

مجلة جامعة البعث

سلسلة العلوم الأساسية



مجلة علمية محكمة دورية

المجلد 45 . العدد 17

1445 هـ - 2023 م

الأستاذ الدكتور عبد الباسط الخطيب

رئيس جامعة البعث

المدير المسؤول عن المجلة

رئيس هيئة التحرير	أ. د. محمود حديد
رئيس التحرير	أ. د. درغام سلوم

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 : ++ 963 31 2138071

. 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 (كتابة 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 (40000) ل.س أربعون ألف ليرة سورية عن كل بحث لكل باحث يريد نشره في مجلة جامعة البعث.
2. دفع رسم نشر (100000) ل.س مئة 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 (6000) ل.س ستة آلاف ليرة سورية رسم موافقة على النشر من كافة الباحثين.

المحتوى

الصفحة	اسم الباحث	اسم البحث
30-11	أروى عادل د. محمد غفر	مساهمة في إزالة أيونات الكالسيوم من مياه الخرج (المحلول الملحي) الناتجة عن وحدات التناضح العكوسي في الشركة العامة لتوليد بانياس باستخدام فوسفات ثلاثية الصوديوم
46-31	د. حامد عباس	الحساب التقريبي للتكاملات المضاعفة للدوال الدورية
70-47	إيمان العمر د. عدنان كودلاً د. محمد بكداش	دراسة كوانتية للخصائص الترموديناميكية والإلكترونية والطيفية لحمض اتلين ثنائي أمين رباعي حمض الخل
104-71	عبد المعين د. رياض العبد الله د. علي ملحم	دراسة الخصائص الضوئية لأفلام رقيقة من النحاس ومعالجة نتائجها وفقاً لنظرية درود

124-105	محمد عرابي د. وردة خليل د. خالد الزبير	اصطناع وتوصيف مشتق جديد للإيميدازول انطلاقاً من حمض الديكلوفيناك ودراسة خصائصه الحيوية
150-125	هديل العباس د. محمد مضر الخضر	اصطناع معقدات هيدرازونية ثنائية النوى

مساهمة في إزالة أيونات الكالسيوم من مياه الخرج (المحلول الملحي) الناتجة عن وحدات التناضح العكوسي في الشركة العامة لتوليد بانباس باستخدام فوسفات ثلاثية الصوديوم

أروى مرشد عادل⁽¹⁾ أ.م. د محمد غفر⁽²⁾

المخلص

لتقصي إمكانية إزالة أيونات الكالسيوم من مياه الخرج الناتجة عن وحدات التناضح العكوسي دُرست الشروط المثلى لترسيب أيونات الكالسيوم Ca^{2+} باستخدام فوسفات ثلاثية الصوديوم وذلك عند درجة حرارة $T=20\pm 5C^{\circ}$ ودرجة حموضة $pH=[8.5-9.4]$ موافقة لمياه الخرج، تشير نتائج البحث إلى إنه عندما تكون النسبة: $\frac{[PO_4^{3-}]}{[Ca^{2+}]} = 10$ نحصل على إزالة 100% لأيونات الكالسيوم وذلك باعتماد زمن خلط لمدة ساعة واحدة، حيث يكون الترسيب أعظمي وموافق لتوازن المنظومة ذات الطورين. دُرست تغيرات إزالة الكالسيوم بوجود أيونات المغنيزيوم حيث يتناقص مردود الإزالة بازدياد أيونات المغنيزيوم في المحلول، كما أدى إلى إزالة القساوة الكلية للمياه بنسبة 97% وتحويل المياه المفرطة القساوة إلى مياه ميسرة باستخدام فوسفات ثلاثية الصوديوم، إضافة إلى أن الراسب المتشكل يمكن تحويله إلى سماد للنبات عن طريق إعادة تدويره.

الكلمات المفتاحية: التناضح العكوسي، مياه الخرج (المحلول الملحي)، الكالسيوم، إزالة، فوسفات ثلاثية الصوديوم.

¹ طالبة ماجستير -قسم الكيمياء البيئية-المعهد العالي لبحوث البيئة-جامعة تشرين-اللاذقية-سوريا.
² أستاذ مساعد دكتور-قسم الكيمياء البيئية-المعهد العالي لبحوث البيئة-جامعة تشرين-اللاذقية-سوريا.

Contribution to the removal of calcium ions from the output water (brine) resulting from the reverse osmosis units in the General Company for Generating Baniyas using trisodium phosphate

Arwa Morshed Adle⁽¹⁾

Dr. Mohammad Ghafar⁽²⁾

Summary

To investigate the possibility of removing calcium ions from the output water resulting from the reverse osmosis units, the optimal conditions for the precipitation of Ca^{2+} calcium ions were studied using trisodium phosphate at a temperature of $T = 20 \pm 5 C^{\circ}$ and a pH of [8.5-9.4] corresponding to the output water. , the research results indicate that when the ratio is: $\frac{[PO_4^{3-}]}{[Ca^{2+}]} = 10$ we get 100% removal of calcium ions by adopting mixing time for one hour, where the sedimentation is maximum and corresponding to the equilibrium of the two-phase system. The changes in calcium removal were studied in the presence of magnesium ions, where the removal yield decreased with the increase of magnesium ions in the solution, and it also led to the removal of the total hardness of the water by 97% and the conversion of excessively hard water into soft water using trisodium phosphate, in addition to that the formed precipitate can be converted into fertilizer for plants by way to recycle it.

Keywords: reverse osmosis, output water (brine), calcium, removal, trisodium phosphate.

¹ Master Student - Department of Environmental Chemistry - Higher Institute for Environmental Research - Tishreen University - Lattakia - Syria.

² Assistant Professor Doctor - Department of Environmental Chemistry - Higher Institute for Environmental Research - Tishreen University - Lattakia - Syria.

1. المقدمة:

نظرًا لأن نقص المياه أصبح مشكلة عالمية خطيرة بشكل متزايد، فإن تحلية المياه باستخدام التناضح العكوسي لمياه البحر أو لمياه الآبار تعد مصدرًا مستدامًا لمصادر مياه الشرب والري. ومع ذلك، فإن إحدى المشكلات الرئيسية في محطات تحلية المياه هي إنتاج محلول ملحي (مياه الخرج أو الكب)، حيث يتم تصريف مياه الخرج الناتجة عن محطات تحلية المياه في المنطقة الساحلية في البحر مباشرة، مما يتسبب في آثار بيئية ضارة على البيئة البحرية المستقبلية [1]، حيث يعد أكثر ملوحة بما لا يقل عن 1.6 مرة من مياه البحر وإدارته مسألة حاسمة لأن مياه الخرج لها آثار ضارة على البيئة، بسبب احتوائها على تراكيز عالية من الأملاح التي تجعلها مفرطة القساوة، وفقًا لذلك من الضروري تطوير تقنيات تسمح بإدارة صديقة للبيئة ومجدية اقتصاديًا للمحلول الملحي الناتج عن وحدات التناضح العكوسي [2].

بشكل عام يتم التخلص من مياه الخرج عن طريق تصريفه بالمجاري الصحية، برك التبخر، تصريف المياه السطحية، حقن الآبار العميقة، وتطبيق الأرض [3]. يتم تصريف مياه الخرج الناتج عن وحدات التناضح العكوسي في الشركة العامة في مياه البحر مباشرة، بالتالي سوف يؤثر على الأصناف البحرية مثل الأسماك والعوالم والطحالب والأعشاب البحرية وما إلى ذلك هو "الصدمة التناضحية المميتة" التي تؤدي إلى موت خلاياها نتيجة للجفاف [3,4]، والذي يمكن أن يؤدي إلى انقراض بعض الأنواع البحرية على المدى الطويل [5].

تعد إدارة مجرى مياه الخرج إحدى العقبات المتبقية أمام تنفيذ عملية تحلية المياه باستخدام أغشية التناضح العكوسي، نظرًا لأن مياه الخرج عادةً ما تكون غير قابلة للاستخدام ويجب تصريفها أو معالجتها مرة أخرى وإن معالجتها مكلفة للغاية. في الوقت الحالي، يحظى استخدام مياه الخرج باهتمام متزايد من الباحثين والصناعات حيث يتم

مساهمة في إزالة أيونات الكالسيوم من مياه الخرج (المحلول الملحي) الناتجة عن وحدات التناضح العكوسي في الشركة العامة لتوليد بانياس باستخدام فوسفات ثلاثية الصوديوم

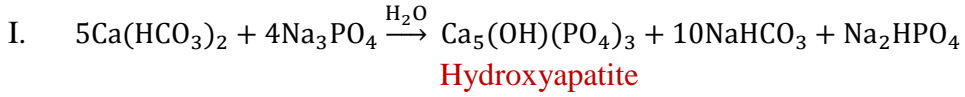
توجيه استخدام مياه الخرج إما إلى استثمار هذه المياه للري أو الحصول على مكونات قيمة [6].

بشكل عام، تأتي قساوة المياه الطبيعية من انحلال التشكيلات الجيولوجية الفلزية المحتوية على الكالسيوم، المغنيزيوم، السيليكا، حيث يمكن لهذه المياه أن تكون فوق مشبعة بواحد أو أكثر من العناصر السابقة والتي تؤدي إلى تشكيل (رواسب حرشفية) في منظومات توزيع المياه وتقانات تسخينها وبخاصة في المراحل، يشار بشكل عام إلى القساوة بوجود مركبات الكالسيوم والمغنيزيوم: بيكربونات (HCO_3^-)، كربونات (CO_3^{2-})، كبريتات (SO_4^{2-})، كلوريدات (Cl^-)، ونترات (NO_3^-) في المياه وتتحد السيليكات من انحلال SiO_2 المتبلور وغير المتبلور ومن أغلب الفلزات الغضارية كالكاولينيت والإيليت والمونتموريلونيت. يوجد أربعة نماذج أساسية من الرواسب الحرشفية: كربونات الكالسيوم (CaCO_3)، هيدروكسيد المغنيزيوم (Mg(OH)_2)، كبريتات الكالسيوم (CaSO_4)، والسيليكا (SiO_2). ويتشكل كل راسب من الرواسب السابقة من خلال تفاعلات الترسيب و ذلك عند درجة الحرارة العادية للمياه السطحية والجوفية. مع الإشارة إلى ميل المياه القاسية إلى تشكيل رواسب حرشفية بزيادة درجة حرارتها، وهذا ما يلحظ في تقانات التسخين وذلك بسبب التناسب العكسي بين الانحلالية ودرجة الحرارة، إلا أن هذا التناسب العكسي سرعان ما يتحول إلى تناسب طردي عندما يتعلق الأمر بالسيليكا حيث تزداد درجة انحلاليتها عند درجات حرارة عالية. [7,8]

في المياه، عندما تكون HCO_3^- و CO_3^{2-} هي الأنيونات المهيمنة بالمقارنة مع Cl^- و SO_4^{2-} فإن NO_3^- و $\text{CaCO}_3(\text{s})$ (calcite) سيكون الراسب الحرشفي المتشكل في منظومات توزيع المياه و في تقانات تسخينها، أما في حال وجود كمية كافية من Mg^{2+} فإن الراسب الحرشفي ($\text{Mg(OH)}_2(\text{s})$) (Brucite) سيتشكل بصورة ملحوظة مقارنة مع MgCO_3 بسبب تفاوت الانحلالية. وإذا كانت SO_4^{2-} هي الأنيونات المهيمنة بالمقارنة

مع CO_3^{2-} ، NO_3^- ، HCO_3^- ، Cl^- فإن $\text{CaSO}_4(\text{s})$ (Gypsum) هو الراسب الحرشفي المتشكل.

تبدي السيليكا تحت ضغط عالٍ ميلاً واضحاً لتشكل رواسب غير حرشفية، أما إذا كان الكالسيوم موجوداً فإن الراسب الحرشفي المتشكل يمكن أن يكون سيليكات الكالسيوم تُنقص الرواسب الحرشفية من الجدوى الاقتصادية وتعيب الأداء التقني. [9]
ومن خلال هذا البحث، اختبرت إمكانية معالجة قساوة مياه الخرج (المحلول الملحي) عن طريق ترسيب أيونات الكالسيوم Ca^{2+} باستخدام فوسفات ثلاثية الصوديوم Na_3PO_4 وفق التفاعلات الآتية [10]:



2. أهمية البحث وأهدافه

1. أهمية البحث

يُنظر إلى تحلية المياه على أنها عملية فعالة وموثوقة للحصول على المياه العذبة من المحاليل الملحية المائية مثل مياه الآبار ومياه البحر والمياه المالحة. على الرغم من أن عملية تحلية المياه توفر العديد من المزايا، إلا أن هناك مخاوف متزايدة بشأن الآثار البيئية السلبية المحتملة. بشكل عام إحدى القضايا الرئيسية لتحلية المياه هي النفايات المائية المنتجة بشكل مشترك والتي تسمى "المحلول الملحي" أو "الكب" والتي تحتوي على نسبة عالية من الأملاح (مياه مفرطة القساوة). الغرض من هذه المراجعة هو استخدام مادة ذات أهمية بيئية و اقتصادية في إزالة القساوة الكلية للمياه والتخلص من أيونات الكالسيوم Ca^{2+} بكفاءة عالية من مياه الخرج باستخدام فوسفات ثلاثية الصوديوم.

أهداف البحث

- معالجة أولية لمياه الخرج الصناعية من خلال ترسيب أيونات الكالسيوم Ca^{2+} وإزالة قساوة المياه.
- الناتج الفوسفاتي المتبقي يمكن تحويله الى سماد للنبات عن طريق إعادة تدويره.

2. طرق البحث ومواده

• المواد المستخدمة:

1. نترات الكالسيوم $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (99.0-103.0%)، كلوريد الأمونيوم $NH_4Cl \cdot 24H_2O$ (99%)، هيدروكسيد الصوديوم NaOH (99%)، الملح ثنائي الصوديوم $Na_2Y \cdot 2H_2O$ (Na_2EDTA) (99-100%)، مشعر الأيروكروم الأسود (200mg منه في 100g من كلوريد الصوديوم NaCl) ومشعر الميروكسيد (200mg منه في 100g من كلوريد الصوديوم NaCl) وهي جميعاً من صنع شركة MERCK.

2. فوسفات ثلاثية الصوديوم $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ (97%)، من صنع شركة TMMEDIA.

3. إيثانول (99.7-100%).

4. استخدمت مياه ثنائية التقطير من جهاز ELGA.

5. جهاز pH Meter 744 من صنع شركة Metrohm.

6. مثقلة Antomed Centerfuge AM-8.

• طرائق البحث:

حددت الناقلية وكمية الأملاح الصلبة المنحلة ودرجة ال PH ودرجة الحرارة في مياه الخرج الناتجة عن وحدات التناضح العكوسي في الشركة العامة لتوليد بانياس من الموقع لعدة أشهر متوالية ثم أخذت عينات إلى المخبر لتحليلها.

تم إجراء توصيف كيميائي وفيزيائي لمياه الخرج.

حددت الأيونات التالية : أيون الكالسيوم Ca^{2+} وأيون المغنيزيوم Mg^{2+} باستخدام المعايرة بمحلول عياري من الـ Na_2EDTA بتركيز (0.01M)، ثم درست الشروط المثلى لترسيب أيونات الكالسيوم باستخدام فوسفات ثلاثية الصوديوم وذلك بتابعة زمن الخلط عند درجة PH ودرجة حرارة موافقة لمياه الخرج.

وأخيراً تم تطبيق الشروط المثلى في الإزالة على مياه الخرج الناتجة عن وحدات التناضح العكوسي.

- دراسة الشروط المثلى لترسيب أيون الكالسيوم Ca^{2+} بالفوسفات ثلاثية الصوديوم Na_3PO_4 :

حضرت محاليل من العامل المرسب باستخدام فوسفات ثلاثية الصوديوم Na_3PO_4 :
 $[PO_4^{3-}] = 0.05, 0.1, 0.5 M$ ، وحضرت محاليل أيون الكالسيوم Ca^{2+} باستخدام نترات الكالسيوم $Ca(NO_3)_2$: $[Ca^{2+}] = 0.005, 0.01, 0.05, 0.1M$ ، حصل على التدرج المطلوب في درجات الحموضة باستخدام محاليل من حمض فوق الكلور $HClO_4$ وهيدروكسيد الليثيوم $LiOH$ [11] وقيست بجهاز pH Meter 744 من صنع شركة Metrohm. خُلط (10 ml) من الأطوار المائية الحاوية أيون الكالسيوم Ca^{2+} مع (1ml) من الأطوار المائية الحاوية تراكيز مختلفة من الفوسفات ثلاثية الصوديوم Na_3PO_4 في أنابيب سعة 15 مل مصنوعة من البولي إيثيلين، ثم خضعت العينات لعملية تنقيح عند سرعة 3500 دورة/دقيقة. وحدد تركيز أيونات الكالسيوم Ca^{2+} باستخدام المعايرة بالملح ثنائي الصوديوم للـ Na_2EDTA (Ethylene Diamine Tetra Acetic) [12]، ودرست تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من الكالسيوم بتابعة زمن الخلط عند pH محاليل أيون الكالسيوم الطبيعية وهي $pH = [8.5-9.4]$ ودرجة حرارتها $T = 20 \pm 5^\circ C$.

مساهمة في إزالة أيونات الكالسيوم من مياه الخرج (المحلول الملحي) الناتجة عن وحدات التناضح العكوسي في الشركة العامة لتوليد بانياس باستخدام فوسفات ثلاثية الصوديوم

- دراسة الشروط المثلى لترسيب أيون الكالسيوم Ca^{2+} بوجود أيونات المغنيزيوم Mg^{2+} :

حضرت محاليل لأيون المغنيزيوم Mg^{2+} :

Ca^{2+} ، يحوي كل منها أيون الكالسيوم $[Mg^{2+}] = 0, 0.001, 0.005, 0.01, 0.05 M$

بتركيز: $[Ca^{2+}] = 0.01M$ وتركيز أيون الفوسفات $[PO_4^{3-}] = 0.1M$ أي $\frac{[PO_4^{3-}]}{[Ca^{2+}]} = 10$

و درس تغير مردود إزالة أيون الكالسيوم Ca^{2+} بتابعة تركيز أيون المغنيزيوم Mg^{2+} و ذلك عند $pH = [8.5-9.4]$ و $T = 20 \pm 5C^0$ لمحاليل أيون المغنيزيوم Mg^{2+} الطبيعية وزمن خلط قدرة 60 دقيقة.

- التطبيق على عينات مياه الخرج الناتجة عن وحدات التناضح العكوسي:

عُين تركيز شوارد الكالسيوم من خلال أخذ (1 ml) من مياه الخرج وتمت بالماء المقطر إلى (50 ml) ثم نقلت إلى أرنماير وضبط (PH) الوسط عند الدرجة (11) وهي الدرجة الموافقة لشروط تشكل المعقد بين المرتبطة وأيون الكالسيوم وبدأت المعايرة باستخدام محلول قياسي من ال Na_2EDTA بتركيز (0.01 M)، حُسب تركيز شوارد الكالسيوم من قانون المعايرة المعبر عنه بالعلاقة الآتية:

$$Wt_{Ca^{2+}} = 0.4008 * 1000 * V_{EDTA} / V_{عينة}$$

حيث:

$Wt_{Ca^{2+}}$: تركيز شوارد الكالسيوم في مياه الخرج مقدرة بال Ppm.

V_{EDTA} : حجم المحلول القياسي المستهلك مقدر بال ml.

- حساب مردود الإزالة:

حسب مردود الإزالة (النسبة المئوية للكمية المزالة) من العلاقة التالية :

$$Y\% = \frac{(C_0 - C) \times 100}{C_0}$$

حيث :

C_0 : تركيز العنصر قبل المعالجة بفوسفات الصوديوم (mg/L).

C : تركيز العنصر بعد المعالجة بفوسفات ثلاثية الصوديوم (mg/L).

$Y\%$: النسبة المئوية للكمية المزالة (مردود الإزالة).

3. النتائج ومناقشتها:

• نتائج تحليل عينات مياه الخرج الناتجة عن وحدات التناضح العكوسي:

يبين الجدول الآتي نتائج تحليل عينات مياه الدخل والخرج (المحلول الملحي) في الشركة العامة بانياس، يلاحظ من الجدول (1) بأن مياه الخرج الناتجة عن وحدات التناضح العكوسي مفرطة القساوة بحسب التصنيف الدولي للمياه [13].

الحدود القصوى المسموح بها للمعايير القياسية للمياه المعالجة المستخدمة لأغراض الري [14]	مياه الخرج	مياه الدخل	
6-9	8.5-9.4	7.9-7.6	pH
-	895	270	الأملاح (TDS(PPm) الكلية المنحلة
-	2500-1698	550-500	الناقلية (μs/cm)
400	520.8-320.08	150-100	Ca^{2+} (mg/L)
60	640-533.5	2.4	Mg^{2+} (mg/L)
-	2100-3000	260	القساوة الكلية \leq $CaCO_3$ (mg/L)
-	20.07	10	SiO_2 (mg/L)

جدول(1): توصيف مياه الخرج (المحلول الملحي)

مساهمة في إزالة أيونات الكالسيوم من مياه الخرج (المحلول الملحي) الناتجة عن وحدات التناضح العكوسي في الشركة العامة لتوليد بانياس باستخدام فوسفات ثلاثية الصوديوم

• دراسة مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من الكالسيوم Ca^{2+} باستخدام فوسفات

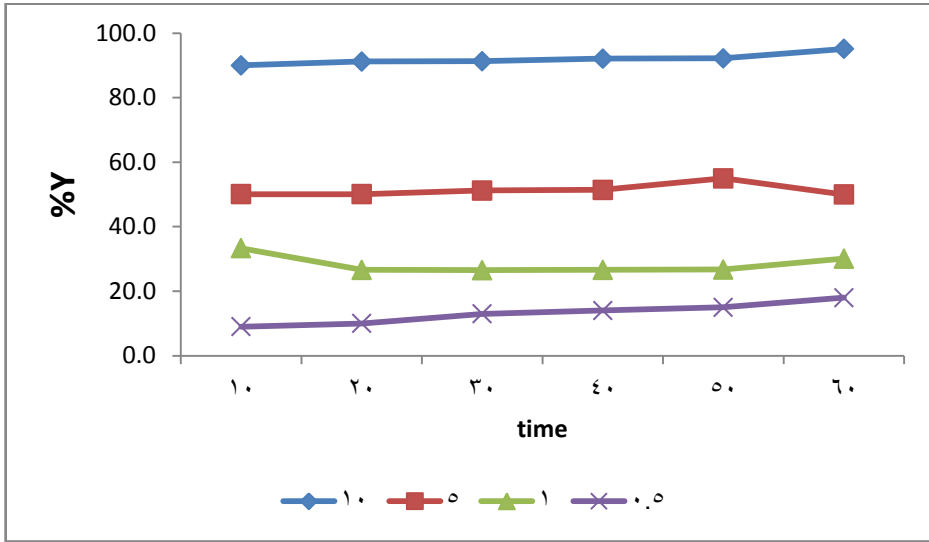
ثلاثية الصوديوم Na_3PO_4 بتابعة زمن الخلط عند $pH=8.5$ و $T=20\pm 5C^{\circ}$:

تمثل الأشكال (1، 2، 3) والجداول (2، 3، 4) تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من الكالسيوم Ca^{2+} بتابعة زمن الخلط عند pH المحاليل الموافقة لمياه الخرج $pH=8.5$ ودرجة حرارة المحاليل $T=20\pm 5C^{\circ}$ ، عندما يكون $[PO_4^{3-}] = 0.05, 0.1, 0.5 M$ ، $[Ca^{2+}] = 0.005, 0.01, 0.05, 0.1 M$.

0.5	1	5	10	$\frac{[PO_4^{3-}]}{[Ca^{2+}]}$ time(min)
9%	33.3%	50.1%	90.0%	10
10%	26.6%	50.1%	91.2%	20
13%	26.5%	51.2%	91.3%	30
14%	26.6%	51.4%	92.1%	40
15%	26.7%	55.0%	92.2%	50
18%	30.1%	50.0%	95.1%	60

جدول (2): تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من الكالسيوم بتابعة زمن الخلط عند

$$\frac{[PO_4^{3-}]}{[Ca^{2+}]} = 0.5, 1, 5, 10 \text{ حيث } [PO_4^{3-}] = 0.05M$$



شكل (1): تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من الكالسيوم بتابعة زمن الخلط عند

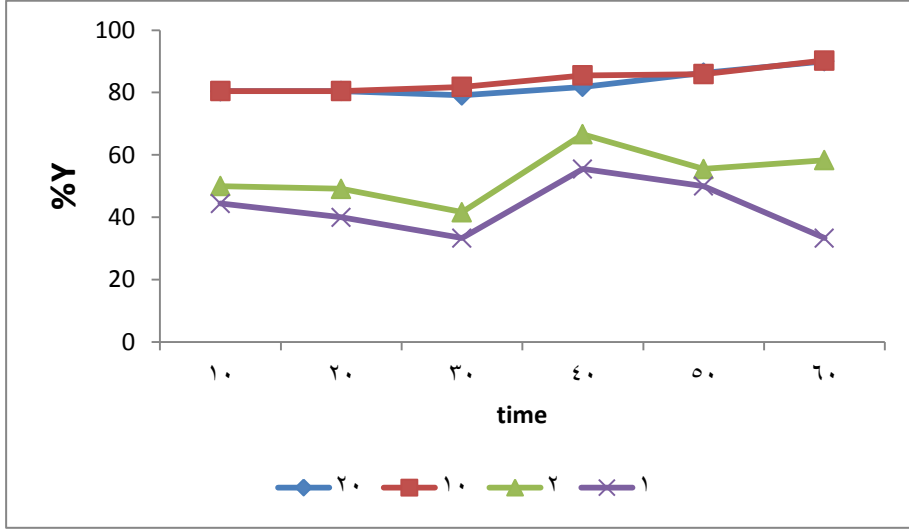
$$\frac{[PO_4^{3-}]}{[Ca^{2+}]} = 0.5, 1, 5, 10 \text{ حيث } [PO_4^{3-}] = 0.05M$$

1	2	10	20	$\frac{[PO_4^{3-}]}{[Ca^{2+}]}$ time(min)
44.4%	50.0%	96.4%	90.0%	10
40.0%	49.1%	97.1%	90.2%	20
33.3%	41.6%	97.2%	91.0%	30
55.5%	66.6%	96.7%	90.8%	40
50.0%	55.5%	98.8%	90.9%	50
33.3%	58.3%	98.8%	90.8%	60

جدول (3): تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من الكالسيوم بتابعة زمن الخلط عند

$$\frac{[PO_4^{3-}]}{[Ca^{2+}]} = 1, 2, 10, 20 \text{ حيث } [PO_4^{3-}] = 0.1M$$

مساهمة في إزالة أيونات الكالسيوم من مياه الخرج (المحلول الملحي) الناتجة عن وحدات التناضح العكوسي في الشركة العامة لتوليد بانياس باستخدام فوسفات ثلاثية الصوديوم



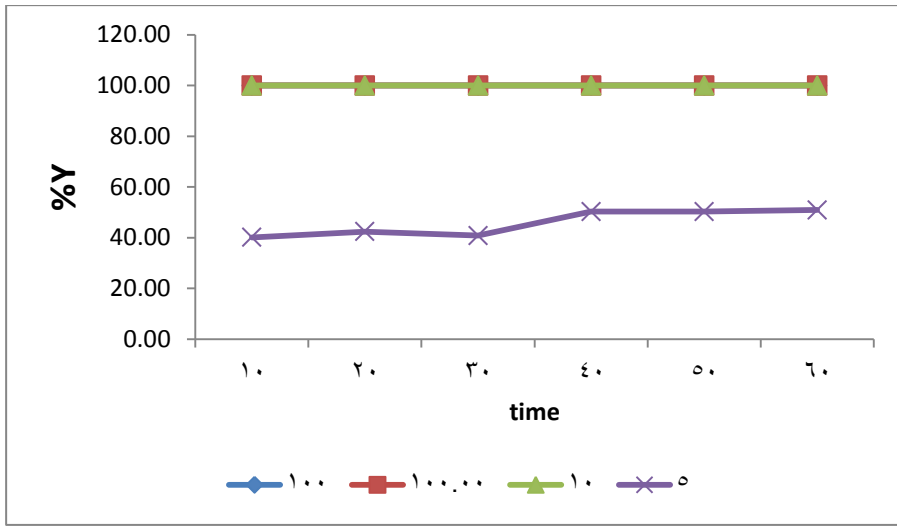
شكل (2): تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من الكالسيوم بتابعة زمن الخلط عند

$$\frac{[PO_4^{3-}]}{[Ca^{2+}]} = 1, 2, 10, 20 \text{ حيث } [PO_4^{3-}] = 0.1M$$

5	10	50	100	$\frac{[PO_4^{3-}]}{[Ca^{2+}]}$ time(min)
40.1%	100%	100%	100%	10
42.4%	100%	100%	100%	20
40.8%	100%	100%	100%	30
50.3%	100%	100%	100%	40
50.3%	100%	100%	100%	50
50.9%	100%	100%	100%	60

جدول (4): تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من الكالسيوم بتابعة زمن الخلط عند

$$\frac{[PO_4^{3-}]}{[Ca^{2+}]} = 5, 10, 50, 100 \text{ حيث } [PO_4^{3-}] = 0.5M$$



شكل (3): تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من الكالسيوم بتابعة زمن الخلط عند

$$\frac{[PO_4^{3-}]}{[Ca^{2+}]} = 5, 10, 50, 100 \text{ حيث } [PO_4^{3-}] = 0.5M$$

من الواضح، وكما تظهر الأشكال و الجداول، أنه للحصول على المردود الأفضل يجب أن يكون تركيز أيون الفوسفات PO_4^{3-} دائماً أكبر بعشرمرات من تركيز أيون الكالسيوم Ca^{2+} عند الحجم المدروسة، وأن المردود الأعظمي للترسيب $\sim 100\%$ الموافق لأقل تركيز ممكن من أيون الفوسفات (PO_4^{3-}) كان عند $[Ca^{2+}] = 0.01M$ و $[PO_4^{3-}] = 0.1M$ ، كما يمكن الوصول إلى الزمن التوازني، الموافق لقيم أعظمية لمردود ترسيب أيون الكالسيوم Ca^{2+} ، بعد زمن ساعة واحدة. فلقد بين Ghafar وآخرون [11] بأن تركيز أيونات الفوسفات PO_4^{3-} والكالسيوم Ca^{2+} عند ترسيب فوسفات الكالسيوم، يهبط بسرعة خلال الـ 10 دقائق الأولى للترسيب، يليه انحراف بطيء حتى 60 دقيقة، أي أن 60 دقيقة كافية لترسيب معظم أيونات الكالسيوم Ca^{2+} والفوسفات PO_4^{3-} وتحويلها إلى هيدروكسي أباتيت ($HAP, Ca_5(PO_4)_3OH$).

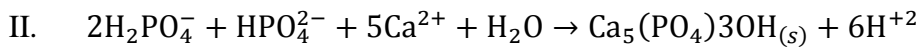
بينت دراسات سابقة [15,16,17] وجود أطوار عديدة لفوسفات الكالسيوم، من بينها هيدروكسي أباتيت ($\text{HAP}, \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$)، بالإضافة إلى فوسفات الكالسيوم أحادية الهيدروجين ثنائية المياه ($\text{DCPD}, \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)، فوسفات ثمانية الكالسيوم ($\text{OCP}, \text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$)، وفوسفات ثلاثية الكالسيوم ($\text{TCP}, \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) أو فوسفات الكالسيوم اللابلورية (ACP). يمكن أن يتأثر تشكل أنواع فوسفات الكالسيوم المختلفة بالعوامل الحركية، الترموديناميكية أو الانحلالية، أو بوجود مواد أخرى في المحلول.

تُعدّ العوامل الحركية أكثر أهمية في تحديد تشكل فوسفات الكالسيوم المختلفة من الاعتبارات الترموديناميكية. يكون فوسفات الكالسيوم اللابلوري ($\text{ACP}:\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) مُنحل نسبياً، بينما هيدروكسي أباتيت أكثرها ثباتاً ترموديناميكياً. [15]

اقترح Van Der and Valsami-Jones [15] بأنه عند $\text{pH} > 7$ و شروط فوق إشباعية عالية، فإن الطور المتشكل هو فوسفات الكالسيوم اللابلورية (ACP)، الذي يمكن أن ينحل مرةً أخرى ويشكل HAP، و قد لوحظ وجود ثلاث مراحل لتشكل هيدروكسي أباتيت ($\text{HAP}, \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$): بدايةً، يتشكل ACP يتبعه OCP ثم HAP. واقترح آخرون تحول نوع من ACP إلى نوع آخر من ACP ثم يتم التحول إلى HAP. كما أوضح عمل مشابه بأنه يتشكل نوعين من الـ ACP و OCP كأطوار بدائية لتتحول فيما بعد إلى HAP، وهكذا اختلفت الدراسات حول طبيعة الراسب المتشكل.

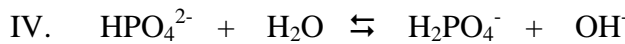
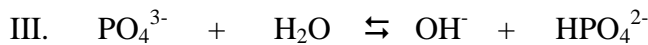
بأنه يزداد مردود ترسيب أيون الكالسيوم Ca^{2+} بأيون الفوسفات PO_4^{3-} مع زيادة تركيز الفوسفات ثلاثية الصوديوم Na_3PO_4 ، كما وتشير الأشكال ذاتها، أنه يزداد هذا المردود بزيادة قيم الـ pH عند التراكيز المنخفضة لأيونات الكالسيوم Ca^{2+} والفوسفات PO_4^{3-} ثم

ينحسر هذا التأثير عند زيادة تركيزها. ويمكن أن يعزى ازدياد مردود الترسيب بازدياد قيم الـ pH إلى سببين رئيسيين، إذ يتعلق الأول بتحرير أعداد أكبر من OH^- لدى الانتقال إلى الأوساط القلوية والشديدة القلوية، مما يحفز على ترسيب أيون الكالسيوم Ca^{2+} على شكل فوسفات الكالسيوم (هدروكسي أباتيت $(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH})_{(s)}$) وفقاً للمعادلة التالية [18].



