

مجلة جامعة البعث

سلسلة العلوم الأساسية



مجلة علمية محكمة دورية

المجلد 45 . العدد 19

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

مديرة مكتب مجلة جامعة البعث
م. هلا معروف

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
32-11	أروى عادل د. محمد غفر	مساهمة في إزالة شوارد الكالسيوم من مياه الخرج (المحلول الملحي) الناتجة عن وحدات التناضح العكوسي في الشركة العامة لتوليد باتيياس باستخدام فوسفات ثلاثية الصوديوم
54-33	آيه عميش د. باسل عرنوس د. محمد شرباتي	دراسة في حلقتي لبيشتز وهورويتز
74-55	د. كمال الحنون حيدر حسن	توزع متفرعات القرون البحرية (Cladocera) وتغيراتها الزمانية والمكانية في المياه السطحية الشاطئية لمدينة اللاذقية_ سوريا
116-75	زهراء العبد د. عدنان كودلا	اصطناع ودراسة كوانتية وطيفية لمشتق - 1,4 بنزن دي ألدهيد ومعداته المعدنية مع الأيونات [Co(II) , Cu(II) , Cd(II)]

148-117	<p>سليمان سليمان د. علي سليمان د. خالد الزبير</p>	<p>اصطناع معقدات معدنية جديدة لمرتبطة ايمن ثيازول مشتقة من الساليسيل الدهيد</p>
172-149	<p>مرهف عاقل د. مصطفى حبيب</p>	<p>دراسة حقلية - بتروغرافية وجيوكيميائية لصخور التشكيلة البركانية - الرسوبية في الخالدية - تميمة - قسطل معاف</p>

مساهمة في إزالة شوارد 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 شوارد الكالسيوم من مياه الخرج الناتجة عن وحدات التناضح العكوسي دُرست الشروط المثلى لترسيب شوارد 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% لشوارد الكالسيوم وذلك باعتماد زمن خلط لمدة ساعة واحدة، حيث يكون الترسيب أعظمي وموافق لتوازن المنظومة ذات الطورين. دُرست تغيرات إزالة الكالسيوم بوجود شوارد المغنيزيوم حيث يتناقص مردود الإزالة بازدياد شوارد 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 $T = 20 \pm 5 \text{ C}^\circ$ 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 والعوالق 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 توجيه استخدام مياه الخرج إما إلى استثمار هذه المياه للري أو الحصول على مكونات قيمة [6].

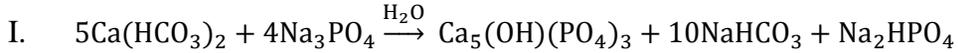
بشكل عام، تأتي قساوة المياه الطبيعية من انحلال التشكيلات الجيولوجية الفلزية المحتوية على الكالسيوم، المغنيزيوم، السيليكا، حيث يمكن لهذه المياه أن تكون فوق مشبعة بواحد أو أكثر من العناصر السابقة والتي تؤدي إلى تشكيل (رواسب حرشفية) في منظومات توزيع المياه وتقانات تسخينها وبخاصة في المراجل، يشار بشكل عام 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 كالكأولينييت والإيليت والمونتموريلونييت. 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 الأنبيونات المهيمنة بالمقارنة مع Cl^- و SO_4^{2-} و NO_3^- فإن $\text{CaCO}_3(\text{s})$ (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 $Mg(OH)_{2(s)}$ (Brucite) سيتشكل بصورة ملحوظة مقارنةً 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 $CaSO_{4(s)}$ (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 شوارد الكالسيوم Ca^{2+} باستخدام فوسفات ثلاثية الصوديوم Na_3PO_4 وفق التفاعلات الآتية [10]:



Hydroxyapatite

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

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

استخدام مادة ذات أهميه بيئية و اقتصادية في إزالة القساوة الكلية للمياه والتخلص من شوارد الكالسيوم Ca^{2+} بكفاءة عالية من مياه الخرج باستخدام فوسفات ثلاثية الصوديوم.

2. أهداف البحث

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

3. 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 لـ (EDTA) $Na_2Y \cdot 2H_2O$ (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 الايونات التالية : أيون الكالسيوم Ca^{2+} وأيون المغنيزيوم Mg^{2+} باستخدام المعايرة بمحلول عياري من ال EDTA بتركيز (0.01M)، ثم درست الشروط المثلى لترسيب أيونات الكالسيوم باستخدام فوسفات ثلاثية الصوديوم وذلك بتابعية 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 كلور الماء $HClO_4$ 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

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

(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 تثقيب عند سرعة 3500 دورة/دقيقة. وحدد تركيز أيونات الكالسيوم Ca^{2+} باستخدام المعايرة بالملح ثنائي الصوديوم للـ EDTA (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 $T=20\pm 5^{\circ}C$.

• 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 $\frac{[PO_4^{3-}]}{[Ca^{2+}]} = 10$ ودرس تغير مردود إزالة أيون الكالسيوم Ca^{2+} بتابعة تركيز أيون المغنيزيوم Mg^{2+} و ذلك عند $pH=[8.5-9.4]$ و $T=20\pm 5^{\circ}C$ 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 وتممت بالماء المقطر إلى (50 ml) ثم نقلت إلى أرنماير وضبط (PH) الوسط عند الدرجة (11) وهي الدرجة الموافقة لشروط تشكل المعقد بين المرتبطة وشاردة الكالسيوم وبدأت المعايرة

باستخدام محلول قياسي من ال EDTA بتركيز (0.01 M)، حسب 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 مقدر 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 بثلاثية الصوديوم (mg/L).

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

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

4. 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	TDS(PPm) الأملاح 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	CaCO ₃ (mg/L) القساوة الكلية كـ
-	1007	10	SiO ₂ (mg/L)

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

• دراسة مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من الكالسيوم Ca²⁺ باستخدام فوسفات

ثلاثية الصوديوم Na₃PO₄ بتابعية زمن الخلط عند pH=8.5 و T=20±5C°:

تمثل الأشكال (1، 2، 3) والجداول (2، 3، 4) تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية

من الكالسيوم Ca²⁺ بتابعية زمن الخلط عند pH المحاليل الموافقة لمياه الخرج pH=8.5

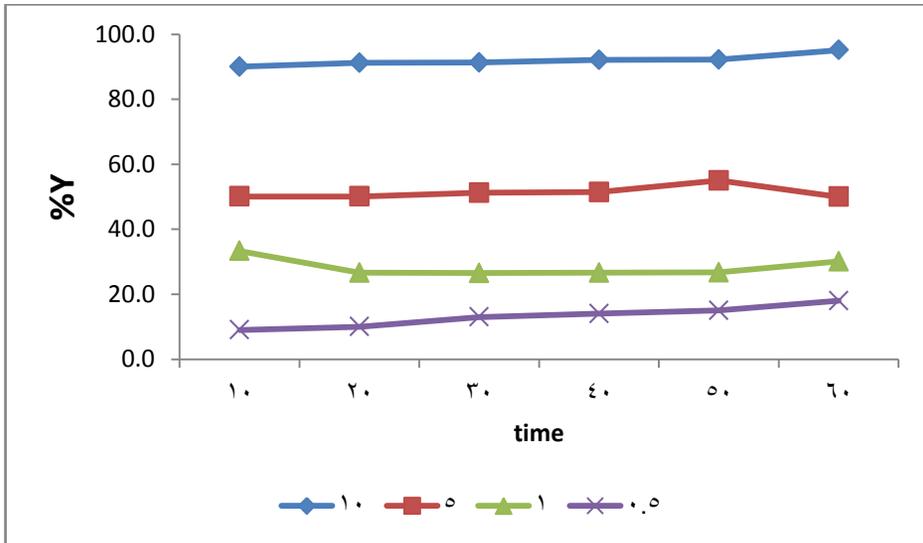
ودرجة حرارة المحاليل T=20±5C°، عندما يكون [PO₄³⁻]=0.05, 0.1, 0.5 M،

[Ca²⁺]=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

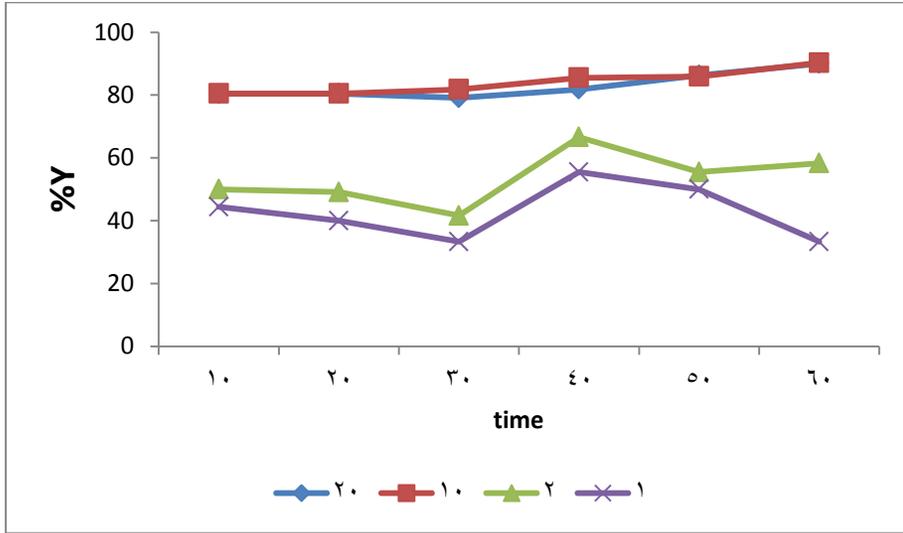
$$\frac{[PO_4^{3-}]}{[Ca^{2+}]} = 0.5, 1, 5, 10: \text{حيث } [PO_4^{3-}] = 0.05M$$

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

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

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



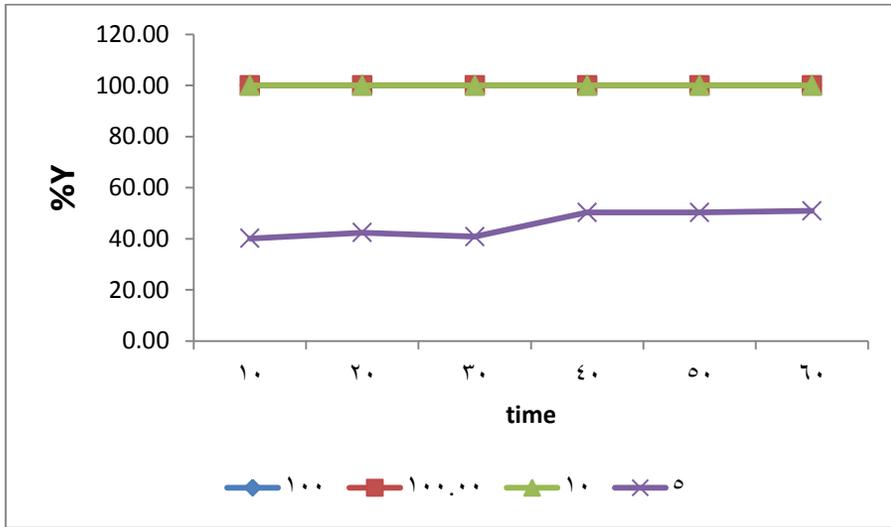
شكل (2): تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من الكالسيوم بتابعة زمن الخلط عند

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

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

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

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

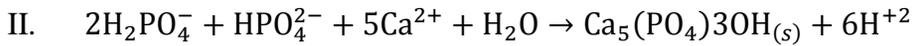
من الواضح، وكما تظهر الأشكال و الجداول، أنه للحصول على المرود الأفضل يجب أن يكون تركيز أيون الفسفات PO_4^{3-} دائماً أكبر بعشر مرات من تركيز أيون الكالسيوم Ca^{2+} عند $\frac{[PO_4^{3-}]}{[Ca^{2+}]} = \frac{0.1}{0.01} = 10$ عند الحجم المدروسة، وأن المرود الأعظمي للترسيب $\approx 100\%$ الموافق لأقل تركيز ممكن من أيون الفسفات (PO_4^{3-}) كان عند $[Ca^{2+}] = 0.01M$ و $[PO_4^{3-}] = 0.1M$ ، كما يمكن الوصول إلى الزمن التوازني، الموافق لقيم أعظمية لمرود ترسيب أيون الكالسيوم Ca^{2+} ، بعد زمن ساعة واحدة. فلقد بين Ghafar وآخرون [11] بأن تركيز أيونات الفسفات 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 ($HAP, Ca_5(PO_4)_3OH$)، بالإضافة إلى فوسفات الكالسيوم أحادية الهيدروجين ثنائية المياه ($DCPD, CaHPO_4 \cdot 2H_2O$)، فوسفات ثمانية الكالسيوم ($OCP, Ca_4H(PO_4)_3 \cdot 2.5H_2O$)، و فوسفات ثلاثية الكالسيوم ($TCP, Ca_3(PO_4)_2$) 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 ($ACP: Ca_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$) مُنحل نسبياً، بينما هيدروكسي أباتيت أكثرها ثباتاً ترموديناميكياً. [15]

اقترح Van Der and Valsami-Jones [15] بأنه عند $pH > 7$ 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 ($HAP, Ca_5(PO_4)_3OH$): 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.

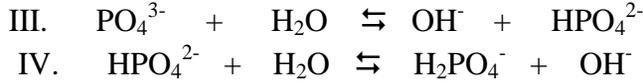
بأنه يزداد مردود ترسيب أيون الكالسيوم Ca^{2+} بأيون الفوسفات PO_4^{3-} مع زيادة تركيز الفوسفات ثلاثية الصوديوم Na_3PO_4 ، كما وتشير الأشكال ذاتها، أنه يزداد هذا المردود بزيادة قيم الـ pH عند التراكيز المنخفضة لأيونات الكالسيوم Ca^{2+} والفوسفات PO_4^{3-} ثم ينحسر هذا التأثير عند زيادة تركيزها. ويمكن 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 (هيدروكسي أباتيت $(Ca_5(PO_4)_3OH)_{(s)}$) وفقاً للمعادلة التالية [18].



أما السبب الثاني، فيقرن زيادة مردود الترسيب بظاهرة الترسيب المتتالي لهيدروكسيد الكالسيوم $(Ca(OH)_2)$ في الأوساط القلوية، مؤدياً ذلك إلى ازدياد مردود ترسيب أيون الكالسيوم بشكليه الفسفاتي والهيدروكسيدي [18].

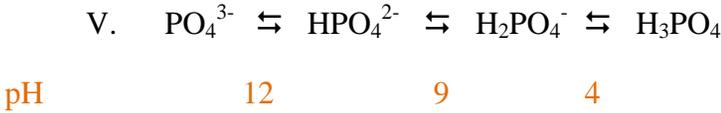
مساهمة في إزالة شوارد الكالسيوم من مياه الخرج (المحلول الملحي) الناتجة عن وحدات التناضح العكوسي في الشركة العامة لتوليد بانياس باستخدام فوسفات ثلاثية الصوديوم

و يعود سبب انحسار تأثير الـ pH في مردود ترسيب أيون الكالسيوم Ca^{2+} بزيادة تركيز الفسفات ثلاثية الصوديوم (Na_3PO_4) إلى الصفات القلوية القوية للفسفات 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 :



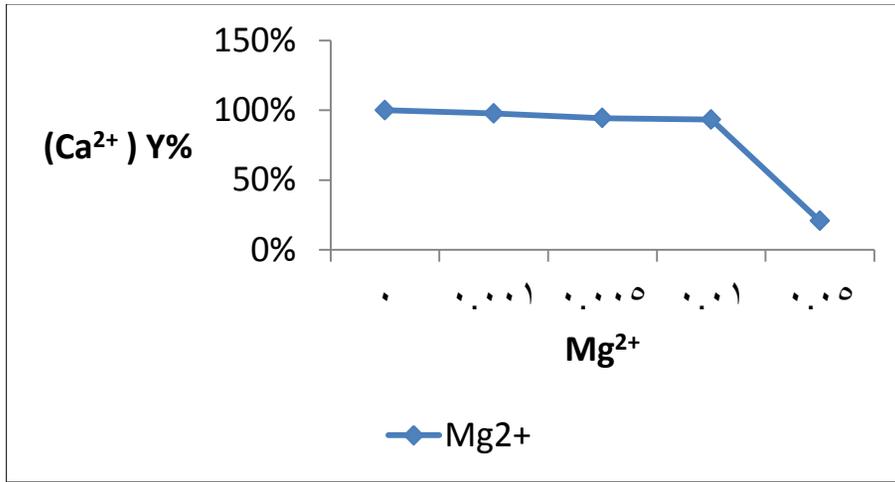
ف عند $pH > 7$ يتناقص تركيز الـ OH^- و بالتالي ينزاح التوازن في المعادلات (III) (IV) بالاتجاه المباشر أي باتجاه تشكيل HPO_4^{2-} و $H_2PO_4^-$ و OH^- .

مع الإشارة إلى ان درجة الحرارة تمارس تأثيراً إيجابياً طفيفاً في زيادة مردود ترسيب أيون الكالسيوم Ca^{2+} [18].

- دراسة مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من الكالسيوم بتابعية تركيز $[Mg^{2+}]$ باستخدام فوسفات ثلاثية الصوديوم Na_3PO_4 بتابعية زمن الخلط عند $pH=8.5$ و $T=20\pm 5C^{\circ}$ 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 بتابعية 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 بتابعية 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.

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

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 الفسفاتي 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 شوارد 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 تثقيب 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.

5. الاستنتاجات والتوصيات:

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

تتصر 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.

6. 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 الدخل 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.
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^eedition, 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 Environment, 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 Norstrand co. pub., 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.

دراسة في حلقتي ليبشتز وهورويتز

آيه محمود عميش¹

د. باسل العرنوس²

د. محمد شرباتي³

جامعة البعث – كلية العلوم – قسم الرياضيات

ملخص البحث:

يتعلق موضوع البحث بدراسة المثاليات في حلقة ليبشتز حيث تم إثبات أن حلقة ليبشتز ليست حلقة مثاليات رئيسية واستنتاج أنها ليست حلقة إقليدية كما تم إثبات أن حلقة ليبشتز هي حلقة نيوترية وليست آرتينية. كذلك تم إثبات أن حلقة هورويتز حلقة إقليدية ومن ثم استنتاج أنها حلقة مثاليات رئيسية وحلقة نيوترية لكنها ليست آرتينية.

الكلمات المفتاحية:

أعداد هاملتون – أعداد ليبشتز الصحيحة – حلقة ليبشتز – حلقة المثاليات الرئيسية – الحلقة الإقليدية – الحلقة النيوترية – الحلقة الآرتينية – أعداد هورويتز الصحيحة – حلقة هورويتز.

¹ طالبة ماجستير – جامعة البعث – كلية العلوم – قسم الرياضيات
² عضو هيئة تدريسية – جامعة البعث – كلية العلوم – قسم الرياضيات
³ عضو هيئة تدريسية – جامعة البعث – كلية العلوم – قسم الرياضيات

A study in the rings of Lipschitz and Hurwitz

Aya Mahmoud Emish⁴

Dr. Basel Alarnous⁵

Dr. Mohamad Charabati⁶

Albaath University - Faculty of Science - Mathematics
Department

Abstract:

The subject of the research is related to study the Ideals in the Lipschitz ring, where it has been proven that Lipschitz ring isn't principle Ideal ring, and therefore it won't be Euclidean ring. And that was reached that the Lipschitz ring is a Noetherian ring, not an Artinian ring.

It has also been shown that the Hurwitz ring is Euclidean ring, and it is concluded that is a principle Ideal ring, a Noetherian ring, not an Artinian ring.

Key words:

Hamilton Quaternions, Lipschitz integers, Lipschitz ring, principle Ideal ring, Euclidean ring, a Noetherian ring, a Artinian ring, Hurwitz integers, Hurwitz ring

⁴ Master student, Albaath University, Faculty of science, Department of mathematics

⁵ Professor, Albaath University, Faculty of science, Department of mathematics

⁶ Professor, Albaath University, Faculty of science, department of mathematics

1. مقدّمة

عام 1843 اكتشف عالم الرياضيات الأيرلندي الشهير هاملتون William Rowan Hamilton

(1805-1865)، فئة من الأعداد سماها الرباعيات (الأعداد فوق العقديّة) Quaternion وهي تعميم للأعداد العقديّة وقد سميت حينها بجبر الرباعيات \mathbb{H} حيث تمّ اتخاذ الحرف \mathbb{H} رمزاً لهذه المجموعة من الأعداد نسبةً إلى اسم العالم الذي اكتشفها هاملتون William Rowan Hamilton.

صيغة الأعداد التي اكتشفها هاملتون تحقق خواص الحقل باستثناء أنّ عمليّة الضرب فيه غير تبديليّة، بعد فترة من اكتشاف هذه الأعداد قام كل من العالمين جوزيه جيبس Josiah Willard Gibbs (1839-1903) وأوليفر هيفيسيد (1850-1925) Oliver Heaviside

بتطوير جبر هاملتون إلى التحليل المتجهي حيث تبين أنّ له أهمية كبيرة في الميكانيك والكهرباء وفروع الرياضيات التطبيقية والفيزياء.

عندما نتحدث عن الأعداد فوق العقديّة (رباعيات هاملتون) فإننا عادةً نعني أعداد هاملتون فوق العقديّة ذات القيم الحقيقية.

بشكل عام جبر الأعداد فوق العقديّة $\mathbb{H}(K)$ فوق حلقة أو حقل K حيث K لا يحقق خاصية الضرب التبديلي هو مودول من الرتبة 4 قاعدته $\{1, i_1, i_2, i_1 i_2\}$ ويحقق:

$$i_1^2 = a$$

$$i_2^2 = b$$

$$i_1 i_2 = -i_2 i_1$$

حيث $a, b \in K$ ولا تساوي الصفر، ويكون $(i_1 i_2)^2 = -ab$.

كما أنّ جبر الأعداد فوق العقديّة فوق حلقة أو حقل K يمكن كتابته بتمثيلات مختلفة للفضاء المتجهي ذي البعد الرابع، لكن هنا سنهتم بشكل أساسي في أعداد هاملتون فوق العقديّة $\text{IH}(\mathbb{R})$ والحلقات الجزئية منه حلقة ليبشترز \mathcal{L} وحلقة هورويتز \mathcal{H} . [2]

إنّ كلاً من حلقتي ليبشترز وهورويتز تشكل جبر أعداد فوق عقديّة (رباعيات) من البعد الرّابع لكنّ \mathcal{H} هي الحلقة الأكبر $\mathcal{L} \subset \mathcal{H}$ في هذا البحث سنقوم بإثبات أن كل من حلقتي ليبشترز وهورويتز حلقة نيوتريّة وليست آرثينيّة، مع ذكر بعض الخواص الجبريّة لكل من الحلقتين.

2. هدف البحث

يهدف البحث إلى تبيان فيما إذا كانت حلقة ليبشترز هي حلقة إقليديّة أو حلقة مثاليات رئيسيّة والتحقق فيما إذا كانت حلقة هورويتز هي حلقة إقليديّة وحلقة مثاليات رئيسيّة ثم استنتاج أن حلقتي ليبشترز وهورويتز حلقتان نيوتريتان وليستا آرثينيتان، كذلك إثبات أنّ عدد هورويتز يكون أولي إذا وفقط إذا كان نظيمه أولي.

3. مواد البحث

1.3 بعض التعاريف الهامة:

تعريف 1 قاعدة هاملتون: [1]

يمثل العدد فوق العقدي بالشكل:

$$p = a + bi + cj + dk$$

برياعية مرتبة من الأعداد الحقيقية (a, b, c, d) .

إنَّ عناصر قاعة الفضاء \mathbb{R}^4 ، هي:

$(1, 0, 0, 0), (0, 1, 0, 0), (0, 0, 1, 0), (0, 0, 0, 1)$ تطابق عناصر

قاعدة الفضاء \square هي $1, i, j, k$ على الترتيب.

حيث إنَّ العناصر i, j, k تخالفية مثنى مثنى.

وتحقق:

$$i^2 = j^2 = k^2 = ijk = -1$$

ويمكن كتابتها بالشكل:

$$ij = k = -ji, \quad jk = i = -kj, \quad ki = j = -ik \quad (1)$$

تعريف 2 جبر هاملتون: [2]

جبر هاملتون فوق حلقة أو حقل K هو جبر يحقق الخاصّة التجميعيّة، ويرمز

له بـ $\mathbb{H}(K)$ ويكون من الشكل:

$$\mathbb{H}(K) = K + Ki + Kj + Kk$$

ويحقق الخواص الآتية:

- 1 هو حيادي الضرب
- $i^2 = j^2 = k^2 = ijk = -1$
- $ij = k = -ji$ & $jk = i = -kj$ & $ki = j = -ik$

جبر الأعداد فوق العقديّة فوق حلقة الأعداد الحقيقية $\mathbb{H}(\mathbb{R})$ يدعى جبر

هاملتون وسنرمز له اختصاراً بـ \mathbb{H}

تعريف 3 العمليات الحسابية على الأعداد فوق العقدية Arithmetic:

[1] Operations

نعرّف على مجموعة الأعداد فوق العقدية العمليات الحسابية الآتية:

ليكن $\alpha, \beta \in \mathbb{H}$ بحيث $\alpha = a_1 + b_1i + c_1j + d_1k$ و $\beta = a_2 + b_2i + c_2j + d_2k$ و λ عدد حقيقي:

(i) الجمع

$$\alpha + \beta = (a_1 + a_2) + (b_1 + b_2)i + (c_1 + c_2)j + (d_1 + d_2)k$$

(ii) الجمع مع المعكوس:

$$\alpha + (-\beta) = (a_1 - a_2) + (b_1 - b_2)i + (c_1 - c_2)j + (d_1 - d_2)k$$

(iii) ضرب عدد فوق عقدي بعدد حقيقي:

$$\lambda\alpha = (\lambda a_1) + (\lambda b_1)i + (\lambda c_1)j + (\lambda d_1)k$$

(iv) ضرب عددين فوق عقديين:

$$\begin{aligned} \alpha\beta := & (a_1a_2 - b_1b_2 - c_1c_2 - d_1d_2) \\ & + (a_1b_2 + b_1a_2 + c_1d_2 - d_1c_2)i \\ & + (a_1c_2 - b_1d_2 + c_1a_2 + d_1b_2)j \\ & + (a_1d_2 + b_1c_2 - c_1b_2 + d_1a_2)k \end{aligned}$$

يوجد عدة طرق لكتابة القاعدة الأخيرة، فمثلاً يمكننا استخدام توزيع الضرب على

الجمع من اليسار، وعندئذ سيصبح الضرب فوق العقدي بالشكل:

$$\alpha\beta := (a_1 + b_1i + c_1j + d_1k)(a_2 + b_2i + c_2j + d_2k)$$

$$\begin{aligned} = & a_1a_2 + a_1b_2i + a_1c_2j + a_1d_2k + b_1a_2i + b_1b_2i^2 + b_1c_2ij \\ & + b_1d_2ik \end{aligned}$$

$$+c_1a_2j + c_1b_2ji + c_1c_2j^2 + c_1d_2jk + d_1a_2k + d_1b_2ki + d_1c_2kj + d_1d_2k^2.$$

عند الاختصار نلاحظ أن عملية الضرب تبديلية بين الأعداد الحقيقية لكنها غير تبديلية بالنسبة للأعداد فوق العقديّة باستخدام الخصائص الأساسية (1)، يمكن كتابة عملية الضرب بالشكل:

$$\begin{aligned} \alpha\beta &= a_1a_2 + a_1b_2i + a_1c_2j + a_1d_2k + b_1a_2i - b_1b_2 + b_1c_2k \\ &\quad - b_1d_2j \\ &\quad + c_1a_2j - c_1b_2k - c_1c_2 + c_1d_2i + d_1a_2k + d_1b_2j - d_1c_2i \\ &\quad - d_1d_2 \end{aligned}$$

بتجميع الحدود بالنسبة للوحدات التخيلية، نحصل على قاعدة الضرب فوق العقدي.

تعريف 4 الخصائص التجميعية والتوزيعية: [1]

إنّ الخاصّتين التجميعية وتوزيع الضرب على الجمع محققتان بالنسبة للأعداد فوق العقديّة حيث أنّ:

$$(v) \text{ الخاصّة التبديلية للجمع}$$

$$\alpha + \beta = \beta + \alpha ; \forall \alpha, \beta \in \mathbb{H}$$

$$(vi) \text{ الخاصّة التجميعية للجمع}$$

$$\alpha + (\beta + \gamma) = (\alpha + \beta) + \gamma ; \forall \alpha, \beta, \gamma \in \mathbb{H}$$

$$(vii) \text{ توزيع الضرب على الجمع}$$

$$\alpha(\beta + \gamma) = \alpha\beta + \alpha\gamma , (\beta + \gamma)\alpha = \beta\alpha + \gamma\alpha ; \forall \alpha, \beta, \gamma \in \mathbb{H}$$

$$(viii) \text{ الخاصّة التجميعية للضرب}$$

$$(\alpha\beta)\gamma = \alpha(\beta\gamma) ; \forall \alpha, \beta, \gamma \in \mathbb{H}$$

على الرغم من أن الجمع تبديلي، إلا أن الضرب ليس كذلك، فمثلاً لو أخذنا
 $ij = k$ بينما $ji = -k$. أي أنه في الحالة العامة $\alpha\beta$ لا يساوي $\beta\alpha$ [2]
 لأن:

بفرض

$$\begin{aligned}\alpha\beta &= (a_1a_2 - b_1b_2 - c_1c_2 - d_1d_2) \\ &\quad + (a_1b_2 + b_1a_2 + c_1d_2 - d_1c_2)i \\ &\quad + (a_1c_2 - b_1d_2 + c_1a_2 + d_1b_2)j \\ &\quad + (a_1d_2 + b_1c_2 - c_1b_2 + d_1a_2)k\end{aligned}$$

أما:

$$\begin{aligned}\beta\alpha &= (a_1a_2 - b_1b_2 - c_1c_2 - d_1d_2) \\ &\quad + (a_1b_2 + b_1a_2 - c_1d_2 + d_1c_2)i \\ &\quad + (a_1c_2 + b_1d_2 + c_1a_2 - d_1b_2)j \\ &\quad + (a_1d_2 - b_1c_2 + c_1b_2 + d_1a_2)k\end{aligned}$$

تعريف 5: **Special Quaternion** حيادي الجمع وحيادي الضرب

[1]

إنَّ العدد فوق العقدي $0_{\mathbb{H}} = 0 + 0i + 0j + 0k$ هو العنصر الحيادي
 بالنسبة للجمع، ويسمى حيادي الجمع. والعدد فوق العقدي $1 + 0i + 0j + 0k$
 هو حيادي الضرب.

تعريف 6 مرافق العدد فوق العقدي Quaternion Conjugation:

[2]

ليكن $\alpha = a_1 + b_1i + c_1j + d_1k \in \mathbb{H}$ عدداً فوق عقدي، نعرف المرافق لـ α بالشكل:

$$\bar{\alpha} = a_1 - b_1i - c_1j - d_1k$$

تعريف 7 النّظيم (المعيار) Norm: [2]

ليكن $\alpha, \beta \in \mathbb{H}$ بحيث:

$$\beta = a_2 + b_2i + c_2j + d_2k, \alpha = a_1 + b_1i + c_1j + d_1k$$

يعرف تنظيم α بالشكل:

$$N(\alpha) = \alpha\bar{\alpha} = a_1^2 + b_1^2 + c_1^2 + d_1^2$$

ويحقق الخاصّة الضربية $N(\alpha\beta) = N(\alpha)N(\beta)$

$$\begin{aligned} N(\alpha\beta) &= N(a_1a_2 + a_1b_2i + a_1c_2j + a_1d_2k + b_1a_2i - b_1b_2 \\ &\quad + b_1c_2k - b_1d_2j + c_1a_2j - c_1b_2k - c_1c_2 + c_1d_2i \\ &\quad + d_1a_2k + d_1b_2j - d_1c_2i - d_1d_2) \\ &= (a_1a_2)^2 + (a_1b_2)^2 + (a_1c_2)^2 + (a_1d_2)^2 \\ &\quad + (b_1a_2)^2 + (b_1b_2)^2 + (b_1c_2)^2 + (b_1d_2)^2 + (c_1a_2)^2 \\ &\quad + (c_1b_2)^2 + (c_1c_2)^2 + (c_1d_2)^2 + (d_1a_2)^2 + (d_1b_2)^2 \\ &\quad + (d_1c_2)^2 + (d_1d_2)^2 \\ &= (a_1^2 + b_1^2 + c_1^2 + d_1^2)(a_2^2 + b_2^2 + c_2^2 + d_2^2) \\ &= N(\alpha)N(\beta) \end{aligned}$$

تعريف 8 النظرير الجمعي invers element : [1]

ليكن $\alpha = a_1 + b_1i + c_1j + d_1k$ نعرف النظرير الجمعي للعدد α بالشكل:

$$-\alpha = -a_1 - b_1i - c_1j - d_1k$$

تعريف 9 النظرير الضربي (المقلوب) invers element : [2]

إن الأعداد فوق العقديّة تشكّل جبر قسمة غير تبديلي، ونعرف النظرير الضربي بالشكل:

نقول إن $\alpha = a_1 + b_1i + c_1j + d_1k$ مقلوب يميني (يساري) إذا

$$\text{وجد } \beta \in \mathbb{H}(K) \text{ بحيث تحقق: } \alpha\beta = 1 \text{ ونرمز لها بـ } \alpha^{-1}$$

بصفة عامة ليس كل عنصر من $\mathbb{H}(K)$ يملك مقلوب، فمثلاً ليكن

$\mathbb{H} = \mathbb{Z}$ العناصر القابلة للقلب عندئذ هي:

$$\{\pm 1, \pm i, \pm j, \pm k\} \subset \mathbb{H}(\mathbb{Z}) \text{ ولكن إذا كان هناك أي منها،}$$

يمكن حسابه بالشكل:

$$\alpha^{-1} = \frac{\bar{\alpha}}{N(\alpha)} = \frac{a_1}{N(\alpha)} - \frac{b_1}{N(\alpha)}i - \frac{c_1}{N(\alpha)}j - \frac{d_1}{N(\alpha)}k$$

تعريف 10 قسمة الأعداد فوق العقديّة Quaternion Quotient : [1]

قسمة الأعداد فوق العقديّة تتعلق بمفهوم النظرير الضربي وكون ضرب الأعداد

فوق العقديّة غير تبديلي تكون قسمة عددين فوق عقديين α و β بطريقتين إمّا

$\alpha\beta^{-1}$ أو $\beta^{-1}\alpha$ ، أي أننا لن نكون قادرين على تمثيل القسمة بالشكل $\frac{\alpha}{\beta}$ لأنّه

لن يحدّد فيما إذا كُنّا نقسّم على β من اليمين أو من اليسار فنكتب $\alpha\beta^{-1} = \frac{\bar{\beta}\alpha}{|\beta|^2}$ وتسمّى قسمة من اليمين، و $\beta^{-1}\alpha = \frac{\bar{\beta}\alpha}{|\beta|^2}$ وتسمّى قسمة من اليسار.

نلاحظ أنه إذا كان α و β عددين فوق عقديين بحتين، عندئذ $\alpha\beta^{-1}$ هو مرافق $\beta^{-1}\alpha$.

لنأخذ على سبيل المثال $\alpha = j - k$ و $\beta = i$ ، إن $\alpha\beta^{-1} = (j - k)(-i) = k + j$ و $\beta^{-1}\alpha = (-i)(j - k) = -k - j$. نلاحظ أنّ $\overline{\alpha\beta^{-1}} = -k - j = \beta^{-1}\alpha$.

تعريف 11 أعداد ليبشترز الصّحيحة Lipschitz integers: [2]

نعرف مجموعة أعداد ليبشترز الصحيحة بالشكل الآتي:

$$\left\{ a_1 + a_2 i + a_3 j + a_4 k : a_1, a_2, a_3, a_4 \in \mathbb{Z} \right\}$$

ويرمز لها بالرمز \mathcal{L} حيث $\mathcal{L} = H(\mathbb{Z})$

تعريف 12 حلقة ليبشترز Lipschitz ring: [2]

تشكّل مجموعة أعداد ليبشترز الصّحيحة مع عمليتي الجمع والضرب حلقة، نرمز لها بالرمز $(\mathcal{L}, +, \cdot)$ وتدعى حلقة أعداد ليبشترز.

تعريف 13 العدد فوق العقدي الأولي The Prime Quaternion: [2]

ليكن $\alpha \in \mathcal{L}$ نقول عن α أنه عدد فوق عقدي أولي إذا لم يكن عنصر وحدة، ووجد $\beta, \delta \in \mathcal{L}$ تحقق $\alpha = \beta\delta$ بحيث إما β أو δ عنصر وحدة

تعريف 14 قانون Ore في \mathcal{L} :

ليكن $x, y \in \mathcal{L}$ ، يوجد $x', y' \in \mathcal{L}$ يحقق:

$$x'y = y'x$$

حيث $N(y') = N(y)$ و $N(x') = N(x)$

تعريف 15 الحلقة النيوثرية Noetherian ring :a

نقول عن الحلقة إنها نيوثرية من اليسار (اليمين) إذا كانت تحقق شرط انقطاع السلاسل المتزايدة للمثاليات اليسارية (اليمينية)

أي لأجل أي سلسلة متزايدة من المثاليات اليسارية (اليمينية)

$$I_1 \subseteq I_2 \subseteq I_3 \subseteq \dots \subseteq I_m \subseteq \dots$$

يوجد $n \in \mathbb{N}^*$ تحقق $I_n = I_{n+1} = \dots$

تعريف 16 الحلقة النيوثرية Noetherian ring :a [3]:

تكون الحلقة نيوثرية إذا وفقط إذا كان كل مثالي يساري (يميني) فيها منته التوليد.

