

مجلة جامعة البعث

سلسلة العلوم الأساسية



مجلة علمية محكمة دورية

المجلد 46 . العدد 2

1445 هـ - 2024 م

الأستاذ الدكتور عبد الباسط الخطيب

رئيس جامعة البعث

المدير المسؤول عن المجلة

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

مديرة مكتب مجلة جامعة البعث
م. هلا معروف

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	عضو هيئة التحرير

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
34-11	د. مصطفى ديلو د. عبد الهادي صوفان وداد الرجب	دراسة التأثير المتبادل الكمي لذرة ثنائية – السوية مع الحقل الكهروطيسي في حالة اللاتجاوب (حالة $\Delta < 0$)
70-35	نشته جامساكيان د. رشدي مدور	اصطناع بعض الأصبغة ثنائية الأزو المشتقة من 4, 4- ثنائي أمينو بنزأنيليد مع الأتيلين ومشتقاته ودراسة خواصها الفيزيائية والطيفية
82-71	منار الخوري أ. د ديب باكير د. يمن الهلال	دراسة السلوك الكهركيميائي لغلوكلازيد في وسط حمضي على مسرى الذهب
108-83	محمد معتز شلار د جمعة مرزا د. محمد كيشي	اصطناع وتوصيف 4-فالبرويل أوكسي بنزوات البروبيل انطلاقاً من حمض الفالبرونيك و 4-هيدروكسي حمض البنزويك ودراسة فعاليته البيولوجية
136-109	محمد ظاهر العمر د. محمد مضر الخضر	تحضير مرتبطة جديدة من مشتقات البيريدين وبعض معقداتها المعدنية
152-137	د. محسن شيحة	فضاءات كيلير المكافئية المتواجد بها تطبيق هولومورفي إسقاطي

دراسة التأثير المتبادل الكمي لذرة ثنائية – السوية مع الحقل الكهرطيسي في حالة اللاتجاوب (حالة $\Delta < 0$) .

د. مصطفى ديلو * د. عبد الهادي صوفان ** وداد الرجب ***
قسم الفيزياء – كلية العلوم – جامعة البعث – حمص – سوريا .

ملخص

دراسة التأثير المتبادل لمنظومة ذرية ثنائية – السوية مع الحقل الكهرطيسي

تم في هذا البحث دراسة التأثير المتبادل لمنظومة ذرية ثنائية – السوية مع الحقل الكهرطيسي الخارجي ، و ذلك بتحديد الهاملتوني والتابع الموجي و القيم الخاصة به لهذه المنظومة . و من ثم جرى تطبيق معادلة شرودنغر على هذه المنظومة لإيجاد الحل التحليلي (برمجيا وحسابيا) . حيث لوحظ من خلال هذا الحل الميزات الأساسية لمنظومة (ذرة ثنائية السوية – حقل كهرطيسي) حيث تشمل هذه الميزات اهتزاز رابي و شكل الاهتزاز الجيبي و ذلك في عدة حالات ، ومنها حالة اللاتجاوب (حالة مجال ترددي منخفض $\Delta < 0$) حيث يشمل المجال الذي يحدد نوع التأثير المتبادل (تجاوبي أو لاتجاوبي و يوجد حالة أخرى يمكن أن تضمينها في حالة اللاتجاوب هي قرب - التجاوب) و يعطى بالعلاقة $(\Delta = \omega_{eg} - \omega)$ و هو الفرق بين تردد السويتين ω_{eg} و تردد الحقل ω .

الكلمات المفتاحية : ذرة ثنائية السوية – حقل كهرطيسي – التأثير المتبادل – حالة اللاتجاوب – معادلة شرودنغر – حل تحليلي

- * أستاذ في جامعة البعث - كلية العلوم - قسم الفيزياء .
** أستاذ في جامعة البعث - كلية العلوم - قسم الفيزياء .
*** طالبة ماجستير – فيزياء نظرية – سنة ثانية .

Quantum Interaction Study of Two – Level System With Electromagnet Field In Non – Resonance State(State $\Delta < 0$).

D. Mustafa Deelo* D. AabdalhadiSofan**WedadAlrjb***

Physics Dpartment – Science College – ALBaath university–
homs–Syria

Abstract

In this research, the interaction of a two-level atomic system – with the external electromagnetic field, was studied, by identifying the Hamletonian and its wave function and its values of this system. And then the Schrudeneger equation was applied to this system to find an analytical solution (software and calculation). Through this solution, the basic characteristic of the system (a two-level atom – an electromagnetic field) were observed in several cases, including the non-response case (a case of a low-frequency field $\Delta < 0$), which includes the field that determines the type of interaction (responsive or non-responsive) and is given by the relation ($\Delta = \omega_{eg} - \omega$), which is The difference between the frequency of the levels ω_{eg} and the frequency of the field ω .

Key words : two-level atom – electromagnetic field – the interaction – analytical solution – non- resonance state

*Professor at Al Baath Univ– Science College –Physics Dpartment.

** Professor at Al Baath Univ– Science College –Physics Dpartment.

***Master student –theoretcal Physics .

المقدمة :

تعد دراسة التأثير المتبادل بين المادة و الإشعاع من الدراسات الهامة في الفيزياء ، لأنها كانت الطريقة الأفضل لتوحيد الفيزياء في بداية القرن العشرين ، و حدث نتيجة لذلك أن تحطمت الفيزياء الكلاسيكية و ظهر ما يسمى بميكانيكا الكم [1] . حيث وضع بلانك الفرضية الكمية عام 1900 م التي كانت الخطوة الأولى في صياغة النظرية الكمومية للحقل الكهرومغناطيسي [2] . و اكتشف بلانك من خلال هذه الفرضية أنه يمكن الحصول على معادلة ديناميكية صحيحة لوصف إشعاع الجسم الأسود و ذلك فقط بفرض أن تبادل الطاقة بين المادة و الإشعاع يتم بصورة منقطعة على شكل كمات محددة من الطاقة [3]. ومن ثم درست مسألة التأثير المتبادل بين أشعة الحقل الكهرومغناطيسي و ذرات المادة من قبل (بورن Born) و (جوردن Jordan) عام 1925 م ، أما (ديراك Dirac) ومن بعده (سلاتر Slater) فقد استخدم كل منهما في دراسته الصيغة الكوانتية للإشعاع (عام 1927م). اهتم رابي (Rabi) عام 1930م بدراسة التأثير المتبادل للإشعاع الكهرومغناطيسي مع ذرة ثنائية - السوية مستخدماً تقريب موجة دائرية [4] ، و توالى الدراسات بعد ذلك حيث قام بدراسة المسألة نفسها ضمن التقريب نفسه (Jayens) و (Gummings) عام 1963 م [5] . و في عام 1975 درس (Danial Adam) التأثير المتبادل لذرة ثنائية - السوية مع حقل كلاسيكي [6]. و درس (karl-peter Marzlin) في عام 2003 م التأثير المتبادل لضوء مع الذرات ، و كنموذج على ذلك درس ترابط ذرة ثنائية - السوية مع حقل كهرومغناطيسي [3]. أما (Ju Liu) و (Zhi-yuan Li) فقد درسا عام 2014 م التأثير المتبادل لذرة ثنائية- السوية مع حقل ضوء وحيد اللون بدون استخدام تقريب موجة دائرية ، و باستخدام الحل التحليلي لتبسيط حل المسألة [7]. و قام كل من (Shuang Li) و آخرين عام 2017 م بدراسة ترابط الذرات ثنائية- السوية ضمن تجويف (QED) [8]. لكن تبين أن الدراسة الدقيقة للتأثير المتبادل بين الأشعة و ذرات المادة تشكل مسألة صعبة جداً . و لهذا توجد حاجة لإيجاد نماذج مبسطة ، و من بين هذه النماذج كان أبسط و أهم نموذج هو نموذج (رابي) . و يمثل هذا النموذج التأثير المتبادل للأمواج الكهرومغناطيسية مع سبين الذرة ، إذ يكون ارتباط الحقل

المغناطيسي مع السبين عن طريق عزم الاندفاع المغناطيسي السبيني ، وهكذا يكون ترابط الحقل المغناطيسي مع عزم الاندفاع المغناطيسي السبيني . إن ثنائي السوية الذرية يشكل نموذجاً مشابهاً تماماً لمسألة (رابي) السابقة ، و لكن في هذه الحالة فإن الترابط يكون عن طريق ثنائي القطب للذرة و الناتج عن انتقال الإلكترون من سوية ذرية إلى أخرى . و بالطبع فإن ثنائي القطب هذا تتغير قيمته تبعاً لقيمة الحقل الكهرومغناطيسي [9]، حيث دُرِسَ هذا النموذج ضمن تقريب الأمواج الدائرية [10]. و قد طورت دراسات لتأثير المتبادل بين المادة و الإشعاع ، و كان نموذج اقتران ذرة وحيدة ثنائية - السوية مع حقل كهرومغناطيسي أحادي اللون أبسط نموذج لتوضيح الميزات الأساسية لتأثير المتبادل بين المادة و الإشعاع [11] . حيث كان هذا النموذج معتمداً على نطاق واسع في الضوء الكهرومغناطيسي [7]. ومن خلال هذا البحث تم دراسة التأثير المتبادل لذرة ثنائية - السوية مع الحقل الكهرومغناطيسي في حالة اللاتجاوب ، التي تعد الحالة الأكثر أهمية في حالة مجال ترددي منخفض $\Delta < 0$ ، لأنها الأقرب إلى الواقع الحسي الملموس وأقرب لتأثيرات المتبادلة بين الذرات ثنائية- السوية و الحقل الكهرومغناطيسي الحاصلة في الطبيعة .

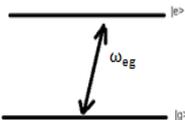
هدف البحث: دراسة كمومية لتأثير المتبادل لمنظومة ثنائية - السوية الذرية مع الحقل الكهرومغناطيسي في حالة اللاتجاوب (حالة مجال ترددي منخفض $\Delta < 0$) ، و إيجاد التابع الخاص و القيم الخاصة ، وذلك من خلال حل معادلة شرودنغر لهذه الحالة . تم حل المعادلة عددياً و برمجياً باستخدام برنامج (scilab).

برنامج (scilab) : هو برنامج متطور يحتوي على العديد من التوابع و الخوارزميات ، و هو نسخة مطورة من برنامج ماتلاب ، له ميزات عديدة من رسم الخطوط البيانية و إيجاد النتائج بسرعة ، كما يمتاز بسهولة استخدامه في مجالات واسعة من العلوم و أهمها الفيزياء ، يحتوي على لغة برمجة عالية المستوى وهي لغة الموديلا ، يدعم البرمجة الرسومية، مهمته : المحاكاة و النمذجة (Modeling and simulation) [12].

الدراسة النظرية :

تعريف الذرة ثنائية السوية - Two Level Atom : هي ذرة تتكون

من سويتين أساسية (g) و مضطربة (e) ، نرمز للحالة الأساسية



الشكل (1) ذرة ثنائية - السوية

(ground state) بـ $|g\rangle$ ، الموافقة لسوية الأساسية (g) ، و نمز للحالة المضطربة (excited state) بـ $|e\rangle$ الموافقة لسوية المضطربة (e) [13] . نذكر مثلاً عنها : ذرة الليثيوم (Lithium) .

الحقل الكهرطيسي المطبق على الذرة ثنائية - السوية :

هو حقل كهرطيسي وحيد اللون ذو تردد ω ، يلعب دور المحرض ، حيث يمنح الإلكترون الموجود في السوية الأساسية فوتونا ذو طاقة $\hbar\omega$ ، قد تكون هذه الطاقة كافية أو غير كافية للانتقال إلى السوية المضطربة [7].

1- التابع الموجي لمنظومة ثنائية - السوية : يكتب التابع الموجي لذرة ثنائية - السوية (و هو تابع حالة) كترييب للحالتين الأساسية و المضطربة بالشكل [14]:

$$|\Psi(r,t)\rangle = |\Psi_1(r,t)\rangle + |\Psi_2(r,t)\rangle \quad (1)$$

بتعويض كل من $|\Psi_1(r,t)\rangle$ و $|\Psi_2(r,t)\rangle$ بما تساويه في المعادلة (1) و ذلك مع الأخذ بعين الاعتبار $|\Psi_1(r,t)\rangle = c_g e^{-i\omega_g t} |g\rangle$ (و هو التابع الموجي الذي يصف سلوك الإلكترون في السوية الأساسية) ، واعتبار $|\Psi_2(r,t)\rangle = c_e e^{-i\omega_e t} |e\rangle$ (و هو التابع الموجي الذي يصف سلوك الإلكترون في السوية المضطربة) نجد :

$$|\Psi(r,t)\rangle = c_g e^{-i\omega_g t} |g\rangle + c_e e^{-i\omega_e t} |e\rangle \quad (2)$$

و هو تابع الموجة للمنظومة ثنائية - السوية الذرية ، حيث c_g و c_e : هي السعات الاحتمالية المتغيرة بشكل بطيء لكل من السويتين الأساسية و المضطربة على التوالي [15].

2- الهاملتوني لمنظومة التأثير المتبادل لذرة ثنائية- السوية مع الحقل الكهرطيسي :

يتكون الهاملتوني الكلي للمنظومة بشكله الكمومي من ثلاث أقسام يكتب كما يلي :

$$H = H_A + H_F + H_I \quad (3)$$

حيث H_A : هو الهاملتوني الذري ، و H_F : هو هاملتوني الحقل ، و H_I : هو هاملتوني التأثير المتبادل لذرة ثنائية - السوية مع الحقل الكهرطيسي [16]. يمكننا كتابة

$$H = H_0 + H_1 \quad (4) \quad \text{الهاملتوني السابق بشكل آخر :}$$

حيث $H_0 = H_A + H_F$: هو الهاملتوني غير المضطرب و يعطى بالعلاقة :
 . و $H_1 = H_I$: هو هاملتوني التأثير المتبادل حيث [17].

1-2-2 الهاملتوني الذري : يكتب الهاملتوني لذرة ثنائية السوية كما يلي :

$$H_A = E_g |g\rangle\langle g| + E_e |e\rangle\langle e| = \begin{pmatrix} E_g & 0 \\ 0 & E_e \end{pmatrix} \quad (5)$$

حيث E_g ، E_e : هي طاقتي الحالتين الأساسية والمضطربة على التوالي [18]. عند أخذ حد السوية الأساسية $E_g = 0$ فإن الهاملتوني H_A يعطى بالعلاقة :

$$H_A = \hbar\omega_0 |e\rangle\langle e| = \hbar\omega_0 \sigma^+ \sigma^- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \hbar\omega_0 \end{pmatrix} \quad (6)$$

حيث σ^+ ، σ^- : هي مؤثرات السبين (1/2) . حيث يقوم المؤثر σ^+ بإحداث الانتقال من الحالة الأساسية إلى الحالة المضطربة . و يعمل σ^- بالعكس [19].

2-2-2 هاملتوني الحقل : يكتب هاملتوني الحقل بغياب الذرة بالشكل :

$$H_F = \hbar\omega(a^+ a^- + \frac{1}{2}) \quad (7)$$

حيث a^+ ، a^- : هي مؤثرات الرفع و الخفض على التوالي . و ω : هو تردد الحقل الكهرومغناطيسي [20].

3-2-2 هاملتوني التأثير المتبادل : يعبر عن هاملتوني التأثير المتبادل لذرة ثنائية السوية - حقل وفقاً لتقريب ثنائي القطب (حيث يعتبر هذا التقريب طول موجة التجاوب للانتقال الذري الضوئي من مرتبة الميكرومتر) بالعلاقة التالية :

$$H_I = -d \cdot E(t) \quad (8)$$

حيث d : هو مؤثر عزم ثنائي القطب الذري ، كما يمكن كتابة هاملتوني التأثير المتبادل بالصيغة التالية [3]:

$$H_I = -(D_{ge} \sigma^- + D_{ge}^* \sigma^+) E(t) \quad (9)$$

حيث $D_{eg} = D_{ge}^*$: و هي عوامل مصفوفة ثنائي القطب . و بالتالي يمكننا أن نكتب الهاملتوني الكلي لتأثير المتبادل بين الذرة ثنائية - السوية و الحقل الكهرطيسي وفقاً لتقريب ثنائي القطب بالشكل [5]:

$$H = \hbar\omega_0 \sigma^+ \sigma^- + \hbar \omega \left(a^+ a + \frac{1}{2} \right) - (D_{ge} \sigma^- + D_{ge}^* \sigma^+) E(t) \quad (10)$$

3- تطبيق هاملتوني التأثير المتبادل في معادلة شرودنغر وإيجاد الحل التحليلي :

بافتراض أن التأثير المتبادل يتم بين ذرة ثنائية - السوية و حقل كهرطيسي وحيد اللون ذو تردد ω . حيث تمثل الحالات $|g\rangle$ و $|e\rangle$ حالات خاصة لجزء غير المضطرب من الهاملتوني (H_0) ، مع قيم خاصة $E_g = \hbar\omega_g$ و $E_e = \hbar\omega_e$ ، حيث ω_g و ω_e : تردد كل من السويتين الأساسية و المضطربة على التوالي [11]، و باعتبار أن الذرة كانت في بداية الزمن ($t = 0$) في الحالة الأساسية $|g\rangle$. لحل هذه المسألة و إيجاد الحلول الموافقة لها نعوض التابع الموجي الخاص بالذرة ثنائية السوية في معادلة شرودنغر (نذكر أننا أخذنا تابعة معادلة شرودنغر لزمان لكوننا ندرس سلوك منظومة التأثير المتبادل (ذرة ثنائية- السوية مع الحقل الكهرطيسي) و تطور الكثافة الاحتمالية ، و لا يمكن إجراء هذه الدراسة إلا إذا أخذنا الزمن بعين الاعتبار) فنحصل على [21]:

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(r, t)\rangle = H |\Psi(r, t)\rangle \quad (11)$$