أما السبب الثاني، فيقرن زيادة مردود الترسيب بظاهرة الترسيب المتتالي لهدروكسيد الكالسيوم $(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ في الأوساط القلوية، مؤدياً ذلك إلى ازدياد مردود ترسيب أيون الكالسيوم بشكله الفوسفاتي والهدروكسيدي [18].

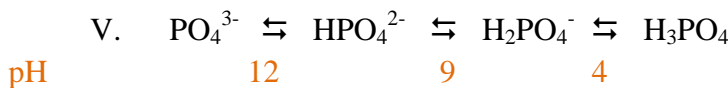
و يعود سبب انحسار تأثير الـ pH في مردود ترسيب أيون الكالسيوم Ca^{2+} بزيادة تركيز الفوسفات ثلاثية الصوديوم (Na_3PO_4) إلى الصفات القلوية القوية للفوسفات ثلاثية الصوديوم وفقاً للمعادلة التالية [19,20]:



حيث تكون NaH_2PO_4 ذات صفات حمضية خفيفة أما Na_2HPO_4 فهي ذات قلوية خفيفة .

وقد بين Kreshkov وآخرون [21] أن الأيونات توجد في المحلول حسب قيمة الـ pH

وفق التسلسل التالي :



فعند $\text{pH} > 7$ يتناقص تركيز الـ OH^- و بالتالي ينزاح التوازن في المعادلات (III)

(IV) بالاتجاه المباشر أي باتجاه تشكيل HPO_4^{2-} و H_2PO_4^- و OH^- .

مساهمة في إزالة أيونات الكالسيوم من مياه الخرج (المحلول الملحي) الناتجة عن وحدات التناضح العكوسي في الشركة العامة لتوليد بانياس باستخدام فوسفات ثلاثية الصوديوم

مع الإشارة الى ان درجة الحرارة تمارس تأثيراً إيجابياً طفيفاً في زيادة مردود ترسيب

أيون الكالسيوم Ca^{2+} [18].

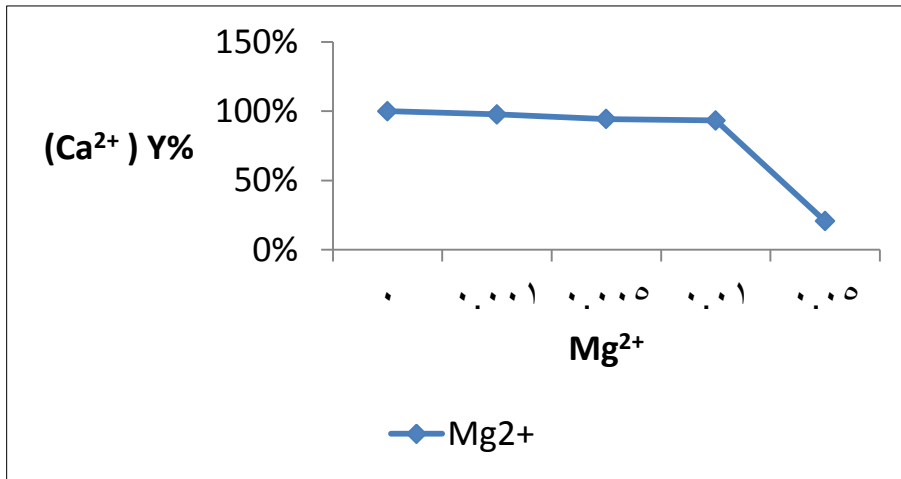
- دراسة مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من الكالسيوم بتابعة تركيز $[Mg^{2+}]$ باستخدام فوسفات ثلاثية الصوديوم Na_3PO_4 بتابعة زمن الخلط عند $pH=8.5$ و $T=20\pm 5C^0$ وزمن خلط 60 دقيقة:

Mg^{2+}	0	0.001	0.005	0.01	0.05
Ca^{2+} (Y%)	100%	97.7%	94.3%	93.3%	20.7%

جدول (5): تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من الكالسيوم بتابعة تركيز $[Mg^{2+}]$

$[Ca^{2+}]=0.01M$ و $[PO_4^{3-}]=0.1M$ و $[Mg^{2+}]=0, 0.001, 0.005, 0.01, 0.05 M$

وزمن خلط 60 دقيقة.



شكل (7): تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من الكالسيوم بتابعة تركيز المغنيزيوم

عند $[Ca^{2+}]=0.01M$ و $[PO_4^{3-}]=0.1 M$ و

$[Mg^{2+}]=0, 0.001, 0.005, 0.01, 0.05M$ وزمن خلط 60 دقيقة.

يوضح الشكل (7) بأن إضافة أيون المغنيزيوم Mg^{2+} إلى المنظومة المائية المدروسة سيؤدي إلى كبح تشكل فوسفات الكالسيوم. فقد درست ظاهرة الترسيب للمغنيزيوم مع أنواع فوسفات الكالسيوم من قبل Abbona وزملائه [22] ، فتشكل بدايةً ACP الذي سرعان ما تحول إلى HAP الأكثر استقراراً. حيث من الممكن لـ HAP أن يدمج نسبةً صغيرةً من أيون المغنيزيوم Mg^{2+} في بنيته مما يسبب تغيرات وكبح لتشكل HAP [15]. وعلى هذا الصعيد، تؤكد نتائج Cao [18] أن إضافة أيون المغنيزيوم Mg^{2+} تؤدي إلى تشكل ACP غير الثابت نسبياً، فقد اقترح بأن تناقص أيون المغنيزيوم Mg^{2+} بقوة في المحلول يعود إلى اندماج Mg^{2+} في الطور الفوسفاتي المترسب $(Ca,Mg)_3(PO_4)_2$. حيث غير أيون المغنيزيوم Mg^{2+} من ثباتية الرواسب وسمح لـ ACP الأكثر انحلالية بالترسب. فقد أدت إضافة لـ Mg^{2+} إلى خفض معدل ترسيب أيون الكالسيوم Ca^{2+} بنسبة قد تصل أكثر من 25%. [18]

• تطبيق الشروط المثلى في إزالة أيونات الكالسيوم على مياه الخرج الناتجة عن وحدات التناضح العكوسي:

تم قياس القساوة الكلية في مياه الخرج الناتجة عن وحدات التناضح العكوسي وبلغت (3000 Ppm) وبلغ تركيز الكالسيوم (320.08 mg/l) أي ما يقابل (0.0078M) أخذ (10 ml) من مياه الخرج وعين درجة الحموضة ودرجة الحرارة ثم أضيف 1 مل من مادة فوسفات ثلاثية الصوديوم بتركيز (0.005 M) وعند سرعة تنقيط تقدر بـ 3500 دورة/دقيقة وصلنا إلى نسبة إزالة تقدر بـ 74% لشوارد الكالسيوم 70% للقساوة الكلية، لك عند إضافة (1ml) مادة فوسفات ثلاثية الصوديوم بتركيز (0.1 M) وصلنا إلى نسبة إزالة تقدر بـ 100% لشوارد الكالسيوم ونسبة إزالة تقدر بـ 97% للقساوة الكلية، إضافة إلى أن الراسب المتبقي تم الاحتفاظ به لإجراء تحاليل خاصة به.

4. الاستنتاجات والتوصيات:

بصورة عامة أدت المعالجة الأولية لمياه الخرج الناتجة عن وحدات التناضح العكوسي إلى إزالة نسبة 100% من أيونات الكالسيوم وإزالة للقساوة الكلية بنسبة تصل (97%) وعليه فإنه يمكن تحويل المياه المفرطة القساوة التي تحوي على تراكيز عالية من أيونات الكالسيوم إلى مياه ميسرة باستخدام مادة فوسفات ثلاثية الصوديوم.

تتخصر التوصيات في توصية واحدة وهي العمل على استثمار نتائج هذا البحث لدعم الموارد المائية وحماية البيئة، حيث يمكن إعادة تدوير هذه المياه وتحويلها إلى مياه صالحة للري إضافة إلى أن المتبقي الفوسفاتي يمكن تحويله إلى سماد للنبات.

5. المراجع:

1. Palomar, P., & Losada, I. J. 2011. "Desalination impacts on the marine environment. The Marine Environment: Ecology, Management and Conservation, Nova Science Publishers, Hauppauge". NY, 1-50.
2. Panagopoulos, A., & Haralambous, K. J. 2020. "Environmental impacts of desalination and brine treatment-Challenges and mitigation measures". Marine Pollution Bulletin, 161, 111773
3. Panagopoulos, A., Haralambous, K.-J., Loizidou, M.2019. "Desalination brine disposal methods and treatment technologies—a review". Sci. Total Environ. 693, 25 November.
4. Levitt, J., 2015. Water, Radiation, Salt, and Other Stresses. s.l.. Elsevier.
5. Belkin, N., Rahav, E., Elifantz, H., Kress, N., & Berman-Frank, I. 2017. "The effect of coagulants and antiscalants discharged with seawater desalination brines on coastal microbial communities: A laboratory and in situ study from the southeastern Mediterranean". Water research, 110, 321-331.
6. Istirokhatun, T., Dewi, M. N., Ilma, H. I., & Susanto, H. 2018. "Separation of antiscalants from reverse osmosis concentrates using nanofiltration. Desalination", 429, 105-110.
7. Faust, S. D. and Aly, O. M. 1998. Chemistry of water treatment, 2e edition, Lewis Publishers,581.
8. -Fournier, R. O. and Rowe, J. J.1977."The Solubility of Amorphous Silica in Water at High Temperatures and High Pressures", American Mineralogist,vol.62,1052.
9. - Hem, J. D. and Cropper, W. H.1962. "Chemistry of iron in natural Water", U.S. Geological Survey Water Supply Paper 1459, Washington ,DC.
10. غفر، محمد. 2011. معالجة أولية لمياه الدخّل والخرج في وحدات التناضح العكوسي في محطة تشرين لتوليد الكهرباء-المعهد العالي لبحوث البيئة، سورية
11. Ghafar, M., Abdul-Hadi, A. and al Hassanieh, O.2002."Distribution of Some Elements in a Solid –Aqueous System: Mineral Phosphate in Contact with Ground Water", Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,vol.254,no.1,159.

مساهمة في إزالة أيونات الكالسيوم من مياه الخرج (المحلول الملحي) الناتجة عن وحدات التناضح العكوسي في الشركة العامة لتوليد بانياس باستخدام فوسفات ثلاثية الصوديوم

12. APHA(American Public Health Association). 1998. "Standard method For examination of water and wastewater.20thedition,Washington", DC,USA, ,P.4.139-4.146,4.112- 4.114,4.103-4.109 .
13. Faust, S. D. and Aly, O. M.1998." Chemistry of water treatment", 2^oedition, Lewis Publishers,581.
14. المواصفة القياسية السورية 2752،(2003)، مياه الصرف الصحي المعالجة لأغراض الري، هيئة المواصفات والمقاييس العربية السورية، وزارة الصناعة، سوريا.
15. Van Der Houwen, J. A. M. and Valsami-Jones, E. 2001." The Application of Calcium Phosphate Precipitation Chemistry to Phosphorus Recovery: The influence of Organic Ligands", Environmental Technology, vol.22,1325.
16. Rosmaninho, R. and Melo, L. F. 2006." The Effect of Citrate on Calcium Phosphate Deposition from Simulated Milk Ultrafiltrate (SMUF) Solution", J. Food Engineering 73,379.
17. Spanos, N., Patis, A., Kanellopoulou, D., Andritsos, N. and Koutsoukos,P.G.2007." Precipitation of Calcium Phosphate from Simulated Milk Ultrafiltrate Solutions, Crystal Growth & Design", vol.7 no.1, 25.
18. Cao, X., Harris, W.G., Josan, M.S. and Nair, V.D.2007." Inhibition of Calcium Phosphate Precipitation under Environmentally-Relevant Conditions", Science of The Total Environmental,vol.383,Issues 1-3, 205.
19. Liptrot,G.F. 1975. Modern Inorganic Chemistry,ELBS and Mills and Boon pubs.,London.
20. Mortimer,C.E. 1977. Introduction to Chemistry,D.Van Nortrand co.pob., New York and London.
21. Kreshkov,A.P.and Yaroslavtsev,A.A. 1977. Course of Analytical Chemistry,Volume 1, Qualitative Analysis, Mir pub.Moscow(In English).st.Ed.
22. Abbona,f. and Franchini-Angel,M.1990. Crystallisation of Calcium and Magnesium Phosphates from Solutions of Low Concentration, j.cryst.growth,104,661.

الحساب التقريبي للتكاملات المضاعفة

للدوال الدورية

الدكتور: حامد عباس

أستاذ مساعد في قسم الرياضيات - كلية العلوم - جامعة البعث

ملخص البحث

يهتم هذا البحث بدراسة التكاملات المضاعفة التقريبية للدوال الدورية في المنطقة التكاملية $\Omega = [0, 2\pi]^n$ من الفضاء R^n ، ودالة الوزن $\omega(x) = 1$. صيغة النواة المولدة للدوال الدورية من الشكل:

$$K_m(u, z) := \sum_{j=0}^m \overline{\varphi_j(u)} \cdot \varphi_j(z)$$

حيث إن $z = \exp(ix)$ و $\{\varphi_k(z)\}_{k=0}^{\infty}$ كثيرات حدود متعامدة نظامية في المنطقة Ω .

أوجدنا علاقة تكعيبية من أجل تكاملات الدوال الدورية، وهي صحيحة تماماً من أجل كل كثيرة حدود دورية دقتها تساوي m ، بالشكل:

$$\int_{[0, 2\pi]^2} f(x) dx \cong (2\pi)^2 [Af(0,0) + B \sum_{\substack{k, l=1 \\ k \neq l}}^m f(\lambda k, \lambda l) + C \sum_{\substack{k, l=1 \\ k \neq l}}^m f(\mu k, \mu l)]$$

$$\lambda = 2\pi / (m+1) \quad , \quad \mu = 2\pi / (m+2)$$

ثابتت هذه العلاقة التكعيبية:

$$A = 2 / (m+1)(m+2) \quad , \quad B = -1 / (m+1) \quad , \quad C = 1 / (m+2)$$

عدد عقد (نقاط) هذه العلاقة التقريبية يساوي $2m^2 + 1$ مع بعض الأمثلة العددية.

الكلمات المفتاحية: العلاقات التكعيبية، الدوال المتعامدة، التكاملات المضاعفة التقريبية.

The approximate calculation of multi integrals for the periodic functions

D.Hamed abbas

Albaath university – Science faculty- Math department .

Abstract

The research consists of study approximate multi integrals of the periodic functions in the region integrals $\Omega = [0, 2\pi]^n$ in the space R^n , and weight function $\omega(x) = 1$. reproducing kernel formula is:

$$K_m(u, z) = \sum_{j=0}^m \overline{\varphi_j(u)} \cdot \varphi_j(z)$$

Where: $z = \exp(ix)$, and $\{\varphi_k(z)\}_{k=0}^{\infty}$ orthogonal and normal polynomials in Ω . We find new cubature formulae for calculate multi integral for the periodic functions, and constructed the cubature formulae for are obtained, which have the algebraic degree of exactness m :

$$\int_{[0, 2\pi]^2} f(x) dx \cong (2\pi)^2 [Af(0,0) + B \sum_{\substack{k, l=1 \\ k \neq l}}^m f(\lambda k, \lambda l) + C \sum_{\substack{k, l=1 \\ k \neq l}}^m f(\mu k, \mu l)]$$

$$\lambda = 2\pi / (m+1), \quad \mu = 2\pi / (m+2)$$

Coefficients this cubature formulae:

$$A = 2 / (m+1)(m+2), \quad B = -1 / (m+1), \quad C = 1 / (m+2)$$

number of the nodes $2m^2+1$, and some numerical examples.

key words: cubature formulae, orthogonal polynomials, approximate calculation multi integrals

مقدمة البحث:

درس عدد كبير من العلماء حساب التكاملات والتكاملات المضاعفة للدوال الدورية بطرائق تقريبية متعددة منهم I.P.Mysovskikh و Moller.H.M. و Noskov.V.M وغيرهم. تعتمد طريقة النواة المولدة لتشكيل العلاقات التكعيبية على كثيرات الحدود المتعامدة النظامية. لقد درس بعض الباحثين التكاملات المضاعفة للدوال الدورية بطرائق تقريبية أخرى ، مثل طريقة الوسطاء غير المحددة [6,7]

إن البحوث الجارية في هذا المجال تدور حول دراسة خواص النواة المولدة وتطبيق هذه الطريقة في مناطق تكاملية أوسع، وفي فضاءات أخرى كفضاء سوبوليف ، والحصول على علاقات تكعيبية جديدة يمكن استخدامها من أجل حساب القيمة التقريبية للتكاملات المضاعفة للدوال الدورية في مناطق تكاملية متعددة.

مفاهيم عامة ومبرهنات أساسية:

العلاقة التكعيبية: هي مساواة تقريبية من الشكل:

$$\int_{\Omega} \omega(x) f(x) dx \cong \sum_{j=1}^N c_j f(x_j) \quad (1)$$

إشارة التكامل على المنطقة Ω تعني التكامل المضاعف ، حيث إن x_j هي نقاط مختلفة مثنى مثنى وتدعى نقاط المكاملة أو عقد العلاقة التكعيبية ، و C_j الثوابت الموافقة لتلك النقاط ، ، $f(x)$ الدالة المراد مكاملتها و $\omega(x)$ دالة الوزن ، أما Ω فهي المنطقة التكاملية.

الدقة الجبرية: هي درجة كثيرة الحدود ، التي من أجلها تكون العلاقة التكعيبية التقريبية صحيحة تماماً وتقريبية في حال كانت درجتها أكبر من ذلك.

النواة المولدة: هي كثيرة حدود من الدرجة k تحتوي على $2n$ من المتحولات يرمز لها بالرمز $K_k(u, x)$ حيث $x = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ و $u = (u_1, u_2, \dots, u_n)$ تدعى مولدة لأنها تحقق الخاصة التالية:

$$F(u) = \int_{\Omega} \omega(x) \cdot K_k(u, x) \cdot F(x) dx$$

$$K_n(u, x) := \sum_{k=0}^n F_k(u) F_k(x)$$

حيث إن: $dx = dx_1 dx_2 \dots dx_n$. هي درجة كثيرة الحدود المتعامدة النظامية $F_k(x)$

هدف البحث وطريقته:

يهدف هذا البحث لإيجاد العلاقات التقريبية لحساب التكاملات المضاعفة للدوال الدورية باستخدام طريقة النواة المولدة ، والتي يكون من الصعب حسابها بالطرائق التحليلية. نشير إلى أنه تم في [6,7] تم حساب التكاملات المضاعفة للدوال الدورية بطرائق أخرى، بطريقة الوسطاء غير المعينة وغيرها.

مشكلة البحث:

حساب التكاملات المضاعفة للدوال الدورية باستخدام طريقة النواة المولدة، والتي يصعب حسابها بالطريقة التحليلية ، وإيجاد العلاقات التقريبية التكاملية ، والتي من خلالها يمكن حساب أي تكامل من الشكل:

$$f(x) = \exp(ig(x)) ، و g(x) أي كثيرة حدود غير خطية.$$

النتائج ومناقشتها:

1- مفاهيم أساسية

تعريف: الدالة الدورية هي الدالة ذات المتحولات الحقيقية x_1, x_2, \dots, x_n ، والتي يكتب كل حد فيها بالشكل الأسّي التالي:

$$\exp(i(\alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2 + \dots + \alpha_n x_n)) \quad (1)$$

حيث إن: i العدد التخيلي و $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ أعداد صحيحة، والعدد:

$$|\alpha_1| + |\alpha_2| + \dots + |\alpha_n| = m$$

درجة (1) ، الحدود من الشكل (1) تشكل قاعدة للفضاء المتجهي \mathcal{T}_n لكثيرات الحدود المثلثية التي درجتها لا تتجاوز n . من أجل $m=0$ ، فإن عدد حلول المعادلة السابقة يساوي الواحد . نرمز بـ $\tau(n, m)$ لعدد الحدود من الشكل (1) والتي درجتها تساوي m ، أي أن: [4]

$$\tau(n, m) = \sum_{s=1}^n C_n^s C_{m-1}^{s-1} \cdot 2^s$$

حيث إن:

$$C_n^s = \begin{cases} \frac{n!}{s!(n-s)!} & , \quad n \geq s \\ 0 & , \quad n < s \end{cases}$$

$$\tau(n, 0) = 1$$

بحالات خاصة نجد إن:

$$\begin{aligned}\tau(n,1) &= 2n & , & \tau(1,m) = 2 \\ \tau(n,2) &= 2n^2 & , & \tau(2,m) = 4m \\ \tau(n,3) &= \frac{2}{3}n(2n^2 + 1) & , & \tau(3,m) = 4m^2 + 2 \\ \tau(n,4) &= \frac{2}{3}n^2(n^2 + 2) & , & \tau(4,m) = \frac{8}{3}m(m^2 + 2)\end{aligned}$$

نرمز لعدد كل الحدود المثلثية بـ n من المتغيرات، والتي درجتها لا تتجاوز m بالرمز $t(n,m)$ ، ويساوي:

$$t(n,m) = 1 + \sum_{k=1}^m \tau(n,k)$$

نحصل على:

$$t(n,m) = \sum_{s=0}^n C_n^s C_m^s \cdot 2^s \quad (3)$$

نرمز بـ \mathcal{T}_n لفضاء كثيرات الحدود المثلثية، فيكون:

$$t(n,m) = \dim \mathcal{T}_n$$

نلاحظ أنه تتحقق المساواة التالية:

$$t(n,m) = t(m,n)$$

بحالات خاصة نجد إن:

$$\begin{aligned}t(n,1) &= 2n + 1 \\ t(n,2) &= 2n^2 + 2n + 1 \\ t(n,3) &= \frac{1}{3}(2n+1)(2n^2 + 2n + 3) \\ t(n,4) &= \frac{1}{3}(2n^4 + 4n^3 + 10n^2 + 8n + 3)\end{aligned}$$

مبرهنة 1: [1]

بفرض أن Ω منطقة في الفضاء R^n تحوي نقاط داخلية ، وبفرض أن $\omega(x)$ دالة وزن غير سالبة من أجل $x = (x_1, x_2, \dots, x_n) \in R^n$ ، بحيث تكون التكاملات التالية موجودة:

$$\int_{\Omega} \omega(x) \cdot \exp(i(\alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2 + \dots + \alpha_n x_n)) dx$$

وكذلك الأمر نفرض أن: $\int_{\Omega} \omega(x) dx > 0$ ، توجد علاقة تكعيبية بالشكل التالي:

$$\int_{\Omega} \omega(x) \cdot f(x) dx \cong \sum_{j=1}^N C_j f(x^{(j)}) \quad (4)$$

صحيحة من أجل كل كثيرات الحدود المثلثية ، التي درجتها لا تتجاوز m ونقاطها $x^{(j)}$ ضمن المنطقة Ω ، وعدد تلك النقاط يساوي $N = t(n, m)$.

مبرهنة 2: [1]

بفرض أن Ω تحوي نقاط داخلية ، وبفرض أن $\omega(x)$ تحقق الشرط: $\int_{\Omega} \omega(x) dx > 0$ ، $\omega(x) \geq 0$ ، $\forall x \in \Omega \Rightarrow$ والعلاقة التكعيبية (4) بـ N من النقاط

تملك دقة جبرية m ، عند ذلك عدد النقاط N يحقق المتراحة الآتية:

$$N \geq t(n, k) \quad , \quad k = \left\lfloor \frac{m}{2} \right\rfloor \quad (5)$$

الرمز $k = \left\lfloor \frac{m}{2} \right\rfloor$ يعني القسم الصحيح من الكسر $\frac{m}{2}$.

مبرهنة 3: [2]

إذا كانت $\Omega = [0, 2\pi]^n$ مكعب في الفضاء R^n ، وبفرض أن $\omega(x) = 1$ العلاقة التقريبية (4) صحيحة تماماً من أجل كل كثيرات الحدود المثلثية ، التي درجتها لا تتجاوز $2k + 1$ ، عند ذلك عدد نقاط تلك العلاقة التقريبية N يحقق المتراجحة الآتية:

$$N \geq t(k + 1, n) \quad (6)$$

إن إثبات هذه المبرهنات موجود في [4 , 3].

مبرهنة 4 : [5]

تقع جذور كثيرة الحدود $K_n(\alpha, z)$ من أجل $|\alpha| < 1$ في المنطقة $|z| > 1$ ، ومن أجل $|\alpha| > 1$ داخل المنطقة $|z| < 1$ ، أما من أجل $|\alpha| = 1$ على محيط القرص الدائري $|z| = 1$.

2- النواة المولدة للدوال الدورية [4]: يمكن استخدام طريقة النواة المولدة لتشكيل العلاقات التقريبية والصحيحة من أجل كثيرات الحدود الجبرية، لتشكيل العلاقات التقريبية الصحيحة من أجل كثيرات الحدود الدورية، كما في التكامل التالي:

$$I_1(f); = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \omega(x) f(x) dx \quad (5)$$

في حالة التكامل على المنطقة $[0, 2\pi]^n$ ودالة الوزن $\omega(x) = 1$ يصبح التكامل بالشكل:

$$I_n(f); = \frac{1}{(2\pi)^n} \int_{[0, 2\pi]^n} f(x) dx \quad (6)$$

تحدد النواة المولدة في حالة $n = 1$ في العلاقة (5) بواسطة الجداء الداخلي في الفضاء المتجهي لكثيرات الحدود بالمتحول z بثوابت عقدية، وبالتالي يمكن تعريف عملية التعامد بالشكل التالي:

$$\langle \varphi, \psi \rangle; = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \omega(x) \varphi(z) \overline{\psi(z)} dx \quad (7)$$

حيث إن $z = \exp(ix)$. بحسب طريقة غرام-شممت للتعامد والنظيم وفقاً للعلاقة (7) على مجموعة الدوال $1, z, z^2, z^3, \dots$ نحصل على مجموعة كثيرات الحدود المتعامدة المنظمة، والتي نرمز لها بالرمز $\{\varphi_k(z)\}_{k=0}^{\infty}$.

كثيرة الحدود الآتية [8] [4]:

$$K_m(u, z); = \sum_{j=0}^m \overline{\varphi_j(u)} \cdot \varphi_j(z)$$

والتي تحوي نوعين من المتغيرات z, u تدعى النواة المولدة من الدرجة m . تجرى عمليات التكامل من أجل الحصول على النواة المولدة كما في العلاقة (5).

تتألف طريقة النواة المولدة لتشكيل العلاقات التربيعية:

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \omega(x) f(x) dx \cong \sum_{j=1}^m C_j f(x^{(j)}) \quad (8)$$

الصحيحة من أجل كثيرات الحدود المثلثية حتى الدرجة m مما يأتي:

نأخذ أي نقطة $x_0 \in [0, 2\pi]$ ، وبحسب (1) فإن نقاط العلاقة التربيعية (8) تكون من الشكل:

$$z_0 = \exp(ix_0)$$

تتألف جذور المعادلة $S_m(z_0, z) = 0$ من m من الجذور المختلفة مثنى مثنى z_1, z_2, \dots, z_m ، و تقع هذه الجذور حسب المبرهنة (4) على محيط القرص الدائري $|z| = 1$.

نوجد باقي نقاط العلاقة التربيعية (8) من العلاقة:

$$x_k = \arg z_k, \quad k = 1, 2, \dots, m$$

نحسب ثوابت العلاقة التربيعية (8) من المساواة الآتية:

$$C_j^{-1} = S_m(z_j, z_j), \quad j = 0, 1, 2, \dots, m$$

يحدد التكامل $I_n(f)$ في العلاقة (6) الجداء المتعامد في الفضاء المتجهي لكثيرات الحدود بـ n من المتغيرات z_1, z_2, \dots, z_n :

$$\langle \varphi, \psi \rangle; = \frac{1}{(2\pi)^n} \int_{[0, 2\pi]^n} \omega(x) \varphi(z) \overline{\psi(z)} dx$$

حيث إن:

$$z = (z_1, z_2, \dots, z_n), \quad z_j = \exp(ix_j), \quad j = 1, 2, \dots, n$$

مجموعة كثيرات الحدود المتعامدة النظامية بالنسبة للجداء الداخلي السابق هي عبارة عن حدود بـ n من المتغيرات z_1, z_2, \dots, z_n ، ويكون:

$$z^\alpha = z_1^{\alpha_1} \cdot z_2^{\alpha_2} \cdot \dots \cdot z_n^{\alpha_n}$$

المتجه $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$ ، حيث إن $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ أعداد صحيحة غير سالبة هو دليل متحول ، وطول هذا المتجه هو العدد:

$$|\alpha| = \alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n$$

يمكننا تشكيل النواة المولدة وفقاً للعلاقة (6) ، وتكتب بالشكل الآتي :

3- تشكيل العلاقة التقريبية للتكامل من أجل الدوال الدورية:

لنفرض أن $n = 2$ ، ولنأخذ النقطة $(x_1^{(0)}, x_2^{(0)})$ ، التي تقع في المربع

$$[0, 2\pi]^2$$

وبالتالي فإن: $(z_1^{(0)}, z_2^{(0)}) = (\exp(ix_1^{(0)}), \exp(ix_2^{(0)})) \in \mathbb{C}^2$

الاحداثيات بالقيمة المطلقة تساوي الواحد. نفترض أن $x_1^{(0)} = x_2^{(0)} = 0$ ، فيكون:

$$(z_1^{(0)}, z_2^{(0)}) = (1, 1)$$

تحدد النقطة $(1, 1)$ كثيرة الحدود التالية:

$$S_m(1, 1; z_1, z_2) = \sum_{k=0}^m \sum_{j=0}^m \bar{u}^{\alpha} \cdot z^{\alpha} \quad (9)$$

تعد النقطة $(a_1, a_2, \dots, a_n) \in \mathbb{C}^n$ جذر كثيرة الحدود :

$$n \geq 2, P(z_1, z_2, \dots, z_n)$$

أي أن:

$$P(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n) = 0, \quad |\alpha_1| = |\alpha_2| = \dots = |\alpha_n| = 1$$

ممكن إثبات أن كثيرة الحدود (9) تمتلك $2m^2$ من الجذور، لإيجاد تلك الجذور نرمز للجذر من المرتبة r بالرمز:

$$\xi_s^r = \exp(i \frac{2\pi}{r} s), \quad s = 0, 1, 2, \dots, r-1$$

وبالتالي فإن جذور كثيرة الحدود (9) هي النقاط:

$$(\xi_k^{(m+1)}, \xi_\ell^{(m+1)}) , \quad k \neq \ell , k , \ell = 1, 2, \dots, m \quad (10)$$

$$(\xi_k^{(m+2)}, \xi_\ell^{(m+2)}) , \quad k \neq \ell , k , \ell = 1, 2, \dots, m+1 \quad (11)$$

عدد الجذور (10) و(11) يساوي $m(m-1)$ و $(m+1)m$ على الترتيب، ومجموع هذه الجذور يساوي $2m^2$.

يحدد الجذر $(\xi_k^{(r)}, \xi_\ell^{(r)})$ ، $r = m+1, m+2$ ، النقطة :

$$[0, 2\pi]^2 \ni \left(\frac{2\pi}{r}k, \frac{2\pi}{r}\ell\right)$$

وبالتالي نحصل على $2m^2$ من النقاط:

$$\left(\frac{2\pi}{m+1}k, \frac{2\pi}{m+1}\ell\right) , \quad k \neq \ell , k , \ell = 1, 2, \dots, m \quad (12)$$

$$\left(\frac{2\pi}{m+2}k, \frac{2\pi}{m+2}\ell\right) , \quad k \neq \ell , k , \ell = 1, 2, \dots, m+1 \quad (13)$$

مجموعة النقاط $(0, 0)$ و(12) و(13) والتي عددها يساوي :

$$(m+1)m + m(m-1) + 1 = 2m^2 + 1$$

تشكل نقاط العلاقة التكعيبية من أجل الحساب التقريبي للتكامل:

$$I_2(f) := \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{[0, 2\pi]^2} f(x) dx$$

الثابت المقابلة للنقاط (12) و(13) تكون متساوية، وبالتالي تصبح العلاقة التكعيبية من الشكل الآتي:

$$\int_{[0,2\pi]^2} f(x) dx \cong (2\pi)^2 [Af(0,0) + B \sum_{\substack{k,l=1 \\ k \neq l}}^m f(\lambda k, \lambda l) + C \sum_{\substack{k,l=1 \\ k \neq l}}^m f(\mu k, \mu l)] \quad (14)$$

$$\lambda = 2\pi/(m+1) \quad , \quad \mu = 2\pi/(m+2)$$

يمكننا إيجاد ثوابت هذه العلاقة التكعيبية من شرط كونها صحيحة تماماً من أجل الدوال:

$$f(x) = 1 \quad , \quad f(x) = \exp(ix_1) \quad , \quad f(x) = \exp(i(x_1 + x_2))$$

أي أن:

$$\begin{aligned} f(x) = 1 & \Rightarrow A + m(m-1)B + (m+1)m.C = 1 \\ f(x) = \exp(ix_1) & \Rightarrow A + (-m+1)B + (-m).C = 0 \\ f(x) = \exp(i(x_1 + x_2)) & \Rightarrow A + 2B + 2C = 0 \end{aligned}$$

وهي جملة ثلاث معادلات خطية بالمجاهيل A, B, C ، بحلها نجد:

$$A = \frac{2}{(m+1)(m+2)} \quad , \quad B = \frac{-1}{m+1} \quad , \quad C = \frac{1}{m+2} \quad (15)$$

العلاقات (15) محققة من أجل $m \geq 2$. من أجل $m = 1$ فيكون $A = C = \frac{1}{3}$ ، ونجد

نلاحظ أيضاً أنه يمكن كتابة الثابت A بطريقة النواة المولدة العادية بالشكل:

$$A^{-1} = S_m(1, 1; 1, 1)$$

يمكن التحقق من أن العلاقة التقريبية (14) دقيقة من أجل كثيرات الحدود المثلثية التي درجتها لا تتجاوز m ، وتقريبية من أجل كثيرات الحدود من الشكل $\exp(i(m+1)x_1)$ ومنه نجد أن الدقة الجبرية تساوي m .