تعريف 17 الحلقة الأرتينية Artinian ring :

نقول عن الحلقة إنها آرتينية من اليسار (اليمين) إذا كانت تحقق شرط انقطاع السلاسل المتناقصة للمثاليات اليسارية (اليمينية)

أي لأجل أي سلسلة متزايدة من المثاليات اليسارية (اليمينية)

$$I_1 \supseteq I_2 \supseteq I_3 \supseteq \dots \supseteq I_m \supseteq \dots$$

يوجد $n \in \mathbb{N}^*$ تحقق $I_n = I_{n+1} = \dots$

تعريف 18 المثالي منته التوليد: [3]

لتكن L حلقة و S مجموعة جزئية في L وغير خالية.

1. نسمي المثالي اليساري (اليميني) $\langle S \rangle$ بالمثالي اليساري المولد بالمجموعة S
2. إذا كانت المجموعة S منتهية عندئذ نقول عن المثالي اليساري (اليميني) $\langle S \rangle$ إنه منته التوليد وفي الحالة المعاكسة نقول إن $\langle S \rangle$ غير منته التوليد.

تعريف 19 المثاليات منتهية التوليد: [3]

لتكن L حلقة و A, B, C, D مثاليات يسارية (بمينية) مغايرة للصفر في L وليكن

$$k = A \oplus B \oplus C \oplus D$$

الشرط اللازم والكافي كي يكون k منته التوليد هو أن يكون كل من A, B, C, D منته التوليد.

تعريف 20 الحلقة الإقليدية Euclidean ring: [3]

لتكن \mathcal{H} حلقة، نقول عن الحلقة \mathcal{H} أنها حلقة إقليدية إذا حققت الشروط:

1. الحلقة \mathcal{H} منطقة تكاملية
2. يوجد تطبيق $\varphi: \mathcal{H}^* \rightarrow \mathbb{N}$ يحقق أيضاً كان $\alpha, \beta \in \mathcal{H}^*$ فإن
$$\mathcal{H}^* = \mathcal{H} / \{0\} \quad \text{حيث } \varphi(\alpha) \leq \varphi(\alpha\beta)$$
3. لأجل أي عنصرين $\alpha, \beta \in \mathcal{H}$ حيث $\beta \neq 0$ و $N(\alpha) > N(\beta)$ يوجد $\rho, \tau \in \mathcal{H}$ يحققان $\alpha = \rho\beta + \tau$ حيث إما $\tau = 0$ أو
$$\varphi(\rho) < \varphi(\beta)$$

نسمي التطبيق φ بالدالة الإقليدية.

تعريف 21 المثالي الرئيسي Principle Ideal: [3]

لتكن \mathcal{L} حلقة و A مثالي في هذه الحلقة. نقول عن المثالي A إنه مثالي يميني (يساري) رئيسي فيها إذا وجد $x \in \mathcal{L}$ بحيث $A = x\mathcal{L}$ ($A = \mathcal{L}x$)

تعريف 22 حلقة المثاليات اليمينية (اليسارية) الرئيسية: [3]

نقول عن الحلقة إنها حلقة مثاليات يمينية رئيسية إذا حققت الشروط:

1. الحلقة منطقة تكاملية.
2. كل مثالي يميني (يساري) في الحلقة هو مثالي رئيسي.

نتيجة 1:

1. حلقة المثاليات الرئيسية تحقق شرط انقطاع السلاسل المتزايدة للمثاليات في \mathcal{L} .
2. كل حلقة مثاليات رئيسية هي حلقة نيوتريّة.
3. حلقة \mathbb{Z} هي حلقة مثاليات رئيسية وكل مثالي فيها من الشكل $m\mathbb{Z}$ حيث $m > 0$ عدد صحيح.
4. كل حلقة إقليدية هي حلقة مثاليات رئيسية.
5. كل حقل هو حلقة مثاليات رئيسية لأن الحقل هو منطقة تكاملية، ومن جهة أخرى كل حقل لا يحوي مثاليات تختلف عن الحقل و $\{0\}$.

تعريف 23 أعداد هورويتز الصحيحة Hurwitz integers: [2]

مجموعة أعداد هورويتز الصحيحة هي المجموعة $(\omega + \mathcal{L}) \cup \mathcal{L}$ حيث أن $\omega = \frac{1}{2}(1 + i + j + k)$ عدد فوق عقدي.

$$\mathcal{H} = \left\{ a + bi + cj + dk : a, b, c, d \in \mathbb{Z} \text{ or } a, b, c, d \in \mathbb{Z} + \frac{1}{2} \right\}$$

ويرمز لهذه المجموعة بـ \mathcal{H} .

تعريف 24 حلقة هورويتز Hurwitz ring : [2]

لتكن $\alpha, \beta \in \mathcal{H}$ إن كل من عمليتي الجمع والضرب المعروفة تحقق خاصّة الإغلاق وتحقق الخاصتين التجميعية والتوزيعية فنُدعو $(\mathcal{H}, +, \cdot)$ حلقة هورويتز.

2.3. المثاليات في حلقة ليبشتز Ideal in Lipchitz

تعريف 25 علاقة التكافؤ في حلقة ليبشتز equivalence relation :between ideals in \mathcal{L}

نعرف علاقة التكافؤ بين المثاليات في ليبشتز بالشكل:

لتكن $I_1, I_2 \in \mathcal{L}$ نكتب $I_1 \sim I_2$ إذا وفقط إذا وجد $x_1, x_2 \in \mathcal{L}$ يحقق $x_1 I_1 = x_2 I_2$ ، العلاقة \sim هي علاقة تكافؤ لأن:

- $I_1 \sim I_1$ أي العلاقة \sim انعكاسية.
- إذا كان $I_1 \sim I_2$ فإن $I_2 \sim I_1$ أي العلاقة \sim تناظرية.
- إذا كان $I_1 \sim I_2$ و $I_2 \sim I_3$ عندئذٍ يوجد $x_1, x_2, x_3, x_4 \in \mathcal{L}$ تحقق $x_1 I_1 = x_2 I_2$ و $x_3 I_2 = x_4 I_3$

والآن من تعريف Ore يوجد $x'_3, x'_2 \in \mathcal{L}$ يحقق $x'_3 x_2 = x'_2 x_3$ وبالتالي:

$$x'_3 x_1 I_1 = x'_3 x_2 I_2 = x'_2 x_3 I_2 = x'_2 x_4 I_3$$

هذا يعني أن $I_1 \sim I_3$ أي العلاقة \sim متعدية

مبرهنة 1:

أي مثالي في \mathcal{L} إما مثالي رئيسي أو مثالي مولد بعنصرين.

ملاحظة 1:

$$\mathcal{L} \cong \mathbb{Z} \oplus \mathbb{Z}i \oplus \mathbb{Z}j \oplus \mathbb{Z}k$$

مبرهنة 2:

صف المثاليات اليمينية $\mathcal{C}l_R(\mathcal{L})$ المكون من عنصرين، يكافئ صف المثاليات الرئيسية ويكافئ صفوف جميع المثاليات من الشكل $(\alpha, \alpha\omega)$ بحيث $\alpha \in \mathcal{L}$

$$\omega = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}i + \frac{1}{2}j + \frac{1}{2}k \text{ و عدد ليبشتز صحيح من نظيم زوجي و}$$

نتيجة 1:

أي مثالي في \mathcal{L} إما مثالي رئيسي أو من الشكل $(\alpha, \alpha\omega)$

مبرهنة 3:

حلقة ليبشتز هي حلقة نيوثرية وليست آرثينية

البرهان:

الحلقة \mathcal{L} يمينية نيوثرية (نيوثرية من اليمين) لأن كل مثالي يميني في \mathcal{L} منته التوليد.

وليست آرثينية لأنه:

إذا كانت $p_i \in \mathbb{Z}$ أولية، فنتشكل سلسلة المثاليات اليمينية

$$p_1 \supseteq (p_1 p_2) \dots \supseteq (p_1 p_2 \dots p_n) \supseteq \dots$$

غير منتهية.

ملاحظة 1:

حلقة لبيشتر ليست حلقة مثاليات رئيسية لأن:

ليكن $(1 - i, 1 + k)$ مثالي يميني في \mathcal{L} لن يكون مثالي رئيسي.

بفرض $(1 - i, 1 + k) = x\mathcal{L}$ حيث $x \in \mathcal{L}$ وبالتالي يوجد $l_1, l_2 \in \mathcal{L}$

تحقق

$$1 - i = xl_1, 1 + k = xl_2$$

بأخذ النظم نميز حالتين:

1. $N(x) = 1$ وبالتالي x عنصر وحدة أي $(1 - i, 1 + k) = \mathcal{L}$

عندئذ يوجد $\alpha_1, \alpha_2 \in \mathcal{L}$ يحقق $(1 - i)\alpha_1 + (1 + k)\alpha_2 = 1$

$$\begin{aligned} 1 &= (1 - i)\alpha_1 + (1 - i)\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}i + \frac{1}{2}j - \frac{1}{2}k\right)\alpha_2 \\ &= (1 - i)\left(\alpha_1 + \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}i + \frac{1}{2}j - \frac{1}{2}k\right)\alpha_2\right) \end{aligned}$$

وهذا غير منطقي.

2. $N(x) = 2$ عندئذ $N(l_2) = N(l_1) = 1$ أي x ستكون مرافق

يميني لكل من $(1 - i)$ و $(1 + k)$ ومن ثم $(1 - i)$ سيكون مرافق

يميني لـ $(1 + k)$

وهذا ليس المطلوب

نتيجة 2:

بما أن حلقة لبيشتر ليست حلقة مثاليات رئيسية وبالتالي لن تكون حلقة إقليدية.

3.3. حلقة هورويتز Hurwitz ring:

مبرهنة 1:

حلقة هورويتز هي حلقة إقليدية.

البرهان:

1. الحلقة \mathcal{H} منطقة تكاملية

2. لنعرف العلاقة $\mathcal{H}^* \rightarrow \mathbb{N}$ بالشكل الآتي:

ليكن $a + bi + cj + dk \in \mathcal{H}$ وليكن:

$$\varphi(a + bi + cj + dk) = a^2 + b^2 + c^2 + d^2$$

إنّ φ تطبيق.

ليكن $\alpha, \beta \in \mathcal{H}$ عندئذ:

$$\begin{aligned} \alpha\beta &= (a_1a_2 - b_1b_2 - c_1c_2 - d_1d_2) \\ &\quad + (a_1b_2 + b_1a_2 + c_1d_2 - d_1c_2)i \\ &\quad + (a_1c_2 - b_1d_2 + c_1a_2 + d_1b_2)j \\ &\quad + (a_1d_2 + b_1c_2 - c_1b_2 + d_1a_2)k \end{aligned}$$

ومنه يكون:

$$\begin{aligned} \varphi(\alpha\beta) &= \varphi((a_1a_2 - b_1b_2 - c_1c_2 - d_1d_2) \\ &\quad + (a_1b_2 + b_1a_2 + c_1d_2 - d_1c_2)i \\ &\quad + (a_1c_2 - b_1d_2 + c_1a_2 + d_1b_2)j \\ &\quad + (a_1d_2 + b_1c_2 - c_1b_2 + d_1a_2)k) \\ &= (a_1^2 + b_1^2 + c_1^2 + d_1^2)(a_2^2 + b_2^2 + c_2^2 + d_2^2) \\ &= \varphi(\alpha)\varphi(\beta) \end{aligned}$$

وهذا يبين أن $\varphi(\beta) \leq \varphi(\alpha\beta)$ حيث $\mathcal{H}^* = \mathcal{H}/\{0\}$.

3. أيًا كان $\alpha, \beta \in \mathcal{H}$ بحيث $N(\alpha) > N(\beta)$ ونعرف:

$$\delta = \beta^{-1}\alpha = \frac{\bar{\beta}\alpha}{N(\alpha)} = d_1 + d_2i + d_3j + d_4k \notin \mathcal{H}$$

لأنه لو كان $\delta \in \mathcal{H}$ لأصبح $\alpha = \beta\delta + 0$ أي β يقسم α .

ولنفرض ρ أقرب رباعي صحيح لـ δ وليكن $m, n, p, q \in \mathbb{Z}$ بحيث:

$$|m - d_1| \leq \frac{1}{2}, |n - d_2| \leq \frac{1}{2}, |p - d_3| \leq \frac{1}{2}, |q - d_4| \leq \frac{1}{2}$$

تحقق:

$$\begin{aligned} \beta^{-1}\alpha &= (m - m + d_1) + (n - n + d_2)i + (p - p + d_3)j \\ &\quad + (q - q + d_4)k \\ &= (m + ni + pj + qk) + [(d_1 - m) + (d_2 - n)i \\ &\quad + (d_3 - p)j + (d_4 - q)k] \end{aligned}$$

يصبح لدينا:

$$\alpha = (m + ni + pj + qk)\beta + [(d_1 - m) + (d_2 - n)i + (d_3 - p)j + (d_4 - q)k]\beta$$

$$\rho = (m + ni + pj + qk) \text{ نض } \text{ع}$$

$$\tau = [(d_1 - m) + (d_2 - n)i + (d_3 - p)j + (d_4 - q)k]\beta$$

أي:

$$\alpha = \rho\beta + \tau$$

إما أن يكون $\tau = 0$ فيتحقق المطلوب.

أو $\tau \neq 0$ عندئذ:

$$\begin{aligned}\varphi(\tau) &= \varphi[(d_1 - m) + (d_2 - n)i + (d_3 - p)j + (d_4 - q)k]\varphi(\beta) \\ &= \\ &= [(d_1 - m)^2 + (d_2 - n)^2 + (d_3 - p)^2 \\ &+ (d_4 - q)^2]\varphi(\beta)\end{aligned}$$

وبالتالي:

$$N(\tau) \leq 4 \left(\frac{1}{2}\right)^2 \varphi(\beta) < \varphi(\beta)$$

مما سبق نجد أن حلقة هورويتز \mathcal{H} هي حلقة إقليدية.

نتيجة 1:

إن كل حلقة إقليدية هي حلقة مثاليات رئيسية وكل حلقة مثاليات رئيسية هي حلقة نيوترية
نستنتج أن \mathcal{H} حلقة نيوترية.

مبرهنة 2:

حلقة هورويتز نيوترية وليست آرثينية.

البرهان:

حلقة هورويتز حلقة نيوترية لأنها حلقة مثاليات رئيسية
وليست آرثينية لأنه:

إذا كانت $p_i \in \mathbb{Z}$ أولية، فنتشكل سلسلة المثاليات اليمينية:

$$p_1 \supseteq (p_1 p_2) \dots \supseteq (p_1 p_2 \dots p_n) \supseteq \dots$$

غير منتهية.

مبرهنة 3:

ليكن $h \in \mathcal{H}$ نقول إنَّ h أولي في \mathcal{H} إذا وفقط إذا كان $N(h)$ كسري أولي

البرهان:

ليكن $h \in \mathcal{H}$ عدد هورويتز أولي عندئذٍ يكتب بالشكل:

$$h = \alpha\beta : \alpha, \beta \in \mathcal{H}$$

إما α عنصر وحدة أو β عنصر وحدة، بأخذ التنظيم:

$$N(h) = N(\alpha\beta) = N(\alpha)N(\beta)$$

إذا كان α عنصر وحدة فإنَّ $N(\alpha) = 1$ أو β عنصر وحدة عندئذٍ $N(\beta) = 1$ أي

أنَّ $N(h)$ عدد كسري أولي

وبالعكس:

ليكن $N(h)$ عدد كسري أولي حيث $h \in \mathcal{H}$ عندئذٍ يمكن كتابة $N(h)$ بالشكل:

$$N(h) = p$$

حيث $p \in \mathbb{Z}^+$ عدد أولي و $h = \alpha\beta : \alpha, \beta \in \mathcal{H}$ بأخذ التَّظيم:

$$p = N(h) = N(\alpha\beta) = N(\alpha)N(\beta)$$

بما أنَّ p عدد أولي، إما $N(\alpha) = 1$ أي α عنصر وحدة أو $N(\beta) = 1$

عندئذٍ β عنصر وحدة وبالتالي h عدد أولي.

4. الاستنتاجات والتوصيات

من خلال ما سبق نجد أنَّ حلقة ليشتر ليست حلقة مثاليات رئيسية وبالتالي لن تكون

حلقة إقليدية بينما حلقة هورويتز حلقة إقليدية أي أنها حلقة مثاليات رئيسية وكلاً من

الحلقتين هي حلقة نيوترية وليست آرتينية.

كذلك أثبتنا أنَّ عدد هورويتز يكون أولي إذا وفقط إذا كان نظيمه أولي.

التوصيات:

نوصي بالتحقق فيما إذا كان كلاً من حلقتي ليشتر وهورويتز حلقات منتظمة أو حلقات

بسيطة.

5. قائمة المراجع

- [1]. MORAIS J, SPRÖBIG W, GEORGIEV S, 2014-Real Quaternionic Calculus Handbook. Springer Basel, New York, 222p.
- [2]. Milan Markovic. Factorization of Natural Numbers Based on Quaternion Algebra using Lipschitz Integers 2014
- [3]. د. حمزة إبراهيم حاكمي. بنى جبرية (2) منشورات جامعة دمشق 2012-2013.

توزع متفرعات القرون البحرية (Cladocera) وتغيراتها الزمانية والمكانية في المياه السطحية الشاطئية لمدينة اللاذقية _ سوريا

د. كمال سالم الحنون*، حيدر بسام حسن**

ملخص

تمت دراسة الغزارة الفصلية وتغيرات توزع أنواع متفرعات القرون في الفترة بين أكتوبر 2019 وسبتمبر 2020. أخذت العينات أفقياً من الطبقة السطحية للمياه. تم تحديد ستة أنواع من متفرعات القرون البحرية في مناطق الدراسة وهي: *Penilia avirostris*، *Evadne spinifera*، *Evadne nordmanni*، *Pleopis tergestina*، *Pleopis polyphemoides*، *Podon intermedius*. كانت الغزارة المتوسطة الفصلية العليا لكل أنواع متفرعات القرون 270 فرد/م³ في الربيع، وارتبطت تغيرات غزارة الأنواع بالتقلبات المناخية وتغيرات العوامل البيئية، إذ كانت الغزارة المتوسطة الفصلية العليا للنوع *P. avirostris* 33.2 فرد/م³ في الربيع، وقد وجد في كل المناطق وجميع فصول السنة. وتم العثور على النوع *E. spinifera* في جميع العينات خلال فترة الدراسة، وكانت الغزارة المتوسطة العليا له 298 فرد/م³ في الربيع. كما وجد النوعان *E. nordmanni* و *P. intermedius* بشكل نادراً جداً في منطقة الدراسة، في حين ظهر النوع *PL. tergestina* في الصيف والخريف، وكانت الغزارة المتوسطة العليا في المحطات الملوثة القريبة من الشاطئ، إذ بلغت 177 فرد/م³ في الخريف. كما تم العثور على أنواع *PL. polyphemoides* في المناطق الملوثة فقط، وكانت الغزارة المتوسطة العليا له 39 فرد/م³ في الربيع.

الكلمات المفتاحية: متفرعات القرون البحرية، التغيرات الزمانية، التغيرات المكانية، الغزارة، اللاذقية.

*أستاذ دكتور، قسم علم الحياة الحيوانية، كلية العلوم، جامعة تشرين، اللاذقية، سوريا.
* ماجستير علم البيئة المائية الحيوانية، قسم علم الحياة الحيوانية، كلية العلوم، جامعة تشرين، اللاذقية، سوريا.

Distribution of Marine Cladoceran species and spatial and temporal changes in the coastal waters of Lattakia City-Syria

Abstract:

Seasonal abundance and distribution of Cladocera species were studied in the coastal waters of Lattakia City in the period between October 2019 and September 2020. Samples were taken horizontally from surface layer of water in three regions, and in two stations that differ in their distance from the beach from each region. Six marine cladoceran species which are *Penilia avirostris*, *Evadne spinifera*, *Evadne nordmanni*, *Pleopis tergestina*, *Pleopis polyphemoides*, and *Podon intermedius* were determined in the study regions. Maximum average abundance of Cladocera species was found 209 ind./m³ in autumn. Maximum average abundance of *P. avirostris* was observed 16.3 ind./m³ in spring and this species was found in all seasons and all regions of this study. *E. spinifera* was found in all samples during the study period, Maximum average abundance was 198 ind./m³ in spring. *E. nordmanni* was found very rarely in the study area. *Pl. tergestina* species appeared in summer and autumn, Maximum average abundance reached 177 ind./m³ in autumn. *Pl. polyphemoides* species was found only in polluted stations, Maximum average abundance was 39 ind./m³ in spring. *P. intermedius* species found in low abundances, Maximum average abundance reached 35 ind./m³ in autumn.

Keywords: Marine, Cladoceran, Distribution, Lattakia City.

1- مقدمة

يعد البحر المتوسط منطقة بيئية فريدة من نوعها. حيث يخضع لمجموعة كبيرة من الضغوط البشرية التي تتمثل بكميات الملوثات (العضوية، الكيمائية، النفطية) والتي يتم التخلص منها في مياه البحر، بالإضافة لكونه محاطاً بشكل كلي تقريباً باليابسة، وتبادل الكتل المائية مع غيره من البحار والمحيطات ضعيف [1]، كما أن زيادة الجريان السطحي من اليابسة وارتفاع مدخلات مياه الأنهار والقيم المرتفعة من الرواسب والملوثات العضوية في مياه البحر يلعب دوراً كبيراً في توزيع وغزارة العوالق الحيوانية في شرق المتوسط [2]، لذلك تكون البيئات الساحلية أماكن ذات مخاطر بيئية عالية نتيجة جملة العمليات البيوجيوكيميائية المعقدة والأنشطة البشرية المكثفة التي تزيد بشكل كبير وباستمرار كميات الملوثات العضوية وغير العضوية في البيئة البحرية [3].

تتقارب الخصائص الهيدروكيميائية للمياه الشاطئية لمدينة اللاذقية بحكم موقعها الجغرافي من خصائص مياه الحوض الشرقي للبحر المتوسط (بحر الليفانتين) [4]، وتؤدي مجموعة العوامل المرتبطة بالظروف الجغرافية والمناخية ومختلف الأنشطة البشرية في مدينة اللاذقية، إلى تغيير بعض هذه الخصائص مما يشكل ضرراً بالغاً بالنظام البيئي الساحلي [5].

تعد درجة الحرارة والملوحة، وكذلك توافر الغذاء من العوامل الرئيسية التي قد تؤثر على التوزيع الزمني للعوالق الحيوانية [6].

اعتبرت متفرعات القرون كمجموعة غير ناجحة في البيئة البحرية، وهناك فقط 8 أنواع بحرية حقيقية، ونجاح متفرعات القرون في البيئات البحرية يرتبط ارتباطاً وثيقاً ببقاء مراحل دورة حياتها [7]. تلعب متفرعات القرون دوراً هاماً في السلسلة الغذائية

توزع متفرعات القرون البحرية (*Cladocera*) وتغيراتها الزمانية والمكانية في المياه السطحية الشاطئية لمدينة اللاذقية - سوريا

كونها المستهلكات الأولى للعوالق النباتية وتنقل الطاقة إلى المستويات العليا الأخرى، وأنها تشكل واحدة من الوجبات الغذائية الرئيسة للأسماك البحرية ويرقاتها [8،9].

تم تحديد ستة أنواع من متفرعات القرون في الدراسات المحلية للمياه الشاطئية السورية، وهي: *Evadne spinifera*، *Penilia avirostris*، *Evadne*، *Podon nordmanni*، *Pleopis tergestina*، *Pleopis polyphemoides*، *intermedius*. حيث حددت أربعة أنواع من متفرعات القرون في المياه الشاطئية لمدينة اللاذقية [5]، [6]، بينما وجد في عام 2014 ستة أنواع في المياه الشاطئية لمدينة جبلة جنوب اللاذقية [7]، أما في المياه الشاطئية لمدينة طرطوس حددت فقط ثلاثة أنواع من متفرعات القرون البحرية [8]، كما أجريت العديد من الدراسات على متفرعات القرون في المياه الشاطئية المتاخمة للمياه السورية، في المياه اللبنانية [9،10،11]، وفي المياه التركية في خليج إسكندرون [12،13،14].

1-1. أهمية البحث وأهدافه:

تعود أهمية البحث لكونه من الدراسات القليلة جداً التي تتعلق بدراسة العوالق الحيوانية بشكل عام، وتوزع أنواع رتبة متفرعات القرون بشكل خاص.

بينما يهدف البحث لدراسة التغيرات الزمانية والمكانية لمتفرعات القرون خلال فصول السنة المختلفة، و تأثير بعض العوامل البيئية عليها.

2- مواد البحث وطرائقه

2-1 منطقة الدراسة:

أجريت هذه الدراسة في المياه الشاطئية لمدينة اللاذقية في سوريا، من أكتوبر 2019 إلى سبتمبر 2020. أخذت العينات من ثلاث مناطق: منطقة نظيفة نسبياً (A)

وهي بعيدة عن مصادر التلوث، منطقتان مع مستويات مختلفة من مياه الصرف الصحي، المنطقة (B) $35^{\circ}32'16''$ N $35^{\circ}45'57''$ E، المنطقة (C) $35^{\circ}30'17''$ N $35^{\circ}47'17''$ E، وفي محطتين في كل منطقة: المحطة الأولى ضمت محطتين قريبتين من بعضهما وعلى بعد 25م و50م على التوالي، والمحطة الثانية على بعد 2000م من الشاطئ، كما هو موضح في الشكل (1). من الجدير بالذكر أن قنوات الصرف الصحي تخدم المجمعات السكنية لمدينة اللاذقية.



شكل (1) مناطق الدراسة في المياه الشاطئية لمدينة اللاذقية.

2-2 جمع العينات:

جمعت عينات العوالق الحيوانية أفقياً من الطبقة السطحية للماء مرة واحدة في الشهر وعلى مدار العام، وذلك باستخدام شبكة العوالق WP2 وتقوب الشبكة بحجم 200 ميكرون. ثم وضعت العينات في عبوات بلاستيكية وعملت بمحلول الفورمول 4%.

ومن ثم تم نقلها إلى مخابر قسم علم الحياة الحيوانية في كلية العلوم في جامعة تشرين.
تم حساب غزارة أنواع متفرعات القرون بأخذ 1 مل من كل عينة و بثلاثة تكرارات وعدها
تحت المجهر. ثم أخذ متوسطات النتائج وحساب قيم الغزارة.

وتحسب الغزارة مقدرة ب فرد/م³ بالعلاقة التالية (Dajos ,1975):

$$A = N/V$$

حيث: A الغزارة مقدرة ب فرد/م³، N عدد الأفراد الكلي في العينة، V حجم المياه
المرشحة.

ويتم حساب حجم المياه المرشحة باستخدام طريقة (De Bernard ,1984) وفق العلاقة
التالية:

$$V = \pi r^2 d$$

حيث: V حجم المياه المرشحة، π ثابت (3.14)، r^2 نصف قطر الشبكة، d المسافة
التي جرت بها الشبكة.

تم قياس درجة الحرارة والملوحة والأوكسجين المذاب في الماء (DO) والشفافية
من الطبقة السطحية للماء وذلك أثناء جمع العينات، وتم قياس عاملي درجة الحرارة
والأوكسجين المذاب في الماء باستخدام جهاز من النمط (MARTINI MI 605)،
في حين قيسَت الملوحة باستخدام جهاز من نمط (WTW Cond315i)، وتم قياس
درجة الحموضة باستخدام جهاز من نمط (WATERPROOF PH-033)، وقيسَت
الشفافية باستخدام قرص سيكي، بينما جرى قياس مقدار الطلب الحيوي على الأوكسجين
خلال خمسة أيام Biological Oxygen Demand (BOD)₅ وهو قياس غير مباشر

لكمية المواد العضوية في الماء، بواسطة جهاز (BOD) من نمط (WTW OxiTop) في المختبر. (IS6.IS1)

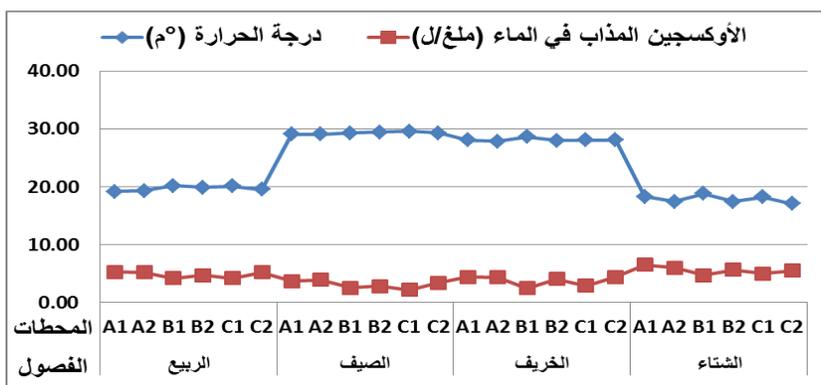
أجري تحليل معامل الارتباط بطريقة سييرمان للمقارنة ارتباطات غزارات الأنواع مع قياسات العوامل البيئية، باستخدام برنامج SPSS.

3- النتائج:

3-1 العوامل البيئية :

كانت لدرجات الحرارة دورة موسمية واضحة تمثلت بالفترة الباردة في الشتاء والربيع، والفترة الدافئة في الصيف والخريف، تراوحت القيم المتوسطة لدرجة الحرارة في منطقة الدراسة كلها بين 17.1 و 29.6 م°، وسجلت درجة الحرارة الدنيا في فصل الشتاء في المحطة (C2)، وكانت درجة الحرارة العليا في الصيف في المحطة (C1) (الشكل 2)، في حين أظهرت الملوحة توزيعات غير منتظمة، حيث انخفضت في المحطات التي تدخلها مياه الصرف الصحي، تم تحديد أعلى قيمة للملوحة 39.20% في الخريف في المحطة (A2) وكانت القيمة الأدنى 32.99% في المحطة (C1) في الربيع (الشكل 3). انخفضت قيم الأوكسجين المذاب في الماء في المحطات التي تدخلها مياه الصرف الصحي، وتراوحت قيم الأوكسجين المذاب بين 2.16 ملغ/ل في المحطة (C1) في الصيف و 6.52 ملغ/ل في المحطة (A1) في فصل الشتاء (الشكل 2). وتراوحت قيم الطلب الحيوي على الأوكسجين بين 1- 32.8 ملغ/ل، وسجلت القيم العليا في المحطتين (B1) و (C1) (الشكل 4)، القريبتين من مصبات مياه الصرف الصحي، وارتبطت القيم العليا لـBOD₅ بالقيم الأدنى للشفافية (الشكل 5).

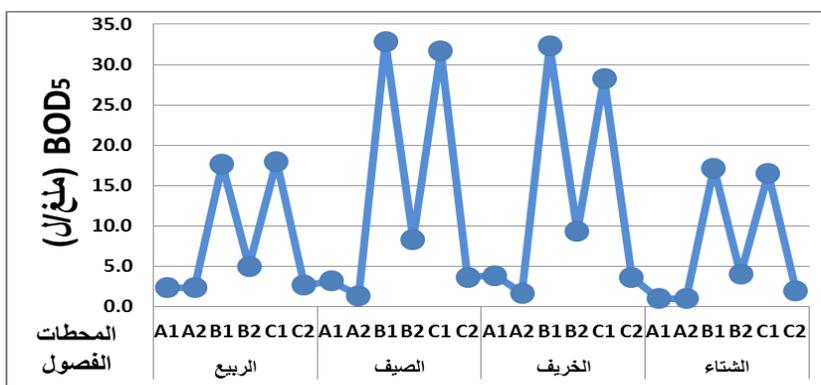
توزع متفرعات القرون البحرية (Cladocera) وتغيراتها الزمانية والمكانية في المياه السطحية الشاطئية لمدينة اللاذقية - سوريا



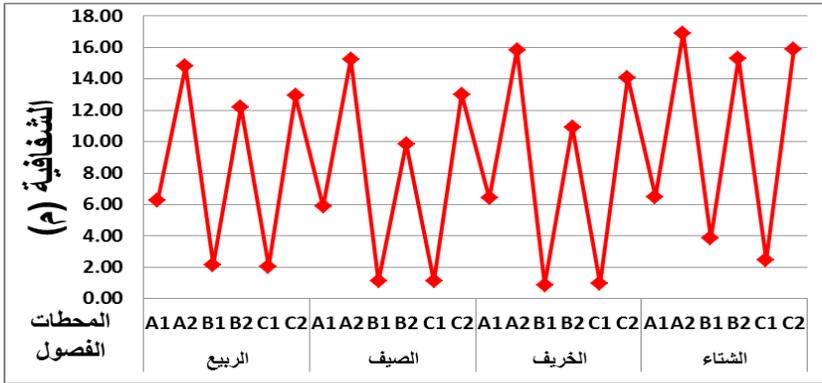
شكل (2) التغيرات الفصلية المتوسطة لدرجات الحرارة والأوكسجين المذاب في الماء في محطات الدراسة.



شكل (3) التغيرات الفصلية المتوسطة للملوحة في محطات الدراسة.



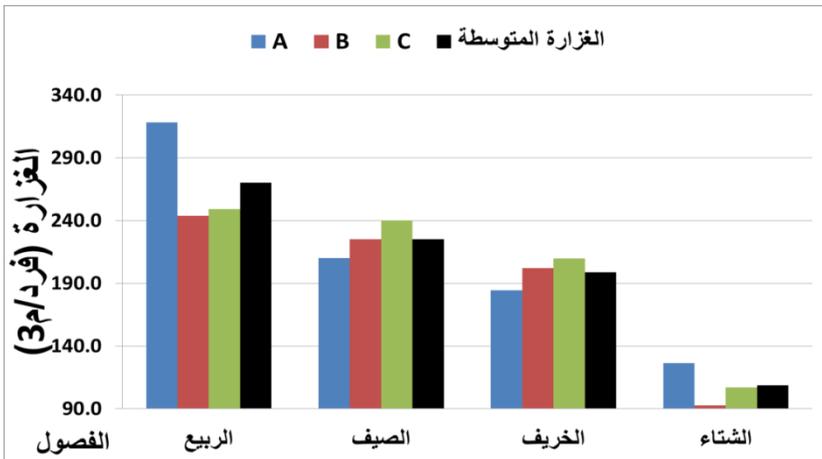
شكل (4) التغيرات الفصلية المتوسطة للطلب الحيوي على الأوكسجين في محطات الدراسة.



شكل (5) التغيرات الفصلية المتوسطة للشفافية في محطات الدراسة.

2-3 التغيرات الزمانية والمكانية لتوزيع متفرعات القرون:

تم تحديد ستة أنواع من متفرعات القرون البحرية وكانت الغزارة المتوسطة العليا في الربيع وسجلت 270 فرد/م³ وكانت أدنى غزارة متوسطة 108 فرد/م³ في فصل الشتاء، في حين كان الصيف الأكثر تنوعاً في الأنواع، حيث تم تحديد جميع الأنواع. يبين الشكل 6 التغيرات في الغزارات الفصلية لمتفرعات القرون خلال فترة الدراسة.

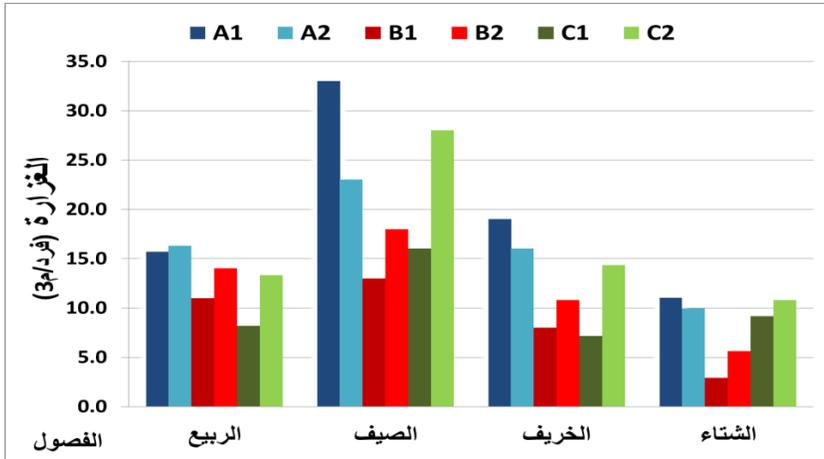


شكل (6) التغيرات الفصلية المتوسطة لغزارة متفرعات القرون في مناطق الدراسة.

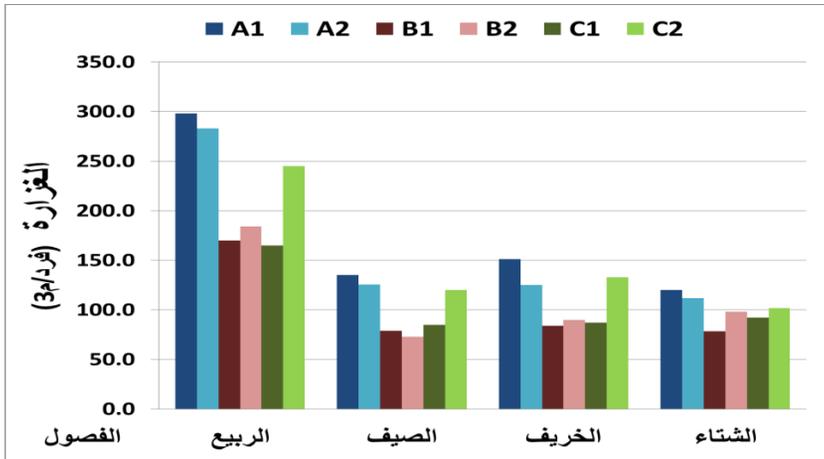
وجد النوع *P. avirostris* في معظم المحطات وفي جميع الفصول خلال فترة الدراسة، كانت الغزارة المتوسطة العليا 33.2 فرد/م³ في الصيف في المحطة (A1) وكانت أدنى غزارة متوسطة 2.9 فرد/م³ في (B1) في الشتاء (الشكل 7). كما تم العثور على النوع *E. spinifera* في جميع المحطات وجميع الفصول، وكانت الغزارة المتوسطة العليا 298 فرد/م³ في الربيع في المحطة (A1)، وأدنى غزارة متوسطة 72.9 فرد/م³ حددت في (B1) في الصيف (الشكل 8). في حين كان النوع *E. nordmanni* الأقل غزارة من بين متفرعات القرون، كما تم العثور عليه بشكل نادر جدا في مناطق الدراسة، فقد ظهر خلال فصلي الشتاء والربيع، حيث سجل أعلى غزارة له 3.6 فرد/م³ (شباط) في المحطات (B1) و (A2)، وكان غائبا تماما في الخريف والصيف.