بالتعويض عن الهاملتوني في معادلة شرودنغر و بإجراء بعض العمليات الرياضية نحصل على العلاقة التالية :

$$i \hbar \frac{\partial c_g}{\partial t} e^{-i\omega_g t} |g\rangle + i \hbar \frac{\partial c_e}{\partial t} e^{-i\omega_e t} |e\rangle = H_1 c_g e^{-i\omega_g t} |g\rangle + H_1 c_e e^{-i\omega_e t} |e\rangle \quad (12)$$

تمثل العلاقة السابقة التأثير المتبادل لذرة ثنائية- السوية مع الحقل الكهرطيسي ، و هي معادلة تفاضلية لتخلص من الكيت نضرب طرفي العلاقة (12) بـ البرا ($\langle g|$) من اليسار نجد :

$$i\hbar \frac{\partial c_g}{\partial t} e^{-i\omega_g t} \langle g | g \rangle + i\hbar \frac{\partial c_e}{\partial t} e^{-i\omega_e t} \langle g | e \rangle = c_g e^{-i\omega_g t} \langle g | H_1 | g \rangle + c_e e^{-i\omega_e t} \langle g | H_1 | e \rangle \quad (13)$$

و نضرب طرفي العلاقة (12) أيضا بـ البرا $\langle e |$ من اليسار فنجد :

$$i\hbar \frac{\partial c_g}{\partial t} e^{-i\omega_g t} \langle e | g \rangle + i\hbar \frac{\partial c_e}{\partial t} e^{-i\omega_e t} \langle e | e \rangle = c_g e^{-i\omega_g t} \langle e | H_1 | g \rangle + c_e e^{-i\omega_e t} \langle e | H_1 | e \rangle \quad (14)$$

بالأخذ بعين الاعتبار التكاملات التالية و اعتبار البعد بين السوية و نفسها $r_{gg} = r_{ee} = 0$ و اعتبار أن المركبة الكهربية للحقل الكهرطيسي

$E = E_0 \cos \omega t$ إذا افترضنا أن الطور الابتدائي معدوم [21] :

$$\begin{aligned} \langle e | e \rangle &= 1 \quad \langle g | e \rangle = 0, \quad \langle e | g \rangle = 0 \quad \langle g | g \rangle = 1 \\ \langle g | H_1 | g \rangle &= \langle g | -eEr | g \rangle = -eE \langle g | r | g \rangle = -eEr_{gg} = 0 \\ \langle e | H_1 | e \rangle &= \langle e | -eEr | e \rangle = -eE \langle e | r | e \rangle = -eEr_{ee} = 0 \quad (15) \\ \langle g | H_1 | e \rangle &= \langle g | -eEr | e \rangle = -eE \langle g | r | e \rangle = -eEr_{ge} = -eE_0 r_{ge} \cos \omega t \\ \langle e | H_1 | g \rangle &= \langle e | -eEr | g \rangle = -eE \langle e | r | g \rangle = -eEr_{eg} = -eE_0 r_{eg} \cos \omega t \end{aligned}$$

تصبح العلاقتين (13) و (14) بالشكل :

$$i\hbar \frac{\partial c_g}{\partial t} e^{-i\omega_g t} = -c_e e^{-i\omega_e t} eE_0 r_{ge} \cos \omega t \quad (16)$$

$$i\hbar \frac{\partial c_e}{\partial t} e^{-i\omega_e t} = -c_g e^{-i\omega_g t} eE_0 r_{eg} \cos \omega t \quad (17)$$

تصبح المعادلة (16) بعد الأخذ بعين الاعتبار أن $\omega_{eg} = \omega_e - \omega_g$ و $\Omega_{ge} = \frac{|d| \cdot E_0}{\hbar}$

: تردد رايبى حيث يمثل كثافة الحقل و يصف أيضا قوة ترابط ذرة - حقل [8]. و

$\Delta = \omega_{eg} - \omega$: هو المجال الترددي . و بالنتيجة نحصل على :

$$\Rightarrow \frac{\partial c_g}{\partial t} = i \frac{\Omega_{ge}}{2} (e^{-i\Delta t} + e^{-i(\omega_{eg} + \omega)t}) c_e \quad (18)$$

أما المعادلة الثانية (17) تصبح بعد الإصلاح :

$$\Rightarrow \frac{\partial c_e}{\partial t} = i \frac{\Omega_{ge}}{2} (e^{i(\omega_{eg} + \omega)t} + e^{i\Delta t}) c_g \quad (19)$$

لحل المعادلتين (18) و (19) و باعتبار أنهما تمثلان معادلتَي الحركة ، ومن أجل حالة مجال ترددي منخفض ($\Delta < 0$) ، فإننا و حسب تقريب موجة دائرية (RWA) (the rotating wave approximation) (تم تطوير هذا التقريب من قبل Rabi ، يعد هذا التقريب تقريبا أساسيا و هاماً و مستخدماً ضمن بصريات الذرة و التجاوب المغناطيسي حيث تهمل ضمن هذا التقريب الحدود عكس - الدائرية (the counter - rotating) التي تهتز بسرعة ، و يعد هذا التقريب صحيحاً فقط عندما تكون السويات الثنائية متجاوبةً أو قريبةً من التجاوب مع الإشعاع الكهرطيسي المطبق) ، سنهمل الحدود العكس - دائرية (counter-rotating) الموافقة لـ $\exp(\pm i(\omega_{eg} + \omega)t)$ ونبقي حدود التوافق - الدائرية (co-rotating) الموافقة لـ $\exp(\pm i(\omega_{eg} - \omega)t)$ فتصبح المعادلات (18) و (19) بالشكل [7]:

$$\frac{\partial c_g}{\partial t} = \frac{i \Omega_{ge}}{2} (e^{-i\Delta t}) c_e \quad (20)$$

$$\frac{\partial c_e}{\partial t} = \frac{i \Omega_{ge}}{2} (e^{i\Delta t}) c_g \quad (21)$$

إن c_e و c_g تمثل حلول المعادلات التفاضلية السابقة . نلاحظ أنه لا يمكن تكامل هذه المعادلات ، و لذلك نلجأ إلى طريقة فصل المتغيرات فنتتج لدينا معادلة تفاضلية من الدرجة الثانية إما بدلالة c_g أو بدلالة c_e و حلولها معلومة .

1- استنتاج الثابت c_g : من (20) نجد:

$$c_e = \frac{2}{i \Omega_{ge}} e^{i\Delta t} \frac{\partial c_g}{\partial t} \quad (22)$$

نعوض (22) في (21) فنجد المعادلة التفاضلية :

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 c_g}{\partial t^2} + i \Delta \frac{\partial c_g}{\partial t} + \frac{\Omega_{ge}^2}{4} c_g = 0 \quad (23)$$

و هي معادلة تفاضلية من الدرجة الثانية تمتلك الحل العام التالي :

$$\Rightarrow c_g(t) = e^{-i \frac{\Delta}{2} t} [A_g \cos(\frac{\tilde{\Omega}}{2} t) + B_g \sin(\frac{\tilde{\Omega}}{2} t)] \quad (24)$$

حيث $\tilde{\Omega}$: هو تردد رابي المعمم و يعطى بالعلاقة : $\tilde{\Omega} = \sqrt{\Delta^2 + \Omega_{ge}^2}$ [14] .

نحصل على الثابتين A_g و B_g من شروط البدء و ذلك بتعويض ($t = 0$) في المعادلة السابقة فنجد : $A_g = c_g(0)$ ، وبمفاضلة المعادلة (24) و التعويض

$$B_g = \frac{i}{\tilde{\Omega}} [\Omega_{ge} c_e(0) + \Delta c_g(0)] : B_g \text{ نجد } (t = 0)$$

بتعويض الثوابت في المعادلة (24) نجد :

$$c_g(t) = e^{-i \frac{\Delta}{2} t} [c_g(0) \cos(\frac{\tilde{\Omega}}{2} t) + \frac{i}{\tilde{\Omega}} [\Omega_{ge} c_e(0) + \Delta c_g(0)] \sin(\frac{\tilde{\Omega}}{2} t)] \quad (25)$$

و هي العلاقة التي تعطي السعة الاحتمالية المتغيرة بشكل بطيء لسوية الأساسية .

2- استنتاج الثابت C_e :

بإتباع نفس الخطوات و ذلك بعزل c_g من العلاقة (21) و التعويض في العلاقة (20)

نحصل على المعادلة التفاضلية التالية :

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 c_e}{\partial t^2} - i \Delta \frac{\partial c_e}{\partial t} + \frac{\Omega_{ge}^2}{4} c_e = 0 \quad (26)$$

و هي معادلة تفاضلية من الدرجة الثانية الحل العام لها من الشكل :

$$c_e(t) = e^{i \frac{\Delta}{2} t} [A_e \cos(\frac{\tilde{\Omega}}{2} t) + B_e \sin(\frac{\tilde{\Omega}}{2} t)] \quad (27)$$

وباستخراج قيم الثوابت كما ورد سابقاً من شروط البدء ($t = 0$) نجد : $A_e = c_e(0)$ ،

$$B_e = \frac{i}{\tilde{\Omega}} [\Omega_{ge} A_g - \Delta A_e] ، \text{ نعوض في العلاقة السابقة (27)}$$

فنجد :

$$c_e(t) = e^{i\frac{\Delta}{2}t} [c_e(0) \cos(\frac{\tilde{\Omega}}{2}t) + \frac{i}{\tilde{\Omega}} [\Omega_{ge} c_g(0) - \Delta c_e(0)] \sin(\frac{\tilde{\Omega}}{2}t)] \quad (28)$$

و هي العلاقة التي تعطي السعة الاحتمالية المتغيرة بشكل بطيء لسوية المضطربة .

النتائج :

إن السعات الاحتمالية المتغيرة بشكل بطيء لسويتين الأساسية و المضطربة C_g و C_e تمثل حلولاً لمعادلة شرودنغر، حيث تصف هذه الحلول الحالة الكمومية للمنظومة الفيزيائية المدروسة (التأثير المتبادل بين الذرة ثنائية - السوية و الحقل الكهرطيسي) ، و تحمل جميع المعلومات المتعلقة بها [18] . حيث تتغير السعة الاحتمالية بشكل بطيء للسوية الأساسية مع الزمن ، فتكون عند بداية الزمن ($t = 0$) $(c_g(0) = 1)$ ، و تكون السعة الاحتمالية المتغيرة بشكل بطيء لسوية المضطربة $(c_e(0) = 0)$. بالتعويض في العلاقة (25) نجد العلاقة التالية :

$$c_g(t) = e^{-i\frac{\Delta}{2}t} [\cos(\frac{\tilde{\Omega}}{2}t) + \frac{i\Delta}{\tilde{\Omega}} \sin(\frac{\tilde{\Omega}}{2}t)] \quad (29)$$

وبالتعويض أيضاً في العلاقة (28) نجد :

$$c_e(t) = e^{i\frac{\Delta}{2}t} [\frac{i\Omega_{ge}}{\tilde{\Omega}} \sin(\frac{\tilde{\Omega}}{2}t)] \quad (30)$$

سنوجد فيما يلي قيم كل من C_e و C_g حسابياً و برمجياً و نقارن النتائج ، حيث الهدف من الدراسة الحسابية و البرمجية دراسة سلوك الذرة ثنائية - السوية أثناء تعرضها لحقل كهرطيسي و متابعة كيف تتطور الكثافة الاحتمالية مع الزمن ، و ملاحظة شكل الاهتزاز .

إيجاد النتائج حسابياً :

السعة الاحتمالية المتغيرة بشكل بطيء لسوية الأساسية :

لإيجاد السعة الاحتمالية المتغيرة بشكل بطيء لسوية الأساسية المعطاة بالعلاقة (29) حسابياً يجب علينا أن نفترض قيمةً لثوابت كما في الجدول الآتي [7]:

$\omega = 10rad / s$	تردد الحقل الكهرومغناطيسي
$\omega_{eg} = 1rad / s$	تردد الانتقال بين السويتين
$\Delta = \omega_{eg} - \omega = -9rad / s < 0$	المجال الترددي
$\Omega_{ge} = 0.1rad / s$	تردد رابي
$\tilde{\Omega} = \sqrt{\Delta^2 + \Omega_{ge}^2} = 9.0005555384rad / s$	تردد رابي المعمم

الجدول (*) قيم الثوابت

من أجل ($t = 0$): نعوض قيم الثوابت في العلاقة (29) فنجد :

$$c_g(0) = e^0 [\cos(0) + \frac{i\Delta}{\tilde{\Omega}} \sin(0)] \Rightarrow c_g(0) = 1$$

و هذا يعني أن الإلكترون ما زال في السوية الأساسية عند بداية الزمن .
و من أجل ($t = 0.01s$) فإن :

$$c_g(0.01) = e^{i0.045} [\cos(0.0450027777) - \frac{i \times 9}{9.0005555384} \sin(0.0450027777)]$$

بعد استخدام صيغة أولر من أجل الحد الأول و إخراج \cos و \sin الزاوية
 $\Rightarrow c_g(0.01) = 1 - 0i$ نجد : 0.0450027777

إن السعة مساوية للواحد ، و بالتالي فإن الإلكترون لازال موجوداً في السوية الأساسية .

من أجل السعة الاحتمالية المتغيرة بشكل بطيء لسوية المضطربة :

بأخذ قيم لثوابت من الجدول (*) نجد من أجل ($t = 0$) : بالتعويض في العلاقة (30) ما يلي:

$$c_e(0) = e^0 [\frac{i\Omega_{ge}}{\tilde{\Omega}} \sin(0)t] \Rightarrow c_e(0) = 0$$

أي أن الإلكترون كان في السوية الأساسية عند بداية الزمن .
و من أجل ($t = 0.01s$) فإن:

$$c_e(0.01) = e^{-i 0.045} \left[\frac{i 0.1}{9.0005555384} \sin(0.450027777)t \right]$$

$$c_e(0.01) = 0.0000000069 + 0.0000087266i$$

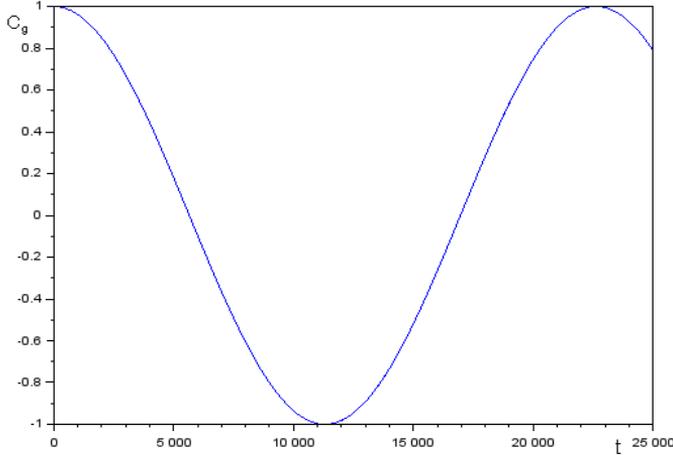
و هي قيمة صغيرة لسعة c_e مختلفة قليلا عن الصفر أي أن الإلكترون لازال في السوية الأساسية .

2- إيجاد النتائج برمجياً :

- دراسة السعة الاحتمالية المتغيرة بشكل بطيء لسوية الأساسية لمنظومة التأثير

المتبادل لذرة ثنائية - السوية مع الحقل الكهرطيسي :

لدراسة تغيرات السعة الاحتمالية المتغيرة بشكل بطيء للسوية الأساسية C_g بدلالة الزمن المعطاة بالعلاقة (29) برمجياً ، نفترض قيم لثوابت كما في الجدول (*) ، و نقوم باستخدام برنامج (scilab) لرسم الخط البياني لتغيرات السعة الاحتمالية المتغيرة ببطء للسوية الأساسية C_g بدلالة الزمن (t) و إيجاد النتائج .
من أجل الفاصل الزمني ($t = 0, 0.01, \dots, 25000s$) كان الخط البياني كما يلي:



الشكل (2) يمثل تغيرات السعة الاحتمالية المتغيرة بشكل بطيء لسوية الأساسية مع الزمن من أجل الفاصل الزمني ($t = 0, 0.01, \dots, 25000s$) .

دراسة التأثير المتبادل الكمي لذرة ثنائية - السوية مع الحقل الكهرومغناطيسي في حالة اللاتجاوب (حالة $\Delta < 0$)

يوضح الخط البياني السابق تغيرات السعة الاحتمالية المتغيرة بشكل بطيء للسوية الأساسية مع الزمن ، وهو عبارة عن منحني جيبي، حيث تتناقص السعة من الواحد حتى تصبح مساوية للصفر عند ($t = 5700s$) ، أي أن الإلكترون قد انتقل إلى السوية المضطربة ، و تستمر بالتناقص حتى تصبح (-1) عند ($t = 11700s$)، وهذا ما يوافق تبعية السعة للزمن وفق عبارة (C_g) . بعد هذا الزمن تبدأ السعة بالارتفاع وتتعدم عند ($t=17000s$) وتأخذ قيمة الواحد من جديد عند ($t=22500s$) . أخذت (C_g) قيمة كبيرة لا يمكن إيرادها في هذه المقالة و رتبت في مصفوفة من 2500001 عمود ، يوضح الجدول التالي البعض منها :

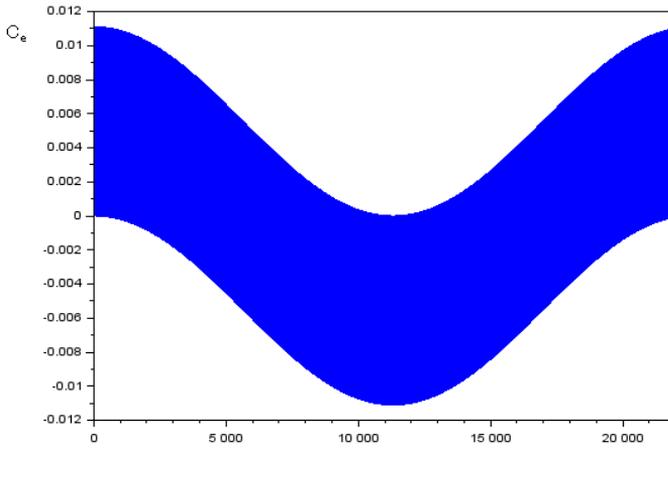
الزمن (s)	999.91	999.92	999.93	999.94	999.95
قيم C_g	0.96163 54+0.27 4148i	0.961632 1+0.2741 536i	0.961628 9+0.2741 577i	0.96162 59+0.27 41619i	0.96162 3+0.274 1663i
الزمن (s) t	999.96	999.97	999.98	999.99	1000
قيم C_g	0.96162 02+0.27 4171i	0.961617 7+0.2741 758i	0.961615 3+0.2741 807i	0.96161 32+0.27 41858i	0.96161 13+0.27 4191i

الجدول (1) يبين نتائج دراسة السعة الاحتمالية المتغيرة بشكل بطيء لسوية الأساسية بدلالة الزمن برمجياً من أجل الفاصل الزمني ($t = 0,0.01, \dots, 25000s$)

- دراسة السعة الاحتمالية المتغيرة بشكل بطيء لسوية المضطربة لمنظومة التأثير المتبادل لذرة ثنائية - السوية مع حقل كهرومغناطيسي :

لدراسة تغيرات C_e بدلالة الزمن المعطاة بالعلاقة (30) برمجياً نأخذ قيماً لثوابت كما في الجدول (*)، و نقوم باستخدام برنامج (scilab) لرسم الخط البياني لتغيرات السعة الاحتمالية المتغيرة بشكل بطيء لسوية المضطربة C_e بدلالة الزمن (t) و إيجاد النتائج.