عدد نقاط العلاقة التقريبية (14) يساوي $2m^2 + 1$ ، وهو تقريباً أكبر بـ 4 مرات من الحد الأدنى لعدد نقاط العلاقة التكعيبية، والتي تحدده كلاً من المبرهنتين (2) و(3) .

تطبيق 1: نأخذ $f(x) = 1$ نجد بالطريقة التحليلية إن:

$$\frac{1}{(2\pi)^2} \int_{[0, 2\pi]^2} f(x) dx = 1$$

لنحسب قيمة التكامل المفروض حسب العلاقة (14) ، فيكون:

$$\frac{1}{(2\pi)^2} \int_{[0, 2\pi]^2} dx \cong \frac{2}{(m+1)(m+2)} - m(m-1) \frac{1}{m+1} + (m+1)m \frac{1}{m+2} = 1$$

تطبيق 2: من أجل $f(x) = \exp(ix_j)$ ، $j = 1, 2, \dots, n$ نجد بالطريقة التحليلية إن:

$$\frac{1}{(2\pi)^2} \int_{[0, 2\pi]^2} \exp(x_j) dx = 0$$

لنحسب قيمة التكامل المفروض حسب العلاقة (14) ، فنجد:

$$\frac{1}{(2\pi)^2} \int_{[0, 2\pi]^2} \exp(ix) dx \cong \frac{2}{(m+1)(m+2)} - (-m+1) \frac{1}{m+1} + (-m) \frac{1}{m+2} = 0$$

يمكننا بنفس الطريقة أن نأخذ أي دالة من الشكل:

$$f(x) = \exp(i(x_j + x_k)) ; j, k = 1, 2, \dots, n$$

وأن نحسب قيمة التكامل بالطريقة التحليلية، وباستخدام العلاقة التقريبية (14).

ملاحظة: تصبح العلاقة (14) تقريبية من أجل الدوال من الشكل:

$$f(x) = \exp(ig(x)) ، و g(x) أي كثيرة حدود غير خطية.$$

- 1- تشكيل علاقات تقريبية ذات دقة أعلى للدوال الدورية.
- 2- العلاقات التقريبية للتكاملات المضاعفة بمتحولات عقديّة.
- 3- البحث عن مناطق تكاملية أخرى للدوال الدورية مثل المناطق الكروية والناقصية، وفي فضاءات أخرى مثل فضاء سوبوليف.

المراجع المستخدمة:

- [1]. Mysovskikh.I.P. Interpolation cubature formulas
Nowak . 1981 Mowscou.336.p.
- [2] Noskov . M.V . The approximate integration formulae of the periodic functions .vestnig Leningrad , N14.1985.
- [3] Mysovskikh.I.P. On the cubature formulas exact for trigonometric polynomials . summery A N USSR1987.
- [4]. Mysovskikh.I.P. The cubature formulas exact for trigonometric polynomials. vestnig Leningrad , N16.1991.
- [5].cege.g.1962 orthogonal polynomials Mowscou.500.p.
- [6].Krilov . approximation Numerical for integration
.Hawka.Mowscou.500p-1967.
- [7].Moller.H.M. polynomials and cubature formulae .univ
_Dortmund_1973
- [8] R. Cools; , I.P. Mysovskikh, H.J. Schmidt, Cubature formulae that are exact for trigonometric polynomials .univ Leuven
2001.

دراسة كوانتية للخصائص الترموديناميكية والإلكترونية والطيفية لحمض ايتلين ثنائي أمين رباعي حمض الخل

إيمان العمر * أ. د. عدنان كودلاً** د. محمد بكداش***

ملخص البحث

تمت دراسة الخصائص الترموديناميكية والبنوية والإلكترونية والطيفية لحمض ايتلين ثنائي أمين رباعي حمض الخل (EDTA) بالاعتماد على نظرية تابعة الكثافة المستقلة عن الزمن (DFT) والمتعلقة بالزمن (TD-DFT)، باستخدام طريقة (B3LYP) والمجموعة القاعدية الموسعة ((6-311+g(d,p))), لما تتمتع به هذه الطريقة من دقة عالية بالنسبة للنتائج التي يتم الحصول عليها. كخطوة أولى تمت دراسة قابلية انحلال EDTA في المذيبات المختلفة ووجد أن المذيب المناسب هو الماء ثم حددت البنية الهندسية الفراغية الفضلى في الطور المائي وحُسب معامل التوزع ($\text{LogP} = -7.5968$) وتبين أن المركب محب للماء وكاره للدهون كما تم حساب الخصائص الإلكترونية ومقارنتها مع قيم مرجعية وتبين تطابق شبه تام بين القيم، بالإضافة لدراسة الفعالية البيولوجية لهذا المركب كوانتياً وتبين أن المركب مضاد جرثومي. وأخيراً تم تحديد طيفي IR و UV-Vis لهذا المركب كوانتياً وتسجيله تجريبياً وكانت القيم مقارنة

الكلمات المفتاحية: حمض ايتلين ثنائي أمين رباعي حمض الخل (EDTA)، الانحلال، نظرية تابعة الكثافة (DFT) & (TD-DFT)، الفعالية البيولوجية، معامل التوزع.

* طالبة ماجستير - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص. سورية.

** أستاذ في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص. سورية.

*** مدرس في قسم علم الحياة - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص. سورية.

Quantum-chemical study of the thermodynamic, electronic and spectral properties of ethylene diamine tetra acetic acid

Abstract

In this work, the thermodynamic, structural, electronic and spectroscopic properties of Ethylene diamine tetra acetic acid EDTA using density functional theory (DFT) and Time Dependent - Density Functional Theory (TD-DFT) and B3LYP method with 6-311+ G (d, p) basis set, because of the high accuracy of this method in relation to the results obtained.

As a first step, the solubility of EDTA was studied in different solvents and it was found that the suitable solvent is water. Then the optimized structure was determined in the aqueous phase, the partition coefficient (LogP= -7.5968) was calculated, and it was found that the compound is hydrophilic and hydrophobic. Electronic properties were also calculated and compared with reference values, and an almost perfect match between the values was found. In addition studying the biological activity of this compound quantum-chemically, it was found that the compound is antibacterial. Finally, the IR and UV-Vis spectra of this compound were quantum-chemically determined and measured experimentally, and the values were close.

Key words: Ethylene Diamine Tetra Acetic acid (EDTA), solubility, density functional theory (TD-DFT) & (DFT), biological activity, Partition coefficient.

مقدمة (Introduction):

1- تمهيد (Preface):

EDTA هو حمض إيثيلين ثنائي أمين رباعي حمض الخل (Ethylene Diamine) (Tetra Acetic acid) تحتوي على أربع مجموعات حمض كربوكسيلي ومجموعتي أمين مع إلكترونات حرة تربط أيونات معدنية معينة، مثل الكالسيوم والمغنيزيوم والرصاص والحديد. تستخدم في الطب لمنع عينات الدم من التخثر وإزالة الكالسيوم والرصاص من الجسم. كما أنها تستخدم لمنع البكتيريا من تكوين غشاء حيوي (طبقة رقيقة ملتصقة بالسطح).

هناك أدلة على أن العلاج بـ EDTA فعال لأمراض القلب والأوعية الدموية. يُعتقد أنه قد يساعد الأشخاص الذين يعانون من تصلب الشرايين أو أمراض الأوعية الدموية الطرفية (انخفاض تدفق الدم إلى الساقين) وذلك عن طريق تنظيف الشرايين المسدودة وتحسين تدفق الدم.

يمكن أن يسبب EDTA تقلصات في البطن والغثيان والقيء والإسهال والصداع وانخفاض ضغط الدم ومشاكل الجلد والحمى. من غير الآمن استخدام أكثر من 3 غرامات من EDTA يومياً، أو تناولها أكثر من 5 إلى 7 أيام. يمكن أن يؤدي الإفراط في تناوله إلى تلف الكلى وانخفاض مستويات الكالسيوم بشكل خطير والموت.

تم استخدام EDTA لأول مرة في الخمسينيات من القرن الماضي لعلاج التسمم بالمعادن الثقيلة حيث يزيل الـ EDTA المعادن من الدم، مثل الرصاص والحديد والنحاس والكالسيوم، وهو معتمد من قبل إدارة الغذاء والدواء الأمريكية لاستخدامه في علاج التسمم بالرصاص والسمية من المعادن الثقيلة الأخرى^[1].

استعرض الباحث بامبلا وآخرون (Pamela et al) في عام 2015 في بحثهم العلاج بخلاصة EDTA للحد من أحداث القلب والأوعية الدموية في الأشخاص الذين يعانون من مرض السكري ومقارنتهم مع أشخاص لا يعانون من مرض السكري. ونتيجة لدراسة إزالة معدن ثقيل كان لها أهمية كبيرة عند المشاركين الذين يعانون من مرض السكري ولكنها غائبة عند الأشخاص الذين لا يعانون من مرض السكري^[2].

ودرست إمكانية استخدام EDTA كدواء محتمل للأعصاب في أمراض العين المختلفة وذلك لتقييم سلامة EDTA داخل الجسم البلوري في عام 2023 من قبل زند وآخرون (Zand et al) حيث تم تخصيص 10 أرناب قسمت إلى مجموعتين: 5 هي مجموعة الشاهد و5 المجموعة التي تم حقن EDTA بتراكيز مختلفة في العين اليمنى داخل الجسم البلوري وتم إجراء فحص لتخطيط الكهربية للشبكية في اليوم الأول وبعد 28 يوم ولاحظوا أنه: لم يظهر اختبار تخطيط الكهربية للشبكية أي تغير مهم مقارنة مع القيم في اليوم الأول باستثناء انخفاض كبير في قياس واحد للعين المحقونة بتراكيز (225 μg من EDTA^[3]).

دُرست القدرة المضادة للأكسدة لكل من EDTA و Iroganox باستخدام طريقتين
لنظرية تابعة الكثافة DFT (M05-2X,M06-2X) مع تحديد المجموعة القاعدية
(6-311++G(2d,2p)) في الطور الغازي في عام 2023 من قبل ظبية وآخرون
(Thbayh et al) من خلال المقارنة تبين أن EDTA لديه قدرة مضاد للأكسدة أعلى
من Iroganox^[4].

إن معرفة معامل التوزع (Partition Coefficient) ومؤشر الكهربية غير الموضوعية
(Global Electrophilicity Index) إضافة إلى خصائص أخرى مثل فجوة الطاقة
وتوزيع الكثافة الإلكترونية (الشحنات الكمونية الكهرساكنة) وعزم ثنائي الأقطاب لمركب
ما... الخ، تكون مفيدة للغاية ويمكن استخدامها من أجل تقييم الخصائص الكيميائية
وإمكانيات تفاعل هذا المركب مع الجزيئات الضخمة البيولوجية (مستقبلات، إنزيمات)
وكذلك نقلها عبر أغشية الخلايا وحاجز الدم في الدماغ. كما ترتبط ارتباطاً وثيقاً
بالحركية الدوائية أو الصيدلانية (الامتصاص والتوزيع والتمثيل الغذائي والإفراز)
والديناميكية الدوائية أو الصيدلانية (الارتباط مع بروتينات الهدف)^[5].

2- مفاهيم أساسية (Basic concepts):

A- معامل التوزع (Partition coefficient):

إن الفرق بين قابلية انحلال (Solubility) مادة ما ومعامل التوزع (Partition coefficient) لهذه المادة هو أن الأول يقيس كمية المادة المنحلة التي يمكن أن تتحلل في مذيب واحد، بينما الثاني يقيس قدرة المادة المنحلة على التوزع بين مذيبين (محلين) غير قابلين للمزج. وعليه فمحببة هذه المادة للدهون (Lipophilicity) تُشير إلى قدرة المادة المنحلة على الانحلال في الدهون (Fats) والزيوت (Oils) والشحوم (Lipids) والمذيبات غير القطبية (Non-Polar Solvents) مثل الهكسان والتولوين و... الخ.

هكذا تميل المواد المحبة للدهون للانحلال في المواد الأخرى المحبة أيضاً للدهون، بينما المواد المحبة للماء (hydrophilicity) تميل للانحلال في الماء وفي المواد الأخرى المحبة للماء.

إن المقياس الأكثر شيوعاً لشطف الدهون هو معامل التوزع (أي محبة المادة المنحلة للدهون) وهذا هو معامل التوزع لجزيئة ما بين الطورين المائي والعضوي (أو الدهني)، أي أنه نسبة تركيزي المادة المنحلة في محلين لايقبلان الامتزاج عند استتباب حالة التوازن، وعادة ما يكون الأوكتانول والماء.

- إن القيمة السالبة لـ LogP تعني أن للمركب ميل عالي للطور المائي (أكثر محبة للماء)؛ وعندما $\text{LogP} = 0$ يتوزع المركب بالتساوي بين المذيبين (بين

الطورين الدهني والمائي)؛ تشير القيمة الموجبة لـ LogP إلى تركيز أعلى في الطور الدهني (أي أن المركب أكثر محبة للدهون). مثلاً $\text{LogP} = 1$ يعني أن نسبة تركيز المركب (1/10) في الطور العضوي/الطور المائي (أي تركيز المركب في الطور العضوي عشر أضعاف تركيزه في الطور المائي). على الرغم من أن LogP ثابت، فإن قيمته تعتمد على اختيار مذيب التوزيع العضوي، يستخدم على وجه التحديد المزيج (1-أوكتانول، الماء) (octan-1-ol, water) وهو النظام الأكثر استخداماً.

B- معامل الفعالية البيولوجية (Biological activity index):

تُصنف فعالية أو نشاط جزيئة ما تبعاً للخاصية المدروسة، فهناك الفعالية الحفزية والفعالية الضوئية وفعالية الارتباط والفعالية البيولوجية و... الخ. فمثلاً تقاس فعالية الارتباط لجزيئة ما (مثلاً A) بعدد الإلكترونات المنقولة (ΔN) من هذه الجزيئة إلى جزيئة أخرى (مثلاً B) [6]:

$$\Delta N = \frac{\mu_e(B) - \mu_e(A)}{2(\eta_A + \eta_B)}$$

وتقاس الفعالية البيولوجية بمؤشر الكهربية غير الموضعية أو مؤشر المحبة للإلكترونات (ω) (Electrophilicity index) [6]:

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

وهذا المؤشر هو مقياس لانخفاض الطاقة بسبب التدفق الأعظمي للإلكترونات بين المانح والمستقبل.

أهداف البحث (Research Aims):

- ❖ دراسة قابلية انحلال EDTA في أوساط مختلفة.
- ❖ حساب معامل توزعها وتحديد محبتها للدهون.
- ❖ حساب معامل الفعالية البيولوجية لـ EDTA.

الطريقة الكوانتية والحسابات (Quantum-chemical Method and Calculations):

تم الاعتماد على نظرية تابعة الكثافة المستقلة عن الزمن (DFT) (Density Functional Theory) وكذلك المتعلقة بالزمن (TD-DFT) واستخدام طريقة (B3LYP) المطورة من قبل بيكي (A.D.Becke) ^[7] ومن قبل لي-يان -بار (C.Lee, W.Yang and R.G.Parr) ^[8] وأُستخدمت المجموعة القاعدية الموسعة التكافؤية

(6-311+g(d,p)) أي طريقة DFT(B3LYP)/6-311+g(d,p) ويشير (d,p) إلى الاستقطاب أما (+) تشير إلى الانتشار.

باستخدام برنامج (Gaussian09^[9,10]) نُفِّدَت الحسابات على الذرات (الهيدروجين والكربون والأكسجين والأزوت) وعلى جزيئة (حمض اتيلين ثنائي الأمين رباعي حمض الخل) المكونة من الذرات السابقة، من أجل ذلك كان لابد من إدخال المعاملات الخاصة بالذرة أو المركب المدروس عبر واجهات بيانية والتي هي عبارة عن برامج مستقلة وهنا تم استخدام الواجهة البيانية (GaussView6.0^[11]).

- تمّت دراسة الخصائص الترموديناميكية من خلال حساب طاقات جيبس الكلية لـ . EDTA في الطور الغازي (جزيئات معزولة) وفي الطور المكثف (بوجود المذيب).
- تمّت دراسة قابلية انحلال EDTA في المذيبات المختلفة.
- تم تحديد معامل التوزع من خلال حساب طاقة جيبس للعبور ($\Delta G_{\text{transfer}}$) بين الأطوار كما يأتي:

$$\Delta G_{\text{transfer}} = \Delta G_{\text{aqueous}} - \Delta G_{\text{lipophilic}}$$

ومن ثمّ تمّ حساب معامل التوزع من العلاقة الآتية:

$$\text{LogP} = \frac{\Delta G_{\text{transfer}}}{2.303 R T}$$

حيث:

R : الثابت العام للغازات ، T : درجة الحرارة المطلقة.

طاقة جيبس الحرة للعبور من الطور المائي (Aqueous) : $\Delta G_{transfer}$

إلى الطور العضوي أو

الدهني (Lipophilic).

وتعرّف طاقة جيبس الحرة للانحلال في الحالة القياسية بأنها طاقة جيبس الحرة

للعبور من الطور الغازي (Gas phase) إلى الطور المكثف (condensed phase)

تحت شروط الحالة القياسية.

- حددت البنى الهندسية الفراغية الفضلى في الطور المائي.

- يتم حساب الطاقة الكلية الإلكترونية E_i لـ EDTA. وأيوناتها الموجبة $E_i (M^+)$

وأيوناتها السالبة $E_i (M^-)$.

- يتم حساب طاقة الارتباط أو التماسك ΔE_b (Cohesion energy) للجزيئة M كما

يأتي:

$$\Delta E_b (M) = E_i (M) - \sum_{A=1}^N E_i (A)$$

حيث:

$E_i (A)$: الطاقة الكلية الإلكترونية للذرة A (total electronic energy).

$E_i (M)$: الطاقة الكلية الإلكترونية للجزيئة M (total electronic energy).

- ويُحسب عرض المجال المحظور (E_{gap} energy gap) كما يأتي:

$$E_{\text{gap}} = |\epsilon_{\text{HOMO}} - \epsilon_{\text{LUMO}}|$$

حيث:

ϵ_{HOMO} : طاقة أعلى مدار جزيئي مشغول بالإلكترونات:

(energy of highest occupied molecular orbital)

ϵ_{LUMO} : طاقة أخفض مدار جزيئي غير مشغول بالإلكترونات:

(energy of lowest unoccupied molecular orbital)

- حساب طاقة التأين (VIP) (Vertical Ionization Potential):

$$\text{VIP} = E_i(\text{M})^+ - E_i(\text{M})$$

- حساب الألفة الإلكترونية (EA) (Electron Affinity):

$$\text{EA} = E_i(\text{M}) - E_i(\text{M})^-$$

- تم تحديد الفعالية البيولوجية من خلال حساب مؤشر الكهربية غير الموضعية

أو مؤشر المحبة للإلكترونات (ω) (Electrophilicity index):

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

وهذا المؤشر هو مقياس لإنخفاض الطاقة بسبب التدفق الأعظمي للإلكترونات بين المانح والمستقبل .

حيث:

μ_e : الكمون الكيميائي الإلكتروني (Electronic chemical potential)

$$\mu_e = - \frac{(VIP + EA)}{2}$$

فكلما كان الكمون الكيميائي كبيراً كانت الجزيئة أقل ثباتاً وأكثر

تفاعلية.

η : القساوة (الصلابة) الكيميائية الإلكترونية (Chemical Hardness):

$$\eta = \frac{(VIP - EA)}{2}$$

فإنها تقابل الفجوة بين HOMO و LUMO، حيث كلما كانت الفجوة

E_{gap} كبيرة كانت الجزيئة أصعب وأكثر ثباتاً وأقل تفاعلية.

حيث:

VIP : طاقة التأين (Vertical Ionization Potential).

EA : الألفة الإلكترونية (Electron Affinity).

النتائج والمناقشة (Results and Discussion):

1- الخصائص الترموديناميكية:

1-1- اختيار المذيب المناسب:

تمت دراسة قابلية انحلال حمض اتيلين ثنائي أمين رباعي حمض الخل (EDTA) في مذيبات مختلفة من خلال حساب طاقات جيبس الكلية في الطور الغازي وفي الطور المكثف. حيث يُبين الجدول (1) قابلية انحلال (EDTA) في المذيبات المختلفة.

الجدول (1): طاقة جيبس الكلية (G_{tot}) وطاقة جيبس الحرّة للعبور من الطور الغازي إلى المذيب ($\Delta G_{Solubility}$) لـ (EDTA).

Solven	G_{tot} (eV)	$\Delta G_{Solubility}$ (eV)
Gas phase	-29977.5098	-
Water	-29979.4926	-1.9829
1-Octanol	-29979.0431	-1.5333
Acetone	-29979.377	-1.8673
Chloroform	-29978.6309	-1.1212
DMSO	-29979.3962	-1.8864

نلاحظ من قيم الجدول أعلاه أن المذيب المناسب هو الماء لأن طاقة جيبس الحرّة للعبور من الطور الغازي إلى الطور المائي (-1.9829 eV) وبالتالي يمتلك طاقة جيبس أكبر، ويُمكننا ترتيب المذيبات وفق أفضلية انحلال EDTA كما يأتي:

Water > DMSO > Acetone > 1-Octanol > Chloroform

2-1- تحديد معامل التوزع:

لتحديد معامل التوزع تمّت دراسة قابلية انحلال EDTA في مزيج ثنائي المكون مؤلف من مذيبين غير قابلين للمزج. وذلك من خلال حساب بعض المقادير المميزة للخصائص الترموديناميكية (طاقة جيبس الكلية في الطور الغازي وطاقة جيبس الكلية في الطور المائي وطاقة جيبس الكلية في الأوكتانول). وتم اختيار المزيج الثنائي (أوكتانول / ماء) لأنه النظام الأكثر شيوعاً عالمياً في العلوم الكيميائية والصيدلانية.

يُظهر الجدول (2) طاقة جيبس الكلية في الطور الغازي والطور المائي والأوكتانول. ويُظهر الجدول (3) طاقة جيبس العبور من مذيب إلى آخر إضافة إلى معامل التوزع.

الجدول (2): طاقة جيبس الكلية (G_{tot}) وطاقة جيبس قابلية الانحلال ($\Delta G_{Solubility}$)

Solvent	G_{tot} (eV)	$\Delta G_{Solubility}$ (eV)
Gas phase	-29977.5098	-
Water	-29979.4926	-1.9829
1-Octanol	-29979.0431	-1.5333

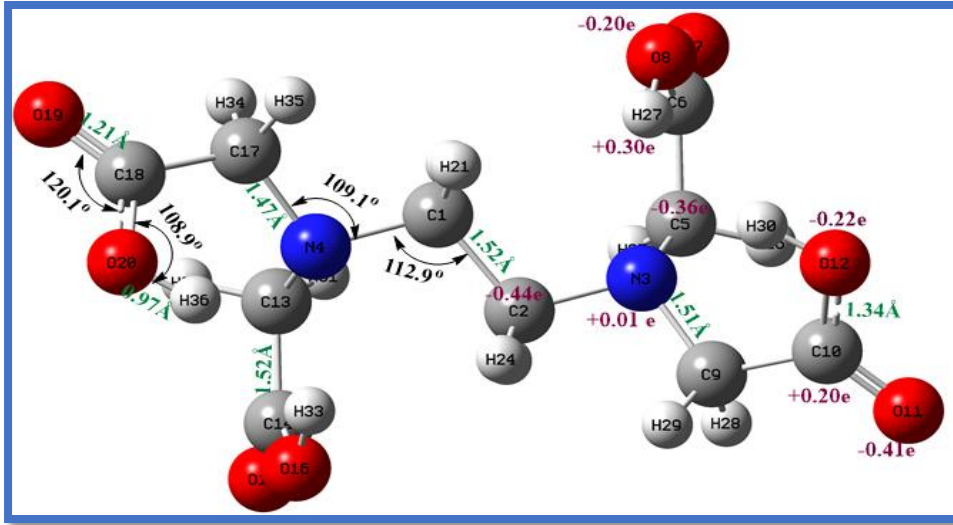
الجدول (3): طاقة جيبس للعبور من الطور المائي إلى الطور العضوي (أو الدهني) ($\Delta G_{\text{transfer}}$) ومعامل التوزع (LogP) عند درجة حرارة الغرفة ($T=298.15 \text{ K}$).

Binary mixture of two solvents	$\Delta G_{\text{transfer}}$ (eV)	LogP
(Water, 1-Octanol)	-0.4495	-7.5968

نلاحظ من الجدول أن معامل التوزع يمتلك قيمة سالبة، أي أن حمض إيتلين ثنائي أمين رباعي حمض الخل (EDTA) محب جداً للماء وكاره للدهون وأن تركيز الـ EDTA في الماء يمثل 76 ضعف تركيزه في الأوكتانول.

(2) الخصائص البنيوية:

تمّ البحث عن البنية الهندسية الفراغية الفضلى لـ EDTA في مذيبات مختلفة (الماء والأوكتانول والأسيتون والكلوروفورم و...الخ). يُظهر الشكل (1) البنية الهندسية الفراغية الفضلى لـ EDTA في الطور المائي مع أطوال الروابط والزوايا والشحنات الجزئية ويتضمن الجدول (4) بعض الثوابت البنيوية لـ EDTA في الطور المائي المحسوبة كوانتياً ومقارنتها مع القيم المرجعية المتوفرة.



الشكل (1): البنية الهندسية الفراغية الفضلى لـ EDTA مع أطوال الروابط مقدره بالأنغستروم والزوايا بالدرجات والشحنات الجزئية بالإلكترون.

الجدول (4): أطوال الروابط والزوايا لـ EDTA في الطور المائي.

الخصائص البنوية في الحالة الأساسية					
Bond Lengths (Å)	This work	Reference	Bond angles (°)	This work	Reference
O ₂₀ -H ₃₆	0.97	0.95 ^(a)	H ₃₆ -O ₂₀ =C ₁₈	108.9	-
C ₁₀ =O ₁₁	1.21	1.27 ^(b)	O ₂₀ -C ₁₈ =O ₁₉	120.1	121 ^(b)
C ₁ -C ₂	1.52	1.53 ^(b)	C ₁₇ -N ₄ -C ₁	109.1	-
C ₁₇ -N ₄	1.47	1.48 ^(b)	N ₄ -C ₁ -C ₂	112.9	111 ^(b)

(a) : taken from Ref. [12] , (b) : taken from Ref. [13]

نلاحظ من خلال المقارنة بين القيم في هذا العمل والقيم المرجعية تتطابق شبه تام.

(3) الخصائص الإلكترونية:

تمّ حساب الطاقة الكلية الإلكترونية لـ EDTA وأيوناتها الموجبة والسالبة وحساب طاقات المدارات الجزيئية وعرض المجال المحظور وطاقة الارتباط وعزم ثنائي القطب وطاقة التأين والإلفة الإلكترونية والقساوة الكيميائية الإلكترونية والكمون الكيميائي الإلكتروني ومؤشر الكهربائية غير الموضعية كما هو موضح في الجدول (5).

الجدول (5): الطاقة الكلية الإلكترونية لـ EDTA ($E_i (M)$) والطاقة الكلية الإلكترونية لأيونات الموجبة ($E_i (M^+)$) والطاقة الكلية الإلكترونية لأيونات السالبة ($E_i (M^-)$) وطاقات المدارات الجزيئية (ϵ_{HOMO} و ϵ_{LUMO}) وعرض المجال المحظور E_{gap} وطاقة الارتباط (ΔE_b) وعزم ثنائي الأقطاب (μ_p) وطاقة التأين (VIP) والألفة لإلكترونية (EA) والقساوة الكيميائية الإلكترونية (η) والكمون الكيميائي الإلكتروني (μ_e) ومؤشر الكهربائية غير الموضعية (ω).

$E_i (M)$ (eV)	-29985.7894
$E_i (M^+)$ (eV)	-29979.8594
$E_i (M^-)$ (eV)	-29987.5960
ϵ_{HOMO} (eV)	-7.1174
ϵ_{LUMO} (eV)	-0.6919
E_{gap} (eV)	6.4255
ΔE_b (eV)	-160.2378
μ_p (Debye)	4.0509
VIP (eV)	5.93
EA (eV)	1.8066
η (eV)	2.0617
μ_e (eV)	3.8683
ω (eV)	3.6289

نلاحظ من قيم الجدول أعلاه أن مؤشر الكهربية غير الموضعية يمتلك قيمة كبيرة
(3.6289 eV).

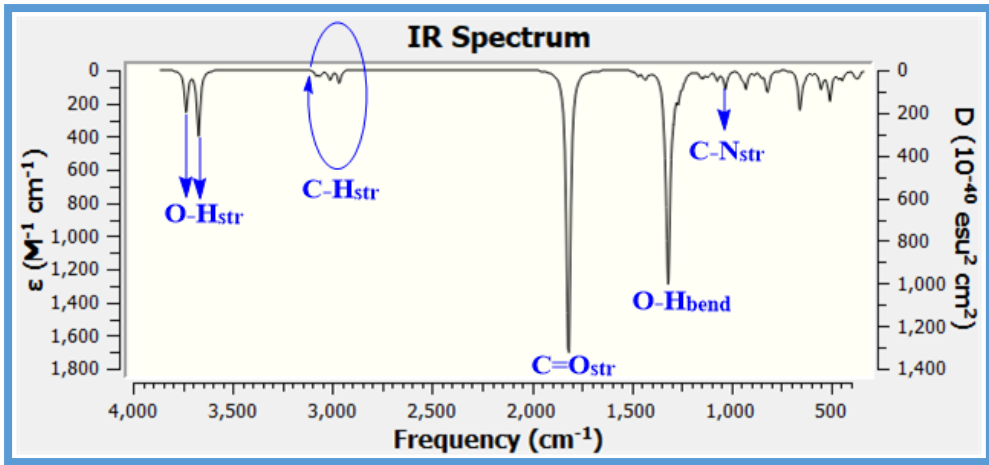
الأمر الذي يُشير إلى أن لحمض إيتلين ثنائي أمي رباعي حمض الخل فعالية بيولوجية عالية ضد الجراثيم.

(4) الخصائص الطيفية (Spectroscopic Characteristics):

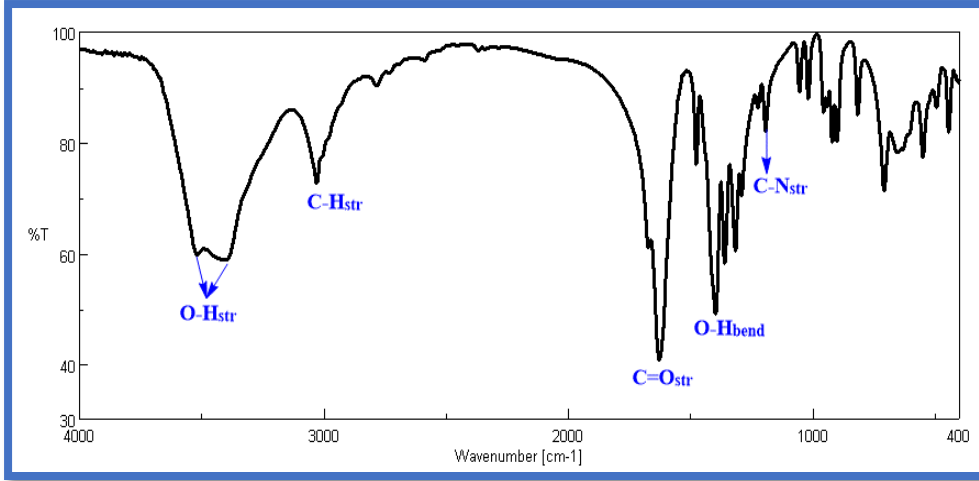
تمت دراسة امتصاصية حمض EDTA للأشعة تحت الحمراء (IR) والأشعة فوق البنفسجية (UV-Vis) كوانتياً وتجريبياً.

❖ أطيف الأشعة تحت الحمراء (IR-Spectra):

يوضح الشكل (2) طيف الأشعة تحت الحمراء لـ EDTA المحسوب كوانتياً ومقارنته مع الطيف التجريبي في الشكل (3).



الشكل (2): طيف (IR) المحسوب كوانتياً لـ EDTA.



الشكل (3): طيف (IR) التجريبي لـ EDTA.

وقورنت القيم الكوانتية والتجريبية لبعض تواترات الاهتزاز لمركب EDTA كما هو مبين في الجدول (6).

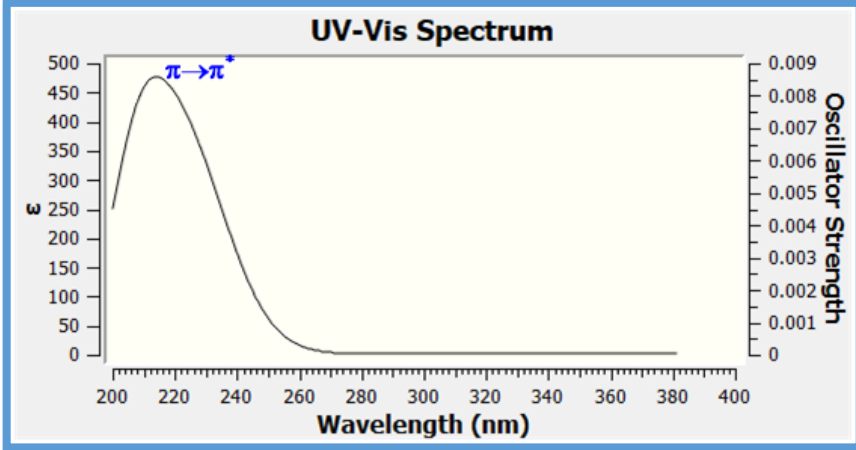
الجدول (6): قيم بعض تواترات الاهتزاز لمركب EDTA.