ظهر النوع *Pl. tergestina* في الصيف والخريف بينما كان غائب في الشتاء والربيع، ووصلت أعلى غزارة متوسطة له 177 فرد/م³ في الخريف في المحطة (B1)، كما كانت أدنى غزارة متوسطة له 13.4 فرد/م³ في الخريف في المحطة (A2) (الشكل 9). وكان النوع *Pl. polyphemoides* غائبا في فصل الشتاء، وظهر خلال الربيع والصيف والخريف، وكانت الغزارة المتوسطة العليا 39 فرد/م³ في المحطة (B1) في الربيع، في حين كانت القيمة الأدنى 2 فرد/م³ في المحطة (B2) في الخريف (الشكل 10).

وجد النوع *P. intermedius* في الصيف والربيع ولكن بغزارة منخفضة، بلغت الغزارة المتوسطة العليا له 3.3 فرد/م³ في الربيع في محطة (B1) وسجلت أدنى القيم في فصل الصيف (الشكل 11).

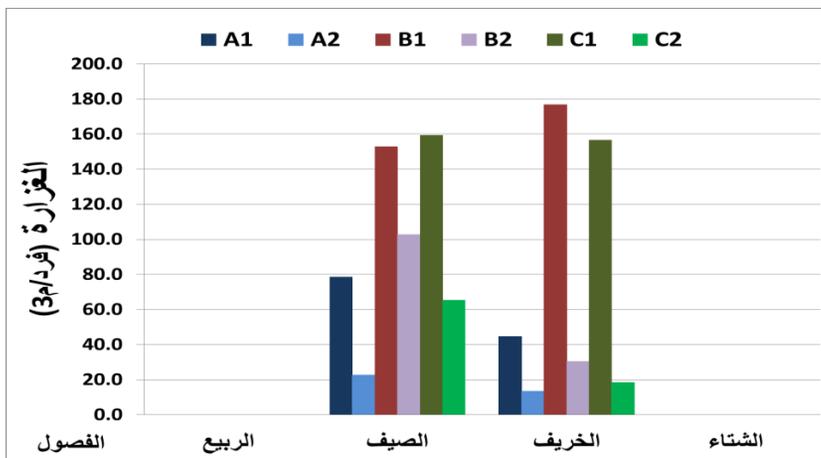


شكل (7) الغزارة المتوسطة الفصلية للنوع *P. avirostris* في محطات الدراسة .

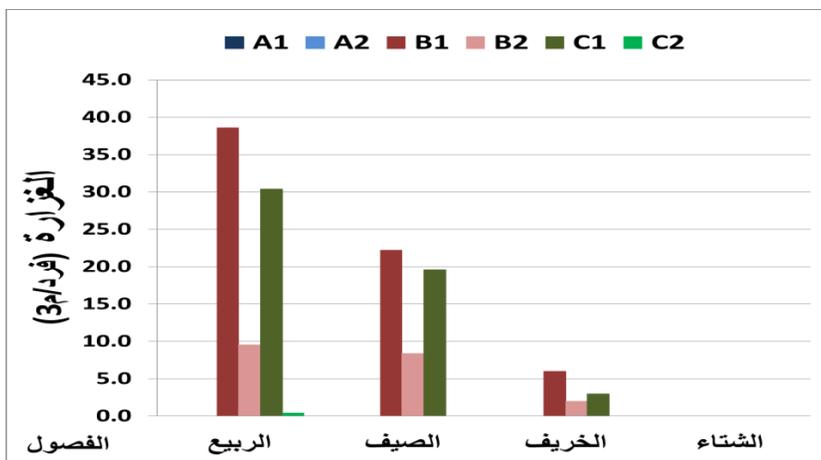


شكل (8) الغزارة المتوسطة الفصلية للنوع *E. spinifera* في محطات الدراسة .

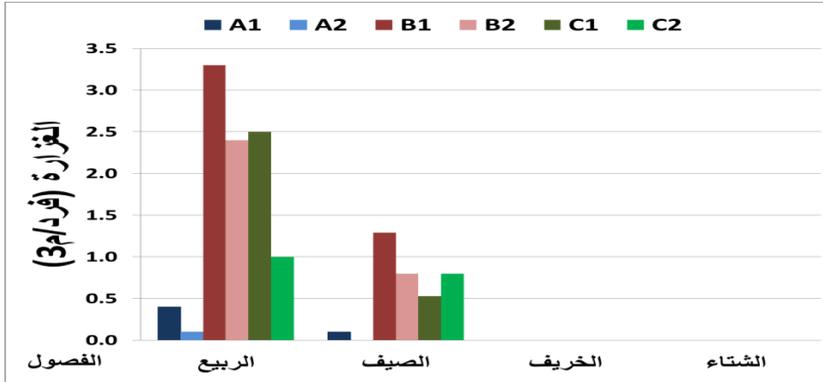
توزع متفرعات القرون البحرية (Cladocera) وتغيراتها الزمانية والمكانية في المياه السطحية الشاطئية لمدينة اللاذقية - سوريا



شكل (9) الغزارة المتوسطة الفصلية للنوع *Pl. tergestina* في محطات الدراسة .



شكل (10) الغزارة المتوسطة الفصلية للنوع *Pl. polyphemoides* في محطات الدراسة .



شكل (11) الغزارة المتوسطة الفصلية للنوع *P. intermedius* في محطات الدراسة .

بالعودة لنتائج تحليل الارتباط حسب سبيرمان (جدول 1)، أظهرت الأنواع *P. avirostris* و *Pl. tergestina* و *Pl. polyphemoides* ارتباط ايجابي ذومعنوية احصائية مع درجة الحرارة. وأظهرت الأنواع *P. avirostris* و *E. spinifera* و *E. nordmanni* ارتباط ايجابي ذومعنوية احصائية مع الأوكسجين المذاب بالماء، وارتباط سلبي ذومعنوية احصائية مع الطلب الحيوي على الأوكسجين. في حين أظهر النوعين *Pl. tergestina* و *Pl. polyphemoides* ارتباط ايجابي ذومعنوية احصائية مع الطلب الحيوي على الأوكسجين، وارتباط سلبي ذومعنوية احصائية مع الأوكسجين المذاب بالماء والشفافية، أظهر أيضا النوع *Pl. polyphemoides* ارتباط سلبي ذومعنوية احصائية مع الملوحة.

توزع متفرعات القرون البحرية (Cladocera) وتغيراتها الزمانية والمكانية في المياه السطحية
الشاطئية لمدينة اللاذقية - سوريا

جدول رقم (1): معامل الارتباط سبيرمان بين أنواع متفرعات القرون والقياسات البيئية. الارتباطات ذات
المعنوية الإحصائية محددة برمز النجمة (* $p < 0.01$, ** $p < 0.05$).

Species	Temp	Sal	DO	(BOD) ₅	Transp
<i>Penilia avirostris</i>	.388*	.311	.635**	-.639**	.367
<i>Evadne spinifera</i>	.355	.212	.502*	-.552**	.234
<i>Evadne nordmanni</i>	-.627**	.231	.738*	-.608**	.446*
<i>Pleopis tergestina</i>	.898**	-.124	-.936**	.624**	-.546**
<i>Pleopis polyphemoides</i>	.581**	-.720**	-.694**	.763**	-.617**
<i>Podon intermedius</i>	-.280	-.882**	-.121	.598*	-.560

4- المناقشة

درست تغيرات التوزيع الزماني والمكاني للأنواع البحرية من متفرعات القرون في
الطبقة السطحية من المياه في المياه الشاطئية لمدينة اللاذقية.

تمثل متفرعات القرون مجموعة هامة جداً من العوالق الحيوانية، ومن الممكن
النظر في هذه الأنواع كمؤشرات بيئية دقيقة لتقييم البيئة [15]، وقد عثر على سبعة
أنواع في البحر المتوسط، وبحر الليفانتين [11]. في هذه الدراسة تم تحديد جميع الأنواع
الستة، حيث أظهر النوع *P. avirostris* الغزارة المتوسطة العليا في الصيف والربيع في
المحطات (A1) و (A2)، إذ أظهر تفضيله للملوحة المنخفضة والمياه الدافئة، وهذا
يتفق مع دراسة [16]، والتي وجدت أعلى غزارة له عندما كانت تراكيز المواد الغذائية

منخفضة إلى حد ما. كما ارتبط ارتفاع غزارة *P. avirostris* بانخفاض الملوحة [10,13,17]. وسجلت أعلى غزارة للنوع *E. spinifera* خلال هذه الدراسة في الربيع في المنطقة (A)، في حين كانت الغزارة الدنيا في المناطق الملوثة (B) و (C)، وهذا يعود غالباً إلى انخفاض الملوحة والشفافية المنخفضة في هذه المناطق، وخاصة المحطات (B1) و (C1)، لقربها من مصبات مياه الصرف الصحي، وهذا يتفق مع [18]. وتبين من خلال الدراسة بأن النوع *E. spinifera* يفضل ارتفاع درجة الحرارة وارتفاع الملوحة في الماء وهذا ما يتوافق مع دراسات [14,19,20]، حيث سجلت فيهما أعلى غزارة متوسطة لمتفرعات القرون في نيسان وكان النوع *E. spinifera* الأكثر غزارة من بين أنواع متفرعات القرون. يعد النوعان *Pl. tergestina* و *Pl. polyphemoides* من أنواع المياه الدافئة [20]، وقد سجلت الغزارة العليا للنوع *Pl. tergestina* في المحطتين (B1) و (C1) خلال هذه الدراسة، بالقرب من مصبات مياه الصرف الصحي في الخريف والصيف عندما كانت درجة حرارة المياه 28-30 م°، وكانت الملوحة 34.6-36%. وهذا يتفق مع دراسات [7,17,23,22]، التي وجدت ان الغزارات الأكبر للنوع *Pl. tergestina* في المنطقة الملوثة حيث تقع مصبات مياه الصرف الصحي [25]. أما بالنسبة للنوع *Pl. polyphemoides* فقد سجلت الغزارة العليا له في الربيع في المحطات الملوثة (B1) و (C1) وترافقت مع انخفاض الملوحة 33%، وانخفاض درجة حرارة المياه 20 م°، وانخفضت غزارته بشكل كبير في الخريف بالتزامن مع ارتفاع قيم الملوحة، وهذا يتفق مع دراسات كل من [7,26]، ويختلف عن نتائج الدراسة [23] والتي تم فيها العثور على النوع *Pl. polyphemoides* فقط في الصيف. حيث يعيش النوع *Pl. polyphemoides* غالباً في درجة ملوحة ما بين 5 إلى 30% ووجودها في الماء قد يعد مؤشراً على جودة ونوعية المياه [19]، كما ويعد النوع *Pl. polyphemoides* بالإضافة إلى بعض

الأنواع الأخرى من العوالق الحيوانية كمؤشرات حيوية على التلوث العضوي للمياه [27]. وهذا ما يتوافق مع نتائج الدراسة الحالية. أما النوع *E. nordmanni* فقد وجد بشكل نادر وبكميات قليلة جداً، وهذا يعود ربما إلى أن هذا النوع يفضل درجات الحرارة المنخفضة [28]. بينما أظهر النوع *P. intermedius* أعلى غزارة له في الربيع، على الرغم من أن غزارته كانت منخفضة جداً.

5- الاستنتاجات:

تؤكد نتائج هذه الدراسة وجود تغيرات موسمية في توزع أنواع متفرعات القرون البحرية في المياه الشاطئية لمدينة اللاذقية، وكانت الغزارة العليا في الربيع والدنيا في الشتاء، ووجد النوعان *P. avirostris* و *E. spinifera* في جميع المحطات والمناطق وخلال جميع فصول الدراسة، وهذا يدل على أنهما من الأنواع Eurybiont والتي تتكيف مع مدى واسع لتغيرات العوامل البيئية. كما وجد النوع *Pl. tergestina* في جميع المحطات والمناطق خلال فصول السنة الدافئة، في الصيف والخريف، سجلت الغزارة العليا في المحطات الملوثة، وعلى ما يبدو أن هذا النوع يفضل العيش في المناطق والمحطات الملوثة بالمواد العضوية على العيش في المياه النظيفة نسبياً. بينما وجد النوع *Pl. polyphemoides* فقط المحطات الملوثة بمياه الصرف الصحي، حيث الملوحة المنخفضة والقيم المرتفعة من الطلب الحيوي على الأوكسجين، ومن الممكن اعتباره كمؤشر حيوي على ارتفاع كميات المواد العضوية والتلوث العضوي.

6- المراجع

- [1] Berrojalbiz, N., Dachs, J., Vento, S.D., Ojeda, M.J., Valle, M.C., Jimenez, J.C., Mariani, G., Wollgast, J., Hanke, G. 2011. Persistent Organic pollution in Mediterranean sea water and processes Affecting Their Accumulation in plankton. **Environ. Sci. Technol.**, 45, 4315-4322 .
- [2] Yilmaz, A.Z., Besiktepe, S. 2010. Annual variation in biochemical composition of size fractionated particulat mater and zooplankton abundance and biomass in Mersin Bay, NE Mediterranean Sea. **Journal of Marie Systems**, 81 (3), 260-271.
- [3] Li, F., Lin, J.Q., Liang, Y.Y., Gan, H.Y., Zeng, X.Y., Duan, Z.P., Liang, K ;Huo,Z.H., Wu, C.H. 2014. Coastal surface sediment quality assessment in Leizhou peninsula (South China Sea) basedon SEM-AVS analysis. **Mar. Pollut. Bull.**, 84, 424-436.
- [4] Aboukora, I., Bouras, C., Krivosheya, V.G., Mosalenko, L.V., Ovchinnikov, I.M., Yakubenko, V.G. 1995. Some features of water circulation and hydrological structure in the north-eastern part of the Levantine sea. **Rapp. Comm. Int. Médit.**, 34:165.
- [5] Nouredin, s. 2001. Study of some hydrochemical characteristics of coactal water of Lattakia city. *Tishreen University Journal for **Studies and Scientific Research, Basic Science Series***, 23 (10), 73-86.
- [6] Wooldridge, T.H., Deyzel, S.H.P. 2009. Temperature and salinity as abiotic drivers of zooplankton community dynamics in the Great Berg Estuary. **Transactions of the Royal Society of South Africa**, 64, (2), 219-237.
- [7] Egloff, D.A., Fofonoff, P.W., Onbe, T. 1997. Reproduction biology of marine Cladocera, **Adv.Mar.Biol.**, 31, 79-167.
- [8] Modigh, M., Saggiomo, V., Alcalá, M.R. 1996. Conservative features of picoplankton in a Mediterranean eutrophic area, the bay of Naples, **Journal of plankton research**, 18, 87-95.

- [9] Marazzo, A., Valentin, J.L. 2000. Daily variation of marine Cladocera densities in a tropical bay_ Brazil. **Hydrobiology**, 428, 205-208.
- [10] Hamameh, M.Y. 1995. Studing of zooplankton in coast of Lattakia City. Thesis prepared for a Master's degree in Water Environment, Faculty of Science. **Tishreen University**. Lattakia. Syria.160. In Arabic.
- [11] AL-Hanoun, K.S., Zaeni, A.H. 2020. **Practical Book of Zooplankton**. Directorate of Books and Publications at Tishreen University. Lattakia, Syria. 276.In Arabic.
- [12] Hamameh, M.Y. 2014. Vertical distribution of zooplankton under influence some major environmental factors in coastal zone of Jableh City. **Ph.D. Thesis in water environment, Faculty of science. Tishreen University**. Lattakia. Syria. 402.In Arabic.
- [13] Mayya, W.M. 2018. Taxonomical and ecological study of crustacean zooplankton (Arthropoda) in the costal water of Tartous City. **Thesis prepared for a Masters degree in environment and classification**. Faculty of Science. Tishreen University. Lattakia. Syria. 184.In Arabic.
- [14] Lakkis, S., Kouyoymjian, H. 1974. Observation sur la composition et l'abondance du Zooplankton aux embouchures d'effluents urbains des eaux de Beyrouth. **Rapp.Comm.Int.MerMedit**, 22.(9), 107-108.
- [15] Lakkis, S. 1980. A comparative study of the plankton in the Red Sea and Lebanese waters. **Proc.Symp.Coast.Env. Red Sea, Gulf of Aden and Tropical W. Indian Ocean**. (Khartoum), 2, 541-559.
- [16] Lakkis, S. 2011. **Le Zooplancton Marin du Liban (Méditerranée Orientale), Biologie, Biodiversité, Biogéographie**, 566. (*Publications de l'Université Libanaise, Beyrouth*).
- [17] Lakkis, S., Alicli, B.T. 2007. Contribution to the study of Zooplankton Community in Iskenderun Bay (North-Eastern Mediterranean). **Rapport Commission International pour l'Exploration Scientifique de la Mer Méditerranée**, 38, 527.

- [18] Terbiyik Kurt, T., Polat, S. 2014. Characterization of the seasonal and interannual changes in abundance of marine Cladocera species in Turkish coast of the Notheastern Levantine Basin. **Crustaceana**, 87, 769-783.
- [19] Terbiyik Kurt, T., Alicli, B.T., Polat, S. 2018. Spatial and temporal distribution of marine Cladocera species (Crustacea) fauna along the Yumurtalik-Bostas coastline in Iskenderun Bay. **Ege Univ J Fish Aquat Sci**, 20, 63-68.
- [20] Daios, R. 1972. **Precisd d' Ecologia**. Gauthier Villars. Paris.
- [21] De Bernard, R. 1984. Methods of the estimation of zooplankton abundance. 59-86. In: J.A. Dowing and F.H. Rigler, Editors. A manual methods for assessment of Secondary Productivity in fresh water, **Black well**. Oxford.
- [22] Brautovic, I., Lucic, D., Njire, J. 2000. Annual distribution of marine Cladocera in the coastal area of South Adriatic (Croatia). **Period Biol**, 102, 545-551.
- [23] Turk, V. 1992. The microbial food web: Time scales and nutrient dynamics in the Gulf of Trieste. **PhD. Thesis. University of Umea**. Sweden.
- [24] Killi, N., Sagdic, O. 2018. Seasonal Distribution Patterns of Marine Cladocera in the Surface Waters of Gulluk Bay. **Journal of Aquaculture Engineering and Fisheries Research**, 4(3), 120-147.
- [25] Patriti, G. 1973. Les Cladoceres des milieu portuaires de Marseille, **Mar. Biol**, 20, 50-57.
- [26] Gieskes, W. W. C. 1971. Ecology of the Cladocera of the North Atlantic and the North Sea. **Netherl.Journ. Sea.Res**, 5(3), 342-376.
- [27] Onbé, T. 1999. Ctenopoda and Onychopoda (Cladocera). In Boltovskoy, D. (ed.), South Atlantic Zooplankton. **Backhuys Publishers**, Leiden, 1, 797-813.
- [28] Della Croce, N., Venugopal, P. 1972. Distribution of marine Cladocera in the Indian Ocean. **Marine Biology**, 15, 132-138.

- [29] Moraito-Apostolopoulou, M. 1981. The annual cycle of zooplankton in Elefsis Bay (Greece). **Raap.Comm.Int.Mer Medit**, 27, 101-107.
- [30] Alicli, B.T., Sarihan, E. 2016. Seasonal changes of zooplankton species and groups composition in Iskenderun Bay (North East Levantine, Mediterranean Sea). **Zoological Society Of Pakistan**, 48. (5), 1395-1405.
- [31] Rosa, J.C.L., Batista, L.L., Monteiro-Ribas, W.M. 2020. Spatio-temporal variability in the Cladocera assemblage of a subtropical hypersaline lagoon. **Brazilian Journal of Biology**, 82, 1-9.
- [32] Moraitou-Apostolopoulou, M., Kiortsis, V. 1973. The Cladocera of Aegean Sea: occurrence and seasonal variation. **Mar. Biol**, 20, 137-143.
- [33] Pestoric, B., Lucic, D., Joksimovic, D. 2011. Cladocera spatial and temporal distribution in the coastal South Adriatic waters (Montenegro). **Stud. Mar**, 25(1), 101-120.
- [34] AL-Hanoun, K.S. 1982. Zooplankton in the gluf of Odessa and in nejoras, **PH.D. Thesis in Biological Sciences (Animal Biology), Odessa State University**. Odessa. Moscow, 117. In Russian.
- [35] Kiortsis, V., Moraitou-Apostolopoulou, M. 1975. Marine Cladocera (Crustacea) in the eutrophicated and polluted Saronic Gulf (Greece). **Journal of Zoology**, 24, 71-74.

اصطناع ودراسة كوانتية وطيفية لمشتق -

4,1 بنزن دي ألدويد ومعقداته المعدنية مع

الأيونات [Co(II), Cu(II), Cd(II)]

طالب الدراسات العليا: زهراء العبد كلية: العلوم - جامعة: البعث

الدكتور المشرف: عدنان كودلاً

ملخص البحث

دُرس تفاعل تشكل المرتبطة (PDBFE) كوانتياً باستخدام طريقة تابعة الكثافة المستقلة عن الزمن [(DFT) b3lyp/6-311+g(d,p)] والمتعلقة بالزمن [(TD-DFT)] وذلك من خلال إيجاد البنى الهندسية الفراغية للمواد المتفاعلة والمواد الناتجة عن التفاعل وحساب بعض الخصائص البنوية والإلكترونية والطيفية كمطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR) ومطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis).

كما وحُضرت المرتبطة (PDBFE) على مرحلتين، ولتوصيف الناتج النهائي تم تسجيل أطياف الأشعة تحت الحمراء (IR) و الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis) ومقارنتها مع النتائج الكوانتية حيث أظهرت النتائج توافق بين الطريقتين التجريبية والكوانتية، وبعد التوصيف حضر ثلاثة معقدات من خلال التفاعل مع MCl_2 حيث (M= Co, Cu, Cd) وتم دراسة البنى باستخدام طرائق التحليل الطيفي (UV-Vis) و (IR).

الكلمات المفتاحية: نظرية تابعة الكثافة، الحلقات غير متجانسة، أسس شيف، فورفورال.

Synthesis and quantum-chemical and spectroscopic study of 1,4-Benzenedialdehyde derivative and its metal complexes with ions [Co(II), Cu(II), Cd(II)].

Research Summary

The reaction of the formation of the ligand (PDBFE) was quantum-chemically studied using the time independent density functional method [(DFT) b3lyp/6-311+g(d,p)] and time dependent [(TD-DFT)] by finding the optimized geometrical structures of the reactants and results from the reaction and the calculation of some structural, electronic and spectral properties such as infrared (IR) and UV-Vis spectroscopy.

Then the ligand (PDBFE) was prepared in two stages, and to characterize the final product, the spectra of infrared (IR), visible and ultraviolet (UV-Vis) were recorded and compared with the quantum results, where the results showed agreement between the experimental and quantum-chemical method. Through the reaction with MCl_2 where ($M = Co, Cu, Cd$) and their structure was studied using UV-Vis and (IR) spectroscopy methods.

Keywords: density functional theory, Heterocyclic compound, Schiff Bases, furfural

1 - مقدمة (Introduction):

في ظل التطور العلمي والتقدم والحرص الشديد لتوفير الوقت والجهد اتجهت الأنظار نحو استخدام الطرائق النظرية لدراسة التفاعلات الكيميائية، ومن خلال دراسات عديدة أثبت أن نظرية تابعة الكثافة DFT تعطي نتائج عالية الدقة وتسمح بحساب الخصائص البنوية والإلكترونية و الترموديناميكية والطيافية للجمل المدروسة في الحالة الأساسية لذلك تم استخدامها لدراسة أحد مركبات اسس شيف الحاوي على حلقة غير متجانسة. تعد أسس شيف من أبرز المرتبطات المستخدمة في الكيمياء التساندية اذ تدخل في تحضير عدد كبير من المعقدات مع أيونات المعادن بصورة عامة وأيونات المعادن الانتقالية على وجه الخصوص وذلك بسبب قدرتها على التساند وتكوين معقدات ذات بنى مختلفة واستخداماتها المتعددة [1,2].

المركبات الحلقية غير المتجانسة هي عبارة عن مركبات عضوية تتكون من بناء حلقي كالموجود في البنزين والمركبات العطرية، ولكن يدخل في تركيبها ذرة مغايرة، مثل الكبريت، الأكسجين، أو النيتروجين و تتصف بخصائص بيولوجية متعددة حيث احتلت هذه المركبات مكاناً مرموقاً في بنية العديد من المركبات الكيميائية التي تم استخدامها كمضادات للميكروبات والفيروسات والسرطان [3,4].

2- أهداف البحث (Amis Of The Research):

- دراسة تفاعل تشكل المرتبطة (PDBFE):

(Phenylene 1,4-Diazometin Base (Furanylazometin ethyl))

(فينيلين 1,4-ثنائي آزومتين بيس (فورانيل آزومتين ايتيل))

بدءاً من 1,4-Benzenedialdehyde و ethane-1,2-diamine كمرحلة أولى ثم مع furfural كمرحلة ثانية كوانتياً.

- اصطناع المرتبطة (PDBFE) مخبرياً.

- توصيف نواتج التفاعلات من خلال مقارنة النتائج التجريبية والنتائج الكوانتية.
- دراسة تشكل معقداتها المعدنية مع بعض كلوريدات المعادن الانتقالية مع

MCl_2 حيث (M= Co ,Cu ,Cd).

3- الدراسة الكوانتية (Quantum-Chemical Study):

❖ الطريقة الكوانتية والحسابات:

استخدامت طريقة DFT/B3LYP [5,6] في هذا العمل ؛ حيث تمكن كل من بيكي (A.D. Becke) [5] و لي و يانغ و بار (C. Lee , W. Yang and R.G. Parr) [6] من إدخال تعديلات على نظرية تابعة الكثافة (Density Functional Theory) DFT ، التي سمحت بحل معادلات شرودينغر وتطبيقها على الذرات والجزيئات والمركبات المختلفة من خلال استخدام المجموعة القاعدية المناسبة، والمجموعة القاعدية هي مجموعة من التوابع الرياضية التي تُستخدم للمساعدة في حل معادلات شرودينغر من أجل الجمل التي تملك أكثر من إلكترون، إن المجموعة القاعدية المناسبة هنا هي (6-311+g(d,p) . باستخدام برنامجي Gaussian03 [7] و Gaussian09 [9,8] نفذت حسابات DFT/B3LYP/6-311+g(d,p) على الذرات (الهيدروجين والكربون والنيتروجين والأكسجين) وعلى الجزيئات المكونة من بعض أو كل الذرات السابقة . من أجل ذلك كان لابد من إدخال المعاملات الخاصة بالذرة أو المركب المدروس عبر واجهات بيانية صُممت لعمل برامج غاوسيان (Gaussian 03W , Gaussian 09W ... الخ) مثل (GaussView5.0) [10] ، (GaussView6.0) [11] ... الخ) وهي عبارة عن برامج مستقلة. الأمر الذي سهل العمل كثيراً وجعله أكثر متعة وقلل من الأخطاء المحتملة في أثناء إدخال المعاملات وخاصة تلك المتعلقة بمعاملات الهندسة الفراغية (إحداثيات الذرات داخل المركب بتابعية المسافات والزوايا بالنسبة لجملة إحداثيات فراغية).

يتم حساب طاقة الارتباط ΔE_c (cohesion energy) للجزيئة M كما يأتي:

(1)

$$\Delta E_c (M) = E_i (\text{optimized Molecule}) - \sum_{A=1}^N E_i (\text{optimized Atom})$$

حيث:

E_i : الطاقة الإلكترونية الكلية (total electronic energy).

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

$$E_{\text{gap}} = |\epsilon_{\text{HOMO}} - \epsilon_{\text{LUMO}}| \quad (2)$$

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)

يتم تحديد طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis spectrum) كوانتياً من

خلال حساب تغيرات شدة الهزاز (الامتصاصية) بدلالة تغيّر طول الموجة وفق العلاقة

الآتية:

$$f = \text{const}_1 \times \int_{\text{band}} \epsilon(\lambda) d\lambda \quad (3)$$

حيث $\epsilon(\lambda)$ معامل الامتصاص الجزيئي واحدته ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) ويرتبط بمعامل

التخامد الجزيئي بالعلاقة الآتية:

$$\alpha(\lambda) = 2.303 \times C \times \epsilon(\lambda) \quad (4)$$

حيث C التركيز المولي واحدته ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

علماً أن $\ln 10 = 2.303$

$$\text{const}_1 = \frac{2303 m_e c^2}{\pi e^2 N_A} = 4.319 \times 10^{-9}$$

كما يتم تحديد طيف الأشعة تحت الحمراء (IR spectrum) كوانتياً من خلال حساب تغيرات مربع عزم ثنائي الأقطاب بدلالة تغيّر العدد الموجي وفق العلاقة الآتية :

$$\mathbf{D} = \mu_p^2 = \text{const}_2 \times \frac{\mathbf{f}}{\nu} \quad (5)$$

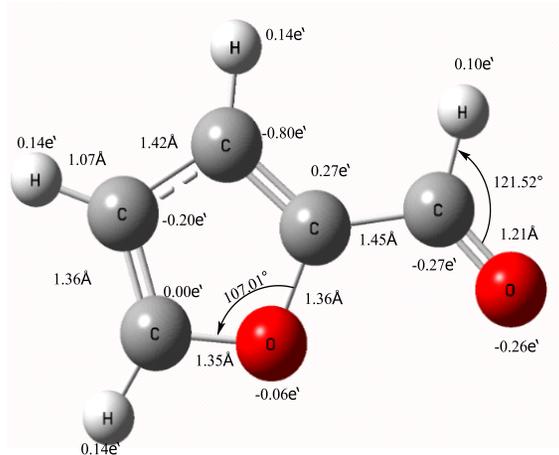
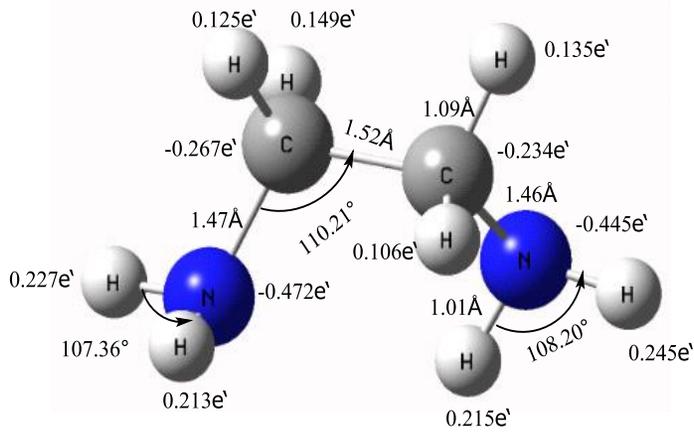
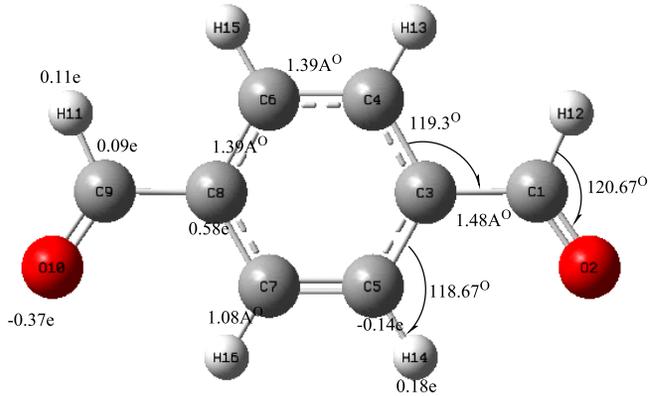
حيث D مربع عزم ثنائي الأقطاب واحدته (esu².cm²) وعزم ثنائي الأقطاب واحدته (C. m) أو (Debye) علماً
أن :

$$\text{const}_2 = \frac{3 \hbar e^2}{4 \pi m_e c} = 0.213 \times 10^{-29} \text{ cm} \cdot \text{esu}^2$$

❖ نتائج الدراسة الكوانتية:

المواد الداخلة في التفاعل :

كخطوة أولى تم إيجاد البنى الهندسية الفضلى لكل من مركب 4,1- بنزن دي ألدهيد (C₈H₆O₂) و مركب ايتلين دي أمين (C₂H₈N₂) ومركب الفورفورال (C₄H₄O) ، وحساب أطوال الروابط وقيم بعض الزوايا بين الذرات و توزع الشحنات الجزئية كما هو موضح على التوالي في الشكل(1).



الشكل (1): البنى الهندسية الفضلى للمركبات (1,4- بنزن دي ألدهيد و إيتلين دي أمين و الفورفورال) مع أطوال الروابط مقدرة بالأنغستروم والزوايا بالدرجات والشحنات الجزئية مقدرة بالإلكترون.

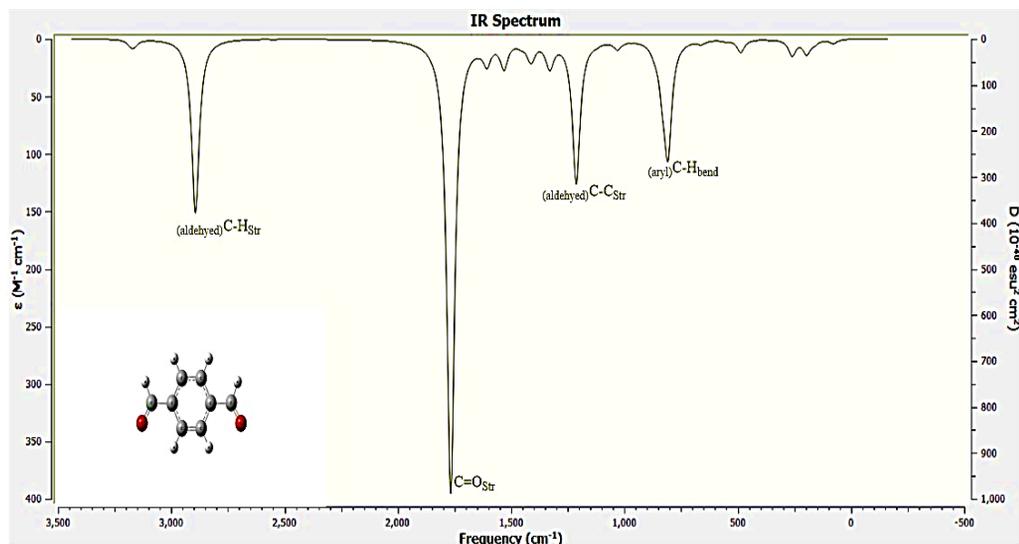
اصطناع ودراسة كوانتية وظيفية لمشتق 4,1-بنزن دي ألدهيد ومعقداته المعدنية مع الأيونات
[Co(II), Cu(II), Cd(II)]

ثم تمّ حساب بعض الطاقات كطاقات المدارات الجزيئية (ϵ_{HOMO} و ϵ_{LUMO}) وعرض المجال المحظور (ϵ_{gap}) و الطاقة الإلكترونية E_i وطاقة الارتباط ΔE_c بالإضافة الى عزوم ثنائيات الأقطاب (dipole moment) لهذه المواد وفق الجدول (1).
الجدول (1): عزوم ثنائيات الأقطاب وطاقات المدارات الجزيئية و الطاقة الإلكترونية للمواد المتفاعلة.

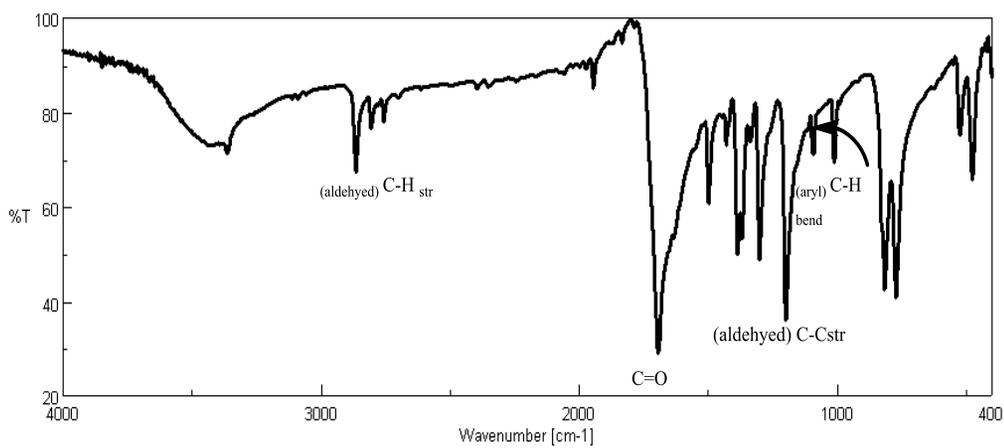
Compound		Dipole moment (Debye)	Energies (eV)				
Name	Formula		E_i	ΔE_c	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	ϵ_{gap}
1,4 Benzenedialdehyde	$C_8H_6O_2$	4.83	-12486.0664	-80.6348	-7.6706	-2.9860	4.6846
ethane-1,2-diamine	$C_2H_8N_2$	1.95	-5186.0605	-44.9671	-6.3287	-0.0490	6.2797
furfural	C_4H_4O	3.83	-9345.5681	-53.6551	-7.1497	-2.1891	4.9606

نلاحظ من قيم الجدول (1) أن طاقات HOMO و LUMO سالبة ومنخفضة ، الأمر الذي يُشير إلى أن المواد المتفاعلة لها الخصائص العامة للمواد المرجعة ، كما أنه من خلال قيم عزم ثنائي القطب نجد بأن الجزيئات قطبية وأن الجزيئة الأقل قطبية هي ايتلين دي أمين وتُظهر قيم عرض المجال المحظور ϵ_{gap} أن المركب 4,1- البنزن دي ألدهيد أكثر ثباتاً وأقل تفاعلية .