من أجل الفاصل الزمني (t = 0,0.01,...22000s) كان الخط البياني كما يلي :



الشكل (3) يمثل تغيرات السعة الاحتمالية المتغيرة بشكل بطيء لسوية المضطربة مع الزمن من أجل الفاصل الزمني (t = 0,0.01, ...22000s)

نلاحظ أن الخطوط البيانية كثيفة ضمن المجال الزمني المذكور و تبدأ بالانخفاض بشكل منحنى جيبي عريض باتجاه القسم السالب بعد (t = 1000s) ، ليبلغ أخفض نقطة عند (t = 11500s) عندما تكون قيمة السعة ($C_e = -0.011$) ، و بعد ذلك ترتفع لتبلغ الذروة عند (t = 23000s) و تكون قيمة السعة ($C_e = 0.011$) ، أي السعة لم تبلغ قيمة الواحد ، و بالتالي مازالت السوية المضطربة فارغة ، و نسبة امتلاءها بالالكترونات 1.1% ، و هي نسبة صغيرة جداً ، و بالتالي فإن الإلكترون لم ينتقل إلى السوية المضطربة .

رأينا عند دراستنا لسعة الاحتمالية المتغيرة بشكل بطيء لسوية الأساسية أن الإلكترون قد انتقل إلى السوية المضطربة بعد زمن مقداره ($t = 5700s$) ، و بدأ بالعودة إلى السوية الأساسية عند ($t = 17000s$) ، لكن عند دراستنا لسعة الاحتمالية المتغيرة بشكل بطيء لسوية المضطربة تبين لنا أن الإلكترون لم ينتقل ! إذاً أين ذهب الإلكترون بين الزمن ($t = 5700s$) و ($t = 17000s$) ؟ هناك تفسير وحيد لهذه الحالة ، أن الإلكترون قد غادر السوية الأساسية عند ($t = 5700s$) ، و بقي معلقاً بين السويتين ، و لم يملك الطاقة الكافية ليصل إلى السوية المضطربة ، و عند ($t = 17000s$) بدأ بالعودة إلى السوية الأساسية . رتبنا قيم C_e في مصفوفة من 2200001 عمود ، نورد البعض من هذه القيم في الجدول التالي :

الزمن t (s)	999.91	999.92	999.93	999.94	999.95
قيم C_e	0.0073801+ 0.0066911i	0.0078363+ 0.0064871i	0.0082724+ 0.0062428i	0.0086847+ 0.0059604i	0.00907+ 0.005642i
الزمن t (s)	999.96	999.97	999.98	999.99	1000
قيم C_e	0.0094251+ 0.0052903i	0.0097472+ 0.0049081i	0.0100336 +0.0044985i	0.010282+ 0.0040648i	0.0104905+ 0.0036106i

الجدول (2) يبين نتائج دراسة تغيرات السعة الاحتمالية المتغيرة بشكل بطيء لسوية المضطربة بدلالة الزمن برمجياً من أجل الفاصل الزمني ($t = 0, 0.01, \dots, 22000s$) .

- مقارنة بين القيم الحسابية و القيم البرمجية :

بالنسبة لسعة الاحتمالية المتغيرة بشكل بطيء لسوية الأساسية :

تطابقت القيم الحسابية مع القيم البرمجية من أجل ($t = 0$) و أخذت القيمة :

$$c_g(0) = 1$$

و من أجل ($t = 0.01s$) اختلفت القيم الحسابية عن القيم البرمجية قليلاً ، حيث أخذت

القيمة : $c_g(0.01) = 1 - 0i$ من أجل القيم الحسابية ، و أخذت القيمة :

$0.9999999 - 3.748D-09i$ من أجل القيم البرمجية .

بالنسبة لسعة الاحتمالية المتغيرة بشكل بطيء لسوية المضطربة :

تطابقت القيم الحسابية مع القيم البرمجية من أجل ($t = 0$) و أخذت القيمة :
 $c_e(0) = 0$.

و من أجل ($t = 0.01s$) اختلفت القيم الحسابية عن القيم البرمجية قليلاً ، حيث أخذت
القيمة : $c_e(0.01) = 0.0000000069 + 0.0000087266i$ من أجل القيم الحسابية
و أخذت القيمة : $0.0000225 + 0.0004993i$ من أجل القيم البرمجية . و لا
يوجد دراسات سابقة عن السعات الاحتمالية .

دراسة الكثافة الاحتمالية لوجود الإلكترون في السوية الأساسية لمنظومة التأثير

المتبادل لذرة ثنائية - السوية مع حقل كهربي برمجيًا:

إن التابع الموجي يصف سلوك الإلكترون و يصف توضعته في الفراغ ، لكننا في
ميكانيك الكم لا يمكن أن نتحدث عن مسار الجسيم ، بل نتحدث عن احتمال وجود
الإلكترون في سوية معينة أو الكثافة الاحتمالية لوجود الإلكترون في مكان معين و لحظة
معينة [22].

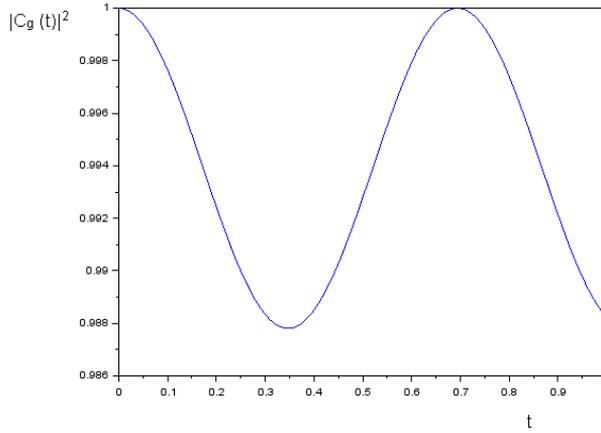
تعطى الكثافة الاحتمالية لوجود الإلكترون في السوية الأساسية بالعلاقة :

$$|c_g(t)|^2 = \cos^2\left(\frac{\tilde{\Omega}}{2}t\right) + \frac{\Delta^2}{\tilde{\Omega}^2} \sin^2\left(\frac{\tilde{\Omega}}{2}t\right) \quad (31)$$

و لدراسة تغيرات الكثافة الاحتمالية لوجود الإلكترون في السوية الأساسية
بدلالة الزمن نفترض قيم لثابت كما في الجدول (*). و نستخدم أيضاً برنامج (

scilab) لرسم الخط البياني و إيجاد النتائج :

من أجل الفاصل الزمني ($t = 0, 0.01, \dots, 1s$) كان الخط البياني كما يلي :



الشكل (4) تغيرات الكثافة الاحتمالية لوجود الإلكترون في السوية الأساسية بدلالة الزمن من أجل الفاصل الزمني ($t = 0, 0.01, \dots, 1s$) .

يوضح الخط البياني السابق تغيرات $|C_g(t)|^2$ بدلالة الزمن ، حيث كانت المنظومة في بداية الزمن في الحالة الأساسية ، أي أن $|C_g(0)|^2 = 1$ ، و عندما تم تسليط حقل كهرطيسي على المنظومة ثنائية - السوية ، امتص الإلكترون الموجود في الحالة الأساسية فوتونا ($\hbar\omega$) من الحقل ، و بزيادة الزمن تبدأ الكثافة الاحتمالية لوجود الإلكترون في السوية الأساسية بالتناقص ، و لكن لا تتناقص إلا بمقدار ضئيل عن القيمة واحد وتتردد بين القيمتين (0.988 و 1) ، أي أن الإلكترون ما زال موجودا في الحالة الأساسية ، و السبب أن طاقة الفوتون لم تكن كافية لجعل الإلكترون ينتقل من السوية الأساسية إلى السوية المضطربة ، بل أكسبته ترددا ثابتا جعله يهتز ضمن السوية الأساسية نفسها وهو تردد رابي المعمم ($\tilde{\Omega} = 9.0005555384$) . رتبنا قيم $|C_g(t)|^2$ في مصفوفة من 101 عمود، نورد البعض من هذه القيم في الجدول التالي :

الزمن t (s)	0	0.01	0.02	0.03	0.04
قيم $ c_g(t) ^2$	1	0.9999999	0.9999978	0.999996	0.9999939
الزمن t (s)	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
قيم $ c_g(t) ^2$	0.9999912	0.9999881	0.9999847	0.9999808	0.9999766

جدول (3) يبين نتائج تغيرات الكثافة الاحتمالية لوجود الإلكترون في السوية الأساسية بدلالة الزمن من أجل الفاصل الزمني ($t = 0, \dots, 1s$)

- دراسة الكثافة الاحتمالية لوجود الإلكترون في السوية المضطربة لمنظومة التأثير المتبادل لذرة ثنائية - السوية مع حقل كهربي :

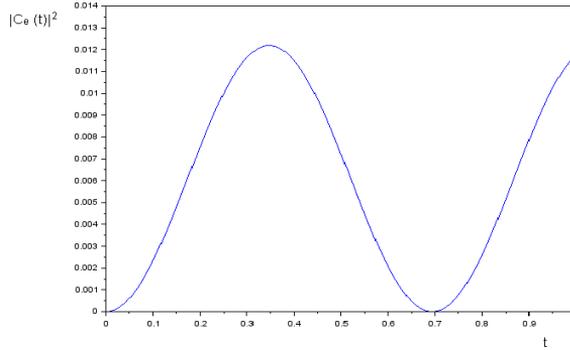
تعطى الكثافة الاحتمالية لوجود الإلكترون في السوية المضطربة بالعلاقة :

$$|c_e(t)|^2 = \frac{\Omega_{ge}^2}{\tilde{\Omega}^2} \sin^2\left(\frac{\tilde{\Omega}}{2}t\right) \quad (32)$$

و لدراسة تغيرات $|c_e(t)|^2$ بدلالة الزمن نضع قيماً لثوابت كما في الجدول (*). و نستخدم برنامج (scilab) لرسم الخط البياني الذي يمثل تغيرات $|c_e(t)|^2$ بدلالة الزمن (t :

من أجل الفاصل الزمني ($t = 0, 0.01, \dots, 1s$) :

و هو منحنى نصف جيبى، حيث كانت المنظومة في بداية الزمن ($t = 0$) في الحالة الأساسية، و بالتالي فإن $|c_e(0)|^2 = 0$ ، أي أن السوية المضطربة كانت فارغة، و عند التأثير المتبادل للحقل الكهربي مع المنظومة ثنائية - السوية، فإن احتمال وجود الإلكترون في السوية المضطربة يرتفع في البداية قليلاً عن الصفر، لكن لا يحدث انتقال للإلكترون من السوية الأساسية إلى السوية المضطربة، لأن احتمال وجود الإلكترون في السوية المضطربة لم يصبح مساوياً للواحد،



الشكل (5) تغيرات الكثافة الاحتمالية لوجود الإلكترون في السوية المضطربة بدلالة الزمن من أجل الفاصل الزمني ($t = 0, 0.01, \dots, 1s$)

و بالتالي فإن السوية المضطربة تبقى فارغة لكنها تهتز بتواتر ثابت $(\tilde{\Omega})$. رتبتم قيم

$|c_e(t)|^2$ في مصفوفة من 101 عمود، نورد البعض من هذه القيم في الجدول التالي :

الزمن t (s)	0	0.01	0.02	0.03	0.04
قيم $ c_e(t) ^2$	0	0.000001	0.0000002	0.0000022	0.000004
الزمن t (s)	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
قيم $ c_e(t) ^2$	0.0000061	0.0000088	0.0000119	0.0000153	0.0000192

جدول (4) يبين نتائج تغيرات الكثافة الاحتمالية لوجود الإلكترون في السوية المضطربة بدلالة الزمن من أجل الفاصل الزمني ($t = 0, 0.01 \dots, 1s$) .

مقارنة بين القيم الحسابية و القيم البرمجية:

بالنسبة للكثافة الاحتمالية لوجود الإلكترون في السوية الأساسية :

تطابقت القيم الحسابية مع القيم البرمجية من أجل ($t = 0$) و أخذ الاحتمال القيمة

$$: |c_g(t)|^2 = 1 .$$

بالنسبة للكثافة الاحتمالية لوجود الإلكترون في السوية المضطربة :

أيضاً تطابقت القيم الحسابية مع القيم البرمجية من أجل ($t = 0$) و أخذ الاحتمال القيمة

$$: |c_e(0)|^2 = 0 .$$

و تتفق هذه النتائج مع النتائج الواردة في المرجع [7] .

الاستنتاجات:

- 1- تتعلق الكثافة الاحتمالية لوجود الالكترتون في السوية الأساسية $|c_g(t)|^2$ بالمجال الترددي Δ و كلما كان كبيرا كلما كانت الكثافة الاحتمالية أكبر أي أن هناك تناسب طردي بين الكثافة الاحتمالية $|c_g(t)|^2$ و المجال الترددي Δ .
- 2- تتناسب الكثافة الاحتمالية لوجود الالكترتون في السوية الأساسية $|c_g(t)|^2$ عكسا مع تردد رابي أي أنه كلما كان تردد رابي كبيرا كانت الكثافة الاحتمالية صغيرة و بالتالي هناك احتمال أكبر لانتقال الالكترتون .
- 3- تتناسب الكثافة الاحتمالية لوجود الالكترتون في السوية المضطربة $|c_e(t)|^2$ عكسا مع تردد رابي المعمم $\tilde{\Omega}$ أي أنه تتناسب عكسا مع المجال الترددي Δ فكلما كان المجال كبيرا كانت الكثافة الاحتمالية صغيرة .
- 4- تتعلق الكثافة الاحتمالية لوجود الالكترتون في السوية المضطربة بتردد رابي فتزداد بزيادته و تنقص بنقصانه أي أن هنالك تناسب طردي بين الكثافة الاحتمالية و تردد رابي .

التوصيات :

نوصي بدراسة منظومة التأثير المتبادل لذرة ثنائية- السوية مع الحقل الكهرطيسي من أجل ترددات أخرى للحقل ، ودراسة تأثير الطور على تطور الكثافة الاحتمالية .

قائمة المراجع :

[1] – Khalid. S , 2013- **Two – Level Decay Quantum System with open – Loop control optical Field.**

[2] –BIULA.B and BIARULA.Z, 2005–**Photonics**
Letterspolish.Academy of Sciences , Poland.

[3]– MARZLIN .K.P, 2003 – **Interaction between Atom and Light.**

[4]–KHALID.S , 2013– **Two–Level Decay Quantum System with open – Loop Control Optical Field** . J.
Opt.Soc.Am.B30(2).

[5]– W.SHORE .B , 1993–**the Jaynes – Cummings model.**
JOURNAL OF MODERN OPTICS , vol . 40.

[6] – ADAM STECK. D,2016– **Quantum and Atom optics** .
University of Oregon.

[7]–YUAN LI.Z and LIU.J , 2014– **Interaction of a two – Level atom with single – mode optical field beyond the rotating wave approximation.** Chinese Academy of
Sciences,china.

[8]– LI.S and DONG SHI.J , 2017–**coherence of two–level atoms within cavity QED** . Anhui University ,china .

[9]–PRANTS.S and SIORKTIN.V , 2001–Effects of the Rabi

Oscillations on the atomic in a standing – wave cavity .

"phys. Rev.A64(3).

[10]– C.BARCIA –MELGAREJO.J , 2015–PHOTONICS

LETTERS . vol,7(2), Poland.

[11]–LOUISELL. W.H, 1973– Quantum Statistical properties of Radiation.

[12]– <http://vimeo.com/ahmedsami>.

[13]– CUMMINGS.F, 1965–stimulated emission of radiation in a single mode . phys.Rev,140(4A).

[14]– G.HAYRAPETYAN.A and. SURZHYKOV.M.A and FRITZSCHE.S , 2013– Bessel beams of two – level atoms driven by a linearly polarized Laser field. Eur . phys.JD , Germany .

[15]–FORD.G and O'CONNELL.R.F.O,1997– the rotating wave approximation (RWA) of quantum optics : serious defect . physica A 243(3–4) .

[16]– W.M.GRIFFTH.M,and GALLAGHER .T.F, 1998– Frequency Modulated Excitation of a two– level Atom . phys .Rev.A58.

[17]– N.V.B, YE .B,two –level Atom in the Resonant Field –

Critical Remarks. General physics Dept , Altai State technical University, Russia.

[18]– FRASCA.M , 2002– A modern review of the two –

level approximation . 3,00176Roma (Italy).

[19]–PANTELEEV.A and ,STAROSTIN.A, 1994–Influence of

nonlinear dnmic relaxation on the absorption and

emission spectra of a two–level atom in a strong

electromagnetic field .Moscow Region , Russia .