Functional Group	Wave number (cm ⁻¹)	
	This work	
	Computational	Experimental
O-H stretch	3738.44&3676.95	3518.49&3402.78
C-H stretch	3097.75&2984.65	3029.62
C=O stretch	1859.10	1628.59
O-H bend	1360.53	1360.53
C-N stretch	1121.27&1080.87	1193.72

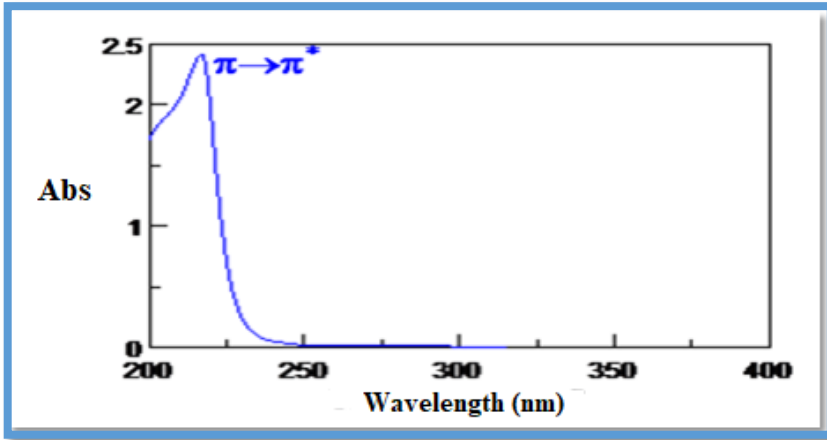
تدل نتائج الجدول (6) أن القيم كانت متقاربة بين النتائج المحسوبة كوانتياً والنتائج التجريبية.

❖ أطيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis-Spectra):

توضح الأشكال (4-5) امتصاصية EDTA للأشعة المرئية وفوق البنفسجية.



الشكل (4): طيف (UV-Vis) المحسوب كوانتياً لـ EDTA.



الشكل (5): طيف (UV-Vis) التجريبي لـ EDTA.

يوضح الجدول (7) مقارنة الأطوال الموجية والانتقالات الإلكترونية لـ EDTA.

الجدول (7): الأطوال الموجية والانتقالات الإلكترونية الموافقة لـ EDTA.

Electronic transitions	Wavelength (nm)	
	Computational	Experimental
$\pi \rightarrow \pi^*$	217.96	217

تدل نتائج الجدول (7) أن القيم متقاربة بين النتائج المحسوبة كوانتياً والنتائج التجريبية.

الخلاصة والاستنتاجات (Summary and Conclusions):

تم دراسة الخصائص الترموديناميكية والبنوية والإلكترونية والطيفية لـ EDTA من خلال:

- دراسة قابلية انحلال EDTA في مذيبات مختلفة وتحديد المذيب المناسب حيث وجد بأن الماء هو المذيب المناسب.
- تحديد معامل التوزع لـ EDTA كوانتياً؛ حيث تبين أنه محب جداً للماء وكاره للدهون الأمر الذي يعني عدم قدرته على الانتشار في الطبقات الدهنية.
- دراسة الخصائص الإلكترونية مثل الطاقة الكلية الإلكترونية لـ EDTA وأيوناتها الموجبة والسالبة وطاقات المدارات الجزيئية وطاقة الارتباط وعرض فجوة الطاقة وعزم ثنائي القطب والألفة الإلكترونية وطاقة التأين والقساوة الكيميائية الإلكترونية والكمون الكيميائي الإلكتروني ومؤشر الكهربائية غير الموضعية.
- دراسة الفعالية البيولوجية كوانتياً حيث تبين أن المركب مضاد جرثومي وذو فعالية بيولوجية عالية.
- دراسة الخصائص الطيفية مثل الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية كوانتياً وتجريبياً ومقارنة النتائج؛ حيث لوحظ تقارب كبير بين القيم الكوانتية والتجريبية الذي يؤكد صحة الحسابات الكوانتية.

:المراجع (References)

- [1] DUGALD MR SEELY, Ping Wu, Edward J MiLLs, **EDTA chelation therapy for cardiovascular disease: a systematic review**, BMC Disorders, VoL. 5, No.32, (2005) pp.1-6.
- [2] STANCHEV, S., MITKOV, J., GEORGIEVA, M., ZLATKOV, A., **DFT study of the physicochemical characteristics and spectral behavior of new 8-substituted 1,3,7-trimethylxanthines**. International Journal of Quantum Chemistry, 113, (2013) pp. 1384–1393.
- [3] ZAND, A, et al., **Ocular safety of intravitreal ethylene diamine tetra acetic acid (EDTA): An experimental feasibility study**. Toxicology Reports,10, (2023), pp.463-468.
- [4] THBAYH, Dalal K., et al. **Comparative study of the antioxidant capability of EDTA and Irganox**. Heliyon, 2023.
- [5] OUYANG, PAMELA, et aL., **EDTA chelation therapy to reduce cardiovascular events in persons with diabetes: Current**

cardiology reports,17,

(2015)؛ PP.87- 96.

[6] D.R.ROY, U. SARKAR, P.K. CHATTARAJ, J.

PADMANABHAN, R.

PARTHASARATHI, V. SUBRAMANIAN, S. VAN DAMMEN,
P. BUTTINCK,

Analyzing toxicity through electrophilicity, Molecular
Diversity, 10, (2006)

pp.119-131.

[7] **BECKE, A.D. 1988 Density-functional exchange-energy
approximation with**

correct asymptotic behavior, Physical review A, Vol. 38(6),
pp.3098.

[8] **LE, C. YANG, W. PARR, R.G. 1988 Development of the
Colle-Salvetti**

**correlation-energy formula into a functional of the
electrondensity**,

Physical Review B, Vol 37, pp.785-789.

[9] **FRISCH M. J., et.al: GAUSSIAN 09, Revision A.02**،
Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009).

[10] **Frisch M. J., et.al: GAUSSIAN 09, Revision D.01**، Gaussian,
Inc., Wallingford
CT, (2013).

[11] Roy D. Dennington II, Todd A. Keith and John M. Millam,
GaussView

6.0.16, Semichem, Inc. 2000-2016.

[12] KLOBUKOWSKI, M, et al., **DFT studies of complexes
between**

**ethylenediamine tetraacetate and alkali and alkaline earth
cations**. Canadian Journal of Chemistry,87, (2009), pp. 1492-
1498.

[13] LEE,B.**Classification of conformational types of
ethylenediaminetetraacetato complexes**. Inorganic
Chemistry,15, (1972),
PP. 1072-1079.

دراسة الخصائص الضوئية لأفلام رقيقة من النحاس ومعالجة نتائجها وفقاً لنظرية درود

أ. د. رياض العبد الله* د. علي ملحم** عبد المعين محمد العلي***

الملخص:

رُسبت أفلام رقيقة من النحاس النقي بسماكات A° ($t = 300,370,400$) بطريقة الحزمة الإلكترونية (Electron-Beam) على ركائز زجاجية شفافة بعد تسخينها في الخلاء (5×10^{-6} mbar) حتى الدرجة $200C^{\circ}$ ومن ثم لدنت في نفس الخلاء لمدة نصف ساعة عند درجة حرارة $300C^{\circ}$. استخدمت علاقة زومر- فولتير لإيجاد قيم ϵ_2 الجزء التخيلي لتابع العزل الكهربائي العقدي بدءاً من قياس R و T في المجال الطيفي $(360 - 2200)$ nm. استخدمت قيم T لإيجاد معامل التخميد K ومن ثم إيجاد قرينة الانكسار n من العلاقة $\epsilon_2 = 2nk$ وإيجاد الجزء الحقيقي لتابع العزل الكهربائي العقدي ϵ_1 . توافقت نتائج دراساتنا مع نتائج الدراسات المرجعية لأفلام رقيقة مقارنة بسماكاتنا لعيناتنا كما نُوقشت تغيرات تابع العزل الكهربائي العقدي $\tilde{\epsilon}(\omega)$ وفقاً لنظرية درود واعطت تعبيراً واضحاً لسلوك كل من R و $\epsilon_2(\omega)$ و $\epsilon_1(\omega)$.

كلمات مفتاحية: حزمة الكترونية، فيلم رقيق من النحاس، قرينة الانكسار، نظرية درود، تابع العزل الكهربائي العقدي.

* أستاذ في قسم الفيزياء-كلية العلوم-جامعة البعث

** مدرس في الجامعة الوطنية الخاصة

*** طالب ماجستير فيزياء /مادة كثيفة/ -كلية العلوم-جامعة البعث

A Study of Optical Properties of Copper Thin Films and Processing Their Results According to Droude's Theory

Prof.Dr.Reiad Al-Abdallah , Dr. Ali Molhem , AbdalmoaenAlales
Al-Baath University, Faculty of Science, Dept. of Physics
Homs Syria

Abstract:

Thin films of pure copper with thicknesses ($t = 300,370,400$)Å were deposited by (E-Beam) method on transparent glass substrates after being heated in a vacuum (5×10^{-6} mbar) to 200C° and then annealed in the same vacuum for half an hour at temperature 300C° .The Zommer-Volter relation was used to find values ε_2 the imaginary part of the complex dielectric function, starting from the measurement of R and T in the spectral range (360–2200) nm and the T values were used to find the values of the damping coefficient k and then find the refractive index n from the relation $\varepsilon_2 = 2nk$ and find the real part of the complex dielectric function ε_1 .The results of our studies agreed with the results of reference studies of thin films of similar thickness to our samples, the changes of the function dielectric $\tilde{\xi}(\omega)$ according the Drude's theory were also discussed and gave a clear expression for the behavior of each R and $\varepsilon_2(\omega)$ and $\varepsilon_1(\omega)$.

Key words: Electron beam, Thin films of copper, Refractive Index, Drude's theory, Complex Dielectric function.

1. مقدمة:

في التكنولوجيا الحديثة تلعب الأفلام الرقيقة دوراً هاماً في التطبيقات المختلفة، فتنقية الأفلام الرقيقة هي أساس التطور في إلكترونيات الحالة الصلبة. فائدة الخصائص الضوئية للأفلام المعدنية والفضول العلمي حول سلوك المواد الصلبة ثنائية الأبعاد هي المسؤولة عن الاهتمام الهائل بتقنية الأفلام الرقيقة، فتعتبر مواضيع الأفلام الرقيقة عناصر أساسية للتقدم التكنولوجي المستمر في مجالات الأجهزة الإلكترونية الضوئية والفوتونية والمغناطيسية [1]. غالباً ما يعتقد أن المعادن أحادية التكافؤ (Au، Ag، Cu) بسيطة باعتبار أن عدداً من خصائصها الفيزيائية المهمة يتم تفسيرها بما يعرف بنموذج الإلكترون الحر وأنه من السهل أيضاً التعامل مع هذه المعادن في التطبيقات العملية ولهذا السبب تم إجراء العديد من الدراسات حول خصائصها الكهربائية والضوئية، فتعتبر خصائصها الضوئية أكثر أهمية في المجالين المرئي وتحت الأحمر لأنها تنسب بالكامل تقريباً لإسهام الإلكترونات الحرة [2]. فمن المعروف جيداً أن الخصائص الضوئية وخاصة امتصاص المعادن للضوء بطبقات نانوية تختلف اختلافاً جذرياً عن المعادن في حالتها الحجمية (Bulk). إن جوهر امتصاص الضوء بواسطة الجسيمات النانوية المعدنية هو إثارة اهتزازات جماعية لإلكترونات منطقة الناقلية. تعرف هذه الاهتزازات وهي طويلة بنوعها بالاهتزازات البلازمونية والتي تظهر بوجود البلازمونات السطحية (SP) والتي يمكن ملاحظتها بسهولة في حالة الجسيمات النانوية والموزعة على مساحة محددة كبيرة [3]. نظراً لأن الأجهزة الإلكترونية الدقيقة أصبحت أصغر حجماً وأسرع أداءً فقد حلت الرقائق النحاسية ذات الناقلية العالية محل المعادن الأخرى مثل الألمنيوم لتحسين أداء الأجهزة الإلكترونية عموماً، لذلك بدأ العديد من الباحثين في الآونة الأخيرة بالتحقيق في خصائص النحاس خاصة على شكل أفلام رقيقة، فيعتبر النحاس مادة واعدة لتصنيع الوصلات البينية في الدوائر المتكاملة على أساس الأفلام الرقيقة المستوية كبديل للألمنيوم أما الأسباب التي دفعت للتوجه نحو النحاس هي الخصائص الفيزيائية الممتازة التي يتمتع بها [4] كالمقاومة المنخفضة وسهولة الترسيب والناقلية الكهربائية والحرارية والانعكاسية العالية في المجالين المرئي وتحت الأحمر،

زادت هذه الخصائص والتي يتميز بها من الحاجة للتوصيف الدقيق لخصائص الأفلام الرقيقة من النحاس [5] مما اكسب افلامها الكثير من الاهتمام نظراً لخصائصها الضوئية التي يتمتع بها على سبيل المثال تستخدم في مجال الخلايا الكهروضوئية والالكترونيات الدقيقة لارتفاع ناقلية وحساسيتها العالية للضوء كما تعد مرشح واعد في تطبيقات أجهزة الاستشعار عن بعد [6].

2. أهداف البحث:

يتمتع النحاس بناقلية كهربائية وحرارية عالية الامر المتفق مع كون الانعكاسية عالية في المجال تحت الأحمر ولما يتمتع به من وفرة في إلكتروناته الحرة فهو يستخدم في العديد من التطبيقات المختلفة لذلك يهدف البحث إلى:

- i. تحضير أفلام رقيقة من النحاس النقي وذلك باستخدام طريقة الحزمة الالكترونية (*Electron – Beam*).
- ii. دراسة الخصائص الضوئية للأفلام المحضرة ومن ثم تعيين ثوابتها الضوئية.

3. مواد وطرق البحث:

- i. منظومة تخلية مزودة بمدفع إلكتروني لترسيب الأفلام الرقيقة بتقنية الحزمة الالكترونية والمصنع محلياً من قبل هيئة الطاقة الذرية السورية.
- ii. مقياس طيف للحصول على أطيف النفاذية والانعكاسية وقد تم استخدام مقياس الطيف Spectrophotometer نوع Jasco (V-570) Double Beam موصل مع حاسوب مزود ببرامج لتحليل الاطيف الناتجة.
- iii. جهاز تنظيف الشرائح بالأمواج فوق صوتية نوع Transonic T700/H.
- iv. شرائح من الزجاج العادي ومواد كيميائية (حمض كلور الماء الممدد -كحول إيثيلي - ماء مقطر) لتنظيف الشرائح وحجرة الترسيب.

3.1. تهيئة الركائز:

قبل الشروع بترسيب أفلامنا لابد من تهيئة الركائز بالشكل الأمثل للحصول على عينات متجانسة وقد تم استخدام شرائح زجاجية شفافة من النوع (Microscopic slide) أبعادها 25.4×76.2 mm وسمكها 1 mm لدراسة الخصائص الضوئية لأفلامنا.

لضمان عدم تعرض سطح الركيزة لأي ملوثات خارجية قد تؤثر بشكل سلبي على تلاحق الفلم بسطح الركيزة قمنا بالمراحل التالية:

i. غسيل العينات بالماء ثم غمسها بالأسيتون لمدة 5 دقائق بجهاز الأمواج فوق صوتية.

ii. بعد ذلك قمنا بتنظيفها بالكحول الإيثيلي.

بعد كل مرحلة من المراحل السابقة تنظف العينة بالماء المقطر لإزالة بقايا المحاليل التي كانت موضوعة فيها.

iii. أخيراً تم تحفيها جيداً بغاز الآزوت وذلك عن طريق إمرار تيار من الغاز على سطحها عدة مرات بشكل منتظم لكلا وجهي الركيزة بعد امساكها بشكل جانبي بملقط من أحد طرفيها مع ملاحظة ارتداء قفاز نظيف خاص بتلك العملية. بعد الانتهاء من الإجراءات السابقة توضع الركائز على القرص الدوار داخل حجرة الترسيب لتكون جاهزة لتلقي الحزمة الذرية الصادرة من البوتقة الحاوية على حبيبات النحاس أثناء عملية الترسيب.

3.2. عملية الترسيب:

قبل إجراء عملية ترسيب النحاس في الخلاء كان لابد من تجهيز حجرة التخلية وذلك بعد تنظيف جدرانها من الداخل لضمان عدم وجود أية مادة أخرى غير النحاس لتلافي تعرض عينات النحاس لأي إشابة بمادة أخرى. استخدمنا للتنظيف حمض كلور الماء

المدد والماء المقطر ثم قمنا بعد ذلك بتجفيفها جيداً بغاز الآزوت، بعد الانتهاء من عملية التنظيف بالشكل الأمثل وضعت الركائز الزجاجية في حاملها على قرص قابل للدوران ثم قمنا بوضع كمية من حبيبات النحاس ذات نقاوة (99.99%) في بوتقة من الموليبدنوم Mo درجة انصهاره مرتفعة لضمان عدم تفاعل حبيبات النحاس مع البوتقة بعد انصهارها نتيجة لصددها بحزمة من الإلكترونات المسرعة. تمت تخلية الحجرة للوصول للخلاء المناسب لعملية الترسيب ($5 \times 10^{-6} \text{mbar}$) ومن ثم تسخين الحبيبات حتى الوصول لدرجة الانصهار (1083°C) ليتم بعدها التبخير لكي تتكاثف على الركائز الزجاجية المسخنة في الخلاء لدرجة حرارة (200°C). لتحقيق التصاق أفضل للفلم على سطح الركيزة، تم تدوير القرص الدوار (الحامل للركائز) بالتزامن مع عملية تبخير حبيبات النحاس من البوتقة للحصول على ترسيب متجانس للفلم، جميع عيناتنا تم تحضيرها بنفس الشروط التجريبية من تسخين قبل وأثناء الترسيب حتى الدرجة (200°C) في خلاء قدره ($5 \times 10^{-6} \text{mbar}$). تم تليدين العينات بعد الترسيب في الخلاء لمدة نصف ساعة لدرجة (300°C).

الجدول (1): يوضح بارامترات عملية الترسيب

رقم العينة	معدل الترسيب (nm/sec)	السماعة A°	زمن الترسيب (minute)
1	2	400	20
2	2	370	18.5
3	2	300	15

4. قياس الانعكاسية R والنفاذية الضوئية T للعينات المحضرة:

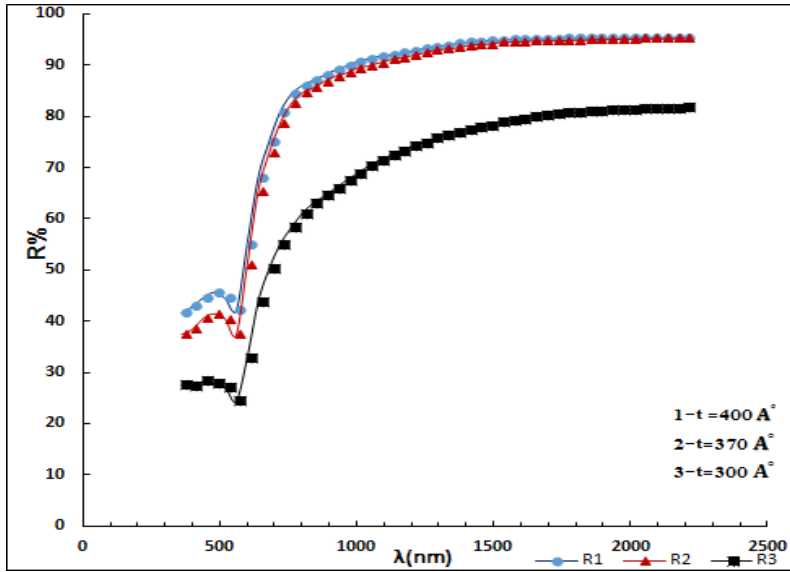
سوف نقوم بإيجاد الجزئين الحقيقي والتخيلي لتابع العزل الكهربائي العفدي والمعطى بالعلاقة التالية [7,8]:

$$\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) = (n + ik)^2 \quad (1)$$

لأفلام النحاس الرقيقة باستخدام علاقات تقريبية تعتمد على مقادير ضوئية قابلة للقياس وهي R و T .

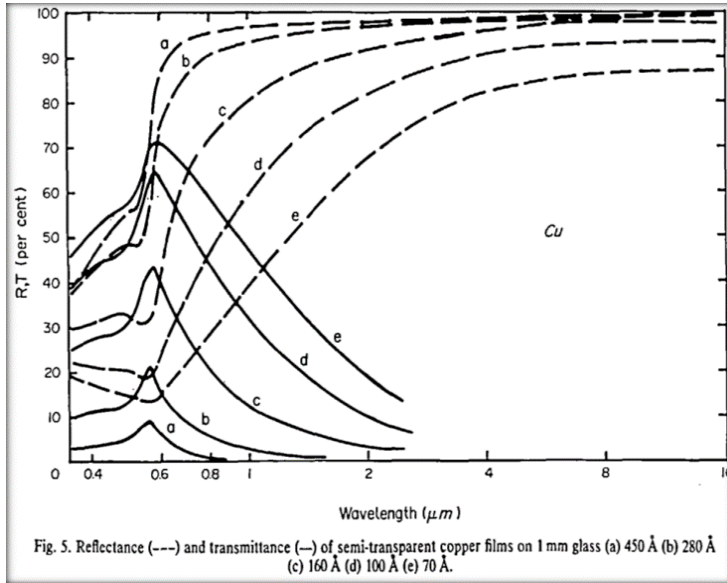
4.1. قياس الانعكاسية الضوئية R و R' :

استخدمنا مقياس الطيف Spectrophotometer لإيجاد أطيايف الانعكاسية R و R' في المجال الطيفي $(360 - 2200)nm$ لكل من العينات (1) و (2) و (3) حيث أن R هي الانعكاسية عند سقوط الضوء على وجه (الفلم-الركيزة)، أما R' فهي الانعكاسية عند سقوط الضوء على وجه (الركيزة - الفلم). يمثل الشكل: (1) أطيايف الانعكاسية R للعينات الثلاث.



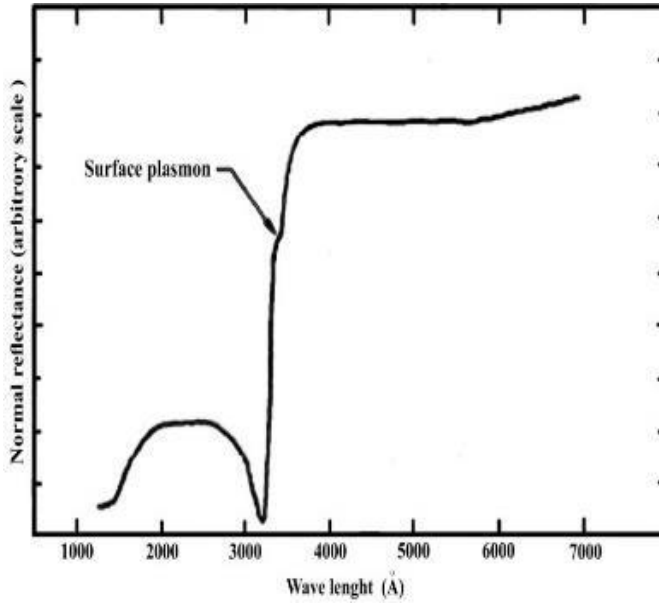
الشكل: (1) أطيايف الانعكاسية لعيّناتنا الثلاث مختلفة السماكة كتابع لطول الموجة $(t_1 = 400, t_2 = 370, t_3 = 300)A^\circ$

من الجدير ذكره أن الانعكاسية R تقارب في قيمها الانعكاسية R وسنستخدم نتائجها في حساباتنا اللاحقة، إن أطواف الانعكاسية لعيناتنا تكاد تتطابق بالسلوك مع الأطواف المماثلة لأفلام النحاس المقاربة بسماكتها لعيناتنا كما في الشكل (2) [9]. بالرغم من اختلاف طرق التحضير بكلا الحالتين، فمن المعروف أن النحاس ناقل جيد والدور الفاعل في استجابته للضوء يعود للإلكترونات الحرة وبشكل رئيسي في المجال تحت الأحمر $\lambda > 800nm$ ويظهر ذلك بوضوح من كون الانعكاسية في هذا المجال عالية. باتجاه الأطوال الموجية الأقل تنخفض الانعكاسية انخفاضاً حاداً في نهاية المجال المرئي بالقرب من مجال الأشعة فوق البنفسجية لتعود فتزداد قليلاً من جديد.

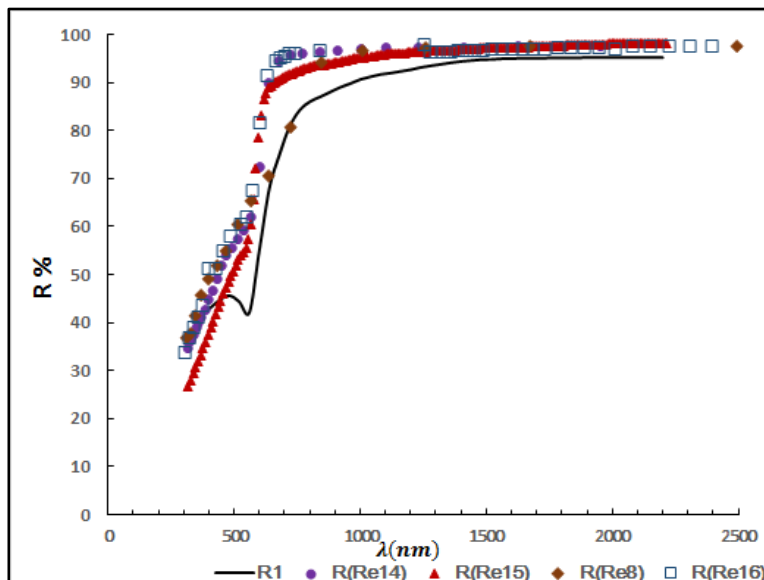


الشكل (2): قياسات الانعكاسية والنفاذية لعينات مرجعية من أجل المقارنة

وفقا لنظرية درود [10,11,12] يدل هذا الانخفاض إلى الاقتراب من أصفار الجزء الحقيقي لتابع العزل الكهربائي $\epsilon_1(\omega)$ حيث $\epsilon_1(\omega) \approx 0$ إذ تظهر اهتزازات طولية للإلكترونات بتردد تجاوي، إن كم هذه الاهتزازات هي البلازمونات السطحية البلازمونات الحجمية والتي تم ملاحظتها تجريبيا في الفضة [13] كما هو موضح في الشكل (3).



الشكل (3): طيف الانعكاسية للفضة والذي يشير لظهور البلازمونات السطحية والحجمية بانخفاض R.



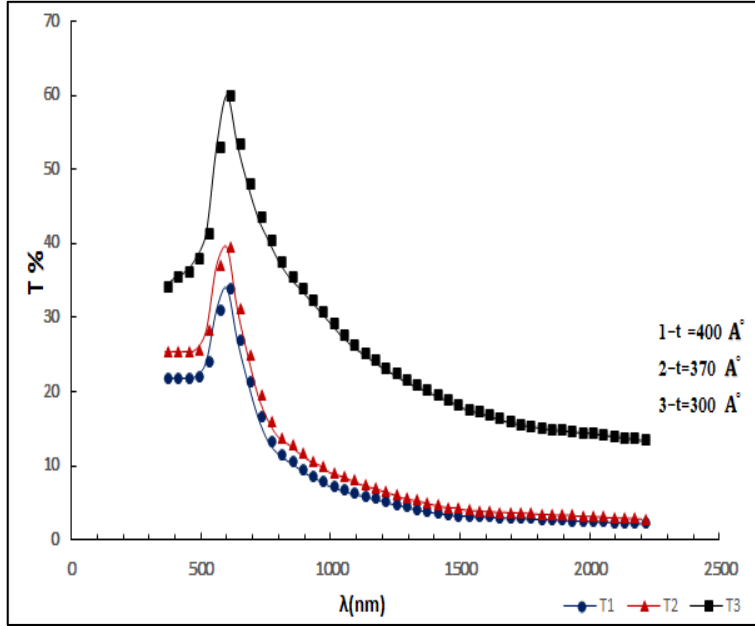
الشكل (4): مقارنة الانعكاسية لإحدى عيناتنا ذات السماكة ($t=400\text{\AA}$) الموضحة بالخط المستمر مع مثيلاتها من المراجع العلمية.

ونلاحظ أن طيف الانعكاسية لعينتنا يتوافق إلى حد كبير بالسلوك والقيم مع أطيف الانعكاسية في المراجع [14,15,8,16]. كما أن انخفاض R الدال على وجود الاهتزازات البلازمية في عيناتنا واضح أكثر، وقد تم الإشارة إلى وجود أكثر من بلازمون سطحي في العمل [17].

من الجدير ذكره أن البلازمونات الحجمية للنحاس توافق ($h\nu \approx 9.3\text{eV}$) [18] وهي في الواقع خارج نطاق قياساتنا التي تمت في المجال ($0.5 - 3.5\text{eV}$) والانخفاض في منحنى R يدل بالضرورة إلى ظهور البلازمون السطحي.

4.2. قياس النفاذية الضوئية T:

تم قياس T في المجال الطيفي $(360 - 2200)nm$ وهي كما يعرضها الشكل (5)، وكانت مشابهة في سلوكها لما عرضه الشكل (2) المرجعي.



الشكل (5): أطياف النفاذية لعيناتنا الثلاث مختلفة السماكة كتابع لطول الموجة

$$(t_1 = 400, t_2 = 370, t_3 = 300) \text{Å}$$

نلاحظ من الشكل (5) أن قمة النفاذية تقابل قاع الانعكاسية ولكنها تنزاح ازاحة طفيفة باتجاه الأطوال الموجية الأقل ويعزى ذلك إلى الفرق في المسير الضوئي والذي تسببه سماكة الفلم على الشعاع النافذ. من الجدير ذكره إن ما لاحظناه من انخفاض واضح بالانعكاسية شكل (1) ويقابله قمة في النفاذية شكل (5) يشير إلى ظهور البلازمونات السطحية في أفلام النحاس.

5. العلاقات المستخدمة في إيجاد الثوابت الضوئية: $n, k, \epsilon_1, \epsilon_2$.

5.1. حساب قيمة معامل التخميد k لعيناتنا:

يرتبط معامل التخميد بمعامل الامتصاص بالعلاقة التالية [19]:

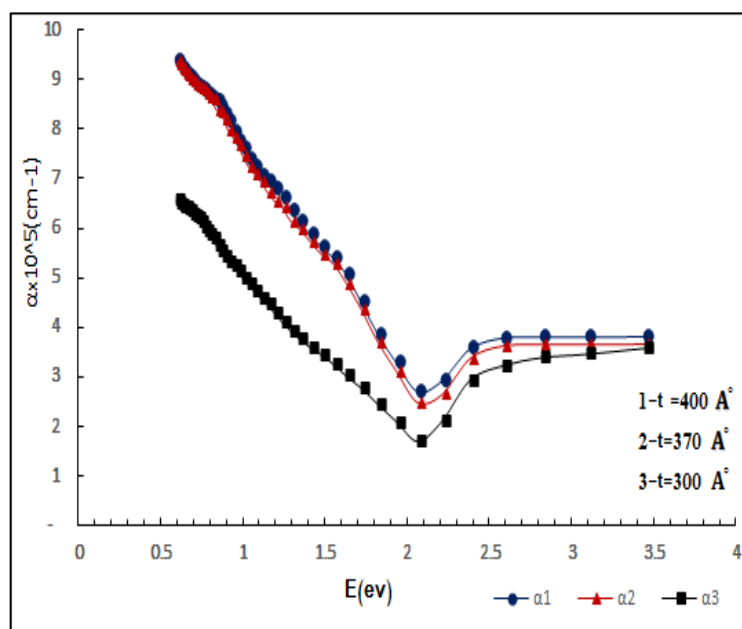
$$k(\omega) = \frac{c \alpha(\omega)}{2\omega} = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (2)$$

حيث أن $c = \lambda\nu$ هي سرعة الضوء في الخلاء و $\omega = 2\pi\nu$ و ν تردد موجة الضوء.

لإيجاد طيف الامتصاص نستخدم العلاقة التالية [20]:

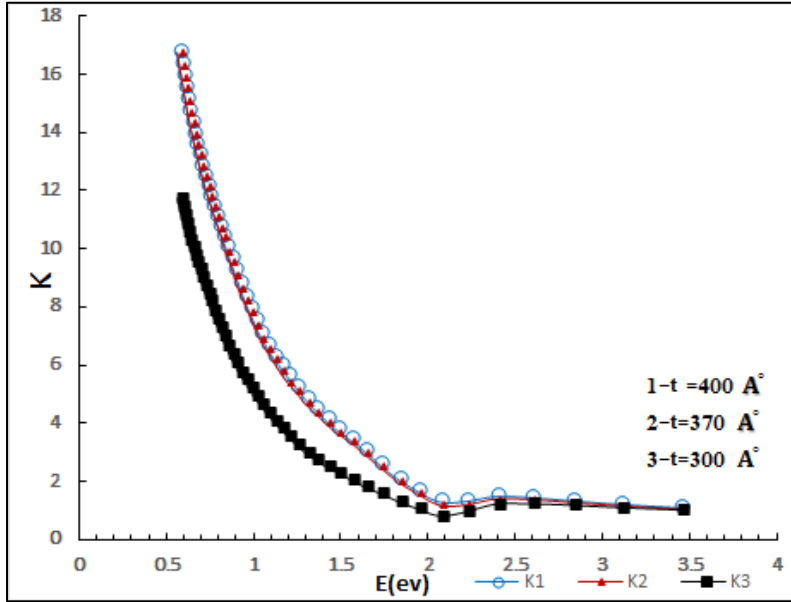
$$\alpha(\omega) = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3)$$

حيث أن t سماكة الفلم الرقيق.