دُرست امتصاصية المركبات للأشعة تحت الحمراء (Infra-Red) كوانتياً وتجريبياً، حيث تُظهر الأشكال (2,3,4,5,6,7) أطيايف الامتصاص 4,1- البنزن دي ألدهيد و ايتلين دي أمين و فورفورال ، ويظهر الجدول (2,3,4) قيم تواترات الاهتزاز لأهم المجموعات الوظيفية.

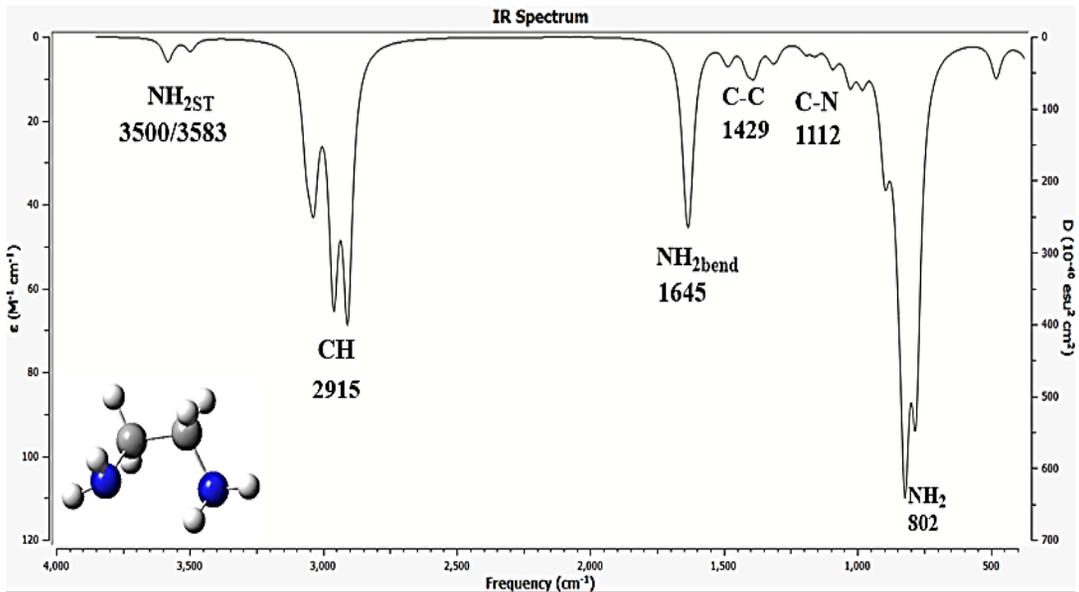


الشكل (2): طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب 4,1- بنزن دي ألدهيد ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2$) المحسوب كوانتياً.

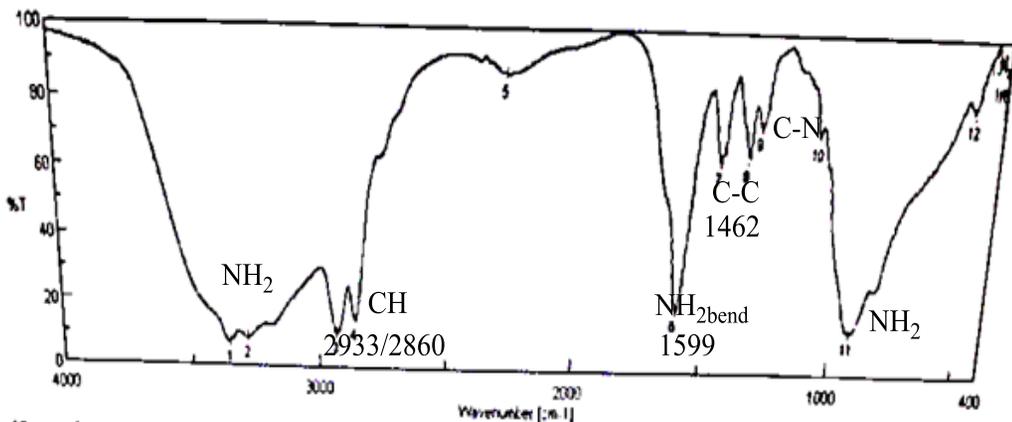


الشكل (3): طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب 4,1- بنزن دي ألدهيد ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2$) المحسوب تجريبياً.

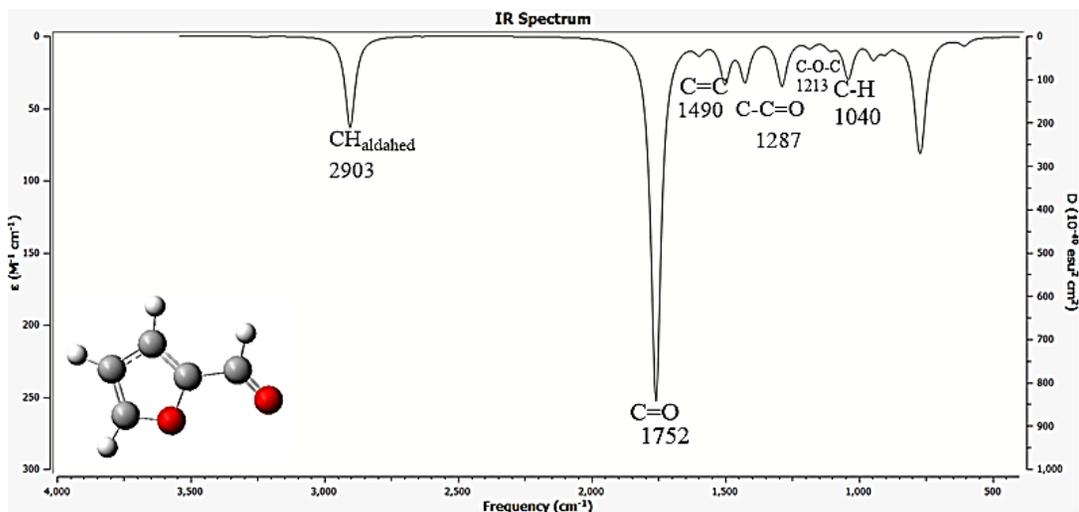
اصطناع ودراسة كوانتية وطيفية لمشتق 4,1-بنزن دي ألدهيد ومعقداته المعدنية مع الأيونات
[Co(II), Cu(II), Cd(II)]



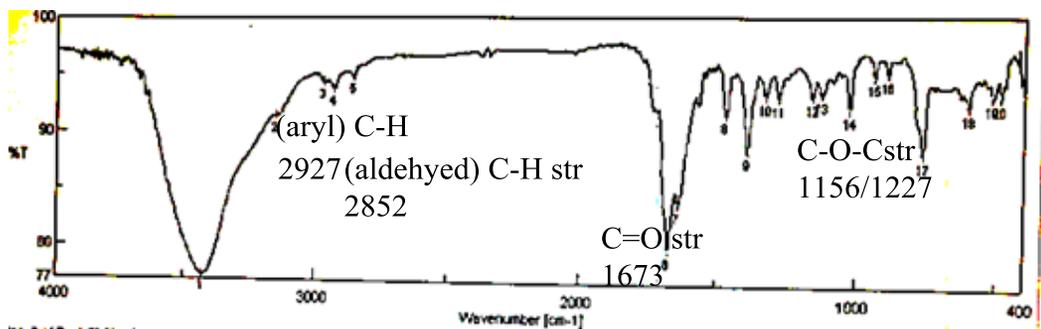
الشكل (4): طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب ايتلين دي أمين ($C_2H_8N_2$) المحسوب كوانتياً.



الشكل (5): طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب ايتلين دي أمين ($C_2H_8N_2$) المحسوب تجريبياً.



الشكل (6): طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب فورفورال ($\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2$) المحسوب كوانتياً.



الشكل (7): طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب فورفورال ($\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2$) المحسوب تجريبياً.

الجدول (2) : قيم تواترات الاهتزاز لأهم المجموعات الوظيفية للمركب 4,1- البنزن دي
الدهيد كوانتياً وتجريبياً .

C ₈ H ₆ O ₂	Quantum Value cm ⁻¹	Experimental value cm ⁻¹
(aldehyd) C-H str	2892	2865
C=O str	1765	1693
(aryl) C-H bend	1181	1198
(aldehyd) C-C str	1212	1301

الجدول (3): قيم تواترات الاهتزاز لأهم المجموعات الوظيفية للمركب ايتلين دي
أمين كوانتياً وتجريبياً .

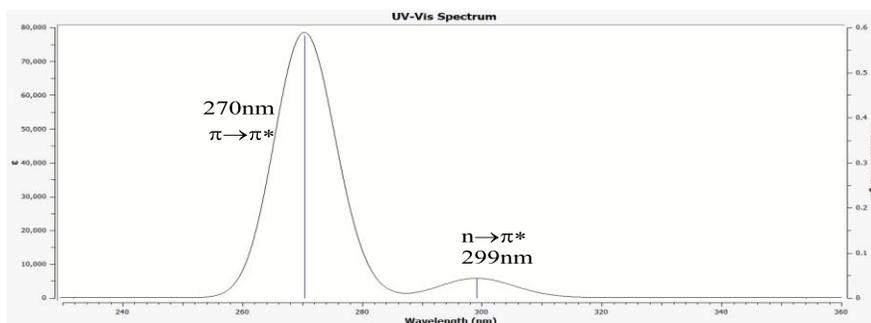
C ₂ H ₈ N ₂	Quantum Value cm ⁻¹	Experimental value cm ⁻¹
C-H str	2968/2915	2933/2860
N-H ₂ bend	1645	1599
C-C str	1429	1462

الجدول (4) : قيم تواترات الاهتزاز لأهم المجموعات الوظيفية للمركب فورفورال
كوانتياً وتجريبياً .

C ₅ H ₅ O ₂	Quantum Value cm ⁻¹	Experimental value cm ⁻¹
(aldehyd) C-H str	2925	2852
C=O str	1752	1673
(aryl) C-H	2903	2927
C-O-C str	1174/1213	1156/1227
C=C	1604/1490	1567/1470

وباستخدام طريقة تابعة الكثافة (TD-DFT) B3LYP/6-311+G(d,p) المتعلقة
بالزمن درست امتصاصية مركب 4,1- البنزن دي ألدهيد المتفاعل للأشعة المرئية

وفوق البنفسجية (UV-Vis) وسجلت عصابات الامتصاص في الشكل (8)، ويظهر الجدول (5) قيم اهم عصابات الامتصاص، فيظهر في الطيف عصابتي امتصاص عند القيمة (299nm) و (270 nm) ويمكن أن يعزى امتصاص العصابة الأولى عند القيمة (270 nm) إلى الانتقال الإلكتروني من نوع ($\pi \rightarrow \pi^*$) (π^*) نتيجة لاحتواء المركب على روابط ثنائية مثل زمرة الكربونيل (C=O) و () C=C العائدة للحلقة العطرية، أما عصابة الامتصاص الثانية عند (299 nm) تعود الى الانتقال الإلكتروني ($n \rightarrow \pi^*$) نتيجة لوجود أزواج إلكترونية غير مشاركة على ذرة الأوكسجين .



الشكل (8) : طيف الأشعة فوق البنفسجية الكوانتي لمركب 4،1- البنزن دي الدهيد)



الجدول (5) : قيم عصابات الامتصاص للمركب 4،1- البنزن دي الدهيد كوانتياً

وتجريبياً .

$C_5H_5O_2$	Quantum Value nm	Experimental value nm
$\pi-\pi^*$	270	265
$n-\pi^*$	299	300

اصطناع ودراسة كوانتية وطيفية لمشتق 4,1-بنزن دي ألدهيد ومعقداته المعدنية مع الأيونات
[Co(II), Cu(II), Cd(II)]

وبالمقارنة بين الأطياف نلاحظ توافق بين القيم التجريبية والكوانتية وبذلك يمكننا اعتماد طريقة تابعة الكثافة (DFT) B3LYP/6-311+G(d,p) المستقلة عن الزمن لدراسة تفاعل المواد الأولية وتشكيل المرتبطة (PDBFE).

المواد الناتجة عن التفاعل :

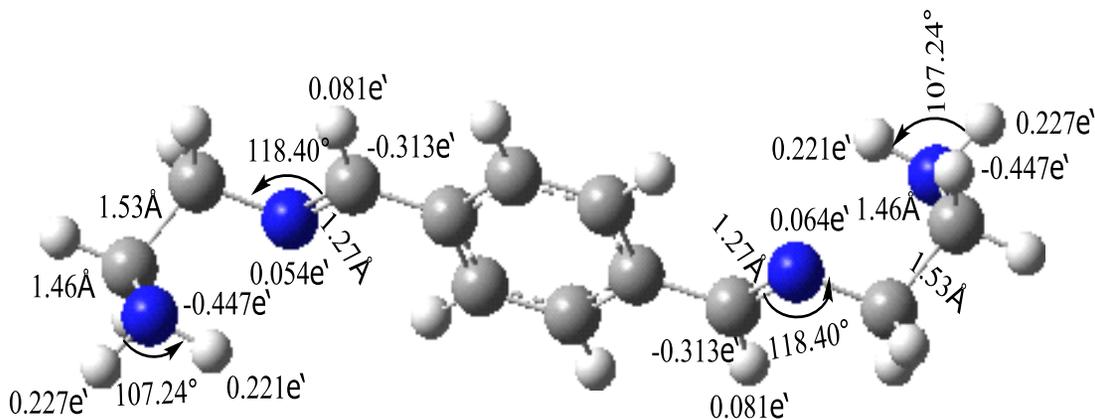
باستخدام ذات الطريقة تم دراسة نواتج تفاعل تشكل المرتبطة (PDBFE) على مرحلتين حيث تم إيجاد البنى الهندسية الفضلى لهذه النواتج بالشكل المقرون والشكل المفروق وحساب بعض الخصائص الإلكترونية لها (الطاقات الإلكترونية، طاقات الارتباط ، طاقات المدارات الجزيئية وعرض المجال المحظور إضافة إلى عزوم ثنائيات الأقطاب وعُرضت في الجدول(6)

الجدول (6): عزوم ثنائيات الأقطاب وطاقات المدارات الجزيئية و الطاقة الإلكترونية لنواتج التفاعل .

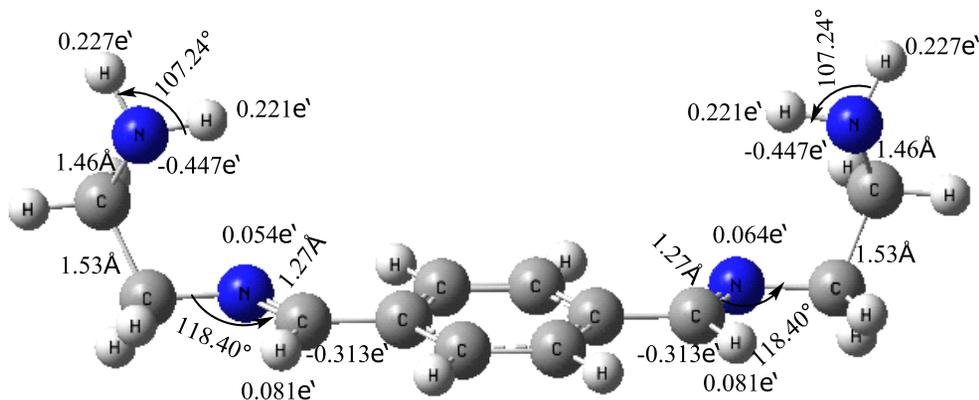
Compound		Dipole moment (Debye)	Energies (eV)				
Name	Formula		E_i	ΔE_c	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	ϵ_{gap}
Water	H ₂ O	2.08	-2079.7007	-9.0912	-8.7723	-0.6166	8.154
IM (cis)	C ₁₂ H ₁₈ N ₄	3.35	-18701.6118	-141.0235	-6.3959	-1.9289	4.4670
IM (trans)	C ₁₂ H ₁₈ N ₄	0.001	-18701.7266	-141.1459	-6.5379	-2.0977	4.4402
PDBFE (cis)	C ₂₂ H ₂₂ N ₄ O ₂	2.11	-33231.5089	-484.2758	-6.2795	-1.9491	4.3304
PDBFE (trans)	C ₂₂ H ₂₂ N ₄ O ₂	3.98	-33231.5097	-484.2767	-6.2795	-1.9738	4.3057

وتُظهر قيم عرض المجال المحظور ϵ_{gap} في الجدول (6) أن ناتج التفاعل في المرحلة الأولى أي (IM) أعلى أي أن الناتج أكثر ثباتاً وأقل تفاعلية من ناتج المرحلة الثانية أي (PDBFE)، أيضاً نلاحظ بأن عرض المجال المحظور ϵ_{gap} للناتج (trans) (PDBFE) أقل أي أن المركب في الموضع المفروق أكثر استقرار أيضاً نلاحظ من مقارنة عزم ثنائي القطب بأن الناتج (trans) (PDBFE) أعلى أي أن

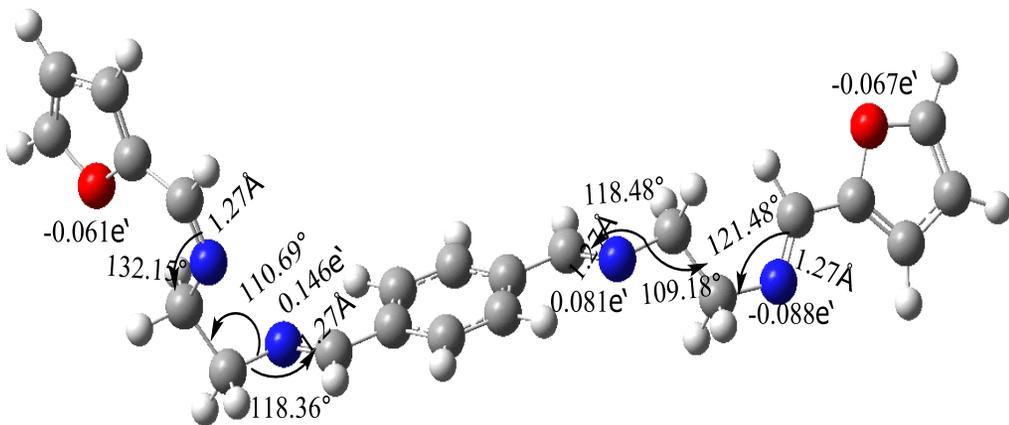
حلقة الفورفورال زاد من استقرار وقطبية المركب، ويظهر الشكل (9,10,11,12) البنية الهندسية الفضلى للنواتج (IM , PDBFE) بالموضع المفروق والمقرون.



الشكل (9): البنية الهندسية المستقرة للمركب (IM) بالموضع المفروق مع أطوال الروابط مقدرة بالأنغستروم والزوايا بالدرجات والشحنات الجزئية مقدرة بالإلكترون.

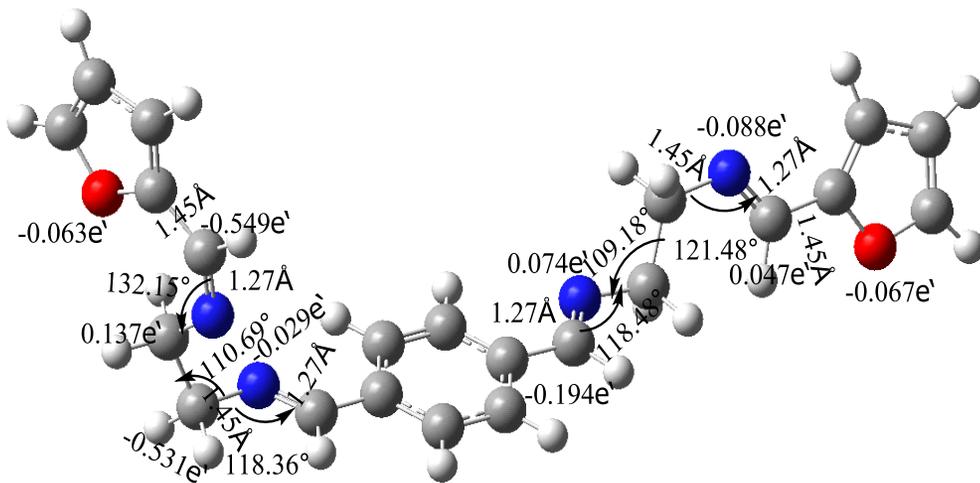


الشكل (10): البنية الهندسية المستقرة للمركب (IM) بالموضع المقرون مع أطوال الروابط مقدرة بالأنغستروم والزوايا بالدرجات والشحنات الجزئية مقدرة بالإلكترون.



الشكل (11): البنية الهندسية المستقرة للمرتبطة (PDBFE) بالموضع المفروق مع أطوال

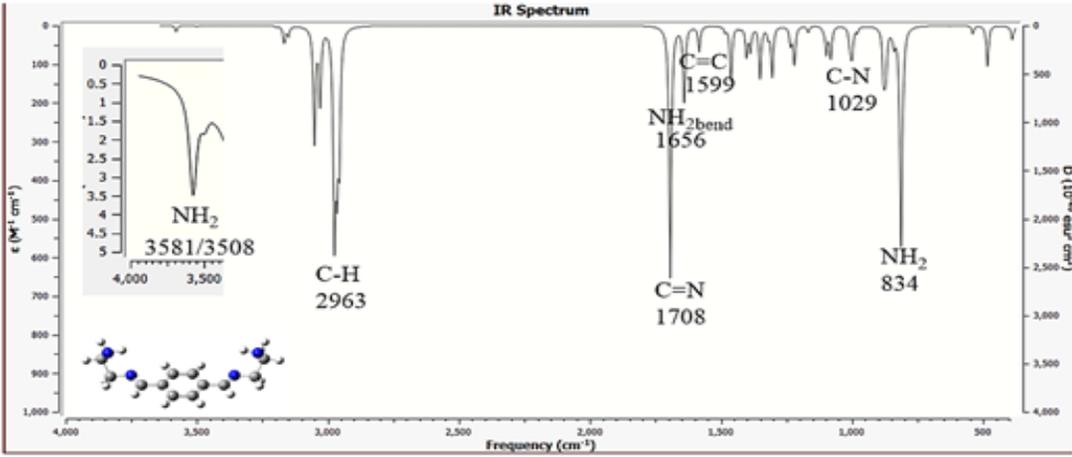
الروابط مقدرة بالأنغستروم والزوايا بالدرجات والشحنات الجزئية مقدرة بالإلكترون.



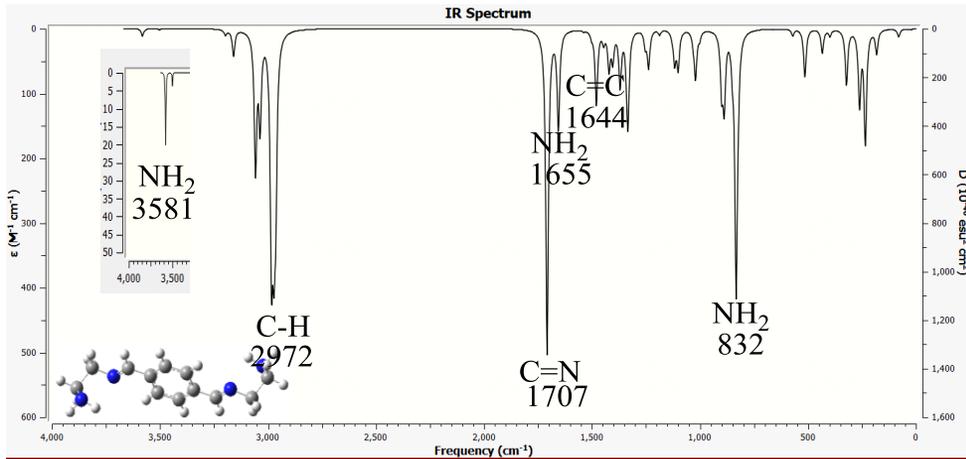
الشكل (12): البنية الهندسية المستقرة للمرتبطة (PDBFE) بالموضع المقرون مع أطوال

الروابط مقدرة بالأنغستروم والزوايا بالدرجات والشحنات الجزئية مقدرة بالإلكترون.

نلاحظ تساوي أطوال الروابط المتماثلة والمتناظرة وتساوي قياسات الزوايا المتماثلة والمتناظرة، أيضاً تساوي أطوال الرابطة (C=N) الناتجة عن حلقة البنزن وحلقة الفورفورال في المرتبطة أي أننا سنحصل على قمة وحيدة عائدة لاهتزاز مجموعة الاميد. لتوصيف النواتج تم دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) كوانتياً كما في الشكل (13,14,15,16) وسجلت عصابات الامتصاص له، ويبين الجدول (7,8) أدناه قيم تواترات الاهتزاز للمجموعات الوظيفية الأساسية كوانتياً [12].

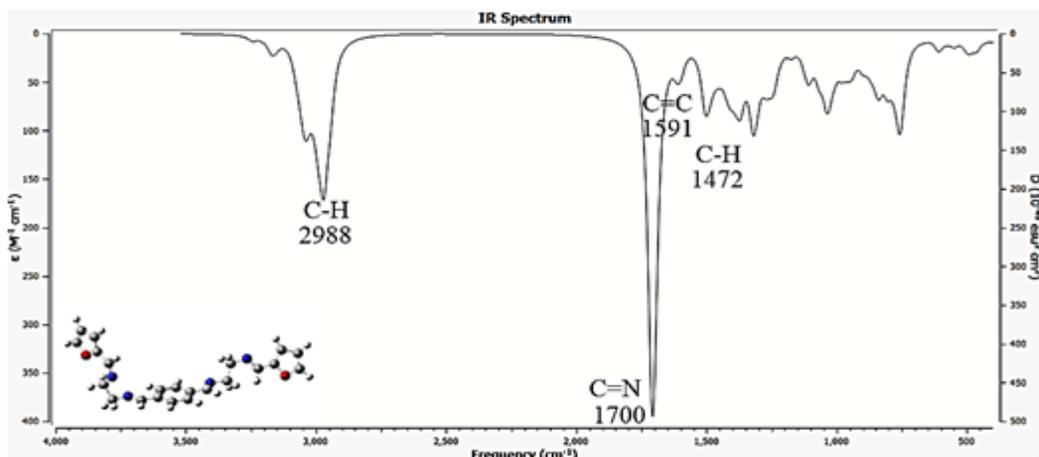


الشكل (13): طيف IR للمركب (IM) بالموضع المقرون المحسوب كوانتياً.

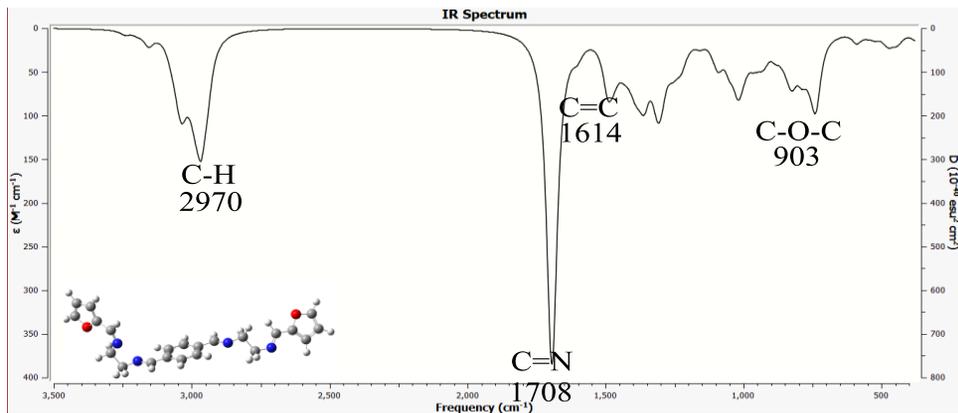


الشكل (14): طيف IR للمركب (IM) بالموضع المفروق المحسوب كوانتياً.

اصطناع ودراسة كوانتية وطيفية لمشتق 4,1-بنزن دي ألدهيد ومعدناته المعدنية مع الأيونات
[Co(II), Cu(II), Cd(II)]



الشكل (15): طيف IR للمرتبطة (PDBFE) بالموضع المقرون المحسوب كوانتياً.



الشكل (16): طيف IR للمرتبطة (PDBFE) بالموضع المفروق المحسوب كوانتياً.

الجدول (7): قيم تواترات الاهتزاز لأهم المجموعات الوظيفية للمرتبطة IM.

IM	Quantum Value cm^{-1} (Cis)	Quantum Value cm^{-1} (Trans)
C-H	2963	2972
C=N _{st.}	1708	1707
NH ₂ bend	1656	1655
C=C _{st}	1599	1644
C-N	1029	1020
NH ₂	834	832

الجدول (8): قيم تواترات الاهتزاز لأهم المجموعات الوظيفية للمرتبطة PDBFE.

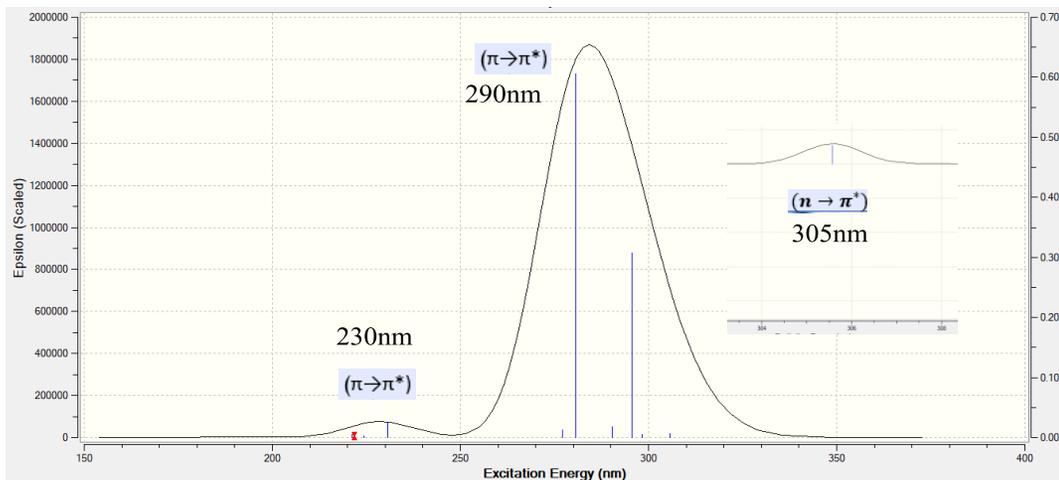
PDBFE	Quantum Value cm^{-1} (Cis)	Quantum Value cm^{-1} (Trans)
C-H _{st.}	2988	2970
C=N _{st.}	1700	1708
C=C _{st}	1591	1614
C-O-C	1214/903	1214/903

كما دُرست امتصاصية المركبان IM و PDBFE للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-VIS) وسجلت عصابات الامتصاص، ففي الطيف الكوانتي للمركب IM تظهر عصابات امتصاص عند القيمة (230/290 nm) وعند (305nm) ويمكن أن تعزى إلى الانتقالات الإلكترونية من نوع ($\pi \rightarrow \pi^*$) نتيجة لاحتواء المركب على روابط ثنائية (C=N)

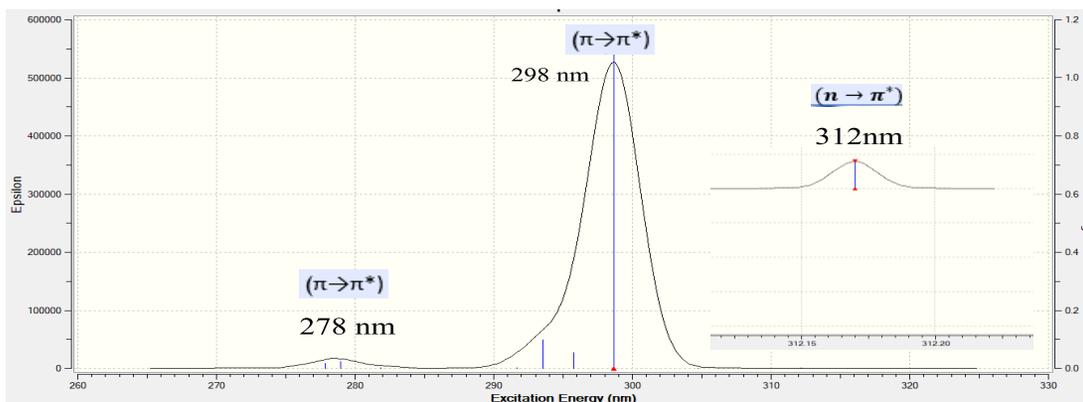
و (C=C) العائدة للحلقة العطرية و ($n \rightarrow \pi^*$) نتيجة وجود أزواج إلكترونات حرة على نيتروجين مجموعة الازوميثين على التوالي ، أما في طيف المركب PDBFE تظهر عصابات امتصاص عند القيمة (278/298 nm) وعند (312nm) ويمكن أن تعزى إلى الانتقالات الإلكترونية من نوع ($\pi \rightarrow \pi^*$) نتيجة لاحتواء المركب على روابط ثنائية (C=N)

و (C=C) العائدة للحلقة العطرية و ($n \rightarrow \pi^*$) نتيجة وجود أزواج إلكترونات حرة على نيتروجين مجموعة الازوميثين و أكسجين فورفورال على التوالي، كما هو موضح بالشكل (17,18) و الجدول (9) يبين أهم قيم عصابات الامتصاص للمرتبطة PDBFE كوانتياً.

اصطناع ودراسة كوانتية وطيفية لمشتق 4,1-بنزن دي ألدهيد ومعقداته المعدنية مع الأيونات
[Co(II), Cu(II), Cd(II)]



الشكل(17): طيف الأشعة فوق البنفسجية للمركب IM المحسوب كوانتياً.



الشكل(18): طيف الأشعة فوق البنفسجية للمرتبطة PDBFE المحسوب كوانتياً.

الجدول (9) : قيم عصابات الامتصاص للمرتبطة PDBFE كوانتياً.

PDBFE	Quantum Value (IM) nm	Quantum Value (PDBFE) nm
$\pi-\pi^*$	230/290	278/298
$n-\pi^*$	305	312

وبناءً على ما سبق ومن خلال المقارنة تم اعتماد المرتبطة PDBFE بالموضع المفروق أساس لبناء الدراسة التجريبية.

4- الدراسة التجريبية (Experimental Study):

❖ اصطناع المرتبطة (PDBFE) ومعداتها:

اصطناع المرتبطة (PDBFE) :

PDBFE= (Phenylene 1,4-Diazometin Base (Furanylazometin ethyl))

المرحلة الأولى:

- وُضع في دورق كروي ثنائي الفتحة سعة (250 ml) مزود بقضيب مغناطيسي ومبرد عكوس (0.134 gr, 1mmol) من 4،1- البنزن دي الدهيد المذاب في (15 ml) ميثانول مطلق وتم التحريك مع التسخين حتى تمام الانحلال.
 - حُضِر محلول (0.13 ml, 2mmol) من الايتلين دي أمين في (5 ml) ميثانول مطلق، ثم تمت اضافة هذا المحلول ببطء إلى محلول 4،1- البنزن دي الدهيد مع التسخين للدرجة (65 °C) والتحريك لمدة 6 ساعات.
 - تُرك المزيج لمدة ساعة في درجة حرارة الغرفة ثم رُشح وغُسل بالماء المقطر والميثانول المطلق الساخن ومن ثم بالايتر الجاف (2 x 3ml).
 - جُفِّف الناتج وحُسب المردود (99%).
- المركب (IM) عبارة عن راسب أصفر، قمنا بقياس درجة الانصهار وكانت 230 (°C) وهذه الدرجة تختلف عن درجات انصهار المواد الأولية التي تبلغ بالنسبة لمركب 4،1- البنزن دي الدهيد (115 °C) مما يسهم في التأكد من تشكل مركب جديد.

المرحلة الثانية:

- وُضع في دورق كروي ثنائي الفتحة سعة (250 ml) مزود بقضيب مغناطيسي ومبرد عكوس (0.218 gr, 1mmol) من مركب (IM) في (20 ml) ميثانول مطلق وتم التحريك مع التسخين لمدة ساعة حتى تمام الانحلال.

اصطناع ودراسة كوانتية وظيفية لمشتق 4,1-بنزن دي ألدهيد ومعقداته المعدنية مع الأيونات
[Co(II), Cu(II), Cd(II)]

- حُضِرَ محلول (2mmol , 0.17 ml) من الفورفورال في (5 ml) ميثانول مطلق، ثم تَمَّت إضافة هذا المحلول ببطء إلى محلول مركب (IM) مع التسخين للدرجة (65 °C) والتحرك لمدة 24 ساعة.
 - تُرِكَ المزيج لمدة ساعة في درجة حرارة الغرفة ثم رُشِحَ وغُسلَ بالماء المقطر والميثانول المطلق الساخن ومن ثم بالايتر الجاف (2 x 3ml).
 - جُفِّفَ الناتج وحُسِبَ المردود (97.8%).
- المرتبطة عبارة عن بودة بنية اللون، جيدة الانحلال في الإيثانول. قمنا بقياس درجة الانصهار للمرتبطة ولوحظ أنه حتى الدرجة (360 °C) لم يحدث للمادة أي انصهار وهذه الدرجة تختلف عن درجة انصهار المركب (IM) مما يسهم في التأكد من تشكل مركب جديد، كما تم التأكد من نقاوة المرتبطة الناتجة L باستخدام تقنية كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC) وذلك في جملة دي كلورو الإيثان و ميثانول (25:75).