[20]– STEIN. D,2018–Quantum Mechanics. PHYSUA124.

[21]–SIAFULLAH,2008–Feedback control of probability

amplitudes for two–level atom in optical field .

opt,commun.281(4).

[22]– BARANOV.D and VIONGRADOV.A and .LISYANSKY

.A,2014– Non – resonant excitation of a two– level atom

driven by a syperoscillating field. Russia.

اصطناع بعض الأصبغة ثنائية الأزو المشتقة من 4,4'-ثنائي أمينو بنزأنيلايد مع الأنيلين ومشتقاته ودراسة خواصها الفيزيائية والطيفية

نشته جامساكيان *، د. رشدي مدور **

المخلص

تم تحضير ثلاثة أصبغة ثنائية الأزو الجديدة الصديقة للبيئة غير مسرطنة من تفاعل 4,4'-ثنائي أمينو بنزأنيلايد مع بعض الأمينات العطرية الآتية: (الأنيلين، N,N -ثنائي متيل أنيلين، N,N -ثنائي إيثيل أنيلين).

تم تنقية المركبات باستخدام الماء المقطر، كما تم تحديد بنية تلك المركبات وحددت بعض الخواص الفيزيائية والطيفية وذلك باستخدام مطيافية الأشعة ما فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) ومطيافية الأشعة ما تحت الحمراء (IR)، وطيف الكتلة (Mass) والتحليل لطيف الطنين المغناطيسي النووي لكل من الكربون ثلاثة عشر ^{13}C والبروتون 1H .

بينت النتائج التجريبية أن الأصبغة المحضرة تتمتع بدرجات انصهار مرتفعة وخاصةً صباغ الأول المحضر من الأنيلين بسبب الروابط الهيدروجينية. وجميع المركبات ذات مردود عالي جداً تقريباً 88%، والسبب لأن جميع المركبات التزواج عبارة عن أنيلين ومشتقاته، وكون الأمينات العطرية ذات زمر مانحة للإلكترونات، وشوارد الديازونيوم العطرية عبارة عن إلكتروفيلات ضعيفة نسبياً، لكنها تملك فعالية كافية للهجوم على مواقع غنية بالإلكترونات خاصةً في مركبات الأنيلين، حيث يتم تبادل إلكتروفيلي العطري في موقع بارا.

الكلمات المفتاحية: 4,4'-ثنائي أمينو بنزأنيلايد، أصبغة الأزو، أنيلين ومشتقاته، صديقة للبيئة، غير مسرطنة.

* طالب دراسات عليا (دكتوراه) قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة البعث

** أستاذ في قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة البعث

Synthesis of some Diazo Dyes Derived from 4,4'-Diaminobenzanilide with Aniline and Derivatives and Study of Physical, Spectral Properties

Njteh jamsakian * Dr. Rushdi Madwar **

Abstract

Three New Diazo Dyes Eco-Friendly (Green Chemistry) and non-carcinogenic prepared from 4,4'-Diaminobenzanilide with three aromatic amines (Aniline, N,N-Dimethylaniline and N,N-diethylaniline).

Three Diazo dyes are purified several times by distilled water, their structures, physical and spectral properties are studied using different spectroscopic techniques such as (UV-Vis) and infrared (IR) spectroscopies, as well as Mass Spectrometry and ^{13}C and ^1H High-performance Liquid Chromatography.

Experimental results showed that the prepared dyes have high melting points, especially the first dye prepared from aniline due to hydrogen bonds, and all the compounds are with high yield, approximately 88%, the main reason for that is all coupling compounds are aniline and its derivatives, and the fact that aromatic amines are electron donor groups and aromatic diazonium ions are relatively weak electrophiles. However, it has sufficient effectiveness to attack electron-rich areas, especially in aniline, where electrophilic aromatic substitution happens in para.

Key words: 4,4'-Diaminobenzanilide, Azo Dyes, Aniline and derivatives, Green Chemistry, Non-carcinogenic.

* Njteh Jamsakian PHD. Student at Al-Baath University

** Doctor at Al-Baath University, Faculty of Science, Chemistry department.

1- المقدمة.

1-1-أصبغة الأزو:

Azo Dyes:

أصبغة وملونات الأزو هي الصنف الأكبر والأكثر تنوعا بالنسبة للأصباغ الصناعية والمواد الخضابية، وحسبما تتفق عدة مراجع فهي تمثل ما بين 60% إلى 80% من مجموع الملونات العضوية [4 - 1] أو معظمها [5]. التي تنتج من مشتقات زمري الأزو والبنزيدين وذلك بسبب السهولة النسبية لاصطناعها وأدائها التقني الجيد والطيف الواسع من الألوان التي تنتج عنها [6]، وبالتالي فهي تشغل موقع هام في الكيمياء العضوية خصوصا من وجهة النظر الصناعية والطبية والتحليلية [7 - 15] تم اصطناع مركبات ثنائي هيدروكسي نفتالين منذ فترة طويلة وقد استعملت كماصات للضوء light absorbers في أنواع البلاستيك ومخضبات stains لألياف البولي إستر وثنائي الخلات وكأدوية مضادة للحمى anti-inflammatory وككواشف كهرا تحليلية لكشف آثار المعادن [7، 16 - 19]، وتستخدم بشكل واسع لصبغة مختلف الركائز التي سبق ذكرها [20].

علاوة على ذلك، مركبات الأزو معروفة بأهميتها الطبية [21 - 24] كما أنها تدخل في عدد من التفاعلات الحيوية كمثبط لاصطناع الـ DNA والـ RNA والبروتين، وكمثبط للخلايا السرطانية [25]. حديثا استخدمت أصبغة الأزو كخلايا شمسية صبغية dye sensitized solar cells نظراً لكفاءتها في تحويل الطاقة الشمسية إلى كهرباء وبتكلفة منخفضة [26 - 28].

استخدمت أيضا في التطبيقات عالية التقنية مثل منظومات الليزر والضوئيات غير الخطية LASERs and non-linear optical systems [29]، الطباعة وخلايا الطاقة بالنقل الحراري thermal transfer printing and fuel cells [30]، المعالجة بوساطة التحريك الضوئي photodynamic therapy [31] وكمشعرات ملونة للمعادن metallochromic indicators [32].

لا تتواجد أصبغة الأزو في الطبيعة وتنتج فقط من خلال الاصطناع الكيميائي

[33]، عبر تفاعلين أساسيين هما: تفاعل الديأزة وتفاعل الازدواج.

2-أهمية البحث وأهدافه:

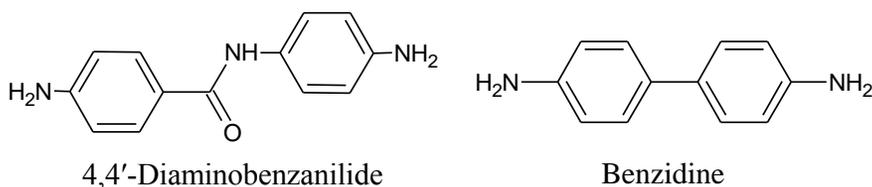
The Importance and the aim of the research:

تعد الأصبغة العامل الأول في عمليات التسويق للمنتجات النسيجية والصناعية المختلفة، لذلك تتوجه أنظار الصناعيين نحو تطوير الأصبغة وإيجاد أنواع جديدة ثابتة وسهلة التصنيع ورخيصة الثمن وغير ضارة بالبيئة بعد تفككها.

يهدف هذا البحث إلى الحصول على أنواع جديدة من أصبغة الأزو الحاوية في بنيتها على 4,4'-ثنائي أمينو بنزأنيليد، ودراسة فعاليتها في صباغة المواد المختلفة (نسيجية، بلاستيكية، ورقية، قطن، بوليستير، سيللوز) ودراسة ثباتيتها تجاه العوامل المختلفة وما يتوقع أن تتميز به هذه الأصبغة من ثباتية جيدة تجاه العوامل المختلفة.

يعد إيجاد الكواشف الكيميائية الجديدة من هواجس الكيمياء العضوية، وبما أن جهود المنظمات الصحية الدولية ومراكز البحوث العالمية والشركات الصناعية تتركز على الاهتمام بالبيئة والمحافظة عليها من التلوث، وأسهما في المساهمة في هذه الجهود، يندرج بحثنا ضمن الخطة الواسعة لعلم الكيمياء العضوية لتحقيق هذه الأهداف.

وبعد تأكد من الأصبغة الأزو المحضرة من مركب البنزيدين لها تأثيرات السمية ومسرطنة، توقفت استخدام جميع الأصبغة المحضرة منها [40]، ومركب 4,4'-ثنائي أمينو بنزأنيليد هو مركب شبيه لبنزيدين والأصبغة الأزو المحضرة منها صديق للبيئة (Green azo Dyes) وغير مسرطنة وذات خواص جيدة من حيث الثبات والألوان [36].



كما هو معروف تستخدم أصبغة الأزو في شتى مجالات الصباغة، بالإضافة لكونها من الكواشف الهامة لتحديد العناصر المعدنية، كما أنها لا تحتاج إلى تجهيزات عالية الثمن ومن السهل التعامل معها. لذا لجأنا إلى العمل على اصطناع أصبغة أزو جديدة ودراسة إمكانية استخدامها ككواشف لتحديد بعض العناصر المعدنية بطريقة التحليل

الطيفي الضوئي والتي تتميز بسهولة في إجراء التحليل، سرعة في إعطاء النتائج، دقة وصحة جيدتين، وحساسية عالية في التحديد، بالإضافة إلى بساطة الأجهزة المستخدمة .
[34 – 39]

يهدف هذا البحث إلى اصطناع أصبغة أزو جديدة حاوية على 4،4-ثنائي أمينو بنزأنييليد ودراسة إمكانية تأثيرها في تغير الألوان، ثم تحديد بنية هذه الأصبغة باستخدام الطرائق الطيفية المتوفرة وهي المطيافية الضوئية المرئية وما فوق البنفسجية Ultra Infrared و Visible spectroscopy ومطيافية الأشعة ما دون الحمراء Mass Spectroscopy وطيف الكتلة spectroscopy وطيف الكتلة Mass Spectroscopy والتحليل لطيف الطنين المغناطيسي النووي لكل من الكربون ثلاثة عشر ^{13}C -NMR والبروتون ^1H -NMR.

3- القسم العملي:

3-1- الأجهزة والمواد المستخدمة:

- جهاز قياس درجة الانصهار Electrothermal 9100 من شركة Engineering Elect rother الإنكليزية.
- جهاز الأشعة ما فوق البنفسجية والمرئية UV-VIS نموذج T90 من شركة PG Instruments Ltd.
- جهاز طيف الأشعة ما تحت الحمراء FT-IR نموذج 470 NEXUS من شركة Thermo Nicolet الأمريكية.
- جهاز التحليل لطيف الطنين المغناطيسي النووي لكل من الكربون ثلاثة عشر ^{13}C والبروتون ^1H ، من الشركة السويسرية BRUCKER نموذج 400MHz.
- جهاز طيف الكتلة Mass Spectroscopy نموذج 5973 Network Mass Selective Detector من شركة الأمريكية (HP) Agilent Technology.
- جميع المواد الكيميائية والمحلات المستخدمة من إنتاج شركة Merck وهي من النوع عالي النقاوة.

اصطناع بعض الأصبغة ثنائية الأزو المشتقة من 4,4'-ثنائي أمينو بنزأنيلايد مع الأنيلين ومشتقاته
ودراسة خواصها الفيزيائية والطيفية

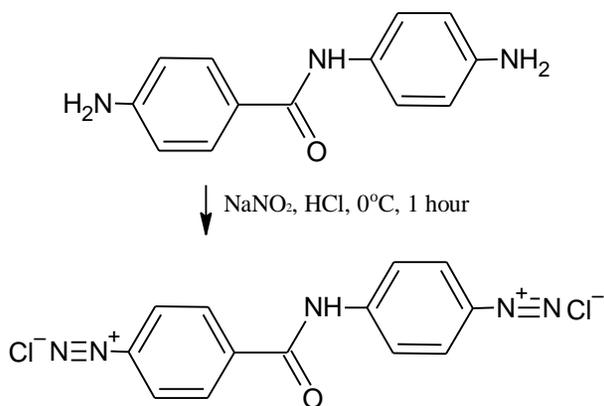
المركبات العضوية: 4,4'-ثنائي أمينو بنزأنيلايد، أنيلين، N,N-ثنائي ميثيل أنيلين،
N,N-ثنائي إيثيل أنيلين.

المركبات اللاعضوية: نترات الصوديوم، هيدروكسيد الصوديوم، كربونات الصوديوم،
حمض كلور الماء.

2-3- طريقة العمل:

اصطناع أصبغة الأزو:

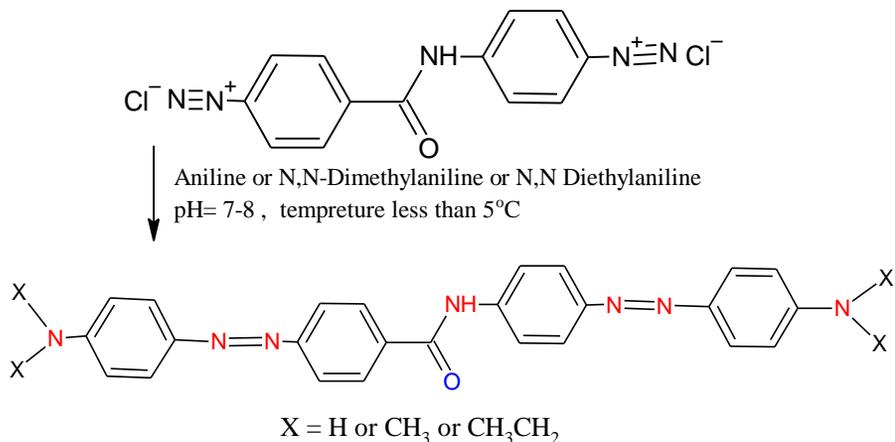
في البيشر الأول يضاف (0.5681 gr) 0.0025 mol من 4,4'-ثنائي أمينو بنزأنيلايد إلى 0.005 mol من محلول حمض كلور الماء (تركيزه 37%) ثم يحرك المزيج حتى الانحلال ونبرد المحلول حتى $(5 - 0)$. وفي البيشر الثاني يضاف 0.005 mol من النترات الصوديوم 98% إلى 15 ml من الماء المقطر مع التحريك حتى تمام الانحلال ونبرد المحلول حتى $(5 - 0)$ ومن ثم يضاف البيشر الثاني إلى البيشر الأول خلال ساعة مع حفاظ درجة الحرارة بين $(5 - 0)$ حيث يتم التفاعل وفق المعادلة العامة الآتية:



ونلاحظ أن التفاعل ناشر للحرارة، لذلك يضاف قطعة من الثلج بشكل دوري.

وفي بيشر الثالث يضاف 0.005 mol من المركب التزواج إلى 0.005 mol محلول الحمضي من حمض كلور الماء ثم يحرك المزيج حتى الانحلال ونبرد المحلول حتى $(5 - 0)$.

ثم يضاف البيشر الثالث (مركب التزاوج) إلى البيشر الأول (ملح الديازونيوم) خلال ساعة مع تحريك المستمر وضبط درجة الحرارة أقل من 10°C ، وضبط درجة الحموضة بين $\text{pH} = 7-8$ حيث يتم التفاعل وفق المعادلة العامة الآتية [34 – 39]:



4- النتائج والمناقشة:

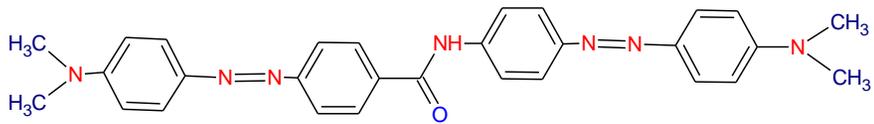
4-1 تم تحضير ثلاث مركبات مختلفة هي:

الصبغ الأول:

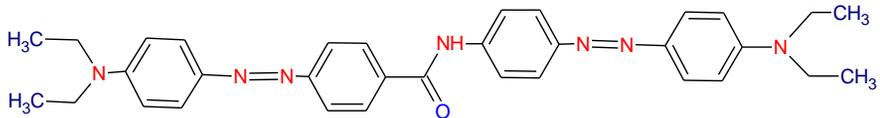


اصطناع بعض الأصبغة ثنائية الأزو المشتقة من 4,4'-ثنائي أمينو بنزأنيليد مع الأنيلين ومشتقاته
ودراسة خواصها الفيزيائية والطيفية

الصبغ الثاني:



الصبغ الثالث:



تم تحديد درجات الانصهار وهوية المركب الذي تم اصطناعه ووزن الجزيئي ومردود التفاعل وهي مبينة في الجدول (1):

يبين الجدول (1) درجات الانصهار والصيغة المركب والوزن الجزيئي ومردود التفاعل للمركبات:

المركب	درجة الانصهار °C	الصيغة الجزيئية	الوزن الجزيئي	اللون	المردود %
1	>360	C ₂₅ H ₂₁ N ₇ O	435	أصفر برتقالي	86.38
2	291-290	C ₂₉ H ₂₉ N ₇ O	491	أحمر برتقالي	88.77
3	300-299	C ₃₃ H ₃₇ N ₇ O	547	برتقالي	84.53

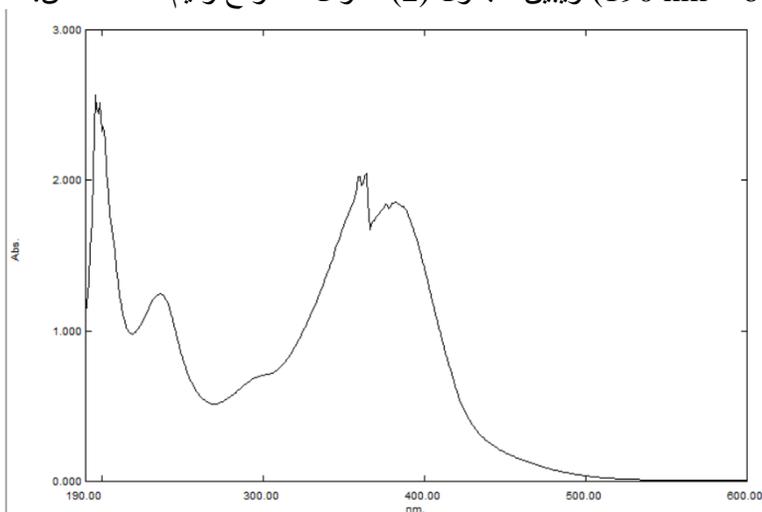
الجدول (1) درجات الانصهار والصيغة المركب والوزن الجزيئي ومردود التفاعل.