الشكل (6): معامل الامتصاص α للعينات بسماكات $(t_1 = 400, t_2 = 370, t_3 = 300) \text{ \AA}$ أما قيم معامل الامتصاص α فهي بوحدة cm^{-1} .

نلاحظ أن تغيراً متشابهاً لكل من R و α على جانبي نقطة معينة من الطيف (منطقة ظهور البلازموونات السطحية)، يزداد الامتصاص والانعكاس في المجال تحت الأحمر وسنرى أنه يعود إلى امتصاص الإلكترونات الحرة في حين أنهما (R و α) يزدادان زيادة طفيفة في المجال المرئي وبتجاه المجال فوق بنفسجي ويعود هذا الامتصاص لعمليات الانتقالات الإلكترونية.



الشكل (7): يمثل قيم معامل التخماد k والمحسوبة من العلاقة (2) للعينات ذات

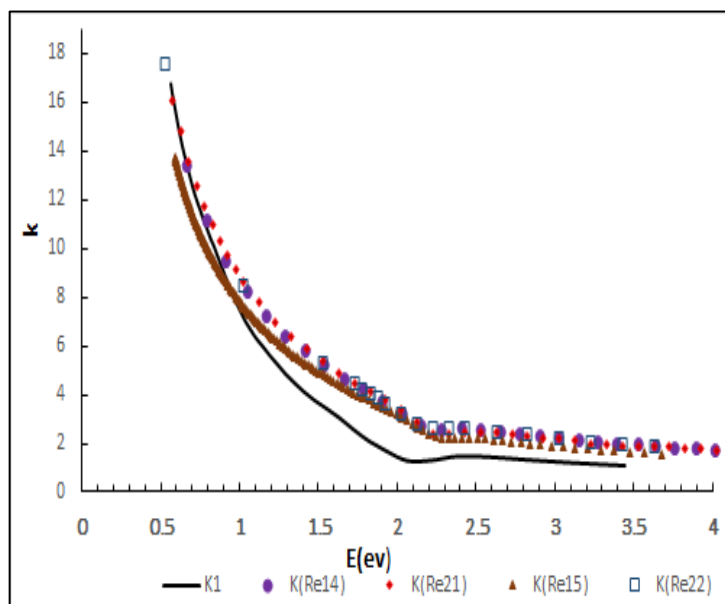
$$\text{السماعات } (t_1 = 400, t_2 = 370, t_3 = 300)A^\circ.$$

تتوافق قيم K إلى حد كبير مع مثيلاتها في المراجع [14,21,15,22] كما هو موضح

في الشكل (8) ونرى توافقاً في سلوك k مع سلوك معامل الامتصاص α .

من الجدير ذكره أن معامل التخماد لأفلام النحاس باختلاف طرق تحضيرها أشارت إلى قيمه الصغيرة في المجال المرئي القريب من الأزرق والبنفسجي في حين أنها تشير

إلى تعاضم قيمه في المجال تحت الأحمر. ندرج مقارنة بيانية في الشكل (8) لحساباتنا مع مثيلاتها من مراجع أخرى [14,21,15,22] وجميعها على توافق جيد كما هو واضح من الشكل (8).



الشكل(8):مقارنة بين قيم معامل التخماد K لعينتنا الأولى ذات السماكة ($t = 400\text{\AA}$) والمشار إليها بالخط المستمر مع قيم K من مراجع أخرى.

5.2. إيجاد قيم ϵ_2 الجزء التخيلي لتابع الغزل الكهربائي:

قد سعينا في بحثنا هذا استخدام علاقة (نظرية-تجريبية) لتعيين التابع $\epsilon_2(\omega)$ للنحاس تعتمد في إيجادها على قيم ضوئية سهلة التعيين مخبريا وهي R و R' و T والتي تعطى بالعلاقة التالية:

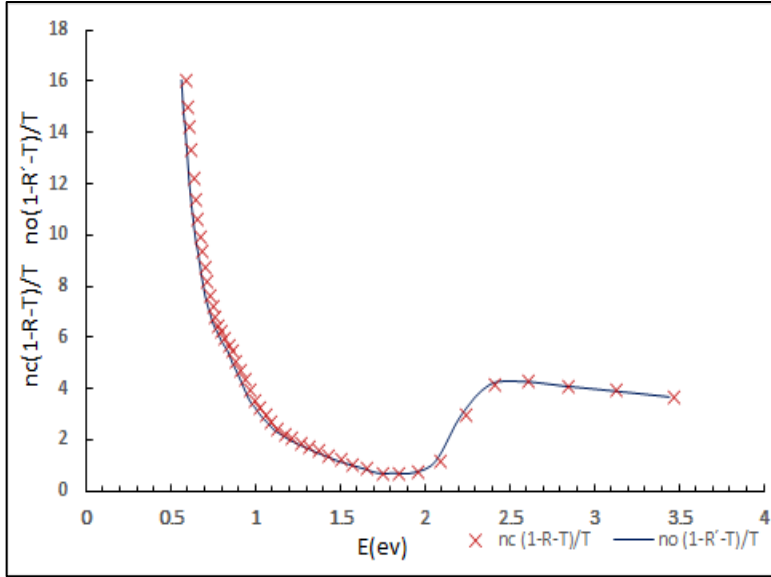
$$\epsilon_2 = \frac{\lambda n_c}{2\pi t} \cdot \frac{1 - R - T}{T} = \frac{\lambda n_0}{2\pi t} \cdot \frac{1 - R' - T}{T} \quad (4)$$

هذه العلاقة نظرية تجريبية في جوهرها وهي علاقة زومر - فولتير [23] وتسمى العلاقة التقريبية وهي تكون قريبة جدا من القيم الحقيقية ل ϵ_2 ودقتها من دقة الشرطين:

$$n_c \frac{1-R-T}{T} \approx n_0 \frac{1-R'-T}{T} \quad , \quad t \ll \lambda$$

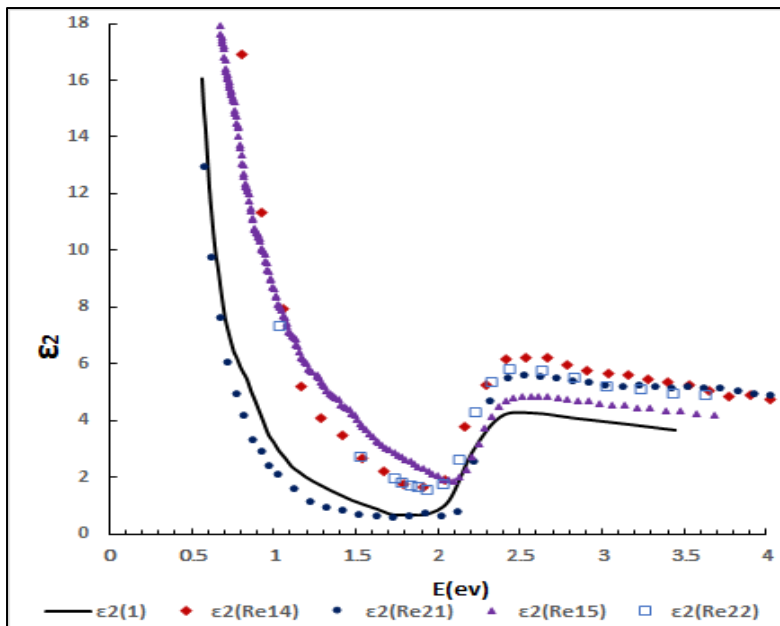
الشرط الأول: $t \ll \lambda$ ، الشرط الثاني: $n_c \frac{1-R-T}{T} \approx n_0 \frac{1-R'-T}{T}$ حيث n_0 : تمثل قرينة انكسار الهواء أما n_c : فهي قرينة انكسار الركيزة (زجاج نقي) و λ : طول موجة الضوء المستخدم ، إن سماكة عيناتنا $A^\circ = (300,370,400)$ فهي محققة

سلفاً للشرط الأول ($t \ll \lambda$) ولقد قمنا بالتحقق من الشرط الثاني على طول المجال الطيفي في عملية القياس. يشير الشكل (9) إلى مدى تطابق طرفي الشرط الثاني.

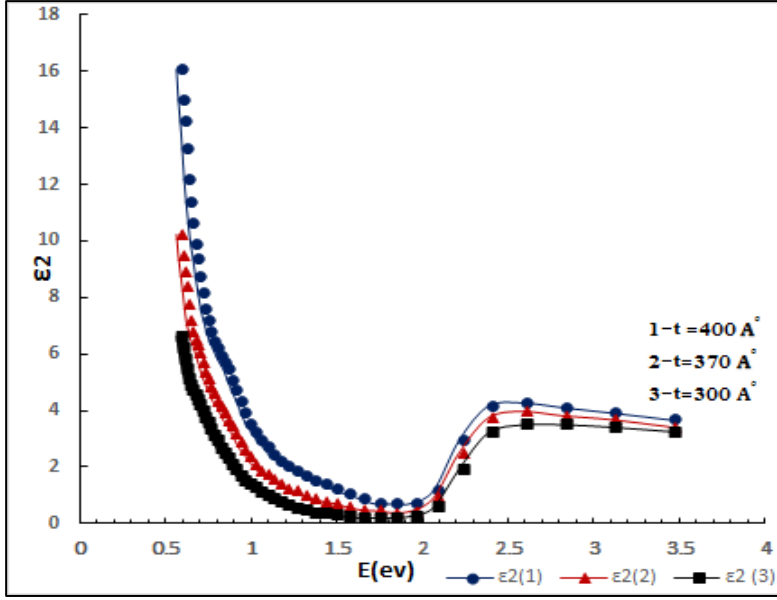


الشكل (9): يبين مدى تطابق طرفي الشرط الثاني للعلاقة (4) حيث يشير الخط المستمر للطرف الايمن أما الخط المنقط فيشير للطرف الايسر.

من الواضح أن صحة استخدامنا لعلاقة زومر- فولتير محققة نظراً لتحقق شروط منطقتها النظري من خلال العلاقة (4) للتحقق من صحة نتائجنا لقيم ϵ_2 كان لابد من مقارنتها مع مثيلاتها في دراسات أخرى ولقد أدرجنا نتائج حساباتنا لأحدى عيناتنا كنموذج للمقارنة في الشكل (10) ويتضمن نفس الشكل قيم ϵ_2 المعطاة في أبحاث أخرى لعينات نحاسية محضرة بطرق مختلفة [14,21,15,22] وكما هو واضح فإن توافقاً كبيراً قد تحقق لقيم ϵ_2 في بحثنا مع القيم المرجعية الأخرى ل ϵ_2 ، أما الفروق الطفيفة في القيم المعطاة ل ϵ_2 تعود لاختلاف طرق التحضير والقياس بين بحثنا الحالي والأبحاث الأخرى. من جديد نكون قد أصبحنا على يقين من صحة استعمال علاقة زومر-فولتير في بحثنا الحالي. يشير الشكل (11) إلى أطيف ϵ_2 المحسوبة بعلاقة زومر-فولتير لعيناتنا الثلاث.



الشكل (10): قيم ϵ_2 للعينة الأولى ذات السماكة $(t_1 = 400) \text{ \AA}$ والمشار إليها بالخط المستمر مع بعض المراجع.



الشكل (11): قيم ϵ_2 الجزء التخلي لتابع العزل الكهربائي لعيناتنا الثلاث بسماكات مختلفة $(t_1 = 400, t_2 = 370, t_3 = 300) \text{A}^\circ$.

5.3. إيجاد قيم قرينة الانكسار n لعيناتنا:

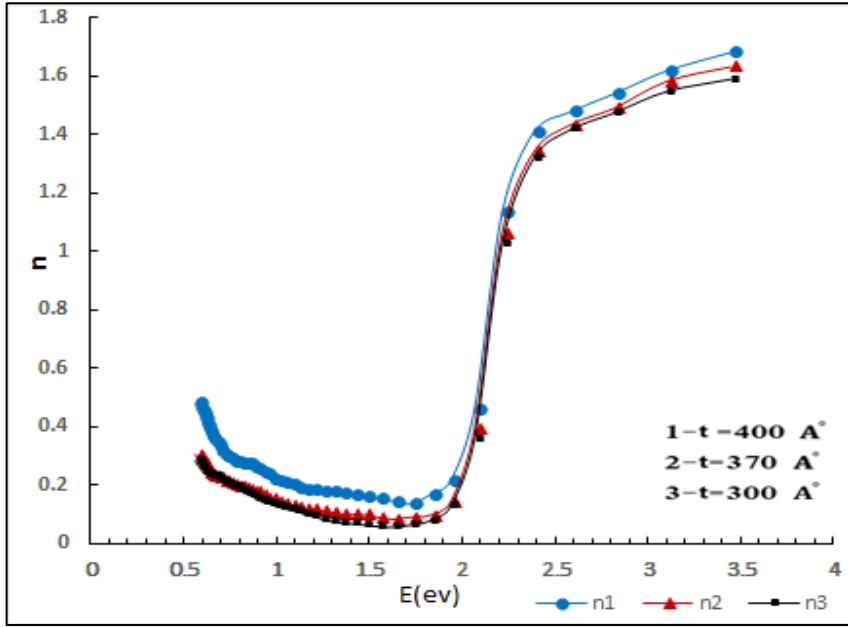
نظرا لصحة قيم k و ϵ_2 لعيناتنا والتي قورنت مع الكثير من المراجع الموثوقة والخاصة بالنحاس (Cu) فإنه يمكننا أن نستنتج قيم قرينة الانكسار n من العلاقة التالية [7,8]:

$$\epsilon_2 = 2nk$$

وعليه فإن n تعطى بالعلاقة التالية:

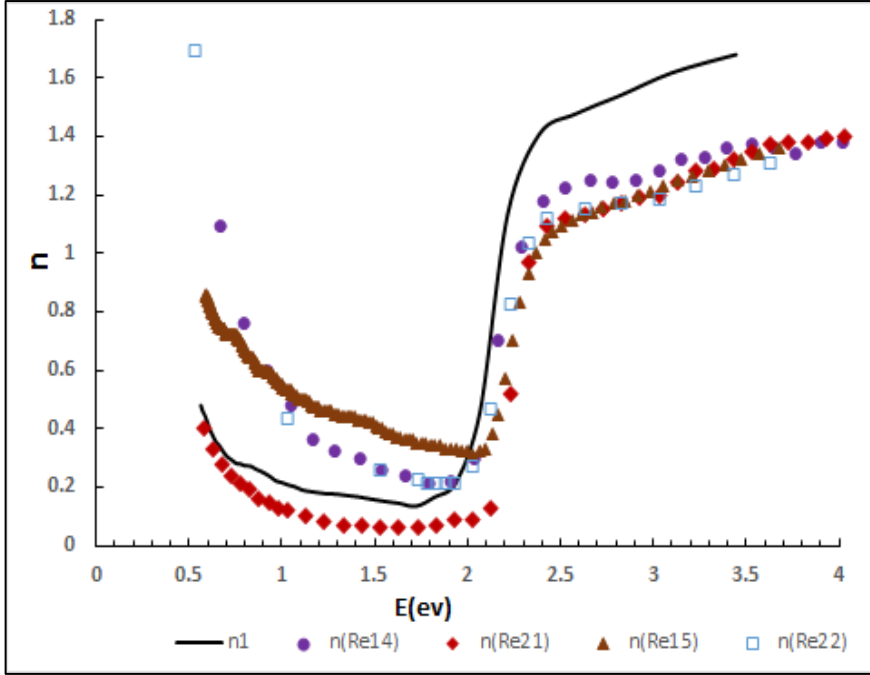
$$n = \frac{\epsilon_2}{2k} \quad (5)$$

يمثل الشكل (12) قيم n المستنتجة لعيناتنا الثلاث



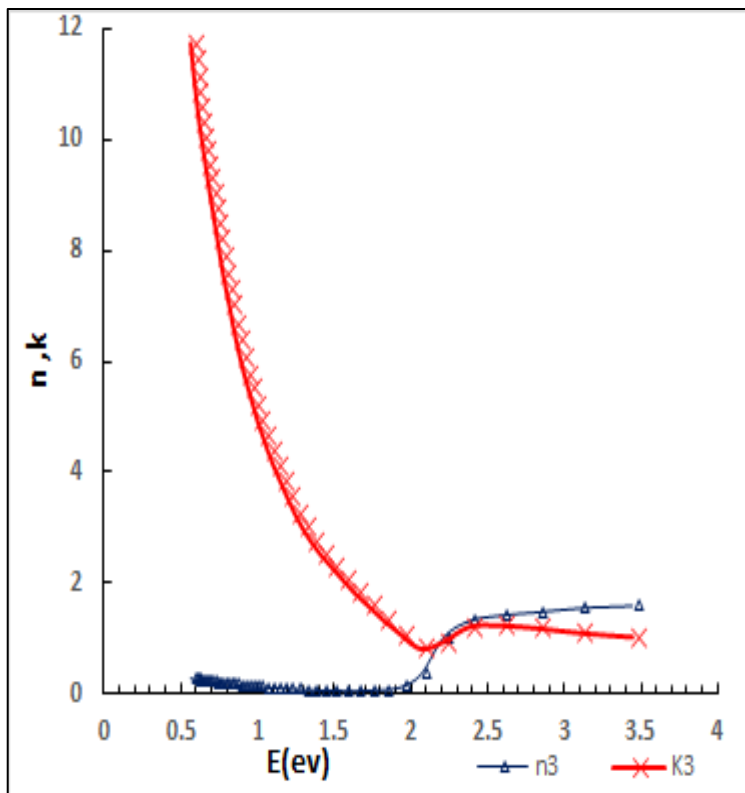
الشكل (12): قرائن الانكسار لعينائنا الثلاث بسماكات مختلفة
 $(t_1 = 400, t_2 = 370, t_3 = 300)A^\circ$ كتابع لطاقة الفوتون.

قرائن الانكسار تزداد أكثر بزيادة طاقة الموجة الضوئية بسبب اقتراب الخصائص الضوئية للمعادن من الخصائص الضوئية للعوازل في المجال فوق البنفسجي حيث $\omega\tau \gg 1$ حيث أن τ زمن الاسترخاء.



الشكل (13): مقارنة بين قيم قرينة الانكسار n للعيينة الأولى ذات السماكة $(t = 400\text{\AA})$ ومدى توافقها مع تلك القيم الموجودة في المراجع [14,21,15,22] حيث يمثل الخط المستمر n لعيئتنا $(t = 400\text{\AA})$ أما بقية الخطوط فتمثل n من المراجع.

نود التأكيد مسبقاً على موقع البلازمون السطحي الظاهر في عيناتنا ويمكن أن نستدل على وجود الاهتزازات البلازمية عند اقتراب ϵ_1 $(\epsilon_1 = n^2 - k^2)$ الجزء الحقيقي ل $\tilde{\epsilon}(\omega)$ من الصفر أي عندما تصبح $n \approx k$ وهذا ما لاحظناه في عيناتنا شكل (14).



الشكل (14): يمثل تغيرات n و k لعينتنا الثالثة ذات السماكة $(t = 300\text{\AA})$..

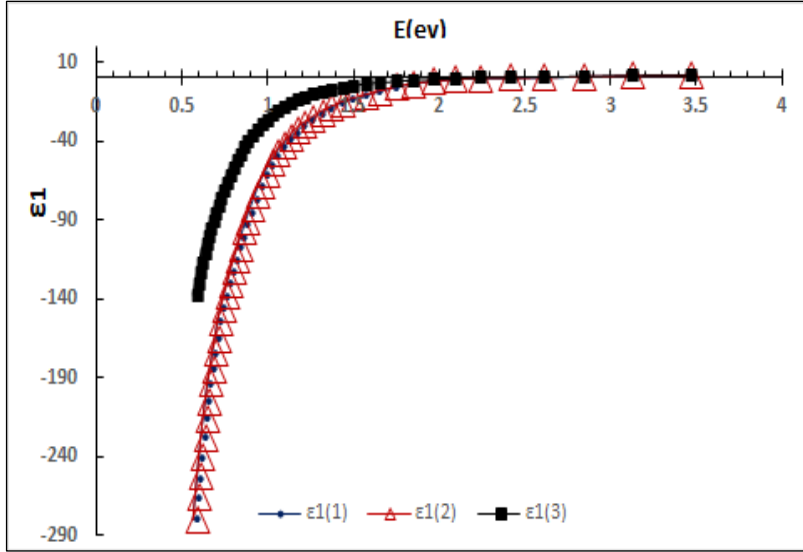
من الشكل السابق نلاحظ أن النقطة التي يتساوى فيها n مع k وينعدم عندها ϵ_1 توافق تردد بلازموني سطحي $\omega_{sp} = 2.21\text{ eV}$ أو $\lambda_{sp} = 561.08\text{ nm}$ كما سنراه أيضاً في سلوك ϵ_1 لاحقاً.

3-5- حساب قيم ϵ_1 الجزء الحقيقي لتابع العزل الكهربائي العقدي:

الجزء الحقيقي لتابع العزل الكهربائي العقدي $\epsilon_1(\omega)$ يعطى بالعلاقة التالية
:[10,11,12]

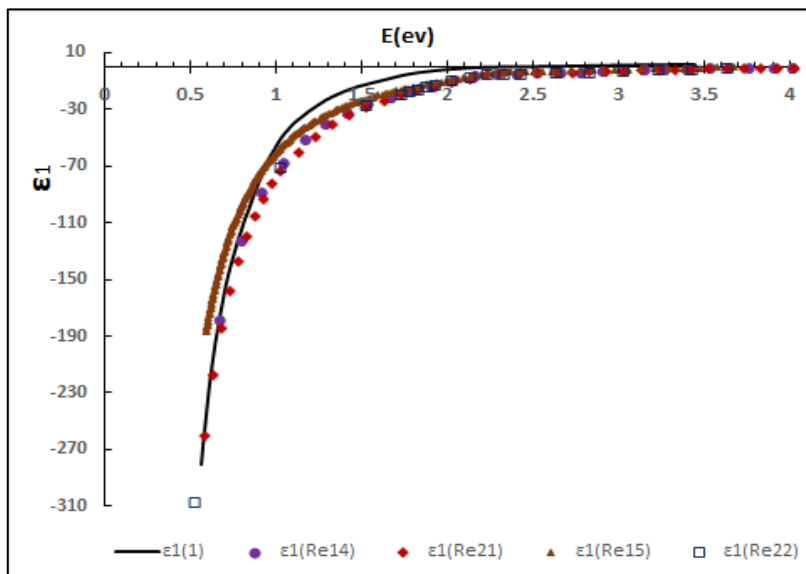
$$\epsilon_1(\omega) = n^2(\omega) - k^2(\omega) \quad (6)$$

من قيم n و k لعينتنا حسبنا قيم ϵ_1 الموضحة في الشكل (15) للعينات الثلاث.



الشكل (15): قيم ε_1 لعينائنا مختلفة السماكات ($t_1 = 400, t_2 = 370, t_3 =$ قيم $300)A^\circ$ لطاقات الفوتون.

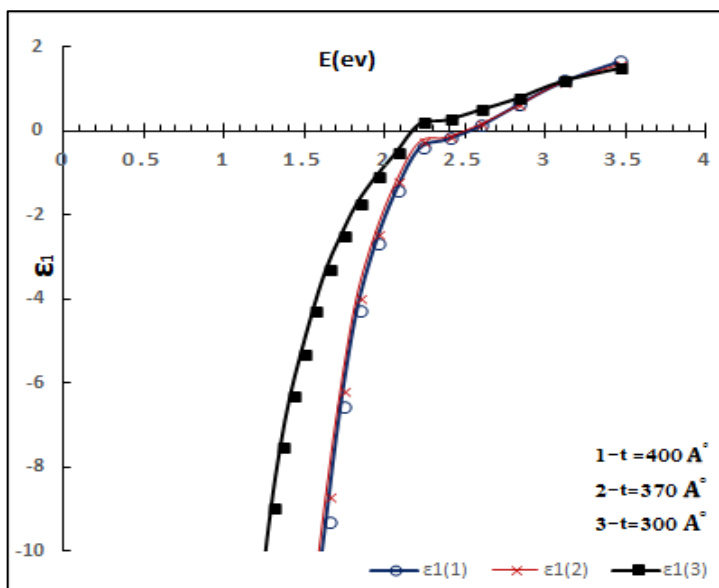
لمقارنة صحة نتائجنا مع تلك الموجودة في المراجع ندرج الشكل (16) والذي يبين مدى تطابق نتائجنا مع مثيلاتها في المراجع [14,15,21, 22].



الشكل (16): قيم ϵ_1 لعينتنا الأولى ذات السماكة ($t = 400\text{\AA}$) والمشار إليها بالخط المستمر مع مثيلاتها من المراجع والموضحة بالخطوط المنقطه.

لقد نوهنا أنه بالقرب من $\epsilon_1(\omega) = 0$ حيث ظهور البلازمون السطحي عند طاقة الفوتون $\hbar\omega_{sp} = 2.21\text{eV}$ والموافقة لطول موجة $\lambda_{sp} = 561.08\text{nm}$ حيث يتقاطع الخط $\epsilon_1(\omega)$ مع محور الطاقة. عند ذات التردد كانت النهاية الصغرى R_{\min} والتي يقابلها النهاية العظمى T_{\max} لكل عينة.

يشير الشكل (17) إلى انزياح طفيف في النقطة $\epsilon_1(\omega) = 0$ باتجاه المجال فوق البنفسجي كلما زادت السماكة كما هو الحال في المرجع [24]. كما أن هذا الانزياح الصغير واضح في أطراف الانعكاسية والنفوذية والموضح في الشكلين (1) و(5).



الشكل(17): يبين نقاط تقاطع الخط البياني ل ϵ_1 كتابع للطاقة لعيناتنا الثلاث مختلفة السماكات $(t_1 = 400, t_2 = 370, t_3 = 300) A^\circ$ كتابع للطاقة مع محور الطاقة.

أي أننا نرى من الشكل (17) انزياح موقع التردد البلازموني السطحي باتجاه الترددات العالية بازدياد السماكة كما هو ملاحظ في المرجع [17]. والذي يشير إلى إمكانية وجود أكثر من موقع للبلازمونات السطحية والتي تتبع لهندسة تشكيل العينة (حجم وتوضع حبيبات النحاس).

6-مناقشة النتائج وفقاً لنظرية درود:

كما نعلم أن $\epsilon_1(\omega)$ و $\epsilon_2(\omega)$ يمثلان استجابة الجسم الصلب للموجة الضوئية الساقطة عليه فتظهر أن أين يحدث انعكاس شديد وأين يحدث تخامد شديد وفي أي مجال من الطيف. وبالفعل نحن نلاحظ في عيناتنا أن النحاس بالكتروناته الحرة شديد الانعكاس في المجال تحت الأحمر و $\epsilon_2(\omega)$ ذات قيم عالية في حين أن $\epsilon_1 < 0$ قيمها السالبة

كبيرة وأن الانعكاس في نهاية صغرى تقارب الصفر عند التردد البلازموني السطحي $\hbar\omega_{sp} = 2.21\text{ev}$ وهنا بجوار هذا التردد نلاحظ قيمةً صغيرة لكل من $\varepsilon_1(\omega)$ و $\varepsilon_2(\omega)$. حيث $n \approx k$ وبالرجوع إلى R فهي تتخفف بحدة عند ω_{sp} ثم تزداد بشكل طفيف وذلك عندما $\omega > \omega_{sp}$ ، إن هذا السلوك الشائع في المعادن درسه درود في نظريته المحسنة [10,11,12]، سنعتمد على نتائج نظرية درود بهدف دراسة تغيرات $\varepsilon_1(\omega)$ و $\varepsilon_2(\omega)$ لمعدن النحاس والتي من خلالها سنرى أن خصائص $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ العقدية قد ظهرت في سلوك أفلام النحاس الرقيقة في المجالين الطيفيين عندما $\omega > \omega_p$ و $\omega < \omega_p$.

ينتج من نظرية درود لإسهام الحاملات الحرة في الناقلية الضوئية العقدية $\tilde{\sigma}(\omega)$ و $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ العلاقة:

تعطى عبارة درود للناقلية الكهربائية العقدية نتيجة تأثير الموجة الضوئية على المعدن بالعلاقة:

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \frac{Ne^2\tau}{m^*(1 - i\omega\tau)} \quad (7)$$

يعطى ثابت العزل الكهربائي الكلي العقدي بالعلاقة التالية:

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_{cor}(\omega) + \frac{4\pi i\tilde{\sigma}}{\omega} \quad (8)$$

حيث أن $\varepsilon_{cor}(\omega)$ ثابت العزل الكهربائي (اللب) الناتج عن مساهمة كل التأثيرات الأخرى غير الإلكترونات الحرة (أي الانتقالات ما بين السويات الطاقية الممكنة).

N: تركيز الإلكترونات الحرة، τ : زمن الاسترخاء، m^* : الكتلة الفعالة للإلكترون.

إذا لم يكن هناك امتصاص للإلكترونات الحرة فإن $\sigma = 0$ و $\varepsilon_1 = \varepsilon_{cor}$ حقيقي ولدنيا في الخلاء $\varepsilon = \varepsilon_{cor} = 1$.

بتعويض المعادلة (7) في المعادلة (8) يصبح لدينا تابع العزل من الشكل:

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_{cor} + \frac{4\pi i N e^2 \tau}{\omega m^*(1 - i\omega\tau)} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (9)$$

حيث أن ε_1 و ε_2 الجزئين الحقيقي والتخيلي ل $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ أما n و k فهما قرينة الانكسار ومعامل التخماد على التوالي.

بفصل الجزئين الحقيقي والتخيلي نجد:

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_{cor} + \frac{4\pi i N e^2 \tau}{\omega m^*(1 - i\omega\tau)} \cdot \left(\frac{1 + i\omega\tau}{1 + i\omega\tau} \right)$$

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_{core} - \frac{4\pi N e^2 \tau^2}{m^*(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (10)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi N e^2 \tau}{\omega m^*(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (11)$$

دراسة كل من $\epsilon_1(\omega)$ و $\epsilon_2(\omega)$ لعيناتنا من النحاس وفقاً لنظرية Drude في المجالين الطيفيين:

$$-1 \text{ في المجال تحت الأحمر حيث } \omega \ll \frac{1}{\tau}, \omega < \omega_p.$$

$$-2 \text{ في المجال فوق البنفسجي } \omega \gg \frac{1}{\tau}, \omega > \omega_p.$$

-1 امتصاص الإلكترونات الحرة في المعادن بما فيها النحاس عندما $\omega < \omega_p$ ، $\omega\tau \ll 1$ في مجال الترددات المنخفضة (IR) حيث $\omega\tau \ll 1$ نجد من المعادلة (9) وبإهمال $\omega\tau$ مقابل 1 نجد:

$$\tilde{\epsilon}(\omega) \approx \epsilon_{core}(\omega) + \frac{4\pi i N e^2 \tau}{\omega m^*} \quad (12)$$

وبما أن حد الإلكترونات الحرة في (12) يتناسب مع $\frac{1}{\omega}$ فإن هذا الحد يسيطر في المجال تحت الأحمر حيث ω صغيرة ويمكن حالياً إهمال ϵ_{cor} ومنه نجد:

$$\tilde{\epsilon}(\omega) \approx \epsilon_2 = \frac{4\pi N e^2 \tau}{m^* \omega} = 2nk$$

$$\Rightarrow k = \frac{4\pi N e^2 \tau}{2nm^* \omega} \quad (13)$$

وبالفعل وفقاً لهذه العلاقة في المجال تحت الأحمر $(800 - 2200)nm$ المدروس من قبلنا حيث تتناقص ω نلاحظ أن k كبيرة وبنفس الوقت $k > n$ كما هو موضح في الشكل (14) وحيث أن ϵ_2 تزداد بقوة أما ϵ_1 ($\epsilon_1 = n^2 - k^2$) تغدو سالبة بقوة كما هو موضح في الشكلين (11) و(15) كما تشير إليه عبارة ϵ_1 في المعادلة (10) عند نقصان ω . أما الانعكاسية المعروفة [10] تصبح في هذا المجال وتقريب جيد:

$$R = \frac{(1 - n)^2 + k^2}{(1 + n)^2 + k^2} = \frac{1 - 2n + n^2 + k^2}{1 + 2n + n^2 + k^2}$$

وبإهمال n^2 بالمقارنة مع k^2 نجد:

$$R = \frac{1 - 2n + k^2}{1 + 2n + k^2} \approx \frac{1 + k^2 - 4n}{1 + k^2}$$

$$R \approx 1 - \frac{4n}{1 + k^2} \quad (14)$$

بتزايد k يتناقص الحد الثاني وبتزايد R باتجاه الترددات المنخفضة أي باتجاه الأطوال الموجية الطويلة (IR) والحد الثاني يتناقص بسرعة وتقترب قيم R من الواحد كما هو واضح من الشكل (1) والشكل (4) لعينتنا الأولى ذات السماكة ($t = 400 \text{ \AA}$).

2- معالجة العينات وفقاً لنظرية Drude في المجال $\omega > \omega_p$ ، $\omega\tau \gg 1$:

نلاحظ من المعادلة (10) أن إسهام الإلكترونات الحرة في $\epsilon_1(\omega)$ يصبح صغيراً بزيادة ω حتى تقارب الصفر عند ($\omega = \omega_{sp}$) حيث يكون في هذه اللحظة

$$\epsilon_{cor} = \frac{4\pi Ne^2\tau^2}{m^*(1 + \omega_{sp}^2\tau^2)}$$

وبجوار التردد البلازموني وحيث $\omega > \omega_{sp}$ فإن $\epsilon_1(\omega) = \epsilon_{cor}(\omega)$ حقيقية وموجبة عندما ينعلم تأثير الإلكترونات الحرة في العلاقة (10)

$$\frac{4\pi Ne^2\tau^2}{m^*(1 + \omega^2\tau^2)} \rightarrow 0$$

وذلك عندما $\omega^2\tau^2 \gg 1$ وهذا محقق في أفلام النحاس لدينا أيضاً كما في الشكل (17) وكانت قيمة ϵ_{core} تتراوح ما بين (1~2) في المجال الطيفي الخاص بدراستنا حيث $\epsilon_{core} \approx 2$ عند الطاقة (3.5eV).