تحضير المعقدات المعدنية باستخدام المرتبطة (PDBFE) مع أيونات [Co(II)
Cu(II), Cd(II)]:

تم تحضير المعقدات وفق الطريقة الآتية:

- وُضِعَ في دورق كروي ذو فتحة واحدة سعة (250 ml) مزود بقضيب مغناطيسي ومبرد عكوس (1mmol , 0.374 gr) من المرتبطة (PDBFE) في (20 ml) ايثانول مطلق وتم التحريك لمدة ساعة.
- لتحضير محلول كلوريد الملح ، وُضِعَ (2mmol) من كلوريد المعدن اللامائي في أرلينة مع (25 ml) ايثانول مطلق ثم تم التسخين لدرجة (70 °C) مع التحريك لمدة نصف ساعة.
- أُضِفَ محلول ملح المعدن ببطء إلى محلول (PDBFE) وتم التحريك مع التسخين (70 °C) لمدة 4 ساعات ، ثم تُرِكَ المحلول ليرقد إلى اليوم التالي.

- رُشح مزيج التفاعل وُغسل بالماء المقطر ثم بالإيثانول المطلق الساخن (3ml x 2) ثم بالإيتر الجاف (2x 3ml).
- جُفِّف الناتج وهو عبارة عن راسب وحُسب المردود .

الجدول(10): يبين المردود واللون للمرتبطة ومعقداتها.

Comp.	Formulas (MW)	Color	Yield (%)
IM	$C_{12}H_{18}N_4$ (218 g.mol ⁻¹)	Yellow أصفر	99
PDBFE	$C_{22}H_{22}N_4O_2$ (374g.mol ⁻¹)	Brown بني	97.8
$[Co_2(L)Cl_2]Cl_2$	$C_{22}H_{22}N_4O_2Cl_4Co_2$ (633.86g.mol ⁻¹)	orange برتقالي	85
$[Cu_2LCl_4]$	$C_{22}H_{22}N_4O_2Cl_4Cu_2$ (647.1g.mol ⁻¹)	Green أخضر	82
$[Cd_2LCl_4]$	$C_{22}H_{22}N_4O_2Cl_4Cd_2$ (740.82g.mol ⁻¹)	Brown بني	87

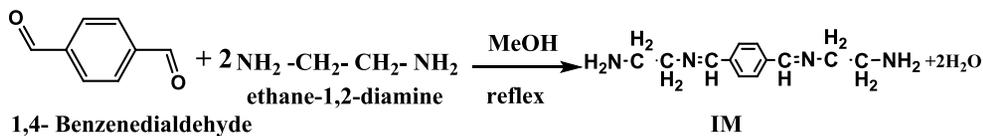
❖ النتائج والمناقشة (Results and Discussion)

▪ توصيف المرتبطة (PDBFE) ومعقداتها المعدنية:

تمت دراسة بنية المرتبطة والمعقدات المحضرة بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) ضمن المجال، (4000-400 cm⁻¹) وباستخدام بروميد البوتاسيوم KBr وأيضاً مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) حيث تم تسجيل الأطياف للمركبات المدروسة باستخدام خلية من الكوارتز ذات عرض (1cm) [13,14].

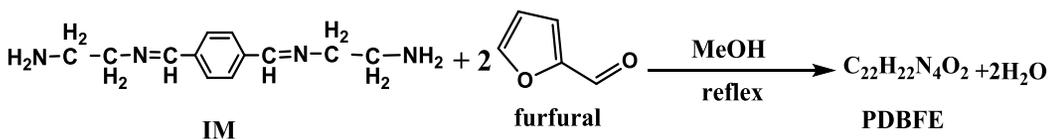
توصيف المرتبطة (PDBFE) :

حُضرت المرتبطة (PDBFE) على مرحلتين، المرحلة الأولى: من تفاعل تكاثف اتيلين دي أمين مع 4,1- البنزن دي ألدهيد وبوجود الميتانول كذيب، وفق التفاعل الآتي:



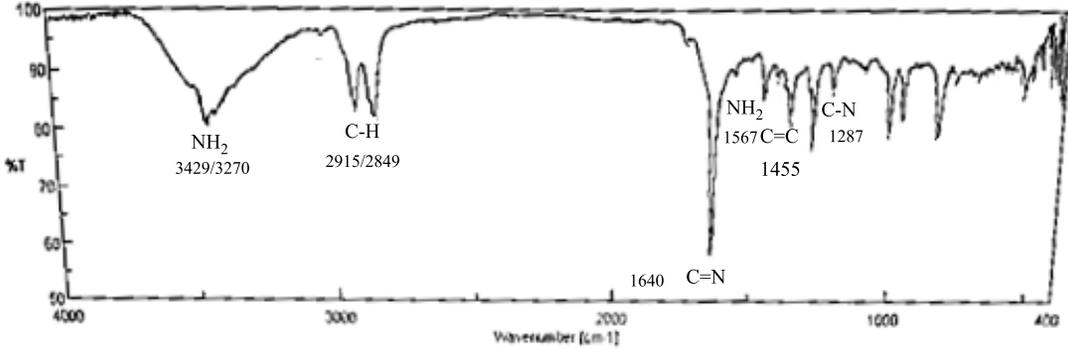
المرحلة الثانية: تكاثف ناتج المرحلة الأولى مع الفورفورال بوحود الميتانول كذيب،

وفق التفاعل الآتي:

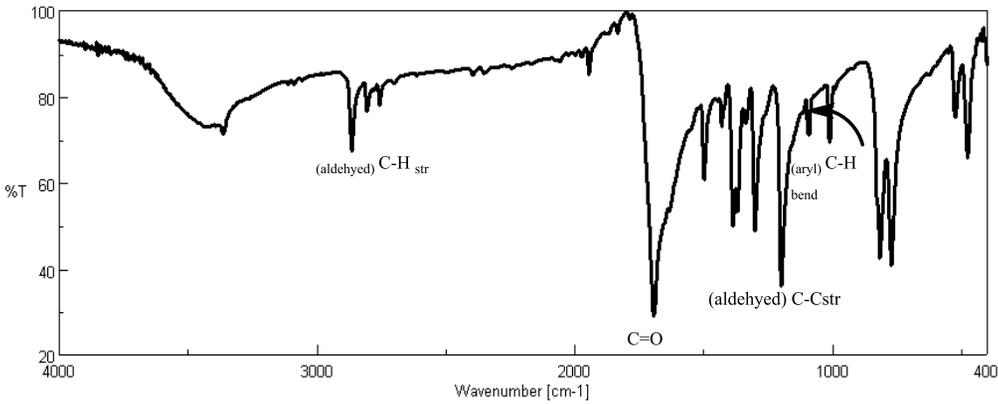


أولاً: باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمرتبطة (PDBFE):

تبيّن من خلال دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء للمرتبطة IM ومقارنته مع طيف المادة الأولية ل 4,1- البنزن دي ألدهيد الشكل (19) نلاحظ اختفاء إشارة زمرة (C=O) وظهور عصابة امتصاص عند (1640 cm⁻¹) عائدة لامتطاط زمرة (C=N) وعصابتها امتصاص عند (3429/3270 cm⁻¹) عائدة لامتطاط NH₂ وعصابة امتصاص عند (1567 cm⁻¹) عائدة لحني NH₂.



الشكل (19) : طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (IM)



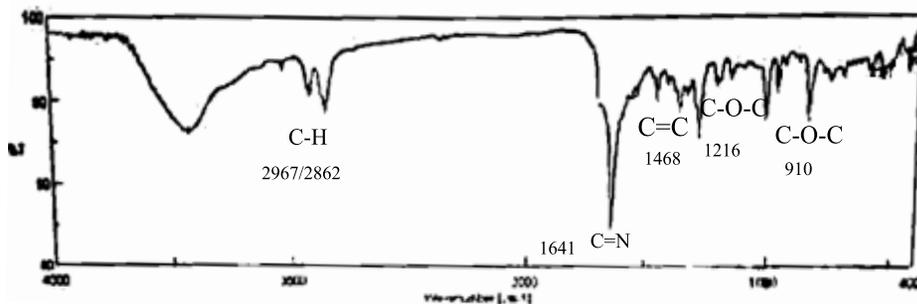
الشكل(20) : طيف الأشعة تحت الحمراء التجريبي لمركب 1،4- البنزن دي الدهيد
($C_8H_6O_2$)

الجدول (11): قيم تواترات الاهتزاز لأهم المجموعات الوظيفية للمرتبطة IM.

IM	Quantum Value cm^{-1}	Experimental value cm^{-1}
C-H	2963	2915
C=N _{st.}	1708	1640
NH ₂ bend	1656	1567
C=C _{st}	1446	1455
C-N	1029	1014
NH ₂	834	754

اصطناع ودراسة كوانتية وظيفية لمشتق 4,1-بنزن دي ألدهيد ومعقداته المعدنية مع الأيونات
[Co(II), Cu(II), Cd(II)]

تبين من خلال دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء للمرتبطة PDBFE الشكل (21) ومقارنته مع طيف المادة الأولية للفورفورال نلاحظ اختفاء إشارة زمرة (C=O) وظهور عصابة امتصاص عند (1641 cm^{-1}) عائدة لامتطاط زمرة (C=N) واختفاء عصابتي امتصاص (NH_2) وعصابة امتصاص عائدة لحني (NH_2) وظهور إشارة الفورفورال (C-O-C) عند ($910 / 1216 \text{ cm}^{-1}$) مما يؤكد تشكل المرتبطة PDBFE.



الشكل (21) : طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (PDBFE)

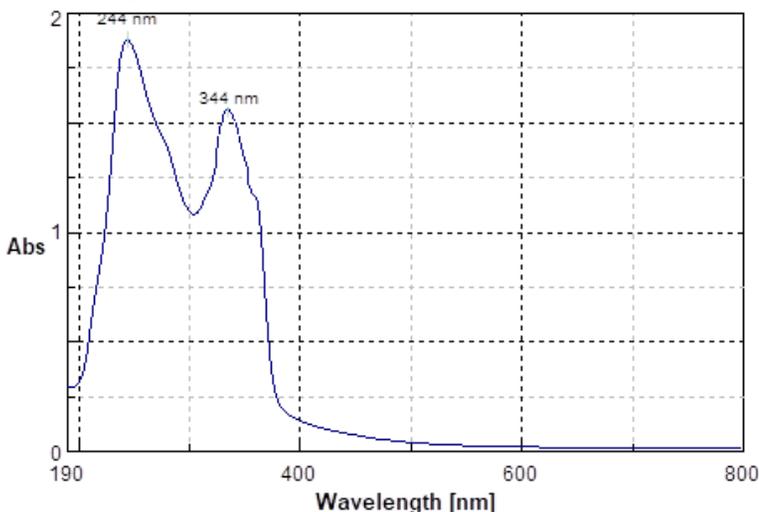
الجدول (12): قيم تواترات الاهتزاز لأهم المجموعات الوظيفية للمرتبطة PDBFE كوانتياً وتجريبياً .

PDBFE	Quantum Value cm^{-1}	Experimental value cm^{-1}
C-H _{st.}	2988	2967
C=N _{st.}	1700	1641
C=C _{st}	1446	1468
C-O-C	1214/903	1216/910

بمقارنة القيم التجريبية مع القيم الكوانتية لأهم المجموعات الوظيفية، نلاحظ تقارب بين القيم التجريبية والقيم المحسوبة كوانتياً بحيث الفرق في القيم أقل من 100 درجة وفق الجدول (12).

ثانياً: باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-Vis) للمرتبطة (PDBFE):

سجلت عصابات الامتصاص في الطيف التجريبي المدروس في مذيب الإيثانول وباستخدام خلية كوارتز ذات عرض (1cm) وعند درجة حرارة الغرفة الموضح في الشكل(22) نلاحظ ظهور عصابة عند (344 nm) ناتجة عن الانتقالات ($n \rightarrow \pi^*$) نتيجة وجود أزواج إلكترونات حرة على نتروجين مجموعة الازوميثين وعند (244 nm) ناتجة عن الانتقالات ($\pi \rightarrow \pi^*$) نتيجة لاحتواء المركب على روابط ثنائية (C=N) و (C=C) العائدة للحلقة العطرية على التوالي.

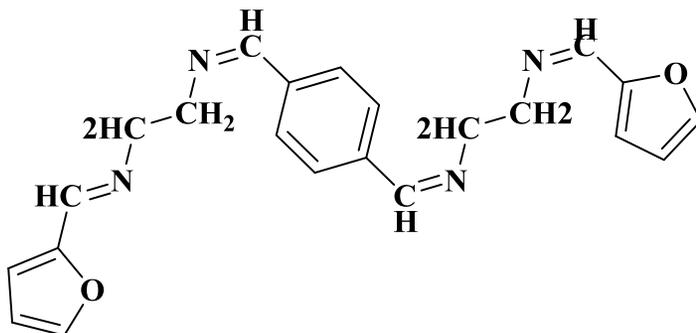


الشكل (22) : طيف (UV-Vis) للمرتبطة (PDBFE):

الجدول (12) : قيم عصابات الامتصاص للمرتبطة PDBFE كوانتياً وتجريبياً .

PDBFE	Quantum Value nm	Experimental value Nm
$\pi-\pi^*$	278/298	244
$n-\pi^*$	312	344

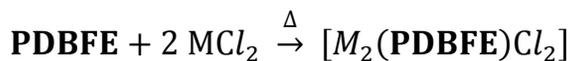
اعتماداً على الدراسة الطيفية للمرتبطة المحضرة (PDBFE)، نقترح البنية الهندسية على الشكل الآتي:



الشكل (23): البنية الهندسية المقترحة للمرتبطة (PDBFE).

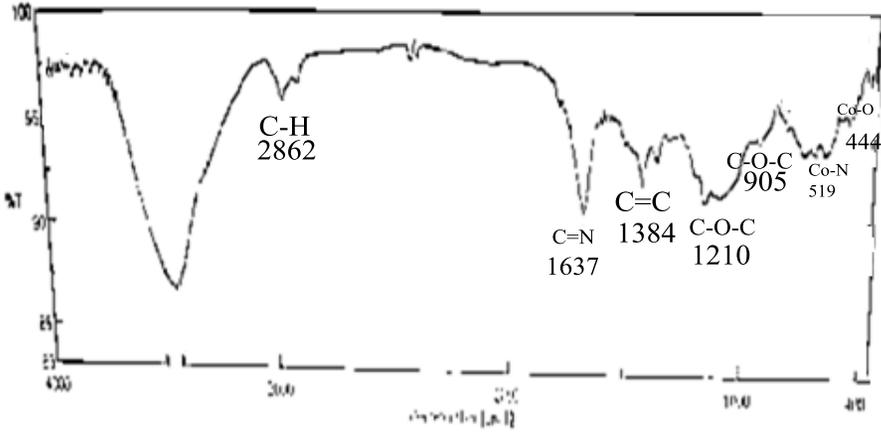
توصيف المعقدات المعدنية ذات الصيغة العامة $[M_2(PDBFE)Cl_4]$:

باستخدام المرتبطة المحضرة (PDBFE) و أملاح كلوريدات المعادن اللامائية ذات الصيغة العامة $[MCl_2]$ حيث $M = Co(II), Cu(II), Cd(II)$ ، تم الحصول على معقدات معدنية بنسبة $(MCl_2 : PDBFE) (2:1)$ على التوالي ، وفق التفاعل الآتي:



دراسة بنية معقد الكوبالت (II) مع المرتبطة PDBFE :

أولاً: باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمعقد $[\text{Co}_2(\text{L})\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$:

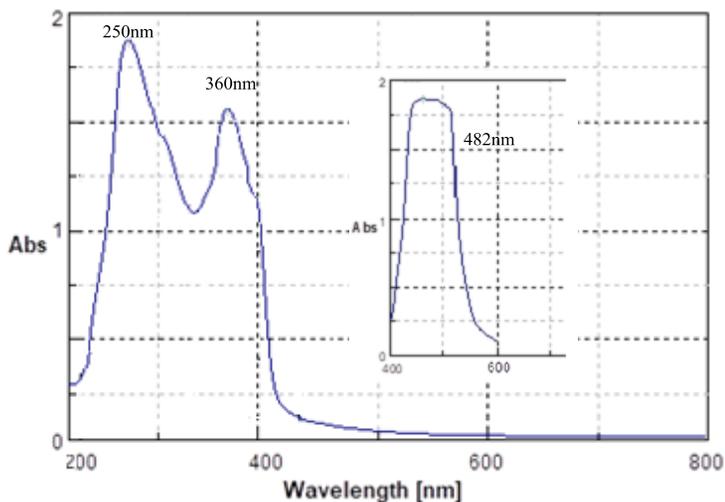


الشكل (24): طيف IR للمعقد $[\text{Co}_2(\text{L})\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$.

في طيف (FT-IR) نلاحظ انزياح عصابة امتصاص الرابطة (C=N) من القيمة (1641 cm^{-1}) في المرتبطة إلى القيمة (1637 cm^{-1}) في المعقد ، وهذا دليل على تساند ذرتي النتروجين في المرتبطة مع أيون الكوبالت ، أما عصابة الامتصاص التابعة للرابطة (C-O-C) انزاحت من القيمة $(1216/910 \text{ cm}^{-1})$ إلى القيمة

$(1210/905 \text{ cm}^{-1})$ في المعقد أي أن ذرة الأكسجين شارك في التساند مع المعدن ، مما سبق يمكن القول بأن تساند الأيون المعدني Co^{2+} مع المرتبطة (PDBFE) يتم من خلال ذرات النتروجين و الأكسجين وذلك إثر انزياح العصابة العائدة لكل منهما نحو الأعداد الموجية الأقل مقارنة مع طيف المرتبطة الحرة.

ثانياً: باستخدام مطيافية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية للمعقد $[\text{Co}_2(\text{L})\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$:

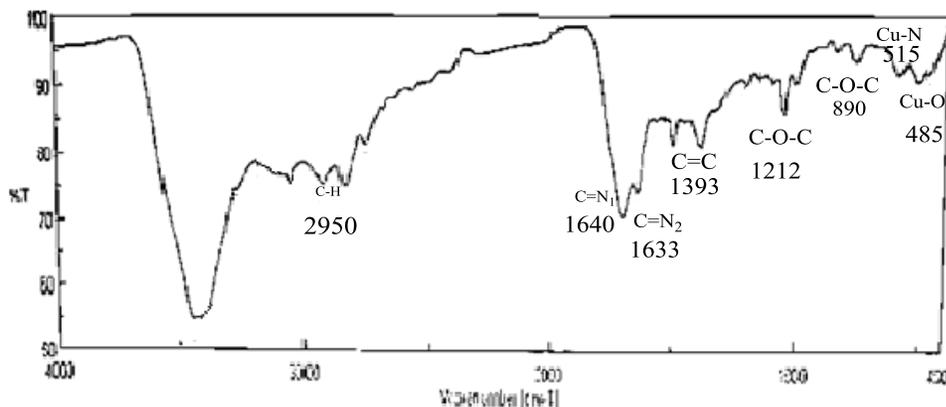


الشكل (25): طيف (UV-Vis) للمعقد $[Co_2(L)Cl_2]Cl_2$.

عند تسجيل طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-Vis) للمعقد $[Co_2(L)Cl_2]Cl_2$ الشكل (25) نلاحظ قمتين عائدتان للمرتبطة عند (360 nm) ناتجة عن الانتقالات $(n \rightarrow \pi^*)$ ، و عند (250 nm) ناتجة عن الانتقالات $(\pi \rightarrow \pi^*)$ حيث تم انزياح الأطوال الموجية مقارنة عما هو عليه في حالة المرتبطة وذلك نتيجة التساند مع الأيون المعدني ، وظهرت قمة جديدة عند (482 nm) تعود لانتقالات (d-d).

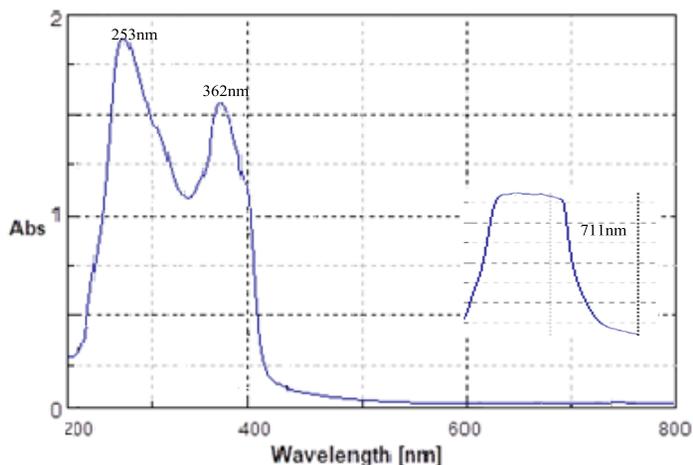
دراسة بنية معقد النحاس (II) مع المرتبطة PDBFE :

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

: $[\text{Cu}_2(\text{PDBFE})\text{Cl}_4]$ الشكل (26): طيف IR للمعقد $[\text{Cu}_2(\text{PDBFE})\text{Cl}_4]$.

في طيف (FT-IR) للمعقد نلاحظ انزياح عصابة امتصاص الرابطة (C=N) من القيمة (1641 cm^{-1}) في المرتبطة إلى القيمة ($1640/1633 \text{ cm}^{-1}$) في المعقد أي أنه لدينا عصابتين ، حيث أن تساند النتروجين في المرتبطة مع أيون النحاس من خلال الزوج الالكتروني الحر يؤدي إلى اضعاف الرابطة وتناقص الطاقة اللازمة لاهتزازها وبالتالي انزياح امتصاص الرابطة بين الكربون والنتروجين نحو الأعداد الموجبة الأقل ، وهذا دليل على تساند ذرة نتروجين في المرتبطة مع أيون النحاس ، أما عصابة الثانية فهي لامتناسص الرابطة (C=N) غير مشاركة في التساند، وانزياح عصابة الامتناسص التابعة للرابطة (C-O-C) من القيمة ($1216/910 \text{ cm}^{-1}$) إلى القيمة ($1212/890 \text{ cm}^{-1}$) في المعقد وهذا دليل على تساند ذرة النتروجين وذرة الأكسجين مع أيون المعدن ، مما سبق يمكن القول بأن تساند الأيون المعدني Cu^{2+} مع المرتبطة (PDBFE) يتم من خلال ذرة نتروجين وذرة الأكسجين وذلك إثر انزياح العصابة العائدة لكل منهما نحو الأعداد الموجبة الأقل مقارنة مع طيف المرتبطة الحرة.

ثانياً: باستخدام مطيافية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية
للمعقد $[\text{Cu}_2(\text{PDBFE})\text{Cl}_4]$:

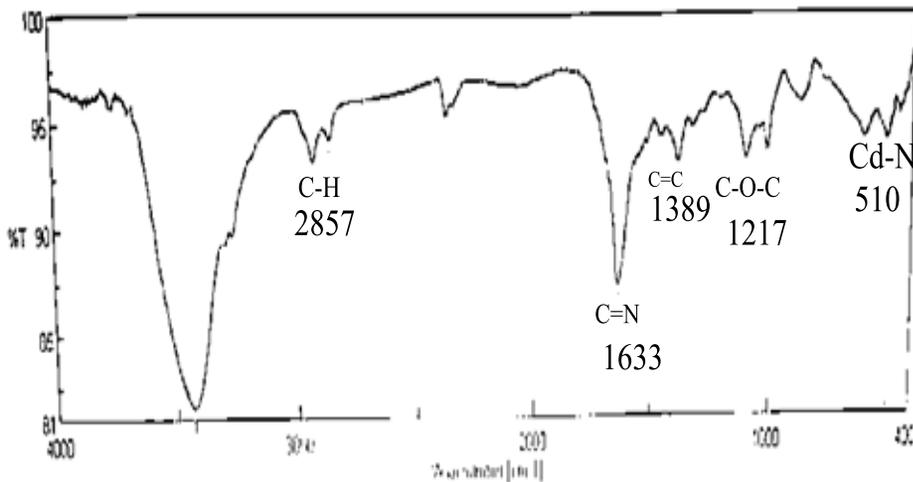


الشكل (27): طيف (UV-Vis) للمعقد $[\text{Cu}_2(\text{PDBFE})\text{Cl}_4]$.

عند تسجيل طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-Vis) للمعقد $[\text{Cu}_2(\text{PDBFE})\text{Cl}_4]$ الشكل (27) نلاحظ قمتين عائدتان للمرتبطة عند (362 nm) ناتجة عن الانتقالات $(n \rightarrow \pi^*)$ ، و عند (253 nm) ناتجة عن الانتقالات $(\pi \rightarrow \pi^*)$ حيث تم انزياح الأطوال الموجية مقارنة عما هو عليه في حالة المرتبطة وذلك نتيجة التساند مع الأيون المعدني ، وظهرت قمة جديدة عند (711 nm) تعود لانتقالات (d-d).

دراسة بنية معقد الكوبالت Cd(II) مع المرتبطة PDBFE :

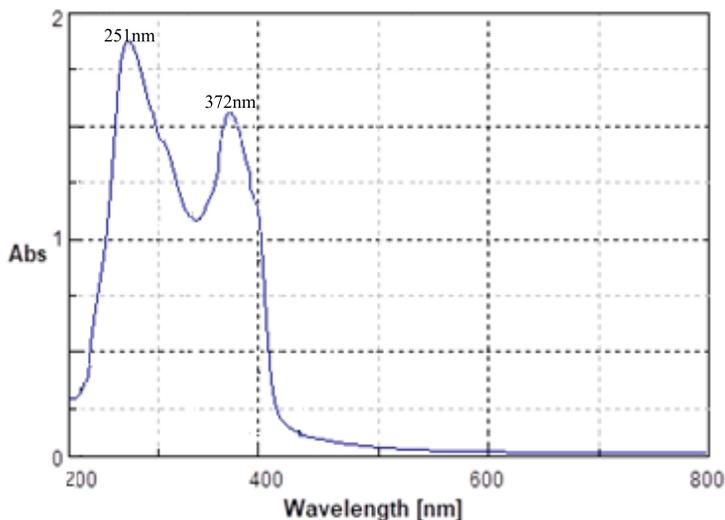
أولاً: باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمعقد $[\text{Cd}_2(\text{L})\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$



الشكل (28): طيف IR للمعقد $[Cd_2(L)Cl_2]Cl_2$.

في طيف (FT-IR) للمعقد نلاحظ انزياح عصابة امتصاص الرابطة (C=N) من القيمة (1641 cm^{-1}) في المرتبطة إلى القيمة (1633 cm^{-1}) في المعقد ، وهذا دليل على تساند ذرة نتروجين في المرتبطة مع أيون الكاديوم ، أما عصابة الامتصاص التابعة للرابطة (C-O-C) من القيمة (1216 cm^{-1}) إلى القيمة (1217 cm^{-1}) في المعقد أي أن ذرة الأكسجين لم تشارك في التساند مع المعدن ، مما سبق يمكن القول بأن تساند الأيون المعدني Cd^{2+} مع المرتبطة (PDBFE) يتم من خلال ذرات نتروجين وذلك إثر انزياح العصابة العائدة لكل منهما نحو الأعداد الموجية الأقل مقارنة مع طيف المرتبطة .

ثانياً: باستخدام مطيافية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية للمعد $[Cd_2(L)Cl_2]Cl_2$:



الشكل (29): طيف (UV-Vis) للمعد $[Cd_2(L)Cl_2]Cl_2$.

عند تسجيل طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية (UV-Vis) للمعد $[Cd_2(L)Cl_2]Cl_2$ (الشكل 29) نلاحظ قمتين عائدتان للمرتبطة عند (372 nm) ناتجة عن الانتقالات ($n \rightarrow \pi^*$)، و عند (251 nm) ناتجة عن الانتقالات ($\pi \rightarrow \pi^*$) حيث تم انزياح الأطوال الموجية مقارنة عما هو عليه في حالة المرتبطة وذلك نتيجة التساند مع الأيون المعدني .

يبين الجدول (13) مقارنة الخصائص الطيفية للمرتبطة (PDBFE) ومعداتها مع الكوبالت والنحاس والكادميوم باستخدام الأشعة تحت الحمراء، والجدول (14) مقارنة الخصائص الطيفية للمرتبطة (PDBFE) ومعداتها المعدنية باستخدام الأشعة المرئية وفوق البنفسجية.

الجدول (13): الخصائص الطيفية للمرتبطة (PDBFE) ومعقداتها مع الكوبالت والنحاس والكادميوم باستخدام الأشعة تحت الحمراء.

Comp	$\nu(\text{C-H}_{\text{SP}^3})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C-O-C})$	$\nu(\text{M-N})$	$\nu(\text{M-O})$
L	2967/2862	1641	1284	1216/910	-	-
$[\text{Co}_2(\text{L})\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$	2923/2862	1637	1272	1210/905	519	444
$[\text{Cu}_2\text{LCl}_4]$	3038/2950	1640/163	1290	1212/890	515	485
$[\text{Cd}_2(\text{L})\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$	2924/2857	1633	1274	1217/900	510	-

الجدول (14): الخصائص الطيفية للمرتبطة (PDBFE) ومعقداتها المعدنية باستخدام الأشعة المرئية وفوق البنفسجية.

Comp	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$d \rightarrow d$
L	244 nm	344 nm	-----
$[\text{Co}_2(\text{L})\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$	250 nm	360 nm	482 nm
$[\text{Cu}_2\text{LCl}_4]$	253 nm	362 nm	711 nm
$[\text{Cd}_2(\text{L})\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$	251 nm	372 nm	-----

• الكشف عن محتوى الكلور في المعقدات المعدنية:

تم الكشف عن محتوى الكلور في المعقدات المعدنية المحضرة وفق الطريقة الآتية: يحل (0.01g) من المعقد المعدني المحضر مع كمية مناسبة من الميثانول، و يضاف كمية من محلول نترات الفضة الممددة بالماء المقطر AgNO_3 مع التحريك ، فتشكل

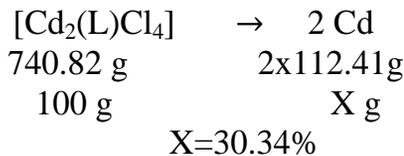
اصطناع ودراسة كوانتية وظيفية لمشتق 4,1-بنزن دي ألدهيد ومعقداته المعدنية مع الأيونات
[Co(II), Cu(II), Cd(II)]

راسب في معقدي الكوبالت والكاميوم مما دل على وجود الكلور في الكرة الخارجية، وعدم تشكله في معقد النحاس مما يدل على عدم وجود الكلور في الكرة الخارجية ، تم ترشيح المحلول للتخلص من راسب AgCl ثم خربت المعقدات السابقة بإضافة (0.5 ml) من حمض الأزوت مع التسخين ثم يضاف عدة قطرات من محلول نترات الفضة، فنلاحظ تشكل راسب من كلوريد الفضة في معقدات الكوبالت والنحاس والكاميوم مما يدل على وجود الكلور في الكرة الداخلية لهذه المعقدات.

• تحديد المحتوى المعدني في المعقدات:

لقد تمت دراسة نسبة المعدن في المعقدات المعدنية من خلال طريقة الترميد حيث يتم ترميد المعقد عند درجة عالية من الحرارة 800°C كما يأتي:

تم أخذ 0.0112 g من معقد الكادميوم وأضيف إليه 1.5ml من حمض الأزوت المركز ثم الترميد حتى الدرجة 800°C ولمدة ساعة ونصف ، فيتشكل لدينا أكسيد الكادميوم CdO وكان وزنه 0.0037 g



$$\text{Cd}\% = \frac{m(\text{CdO}) \cdot M(\text{Cd})}{m \cdot M(\text{CdO})} \times 100$$

$$\text{Cd}\% = \frac{0.0037 \cdot 112.41}{0.0112 \cdot 128.41} \times 100 = 28.92 \%$$

وهذا يؤكد أن معقد الكادميوم هو معقد ثنائي النوى ويملك الصيغة $[\text{Cd}_2(\text{L})\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$.

الجدول (15) : نسبة المعدن في المعقدات

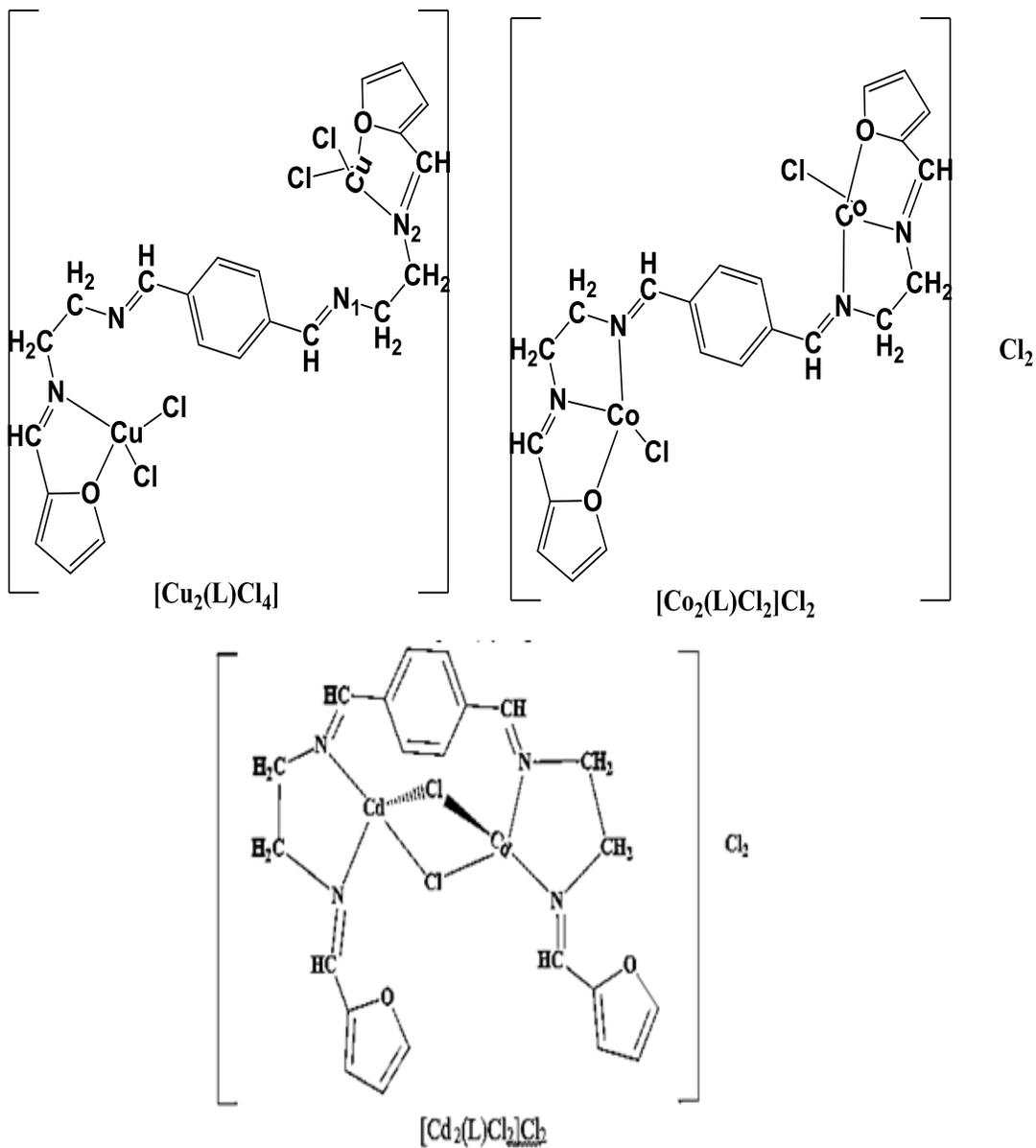
Comp	Metal ratio	
	Calculated%	(Found)%
[Co ₂ (L)Cl ₂]Cl ₂	19.08	18.59
[Cu ₂ (L)Cl ₄]	19.7	16.7
[Cd ₂ (L)Cl ₂]Cl ₂	30.34	28.92

كما تم قياس الناقلية الكهربائية عند التركيز (10⁻³M) حيث تبين بأن بعضها يملك خصائص كهربيئية أي انها تتأين في المحلول وبعضها لاهربيئي، كما يبين الجدول(16).

الجدول (16) : قيم الناقلية الكهربائية للمعقدات

Comp	electrical conductivity (μs)
L	0
[Co ₂ (L)Cl ₂]Cl ₂	250
[Cu ₂ (L)Cl ₄]	27
[Cd ₂ (L)Cl ₂]Cl ₂	242

نتيجة لما سبق واعتماداً على الدراسة الطيفية للمعقدات المحضرة ، نقترح الصيغة الجزيئية العامة لهذه المعقدات على الشكل الآتي Cl₂ [M₂(PDBFE)Cl₂] حيث (M= Co(II),Cd (II)) و [Cu₂(PDBFE)Cl₄] وجميعها مستقرة وثابتة في الهواء الجوي وعددها التساندي (4) ، وهذا يتوافق مع الصيغة الكيميائية المنشورة المقترحة الشكل (30).



الشكل (30): الصيغة الكيميائية المنشورة المقترحة للمعقدات المحضرة.