2-4- تم أخذ طيوف (UV-Vis, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MASS) للصبغ

:1

1-2-4- طيف الأشعة ما فوق البنفسجية والمرئية UV-Vis:

يبين الشكل (1) طيف الأشعة ما فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS) للصبغ (1) باستخدام DMSO كمحل في خلية قياس من الكوارتز عرضها (1cm) في المجال (190 nm – 600 nm) ويبين الجدول (2) أطوال الأمواج وقيم الامتصاص:



الشكل (1) طيف الأشعة ما فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS) للصبغ (1)

اصطناع بعض الأصبغة ثنائية الأزو المشتقة من 4,4'-ثنائي أمينو بنزأنيليد مع الأنيلين ومشتقاته
ودراسة خواصها الفيزيائية والطيفية

الامتصاصية	طول الموجة	القمة
1.852	382	1
2	370	2
1.246	236	3
2.5	196	4

الجدول (2) أطوال الأمواج وقيم الامتصاص للصباغ (1).

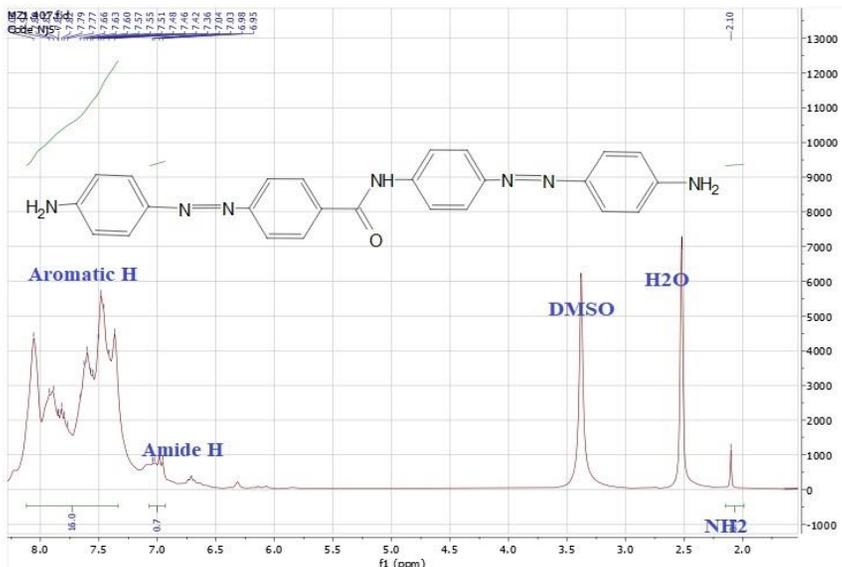
بيدي طيف الامتصاص 4 قمم عند طول الموجة 382، 370، 236، 196.

إن تعقيد الطيف وظهور قمم بقرب المجال المرئي يحتم وجود كروموفور متعدد الحلقات وهذا ما يتوافق مع المركب المدروس.

تنتج قمم الامتصاص الظاهرة عن الانتقالات الالكترونية ($\pi \rightarrow \pi^*$) في الجمل العطرية في المركب (1) وكذلك الانتقالات ($n \rightarrow \pi^*$) و ($\pi \rightarrow \pi^*$) في الرابطة (-N=N-).

4-2-2-4 طيف $^1\text{H-NMR}$

سجل طيف الطنين المغناطيسي النووي للبروتون للصباغ (1) في DMSO بالاستعانة بجداول الانزياحات وبرنامج NOVA Mestre lab Research الشكل (2)، ويبين الجدول (3) عدد البروتونات وقيم الانزياح:



الشكل (2) طيف الطنين المغناطيسي النووي للبروتون للصباغ (1)

الانزياح ppm	البروتون
2.1	NH_2 (4) بروتون
6.9	CONH بروتون
8.11 - 7.36	16 بروتون عطري

الجدول (3) عدد البروتونات وقيم الانزياح للصباغ (1).

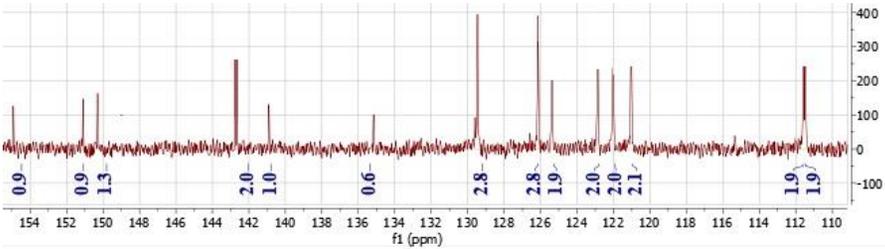
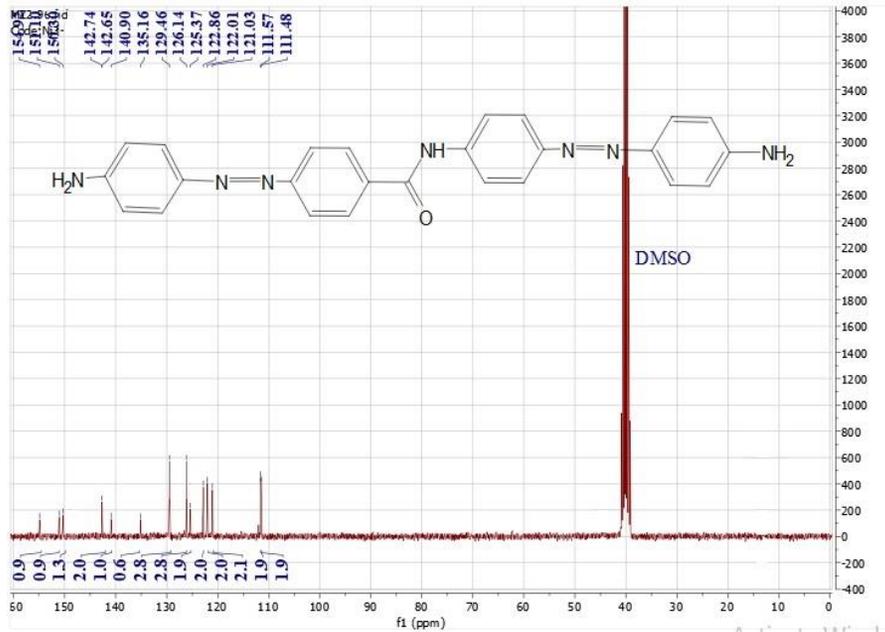
3-2-4- طيف ^{13}C -NMR:

سجل طيف الطنين المغناطيسي النووي للكربون 13 للصباغ (1) في DMSO بالاستعانة بجداول الانزياحات وبرنامج NOVA Mestre lab Research، الشكل (3).

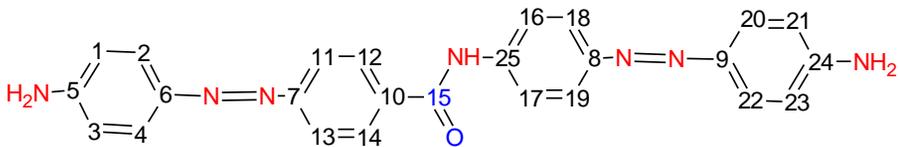
في الطيف ^{13}C -NMR نلاحظ وجود إشارة قوية في المجال (39-41 ppm) وهي إشارة لذرتي الكربون في DMSO (المحل).

اصطناع بعض الأصبغة ثنائية الأزو المشتقة من 4,4'-ثنائي أمينو بنزأنيليد مع الأنيلين ومشتقاته
 ودراسة خواصها الفيزيائية والطيفية

نلاحظ أيضاً إشارة الكربون الأميدية (^{13}C -NH-CO-) عند (154.92 ppm) كما تظهر إشارات الكربون في الحلقات العطرية في المجال (110-152 ppm)، كما يبين الجدول (4) الإشارات الموجودة في الطيف بالاعتماد على جداول تحليل ^{13}C -NMR.



الشكل (3) طيف الطنين المغناطيسي النووي للكربون 13 للصبغ (1).



رقم ذرة الكربون	الأنزياح الكيميائي (ppm)	رقم ذرة الكربون	الأنزياح الكيميائي (ppm)	رقم ذرة الكربون	الأنزياح الكيميائي (ppm)
1	111.48	10	126.14	19	125.37
2	121.03	11	122.86	20	122.01
3	111.48	12	126.14	21	111.57
4	121.03	13	122.86	22	122.01
5	150.30	14	126.14	23	111.57
6	142.65	15	154.92	24	151.10
7	135.16	16	129.46	25	151.30
8	140.90	17	129.46		
9	142.65	18	125.37		

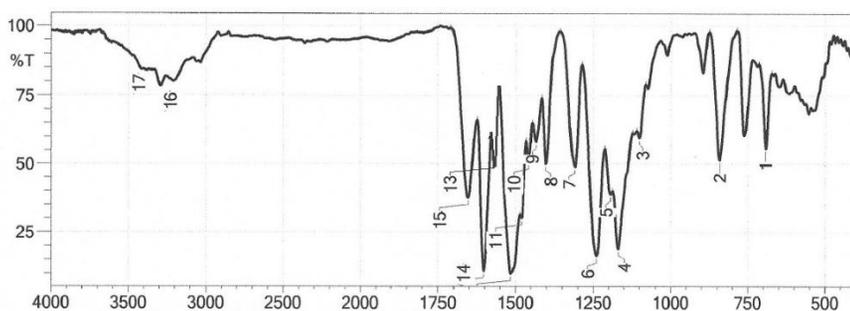
الجدول (4) الإشارات الموجودة في الطيف بالاعتماد على جداول تحليل $^{13}\text{C-NMR}$

4-2-4- طيف الأشعة ما تحت الحمراء (FT/IR):

يبين الشكل (4) طيف الأشعة ما تحت الحمراء FT/IR المميز للصبغ (1) باستخدام

قرص صلب من الـ KBr في المجال ($4000\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$)، كما يوضح الجدول

(5) أهم حزم الامتصاص في هذا الصبغ:



الشكل (5) طيف الأشعة ما تحت الحمراء FT/IR المميز للصبغ (1).

اصطناع بعض الأصبغة ثنائية الأزو المشتقة من 4,4'-ثنائي أمينو بنزأنيلايد مع الأنيلين ومشتقاته
وإدراسة خواصها الفيزيائية والطيفية

الرابطة	حزم امتصاص (cm^{-1})
N-H (stretch) secondary amide	(17) 3430.00
N-H (stretch) primary amine	(16) 3300.00, 3250.00
C = O (stretch)	(15) 1653.00
Ar-H	(14) 1602.85
N=N (Azo)	(13) 1570.01
C-N (stretch) primary amine	(7) 1309.67
C-H (bend) Aromatic Rings	(1) 840.96

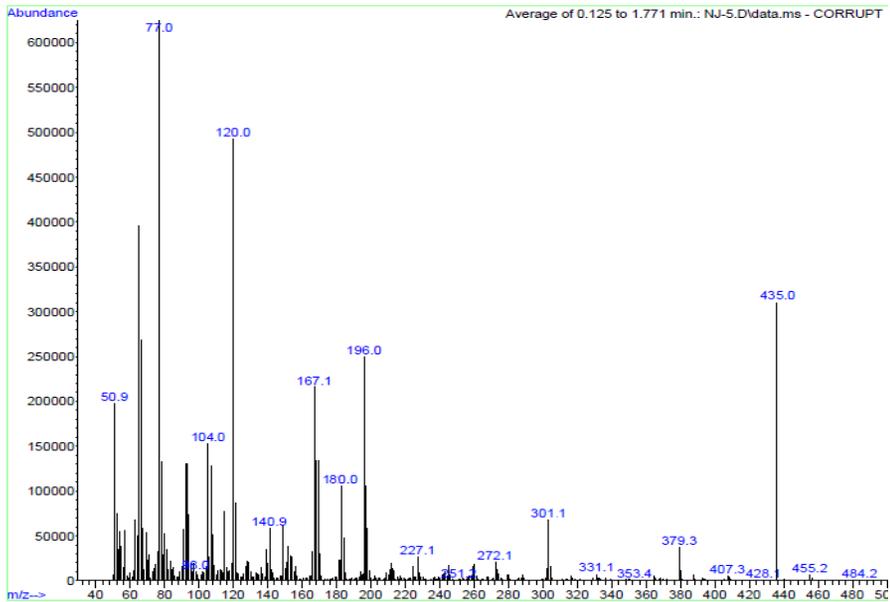
الجدول (5) حزم امتصاص طيف الأشعة ما تحت الحمراء

تلاحظ إشارة قوية قرب 3430.00 cm^{-1} ناتجة عن امتطاط الرابطة (N-H) أميد ثانوي، كما تلاحظ حزمة ثنائية مميزة لـ (NH₂-) أمين أولي عند $(3250.00 - 3300.00) \text{ cm}^{-1}$ ، وتلاحظ إشارة متوسطة عند 1653.00 cm^{-1} ناتجة عن امتطاط الرابطة (C = O) وسبب انزياح الامتطاط من حوالي 1700 cm^{-1} إلى 1668.43 cm^{-1} بسبب ارتباطها بحلقة العطرية، وإشارة قوية بقرب من 1602.85 cm^{-1} ناتجة عن البروتونات العطرية (Ar-H)، بالإضافة إلى إشارة المميزة لزمرة الأزو (-N=N-) عند 1570.01 cm^{-1} ، كما تلاحظ إشارة قوية ناتجة عن امتطاط الرابطة (C-N) في زمرة أمين الأولي عند 1309.67 cm^{-1} وإشارة قوية ناتجة عن انحناء الرابطة خارج المستوي (C-H) في الحلقات العطرية عند 840.96 cm^{-1} .

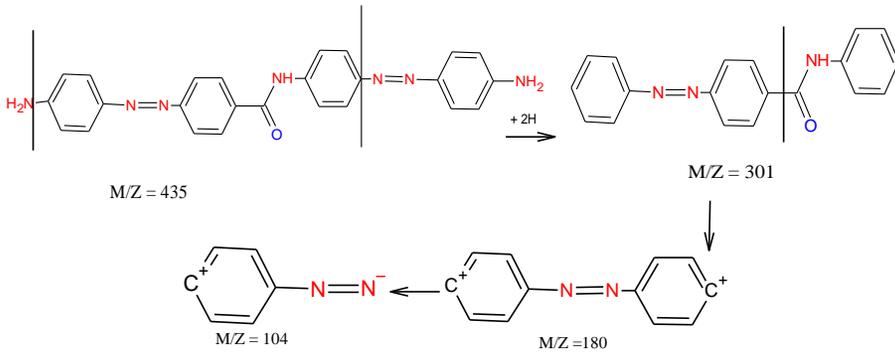
4-2-5- طيف الكتلة MS:

تم تحليل الصباغ (1) ذي الصيغة الجزيئية $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{N}_7\text{O}$ ($M_w = 435 \text{ g/mol}$) باستخدام طيف الكتلة للتأكد من نقاوة المركب الناتج وتحديد وزنه الجزيئي. يبين الشكل (6) طيف الكتلة للصباغ (1)، كما يبين المخططان (1,2) الوزن الجزيئي والآلية المقترحة لبعض الشظايا.

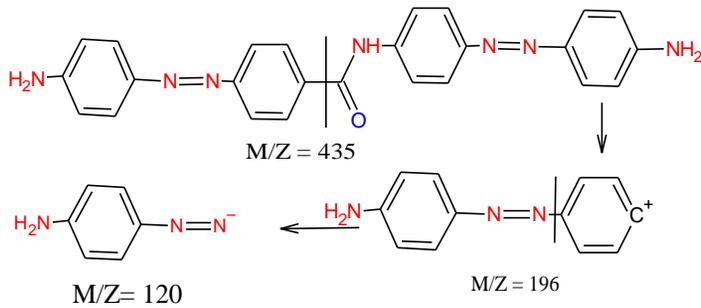
تلاحظ إشارة عند $m/z = 435$ وهذه تدل على نقاوة المركب، وأيضاً توجد عدة شظايا مهمة عند $m/z (301, 196, 180, 120, 104)$.



الشكل (6) طيف الكتلة الخاص للصبغ (1)



المخطط (1) الآلية المقترحة لتشكل الشظايا بالنسبة للصبغ (1)

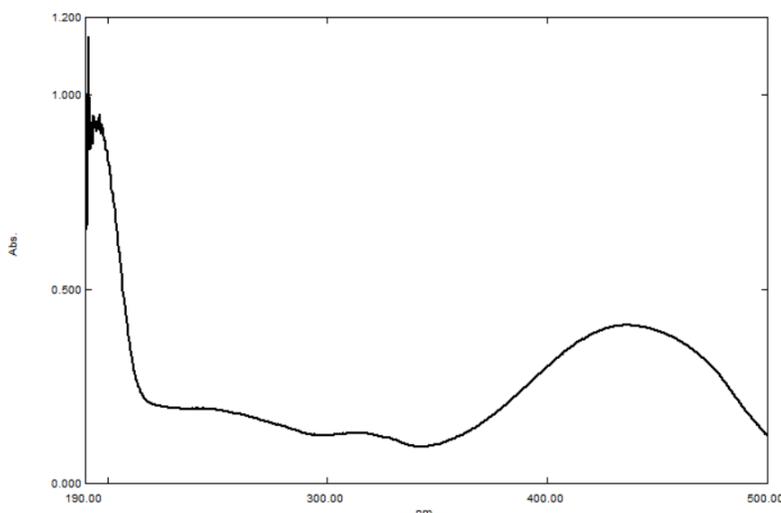


المخطط (2) الآلية المقترحة لتشكل الشظايا بالنسبة للصبغ (1)

4-3- تم أخذ طيوف (UV-Vis, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, Mass) للصبغ
 :2

4-3-1- طيف الأشعة ما فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS):

يبين الشكل (7) طيف الأشعة ما فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS) للصبغ (2) باستخدام DMSO كمحل في خلية قياس من الكوارتز عرضها (1 cm) في المجال (190 nm – 500 nm) ويبين الجدول (6) أطوال الأمواج وقيم الامتصاص:



الشكل (7) طيف الأشعة ما فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS) للصبغ (2).

