ)$	$b(A^\circ)$	$a(A^\circ)$	العمل العلمي
9.1815	5.696	5.696	هذا العمل
9.245	5.720	5.720	البطاقة 24-1133
9.362	5.722	5.722	[14]
9.240	5.720	5.720	[15]

الجدول (4)

تم تحديد حجم الحبيبات والانفعال لكل عينة باستخدام طريقة ويلمسون-هول
Williamson-Hall بالعلاقة الآتية [16]:

$$\beta = \frac{k\lambda}{D \cos\theta} + 4\varepsilon \tan\theta \quad (3)$$

حيث λ طول موجة الأشعة السينية المستخدمة و θ زاوية براغ و k ثابت يساوي الواحد تقريباً.

يمكن إعادة ترتيب المعادلة (3) لتعطي العلاقة بين التعريض وحجم الحبيبات والانفعال:

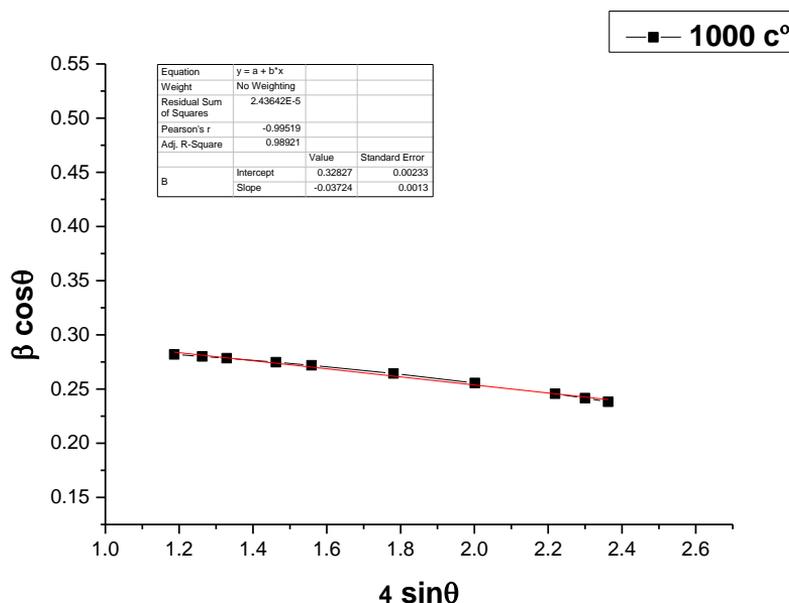
$$\beta \cos\theta = \frac{\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin\theta \quad (4)$$

حيث β العرض عند منتصف الشدة العظمى بالراديان.

يمكن أن تستخدم المعادلة (4) لتحديد الانفعال وحجم الحبيبات برسم المنحني البياني

لتغيرات $\beta \cos\theta$ بدلالة $4 \sin\theta$.

يبين الشكل (5) المنحني البياني لتغيرات $\beta \cos\theta$ بدلالة $4 \sin\theta$ للمركب المحضر.



الشكل (5) تغيرات $\beta \cos\theta$ بدلالة $4 \sin\theta$ للمركب $ZnMn_2O_4$ الملدن عند الدرجة

1000°C مدة ست ساعات.

تم استخدام المحاكاة الخطية للمعطيات لحساب الانفعال من ميل الخط المستقيم وحجم الحبيبات من التقاطع مع المحور $\beta \cos \theta$. من الشكل (5) نلاحظ أن قيمة حجم الحبيبات $D = 54 \text{ nm}$ والانفعال انضغاطي ويساوي $\varepsilon = -0.03724$.

5 - الاستنتاجات والتوصيات

1 - تم اصطناع المركب $ZnMn_2O_4$ باستخدام طريقة الاصطناع الصلب ذات الكلفة الاقتصادية المنخفضة بالمقارنة مع الطرائق الأخرى المستخدمة في تحضير الأكاسيد المختلطة.

2 - بينت دراسة XRD أن أكسيد الزنك يتبلور وفق البنية السداسية نوع *Wurzite* وينتمي للمجموعة الفراغية $(P6_3mc)$ ، بينما يتبلور أكسيد المنغنيز وفق بنية مكعبة وينتمي للمجموعة الفراغية $(Ia3)$.

3 - وجد أن درجة حرارة الاصطناع المثلى للمركب $ZnMn_2O_4$ كانت 1000°C .

4 - لم يلاحظ وجود أي أطوار تعود للأكاسيد الأولية أو لجملة الأكسيدين $Mn_2O_3 - ZnO$ ، مما يؤكد اكتمال عملية اصطناع المركب $ZnMn_2O_4$ بشكل كامل عند الدرجة 1000°C مدة ست ساعات.

5 - تم حساب قيمة حجم الحبيبات ووجد أن الانفعال انضغاطي.

نوصي بـ :

- 1 - دراسة الخصائص الكهربائية للمركب المحضر.
- 2 - دراسة تأثير نسبة الخلط بين الأكسيدين على الخصائص البنيوية للمركب ولمركبات الجملة $Mn_2O_3 - ZnO$ أيضاً.