5- النتائج:

1. درس تفاعل تشكل المرتبطة (PDBFE) كوانتياً.
2. حُسبت أطيف الأشعة تحت الحمراء (IR) والأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis) كوانتياً.
3. اصطنعت مرتبطة جديدة لمشتق 4,1-بنزن دي ألدهيد وسجلت أطيف الأشعة تحت الحمراء (IR) والأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis) وتم مقارنتها مع الأطيف الكوانتية حيث أظهرت النتائج توافق بين الطريقتين التجريبية والكوانتية.
4. تم اصطناع معقداتها مع كل من أيونات الكوبالت النحاس والكاميوم.
5. أظهرت الناقلية الكهربائية للمعقدات أن معقد كوبالت وكادميوم كهربيين بينما معقد نحاس غير كهربيين.
6. دُرست المعقدات المحضرة من خلال مطيافية الأشعة ما تحت الحمراء (IR) ومطيافية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية (UV-VIS) و أظهرت نتائج الدراسة توافقاً مع الصيغ المقترحة للمعقدات المحضرة .

6- المراجع:

1. G. Wilkinson, R. D. Gillard and J. A. Mc Cleverty, "Comperhensive Coordination Chemistry", 1st ed., Pergamon Press, Oxford England, Vol. II, pp. 715-735(1987).
2. Nataliya E. Borisova, Marina D. Reshetova, and Yuri A. Ustynyuk, 'Metal-Free Methods in the Synthesis of Macrocyclic Schiff Bases'Received June 7, (2006).
3. Mojumdar SC, Melnik M, Jona E." Thermal and spectral properties of Mg (II) and Cu (II) complexes with heterocyclic N-donor ligands". Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.(2000) Feb 1;53(2):149-60.
4. Mu JX, Shi YX, Yang MY, Sun ZH, Liu XH, Li BJ, Sun NB. Design, synthesis, DFT study and antifungal activity of pyrazolecarboxamide derivatives. Molecules. (2016) Jan 8;21(1):68.
5. Becke A.D. , Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, Phys. Rev. A38 (1988) p.3098.
6. Le C. , Yang W. , Parr R.G., Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, Phys. Rev. B37 (1988) p.785.

7. Frisch M.J. , et. al: **GAUSSIAN 03, Revision B.05**, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **(2003)**.
8. Frisch M. J. , et.al : **GAUSSIAN 09, Revision A.02** Gaussian, Inc., Wallingford CT, **(2009)**.
9. Frisch M. J. , et.al : **GAUSSIAN 09, Revision D.01**Gaussian, Inc., Wallingford CT, **(2013)**.
10. Roy D. Dennington II, Todd A. Keith and John M. Millam, **GaussView 5.0.8**, Semichem, Inc. **(2000-2008)**
11. Roy D. Dennington II, Todd A. Keith and John M. Millam, **GaussView 6.0.16**, Semichem, Inc. **(2000-2016)**
12. Konakanchi R, Haribabu J, Prashanth J, Nishtala VB, Mallela R, Manchala S, Gandamalla D, Karvembu R, Reddy BV, Yellu NR, Kotha LR. **Synthesis, structural, biological evaluation, molecular docking and DFT studies of Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II) and Hg (II) complexes bearing heterocyclic thiosemicarbazone ligand.** Applied Organometallic Chemistry. **(2018)** Aug;32(8):e4415.
13. Rogojerov M, Jordanov B, Keresztury G. **Vibrational analysis of terephthalaldehyde from its IR and Ramanspectra in isotropic and anisotropic solutions.** Journal of Molecular Structure. **(2000)** Sep 5; 550:455-465.

اصطناع ودراسة كوانتية وطيفية لمشتق 1,4-بنزن دي ألدهيد ومعقداته المعدنية مع الأيونات
[Co(II), Cu(II), Cd(II)]

14. Islam MS. Synthesis, characterization, and antimicrobial activity of complexes of Cu (II), Ni (II), Zn (II), Pb (II), Co (II), Mn (II), and U (VI) containing bidentate Schiff base of [S-Methyl-3-(4-methoxybenzylidene) dithiocarbamate]. Russian Journal of General Chemistry. (2015) Apr;85(4):979-83.

اصطناع معقدات معدنية جديدة لمرتبطة ايمين ثيازول مشتقة من الساليسيل الذهب

سليمان سليمان¹ ، علي سليمان² ، خالد الزير³

المخلص

تم في هذا البحث اصطناع المركب
 $2-\{(Z)-[(1,3\text{-thiazol-2-yl)imino}]methyl\}phenol$
من تفاعل الثيازول أمين مع الساليسيل ألدهيد بمرود تفاعل 84.9% وتم فحص
وتوصيف المرتبطة الناتجة بمطيافية الأشعة تحت الحمراء و الأشعة المرئية وفوق
البنفسجية ومطيافية الطنين النووي المغناطيسي البروتوني والكربوني ، وحضرت معقدات
معدنية من تفاعل المرتبطة المحضرة مع الأملاح المعدنية لكل من (النحاس والكوبالت
والزنك والنيكل)، حيث كان مردود معقد الكوبالت 58% والنحاس 64% والنيكل 52%
والزنك 60%. درست المعقدات المحضرة بمطيافية الأشعة تحت الحمراء ومطيافية
الأشعة المرئية وفوق البنفسجية، كما درست نسبة الارتباط بين الملح المعدني والمرتبطة
وأظهرت نتائج الدراسة أن نسبة الارتباط (1:1)، والمعقدات المحضرة لها الصيغة العامة
 $(M(L)Cl_2)$ وبالتالي فإنها تنتمي لنمط المعقدات أحادية النوى وكانت نتائج الدراسات
الطيفية ونسبة الارتباط متفقة مع الصيغة التركيبية والبنى المقترحة للمعقدات.

الكلمات المفتاحية أساس شيف، مشتقات ثيازول، ساليسيل الذهب، معقدات الكوبالت
والنحاس.

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

²أستاذ مساعد في الكيمياء اللاعضوية في قسم الكيمياء - كلية العلوم-جامعة البعث.

³دكتور في كيمياء العضوية المعدنية في قسم الكيمياء- كلية العلوم- جامعة الفرات.

Synthesis of new metal complexes with ligand of thiazole emine derivative from salicylaldehyde

S. Soliman¹, A. Soliman², Kh. Alzobar³

Abstract

In this paper 2-{(Z)-[(1,3-thiazol-2-yl)imino]methyl}phenol has been synthesized from the reaction of thiazolamine with salicylaldehyde with a reaction yield of 84.9%, Examination and characterization of the ligand compound by IR, UV-Vis spectroscopic methods and by proton and carbon nuclear magnetic resonance spectroscopy. we also synthesized complexes of the prepared compound by rection with metal salts of (Cu, Co, Zn, Ni). The yield of the Co complex was 58%, 64% for Cu, 52% for Ni and 60% For Zn. The prepared complexes were studied by IR, UV-Vis, and the molar ratio, as the results of the study showed the proposed structure for the complexes (M(L)Cl₂), and the molar ratio was (1:1), The results of the spectral analyzes and the molar ratio were in agreement with the proposed structural formula and structures of the complexes.

Keywords: Schiff base, thiazole derivatives, Salicylaldehyde, Cobalt and Copper complexes.

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

² Assist Prof of Inorganic Chemistry: Department of chemistry-Faculty of Science-Al-Baath University.

³ Doctor of Organometalic Chemistry: Department of chemistry-Faculty of Science-Al-Furat University.

صُنفت المرتبطات المشتقة من الثيازول على أنها من بين المركبات ذات خصائص بيولوجية متعددة إذ تمتلك نشاطات مضادة للفطريات والميكروبات ونشاطات مضادة للملاريا وأيضاً لها تطبيقات بيولوجية قوية وتصبح أقوى عندما تتساند المرتبطات مع الذرات المعدنية لتشكل المعقدات، حيث تلعب الذرات المتغيرة دور مهم في تشكيل الروابط التساندية ومنه معقدات أكثر استقراراً [1].

يُعد الثيازول من بين أهم الحلقات المتغيرة الضرورية والأساسية في مختلف المنتجات الطبيعية والمركبات الدوائية الهامة [2] فهو يُشكل البنية الأساسية للعديد من المركبات الضرورية مثل Thiamine و Nizatidine و Fentiazac، حيث يعتبر الثيامين مركب ضروري للاصطناع الحيوي للناقلات العصبية وينتج عن نقصه اعتلال في العصب البصري ومرض يسمى البري بري والارتباك [3]، كما يعتبر مركب أزيترونام مضاد حيوي لعلاج بكتريا الالتهاب [4]، ويعد مركب النيزاتيديين هو دواء من مضادات الهيستامين والذي يعالج آلام الحساسية [1]، وُوجد أن بعض معقدات الثيازول لها فعالية بيولوجية عالية حيث استخدمت كمبيدات للفطريات [5]، ومبيدات للحشرات [6]، ومبيدات للأعشاب وطاردة للديدان [7] بالإضافة إلى امتلاكها خصائص علاجية ضد مرض السل وبعض الخلايا السرطانية وعلى وجه الخصوص سرطان الرئة [8]. واستكمالاً للدراسات السابقة تم في هذا البحث اصطناع مرتبطة أساس شيف للثيازول انطلاقاً من الساليسيل ألدهيد وتعقيدها مع الكوبالت والنحاس. عُرفت أسس شيف Schiff Bases نسبةً للعالم هوغو شيف الذي قام بتحضيرها لأول مرة في بدايات القرن التاسع عشر وهي مركبات مشهورة وكثيرة ولها الصيغة العامة $R_1R_2C=N-R_3$ وتحتوي على رابطة مزدوجة كربون-آزوت [9]، وقد وصفت مجموعة من الطرائق لاصطناعها تتضمن الطريقة الكلاسيكية التي وصفها شيف وهي: تكاثف المركبات الكربونيلية مع الأمينات

الأولية [10]، حيث تعتبر تفاعلات شيف من ضمن المركبات ذات الأهمية الكبيرة إذ تستخدم في العديد من المجالات ولا سيما المجالات البيولوجية والصبغية [11].

II- هدف البحث: يهدف هذا البحث إلى اصطناع مرتبطة ايمين ثيازول انطلاقاً من الساليسيل الدهيد مع أمينو الثيازول وتعقيدها مع الأملاح المعدنية للكوبالت والنحاس والنيكل والزنك، ودراسة الخصائص الطيفية المتوفرة للمركبات المحضرة.

III- القسم التجريبي:

III-1- المواد الكيميائية المستخدمة:

- ساليسيل الدهيد، 2-أمينو الثيازول، حمض الخل الثلجي، ميثانول، هكسان، خلات الايتيل، دي ميتيل سلفوكسيد، ملح كلوريد النحاس المائي، ملح كلوريد الكوبالت المائي، ملح كلوريد النيكل المائي، ملح كلوريد الزنك. جميع هذه المواد من إنتاج شركة: MERCK & SIGMA ALDRICH.

III-2- الأجهزة والأدوات المستخدمة:

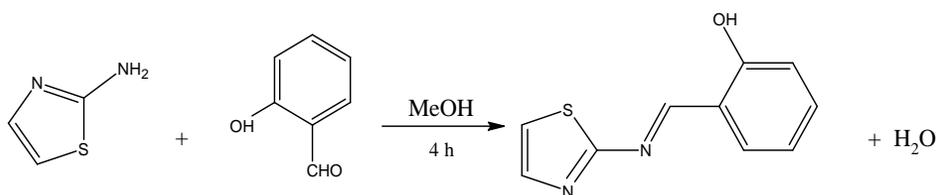
- جهاز الطنين النووي المغناطيسي بروتوني وكربوني نموذج 400MHz من شركة Bruker السويسرية.
- جهاز الأشعة ما تحت الحمراء نموذج FT-IR-4100 من شركة Jasco.
- جهاز الأشعة فوق البنفسجية والمرئية نموذج UV.vis.
- صفائح كرماتوغرافيا الطبقة الرقيقة من الألمنيوم مطلية بالسليكا جل 60F254 قياس 20 X 20 من شركة Merck الألمانية.

- صفائح كرماتوغرافيا الطبقة الرقيقة من الزجاج مطلية بالسليكا جل (تحضيرية) 60F254 قياس 20 X 20 من شركة Merck الألمانية.
- قيست درجة الانصهار بطريقة الأنبوب الشعري على السخانة الكهربائية.
- جرت الدراسة والاصطناع في مخابر جامعة البعث.

III-3 – طريقة العمل:

أولاً: تحضير المرتبطة 2-[(Z)-[(1,3-thiazol-2-yl)imino]methyl]phenol

تم تحضير المشتق الايميني سالسيل ثيازول أمين من خلال المعادلة الآتية:



المخطط-1. اصطناع المركب الإيميني (LH)

يذاب (0.002mol, 0.2gr) من مركب 2-أمينو الثيازول و (0.002mol, 0.244gr) من السالسيل الدهيد في 20mL من الميثانول النقي وتمت إضافة ثلاث قطرات من حمض الخل الثلجي إلى وسط التفاعل كحفّاز حمضي للتفاعل. حُرك المزيج عند درجة حرارة 65°C تحت التقطير المرتدّ. تم مراقبة التفاعل بال T.L.C ألمنيوم من خلال جملة جرف (هكسان: خلات) (10 :90) و Rf=0.55 وعند انتهاء التفاعل بعد زمن قدره 4 ساعات تقريباً تم تبخير المذيب حيث تشكل راسب أصفر اللون، ثم تمت التنقية بواسطة

صفحة T.L.C تحضيرية (تم تحميل 0.1gr) لنحصل على منتج بلون أصفر فاقع بمرود (84.9%) وبدرجة انصهار حوالي 80-82°C.

ثانياً: اصطناع معقد الكوبالت الثنائي للمرتبطة المحضرة (LH):

حُضِرَ معقد الكوبالت من خلال إذابة (0.0204gr، 0.1 mmol) من المرتبطة المحضرة في 15mL من الايتانول المطلق ووضعت في حوجلة أحادية الفتحة مزودة بمحرك مغناطيسي وتركت حتى تمام الذوبان ثم تم إضافة (0.0237 gr، 0.1mmol) من كلوريد الكوبالت $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ المنحل في (10 mL) من الايتانول و يُترك التفاعل تحت التقطير المرتد عند درجة حرارة 78°C مع مراقبة سير التفاعل بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة T.L.C باستخدام جملة جرف مكونة من (هكسان:خلات) (10:90). وبعد 24 ساعة كاملة تم الترشيح وغسل الراسب المتشكل بالايثانول حيث نتج راسب بني مصفر بمرود 58% وبدرجة انصهار 183-185°C.

ثالثاً: اصطناع معقد النحاس الثنائي لمرتبطة أساس شيف المحضرة (LH):

يُحل (0.0204gr، 0.1 mmol) من المرتبطة المحضرة مسبقا في 10mL من الميثانول وتوضع في حوجلة ثنائية الفتحة مجهزة بمحرك مغناطيسي ثم يُضاف (0.017gr، 0.1mmol) من ملح النحاس الثنائي $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ الى 10mL من نفس المذيب ويتم التحريك حتى تمام الذوبان ويضاف بالتدريج الى محلول المرتبطة في الحوجلة و يُسخن تحت التقطير المرتد عند درجة حرارة 65°C لمدة 6 ساعات مع مراقبة سير التفاعل بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة T.L.C باستخدام جملة جرف مكونة من (هكسان:خلات) (10:90) وعند انتهاء التفاعل نلاحظ تشكل راسب بلون

أخضر مصفر. يرشح الراسب ويغسل بالميتانول لنحصل على بلورات نقية بمردود 64% وبدرجة انصهار $198-200^{\circ}\text{C}$.

رابعاً: اصطناع معقد النيكل الثنائي لمرتبطة أساس شيف المحضرة (LH):

يُحل (0.0204gr، 0.1 mmol) من المرتبطة المحضرة مسبقاً في 10mL من الميتانول وتُوضع في حوجلة مجهزة بمحرك مغناطيسي ثم يُضاف (0.0237gr، 0.1mmol) من ملح النيكل الثنائي $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ الى 10mL من نفس المذيب ويتم التحريك حتى تمام الذوبان ويضاف الى محلول المرتبطة و يُسخن تحت التقطير المرتد عند درجة حرارة 65°C لمدة 12 ساعة مع مراقبة سير التفاعل بوساطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة T.L.C باستخدام جملة جرف مكونة من (هكسان:خلات) (10:90) وعند انتهاء التفاعل نلاحظ تشكل راسب بلون أصفر باهت. يرشح الراسب ويغسل بالميتانول لنحصل على بلورات نقية بمردود 52% وبدرجة انصهار أكبر من 300°C .

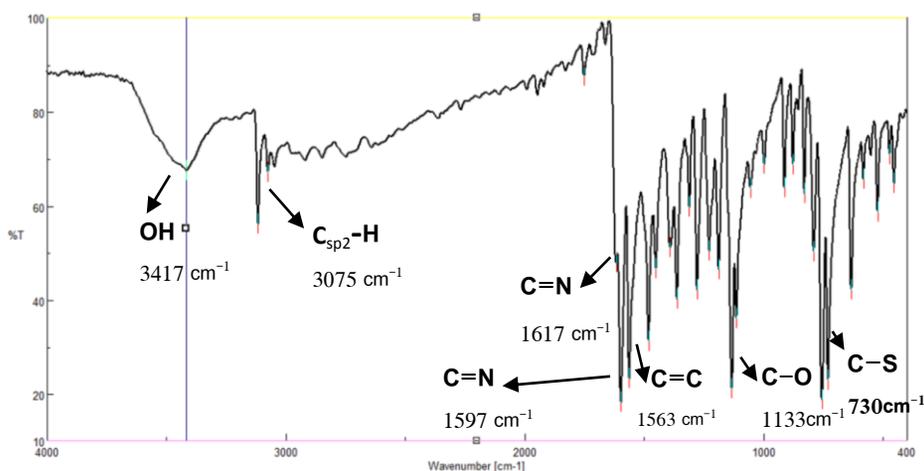
خامساً: اصطناع معقد الزنك الثنائي للمرتبطة المحضرة (LH):

تم إذابة (0.0204gr، 0.1 mmol) من المرتبطة المحضرة في 10mL من الايتانول المطلق ووضعت في حوجلة أحادية الفتحة مزودة بمحرك مغناطيسي وتركت حتى تمام الذوبان ثم تم إضافة (0.0136 gr، 0.1mmol) من كلوريد الزنك ZnCl_2 المنحل في (10 mL) من الايتانول و يُترك التفاعل تحت التقطير المرتد عند درجة حرارة غليان المذيب مع مراقبة سير التفاعل بوساطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة T.L.C باستخدام جملة جرف مكونة من (هكسان:خلات) (10:90). وبعد 8 ساعات تم الترشيح وغسل الراسب المتشكل بالايثانول للتنقية من بقايا الملح حيث نتج راسب شفاف بمردود 60% وبدرجة انصهار أكبر من 300°C .

IV – النتائج والمناقشة:

1. تحضير المركب الایمینی (L) :

درس المركب المحضر من خلال مطيافية الأشعة ماتحت الحمراء ويوضح الشكل الآتي طيف IR للمركب الناتج:



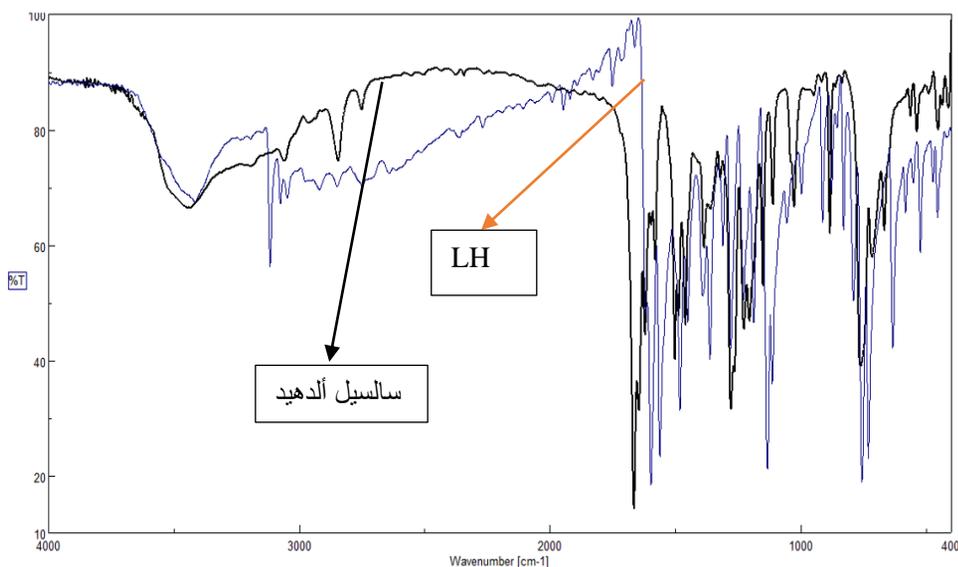
الشكل-1. طيف IR في KBr للمركب الایمینی

يُظهر الطيف الامتصاص المميز للزمرة OH عند القيمة 3417 cm^{-1} وامتصاص للزمرة الإيمينية المميزة عند 1617 cm^{-1} بالإضافة الى امتصاصات زمرة $\text{C}=\text{C}$ و $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ كما هو مبين في الجدول (1)

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

$\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$	$\text{C}=\text{N}(\text{Imine})$	$\text{C}=\text{N}(\text{aromatic})$	$\text{C}-\text{S}$	الزمرة الوظيفية
3075	1617	1597	730	الامتصاص الموافق cm^{-1}

تم التأكد من تشكل المركب (1) من خلال اختفاء عصابتي الامتصاص المميزة لزمرة الأدهيد ($C_{sp^2}-H$: 2844; $C=O$:1665 cm^{-1}) وظهور إشارة الإيمين المميزة للمرتبطة ($C=N$: 1617 cm^{-1}) ويظهر الشكل الآتي مقارنة بين طيف المرتبطة المحضرة وطيف مركب الساليسيل الدهيد:

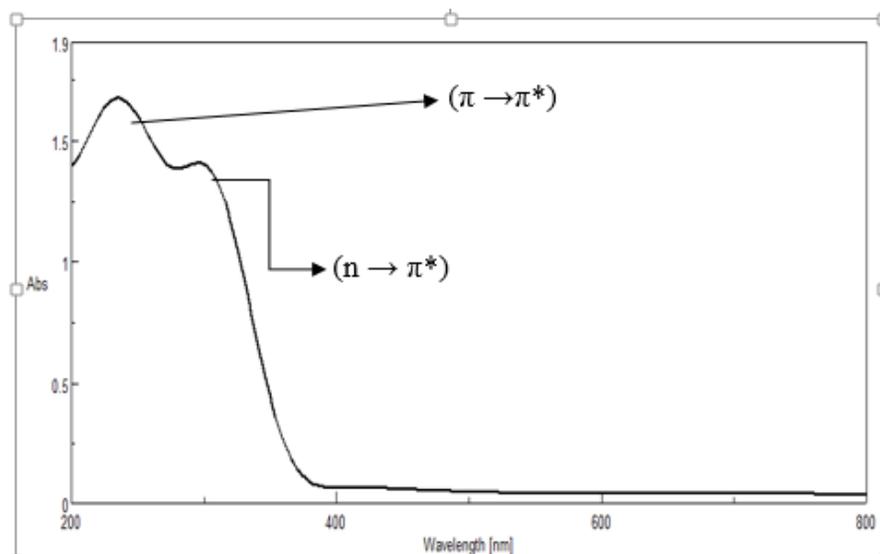


الشكل-2. تراكب طيفي IR للمركب الايميني مع الساليسيل الدهيد

تم دراسة بنية المرتبطة أيضا بمطيافية الامتصاص مافوق البنفسجي والمرئي (UV-Vis)

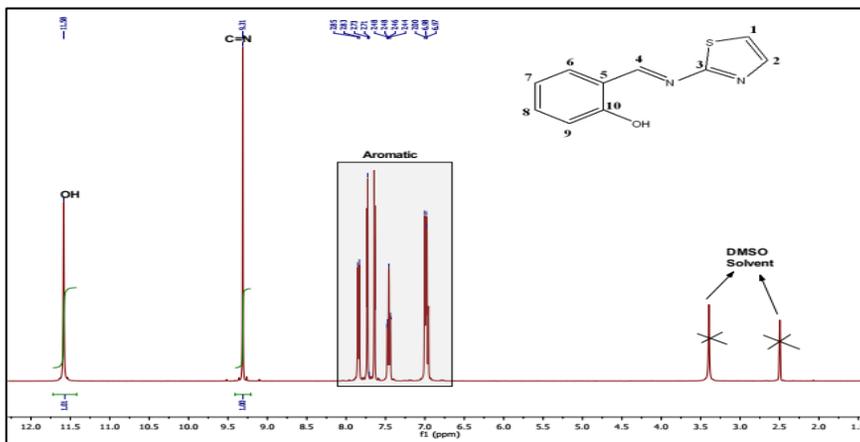
حيث سجل طيف (UV-Vis) للمرتبطة (L) في محلول دي ميتيل سلفوكسيد (DMSO) بتركيز ($1 \times 10^{-5} M$) في خلية من الكوارتز عرضها 10mm في المجال 200-800nm وبين الشكل (3) طيف UV-Vis للمرتبطة حيث يلاحظ حزمة امتصاص عند طول موجة (236 nm) تعبر عن الانتقالات الالكترونية ($\pi \rightarrow \pi^*$) في

الجمال العطرية والروابط الثنائية في المركب وكذلك حزمة امتصاص عند طول موجة (294 nm) تعبر عن الانتقالات الالكترونية ($n \rightarrow \pi^*$) للذرات غير المتجانسة في الثيازول.



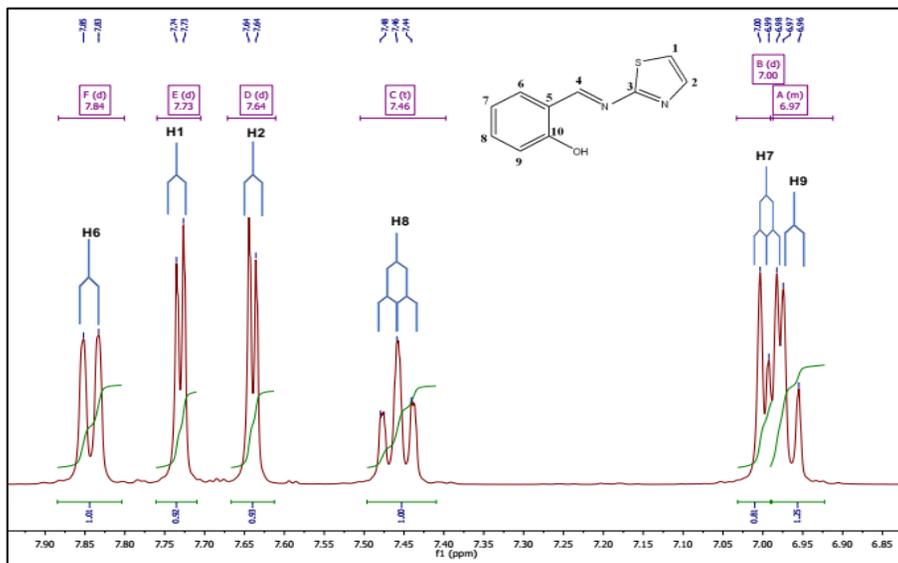
الشكل-3. طيف UV-Vis للمرتبطة المحضرة (L).

ولتحديد بنية المركب الاليمياني الناتج سُجِّل طيف الطنين النووي البروتوني $^1\text{H-NMR}$ باستخدام DMSO-d_6 ، أظهر وجود امتصاصات عائدة لـ 8 بيئات بروتونية مختلفة تعود لـ 8 بروتونات. يميز المركب وجود الامتصاص المميز العائد لبروتون زمرة الإيمين والذي ظهر عند 9.31 ppm إضافة لبروتونات الحلقات العطرية والتي ظهرت في المجال العطري.



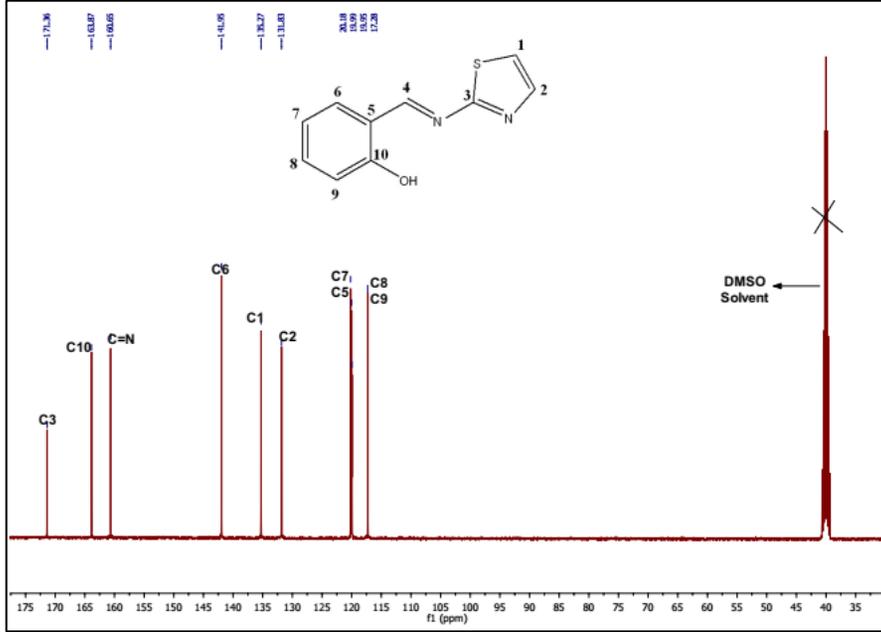
الشكل-4. طيف الطنين النووي البروتوني للمركب الايميني (400 MHz, DMSO-d₆)

والشكل الآتي يوضح توسيع المجال العطري للطيف في المجال ppm [6-8]:



الشكل-5. توسيع المجال العطري في طيف ¹H-NMR للمركب الايميني

كما تم تسجيل طيف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني للمركب المصنع ويوضح الشكل الاتي أهم القمم الكربونية العائدة للكربونات الموافقة، وأهم ما يميزها كربون مجموعة الايمين والذي ظهر في المجال 160 ppm.



الشكل-6. طيف الطنين النووي الكربوني للمركب الايميني المصنع

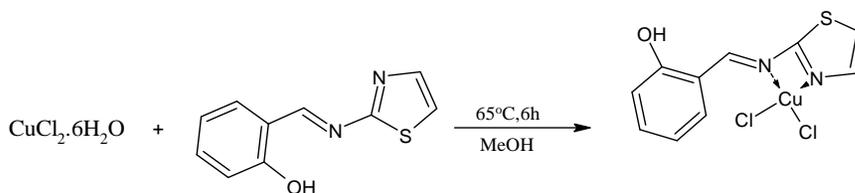
يبين الجدول الاتي قيم الانزياحات الكيميائية مع عدد البروتونات وشكل الإشارة الموافقة لكل بروتون بالإضافة الى قيم الانزياحات الكيميائية للطيف الكربوني.

الجدول-2. تفسير طيف الطنين النووي المغناطيسي للمركب الایمینی

δ_C	δ_H	No.
119.99	7.20 (d, J=7.44, 1H)	1
141.95	7.64 (d, J=7.44, 1H)	2
171.36	—————	3
163.78	9.31 (s, 1H)	C=N
119.95	—————	5
135.27	7.8 (d, J=7.33, 1H)	6
120.1	7.0 (d, 1H)	7
131.38	7.46-7.65 (t, J ₁ = 8.6, J ₂ = 7.8, 1H)	8
117.3	6.96 (d, J=10.11, 1H)	9
160.64	—————	10
—————	11.6 (s, 1H)	OH

2. اصطناع ودراسة معقد النحاس للمرتبطة (L) : تم اصطناع معقد النحاس

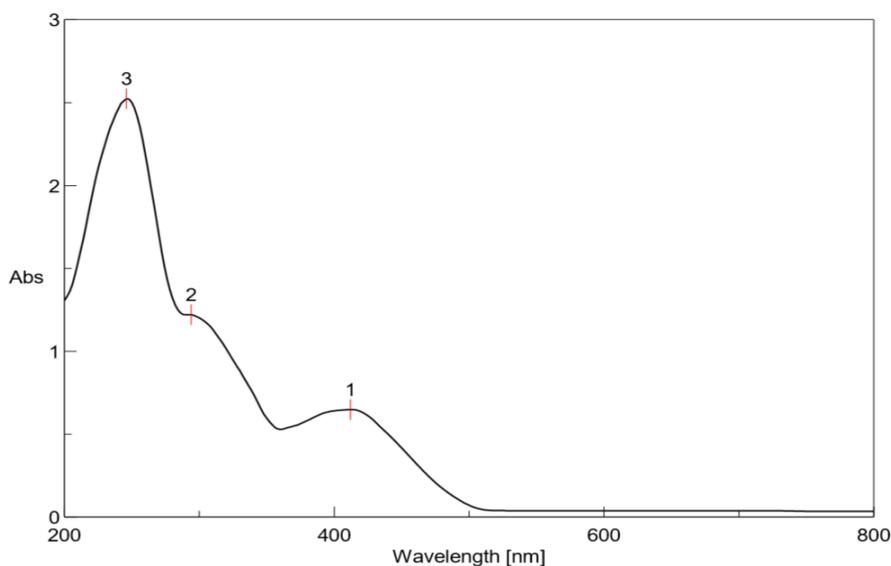
Cu(L)Cl₂ للمرتبطة المحضرة مسبقا (L) وفق المخطط الاتي:



المخطط-2. اصطناع معقد النحاس Cu(L)Cl₂

2.1. طيف UV-Vis :

تم تسجيل طيف UV-Vis للمعقد المتشكل من تفاعل ملح كلوريد النحاس الثنائي ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) بنسبة مول من المرتبطة مع مول من الملح (1:1)، وبين الشكل (7) الطيف الالكتروني الناتج للمعقد في محل دي ميتيل سلفوكسيد (DMSO) في المجالين UV-Vis ونلاحظ من تراكب طيفي المعقد والمرتبطة في الشكل ظهور قمة امتصاص جديدة في المجال المرئي عند الطول الموجي 412 nm تعود للانتقالات الالكترونية d-d لذرة المعدن، وفي المجال فوق البنفسجي انزياح القمم التابعة للانتقال ($\pi \rightarrow \pi^*$) من 236 nm في طيف المرتبطة الى 246 nm في المعقد والقمة العائدة ل ($n \rightarrow \pi^*$) من 294 nm الى 296 nm في طيف المعقد وهو أنزياح باثوكرومي (نحو الأحمر) بسبب تشكل المعقد.

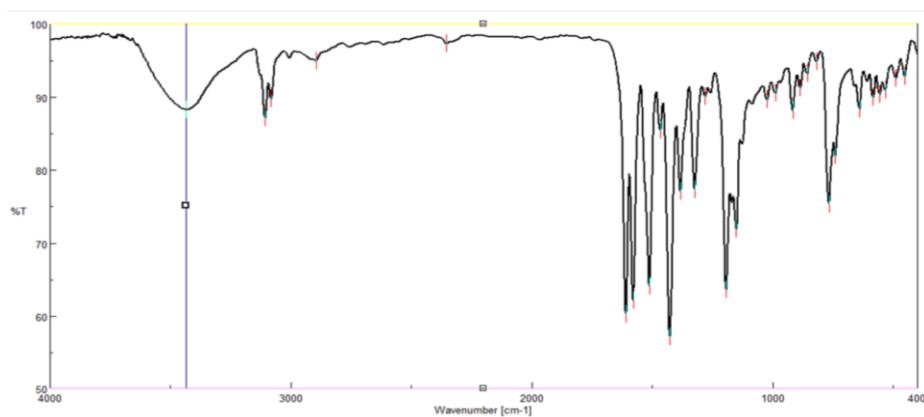


الشكل-7. طيف UV-Vis لمعقد النحاس

2.2. طيف IR :

درس المعقد باستخدام مطيافية الأشعة ماتحت الحمراء حيث يظهر الشكل طيف IR لمعقد النحاس ونلاحظ انزياح عصابة امتطاط الزمرة الایمینیة من 1617 cm^{-1} فی المرتبطة الی 1609 cm^{-1} فی المعقد یدل علی منح الزوج الالکترونی الحر علی ذرة الازوت الی المعدن أثناء التعقید، ویلاحظ انزياح العصابة الممیزة ل $\text{C}=\text{N}$ حلقة الثیازول من

1597 cm^{-1} فی المرتبطة الی العدد الموجی 1579 cm^{-1} فی المعقد دلالة علی منح الازوت فی حلقة الثیازول الزوج الالکترونی الحر الی معدن النحاس والمشاركة فی تشکیل المعقد.



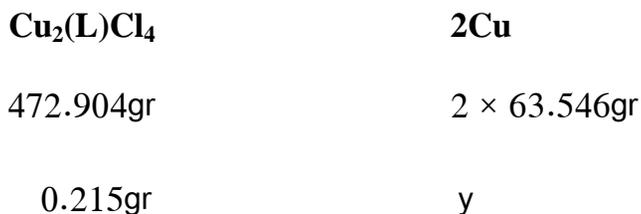
الشکل-8. طیف IR لمعقد النحاس Cu(L)Cl_2

2.3. تحديد المحتوى المعدني :

أخذت كمية 0.215gr من معقد النحاس المحضر سابقا ووضعت في بوتقة من السيراميك الثابت تجاه الحرارة وأضيف لها قطرات من حمض الازوت المركز لتخريب المعقد ثم وضعت البوتقة في المرمدة لمدة ساعة وبدرجة حرارة 800°C وعند انتهاء عملية الترميد توزن البوتقة التي تحوي على أكسيد المعدن فقط (بسبب احتراق وتطاير المادة العضوية) وطرح منها وزن الجفنة الأصلية فارغة لينتج وزن أكسيد المعدن .