الامتصاصية	طول الموجة	القيمة
0.407	437	1
0.949	196	2

الجدول (6) أطوال الأمواج وقيم الامتصاص للصبغ (2).

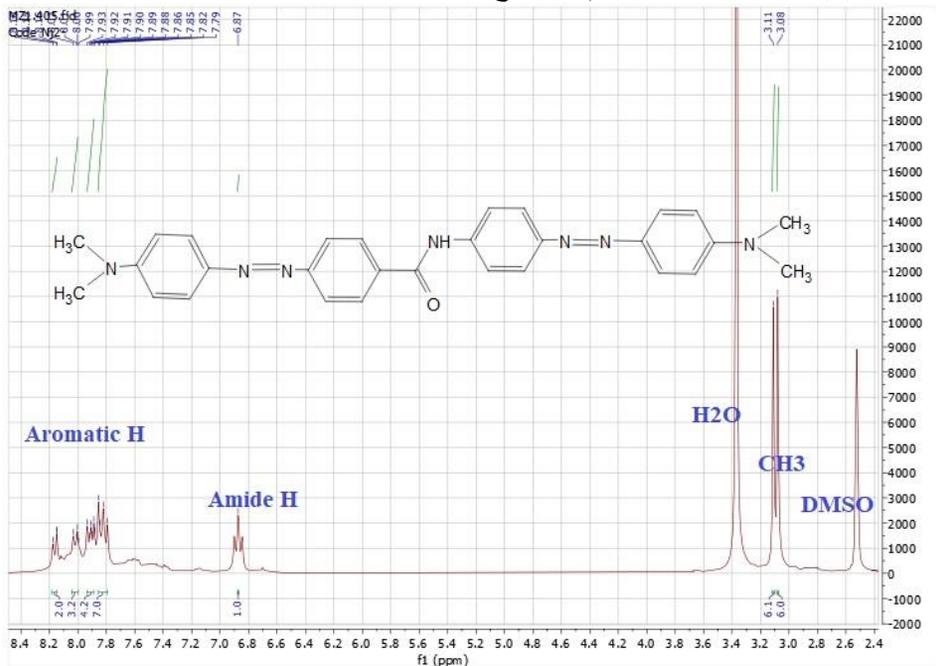
بيدي طيف الامتصاص قمتين عند طول الموجة 196،437 .

إن تعقيد الطيف وانزياحه نحو المجال المرئي يحتم وجود كروموفور متعدد الحلقات وهذا ما يتوافق مع المركب المدروس.

تنتج قمم الامتصاص الظاهرة عن الانتقالات الالكترونية ($\pi \rightarrow \pi^*$) في الجمل العطرية في المركب (2) وكذلك الانتقالات ($n \rightarrow \pi^*$) و ($\pi \rightarrow \pi^*$) في الرابطة (-N=N-).

4-3-2- طيف $^1\text{H-NMR}$:

سجل طيف الطنين المغناطيسي النووي للبروتون للصبغ (2) في DMSO بالاستعانة بجداول الانزياحات وبرنامج NOVA Mestre lab Research الشكل (8)، ويبين الجدول (7) عدد البروتونات وقيم الانزياح:



الشكل (8) طيف الطنين المغناطيسي النووي للبروتون للصبغ (2).

الانزياح	البروتون
3.11 ، 3.08	CH_3 (12) بروتون
6.87	بروتون CONH
8.16 - 7.48	16 بروتون عطري

الجدول (7) عدد البروتونات وقيم الانزياح للصبغ (2).

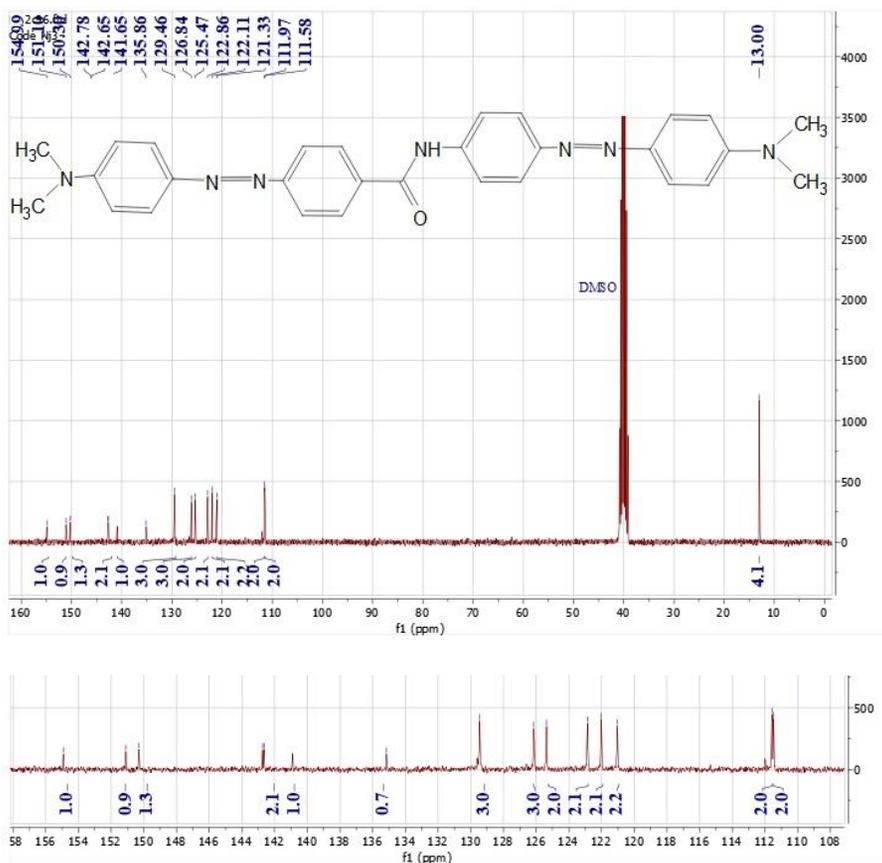
4-3-3- طيف $^{13}\text{C-NMR}$:

سجل طيف الطنين المغناطيسي النووي للكربون 13 للصبغ (2) في DMSO بالاستعانة بجداول الانزياحات وبرنامج NOVA Mestre lab Research الشكل (9).

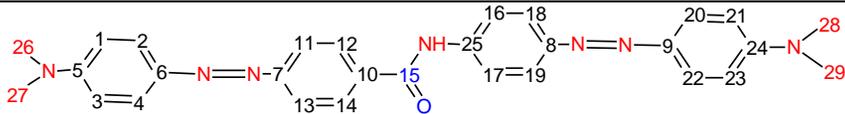
اصطناع بعض الأصبغة ثنائية الأزو المشتقة من 4,4- ثنائي أمينو بنزأنيلايد مع الأنيلين ومشتقاته
 ودراسة خواصها الفيزيائية والطيفية

في الطيف $^{13}\text{C-NMR}$ نلاحظ وجود إشارة قوية في المجال (39-41 ppm) وهي إشارة لذرتي الكربون في DMSO (المحل).

نلاحظ أيضاً إشارة لأربعة ذرات الكربون (CH_3) عند (13.00 ppm) ونلاحظ أيضاً إشارة الكربون الأميدية ($-\text{NH}-\text{CO}-$) عند (154.92 ppm) كما تظهر إشارات الكربون في الحلقات العطرية في المجال (108-153 ppm)، كما يبين الجدول (3) الإشارات الموجودة في الطيف بالاعتماد على جداول تحليل $^{13}\text{C-NMR}$.



الشكل (9) طيف الطنين المغناطيسي النووي للكربون 13 للصبغ (2).

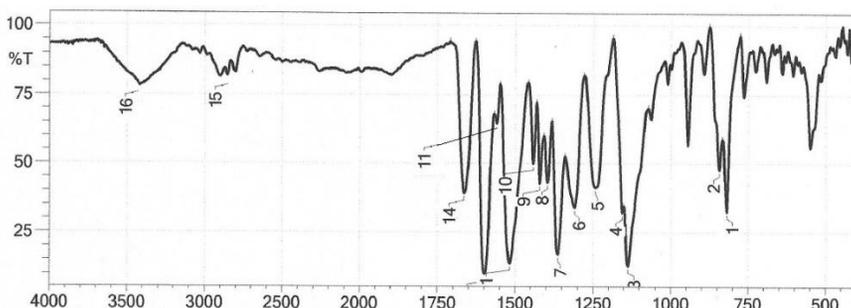


رقم ذرة الكربون	الأنزياح الكيميائي (ppm)	رقم ذرة الكربون	الأنزياح الكيميائي (ppm)	رقم ذرة الكربون	الأنزياح الكيميائي (ppm)
21	126.84	11	122.11	1	126.84
22	125.47	12	111.58	2	122.86
23	129.46	13	122.11	3	126.84
24	150.36	14	111.58	4	122.86
25	151.19	15	154.99	5	142.78
26	13.00	16	111.97	6	142.65
27	13.00	17	111.97	7	141.65
28	13.00	18	121.33	8	135.86
29	13.00	19	121.33	9	129.46
		20	125.47	10	129.46

الجدول (8) الإشارات الموجودة في الطيف بالاعتماد على جداول تحليل $^{13}\text{C-NMR}$.

4-3-4- طيف الأشعة ما تحت الحمراء (FT/IR):

يبين الشكل (10) طيف الأشعة ما تحت الحمراء FT/IR المميز للصبغ (2) باستخدام قرص صلب من الـ KBr في المجال ($4000\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$)، كما يوضح الجدول أهم في هذا الصبغ:



الشكل (10) طيف الأشعة ما تحت الحمراء FT/IR المميز للصبغ (2).

اصطناع بعض الأصبغة ثنائية الأزو المشتقة من 4, 4'-ثنائي أمينو بنزأنيليد مع الأنيلين ومشتقاته
ودراسة خواصها الفيزيائية والطيفية

الرابطة	حزم امتصاص (cm^{-1})
N-H (stretch)	(16) 3400.00
C-H (stretch) three band	(15) 2900-2800
C = O (stretch)	(14) 1664.57
Ar-H	(13) 1598.99
N=N (Azo)	(12) 1577.00
C-H (bend) two band	(9-10) 1442.75, 1421.54
C-H (symmetrical bend)	(7) 1363.97
C-N (stretch) amine	(6) 1309.00
C-H (bend) Aromatic Rings	(2) 842.89

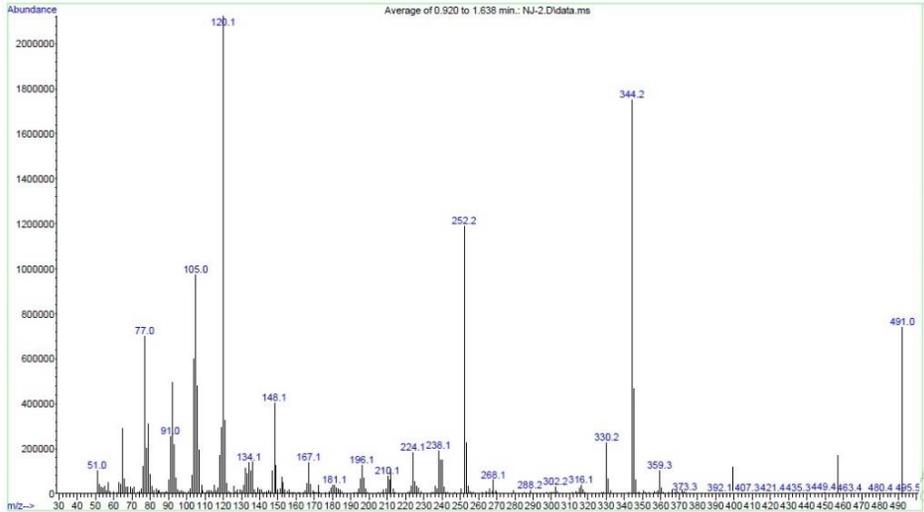
الجدول (9) حزم امتصاص طيف الأشعة ما تحت الحمراء للصبغ (2).

تلاحظ إشارة قوية قرب 3400.00 cm^{-1} ناتجة عن امتطاط الرابطة (N-H) أميد ثانوي، كما تلاحظ حزمة ثلاثية مميزة لـ (CH_3 -) أليفاتية ضمن مجال (2800 - 2900) cm^{-1} ، وتلاحظ إشارة متوسطة عند 1664.57 cm^{-1} ناتجة عن امتطاط الرابطة C = O) وسبب انزياح الامتطاط من حوالي 1700 cm^{-1} إلى 1668.43 cm^{-1} بسبب ارتباطها بحلقة العطرية، وإشارة قوية بقرب من 1598.99 cm^{-1} ناتجة عن البروتونات العطرية (Ar-H)، بالإضافة إلى إشارة المميزة لزمرة الأزو (-N=N-) عند 1577.00 cm^{-1} ، وأيضاً حزمة ثنائية لانحناء الرابطة (C-H) في الـ (CH_3 -) أليفاتية عند $1442.75, 1421.54 \text{ cm}^{-1}$ ، كما تلاحظ حزمة لانحناء المتناظر للرابطة (C-H) في الـ (CH_3 -) أليفاتية عند 1363.97 cm^{-1} ، كما تلاحظ إشارة قوية ناتجة عن امتطاط الرابطة (C-N) في زمرة الأمين عند 1309 cm^{-1} وإشارة قوية ناتجة عن انحناء الرابطة خارج المستوي (C-H) في الحلقات العطرية عند 842.89 cm^{-1} .

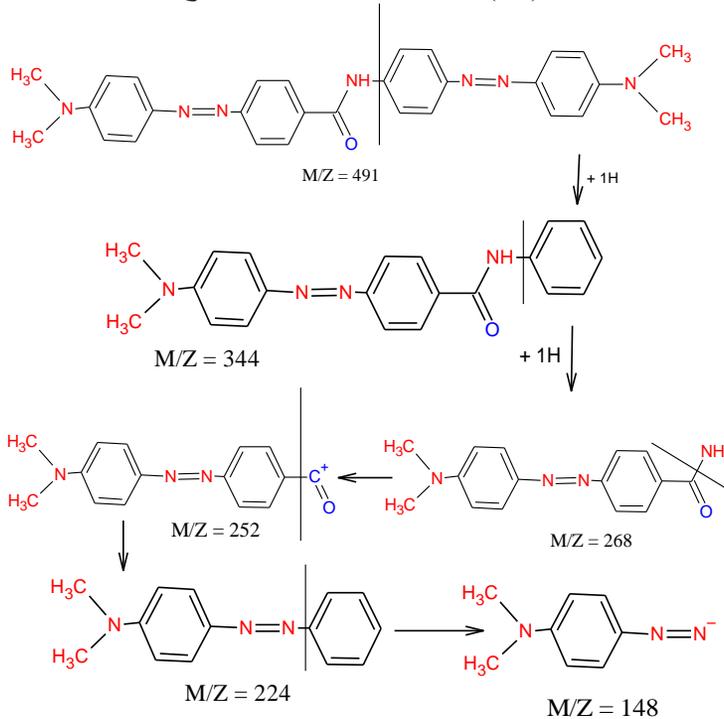
4-3-5- طيف الكتلة MS:

تم تحليل الصباغ (2) ذي الصيغة الجزيئية $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{N}_7\text{O}$ ($M_w = 491 \text{ g/mol}$) باستخدام طيف الكتلة للتأكد من نقاوة المركب الناتج وتحديد وزنه الجزيئي. يبين الشكل (11) طيف الكتلة للصبغ (2)، كما يبين المخططان (3،4) الوزن الجزيئي والآلية المقترحة لبعض الشظايا.

نلاحظ إشارة عند 491 m/z وهذه تثبت نقاوة المركب، وأيضاً توجد عدة شظايا مهمة عند $(344,268,252,238,224,148,105)\text{ m/z}$.

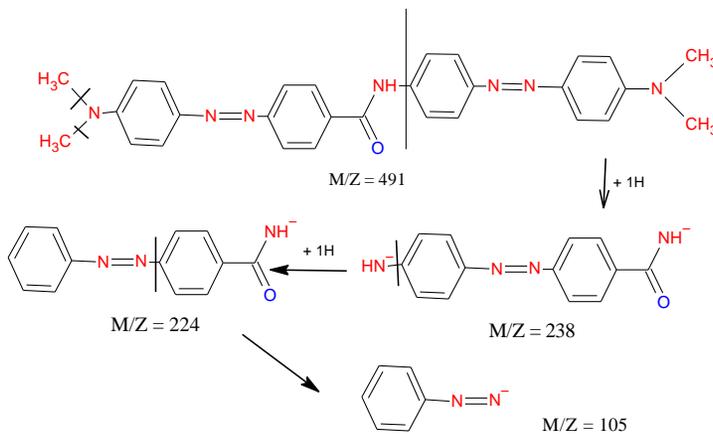


الشكل (11) طيف الكتلة الخاص للصبغ (2).



المخطط (3) الآلية المقترحة لتشكّل الشظايا بالنسبة للصبغ (2).