وفقاً لهذا التقريب وفي نهاية الترددات المرتفعة $\omega\tau \gg 1$ فإن المعادلتين (10) و(11) تصبحان من الشكل:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1(\omega) & \quad (10) \\ & = \varepsilon_{core} - \frac{4\pi Ne^2}{m^* \omega^2} \end{aligned}$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi}{\omega} \frac{Ne^2}{m^* \omega^2 \tau} \quad (11)$$

بزيادة ω في نهاية الترددات العالية $\omega \rightarrow \infty$ نجد كما ذكرنا أعلاه أن $\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_{core}$ وأما $\varepsilon_2(\omega)$ تتلاشى حتى تنعدم وهذا خارج مجال قياساتنا.

بالنسبة لـ ε_1 فقد أوجدناها أعلاه، أن (10) محققة في عيناتنا حيث ε_1 تصبح موجبة وهي في مجال قياساتنا (1~2).

أما $\varepsilon_2(\omega)$ من (11) واضح أنها تتناقص بزيادة ω . وهذا يوافق سلوك ε_2 في عيناتنا شكل (11) وذلك في المجال الطيفي المدروس من قبلنا. ونظرياً بزيادة $\omega \rightarrow \infty$ فإن $\varepsilon_2(\omega)$ ستلاشى في نهاية الترددات المرتفعة وتصبح العلاقة (9) من الشكل:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{core} - \frac{4\pi Ne^2}{m^* \omega^2} \quad (15)$$

$$\varepsilon(\infty) = \varepsilon_{core} \quad \text{حقيقية و } \tilde{\varepsilon}$$

وتصبح علاقة الانعكاسية R عندها من الشكل:

$$R \rightarrow \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (16)$$

يزداد R بزيادة n حيث تزداد n باضطراب في المجال فوق بنفسجي وتصبح عندها $n \approx \sqrt{\varepsilon_{core}}$ وهكذا نتوقع أنه في نهاية الترددات المرتفعة فإن مساهمة درود *Drude* (الإلكترونات الحرة) تتلاشى وتسلك المواد سلوكاً مشابهاً للعوازل وهذا واضح من ميزات النحاس في بحثنا.

في الخلاصة نلاحظ في المجال الطيفي لقياساتنا $(\lambda: 360 - 2200)nm$ الموافق لطاقة $(E: 0.5 - 3.5)ev$ أن بلازمونات سطحية ظهرت بحدود $(\lambda \approx 561.08)nm$ حيث $\epsilon_1(\omega_{sp}) = 0$ إذ أن $n \approx k$ وذلك عند نهاية صغرى للانعكاس وبجواره كل من ϵ_1 و ϵ_2 صغيرتين، وقد تبين أن خصائص النحاس تتغير من أجل $\omega < \omega_p$ و $\omega > \omega_p$ ، فعندما $\omega < \omega_p$ تنقص الترددات أي باتجاه الأطوال الموجية الأطول (IR) تكون عندها $\epsilon_2(\omega)$ كبيرة و $\epsilon_1(\omega)$ سالبة وكبيرة الامر الموافق لانعكاس شديد وهذا موافق تماما لسلوك ϵ_1 و ϵ_2 وفقاً لنظرية درود.

أما عندما $\omega > \omega_p$ فإن $n > 0$ وأن K تتناقص وشاهدنا ϵ_2 تتناقص و ϵ_1 تغدوموجبة ويزداد الانعكاس زيادة طفيفة بزيادة n . وفي نهاية الترددات المرتفعة $\omega \rightarrow \infty$ يتلاشى k ويتلاشى إسهام الإلكترونات الحرة وتصبح $\sqrt{\epsilon} = n$ حقيقية وتتجه خصائص النحاس إلى خصائص المادة العازلة.

7. الاستنتاجات والتوصيات:

- ✓ تم الحصول على أفلام رقيقة من النحاس النقي بسماكات مختلفة وباستخدام طريقة الحزمة الالكترونية (Electron-Beam).
- ✓ بينت الدراسة الضوئية أن الانعكاسية تتخفض انخفاضاً حاداً في نهاية المجال المرئي لتعود فتزداد قليلاً من جديد بالقرب من مجال الأشعة فوق بنفسجية ويشير هذا الانخفاض إلى الاقتراب من موقع البلازمون السطحي.
- ✓ زادت انعكاسية الأفلام مع زيادة السماكة لتصبح متساوية تقريباً في المجال ما تحت الأحمر وذلك بعد سماكة معينة حيث يسيطر تأثير الالكترونات الحرة.
- ✓ انزاحت قيم التردد البلازموني السطحي مع زيادة سماكة الفلم باتجاه المجال فوق بنفسجي باتجاه قيم التردد البلازموني الحجمي ويعتمد ذلك على زيادة حجم الحبيبات.
- ✓ أعطت نتائج حساباتنا ($\epsilon_2, \epsilon_1, n, k$) اعتماداً على علاقة زومر وفولتير مصداقية عالية لما كانت عليه في توافقها مع المراجع العلمية.
- ✓ اعطت نظرية درود المطورة تفسيراً مرضياً لسلوك تابع العزل الكهربائي العقدي لأفلام النحاس في المجال الطيفي المدروس لدينا.

لذلك نوصي:

- ✓ استخدام علاقة زومر- فولتير لإيجاد الثوابت الضوئية في معادن أخرى.
- ✓ العمل على تحضير أفلام رقيقة من النحاس بطرق مختلفة ومقارنتها مع طريقة الحزمة الالكترونية.
- ✓ بما أن النحاس عاكس جيد في المجال الطيفي المرئي وما تحت الأحمر (IR) فإنه ناقل جيد للكهرباء في هذا المجال حيث أن $\sigma \sim \epsilon_2$. لذا يفضل استعماله بدلاً من الألمنيوم في الوصلات الكهربائية المستخدمة في الأدوات الالكتروضوئية المختلفة.

المراجع العلمية:

- [1] KIMMI, S. KUMAR, R. S. SANDHU, A. SINGH, M. SINGH, 2015– Structural and Optical Properties of Cu Thin Films Deposited with rf Sputtering– IJEAR, Issue 2, Vol5, p22.
- [2] S. ROBERTS, 1960 – Optical Properties of Copper– PHYSICAL REVIEW, Vol 118, NUMBER 6, p1509.
- [3] O. A. YESHCHENKO, I. M. DMITRUK, A. M. DMYTRUK, A. A. ALEXEENKO, 2007 –Influence of annealing conditions on size and optical properties of copper nanoparticles embedded in silica matrix– Journal of Materials Science and Engineering B, Vol 137, P247–254.
- [4] D. RAJESH, C. S. SUNANDANA, M. G. KRISHNA, 2015 – Structural and Optical properties of Brominated Cu thin films– Materials Science and Engineering, Vol 73, P1–6.
- [5] D. D. ALLRED, N. BRIMHALL, 2009– Measured Optical Constants of Copper from 10 nm to 35 nm– journal of Brigham Young University, Vol.17, Issue.26, p23873–23879.
- [6] C. MELO, M. JULLIEN, Y. BATTIE, A. NACIRI, J. GHANBAJA, F. MONTAIGNE, J. F. PIERSON, F. RIGONI, N. ALMQVIST, A. VOMIERO, 2021– Tunable Localized Surface Plasmon Resonance and Broadband Visible Photo response of Cu Nanoparticles/ZnO Surfaces– HAL, P1–16.
- [7] M. A. ORDAL, R. J. BELL, R. W. ALEXANDER, JR, L. L. LONG, M. R. QUERRY ,1985–Optical properties of fourteen Metals

in the infrared: Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Mo, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti, V, and W- Optical Society of America ,Vo. 24, No.24, P 4493-4499.

[8] W. S. M. WERNER, K. GLANTSCHING, C. A. DRAXL, 2009- Optical constants and inelastic electron scattering Data for 17 Elemental Metals- Journal of phys. chem, vol. 38, No. 4, P1013-1061.

[9] E. VALKONEN, B. KARLSSON AND C-G. RIBBING, 1984- Solar Optical Properties of Thin Films of Cu, Ag, Au, Cr, Fe, Co, Ni And Ai- Solar Energy, Vol. 2, No. 2. pp. 211-222.

[10] M. S. DRESSELHAUS, 2001- Solid State Physics Part II. Optical Properties of Solids.P 2-57.

[11] D. J. JAN AND K.CHINGLEE, 1991- Excitation Of Surface Plasma Surface Wave In Layered Structure Of Au/Ag Thin Films- CHINESE JOURNAL OF PHYSICS, VOL. 29, NO.1, P1-8.

[12] C.KITTEL, 1996-Introduction to Solid State Physics, Jon Wilg 17, New York, P270-280.

[13]T. M. HSU, C. C. CHANG, Y. F. HWANG AND K. C. LEE, 1983- The Dielectric Function of Silver by ATR Technique-Chinese journal of physics, Vol. 12, No.1,P1-7.

[14] P. B. JONSON, R. W. CHRISTY, 1972-Optical Constants of the Noble Metals- Physical Review B, Vol 6. No12, P1-10.

- [15] M. R. QUERRY, 1985-OPTICAL CONSTANTS, University of MISSOURI ,15, P 10,Kansas City,
- [16] E.PALIK, 1997,OPTICAL CONSTANTS, Optical Society of America,10, P200, USA.
- [17] D. J.NASH, J. R. SAMBLES, 1995 -Surface plasmon polariton study of the optical dielectric function of copper- JOURNAL OF MODERN OPTICS, Vol. 42, No.8 P 1639-1647.
- [18] H. EHRENREICH, H. R. PHILIPP, 1962- Optical Properties Of Ag and Cu-Generl Electrical Research Laboratory Physical Review,V 128,NO4,P 1622-1629.
- [19] R. G. KADHIM, 2016- Study of Some Optical Properties of Polystyrene - Copper Nano composite Films- Journal of World Scientific News, WSN 30,P 14-25.
- [20] S. A. A. TAHA, A. A. HAMEAD, A. L. M. S. MEHSIN, R.S .MAHMOO, 2015- Study Some Structural and Optical Properties of Copper Nano Film-IJAIEM, Vol 4, Issue 1, P1-6.
- [21] S. BABAR, J. H. WEAVER, 2015- Optical constants of Cu, Ag, and Au revisited- APPLIED OPTICS, Vol. 54, No. 3, P477-481.
- [22] J. HAGEMANN, W. GUDAT, C. KUNZ,1975- Optical constants from the far infrared to the X-ray region: Mg, Al, Cu, Ag, Au, Bi, C, and Al_2O_3 - JOURNAL OF THE OPTICAL SOCIETY OF AMERICAN, VOLUME65, NUMBER 6, P742-744.

[23] R. AL-ABDELLAH, 1981- Plasma resonance of granular thin films- Ph. D. Dissertation thesis.USSR . Ckarkov.

[24] K. LOCHAROENRATA, H. SANOVA, G. MIZUTANIA, 2007 - Phenomenological studies of optical properties of Cu nanowires- Science and Technology of Advanced Materials, 8, P277-281.

اصطناع وتوصيف مشتق جديد للإيميدازول انطلاقاً

من حمض الديكلوفيناك ودراسة خصائصه الحيوية

طالب الدراسات العليا: محمد درويش عرابي

الدكتورة المشرفة: وردة خليل + د. خالد الزبير

كلية: العلوم – جامعة: البعث

الملخص

تم في هذا البحث اصطناع مركب جديد من: 2 [2] (2-كلورو -6-ايميدازول) (فينيل) أمينوفينيل] حمض الخلات (DCLIM) وذلك انطلاقاً من تفاعل الإيميدازول (IM) مع حمض الديكلوفيناك (DCL) باعتباره مُضاد التهاب لستيرويدي وذلك باستخدام حفاز أساسي مُتجانس من كربونات البوتاسيوم (K_2CO_3) كما تمت الدراسة بوجود مذيب رباعي هيدروفوران (THF) لإجراء التفاعل وذلك عند زمن قدره تسع ساعات ودرجة حرارة $70^\circ C$ لاصطناع المركب المطلوب.

بعد ذلك تمت دراسة الفعالية الحيوية على نمطين من الجراثيم إيجابية وسلبية الغرام حيث تبين نتيجة الدراسة امتلاك المركب المُحضر لفعالية كبيرة تجاه نمطي الجراثيم المُستخدمة وفق التراكيز المُحضرة.

تم تتبع التفاعل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (T.L.C) وفُصل الناتج بالطرائق الكروماتوغرافية (أعمدة وصفائح كروماتوغرافيا تحضيرية)، أخيراً حُددت البنية الكيميائية للمركب المُحضر باستخدام التقنيات الطيفية المناسبة: FT-IR ، ^1H-NMR ، $^{13}C-NMR$

الكلمات المفتاحية: حمض الديكلوفيناك ، إيميدازول ، الفعالية الحيوية.

Synthesis and Characterization of a new Derivative of Imidazole from Diclofenac Acid and Study of its Biological Properties

Abstract

In this paper, a new compound was synthesized from: [2 (2-chloro-6-imidazole)phenyl]aminophenyl] acid acetate (DCLIM) by reacted imidazole (IM) with diclofenac (DCL) as an "NSAID,s", by using potassium carbonate as a homogeneous base catalyst (K_2CO_3) and also studied using THF as a solvent in the reaction at a time of nine hours and a temperature of 70 °C to synthesis the aim compound.

After that the biological activity was studied on two types of positive and negative-gram bacteria, two types of bacteria used according to the prepared concentrations.

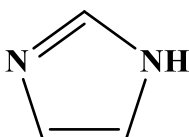
The reaction followed by thin layer chromatography (T.L.C) and the structures have been characterized by spectroscopy methods: FT- IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR.

Key words: Biological Properties, Imidazole, Diclofenac Acid.

1 - المقدمة:

يُصنف الإيميدازول ضمن المركبات الحلقية غير المُتجانسة [1,2]، حيث يوجد هذا المركب في طيف واسع من المركبات الكيميائية ويمكن أن يكون بمثابة مُركب انطلاق لاصطناع العديد من المُشتقات التي تتمتع بأثر دوائي فعّال [3,4,5]، حيث تُستخدم مُشتقاته في اصطناع مُعقدات عضوية معدنية عدّة يمكن أن يكون لها تطبيقات عديدة هامة، كما أنه يدخل في تركيب بعض أنواع البروتينات والفيتامينات [6] والتي استُخدمت كمُضادات للسّل والطفيليات.

تلعب المُعقدات العضوية المعدنية للمُرتبطات الحاوية على حلقة الإيميدازول دوراً كبيراً كحفازات عضوية في تفاعلات عديدة منها تفاعلات البلمرة [7,8] كما أنها تملك نشاطاً مُضاداً لأنواع مُعينة من البكتريا [9].



الشكل (1) : الصيغة الكيميائية للإيميدازول

يُعد حمض الديكلوفيناك مركباً كيميائياً يُستخدم كمُضاد التهاب غير ستيروئيدي (NSAID,s) تم اقتراحه تبعاً لتركيبه وبنيتة الفراغية على أساس إنزيم (COX) النموذجي نظراً لخصائصه الهيكلية المُحددة حيث يمتلك الدواء فعالية دوائية عالية، لذلك يمكن اقتراح تعديلات دوائية مُحتملة لتعزيز قابليته وفعاليتة الدوائية كمُضاد التهاب غير ستيروئيدي، حيث تم اكتشافه في أوائل السبعينيات كمركب دوائي مضاد للالتهاب غير ستيروئيدي [10-11].

يُعتبر هذا الدواء من بين المُنتجات الدوائية لمضادات الالتهاب غير الستيروئيدية (NSAID,s) التي يتم وصفها على نطاق واسع في الأسواق [12]. كما يُعرف بأنه مثبط فعال لانزيمات الأكسدة الحلقية (COX) ومُسكن ألم وخافض للحرارة مُقارنة بمضادات

اصطناع وتوصيف مُشتق جديد للإيميدازول انطلاقاً من حمض الديكلوفيناك ودراسة خصائصه الحيوية

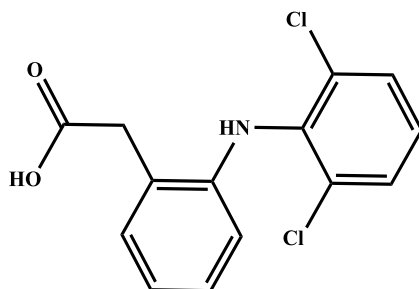
الالتهاب غير الستيروئيدية الأخرى [13] ، كما وُجد في الآونة الأخيرة أن العلاج باستخدام الديكلوفيناك له تأثيرات مُضادة للسرطان [14].

كما وُجد أيضاً أنّ حمض الديكلوفيناك يمتلك خصائص دوائية مُثيرة للاهتمام والناجمة عن البنية الفراغية المُميزة حيث يتكون جزيء حمض الديكلوفيناك من حلقتين عُطريتين تحتويان فينيل حمض الخل وكلورين وظيفيين إضافةً إلى المجموعة الأمينية في الحلقة N-H [15].

تم اصطناع مُشتقات ديكلوفيناك جديدة عن طريق تفاعلها مع الشالكون والتي يُمكن أن تكون بمثابة عقاقير أولية مُحتملة لتعزيز النشاط المُضاد للالتهابات وخالية من الآثار الجانبية المُسببة للقرحة المعدية [16].

تم اصطناع مُشتقات جديدة للديكلوفيناك والتي امتازت بأن لها فعالية مُضادة للميكروبات بالإضافة إلى علاجها لأمراض مُختلفة كما تم استخدامها على مستوى عالٍ للعناية بالبشرة وذلك بنزع الكلور منه مما يؤدي إلى إغلاق الحلقة وتشكيل مُنتج من حمض الكلوروكاربازول [17].

كما تم اصطناع مُشتق جديد للديكلوفيناك وذلك بتفاعلها مع 2-هيدروكسي ميتيل أنيلين المُستخدم في المُستحضرات الدوائية لتقليل النزيف المعدي المعوي الناجم عن التأثير المديد للديكلوفيناك عن طريق استبدال الزمرة الكربوكسيلية بالمركب المطلوب.



الشكل (2) : الصيغة الكيميائية لحمض الديكلوفيناك

تُمثل العقاقير غير الستيرويدية المُضادة للالتهابات واحدة من أكثر فئات الأدوية استخدامًا وتُستخدم بشكل أساسي لعلاج هشاشة العظام والتهاب المفاصل الروماتويدي والاضطرابات الالتهابية الأخرى ومع ذلك فإن استخدام مُضادات الالتهاب غير الستيرويدية محدود بشكل كبير بسبب قدرتها على إحداث تقرحات في الجهاز الهضمي [18].

2-هدف البحث:

يهدف هذا البحث إلى:

- 1- تحضير مُشتق جديد للإيميدازول انطلاقاً من الديكلوفيناك.
- 2- دراسة بنية المشتقات الناتجة بالمطيافيات المُناسبة.
- 3- دراسة الخصائص الحيوية للمركب الناتج على جرثومتي الكوليفورم والمكورات العنقودية المُذهبة.

3 - الجزء العملي:

3-1 - الأجهزة والأدوات المستخدمة:

- جهاز طيف الطنين النووي المغناطيسي بروتوني و كربوني نموذج 400MHz من شركة Bruker السويسرية (هيئة الطاقة الذرية - دمشق).
- جهاز طيف الامتصاص الضوئي للأشعة تحت الحمراء نموذج FT-IR-4100 من شركة Jasco اليابانية .
- صفائح كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة من الألمنيوم مطلية بالسليكا جل 60F₂₅₄ قياس 20 X 20 من شركة Merck الألمانية.
- صفائح كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة تحضيرية من الزجاج مطلية بالسليكا جل 60F₂₅₄ قياس 20 X 20 من شركة Merck الألمانية.

3-2- المواد الكيميائية المستخدمة :

حمض الديكلوفيناك، الإيميدازول، K_2CO_3 ، خلات الإيتيل، ميتانول، إيتانول،

جميعها من إنتاج شركة: PDH، MERCK & SIGMA ALDRICH.

4- طريقة العمل:

أولاً: اصطناع المركب DCLIM :

2[2-(2-كلورو-6-إيميدازول)فينيل) أمينوفينيل] حمض الخل (DCLIM)

2-(2-((2-cloro(6-imidazole)phenyl)amino(phenyl) acitate acid

يُضاف في حوالة كروية مصنفة مجهزة بمحرك مغناطيسي (0.0014mol ،
0.1 gr) من الإيميدازول ثم يُضاف (10% mol) من الحفاز الأساسي بعدها يُضاف
(10mL) من مذيب رباعي هيدروفوران مع التحريك عند درجة حرارة 70°C مدة 30
min ثم يتم حل (0.435 gr ، 0.0014 mol) من الديكلوفيناك في (10mL) مذيب
رباعي هيدروفوران ويضاف إلى حوالة التفاعل ثم يُحرك مزيج التفاعل عند درجة حرارة
70°C مع مراقبة سير التفاعل بوساطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة T.L.C باستخدام
جملة جرف مكونة من (خلات الإيتيل:إيتانول) (70:30) فاستغرق التفاعل زمن تسع
ساعات. بعدها يُترك المزيج ليبرد وينقى الناتج كروماتوغرافياً (كروماتوغرافيا العمود)
لنحصل على منتج صلب القوام أبيض اللون (وزنه 0.29gr ، 0.00088mol) بمرود
(65%).

ثانياً: الفعالية الحيوية:

حُضر محلول من المركب المدروس بتركيز $50/100 \mu g.mL^{-1}$ لتحديد الفعالية

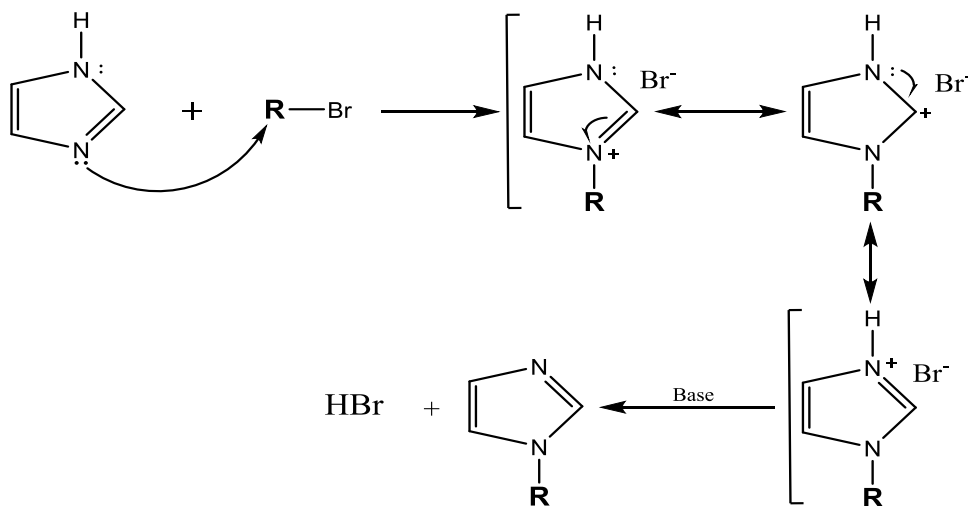
الحيوية ضد جرثومة المكورات العنقودية المذهبة الإيجابية الغرام وجرثومة الكوليفورم
السلبية الغرام .

بداية تم محلول من TSB وذلك بحل 1.5 غرام منه في 50 مل ماء مقطر ومن ثم تسخينه حتى درجة الغليان وتركه حتى تصبح درجة حرارته 45 °C، بعد نمو الأحياء الدقيقة حضر وسط الزرع Nutrient Agar وذلك بحل 5.6 غرام في 200 مل ماء مقطر للحصول على محلول تركيزه 0.028 غرام/مل ثم يسخن المحلول حتى الغليان ويترك ليبرد ثم يصب في أطباق بيتري ويترك حتى يتحول إلى جلاتين ليتم بعدها إجراء عملية الزرع للبكتريا، بعد ذلك يتم حقن التراكيز المحضرة للمركب المدروس بشكل منفصل ومقارنتها مع المادة المرجعية ليتم حضن الأطباق مدة 24 ساعة على درجة حرارة 37 °C ثم يقاس قطر هالة التثبيط المتشكلة، حيث يبين الشكل نتائج الزرع الجرثومي للمركب المدروس على نمطين من الجراثيم إيجابية وسلبية الغرام.

5- النتائج والمناقشة :

5-1- آلية التفاعل العامة:

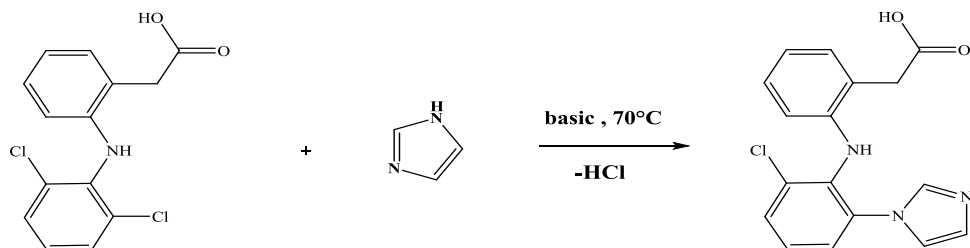
يبين الشكل التالي آلية ألكلة الايميدازول:



2-5- دراسة المركب DCLIM : 2]2((2-كلورو-6-ايميدازول)فينيل) أمينوفينيل]

حمض الخل، حيث تم الحصول على مردود قدره 65% عند زمن تفاعل قدره تسع

ساعات، اصطنع المركب DCLIM وفق المخطط الآتي:



تفاعل (1): تفاعل ألكلة الإيميدازول مع الديكلوفيناك

للتأكد من بنية المركب الناتج المتشكل تم اللجوء إلى توصيفه باستخدام التقنيات

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

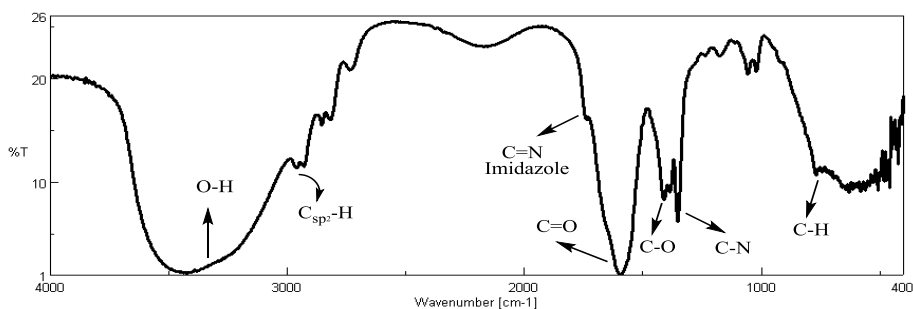
2-5- دراسة طيف ال FT-IR:

سُجّل طيف الأشعة تحت الحمراء لناتج التفاعل حيث تبين وجود عصابات

امتصاص مُميّزة للزمر الوظيفية الموجودة في بنية المركب الناتج وهي عصابات امتطاط

للزمر الوظيفية الكربونيلية والأمينية والألفاتية التي تدل على تشكل الناتج، يوضح الشكل

الآتي طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب الناتج:

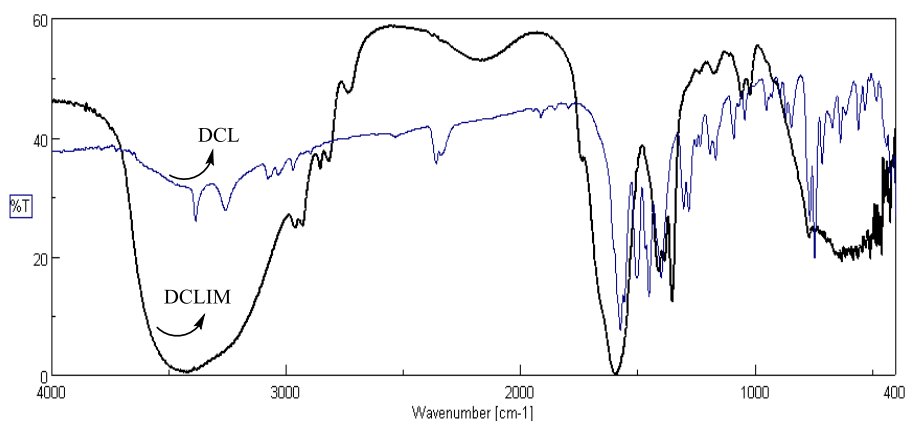


الشكل (3): طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب الناتج

الجدول (2): أهم الامتصاصات في طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب الناتج

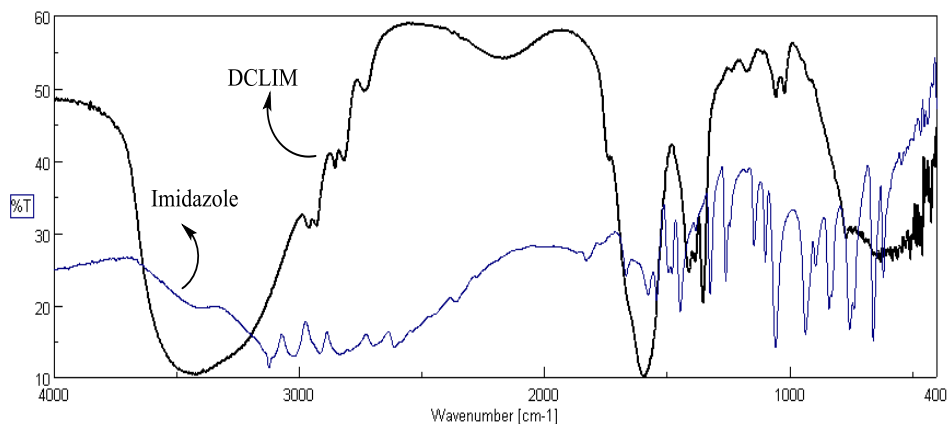
الإمتطاط الموافق "cm ⁻¹ "	الزمرة الوظيفية
768	Aromatic bent C-H
1410	C _{arom} -N _{Imidazole}
1620	C=N Imidazole
1352	C-O
1590	C=O
3004	C _{SP²} -H
3422	O-H

للتأكد من انتهاء التفاعل تم اللجوء إلى مقارنة أطياف الأشعة تحت الحمراء للمركب الناتج مع المواد الأولية فقد تمت المقارنة بين طيفي كلاً من الديكلوفيناك والناتج DCLIM وتم الاستدلال على تشكل الناتج من انزياح بعض قيم الامتصاص للزمر في المركب المصنع عما هي عليه في الحمض وتشكل روابط جديدة في المركب من أهمها الرابطة C=N عند الـ 1620 و C-N عند الـ 1410 الشكل (4).



شكل (4): تراكب طيفي IR لكل من الديكلوفيناك و الناتج DCLIM

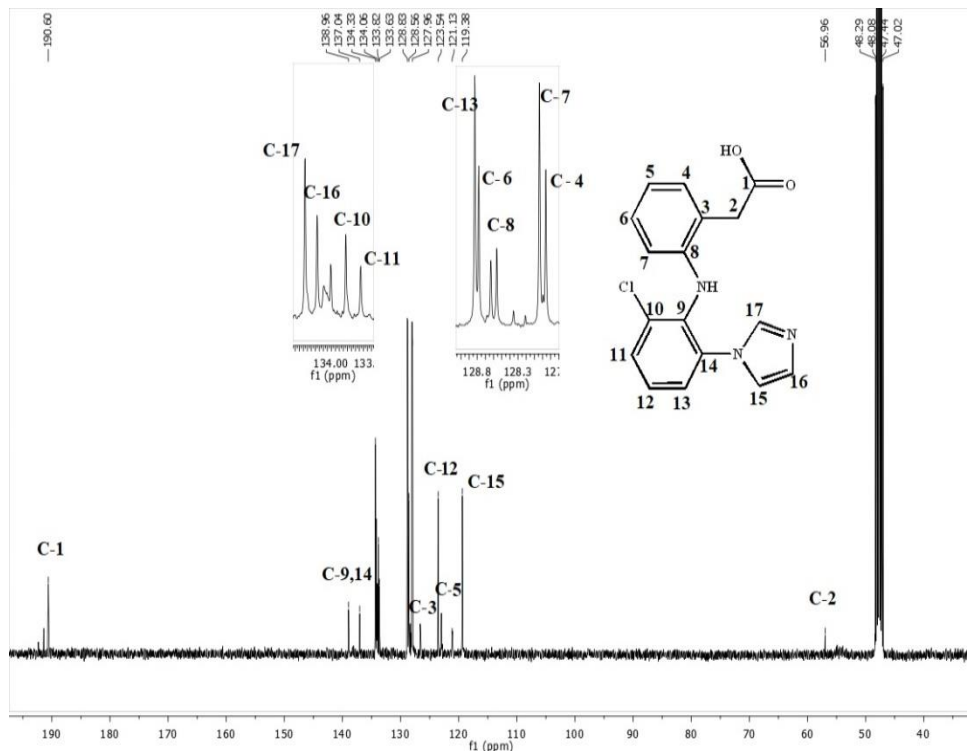
عند مقارنة بيانات طيف FT-IR للمركب الأصلي (الإيميدازول) والمستخدم لتحضير المركب الناتج يلاحظ اختفاء حزمة الامتصاص (NH) الأمينية في مركب الإيميدازول عند التردد (3124 cm^{-1}).



شكل (5): تراكب طيفي IR لكل من الإيميدازول والمركب الناتج DCLIM

3-5- دراسة طيف ^{13}C -NMR:

كما تبين من تسجيل طيف الطنين النووي الكربوني ^{13}C -NMR للنواتج DCLIM في الميثانول المديتر كمحل وجود 17 ذرة كربونية وهو دليل على تشكل المركب المطلوب.