وتم حساب القيمة النظرية والعملية كالتالي :

1- حسبت القيمة النظرية للمعقد في حال كان ثنائي النوى :



$$\longrightarrow y = \frac{2 \times 63.546 \times 0.3}{472.904} = 0.0578\text{gr}$$

$$X_1 = \frac{0.0578}{0.215} \times 100 = 26.884\%$$

2- في حال كان المعقد احادي النواة :



$$338.452\text{gr}$$

$$0.215\text{gr}$$



$$63.546\text{gr}$$

$$Y$$



$$Y = \frac{63.546 \times 0.215}{338.452} = 0.0404\text{gr}$$

$$X_2 = \frac{0.0404}{0.215} \times 100 = 18.775\%$$

ونحسب القيمة العملية :



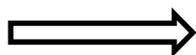
$$79.546$$

$$0.0451\text{gr}$$



$$63.546$$

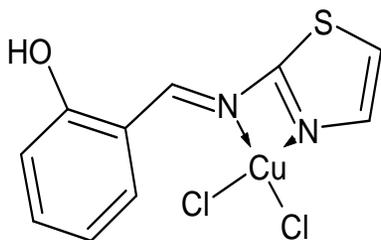
$$Y$$



$$Y = \frac{63.546 \times 0.0451}{79.546} = 0.036\text{gr}$$

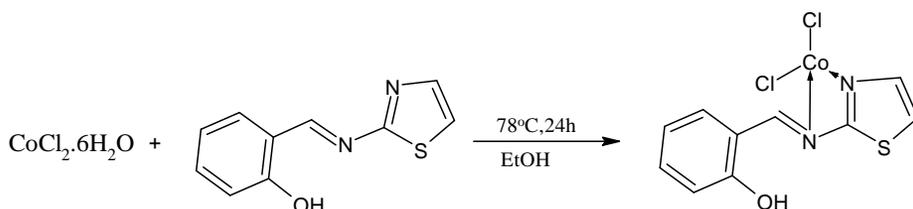
$$X = \frac{0.036}{0.215} \times 100 = 16.744\%$$

تمت مقارنة القيم العملية والقيم النظرية ووجد أن قيمة X العملية متقاربة مع القيمة النظرية للمعقد Cu(L)Cl_2 وبالتالي معقد النحاس هو أحادي النواة وبالتالي الصيغة المقترحة للمعقد تكون



الشكل-9. الصيغة المقترحة لمعقد النحاس Cu(L)Cl_2

3- اصطناع ودراسة معقد الكوبالت مع المرتبطة (L) : تم تحضير معقد الكوبالت Co(L)Cl_2 للمرتبطة (L) وفق المخطط التالي :

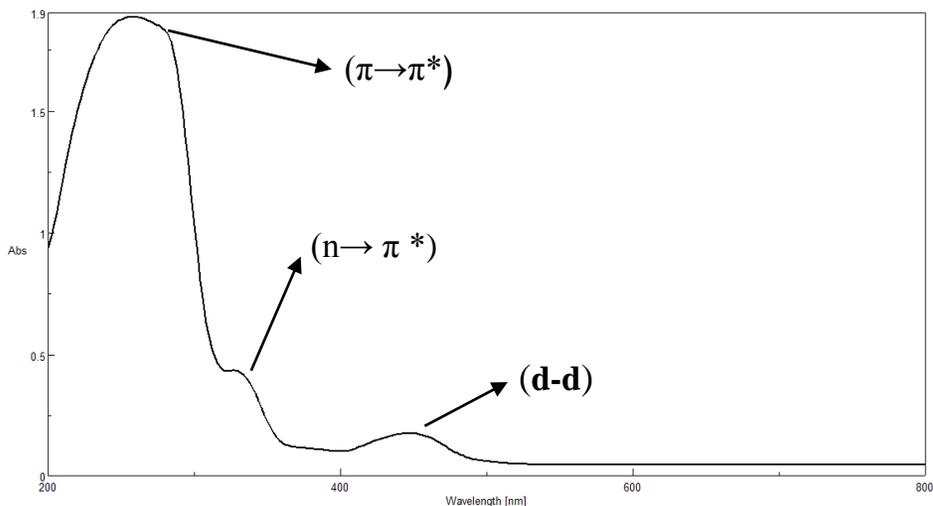


المخطط-3. اصطناع معقد الكوبالت Co(L)Cl_2

3.1. طيف UV-Vis :

عند تسجيل طيف UV-Vis للمعقد الناتج من تفاعل ملح كلوريد الكوبالت المائي مع المرتبطة (L) بنسبة (1:1) ، نلاحظ ظهور قمة امتصاص جديدة في المجال المرئي عند الطول الموجي 446nm تعود للانتقالات d-d لذرة المعدن ويبين الشكل التالي طيف المجالين UV-Vis للمعقد في محل دي ميثيل سلفوكسيد وأظهر تراكب طيف

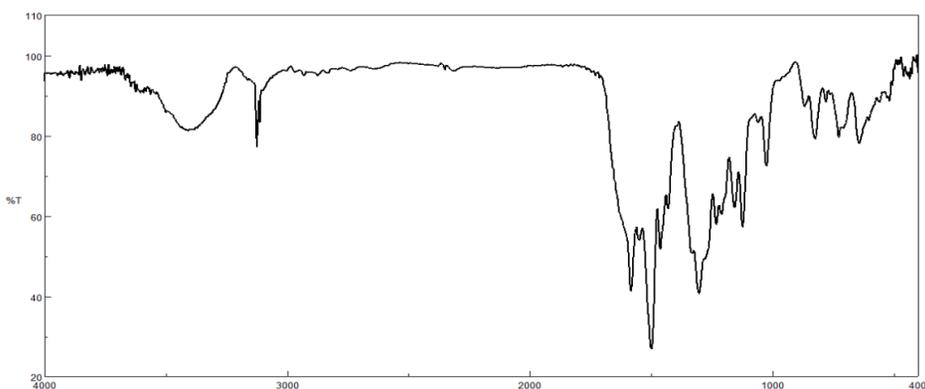
المعقد مع طيف المرتبطة (L) أنزياح قمة ($\pi \rightarrow \pi^*$) من 236nm في المرتبطة الى 258nm في المعقد و ($n \rightarrow \pi^*$) من 294nm في المرتبطة الى 326nm في المعقد وهذا الانزياح نحو الأطوال الموجية الأعلى وظهور قمة d-d دلالة على تشكل المعقد .



الشكل-10. طيف UV-Vis للمعقد Co(L)Cl_2

3.2. طيف IR :

درس المعقد باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء وأظهر الطيف المسجل قمم مميزة لـ $\text{C}=\text{N}$ الحلقة و $\text{C}=\text{N}$ اليمين بانزياحات معينة عن القيم المسجلة في المرتبطة كما في الشكل .



الشكل-11. طيف IR لمعقد Co(L)Cl_2

وبالمقارنة بين طيف المعقد Co(L)Cl_2 والمرتبطة (L) نلاحظ إنزياح قمة عصابة الامتصاص للزمرة الايمينية من 1617 cm^{-1} في المرتبطة الى 1584 cm^{-1} في المعقد وهذا يدل على منح الزوج الالكتروني الحر على ذرة ازوت اليمين الى المعدن اثناء التقييد ، كما يمكن ملاحظة انزياح العصابة الدالة على الرابطة C=N من

1597 cm^{-1} إلى 1550 cm^{-1} في المعقد ويشير إلى مشاركة ذرة النتروجين في حلقة الثيازول في تشكيل المعقد والانزياح نحو الاعداد الموجية الأعلى نتيجة وجود المنح العكسي من المعدن إلى المرتبطة.

3.3. تحديد المحتوى المعدني :

أخذت كمية 0.226 gr من معقد الكوبالت المحضر ووضعت في جفنة ثم أضيف لها قطرات من حمض الازوت المركز لتخريب المعقد ووضعت الجفنة في المرمدة لمدة ساعة وبدرجة حرارة 1100°C وعند انتهاء عملية الترميد توزن الجفنة التي تحوي على أكسيد المعدن وطرح منها وزن الجفنة الأصلية فارغة لينتج وزن أكسيد المعدن.

وتم الحساب كما يلي :

1- حسبت القيمة النظرية للمعقد في حال كان ثنائي النوى :

$\text{Co}_2(\text{L})\text{Cl}_4$	2Co
463.678gr	$2 \times 58.933\text{gr}$
0.226gr	Y



$$Y = \frac{2 \times 58.933 \times 0.226}{463.678} = 0.0508\text{gr}$$

$$X_1 = \frac{0.0508}{0.226} \times 100 = 22.48\%$$

2- في حال كان المعقد احادي النواة :

$\text{Co}(\text{L})\text{Cl}_2$	Co
333.839gr	58.933gr
0.226gr	Y



$$Y = \frac{58.933 \times 0.226}{333.839} = 0.0398\text{gr}$$

$$X_2 = \frac{0.0398}{0.226} \times 100 = 17.610\%$$

ونحسب القيمة العملية :

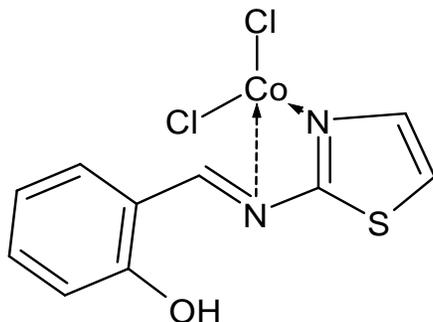
CoO	Co
74.9335gr	58.933 gr
0.04751	Y



$$Y = \frac{58.933 \times 0.04751}{74.9335} = 0.03736\text{gr}$$

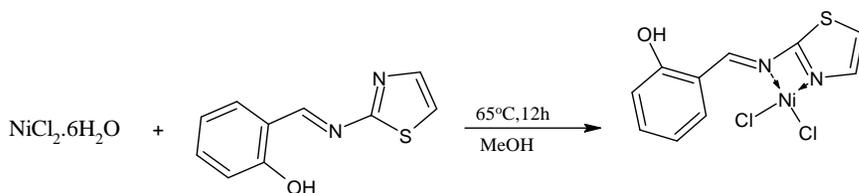
$$X_2 = \frac{0.03736}{0.226} \times 100 = 16.53\%$$

بالمقارنة بين القيم النظرية والعملية وجد أن معقد الكوبالت أحادي النواة وعليه تكون الصيغة المقترحة للمعقد كما في الشكل [14].



الشكل-12. الصيغة المقترحة لمعقد الكوبالت

4. اصطناع ودراسة معقد النيكل للمرتبطة (L) : تم اصطناع معقد النيكل $Ni(L)Cl_2$ للمرتبطة المحضرة مسبقا (L) وفق المخطط الاتي:

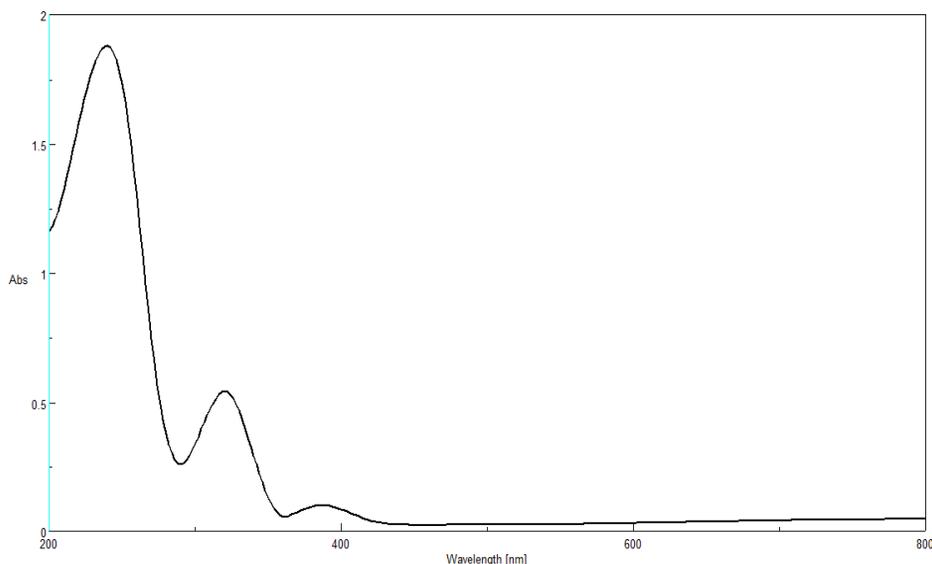


المخطط-4. اصطناع معقد النيكل $Ni(L)Cl_2$

4.1. طيف UV-Vis :

تم تسجيل طيف UV-Vis للمعقد المتشكل من تفاعل ملح كلوريد النيكل الثنائي $(NiCl_2.6H_2O)$ مع المرتبطة بنسبة (1:1)، وبين الشكل (17) الطيف الالكتروني الناتج للمعقد في محل دي ميثيل سلفوكسيد (DMSO) في المجالين UV-Vis ونلاحظ من تراكب طيفي المعقد والمرتبطة في الشكل ظهور قمة جديدة في المجال المرئي عند الطول الموجي 386 nm تعود للانتقالات الالكترونية d-d لذرة المعدن، وقمتين في

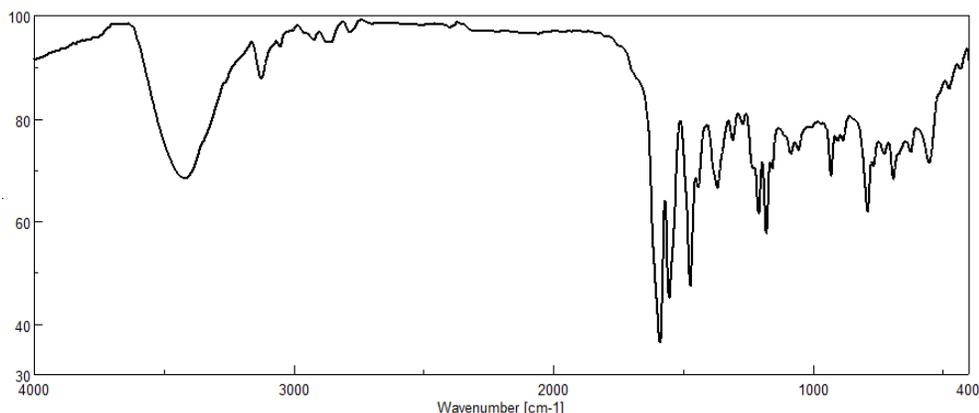
المجال فوق البنفسجي حيث لوحظ انزياح القمة التابعة للانتقال ($\pi \rightarrow \pi^*$) من 236 nm في المرتبطة الى 244 nm في المعقد وانزياح القمة التابعة ل ($n \rightarrow \pi^*$) من 294 nm الى 300 nm في المعقد.



الشكل-13. طيف UV-Vis لمعقد النيكل

4.2. طيف IR :

درس المعقد باستخدام مطيافية الأشعة ماتحت الحمراء حيث يظهر الشكل [17] طيف IR لمعقد النحاس ونلاحظ انزياح عصابة امتطاط الزمرة الایمینیة من 1617 cm^{-1} في المرتبطة الى 1589 cm^{-1} في المعقد يدل على منح الزوج الالکتروني الحر على ذرة الازوت الى المعدن أثناء التعقيد، ويلاحظ انزياح العصابة المميزة ل $\text{C}=\text{N}$ حلقة الثيازول من 1597 cm^{-1} في المرتبطة الى العدد الموجي 1553 cm^{-1} في المعقد دلالة على منح الازوت في حلقة الثيازول الكترونيات والمشاركة في تشكيل المعقد.



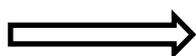
الشكل-14. طيف IR لمعقد النيكل $Ni(L)Cl_2$

4.3. تحديد المحتوى المعدني :

أخذت كمية 0.1728gr من معقد النيكل ووضعت في بوتقة من السيراميك وأضيف عدة قطرات من حمض الازوت المركز ووضعت البوتقة في المرمدة لمدة ساعة وبدرجة حرارة $1000^{\circ}C$ وعند انتهاء عملية الترميد وزنت البوتقة التي تحوي على أكسيد المعدن فقط وثم حسب وزن الأكسيد الناتج.

وتم حساب القيمة النظرية والعملية كالتالي :

1. في حال كان ثنائي النوى :



$$y = \frac{2 \times 58.69 \times 0.1728}{463.804} = 0.0437gr$$

$$X_1 = \frac{0.0437}{0.1728} \times 100 = 25.3\%$$

2. في حال كان المعقد احادي النواة :

Ni(L)Cl₂	Ni
334.022gr	58.69gr
0.1728gr	Y

$$\longrightarrow Y = \frac{58.69 \times 0.1728}{334.022} = 0.0303\text{gr}$$

$$X_2 = \frac{0.0303}{0.1728} \times 100 = 17.57\%$$

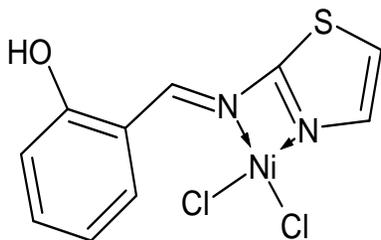
ونحسب القيمة العملية :

NiO	Ni
74.69gr	58.69gr
0.0357gr	Y

$$\longrightarrow Y = \frac{58.69 \times 0.0357}{74.69} = 0.028\text{gr}$$

$$X = \frac{0.028}{0.1728} \times 100 = 16.2\%$$

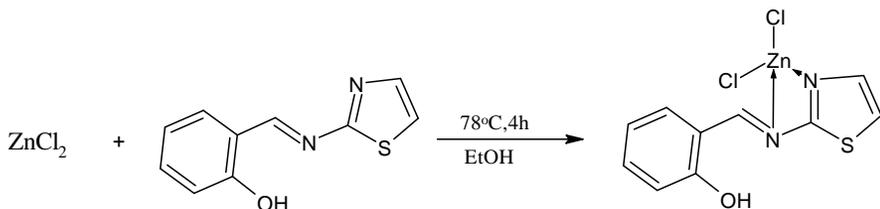
وبالمقارنة وجد أن قيمة X العملية متقاربة مع القيمة النظرية للمعقد **Ni(L)Cl₂** وبالتالي معقد النيكل هو أحادي النواة وبالتالي الصيغة المقترحة للمعقد تكون



الشكل-15. الصيغة المقترحة لمعقد النيكل $Ni(L)Cl_2$

5. اصطناع ودراسة معقد الزنك مع المرتبطة (L) : جرى اصطناع معقد الزنك

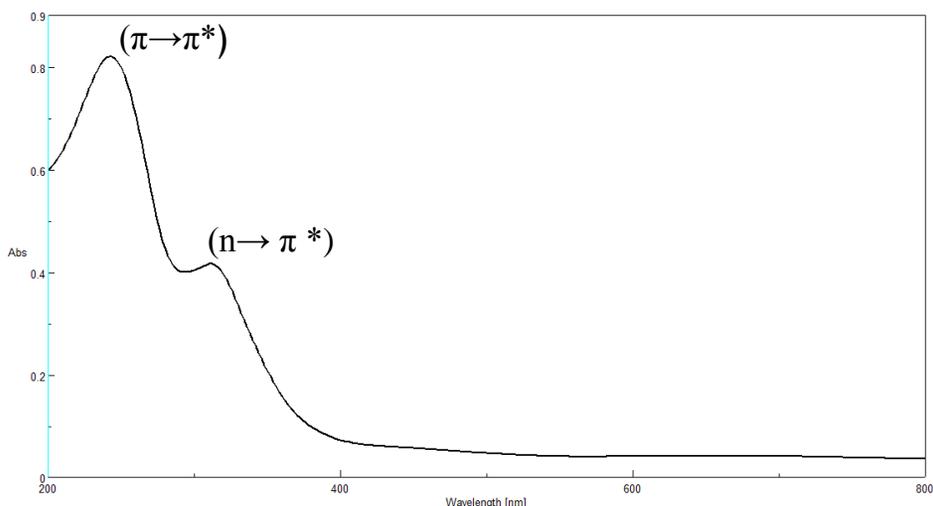
$Zn(L)Cl_2$ للمرتبطة (L) وفق المخطط التالي :



المخطط-5. اصطناع معقد الزنك $Ni(L)Cl_2$

5.1. طيف UV-Vis :

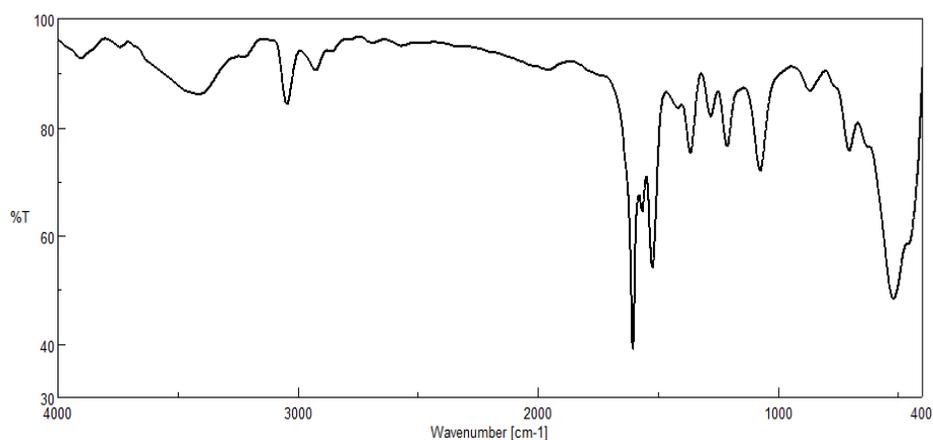
سجل طيف UV-Vis للمعقد الناتج من تفاعل ملح كلوريد الزنك اللا مائي مع المرتبطة (L) بنسبة (1:1) ، ويبين الشكلين التاليين طيف المجالين UV-Vis للمعقد في محل DMSO وتراكب طيف المعقد مع طيف المرتبطة (L) وأظهر أنزياح قمة الانتقال $(\pi \rightarrow \pi^*)$ الى 242 nm في المعقد والقمة العائدة للانتقال $(n \rightarrow \pi^*)$ الى 312 nm أي نحو الأطوال الموجية الأعلى دلالة على تشكل المعقد .



الشكل-16. طيف UV-Vis للمعقد Co(L)Cl_2

5.2. طيف IR :

درس المعقد باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء وأظهر الطيف المسجل بعض القمم المميزة لـ C=N الحلقة و C=N اليمين بانزياحات معينة عن القيم المسجلة في المرتبطة كما في الشكل [21].



الشكل-17. طيف IR لمعقد Zn(L)Cl_2

وبالمقارنة بين طيف المعقد $Zn(L)Cl_2$ والمرتبطة (L) نلاحظ إنزياح قمة عصابة الامتصاص للزمرة الاليمينية من 1617 cm^{-1} في المرتبطة الى 1604 cm^{-1} في المعقد وهذا يدل على منح الزوج الالكتروني للازوت الى المعدن اثناء التعقيد ، كما لوحظ انزياح العصابة الدالة على الرابطة $C=N$ من 1597 cm^{-1} إلى 1565 cm^{-1} في المعقد ويشير إلى مشاركة ازوت حلقة الثيازول في تشكيل المعقد.

5.3. تحديد المحتوى المعدني :

أخذت كمية 0.207gr من معقد الزنك المحضر ووضعت في جفنة بورسلان ثم أضيف اربع قطرات من حمض الازوت المركز ووضعت الجفنة في المرمدة لمدة ساعة وبدرجة حرارة 800°C وبعد انتهاء الترميد وزنت الجفنة وحسب وزن الأكسيد الناتج.

وتم تحديد المحتوى المعدني كما يلي :

1- حسبت القيمة النظرية للمعقد في حال كان ثنائي النوى :

$Zn_2(L)Cl_4$	$2Zn$
476.84gr	$2 \times 65.38\text{gr}$
0.207gr	Y

$$\longrightarrow Y = \frac{2 \times 65.38 \times 0.207}{476.84} = 0.0567\text{gr}$$

$$X_1 = \frac{0.0567}{0.207} \times 100 = 27.42\%$$

2- في حال كان المعقد احادي النواة :



340.56gr

65.38gr

0.207gr

Y



$$Y = \frac{65.38 \times 0.207}{340.56} = 0.0397\text{gr}$$

$$X_2 = \frac{0.0397}{0.207} \times 100 = 19.18\%$$

ونحسب القيمة العملية :

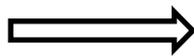


74.9335gr

65.38gr

0.0429gr

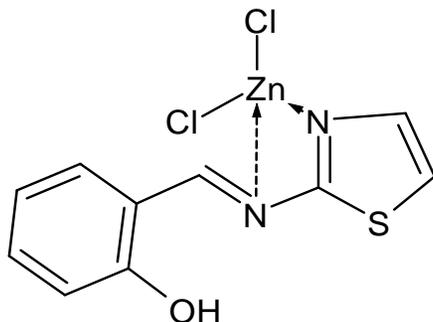
Y



$$Y = \frac{65.38 \times 0.0429}{74.9335} = 0.0374\text{gr}$$

$$X_2 = \frac{0.0374}{0.207} \times 100 = 18.06\%$$

بالمقارنة بين القيم النظرية والعملية وجد أن معقد الكوبالت أحادي النواة وعليه تكون الصيغة المقترحة للمعقد كما في الشكل [22].



الشكل-18. الصيغة المقترحة لمعقد الزنك

وتم الكشف عن شوارد الكلور في الكرة الداخلية للمعقد المصطنع بتخريب المعقد بحمض الأزوت المركز وسخن حتى تمام الذوبان، ثم أضيف محلول من نترات الفضة. لوحظ تشكل راسب أبيض كثيف مما يدل على وجود ذرات الكلور داخل كرة التساند للمعقد المعدني و ارتباطها مع أيون المعدن المركزي.

V- الاستنتاجات :

- ✓ تحضير مشتق للثيازول أمين هو: سالسيل ثيازول ايمين (2-thiazol-1,3)-(Z)-2-yl)imino]methyl}phenol بمردود 84.9%.
- ✓ صنَّع أربع معقدات للمشتق الايميني هما :معقد النحاس $Cu(L)Cl_2$ بمردود 64% ومعقد الكوبالت $Co(L)Cl_2$ بمردود 58% ومعقد النيكل بمردود 52% ومعقد الزنك بمردود 60% .
- ✓ تم اقتراح صيغة لكل من معقدات النحاس والكوبالت والنيكل والزنك وأثبتت الدراسات الطيفية وتحديد نسبة الارتباط توافق مع الصيغة.

- [1] Hargrave, K.D.; Hess, F.K.; Oliver, J.T. (2006) N-(4-substituted-thiazolyl)oxamic acid derivatives, a new series of potent, orally active anti-allergy agents. *J. Med. Chem*, 26, 1158–1163.
- [2] Sarojini, B.K.; Krishna, B.G.; (2010). Synthesis, characterization, in vitro and molecular docking new 2,5-dichloro thienyl substituted thiazole derivatives for antimicrobial properties. *Eur. Med. Chem*, 45, 3490–3496.
- [3] Anca-Maria Borcea, Ioana Ionut (2021) An Overview of the Synthesis and Antimicrobial, Antiprotozoal, and Antitumor Activity of Thiazole and Bisthiazole Derivatives, *Molecules*, V.26, 624.
- [4] B.Ouyang, L.Wang, (2018) Synthesis and Evaluation of Biological Properties of 2-Amino-thiazole-4-carboxamides: Amide Linkage Analogues of Pretubulysin, *Biol. Pharm. Bull*, v.43, p.1154–1158.
- [5] Sh.Karabasannavar; et al, (2014) Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity of some Metal Complexes Derived from Thiazole Schiff Bases with In-vitro Cytotoxicity and DNA Cleavage Studies, *Asian Journal of Pharmaceutical and Medicinal Chemistry*, 2(4), 214-229.

[6] Ambit Thakar, et al, (2011), Coordination Modes of a Schiff Base Derived from Substituted 2-Aminothiazole with Cadimium(II), Iron(II), Cobalt(II), and Copper(II) Ions: Synthesis, Spectroscopic and Antimicrobial Studies, *E-Journal of Chemistry*, 8(4), 1750-1764.

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

[8] Yousef TA, El-Reash GA, El-Gamal O, Sharaa BM. Ligational, DFT, optical band gap and biological studies on Mn (II), Co (II) and Ni (II) complexes of ethyl and allyl thiosemicarbazides ending by thiazole group. *Journal of Molecular Liquids*. 2018 Feb 1;251:423-37.

[9] Ben Ouyang et al, (2022) Synthesis and Evaluation of Biological Properties of 2-Amino-thiazole- 4-carboxamides: Amide Linkage Analogues of Pretubulysin, *Biol. Pharm. Bull.* 43, 1154–1158.

[10] Nadine Uwabagira, et al, (2018) N-(3-Chloro-2-methylphenyl)-4-(4-fluorophenyl)-1,3- thiazol-2-amine, *Molbank*, M975.

[11] Patt, W.C.; Hamilton, H.W.; et al, (2008) Structure-activity relationships of a series of 2-amino-4-thiazole-containing renin inhibitors. *J. Med. Chem.*, 35, 2562–2572.

دراسة حقلية - بتروغرافية وجيوكيميائية لصخور

التشكيلة البركانية - الرسوبية في الخالدية -

تميمة - قسطل معاف

طالب الدراسات العليا: مرهف عاقل كلية: العلوم - جامعة: تشرين
الدكتور المشرف: مصطفى حبيب

(الملخص)

دُرست ثلاثة مقاطع جيولوجية هي مقطع الخالدية-قسطل معاف، مقطع مدخل قرية قسطل معاف، ومقطع تميمة-قسطل معاف. تتميز المقاطع المدروسة بظهور النمط الرسوبي من التشكيلة البركانية-الرسوبية وبغياب النمط البركاني كلياً. بينت نتائج الدراسة الحقلية والبتروغرافية والجيوكيميائية على العينات الصخرية في منطقة الدراسة أن الصخور البركانية الرسوبية عبارة عن نمطين: رسوبي تمثل بصخور الراديولاريت، والصخور الغضارية الكلسية المارلية، والصخور الكلسية، والبريشا الكلسية-السليسية والأفيوليتية. بينما تمثلت الصخور البركانية بصخور البازانيت، والسينيت النيفيليني، والطف البيزوليتي، والتراكي-بازلت القلوي، والتي تعتبر نواتج البركنة القلوية المندسة والمتوضعة ضمن النمط الرسوبي.

لقد بينت الدراسة البتروغرافية للصخور البركانية أنها ناتجة عن البركنة القلوية في المنطقة، وهي عبارة عن سينيت نيفيليني وبازانيت تعرضت لدرجة من الفساد وتتكون بشكل أساسي من فلزات الفلدشباتويد والفلدسبار القلوي، وتظهر التغيرات الثانوية في النيفيلين عن طريق تحوله إلى الكانكيرينيت. أما الأورتوكلاز فيلاحظ تغيره إلى سيريسيت. في حين تحول البلاجيوكلاز إلى ساسوريت. كما أكدت نتائج التحاليل الجيوكيميائية وجود الأنواع البتروغرافية النارية والرسوبية المدروسة. فضلاً عن احتواء الصخور الرسوبية الراديولاريتية على عقد وحببات صغيرة من خام المنغنيز وبعض الحبات من خام الكروميت.

الكلمات المفتاحية: دراسة حقلية، بتروغرافية، جيوكيميائية، الخالدية، تميمة، قسطل معاف.

A petrographic and geochemical field study of the rocks of the volcanic - sedimentary formation in Al-Khalidiyah-Tamimah - Qastal Maaf

(Summary)

To achieve the objectives of the research, three geological sections were raised, which are the section of Al-Khalidiyah - Qastal Maaf, a section at the entrance to the village of Qastal Maaf, and the Tamimah section - Qastal Maaf. . The results of the field, petrographic and geochemical study on the rock samples in the study area showed that the sedimentary volcanic rocks are of two types: sedimentary represented by radiolarite rocks, marllian calcareous clay rocks, calcareous rocks, calcareous breccia - siliceous and ophiolite. While the volcanic rocks were represented by bassite rocks, nepheline syenite, basolithic tuff, and alkaline trachy-basalt, which are the products of alkaline volcanism subducted and located within the sedimentary pattern.

The petrographic study of volcanic rocks showed that they are the result of alkaline volcanism in the region, and they are nepheline syenite and bazanet that have been subjected to a degree of corruption and consist mainly of feldspatoids and alkali feldspars. While plagioclase turned into sassorite. The results of the geochemical analyzes confirmed the existence of the studied petrographic, igneous and sedimentary species. Sedimentary rocks / radiolarites also contained knots and small grains of manganese ore. In addition to grains of chromite ore.

Keywords: field study, petrographic, geochemical, Khalidiya, Tamimah, Qastal Maaf.

-المقدمة:

تعتبر المعقدات الأفيوليتية في الحزام الألبى (ومنها المعقد الأفيوليتي في شمال غرب سورية، ومعقد ترودوس في جزيرة قبرص) أجزاءً من القشرة المحيطية لمحيط التيتس الميزوزوي الذي كان يفصل بين قارات أوراسيا وأفروآسيا، ونتيجة تصادم حواف هذه القارات في العصر الكريتاسي العلوي تم تجزؤ قشرة التيتس المحيطية ومن ثم دفعت أجزاء منها فوق الحواف القارية المجاورة بفعل العمليات التكتونية اللاحقة [2,1].

يعتبر المعقد الأفيوليتي السوري جزءاً لا يتجزأ من القوس الأفيوليتي العربي [3] الذي يؤلف سلاسل صخرية من الكتل الأفيوليتية المنقولة والمتوضعة على القشرة القارية للصفحة العربية الأفريقية ابتداءً من عمان في الشرق مروراً بجمال زاغروس بيتليس في تركيا عبر الجزء الشمالي الغربي من سورية، وانتهاءً بقبرص [5,4].

لقد تمت دراسة المعقد الأفيوليتي في شمال غرب سورية بشكل مكثف خلال العقود الأخيرة، وذلك على اليابسة، وفي البحار من أجل فهم وتوضيح وضعه الجيولوجي وبنيته الداخلية، وخصائصه البترولوجية من جهة [6, 7, 8]، ومن جهة أخرى فإن لصخور المعقد الأفيوليتي، والتشكيلة البركانية -الرسوبية خاصة أهمية اقتصادية كبيرة حيث يترافق معها مجموعة من الفلزات المعدنية، واللامعدنية الهامة والاستراتيجية مثل الكروم، والمنغنيز، والنحاس، والنيكل، والذهب والأميانط والتالك وغيرها. كما تعتبر الصخور الأفيوليتية فوق الأساسية، والصخور الأساسية بحد ذاتها مفيدة كمادة أولية، ومصدراً لكثير من الصناعات [9,10,11].

-أهمية البحث وأهدافه

تكمن أهمية البحث في محاولة إجراء دراسة تفصيلية لصخور التشكيلة البركانية - الرسوبية في الخالدية-تميمة وقسطل معاف من النواحي الحقلية، البتروغرافية والجيوكيميائية. ويهدف إلى:

- 1-إجراء دراسة بترولوجية تفصيلية لصخور التشكيلة البركانية -الرسوبية.
- 2-إجراء دراسة جيوكيميائية للعناصر الرئيسة لصخور التشكيلة البركانية -الرسوبية.

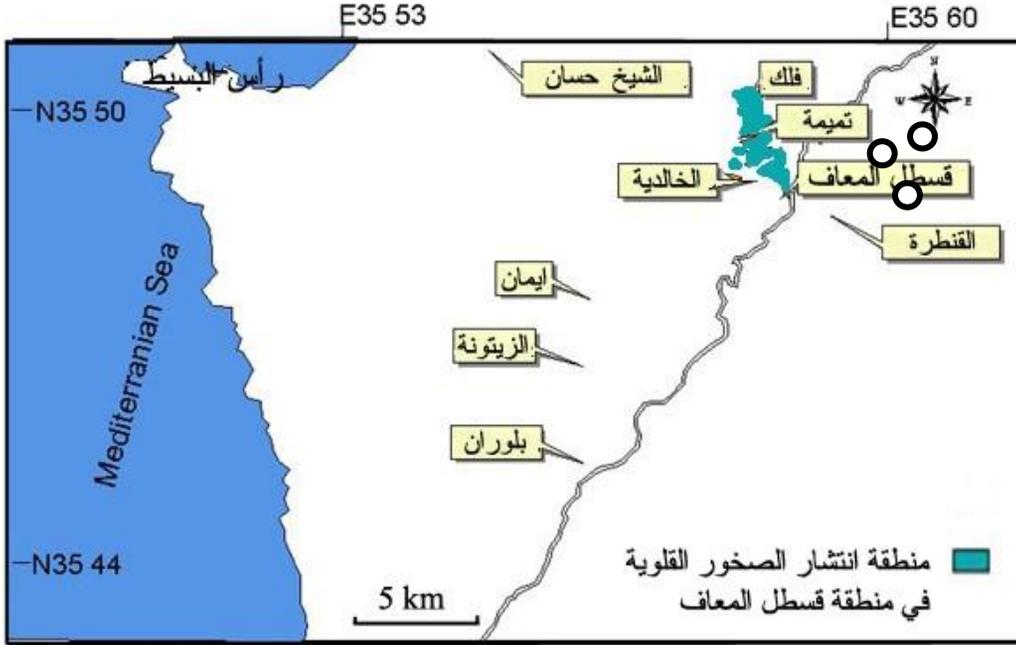
-طرائق وأدوات البحث

- 1-جمع العينات الصخرية ورفع المقاطع الجيولوجية في منطقة الخالدية-تميمة وقسطل معاف.
- 2-تحضير الشرائح الصخرية، ودراستها وتصويرها باستخدام المجهر الاستقطابي المجهز بكاميرا ديجيتال المتوفرة في مخبر الفلزات والبلورات في جامعة تشرين.
- 3-إجراء تحاليل جيوكيميائية باستخدام جهاز الامتصاص الذري، وجهاز XRF المتوفرة في المؤسسة العامة للجيولوجيا والثروة المعدنية بدمشق.