اصطناع بعض الأصبغة ثنائية الأزو المشتقة من 4,4- ثنائي أمينو بنزأنيليد مع الأنيلين ومشتقاته
ودراسة خواصها الفيزيائية والطيفية



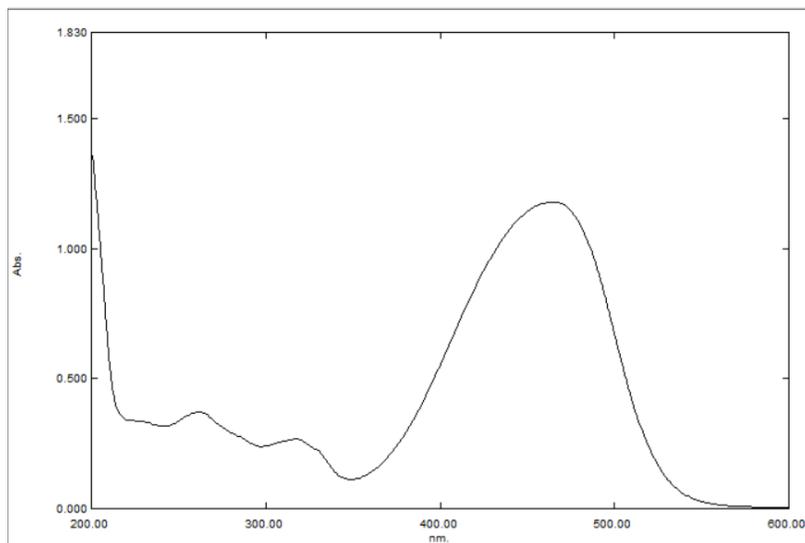
المخطط (4) الآلية المقترحة لتشكل الشظايا بالنسبة للصبغ (2).

4-4- تم أخذ طيوف (UV-Vis, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, Mass) للصبغ 3:

4-4-1- طيف الأشعة ما فوق البنفسجية والمرئية UV-Vis:

يبين الشكل (12) طيف الأشعة ما فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS) للصبغ (3)

باستخدام DMSO كمحل في خلية قياس من الكوارتز عرضها (1 cm) في المجال (190 nm – 600 nm) ويبين الجدول (10) أطوال الأمواج وقيم الامتصاص.



الشكل (12) طيف الأشعة ما فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS) للصبغ (3).

الامتصاصية	طول الموجة	القيمة
1.179	463	1
0.267	317	2
0.371	262	3

الجدول (10) أطوال الأمواج وقيم الامتصاص للصبغ (3).

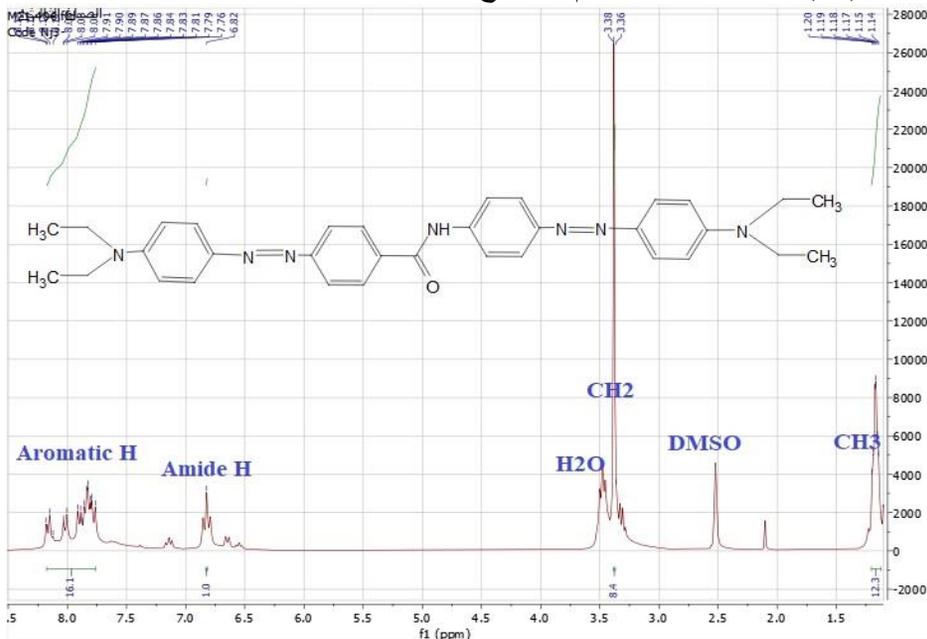
بيدي طيف الامتصاص ثلاث قمم عند طول الموجة 262،317،463 .

إن تعقيد الطيف وانزياحه نحو المجال المرئي يحتم وجود كروموفور متعدد الحلقات وهذا ما يتوافق مع المركب المدروس.

تنتج قمم الامتصاص الظاهرة عن الانتقالات الالكترونية ($\pi \rightarrow \pi^*$) في الجمل العطرية في المركب (3) وكذلك الانتقالات ($n \rightarrow \pi^*$) و ($\pi \rightarrow \pi^*$) في الرابطة (-N=N-).

4-4-2- طيف $^1\text{H-NMR}$:

سجل طيف الطنين المغناطيسي النووي للبروتون للصبغ (3) في DMSO بالاستعانة بجداول الانزياحات وبرنامج NOVA Mestre lab Research، الشكل (13)، ويبين الجدول (11) عدد البروتونات وقيم الانزياح:



الشكل (13) طيف الطنين المغناطيسي النووي للبروتون للصبغ (3).

اصطناع بعض الأصبغة ثنائية الأزو المشتقة من 4,4'-ثنائي أمينو بنزانيليد مع الأنيلين ومشتقاته
 ودراسة خواصها الفيزيائية والطيفية

الانزياح	البروتون
1.06, 1.08, 1.10	CH_3 (12) بروتون
3.45, 3.48, 3.50, 3.52	CH_2 (8) بروتون
6.82	CONH بروتون
8.18 - 7.77	16 بروتون عطري

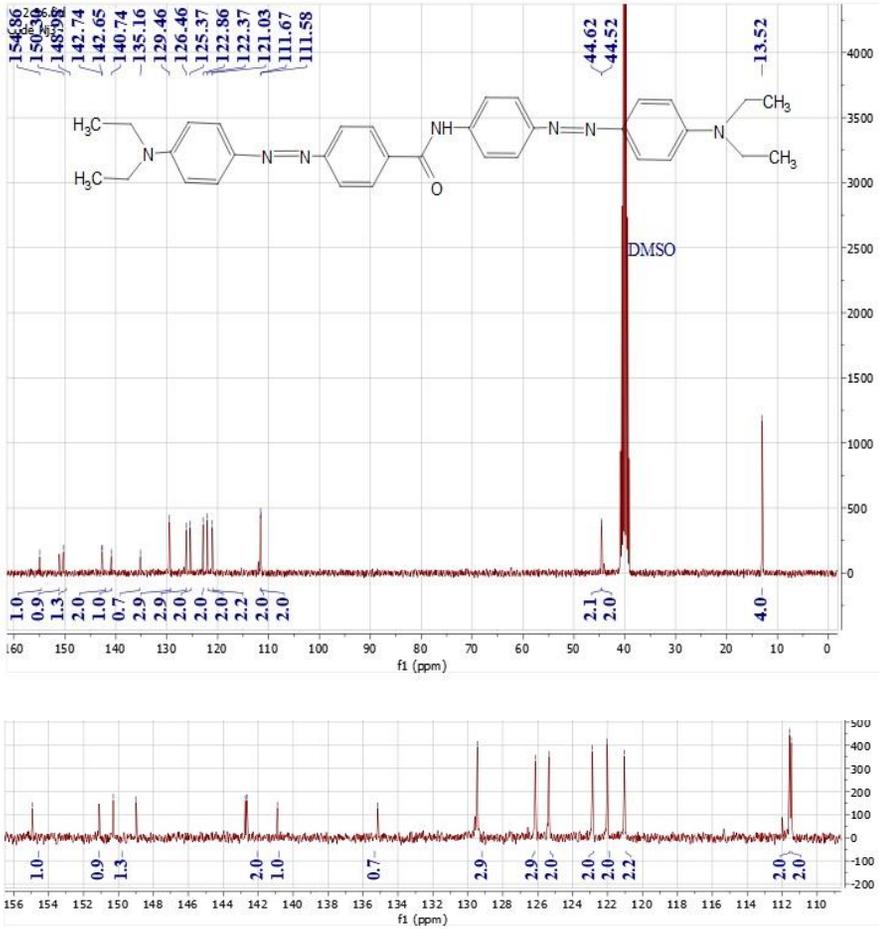
الجدول (11) عدد البروتونات وقيم الانزياح للصبغ (3).

3-4-4 طيف ^{13}C -NMR:

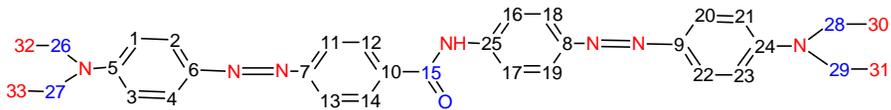
سجل طيف الطنين المغناطيسي النووي للكربون 13 للصبغ (3) في DMSO بالاستعانة بجدول الانزياحات وبرنامج NOVA Mestre lab Research الشكل (14).

في الطيف ^{13}C -NMR نلاحظ وجود إشارة قوية في المجال (39-41 ppm) وهي إشارة لذرتي الكربون في DMSO(المحل).

نلاحظ أيضاً إشارة لأربعة ذرات الكربون (CH_3) عند (13.00 ppm) وأيضاً إشارتان لأربعة ذرات الكربون (CH_2) عند (44.62,44.52 ppm) ونلاحظ أيضاً إشارة الكربون الأميدية (^{13}C -NH-CO-) عند (154.86 ppm) كما تظهر إشارات الكربون في الحلقات العطرية في المجال (105-152 ppm)، كما يبين الجدول (11) الإشارات الموجودة في الطيف بالاعتماد على جداول تحليل ^{13}C -NMR.



الشكل (14) طيف الطنين المغناطيسي النووي للكربون 13 للصبغ (3)



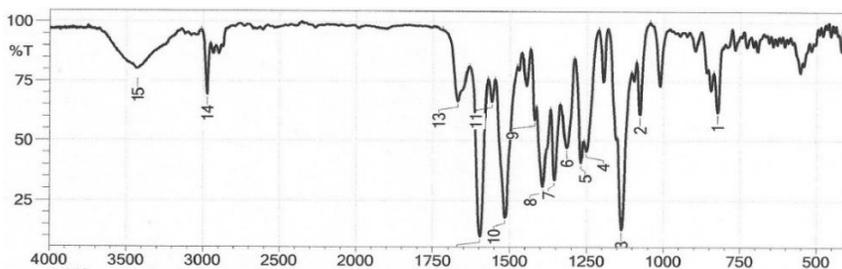
اصطناع بعض الأصبغة ثنائية الأزو المشتقة من 4,4'-ثنائي أمينو بنزأنيليد مع الأنيلين ومشتقاته
ودراسة خواصها الفيزيائية والطيفية

رقم ذرة الكربون	الأنزياح (ppm) الكيميائي	رقم ذرة الكربون	الأنزياح (ppm) الكيميائي	رقم ذرة الكربون	الأنزياح (ppm) الكيميائي
1	126.46	12	111.58	23	129.46
2	122.86	13	122.37	24	148.98
3	126.46	14	111.58	25	150.30
4	122.86	15	154.86	26	13.52
5	142.74	16	111.67	27	13.52
6	142.65	17	111.67	28	13.52
7	140.74	18	121.03	29	13.52
8	135.16	19	121.03	30	44.52
9	129.46	20	125.37	31	44.52
10	129.46	21	126.46	32	44.62
11	122.37	22	125.37	33	44.62

الجدول (11) الإشارات الموجودة في الطيف بالاعتماد على جداول تحليل $^{13}\text{C-NMR}$

4-4-4- طيف الأشعة ما تحت الحمراء (FT/IR):

يبين الشكل (15) طيف الأشعة ما تحت الحمراء FT/IR المميز للصبغ (2) باستخدام قرص صلب من الـ KBr في المجال ($4000\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$)، كما يوضح الجدول أهم في هذا الصبغ:



الشكل (15) طيف الأشعة ما تحت الحمراء FT/IR المميز للصبغ (3).

الرابطة	حزم امتصاص (cm^{-1})
N-H (stretch)	(15) 3400.00
C-H (stretch) three band	(14) 2972-2850
C = O (stretch)	(13) 1670.00
Ar-H	(12) 1597.06
N=N (Azo)	(11) 1570.48
C-H (bend) two bands	(8-9) 1419.61, 1392.61
C-H (symmetrical bend)	(7) 1355.96
C-N (stretch) primary amine	(6) 1315.45
C-H (bend) Aromatic Rings	(1) 823.60

الجدول (12) حزم امتصاص طيف الأشعة ما تحت الحمراء للصبغ (3).

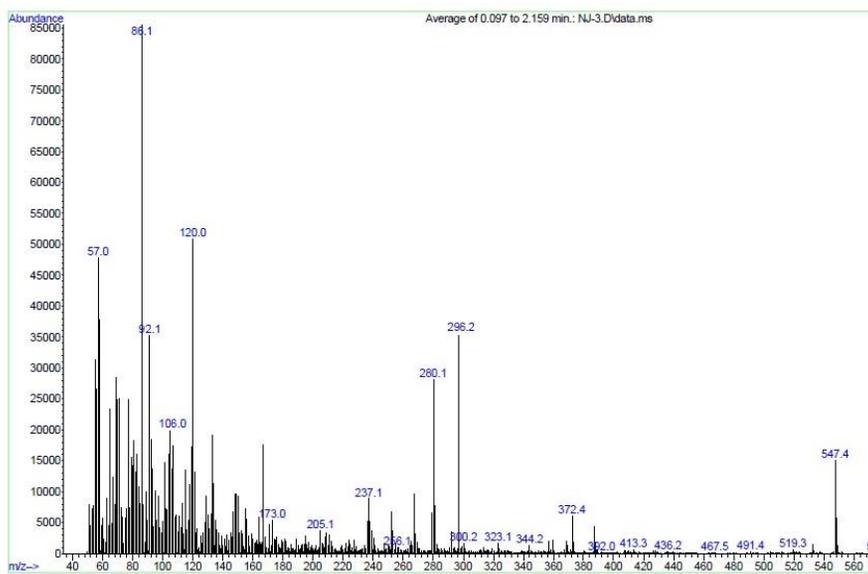
تلاحظ إشارة قوية قرب 3400.00 cm^{-1} ناتجة عن امتطاط الرابطة (N-H) أميد ثانوي، كما تلاحظ حزمة ثلاثية مميزة لـ (CH_3 -) أليفاتية ضمن مجال (2850 - 2972) cm^{-1} ، وتلاحظ إشارة متوسطة عند 1670.00 cm^{-1} ناتجة عن امتطاط الرابطة C = O) وسبب انزياح الامتطاط من حوالي 1700 cm^{-1} إلى 1668.43 cm^{-1} بسبب ارتباطها بحلقة العطرية، وإشارة قوية بقرب من 1597.06 cm^{-1} ناتجة عن البروتونات العطرية (Ar-H)، بالإضافة إلى إشارة المميزة لزمرة الأزو (-N=N-) عند 1570.48 cm^{-1} ، وأيضاً حزمة ثنائية لانحناء الرابطة (C-H) في الـ (CH_3 -) أليفاتية عند $1419.61, 1392.61 \text{ cm}^{-1}$ ، كما تلاحظ حزمة لانحناء المتناظر للرابطة (C-H) في الـ (CH_3 -) أليفاتية عند 1355.96 cm^{-1} ، كما تلاحظ إشارة قوية ناتجة عن امتطاط الرابطة (C-N) في زمرة الأمين عند 1315.45 cm^{-1} ، وإشارة قوية ناتجة عن انحناء الرابطة خارج المستوي (C-H) في الحلقات العطرية عند 823.60 cm^{-1} .

4-3-5- طيف الكتلة MS:

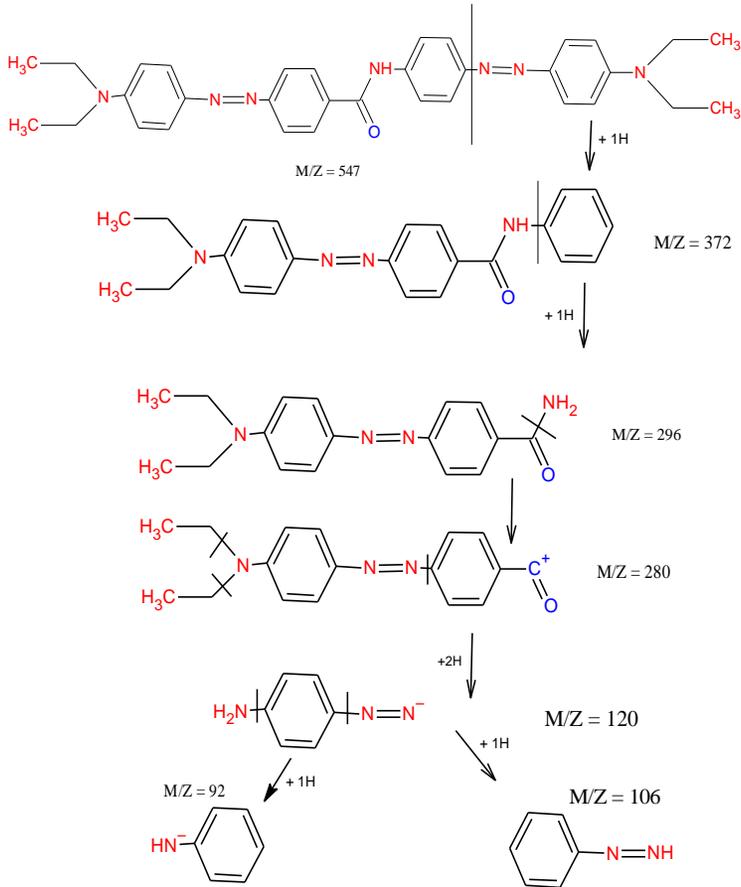
تم تحليل الصباغ (3) ذي الصيغة الجزيئية $C_{33}H_{37}N_7O$ ($M_w = 547$ g/mol) باستخدام طيف الكتلة للتأكد من نقاوة المركب الناتج وتحديد وزنه الجزيئي.