شكل (6): ^{13}C -NMR للمركب DCLIM

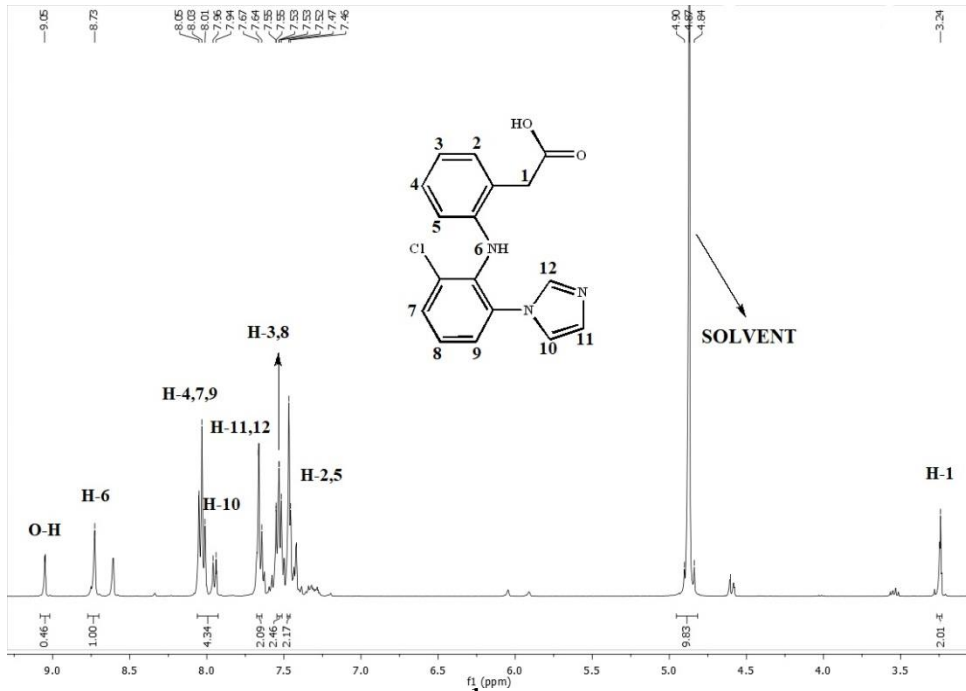
يوضح الجدول (3) الانزياحات الكيميائية لامتصاصات ذرات الكربون في الطيف للمركب

جدول (3): قيم الانزياحات الكيميائية لامتصاصات في طيف $^{13}\text{C-NMR}$ للمركب DCLIM

رقم ذرة الكربون	الانزياح الكيميائي ppm	رقم ذرة الكربون	الانزياح الكيميائي ppm
1	190.60	10	133.82
2	56.96	11	133.63
3	127.22	12	123.54
4	127.54	13	128.83
5	121.13	14	137.04
6	128.72	15	119.38
7	127.96	16	134.06
8	128.56	17	134.33
9	138.96	-	-

5-4-دراسة طيف $^1\text{H-NMR}$:

تبيين من تسجيل طيف الطنين النووي البروتوني $^1\text{H-NMR}$ للنتاج DCLIM في الميثانول المديتر كمحل وجود مجموعة بروتونية أليفاتية واقعة في الحقل القوي من الطيف وعدة مجموعات بروتونية عطرية واقعة في الحقل الضعيف دليل على تشكل المركب المطلوب .



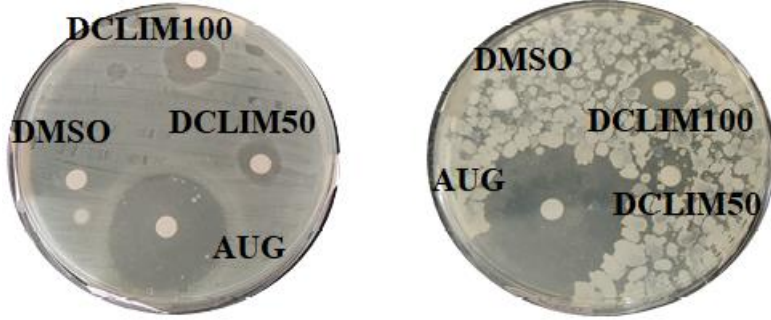
شكل 7: طيف $^1\text{H-NMR}$ للمركب (DCLIM)

الجدول (4): الانزياحات الكيميائية للامتصاصات في طيف $^1\text{H-NMR}$ للمركب الناتج DCLIM

نوع ذرة الهيدروجين	$^1\text{H-NMR}$ [δ ,PPm]	No.
ألفاتية	3.24 (S, 2H)	1
عطرية	7.46-7.47 (S, 1H,)	2,5
عطرية	7.53-7.56 (S, 1H)	3,8
عطرية	8.01-8.03(S, 1H)	4,7,9
اليفاتية	8.73(S, 1H)	6
عطرية	7.94-7.94(d, 2H)	10
عطرية	7.64(d,2H)	11
عطرية	7.67(S,1H)	12

5-6- دراسة الفعالية الحيوية:

تبين من خلال الدراسة الحيوية في المختبرات البيولوجية ومن خلال مقارنة الناتج الذي حصلنا عليه مع الأوغمنتين ما يلي :



الشكل (8) : تثبيط ناتج DCLIM للجراثيم العنقودية والكوليفورم

الجدول (5) : قيم أقطار التثبيط للناتج بالمقارنة مع المادة المرجعية الأوغمنتين

Compound		التركيز (C µg/ml)	قطر التثبيط (mm)
Bacteria (+)	AUG	-	32
	DCLIM	100	16
		50	11
Bacteria (-)	AUG	-	28
	DCLIM	100	18
		50	10

نلاحظ من النتائج أن الفعالية البيولوجية للمركبات التي تم تحضيرها قد أبدت فعالية جيدة ضد الجراثيم العنقودية والكوليفورم التي تم العمل عليها.

7- الإستنتاجات:

- 1- استخدم حفاز أساسي حيث أدى ذلك إلى زيادة مردود الأصطناع وانتقائيته والتقليل من النواتج الثانوية .
- 2- صنع مشتق ألكيلي جديد للحمض الدوائي (الديكلوفيناك) مع الإيميدازول باستخدام حفاز أساسي من K_2CO_3 بمردود قدره 65% للمركب الناتج، وُحدت بنية الناتج بالطرائق الطيفية الحديثة
- 3- درست الخصائص الحيوية للمركب الناتج على نوعين من الجراثيم إيجابية وسلبية الغرام حيث تبين نتيجة الدراسة أن للمركب الناتج قدرة جيدة على تثبيط نمو الجراثيم الإيجابية والجراثيم السلبية عند التراكيز المحضرة بالمقارنة مع المادة المرجعية (الأوغمنتين).
- 4- نقترح اصطناع مركبات أخرى للديكلوفيناك ودراسة التأثير الدوائي للنواتج.

- **Referances:**

- 1 - Ingle RG, Magar DD. Heterocyclic chemistry of benzimidazoles and potential activities of derivatives. Int. J. Drug Res. Tech. 2011;1(1):26-32.
- 2 - Simpall K, Dharma K, Sarvesh P, Rajani C, Jaya D, Aakanksha M, Transition metal-free one-pot synthesis of nitrogen-containing heterocycles. (2015) Mol Divers.
- 3 -Yekaterina R, Nicholas EG, Vladimir S, Lifetimes and Reaction Pathways of Guanine Radical Cations and Neutral Guanine Radicals in an Oligonucleotide in Aqueous Solutions. (2012) Journal of the American Chemical Society; 4955:4962-134.
- 4-Rita T, Valentina O, Graziella V, Biotin-8-hydroxyquinoline conjugates and their metal complexes:exploring the chemical properties and the antioxidant activity. (2016) Polyhedron; 1:18-16.
- 5-Milan R, Daniel F, Bernd M R, Effect of metal ions(Li+, Na+, K+, Mg2+, Ca2+, Ni2+, Cu2+, Zn2+) and water coordination on the structure and properties of L-histidine and zwitterionic L-histidine. (2010) original article; 1309:1319-39.
- 6-Hintermann L, Expedient syntheses of the N-heterocyclic carbene precursor imidazolium salts IPr·HCl, IMes·HCl and IXy·HCl. (2007) Beilstein Journal of Organic Chemistry; 1:5-3, No. 22.

- 7-JunW W, LinY G, FanH M, Jing J, LingY D, LiF Z, Synthesis, characterization of N-heterocyclic carbene metallocrown palladium complex and catalytic activities in Suzuki and Heck coupling reaction. (2012) *J Incl Phenom Macrocycl Chem*; 119:128-73.
- 8 -Christopher WDG ‘Ming-Tsz Ch‘ Oscar N, Sonogashira Couplings Catalyzed by Collaborative (N-Heterocyclic Carbene)-Copper and -Palladium Complexes. (2014) American Chemical Society; ACS Publications; *Organic Letters*; A:D.
- 9- Tahlan S, Kumar S, Narasimhan B. Antimicrobial potential of 1H-benzo [d] imidazole scaffold: a review. *BMC chemistry*. (2019) Dec 1;13(1):18.
- 10 - Vane JR. A mechanism of action for aspirin-like drugs: the inhibition of prostaglandin synthesis. *Nature*. 1971;231:232-5.
- 11 - Ku EC, Wsvary JM, Cash WD. Diclofenac sodium (GP 45840, Voltaren), a potent inhibitor of prostaglandin synthetase. *Biochemical Pharmacology*. 1975 Mar 1;24(5):641-3.
- 12 - McGettigan P, Henry D. Use of non-steroidal anti-inflammatory drugs that elevate cardiovascular risk: an examination of sales and essential medicines lists in low-, middle-, and high-income countries. *PLoS medicine*. 2013 Feb 12;10(2):e1001388.

- 13 - Schwartz JI, Dallob AL, Larson PJ, Laterza OF, Miller J, Royalty J, Snyder KM, Chappell DL, Hilliard DA, Flynn ME, Cavanaugh Jr PF. Comparative inhibitory activity of etoricoxib, celecoxib, and diclofenac on COX- 2 versus COX- 1 in healthy subjects. *The Journal of Clinical Pharmacology*. 2008 Jun;48(6):745-54.
- 14 - Pantziarka P, Sukhatme V, Bouche G, Meheus L, Sukhatme VP. Repurposing Drugs in Oncology (ReDO)—diclofenac as an anti-cancer agent. *Ecancermedicalsecience*. 2016;10.
- 15 - Kozłowska M, Rodziewicz P, Kaczmarek-Kedziera A. Structural stability of diclofenac vs. inhibition activity from ab initio molecular dynamics simulations. Comparative study with ibuprofen and ketoprofen. *Structural Chemistry*. 2017 Aug;28(4):999-1008.
- 16 - Hasan SA, Elias AN. Synthesis of new diclofenac derivatives by coupling with chalcone derivatives as possible mutual prodrugs. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*. 2014;6(1):239-45.
- 17 - Musa KA, Eriksson LA. Photodegradation mechanism of the common non-steroid anti-inflammatory drug diclofenac and its carbazole photoproduct. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2009;11(22):4601-10.

- 18 - Kim TW, Islam T, Jung KY. Design and synthesis of non-steroidal diclofenac derivatives as anti-inflammatory drugs. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2010 May 25;16(3):461-6.

اصطلاح معقدات هيدرازونية ثنائية النوى

طالبة الماجستير: هديل سامي العباس كلية العلوم - جامعة البعث

اشراف الدكتور: محمد مضر الخضر

ملخص البحث

تم في هذا البحث تحضير مرتبطة جديدة (L):

$N''-[1-(\text{pyridin}-2-\text{yl})\text{ethylidene}]-N'-[1-(\text{pyridin}-2-\text{yl})\text{ethylidene}]$

ايتيل)أستوهيدرازونوهيدرازيد

$L=N''-[1-(\text{pyridin}-2-\text{yl})\text{ethylidene}]-N'-[(1-\text{pyridin}-2-\text{yl})\text{ethylidene}]$
(hydrazono-ethyl)acetohydrazonohydrazide

بتكاتف 2,1-ثنائي أستيل الهيدرازين مع الهيدرازين مونو هيدرات ثم إضافة ميتيل -2- بيريديل كيتون كما حضرت معقدات المرتبطة (L) مع أيونات المعادن ثنائية التكافؤ ($\text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) وبنسبة مولية

(2:1) (مرتبطة : معدن) مما أدى إلى تشكل معقدات ثنائية النوى تملك الصيغة الجزيئية العامة
[M=Co(II),Cu(II),Zn(II)] حيث أن:

درست بعض الخصائص الفيزيائية و الطيفية للمرتبطة والمعقدات المصنعة من خلال مطيافية الأشعة ما تحت الحمراء (FT-IR) ومطيافية الرنين النووي المغناطيسي (NMR) ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-Vis) وبينت نتائج هذه الدراسة أنها متفقة مع الصيغ التركيبية المقترحة لهذه المعقدات.

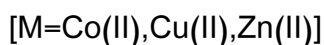
كلمات مفتاحية: هيدرازونات، ميتيل-2- بيريديل كيتون، 2,1-ثنائي أستيل الهيدرازين، هيدرازين، معقدات.

Synthesis of binucleus hydrazone complexes

Abstract

In this study a new ligand $L=N''-[1-(\text{pyridin-2-yl})\text{ethylidene}]-N'-[(1-\text{pyridin-2-yl})\text{ethylidene}](\text{hydrazone-ethyl})\text{acetohydrazonehydrazide}$

Was synthesized by condensation of 1,2-Diacetylhydrazine with Hydrazinehydrate then added Methyl-2-pyridylketon, and synthesized ligand's complexes with secondary metallic ions ($\text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) [with a metal to ligand ratio (2:1) respectively] and this led to forming the binucleus complexes have general Formulas $[\text{M}_2\text{LCl}_4]$



The ligand and complexes were characterized and studied on the basis of FT-IR, and Nuclear magnetic resonance(NMR) and(UV-VIS) and the results were comparative with the proposed structures.

Keywords: hydrazones, Methyl-2-pyridylketon, 1,2-Diacetylhydrazine, Hydrazine, complexes.

1-المقدمة :

الهيدرازونات هي المركبات الناتجة عن تكاثف مشتقات الهيدرازين مع المركبات الكربونيلية، إذ تحتوي

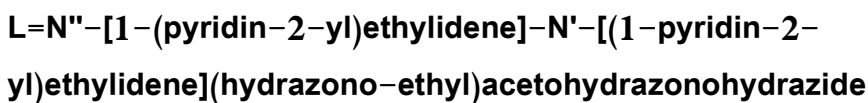
الحاوية منها على مجموعة هيدرازونية غير حلقية $>C=N-N<$ [1] ، وتعتبر من مركبات الأزوميثينات $(>C=N-X)$ حيث $X=(H,R,Ar,OH,NHR)$ [2].

يتم تساند المرتبطة الهيدرازونية مع أيونات المعادن الانتقالية نتيجة احتوائها على أزواج الكترونية حرة على ذرة النتروجين N [3] ، وبالاتماد على شروط تفاعل الهيدرازونات مع الأيونات المعدنية (طبيعة الهيدرازون، والذرة المعدنية، نسبة المواد المتفاعلة، ...) تتشكل معقدات أحادية أو متعددة النوى [1] .

حظيت المرتبطات الهيدرازونية باهتمام كبير من قبل الباحثين بسبب قدرتها العالية على التعقيد، و تنوع مجالات استخداماتها: ففي المجال البيولوجي تستخدم كمواد مضادة للبكتريا والفطريات وفي التحفيز [4]، وفي المجال الدوائي تستخدم كمسكنات، مضادة للسرطان والسل [5]، مضادات (أكسدة،التهابات، جرثومية) [6] مضادات (بكتريا، فطريات، السكر) [7] وفي المجال الصناعي تستخدم كمواد مانعة للتآكل حيث استخدمت في تلبيس النحاس [4] وفي تحضير البوليميرات وصناعة أصباغ الحبر والطباعة [5] كما أن المعقدات التساندية للهيدرازونات مع أيون الزنك (II) تتميز بخصائص طبية وحيوية [6].

2- هدف البحث :

- اصطناع مرتبطة (L) هيدرازونية جديدة من تكاثف 1,2- ثنائي استيل الهيدرازين وأستيل البيريدين مع الهيدرازين:



- اصطناع المعقدات الموافقة انطلاقاً من تفاعل المرتبطة (L) مع أيونات كلوريدات الكوبالت والنحاس والزنك الثنائية.
- إثبات بنية المرتبطة والمعقدات الناتجة بالمطيافيات المتاحة .

3- القسم التجريبي :

3-1- الأجهزة والمواد الكيميائية المستخدمة :

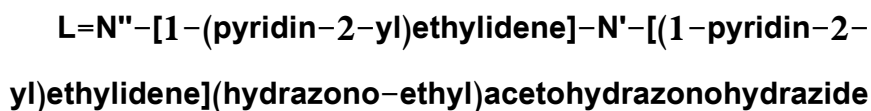
- جهاز طيف ماتحت الأحمر (FT-IR) من شركة BRUKER - هيئة الرقابة الدوائية - دمشق - سوريا
- جهاز مطيافية الطنين النووي المغناطيسي NMR نموذج 400MHz - هيئة الطاقة الذرية - دمشق - سوريا .
- جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-Vis) : SCINCO S-3100 SPECTRROPHOTOMETER - هيئة الرقابة الدوائية - دمشق - سوريا
- جهاز قياس درجة الانصهار Electrothermal Melting Point Apparatus .
- ميزان حساس .
- جهاز قياس الناقلية الكهربائية .
- سخان مزود بمحرك مغناطيسي .
- مجموعة من الأدوات الزجاجية المختلفة .

3-2-المواد الكيميائية المستخدمة:

- 1,2-ثنائي أستيل الهيدرازين (1,2-Diacetylhydrazine) من إنتاج شركة (SIGMA-ALDRICH) بنقاوة %98 .
- هيدرازين مائي (Hydrazinehydrate) من إنتاج شركة (SIGMA-ALDRICH) بنقاوة %80 .
- ميتيل -2- بيريديل كيتون (Methyl-2-pyridylketon) من إنتاج شركة (MERCK) بنقاوة %98 .
- كلوريد النحاس (II) اللامائي (Copper Chloride Anhydrous) $CuCl_2$ من إنتاج شركة (MERCK) بنقاوة %98 .
- كلوريد الزنك (II) اللامائي (Zinc Chloride Anhydrous) $ZnCl_2$ من إنتاج شركة (MERCK) بنقاوة %98 .
- كلوريد الكوبالت (II) اللامائي (Cobalt Chloride Anhydrous) $CoCl_2$ من إنتاج شركة (MERCK) بنقاوة %98 .
- كلوريد النيكل (II) اللامائي (Nickel Chloride Anhydrous) $NiCl_2$ من إنتاج شركة (MERCK) بنقاوة %98 .
- الإيثانول المطلق (Ethanol Absolute) من إنتاج شركة (PRS) .
- بوتانول مطلق (Butanol Absolute) من إنتاج شركة (PRS) .
- دي ميتيل سلفوكسيد (DMSO) من إنتاج شركة (SIGMA-ALDRICH) بنقاوة %99.9 .
- نترات الفضة من إنتاج شركة (Riedel Dehaen) بنقاوة %99.9 .

3-3- طرائق الاصطناع :

3-3-1- اصطناع المرتبطة (L) :



تم اصطناع المرتبطة (L) بالاعتماد على المرجع [4] بالمرحلة الأولى وفق الخطوات التالية:

1- يوضع في دورق كروي ثنائي الفتحة سعة 250ml، مزود بقضيب مغناطيسي ومبرد عكوس (1.18gr, 10mmol) من 2,1- ثنائي أستيل الهيدرازين مذاب في 50ml ايتانول على البارد.

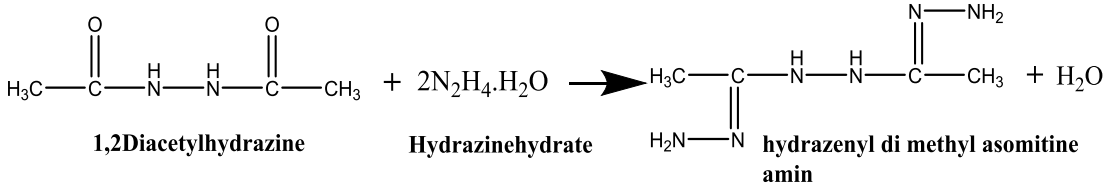
2- يضاف (2.5ml, 30mmol) من الهيدرازين مونو هيدرات تدريجياً على شكل قطرات إلى المحلول السابق مع التحريك المستمر على البارد.

3- بعد الانتهاء من الإضافة يتم إجراء غليان مرتد (Reflux) لمزيج التفاعل لمدة 10 ساعات عند الدرجة 78°C، ثم نقوم بإضافة (2.5ml, 30mmol) من ميتيل -2- بيريديل كيتون تدريجياً بالتنقيط مع استمرار التحريك والتسخين لمدة 17 ساعة متواصلة عند الدرجة 78°C.

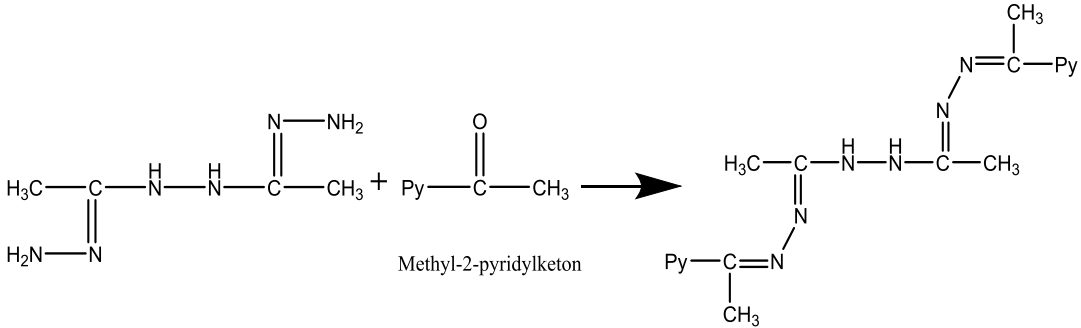
4- يختزل حجم المحلول بعملية التبخير إلى 20ml تقريباً ثم يبرد ويترك عند درجة حرارة المخبر لمدة أسبوع حتى يتبلور، حيث تشكلت بلورات إبرية بيضاء اللون .

5- تم غسل البلورات بالايتانول وتركت لتجف بجو المخبر، حيث بلغ وزن البلورات المتشكلة 2.259gr، وكان مردودها مساوياً 63.43% .

6- تم قياس درجة انصهار المركب الناتج ولوحظ أنها تبلغ 170°C وهي أعلى من درجة انصهار المادة الأولية (2,1- ثنائي أستيل الهيدرازين) والتي تبلغ 142°C مما يشير إلى تشكل مركب جديد .
المرحلة الأولى [4] :



المرحلة الثانية :



3-3-2- الطريقة العامة لاصطناع معقدات النحاس (II) والزنك (II) والكوبالت

(II) مع المرتبطة (L) :

تم اصطناع المعقدات وفق الخطوات التالية:

1- يوضع في دورق كروي ذي فتحتين سعة 250 ml مزود بقضيب مغناطيسي للتحرريك ومبرد عكوس

(0.175 gr, 0.5 mmol) من المرتبطة مذابة في (20 ml) من البوتانول المطلق على البارد.

2- يذاب (2×0.5 mmol) من كلوريد المعدن اللامائي MCl_2 في حوالي 10-20 ml من البوتانول مع التسخين وذلك حسب كلوريد المعدن المستخدم ، ثم يضاف تدريجياً نقطة فنقطة إلى المزيج السابق .

3- إجراء عملية غليان مرتد (Reflux) مع التحريك المستمر عند الدرجة $110^\circ C$ لمدة 3 ساعات تقريباً، حيث لوحظ تشكل راسب خلال دقائق .

4- يُرشح الراسب الناتج، و يُنقى عن طريق غسله بالبوتانول و يُجفف، ويحدد المرود ودرجة الانصهار.

ويبين الجدول (1) بعض الخصائص الفيزيائية للمرتبطة المصنعة ومعقداتها.

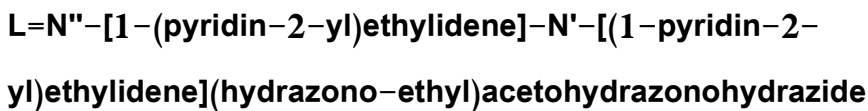
الجدول (1) : بعض الخصائص الفيزيائية للمرتبطة (L) ومعقداتها المعدنية والمرود

Comp.	Formulas (MW)	Color	M.p (□)	Yield (%)
L	$C_{18}H_{22}N_8$ (350.4208g.mol ⁻¹)	White أبيض	170	63.43
[Cu ₂ LCl ₄]	$C_{18}H_{22}N_8Cl_4Cu_2$ (619.3248g.mol ⁻¹)	Dark green أخضر زيتي	260	70.16
[Zn ₂ LCl ₄]	$C_{18}H_{22}N_8Cl_4Zn_2$ (623.0508g.mol ⁻¹)	White أبيض	240	81
[Co ₂ LCl ₄]	$C_{18}H_{22}N_8Cl_4Co_2$ (610.0992g.mol ⁻¹)	Brown بني	290	50.54
[Ni ₂ LCl ₄]	$C_{18}H_{22}N_8Cl_4Ni_2$ (609.6196g.mol ⁻¹)	Light green أخضر فاتح	>300	60.94

4- النتائج والمناقشة :

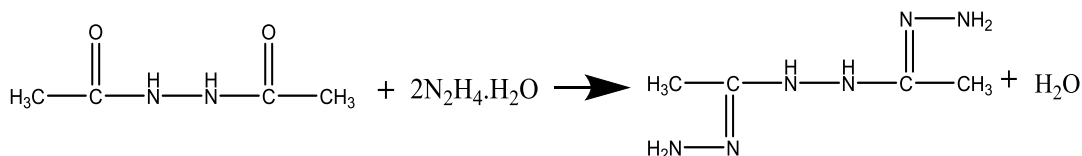
4-1- دراسة بنية المرتبطة (L):

تم اصطناع المرتبطة :

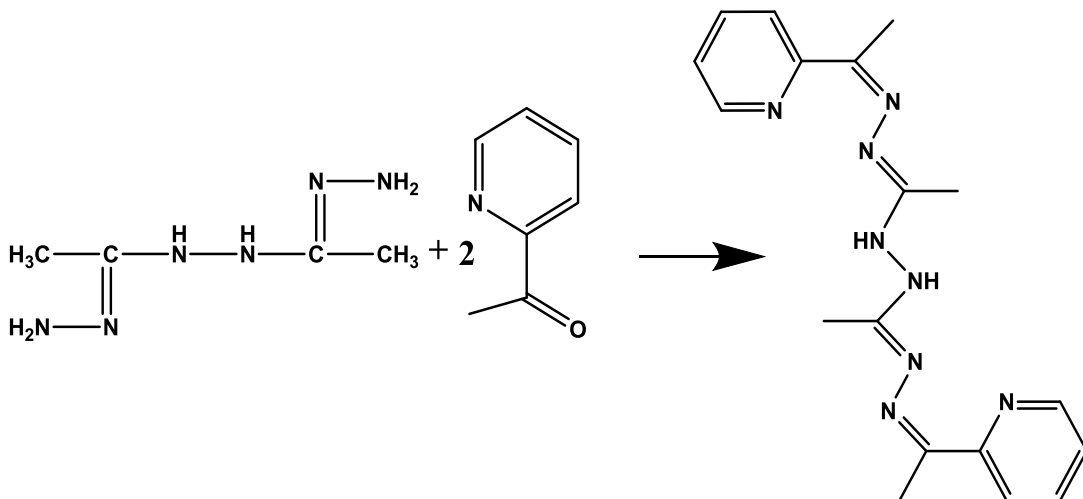


وفق الفاعلات التالية بموجب مرحلتين:

المرحلة الأولى:



المرحلة الثانية :

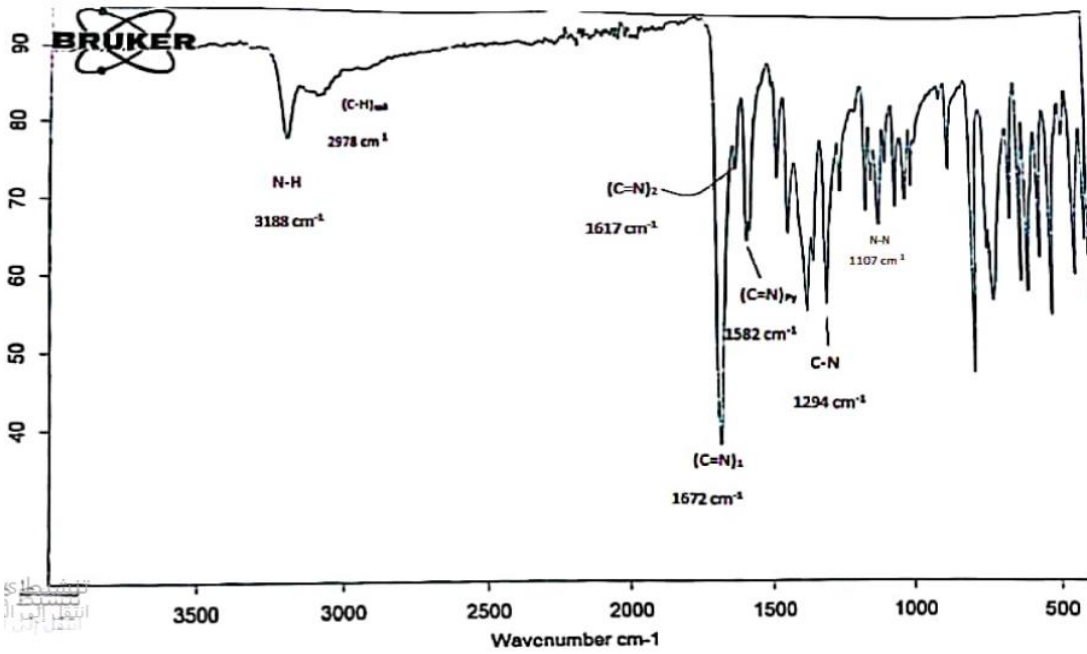


وتم تحديد هوية المرتبطة باستخدام الطرائق الطيفية $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ و (FT-IR)

و (UV-Vis) :

أولاً: مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمرتبطة (L):

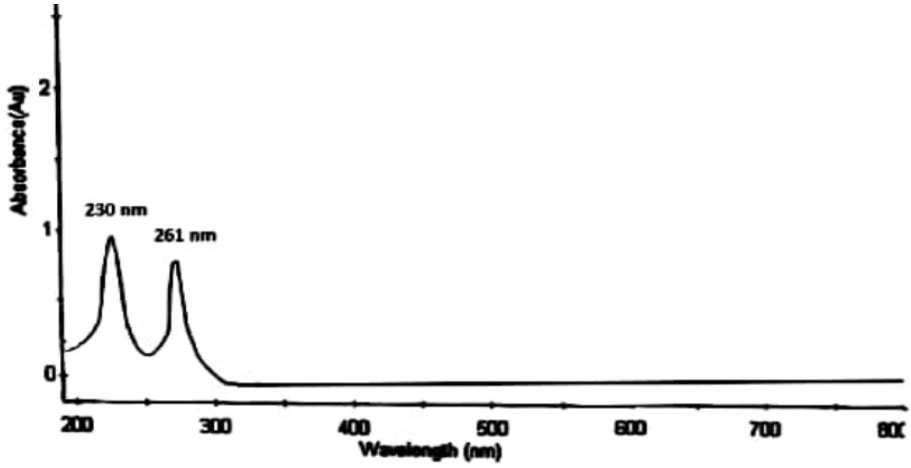
أظهر طيف الأشعة ماتحت الحمراء (FT-IR) للمرتبطة الشكل (1) وجود عصابات امتصاص رئيسية عند الأعداد الموجية: 3188 cm^{-1} عائدة إلى امتصاص مجموعة N-H و 2978cm^{-1} تعود إلى امتصاص الرابطة $(\text{C-H})_{\text{sp}3}$ فضلاً عن ظهور عصابات الامتصاص عند: 1582cm^{-1} تعود إلى امتصاص الرابطة $(\text{C=N})_{\text{py}}$ التابعة لحلقة البيريدين، و 1672cm^{-1} تعود إلى امتصاص الرابطة $(\text{C=N})_1$ البعيدة عن حلقة البيريدين، و 1617cm^{-1} تعود إلى امتصاص الرابطة $(\text{C=N})_2$ القريبة من حلقة البيريدين، بالإضافة لظهور عصابتي امتصاص عند $(1294\text{cm}^{-1}, 1107\text{cm}^{-1})$ نتيجة امتصاص الرابطين $(\text{C-N}), (\text{N-N})$ على التوالي كما لوحظ اختفاء عصابتي امتصاص للمواد الأولية تعود للزمرة C=O (العصابة الأولى عند 1698cm^{-1} في - 2.1 ثنائي أستيل الهيدرازين والعصابة الثانية عند 1695cm^{-1} في ميتيل -2- بيريديل كيتون) مما يشير إلى تشكل مركب جديد .



الشكل (1) : طيف الأشعة تحت الحمراء للمرتبطة (L)

ثانياً: مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) للمرتبطة (L) :

أظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS) للمرتبطة الشكل (2) في مذيب دي ميثيل سلفوكسيد DMSO وباستخدام خلية من الكوارتز ذات عرض 1cm وبدرجة حرارة الغرفة قمتان واضحتان هما 261 nm و 230 nm، حيث تمثل القمة الأولى عند ($\lambda_{max}=230nm$) الانتقال الإلكتروني من النوع ($\pi \rightarrow \pi^*$) نتيجة لاحتواء المرتبطة على الروابط (C=C) أما القمة الثانية عند ($\lambda_{max}=261nm$) فتمثل الانتقال الإلكتروني من النوع ($n \rightarrow \pi^*$) لوجود أزواج الكترونية حرة على نتروجين مجموعة الأزوميثين C=N.