- [1] – R. Abaira, J. El Ghoul, F. Fabbri, A. Matoussi, L. ElMir, G. Salviati, 2016 Synthesis and enhanced effect of vanadium on structural and optical properties of zinc oxide, **Opt Quant Electron** Vol 48:172.
- [2] - R. Abaira, E. Buffagni, A. Matoussi, H. Khmakhem, C. Ferrari, 2015 Synthesis and structural properties of Vanadium doped Zinc oxide, **Superlattices and Microstructures**, Vol 86 438-445.
- [3] - Kumar H, Manisha SP, Sangwan P. "**Synthesis and characterization of MnO_2 nanoparticles using co-precipitation technique**". Int J Chem Chem Eng. 2013;3(3):155-60..
- [4] - M.C. Rao1 and K. Ramachandra Rao, 2014 Thermal Evaporated V_2O_5 Thin Films: Thermodynamic Properties, **International Journal of ChemTech Research**, Vol.6, No.7, pp 3931-3934.
- [5] - M. BENMOUSSA, A. OUTZOURHIT, R. JOURDANI, A. BENNOUNA and E. L. AMEZIANE, 2003 Structural, Optical and Electrochromic Properties of Sol–Gel V_2O_5 Thin Films, **Active and Passive Elec. Comp.**, Vol. 26, No. 4, pp. 245–256.
- [6] - Morán-Lázaro, J. P., Guillen-López, E. S., López-Urias, F., Muñoz-Sandoval, E., Blanco-Alonso, O., Guillén-Bonilla, H., ... & Olvera-Amador, M. D. L. L. (2018). **Synthesis of $ZnMn_2O_4$ nanoparticles by a microwave-assisted colloidal method and their evaluation as a gas sensor of propane and carbon monoxide.** *Sensors*, 18(3), 701.
- [7] - Huang, T., Zhao, C., Qiu, Z., Luo, J., & Hu, Z. (2017). Hierarchical porous $ZnMn_2O_4$ synthesized by the sucrose-assisted combustion method for high-rate supercapacitors. *Ionics*, 23(1), 139-146..
- [8] - Deraz, N. M., Abd-Elkader, O. H., Selim, M. M., El-Shafey, O., & El-Asmy, A. A. (2014). **Preparation of Nano-Crystalline $ZnMn_2O_4$ System by Sol-Gel Route.** *Asian J. Chem*, 26, 2125-2128..
- [9] - Jiaolian Luo, Ruxue Chen, Xiaoming Zhang, 2017 Effect of Solvent on the Luminescence Properties of $Zn_3V_2O_8$ and the First Principle Calculation of α - $Zn_3V_2O_8$, **Materials Science and Engineering**, Vol 274 012145.
- [10] - Berbenni, V., Milanese, C., & Marini, A. (2007). Effect of High-energy Milling on the Solid State Formation of Zinc Manganites ($Zn_xMn_{3-x}O_4$, $0.5 \leq x \leq 1.5$) from the System $ZnCO_3 \cdot 2H_2O - n MnCO_3$ ($n = 1, 1.5$ and 2). *Zeitschrift für Naturforschung B*, 62(5), 663-668.
- [11] - T. I. Krasnenko, M. V. Rotermel, S. A. Petrova, R. G. Zakharov,

- O. V. Sivtsova, and A. N. Chvanova, 2008 Phase Relations in the Zn₂V₂O₇-Cu₂V₂O₇ System from Room Temperature to Melting, **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, Vol. 53, No. 10, pp. 1641-1647.
- [12] - Hassan Zare Asl, Seyed Mohammad Rozati, 2018 Spray Deposited Nanostructured CuO Thin Films: Influence of Substrate Temperature and Annealing Process, **Materials Research**. Vol 21.
- [13] - Courtel, F. M., Abu-Lebdeh, Y., & Davidson, I. J. (2012). **ZnMn₂O₄ nanoparticles synthesized by a hydrothermal method as an anode material for Li-ion batteries**. *Electrochimica acta*, 71, 123-127.
- [13] - Faheem K. Butt, Chuanbao Cao, Faryal Idrees, Muhammad Tahir, Rafaqat Hussain, R. Ahmed, Waheed S. Khan, 2015 Novel Zn₂V₂O₇ hierarchical nanostructures: Optical and hydrogen storage properties, **international journal of hydrogen energy**, Vol 40 9 3 5 9 -9 3 6 4.
- [14] - Zhu, X., Wei, Z., Zhao, W., Zhang, X., Zhang, L., & Wang, X. (2018). Microstructure and electrochemical properties of ZnMn₂O₄ nanopowder synthesized using different surfactants. *Journal of Electronic Materials*, 47(11), 6428-6436.
- [15] - Zou, J., Liu, B., Liu, H., Ding, Y., Xin, T., & Wang, Y. (2018). Facile synthesis of interconnected mesoporous ZnMn₂O₄ nano-peanuts for Li-storage via distinct structure design. **Materials Research Bulletin**, 107, 468-476..
- [16] - R. Abaira, T. Dammak, A. Matoussi, A. Younes, 2016 Structural and optical properties of zinc oxide doped by V₂O₅ synthesized by solid-state reaction, **Superlattices and Microstructures**, Vol 91 365-374.