-النتائج والمناقشة:

تم تقسيم العمل في البحث إلى مرحلتين:

مرحلة العمل الحقلية (المرحلة الأولى) الذي تضمن دراسة جيولوجية حقلية، رفع مقاطع جيولوجية وجمع عينات صخرية من التشكيلة البركانية -الرسوبية من مقاطع الخالدية-تميمة وقسطل معاف حيث تم جمع ما يزيد عن (25 عينة صخرية وفلزية).
تم رفع ثلاث مقاطع جيولوجية: مقطع الخالدية-قسطل معاف، مقطع مدخل قرية قسطل معاف، ومقطع تميمة -قسطل معاف (الشكل:1).



(الشكل 1) - خارطة تمثل منطقة الخالدية-تميمة وقسطل معاف، حيث نفذت المقاطع الجيولوجية ○ - مكان تنفيذ المقطع الجيولوجي .

أما المرحلة الثانية فقد أجريت في المخبر، حيث تم تحضير الشرائح الصخرية المجهرية، ومن ثم تنفيذ الدراسات الفلزية والبتروغرافية، وكذلك تم إجراء التحاليل الجيوكيميائية في مخابر المؤسسة العامة للجيولوجيا والثروة المعدنية بدمشق.

1-الدراسة الجيولوجية:

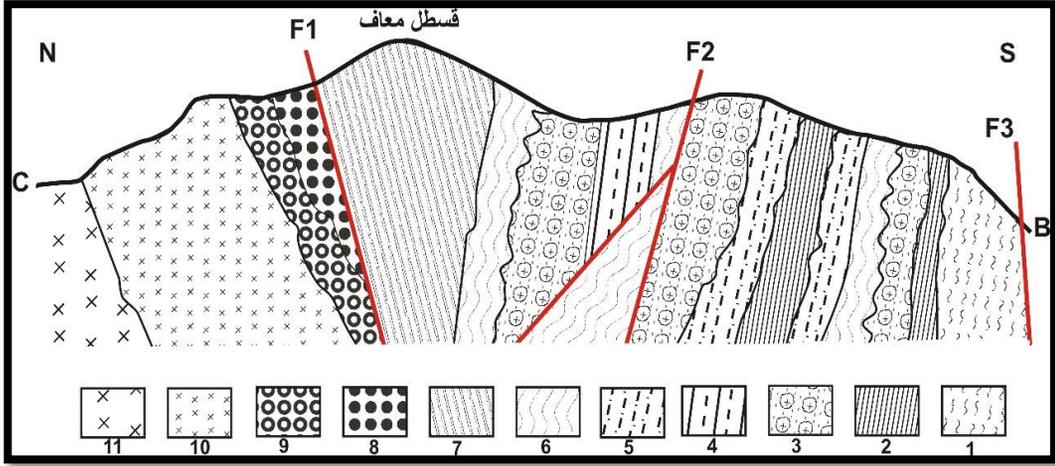
من المعلوم أن التشكيلة البركانية-الرسوبية تتألف من نمطين: بركاني يضم كلاً من صخور البازانيت، والسينيت النيفيليني، والطف البيزوليتي، والترابي-بازلت القلوي، والتي تعتبر نواتج البركنة القلوية المندسة والمتوضعة ضمن النمط الرسوبي،

دراسة حقلية - بتروغرافية وجيوكيميائية لصخور التشكيلة البركانية - الرسوبية في الخالدية -
تميمة - قسطل معاف

الذي يضم صخور الراديولاريت، الغضار والمارن، والصخور الكلسية، والبريشا الكلسية -
السيليسية والأفيوليتية.

أ-مقطع الخالدية -قسطل معاف:

يحد هذا المقطع من الجنوب فالق (F3) ويوازي في بدايته الطريق العام
لقسطل معاف - كسب، ثم ينحرف إلى الطريق الفرعي، الذي يصل إلى داخل قرية
القسطل إلى الخالدية. ويصل الامتداد الأفقي لهذا المقطع إلى ما يقارب (960 م).
يتألف التتابع الطبقي من الجنوب باتجاه الشمال من الصخور الآتية (الشكل:2):



مقياس الرسم: 30/1: 1-راديولاريت 2-بريشيا متنوعة سيليسية وكلسية 3-مارن

وغضار

4-غضار أحمر اللون 5-مارن أخضر اللون 6-تطبقات غضارية ملتوية 7-

بيلولابا فاسدة

8-عقد من المنغيز 9-طف بيزوليتي 10-سينيت نيفيليني 11-تراكي -بازلت

قلوي (بازانيت).

فوالق F_1, F_2, F_3

(الشكل:2)-مقطع التشكيلة البركانية -الرسوبية في الخالدية -قسطل معاف

- 1- تتكسف صخور الراديولاريت، ذات لون أحمر، تبلغ سماكتها (85 م).
- 2- بريشا متنوعة سيليسية وكلسية تحتوي على بقايا مكسرة من الأفبوليت، تبلغ سماكتها (25م).
- 3- توضعات غضارية -مارنية مع تطبيقات غضارية ملتوية حمراء وخضراء اللون، تبلغ سماكتها (75 م).
- 4- طبقة من الغضار الأحمر بسماكة (35 م).
- 5- بريشا متنوعة سيليسية وكلسية تشبه من حيث التركيب واللون البريشا المذكورة في بداية المقطع، ولكنها تتميز بزيادة سماكتها، التي تصل إلى (40 م).
- 6- توضعات غضارية حمراء اللون، بسماكة (45 م).
- 7- توضعات غضارية-مارنية، ذات لون أخضر، بسماكة (80 م).
- 8- فالق رئيسي (F2) يتفرع عنه فالق ثانوي بزاوية (45 درجة) باتجاه الشمال.
- 9- تطبيقات غضارية ملتوية متداخلة مع تربة زراعية في القسم العلوي، يليها مارن أخضر اللون، تقع بتماس مع خط الفالق، وتبلغ سماكتها (55 م).
- 10- توضعات غضارية- مارنية، ذات لون أخضر وأحمر بسماكة (75 م).
- 11- تطبيقات غضارية ملتوية، بسماكة (35 م).
- 12- كتلة ضخمة من اللابا الوسادية الفاسدة تمثل أعلى نقطة في هذا المقطع، ارتفاعها ما بين (80 -120 م).

13-فالق رئيسي (F1) يمتد مساره تحت بيوت القرية باتجاه شمال شرق-جنوب غرب.

14-توضعات ناعمة الحبات تحوي عقد منغيزية سوداء اللون، بحجوم صغيرة وبسماكة (30م).

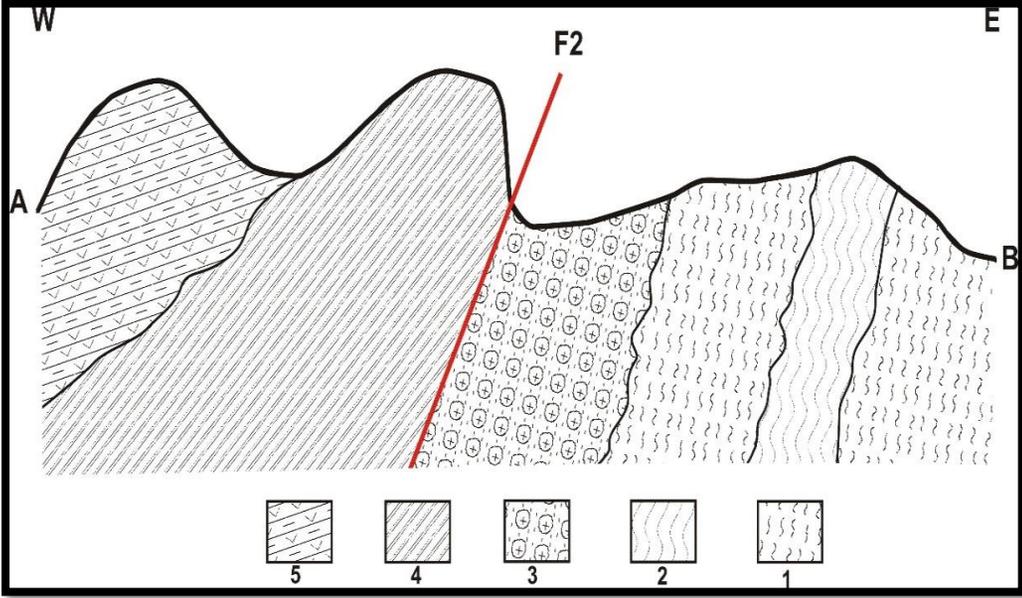
15-صخور مفككة وفاسدة من الطف البيزوليتي، ذات تكشف محدود قليل الامتداد على شكل جيب، بسماكة (20 م) تقع على الجانب الشرقي للطريق الفرعي ضمن القرية.

16-كتلة صخرية اندفاعية ضخمة من السينيت النيفيليني، ذات لون مصفر يحتوي على بلورات مخضرة اللون من النيفيلين، حيث تبدي بعض الفساد في نطاقاتها المختلفة، بسماكة (250 م).

17-كتل متفرقة من البازانيت والتراكي -بازلت القلوي، نهايتها غير واضحة، يعتقد أنها منقولة / أي أنها انزلقت من القسم العلوي الواقع فوق الطريق العام، وعلى طول الفالق F1، حيث توجد بعض الكتل البازانيتية في القسم الشرقي من القرية وتقع ضمن المناطق المرتفعة، بينما يعتبر المقطع المدروس أقل انخفاضاً منها ويقع على الطريق مباشرة/.

ب-مقطع مدخل قسطل معاف:

يقع هذا المقطع على الطرف اليساري من طريق قسطل معاف - كسب، ويتميز باحتوائه على النمط الرسوبي من التشكيلة البركانية -الرسوبية وبغياب النمط البركاني كلياً، ويبلغ امتداده الأفقي قرابة (600 م)، حيث يمتد من الشرق باتجاه الغرب ويتألف من الصخور الآتية (الشكل: 3):



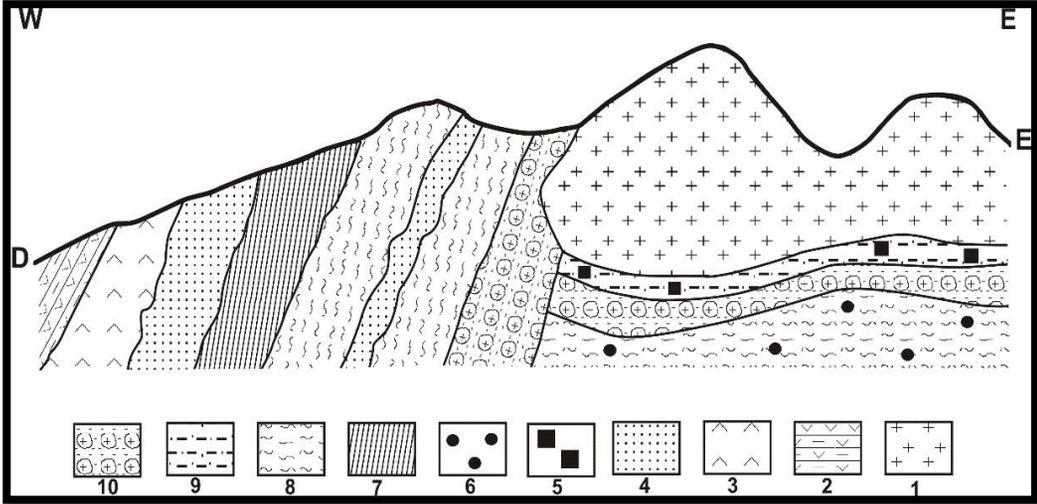
مقياس الرسم: 1:30/1- راديولاريت 2- تطبيقات غضارية ملتوية 3- غضار ومارن
4- بيلولابا فاسدة
5- سيرينيتينيت F2 فالق
(الشكل:3)- يمثل مقطع التشكيلة البركانية- الرسوبية في مدخل قسطل معاف.

- 1- توضعات من الراديولاريت حمراء اللون بسماكة (80 م).
- 2- تطبيقات غضارية -مارنية ملتوية على شكل انثناءات صغيرة الحجم ملونة باللون الأخضر والأحمر بسماكة (45 م).
- 3- توضعات من الراديولاريت تشبه التوضعات السابقة بسماكة (110 م).
- 4- صخور مارنية وغضارية خضراء اللون، بسماكة (115 م).
- 5- فالق (F2) هو امتداد للفالق (F2) الوارد في المقطع (CB).
- 6- كتلة ضخمة من اللابا الوسادية الفاسدة، بسماكة (160 م).
- 7- كتلة من صخور السيرينيتينيت، بسماكة (75 م).

ج- مقطع تميمة- قسطل معاف:

يبدأ هذا المقطع من مركز قرية قسطل معاف وينتهي عند الطرف الغربي للقرية على طول الطريق المؤدي إلى قرية تميمة (الشكل: 4). يبلغ الامتداد الأفقي لهذا المقطع ما يزيد عن (700 م). يتميز هذا المقطع بكون النمط البركاني ممثلاً بصخور السينيت النيفيليني وهي عبارة عن كتل اندفاعية اندست ضمن صخور النمط الرسوبي من التشكيلة البركانية-الرسوبية.

يتألف المقطع من الشرق إلى الغرب من التشكيلات الصخرية الآتية (الشكل: 4):



مقياس الرسم: 40/1: 1-سينيت نيفيليني 2-سيرينتينيت 3-صخور فوق أساسية
فاسدة

4-مارن أخضر اللون 5-توضعات غضارية تحوي كروميت

6-توضعات غضارية -مارنية تحوي عقد صوانية 7-بريشيا كلسية -سيليسية

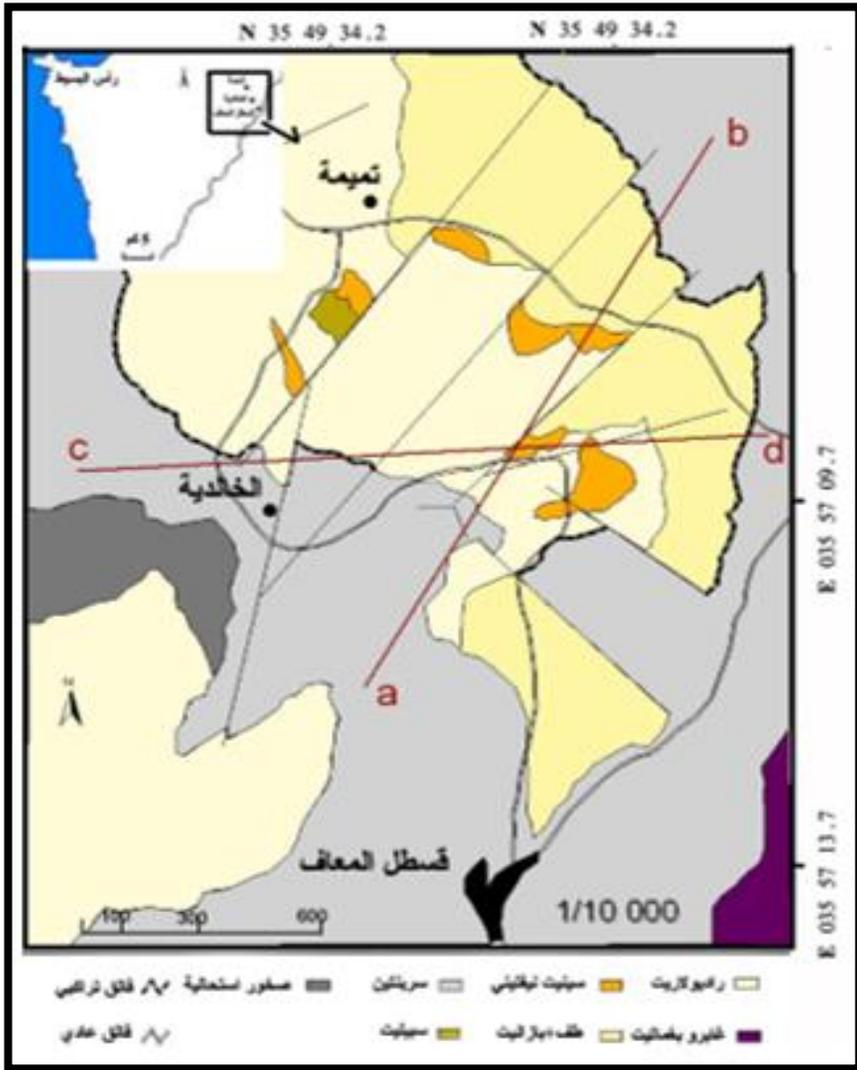
8-راديلولاريت 9-توضعات غضارية 10-توضعات غضارية ومارنية خضراء وصفراء

وينفسجية اللون

(الشكل: 4)-مقطع التشكيلة البركانية -الرسوبية في تميمة-قسطل معاف.

- 1- كتلة ضخمة من السينيت النيفيليني بسماكة تصل إلى (500 م)، و بارتفاع يصل إلى (50 م) تغطي بصخور فاسدة ومفككة في وسطها، أما في أسفل كتلة السينيت مباشرة فتوجد طبقات غضارية تحوي على الكروميت (الجدول:1)، ويقع تحتها توضعات غضارية -مارنية -راديولاريتية تحوي على عقد صوانية.
- 2- تداخلات غضارية -مارنية خضراء وصفراء وبنفسجية اللون، وحجر رملي ليمونيتي بسماكة (15 م)، (الشكل:5).
- 3- توضعات من الراديولاريت بسماكة (50 م).
- 4- توضعات مارنية خضراء اللون بسماكة (15 م).
- 5- توضعات من الراديولاريت تشبه السابقة بسماكة (20 م).
- 6- بريشا كلسية -سيليسية بسماكة (20 م).
- 7- توضعات من المارن خضراء اللون بسماكة (20 م).
- 8- صخور فوق أساسية قاسية خضراء اللون بسماكة (35 م).
- 9- كتلة من صخور السرنتينيت بسماكة (45 م).

دراسة حقلية - بتروغرافية وجيوكيميائية لصخور التشكيلة البركانية - الرسوبية في الخالدية -
تميمة - قسطل معاف



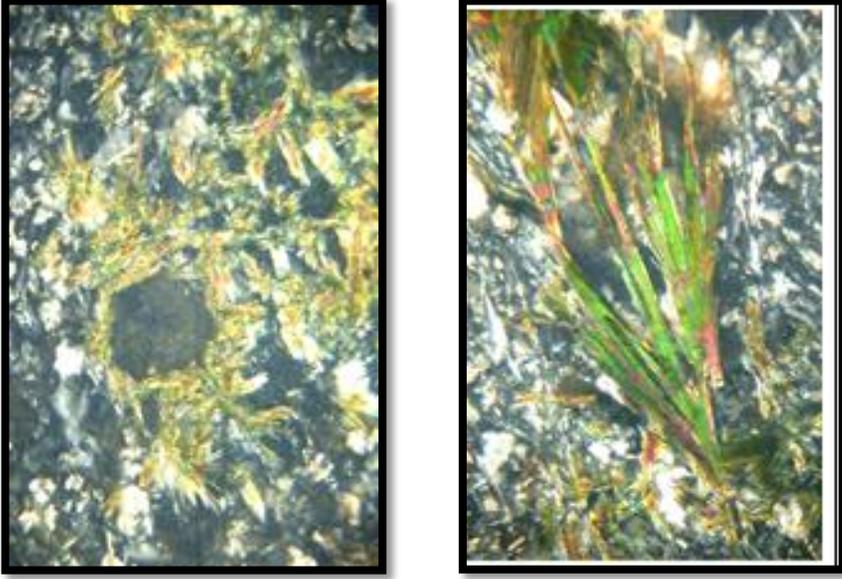
(الشكل 5): خارطة جيولوجية لشمال غرب قسطل المعاف
(موضوعة اعتماداً على الاعمال الحقلية).

2- الدراسة البتروغرافية:

تبين الدراسة البتروغرافية للصخور البركانية أن هذه الصخور تتكون بشكل أساسي من فلزات الفلدشباتويد والفلدسبار القلوي، وتصل نسبتها إلى حوالي 80%. الفلدسباتويد الرئيسي في الصخر هو فلز النيفيلين، ونسبته حوالي 17% من حجم الصخر، ويوجد بشكل موشور سداسي قصير عديم اللون لا يحوي سطوح انفصام، والتوأمية، أحادي المحور الضوئي وتضريسه سالب، وله تعتم متوازي، أما لونه التداخلي فهو رمادي من الترتيب الأول.

تظهر التغيرات الثانوية في النيفيلين عن طريق تحوله إلى الكانكيرينيت (Cancrinite) $\{ \text{AlSiO}_4 \}_6 (\text{OH})_2 (\text{NaCa}_2 (\text{CO}_3 \cdot \text{SO}_4))$ الذي يظهر بشكل ريش ملونة بألوان خضراء زاهية، وصفراء عند حواف فلز النيفيلين (الشكل:6).

يشكل الفلدسبار البوتاسي حوالي 36% من الحجم الصخري، ويتألف من الأورتوكلاز، الموجود على شكل بلورات فينوكريست مستطيلة الشكل كما ينتشر في الأرضية الصخرية بشكل واسع العينات /MM-12, MM-30/، ويلاحظ تغيره إلى سيريسيت (Sericitization)، أو إلى كاولين (Kaolinization)، ويوجد السيريسيت على هيئة حبيبات صفائحية دقيقة جداً ذات ألوان تداخل زاهية من الترتيب الأول.



(الشكل: 6): A- صورتين مجهريتين تظهران ناتج فساد النيقلين إلى كانكيرينيت

وهو على شكل ريش ذات ألوان زاهية من المرتبة الأولى والثانية.

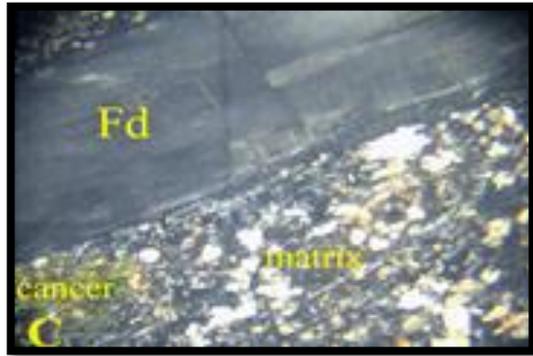
الصورة اليمنى مأخوذة من الشريحة رقم 14 والصورة اليسرى من الشريحة 26،

(التكبير 10×4).

أما فلز الكاولين فيظهر بشكل حبات ترابية تعطي للفلدسبار المظهر الأغبر /العينات، MM-17-23 MM-/. كما يوجد فلز البلاجيوكلاز بنسبة ما بين 4-8 % من حجم الصخر، وعادة ما يفسد إلى ساسوريت (Saussuritization) (الشكل: 7)، ويظهر بشكل حبيبات دقيقة ذات ألوان تداخل زاهية تعكس البنية الأولية للبلورات.

كما يوجد بالإضافة إلى الفلزات سابقة الذكر فلزات الأمفيبول القلوي/ فلز الريبكيت حيث يبدو بشكل بلورات غير ذاتية الأوجه البلورية ذات أبعاد شبه متساوية/، والكلينوبيروكسين القلوي، حيث تتراوح حجوم بلورات الكلينوبيروكسين ما بين 0.02 - 0.04 مم، وتبدو كحبيبات منفردة، أو على شكل بلورات عنقودية لها نسيج غلوموبورفيرى Glomoporphyritic. وبشكل عام، نميز بين نوعين من البيروكسين، الكلينوبيروكسين:

الأوجيت التيتاني ذو بلورات ذات تغير لوني بني إلى بنفسجي، والبيروكسين القلوي:
الايجيرين ذو بلورات يتغير لونها من الأصفر إلى الأخضر بلوراته متطاولة إلى أبرية /
العينات MM-10, MM-25.



(الشكل: 7): صور لشرائح مجهرية:

B - نسيج تراكيتمي مميز تظهر فيه لآثات البلاجيوكلاز متوازية باتجاه واحد،
C - بلورة فلدسبار عملاقة بطول حوالي 2 مم ضمن أرضية يغلب عليها الفلدسبار
والبلاجيوكلاز

وفيما يلي نذكر أهم الصفات البتروغرافية للصخور البركانية -الرسوبية في
قسطل معاف، والتي تم الحصول عليها من خلال الدراسات المجهرية للشرائح الصخرية.

1-صخور السينيت النيفيليني ذو كوارتز:

تنتسب صخور السينيت النيفيليني إلى النمط الاندفاعي من التشكيلة البركانية -الرسوبية وهي عبارة عن كتل اندفاعية تعتبر إحدى نواتج البركنة القلوية، وقد اندست ضمن الصخور الرسوبية المؤلفة للنمط الرسوبي من هذه التشكيلة (الصورة: 1و2).
ونميز بين ثلاثة أنواع من صخور السينيت النيفيليني ذو كوارتز:
أ)-سينيت نيفيليني ناعم الحبات (ميكرو سينيت ذو كوارتز) لونه أصفر مخضر.
ب)-سينيت متوسط حجم الحبات لونه وردي مع أخضر ذو بلورات كبيرة من الكوارتز.
ج)-سينيت خشن الحبات لونه وردي مصفر، ذو حبات كبيرة إلى عملاقة من النيفيلين خضراء اللون، كما يحتوي على عروق من الكوارتز.

ميكروسينيت ايجيرين ذو كوارتز/العينات MM-17,MM-32,MM-35 /:
تشكل بلورات الفينوكريست حوالي 3 % من حجم العينة. ويسود فلز النيفيلين حيث يشكل حوالي 20-25 % من حجم العينة، ويكون بشكل تجمعات ميكروفينوكريست عنقودية الشكل، وفساد قليلاً، وكما يلاحظ الغياب التام للبلاجيوكلاز، وغياب النسيج التراكيبتي في معظم العينات.

أما في بعض العينات المدروسة /MM-41,MM-49/ فيلاحظ وجود بلورات فينوكريست من البلاجيوكلاز ذات أبعاد أكبر من 1×0.3 مم. أما فلز الكوارتز فيكون غير ذاتي الشكل ويشكل نسبة تتراوح ما بين 5-8%).

2-صخور البازانيت والتراكي - بازلت القلوي:

تنتسب صخور البازانيت والتراكي -بازلت القلوي إلى النمط البركاني من التشكيلة البركانية - الرسوبية، و تعتبر أحد نواتج البركنة القلوية في منطقة قسطل معاف، حيث توجد على شكل كتل صخرية صغيرة الحجم منعزلة ليس لها جذور واضحة، تتميز بلونها الرمادي الفاتح وبكونها صخوراً طازجة، وبنيتها الميكروليتية.



(الصورة: 2)-صخور السينيت النيفيليني خشن الحبات
في قسطل معاف.

(الصورة: 1)-صخور السينيت النيفيليني في
الخالدية.



(الصورة: 4)-الصخور الكلسية المارلية المشققة على
طول طريق كسب -قسطل معاف.

(الصورة: 3)-تطبقات غضارية مارلية ملونة
ضمن الراديولاريت، طريق كسب-قسطل معاف.

دراسة حقلية - بتروغرافية وجيوكيميائية لصخور التشكيلة البركانية - الرسوبية في الخالدية -
تميمة - قسطل معاف



(الصورة: 6) -الصخور الكلسية الكتلية المشققة على
طول طريق كسب - قسطل معاف.

(الصورة: 5) -تطبقات غضارية ملتوية، طريق
كسب -قسطل معاف.

3-الدراسة الجيوكيميائية:

تم تحليل 14 عينة جيوكيميائية مأخوذة من منطقة الدارسة (ومن مختلف
صخور التشكيلة البركانية -الرسوبية) وهي على النحو الآتي:

العينتان 1 و2: مارل، العينتان 3 و4: حجر كلسي، العينتان 5 و6: راديولاريت، العينة
رقم7: غضار كلسي، العينة رقم 8: لبا وسادية، العينات من 9 إلى 12: كروميت،
العينة رقم 13: سينيت نيفليني، والعينة رقم 14: بازانيت.

يبين الجدول رقم:1 نتائج التحاليل الجيوكيميائية والتي تؤكد بالنتيجة وجود
الأنواع البتروغرافية المحددة بهذه الدراسة.

(الجدول: 1) - التحاليل الكيميائية للصخور الرسوبية ضمن التشكيلة البركانية -

الرسوبية في الخالدية - قسطل معاف - تميمة.

العينات الأكاسيد	مارل		حجر كلسي		راديو لايريت		غضار كلسي	لايا وسادية	كروميت				سبنت نيغلييني	بازانيت
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
SiO ₂	7.03	6.75	2.71	1.12	86.32	91.80	61.90	50.60	0.72	0.68	0.83	0.67	60.30	40.21
TiO ₂	0.07	0.10	0.31	0.01	0.20	0.02	0.06	0.10	0.12	0.50	0.25	0.19	0.30	0.31
Al ₂ O ₃	1.77	1.79	4.14	0.08	10.20	2.01	1.95	22.12	11.92	17.70	11.90	15.01	3.20	1.46
Fe ₂ O ₃	30.8	0.85	0.60	0.06	2	1.80	0.80	3.87	14.60	17.65	14.10	13.60	3.60	8.38
MnO	0.10	9.06	0.028	0.10	3.33	0.10	0.05	0.78	-	-	-	-	25.60	0.10
MgO	1.40	1.39	3.02	0.43	0.25	0.42	0.45	0.07	15.29	14.10	14.20	15.51	0.65	30.29
CaO	48.20	49.01	46.68	54.69	0.7	0.32	18.30	0.38	-	-	-	-	1.10	5.30
Na ₂ O	0.17	0.05	0.03	0.05	0.04	0.10	0.03	11.07	-	-	-	-	0.30	0.06
K ₂ O	0.38	0.35	0.13	0.05	0.12	0.26	0.27	5.02	-	-	-	-	0.28	0.01
Cr ₂ O ₃	-	-	0.001	-	0.08	-	-	0.08	-	-	-	-	0.15	-
LOI	40.40	30.6	42.42	43.35	3.34	2.26	16.14	3.20	57.41	49.91	57.72	55.23	4.01	2.80
Tot.	100	100	100	100	99.98	97.7 9	100	8	9	10	11	12	13	14

-الاستنتاجات والتوصيات:

ساعدت الدراسة الحقلية والبتروغرافية والجيوكيميائية على العينات الصخرية

التي تم جمعها، ودراستها من منطقة الدراسة في التوصل إلى النتائج الآتية:

1- تم رفع ثلاثة مقاطع جيولوجية: مقطع الخالدية-قسطل معاف، ومقطع في مدخل قرية قسطل معاف -كسب، ومقطع تميمة -قسطل معاف، حيث تميز مقطع قسطل معاف، بظهور النمط الرسوبي من التشكيلة البركانية -الرسوبية وبغياب النمط البركاني كلياً.

2- تتألف الصخور البركانية -الرسوبية من نمطين: رسوبي تمثل بصخور الراديولاريت، والصخور الغضارية الكلسية المارلية، والصخور الكلسية، والبريشا الكلسية -السيليسية والأفيوليتية. بينما تمثلت الصخور البركانية بصخور البازانيت، والسينيت النيفيليني، والطف البيزوليتي، والتراكي-بازلت القلوي، والتي تعتبر نواتج البركنة القلوية المندسة والمتوضعة ضمن النمط الرسوبي.

3- تبين الدراسة البتروغرافية للصخور البركانية أنها ناتجة عن البركنة القلوية في المنطقة، وأن هذه الصخور عبارة عن سينيت نيفيليني وبازانيت تعرضت لدرجة من الفساد وتتكون بشكل أساسي من فلزات الفلدشباتويد والفلدسبار القلوي، وتصل نسبتها إلى حوالي 80%. الفلدسباتويد الرئيس في الصخر هو فلز النيفيلين، ونسبة 17% من حجم الصخر. تظهر التغيرات الثانوية في النيفيلين عن طريق تحوله إلى الكانكيرينيت الذي يظهر بشكل ريش ملونة بألوان خضراء زاهية، وصفراء عند حواف فلز النيفيلين. أما الأورتوكلاز فيلاحظ تغيره إلى سيريسيت، في حين يتحول البلاجيوكلاز إلى ساسوريت.

4- لقد أكدت نتائج التحاليل الجيوكيميائية وجود الأنواع البتروغرافية النارية والرسوبية المحددة بالدراسة.

5- احتوت الصخور الرسوبية الراديولاريتية على عقد وحببات صغيرة من خام المنغنيز. إضافة إلى حبات من خام الكروميت.

-**التوصيات:** يوصى بتوسيع البحث لتغطية كل المناطق التي تنتشر فيها صخور التشكيلة البركانية -الرسوبية، مع زيادة عدد التحاليل الجيوكيميائية.

-المراجع المستخدمة:

-المراجع العربية:

- 1-دوبرتريه، ل.1970-جيولوجية سورية ولبنان -مترجم إلى العربية من قبل د. ميخائيل معطي، جامعة دمشق.
- 2-بحث علمي بعنوان (الأهمية الاقتصادية لصخور البيلولافا وتشكيلة الأمير في منطقة البسيط باللاذقية). مسجل بقرار مجلس جامعة تشرين رقم /1041/ تاريخ: 1999/4/8، أجري البحث في قسم الجيولوجيا - كلية العلوم-جامعة تشرين (البحث غير منشور).
- 3-بحث علمي بعنوان (المواد المفيدة المرافقة للصخور البركانية-الرسوبية في البسيط) مسجل بقرار مجلس جامعة تشرين رقم:/1470/، تاريخ: 2001/6/11.أجري البحث في قسم الجيولوجيا بكلية العلوم-جامعة تشرين (البحث غير منشور).
- 4-مصطفى محمود، قوجه محمد، دراسة كيميائية معدنية لصخور اللابا الوسادية وتشكيلة الأمير في البسيط شمال غرب سورية. نشرت في مجلة جامعة جرش للبحوث والدراسات في المجلد الخامس-العدد الثاني حزيران 2001م.
- 5-مصطفى محمود، دراسة الأنواع الرئيسة لصخور اللابا الوسادية في منطقة البسيط /سورية. نشرت في مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية -سلسلة العلوم الأساسية 2002م.

6-يوسف رضوان، وليوس إحسان، نموذج تكتوني مقترح للربط المنشئي لبنى السلسلة الساحلية وجبل الزاوية منذ الكريتاسي الأعلى، قسم الجيولوجيا، هيئة الطاقة الذرية، المؤتمر الجيولوجي الثاني، دمشق، (2009).

7-حمدان، مهران، 2016، دراسة جيولوجية لمنطقة تخوم المعقد الأفيوليتي مع حوض نهر الكبير الشمالي، أطروحة ماجستير -قسم الجيولوجيا -كلية العلوم بجامعة تشرين، 2016.

8-حمدان، مهران، 2020، دراسة منرالوجية جيوكيميائية للصخور فوق الأساسية في منطقة البسيط ومنعكساتها البيئية، أطروحة دكتوراه في قسم الجيولوجيا بكلية العلوم -جامعة تشرين.

- 9-Bozkurt, E. 2001. Neotectonics of Turkey – a synthesis. *Geodinamica Acta*, 14, 3-30.
- 10-David J.W.:The igneous rocks of Greece, The anatomy of an orogen abstract . 2002
- 11- Robertson. A., Xenophonotos. C. 1993. Development of Concepts Concerning the Troodos Ophiolite and adjacent units in Cyprus. Geological Society Publication No. 76.85 – 119.
- 12-ROBERTSON,A.H.F.,XENOPHONTOS,C., DANELIAN, T.AND DIXON,J.E.,2000 Tectonic evolution of the Mesozoic Arabian passive continental margin and related ophiolite in Baer-Bassit region (NW Syria) Proceedings of the Third international conference on the Geology of the eastern Mediterranean .Ministry of Agriculture, Natural Resources and Environment, Geological Survey Department. Nicosia, Cyprus. 2000. Pages 61-81.
- 13-P.R., and Ruppel, C., editors, The Central Atlantic Magmatic Province: American Geophysical Union, Geophysical Monograph, 136, 163-178, 2002.
- 14-Sleep, N.H., 1996, Lateral xow of hot plume material ponded at sub-lithospheric depths: *Journal of Geophysical Research*, v. 101, p. 28065–28083.
- 15-Sundvoll, B. and Larsen, B.T. 1995. Architecture and early evolution of the Oslo Rift. *Tectonophysics* 240, 173-189.
- 16-Taylor RN, Murton BJ & Nesbitt RW, Geological Society Special Publication, 60, 117- 132, (1992).
- 17- Torsvik, T.H., Eide, E.A., Meert, J., G., Smethurst, M.A. and Walderhaug, H.J., 1998. The Oslo Rift: new palaeomagnetic and

'40'Ar/'39'Ar age constraints. Geophysical Journal International
135, 1045-1059.

18-Upton, B.G.J., Emeleus, C.H., Heaman, L.M., Goodenough,
K.M. and Finch, A.A. (2003) Magmatism of the mid-Proterozoic
Gardar Province, South Greenland: chronology, petro-genesis and
geological setting. Lithos, 68, 43-65

19-Vidal, N., Klaeschen, D., Kopf, A., Docherty, C., Von Huene,
R., and Krasheninnikov, V.A. 2000. Seismic images at the con-
vergence zone from south of Cyprus to the Syrian coast, east-ern
Mediterranean. Tectonophysics, 329, 157-170