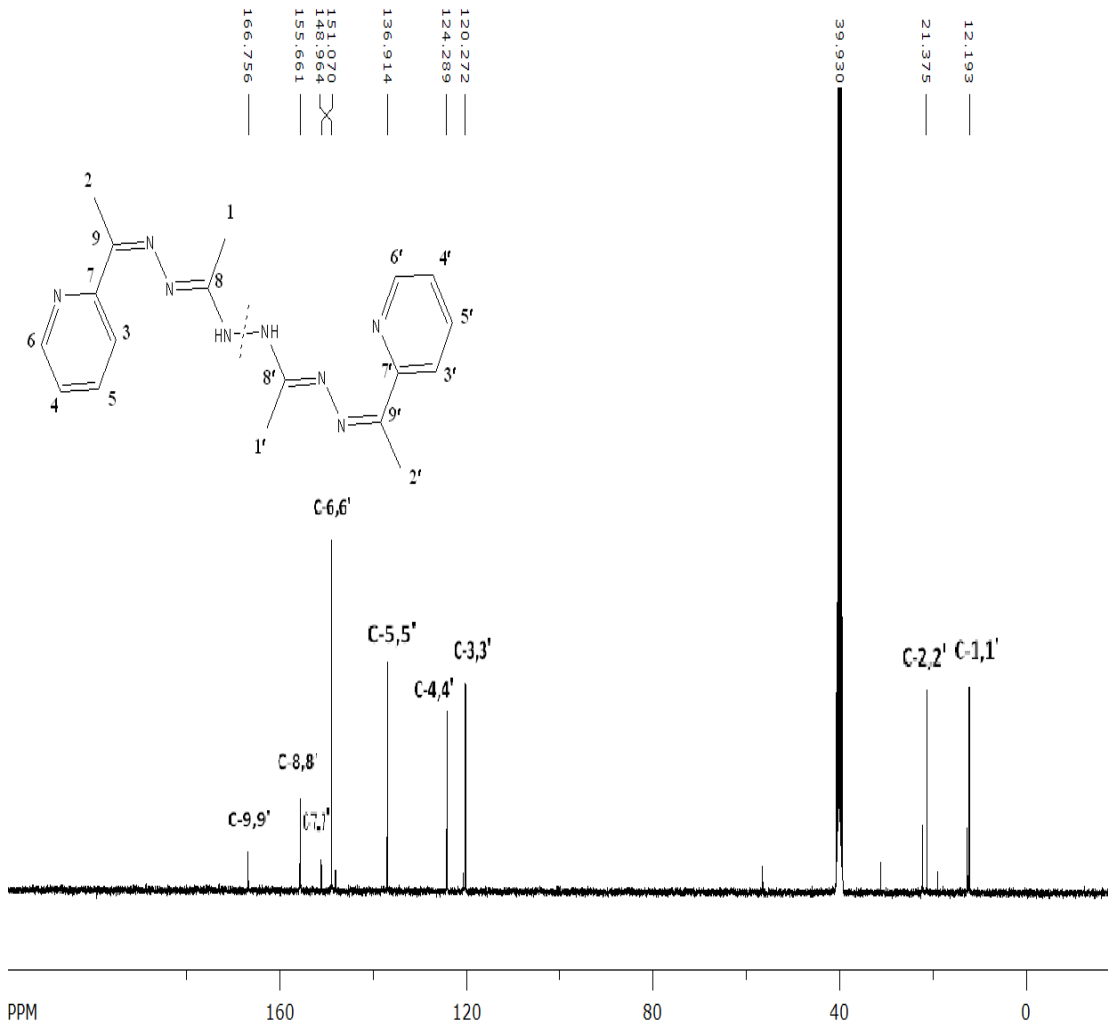


الشكل (2) : طيف (UV-VIS) للمرتبطة (L)

ثالثاً - مطيافية الطنين النووي المغناطيسي الكربوني للمرتبطة (L) :

أظهر طيف الطنين النووي الكربوني ($^{13}\text{C-NMR}$) الشكل (3) وجود تسع إشارات باستثناء إشارة المحل **ثنائي** ميثيل سلفوكسيد الموجودة عند 39.930 ppm وهذا يتوافق

مع صيغة المركب المقترحة .



الشكل (3) : طيف $^{13}\text{C-NMR}$ للمرتبطة (L)

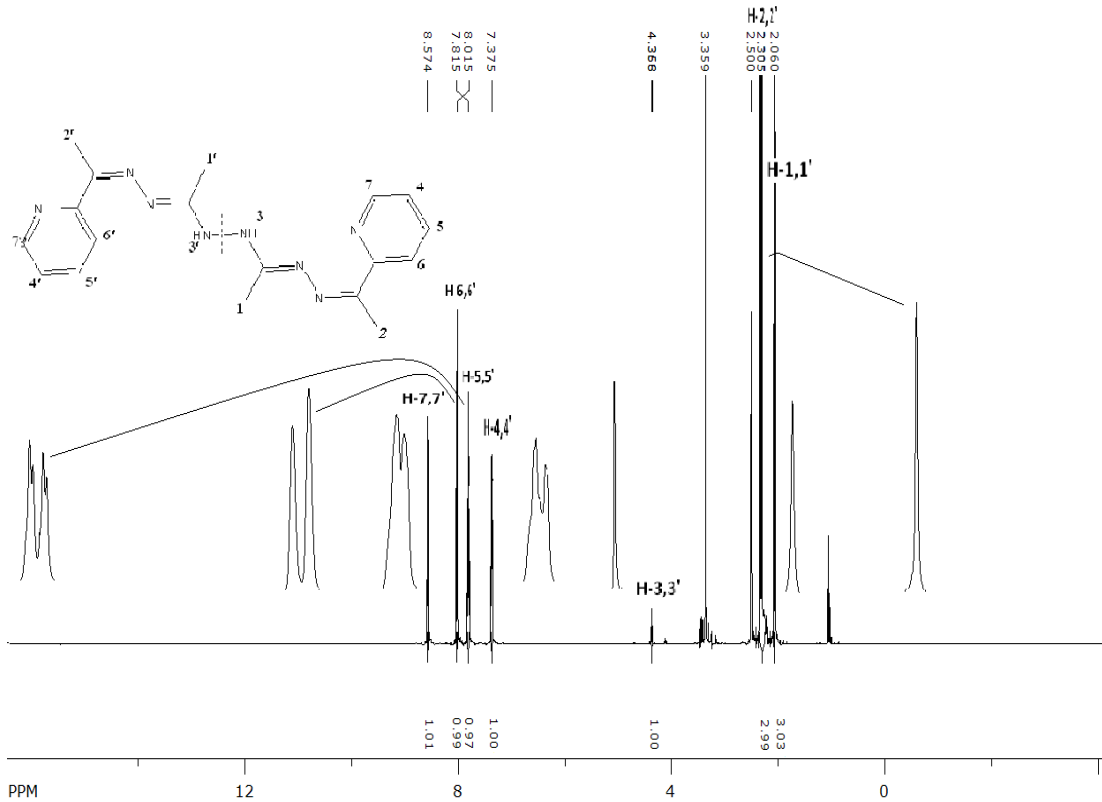
الجدول(2): قيم الانزياحات لطيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني $^{13}\text{C-NMR}$ للمرتبطة (L)

No.C	1	2	3	4	5
الانزياح الكيميائي Ppm δ	12.193	21.375	120.272	124.289	136.914

No.C	6	7	8	9
الانزياح الكيميائي Ppm δ	148.964	151.070	155.661	166.756

رابعاً - مطيافية الطنين النووي المغناطيسي البروتوني للمرتبطة (L) :

أظهر طيف الطنين النووي البروتوني ($^1\text{H-NMR}$) الشكل (4) المسجل باستخدام مذيب ثنائي منيل سلفوكسيد وجود إشارة أحادية عند الانزياح 2.06 ppm عائدة إلى بروتونات زمرة الميثيل الرقم (1)، وإشارة أحادية عند الانزياح 2.305 ppm عائدة إلى بروتونات زمرة الميثيل الرقم (2)، كما توجد إشارة أحادية عند الانزياح 4.366 ppm تعود لبروتون الزمرة NH الرقم (3)، ولوحظ أيضاً وجود ثلاث إشارات ثنائية d عند الانزياح (7.375 ppm, 8.015 ppm, 8.574 ppm) عائدة إلى بروتونات حلقة البيريدين الرقم (4,6,7)، توجد أيضاً إشارة ثنائية ثنائية dd عند الانزياح 7.815 ppm تعود لبروتونات حلقة البيريدين الرقم (5) .

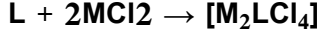
الشكل (4): طيف ¹H-NMR للمرتبطة (L)الجدول (3) : انزياحات ¹H-NMR للمرتبطة (L)

No.H	1	2	3	4	5	6	7
عدد البروتونات	3H,s	3H,s	1H,s	1H,d	1H,dd	1H,d	1H,d
الانزياح الكيميائي Ppmδ	2.06	2.305	4.366	7.375	7.815	8.015	8.574

نستنتج مما سبق حدوث التفاعل والحصول على المرتبطة المطلوبة .

4-2- دراسة بنية المعقدات المحضرة $[M_2LCI_4]$:

تم تفاعل المرتبطة (L) مع كلوريدات المعادن اللامائية MCl_2 حيث: ($M = Co^{II}$,)
 باستخدام مذيب البوتانول وفق التفاعل التالي :

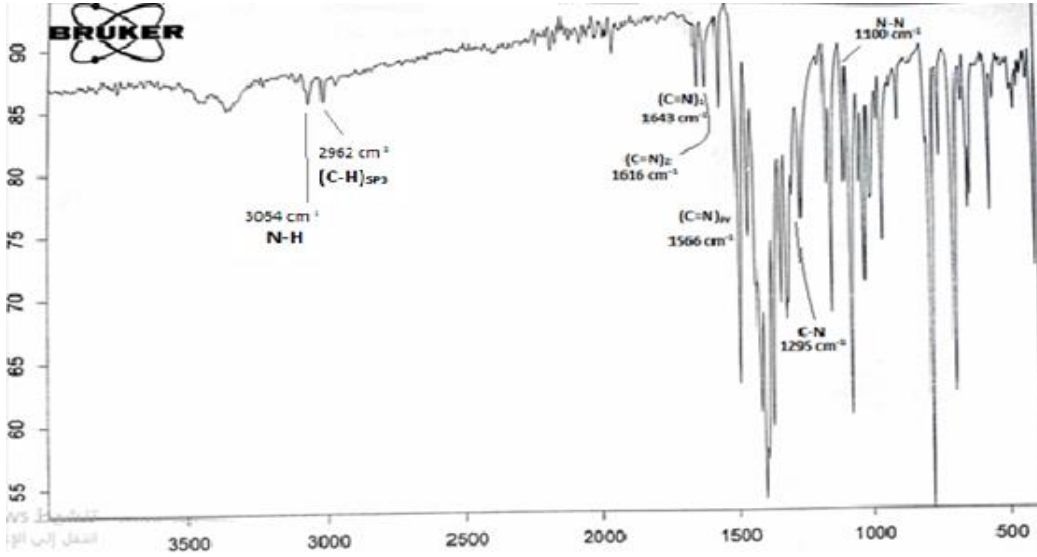


حيث تم الحصول على ثلاث معقدات، و درست بنية المعقدات المحضرة باستخدام مطيافية الأشعة ما تحت الحمراء وأطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية:

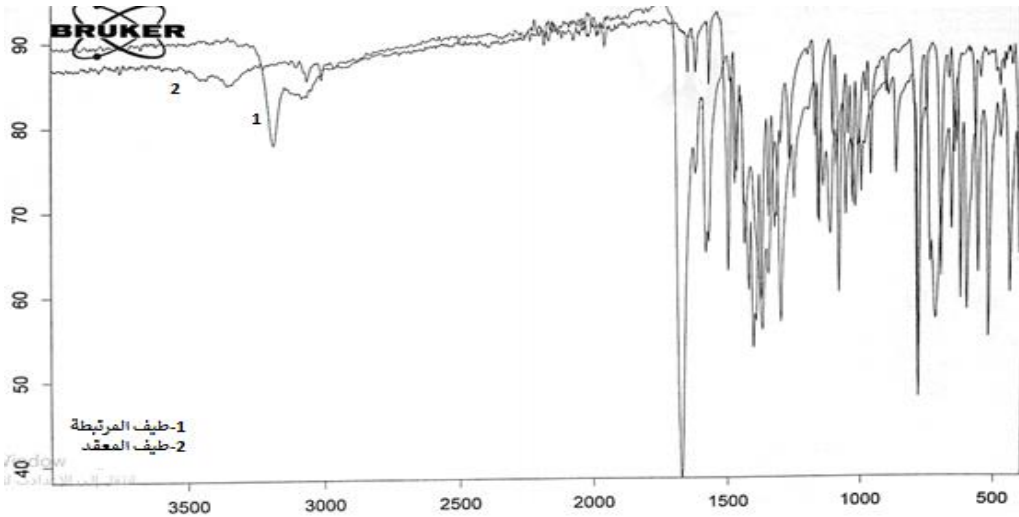
أولاً: مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR):

تبين أطياف الأشعة تحت الحمراء الأشكال (5,6,7,8,9,10) المسجلة للمعقدات من خلال مقارنتها مع طيف المرتبطة (L)، انزياح عصابة الامتصاص العائدة لمجموعة الأزوميثين الأولى $(C=N)_1$ البعيدة عن حلقة البيريدين نحو الأعداد الموجية الأدنى من 1672Cm^{-1} في المرتبطة إلى $1636-1654\text{Cm}^{-1}$ في المعقدات، إضافة إلى انزياح مجموعة الأزوميثين $C=N$ في حلقة البيريدين من 1582Cm^{-1} في المرتبطة إلى

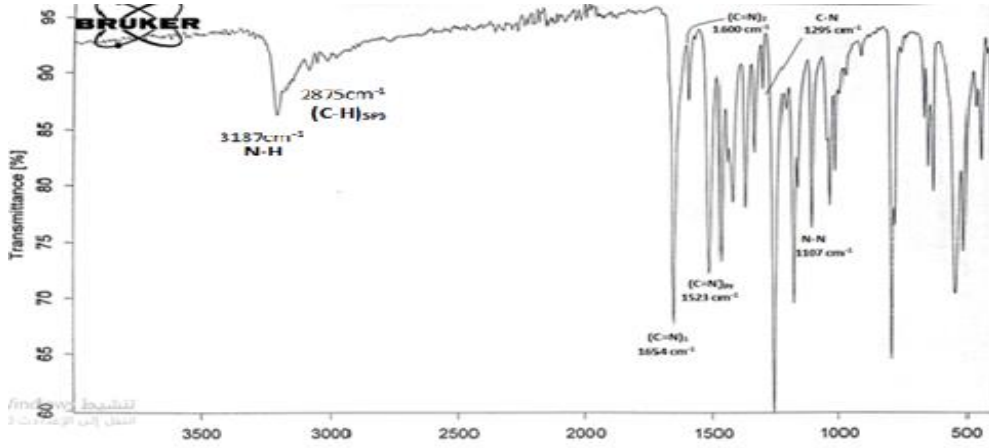
$1523-1566\text{Cm}^{-1}$ في المعقدات، مما يدل على حدوث التساند في هذه المواقع، مما سبق يمكن القول بأن تساند الشاردة المعدنية (M^{II}) مع المرتبطة L يمكن أن يتم من خلال ذرة نتروجين مجموعة الأزوميثين $(C=N)_1$ البعيدة عن حلقة البيريدين و ذرة ازوت البيريدين وذلك نتيجة انزياح العصابة العائدة لكل منهما نحو الأعداد الموجية الأقل مقارنة مع طيف المرتبطة الحرة (L)، بالإضافة لإنزياحات أخرى موضحة في الجدول(4).



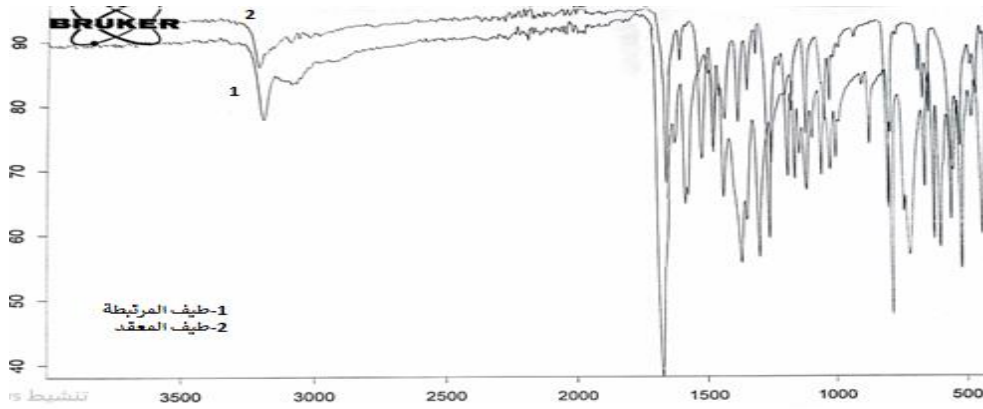
الشكل (5) : طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد النحاس (II)



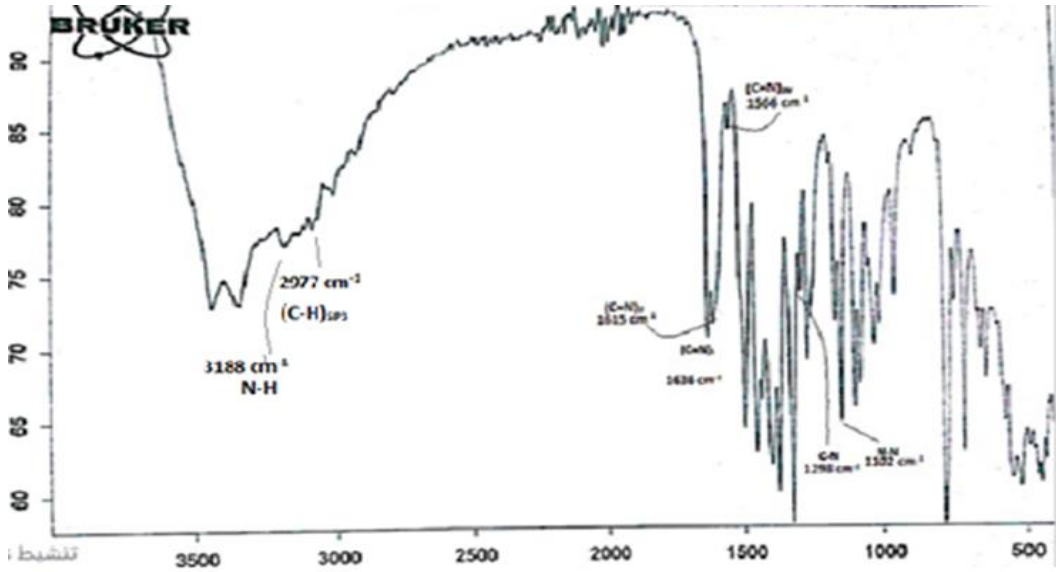
الشكل (6) : تراكب طيف معقد النحاس (II) مع طيف المرتبطة (L)



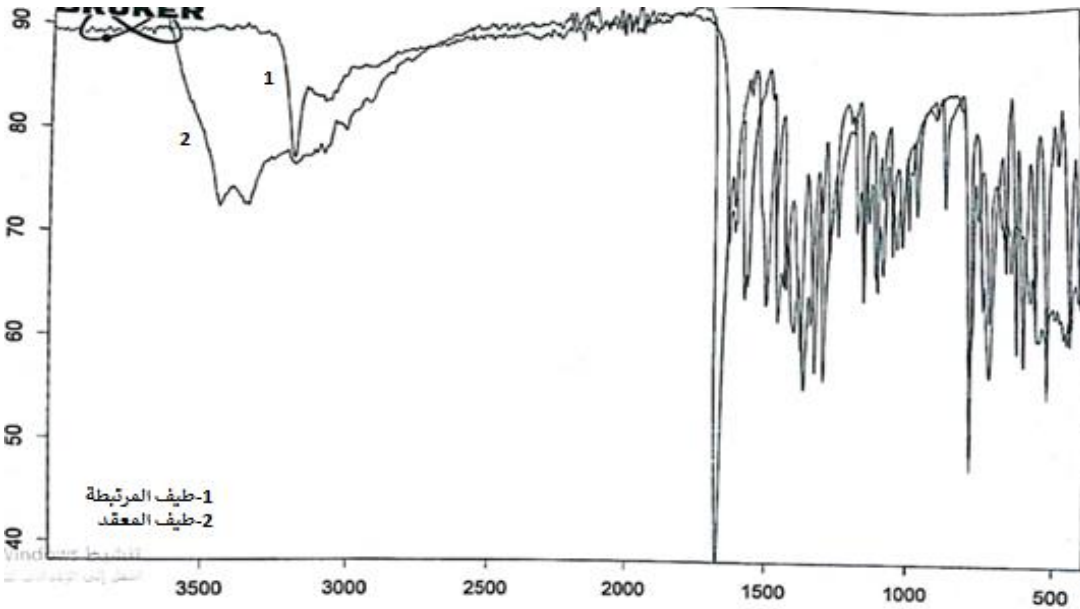
الشكل (7) : طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الزنك (II)



الشكل (8) : تراكب طيف معقد الزنك (II) مع طيف المرتبطة (L)



الشكل (9): طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الكوبالت (II)

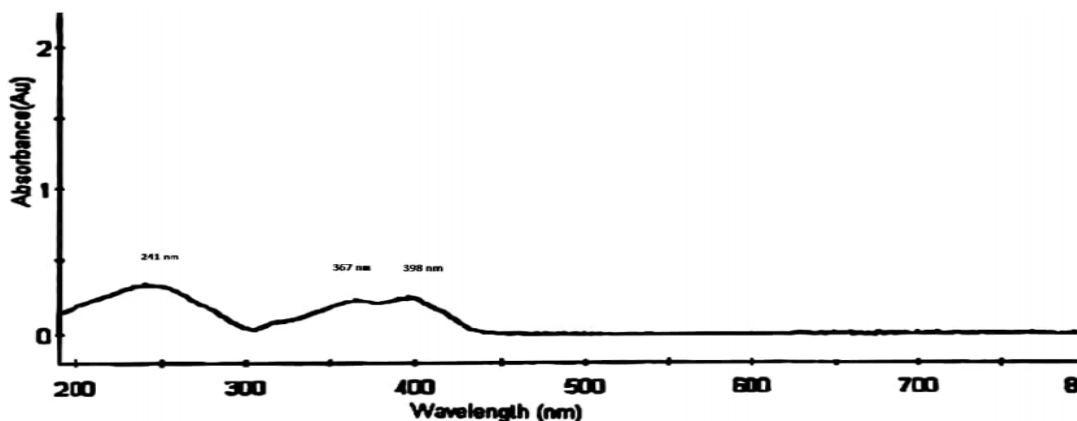


الشكل (10): تراكب طيف معقد الكوبالت (II) مع طيف المرتبطة (L)

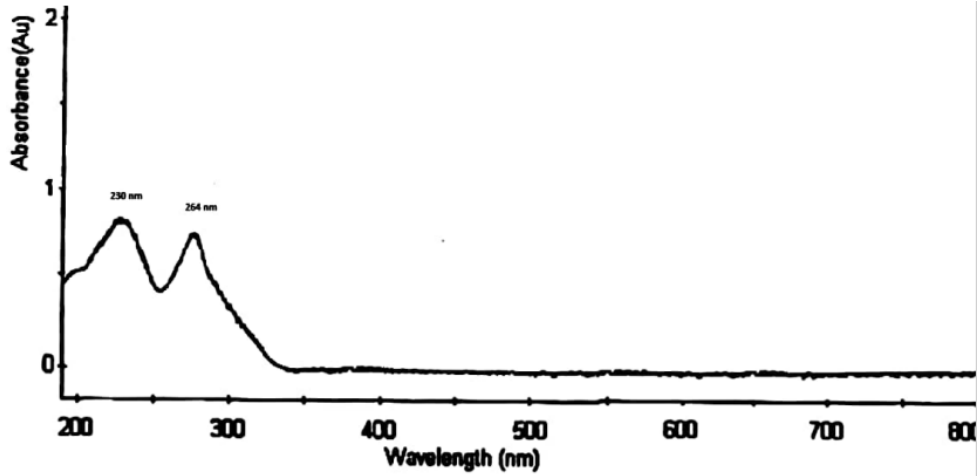
ثانياً: مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) للمعقدات المحضرة $[M_2LCl_4]$:

تظهر الأشكال (11) و (12) و (13) أطيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمعقدات المحضرة، حيث لوحظ

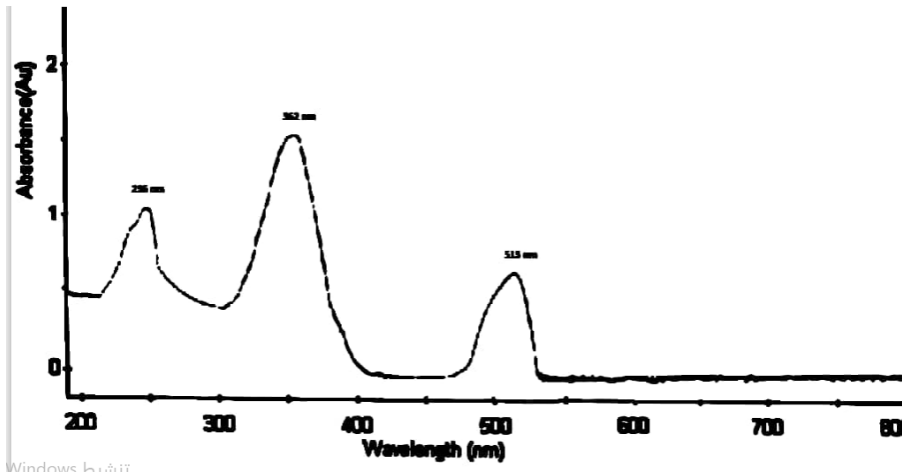
وجود ثلاث قمم باستثناء معقد الزنك قمتان: الأولى تقع عند $\lambda_{max}=230, 235$ ، عند $(\pi \rightarrow \pi^*)$ ، نتيجة لاحتواء المعقدات على الروابط (C=C)، في حين أنّ العصابة الثانية التي تظهر عند $(\lambda_{max}=367, 264, 362\text{nm})$ تعود إلى الانتقالات الالكترونية للمعقدات من نوع $(n \rightarrow \pi^*)$ نتيجة لوجود أزواج الكترونية حرة على نترودين مجموعة الأزوميثين وحلقة البيريدين، وقد انزاحت نحو الأطوال الموجية الأقل مقارنة مما هو عليه في حالة المرتبطة الحرة (L) وذلك نتيجة التساند مع الأيون المعدني، أما القمة الثالثة فتظهر عند $(\lambda_{max}=513, 398\text{nm})$ في معقدي النحاس والكوبالت ولم تكن موجودة في طيف المرتبطة الحرة (L) وهي تعود للانتقال من النوع d-d.



الشكل (11) : طيف (UV-VIS) لمعقد النحاس (II)



الشكل (12) : طيف (UV-VIS) لمعقد الزنك (II)



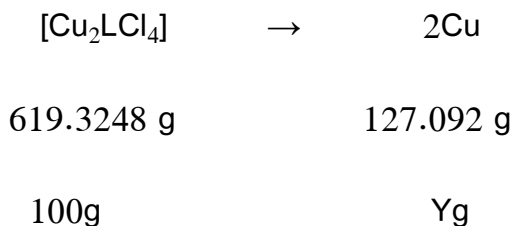
الشكل (13) : طيف (UV-VIS) لمعقد الكوبالت (II)

3-4- دراسة نسبة المعدن في المعقدات المعدنية :

تمت دراسة نسبة المعدن في المعقدات المعدنية من خلال طريقة الترميد، حيث تم ترميد

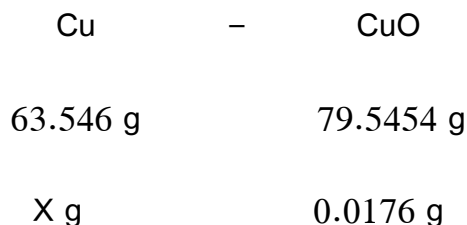
المعقد عند درجة عالية من الحرارة 800°C كما يلي :

تم أخذ 0.07 g من معقد النحاس وأضيف إليه 1.5 ml من حمض الآزوت المركز ثم تم الترميد حتى الدرجة 800°C ولمدة ساعة ونصف، فتشكل لدينا أكسيد النحاس CuO وكان وزنه 0.0176g .
حساب القيمة النظرية:



$$\text{Cu\%} = \text{Y} = 20.52 \%$$

حساب القيمة العملية:



$$\text{X} = 0.0141 \text{ g}$$

$$\text{Cu\%} = \frac{0.0141}{0.07} \times 100 = 20.14\%$$

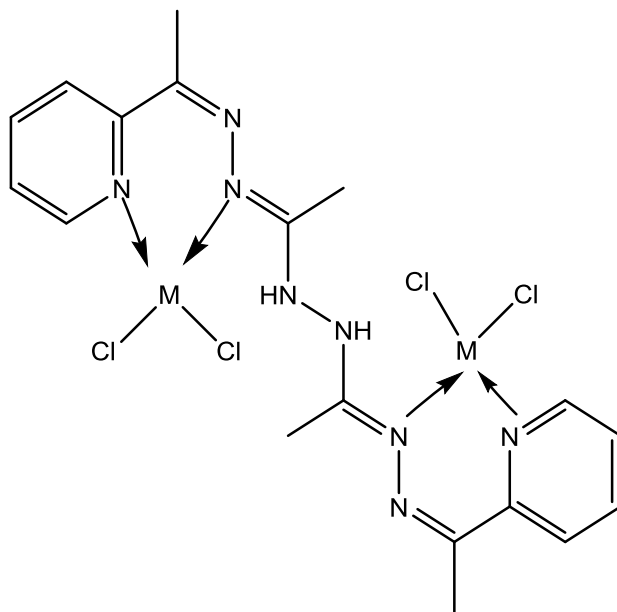
وهذا يؤكد أن معقد النحاس هو معقد ثنائي النوى.

بالطريقة نفسها تم حساب نسبة المعدن في بقية المعقدات وتبين من خلال الحسابات أن المعقدات ثنائية النوى وتملك الصيغة $[\text{M}_2\text{LCl}_4]$. حيث يبين

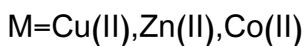
الجدول (4): نسبة المعدن في المعقدات

Comp.	Metal ratio	
	Calculated (%)	Found (%)
[Cu ₂ LCl ₄]	20.52	20.14
[Zn ₂ LCl ₄]	20.996	19.571
[Co ₂ LCl ₄]	19.319	20.428
[Ni ₂ LCl ₄]	19.256	19.571

نتيجة لما تقدم أعلاه وبناءً على نتائج التحاليل الطيفية والخصائص الفيزيائية للمعقدات المحضرة نقترح لها الصيغة الجزيئية العامة [M₂LCl₄] وجميعها مستقرة وثابتة في الهواء



الجوي وهي رباعية التساند وبنيتها الفراغية وفق مايلي :



5- الاستنتاجات والمقترحات:

- 1- تم اصطناع مرتبطة جديدة لمشتقات الهيدرازون .
- 2- تم اصطناع معقداتها مع كل من أيونات النحاس والزنك والكوبالت.
- 3- درست الناقلية الكهربائية للمعقدات السابقة وتبين أنها غير كهربية .
- 4- درست المرتبطة والمعقدات المحضرة من خلال مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية (UV-VIS) وأظهرت النتائج توافقها مع الصيغ المقترحة للمعقدات المحضرة .

المقترحات:

- 1- دراسة القدرة الاستخلاصية للمرتبطة.
- 2- دراسة الفعالية البيولوجية للمرتبطة والمعقدات.

[1]-Al-Ne'aimi MM. **Synthesis and characterization of bis-acylhydrazone derivatives as tetradentate ligands and their dinuclear metal (II) complexes.** Chem. Engineering. 2012;56:83-90.

[2]- Al-Ne'aimi MM.Al-Khuder MM.Abaas G.**Synthesis and Spectral Study of 1,4-Diformylbenzenebishydrazone Ligand and Their Complexes with Some Transition Metal (II).** Al Baath University. 2012.(In Arabic).

[3]- Yousif E.Ahmad R.Hasan H.Al-Fahdawi A.Al-Jeboori M. **Metal Complexes of Heterocyclic Hydrazone Schiff-Bases:Preparation,Spectral Characterisation and Biological Study.**Iranian Journal of Science and Technology,Transactions A: 2017. Science 41:103-109.

[4]- Alomar H. Alkhuder MM.**Synthesis of New Complexes of Di (Furanyl Methylene Hydrazono)1,2-Di Acetyl Hydrazine.** Al Baath University.2019. (In Arabic).

[5]-Haj Hasan M.Alkhuder MM. **Synthesis New Complexes Of Di (Furanyle Methylene Hydrazono) Piperazine.**Al Baath University. 2019 .(In Arabic).

- [6].Dasgupta S,Karim S,Banerjee S,Saha M,Saha K,Das
**D.Designing of Novel Zink(II) Schiff Base Complexes Having
Acyl Hydrazone Linkage:Study of Phosphatase and Anti-
Cancer Activity.**Dalton Transactions.2020. 49.4:1232-1240 .
- [7].Chang H, et al.**Syntheses, Characterizations,antitumor
activities and cell apoptosis induction of Cu(II),Zn(II) and
Cd(II) complexes with hydrazone Shiff base derived from
isonicotinohydrazide.** Inorganic Chemistry Communications.
2015.57:8-10.