يبين الشكل (16) طيف الكتلة للصباغ (3)، كما يبين المخطط (5) الوزن الجزيئي والآلية المقترحة لبعض الشظايا.

نلاحظ إشارة عند m/z 547 وهذه تثبت نقاوة المركب، وأيضاً توجد عدة شظايا مهمة عند m/z (372,296,280,120,106,92).



الشكل (16) طيف الكتلة الخاص للصباغ (3).

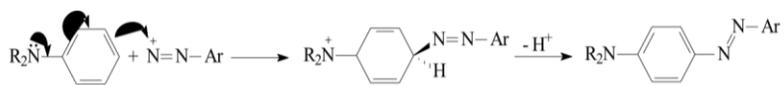


المخطط (5) الآلية المقترحة لتشكيل الشظايا بالنسبة للصبغ (3).

5- الاستنتاجات:

- (1) نلاحظ اختفاء القمم الناتجة عن البروتونات الـ CH_3 والبروتونات الـ -CH_2 - عند مقارنة طيف $^1\text{H-NMR}$ الصباغ 1 مع الأصباغ 2 و 3.
- (2) نلاحظ اختفاء القمم الناتجة عن الكربون الـ CH_3 والكربون الـ -CH_2 - عند مقارنة طيف $^{13}\text{C-NMR}$ الصباغ 1 مع الأصباغ 2 و 3.
- (3) نلاحظ اختفاء حزمة ثنائية لانحناء الرابطة (C-H) في الـ (CH_3-) أليفاتية عند $1442.75, 1421.54 \text{ cm}^{-1}$ ، وحزمة لانحناء المتناظر للرابطة (C-H) في الـ (CH_3-) أليفاتية عند 1363.97 cm^{-1} عند مقارنة طيف IR الصباغ 1 مع الأصباغ 2 و 3.
- (4) تعقيد الطيوف الأشعة ما فوق البنفسجية والمرئية UV-Vis وانزياحه نحو المجال المرئي يحتم وجود كروموفور متعدد الحلقات وهذا ما يتوافق مع المركبات المدروسة.
- (5) في أطياف الكتلة Mass Spectroscopy نلاحظ ظهور القمم تمثل أوزان الجزيئية للمركبات، وأيضاً ظهور بعض الشظايا المهمة.
- (6) تتمتع الأصبغة المحضرة بدرجات انصهار مرتفعة، خاصةً صباغ الأول مع الأنيلين كمركب التزاوج بسبب الروابط الهيدروجينية، لكن صباغ الثاني مع N، N'-ثنائي متيل أنيلين كمركب التزاوج حيث درجته انصهاره أقل من صباغ الثالث مع N، N'-ثنائي إيتيل أنيلين كمركب التزاوج بسبب انخفاض الوزن الجزيئي.

(7) نلاحظ أن جميع المركبات ذات مردود عالي جداً، والسبب لأن جميع المركبات التزواج عبارة عن أنيلين ومشتقاته، وكون الأمينات العطرية ذات زمر مانحة للإلكترونات، وشوارد الديازونيوم العطرية عبارة عن إلكترونات ضعيفة نسبياً، لكنها تملك فعالية كافية للهجوم على مواقع غنية بالإلكترونات خاصة في مركبات الأنيلين (موقعي أورتو ثم بارا)، ويتم التفاعل استبدال الإلكتروفيلي بين شوارد الديازونيوم ومركب التزواج في موقع البارا وفق المعادلة العامة الآتية:



(8) الصباغ الأول عند وضعه في المحلول القلوي يتحول اللون من الأصفر إلى الأخضر، علماً أن ألوان أصبغة الأزو تتراوح تدرجات الأحمر والبرتقالي والأصفر، والصورة توضح ذلك الشكل (17).



الشكل 17

References:

1. Abbey T., Testing for azo dyes and formaldehyde.
http://anchorcertgemplab.com/azo_gold_labexpert
2. The Chemicals Management Plan Substance Groupings Initiative. 2012- Aromatic Azo- and Benzidine-Based Substances. Draft Technical Background Document. Environment Canada. Health Canada. July 2012, page 7, 85.
3. Brown D., Anliker R., 1988- Dyestuffs and the environment: A risk assessment. 398-413pp in: pt. 3 Incidental emissions - air and water. In Risk Assessment of Chemicals in the Environment. Richardson M. L. (Edtr.), Proceedings from the 3rd European Conference on Chemistry and the Environment held in Guildford on 11-14 July 1988. Published by the (British) Royal Society of Chemistry, Burlington House, London, 579.
4. Fierz-David H. E., Blangey L., 1949- Fundamental Processes of Dye Chemistry. Trans. 5th Austr. Edn., Vittum P. W. (transr.), Interscience, New York, 479.
5. Eitel K., 1988- DASD Färben von Leder. Umschau Verlag
6. Øllgaard H, Frost L, Galster J, Hansen O. Ch., 1998- Survey of azo-colorants in Denmark: Consumption, use, health and environmental aspects. Copenhagen (DK): Ministry of Environment and Energy, Danish Environmental Protection Agency. Available from:
www2.mst.dk/udgiv/publications/1999/87-7909-548-8/pdf/87-7909-546_1.pdf
7. Saad E. F., Hamed E. A., El-Faham A., 1996- Spectral Characterization of Some Phenylazodihydroxy Naphthalene Derivatives, Spectroscopy Letters, 29(5), 1047-1065.

8. Geoffrey H., Ho S. F., Synthesis and Electronic Spectra of Some Monoazo Disperse Dyes Derived from N-Methylindoline. *J. Soc. Dyes colour*, 1982, 98(12), 429-432.
9. Peters A. T., Sener M. E., 1987- Disperse Dyes Derived from 4-Phenylazo-1-naphthylamine and 4-Phenylazo-5-hydroxy-1-naphthylamine. *Dyes Pigm.*, 8(2), 99-118.
10. Pigorsch E., ElHaddaoui A., Turrell S., 1994- Spectroscopic study of pH and solvent effects on the structure of Congo red and its binding mechanism to amyloid-like proteins. *Spect. Chim. Acta-Pt. A*, 50(12), 2145-2152.
11. Klunk E., Pettegrew J. W., Abraham D. J., 1989- Quantitative evaluation of congo red binding to amyloid-like proteins with a beta-pleated sheet conformation. *J. Histochem. Cytochem.*, 37(8), 1273-1281.
12. ElHaddaoui A., Delacourte A. Turrell S., Spectroscopic study of congo red and thioflavin binding to amyloid-like proteins. *J. Mol. Struct.*, 1993, 294, 115-118.
13. Marczenko M., 1976- Spectrophotometric Determination of Elements. Halsted Press, Wiely, N.Y.,
14. Hammam A. M., Issa R. M., Amin S. A., Dissoki H., 1979- Relation between Molecular Structure and Absorption Spectra of Some Hydroxyl Azo-Dye with a Condensed Ring System. *Gazz. Chim. Ital.*, 2:109(6/7), 351-355.
15. Etaiw S. H., El-Morsi M., 1980- *Kolorisztikai Értesítő*, 21, 208-218.
16. Burawoy A., Markowitsch I., 1933- Über die Konstitution der sogen. aromatischen ortho-Oxyazo- verbindungen. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 503(1), 180-202.

17. Burawoy A., Markowitsch I., 1933- Über die Konstitution der Acyl-Derivate aromatischer ortho-Oxy-azo-verbindungen. Justus Liebigs Annalen der Chemie, 504(1), 71-80.
18. Masoud M. S., Salem T. M., Hinnawi M., 1981- ?. Ind. J. Chem., 20B (3), 297.
19. Issa I. M., Issa R. M., Temerk Y. M., Mahmoud M. R., 1973- Reduction of Azo-Compounds—I.Polarographic Behaviour of Some 4-Hydroxymonoazo Compounds at the Dropping Mercury Electrode. Electrochim. Acta, 18(2), 139-144.
20. Püntener A, Page C., 2004- European ban on certain azo dyes. Weil am Rhein (DE): TFL Holding GmbH. Available from: www.tfl.com/web/files/eubanazodyes.pdf.
21. Garg H. G., Praksh Ch., 1972- Potential antidiabetics. 11. Preparation of 4-aryloxy-3,5-disubstituted-(2H)-1,2,6-thiadiazine-1,1-dioxides. J. Med.
22. Khalid A., Arshad M., Crowley D. E., 2008- Accelerated decolorization of structurally different azo dyes by newly isolated bacterial strains. Appl. Microbiol. Biotech., 78(2), 361-369.
23. Farghaly Th. A., Abdallah Z. A., 2008- Synthesis, azo-hydrazone tautomerism and antitumor screening of N-(3-ethoxycarbonyl-4,5,6,7-tetrahydro-benzo[b]thien-2-yl)-2-aryloxyhydrazono-3-oxobutanamide derivatives. ARKIVOC = Arch. Org. Chem., 2008(17), 295-305.
24. Al-Sheikh M., Medrasi H. Y., Sadek K. U., Mekheimer R. A., 2014- Synthesis and Spectroscopic Properties of New Azo Dyes Derived from 3-Ethylthio-5-cyanomethyl-4-phenyl-1,2,4-triazole. Molecules, 19(3), 2993-3003.

25. Park Ch., Lim J.-S., Lee Y., Lee B., Kim S.-W., Lee J., Kim S., 2007- Optimization and morphology for decolorization of reactive black 5 by *Funalia trogii*. *Enzyme and Microbial Technology*, 40(7), 1758-1764.
26. Mahmood A., Khan S. U-D., Rana U. A., 2014- Theoretical designing of novel heterocyclic azo dyes for dye sensitized solar cells. *Journal of Computational Electronics*, 13(4), 1033-1041.
27. Bagheri Novir S., Hashemianzadeh S. M., 2015- Density functional theory study of new azo dyes with different π -spacers for dye-sensitized solar cells. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.*, 143, 20-34.
28. Mahmood A., Tahir M. H., Irfan A., Al-sehemi A.-a.G., Al-Assiri M. S., 2015- Heterocyclic Azo Dyes for Dye Sensitized Solar Cells: A Quantum Chemical Study. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1066(), 94-99.
29. Sternberg E., Dolphin D., Matsuoka M., 1990- *Infrared Absorbing Dyes*. Plenum: New York, NY, USA; pp. 193-212.
30. Gregory P., 1993- *High-Technology Applications of Organic Colorants*. Springer-Verlag, Berlin, Germany, pp. 7-281.
31. Gregory P., 1994- *Modern reprographics*. *Rev. Prog. Coloration*, 24(), 1-16.
32. Marchevsky E., Olsina R., Marone C., 1985- 2-[2-(5-Chloropyridyl) azo]-5-(dimethylamino)phenolas indicator for the complexometric determination of zinc. *Talanta*, 32(), 54-56.
33. Maynard C. W., 1983- *RIEGEL's Handbook of Industrial Chemistry*, 3rd edn., Van Nostard Reinhold, New York, 809-861.
34. Simu, G. M., Hora, S. G., Grad, M. E., Sisu, E. N. V., *Rev. Roum. Chim.*, 50(2), 2005, p.113.

اصطناع بعض الأصبغة ثنائية الأزو المشتقة من 4,4'-ثنائي أمينو بنزأنيليد مع الأنيلين ومشتقاته
ودراسة خواصها الفيزيائية والطيفية

35. Simu, G., Funar-Timofei, S., Hora, S., Schmidt, W., Kurunczi, L., Sisu, E., Morin, N., Rev. Chim. -Bucharest, 53, 2002, p. 826
36. Simu, G., Chicu, S. A., Morin, N., Schmidt, W., Sisu, E., Turk. J. Chem., 28, 2004, p. 579
37. Simu G., Funar-Timofei S., Hora S. and Kurunczi L. Molec Cryst Liq Cryst, 2004, Vol. 416, pp. 97-104.
38. Simu G., Funar-Timofei S., Kurunczi L. and Schmidt W. Rev. Roum. Chim., 2004, Vol. 49(3-4), pp. 345-349.
39. Simu G., Funar-Timofei S., Kurunczi L., Hora S., Schmidt W. and Grad M. Cellulose Chem. Technol., 2004, Vol. 38 (5-6), pp. 409-416.
40. <https://ntp.niehs.nih.gov/ntp/roc/content/profiles/benzidineanddyes.pdf>

دراسة السلوك الكهركيميائي للغليكلازيد في وسط

حمضي على مسرى الذهب

منار الخوري (*) أ.د ديب باكير (***) د.يمن الهلال (***)

الملخص

تم في هذا العمل دراسة السلوك الكهركيميائي للغليكلازيد كمضاد للسكري في شكله النقي والصيدلاني بوساطة تقنية حساسة في وسط حمضي من حمض كلور الماء بتركيز (0.5M) HCl على مسرى الذهب بوجود مسرى مقارن (Ag/AgCl) معتمدين الطريقة الفولتومتريّة الحلقية (Cyclic Voltammetry (CV)، وقد أظهرت الدراسة وجود موجة كاتودية غير عكوسة بشكل واضح مع انتقائية عالية متضمنة نقل الكترونين.

كما حددت الحركية التي يخضع لها تفاعل الإرجاع، وتم دراسة تأثير تغير التركيز على عملية الإرجاع ، بالإضافة إلى تحديد حد الكشف للغليكلازيد عن طريق دراسة تأثير تغير التركيز في عمليات الإرجاع.

حدّد الغليكلازيد كميّاً في بعض المستحضرات الصيدلانية الحاوية عليه (بونيكرون 80mg) في الوسط الحمضي.

الكلمات المفتاحية: الطريقة الفولتومتريّة الحلقية، غليكلازيد، مسرى الذهب ، الداء السكري، تفاعل الإرجاع.

(*) طالبة دكتوراه - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث.

(**) أستاذ دكتور - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث.

(***) أستاذ مساعد- كلية الصيدلة - جامعة البعث.

Study of the Electrochemical Behavior of Gliclazide in Acid Medium on the Gold Electrode

Manar Alkhoury ^{1*}

Deeb Bakir ²

Yumen Hilal ³

A b s t r a c t

In this work, the electrochemical behavior of gliclazide as anti-diabetic agent in its pure and pharmaceutical form was studied in acid medium of Hydrochloric Acid with a concentration of HCl (0.5 M) as electrolyte on the gold electrode, and reference electrode (Ag/AgCl) using cyclic voltammetry (CV), the study has shown the presence of a cathodic wave involving the transfer of two electrons. The kinetics of the reduction reaction was determined, the effect of the concentration change on the reduction was studied, in addition, the detection limit for gliclazide was determined by studying the effect of concentration change in the reduction in different medium. Specify gliclazide quantitatively in some container pharmaceuticals .It has (80mg Unicron)in the acid medium.

Keywords: Cyclic voltammetry method, Gliclazide, Gold electrode, Diabetes mellitus, Reduction reaction.

¹ Doctor's student in Electrical Chemistry- Faculty of Science at Al-Baath University, Homs, Syria.

²Prof. Dr. in Electrical Chemistry- Faculty of Science at Al-Baath University, Homs, Syria.

³Dr. in Pharmaceutical Analytical and Food Chemistry– Faculty of Pharmacy at Al-Baath University, Homs, Syria.

1- المقدمة:

الداء السكري Diabetes mellitus كلمة يونانية تشير إلى فرط العسل Pass Honey، كان العالمان (Minkowski، Von Mering) أول من وصف متلازمة الداء السكري عام (1889م)^[1].

أنواع مرض السكري	المواصفات العامة	من يصيب؟	أسبابه	وسائل العلاج
النوع الأول	نقص كلي في إنتاج هرمون الأنسولين من خلايا البنكرياس	يصيب عادة الأشخاص دون سن ال (30 سنة)	-العامل المناعي -العامل الإلتهابي -العامل الوراثي	الأنسولين بصورة يومية ودائمة بالإضافة إلى الحمية الغذائية
النوع الثاني	نقص جزئي في إنتاج هرمون الأنسولين مع ضعف في فعاليته على مستوى الخلايا والأنسجة.	يصيب عادة الأشخاص فوق سن ال (30 سنة)	-العامل الوراثي -البداية -الإقلال من الحركة وممارسة الرياضة البدنية -التقدم في العمر	إتباع نمط حياة صحي وسليم من خلال الحمية الغذائية وممارسة الرياضة البدنية . مع تناول الأدوية المخفضة لنسبة السكر في الدم وأحياناً الأنسولين.
سكري الحمل		يصيب الحوامل ويختفي عادة بعد الولادة مع بقاء احتمالية الإصابة بمرض السكري من النوع الثاني لاحقاً		إتباع الحمية الغذائية والأنسولين.

تعمل الأدوية عادة على خفض مستويات الجلوكوز في الدم، وتحتوي على أنواع مختلفة، يعتمد استخدام كل نوع على طبيعة ونوع الداء السكري، عمر المريض ووضعه، إضافة لعوامل أخرى مثل وجود أمراض أخرى يعاني منها المريض^[2].

• أنواع الأدوية المضادة للداء السكري:

The Sort of anti-diabetes drugs

كانت أول مجموعة من خافضات السكر الفموية الأدوية المسماة (السلفونيل يوريا)، والتي اكتُشف تأثيرها صدفةً في عام (1944 م) في خفض سكر الدم بعد أن كانت تُجرَّب لمعالجة التيفوئيد، ثم ابتكرت أدوية أخرى كالبيغوانيدات في الخمسينات. أما عصرنا الحالي فيشهد أدوية جديدة باستمرار [3,4].

ونذكر من أهمها:

جليكلازيد (GLC) Gliclazide

جليكلازيد هو عبارة عن دواء ينتمي الى مجموعة سلفونيل يوريا، يستخدم لتقليل نسبة السكر (غلوكوز) في دم مرضى السكري من النوع الثاني [5].

جليكلازيد عبارة عن مسحوق بلوري أبيض، انحلاليته في الماء حوالي ($4 \mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$) عند ($\text{pH} = 4$) و ($600 \mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$) عند ($\text{pH} = 9$) وانحلاليته في الكحول ($3 \text{mg}.\text{mL}^{-1}$)، ($\text{pK}_a=6.8$) صيغته الكيميائية ($\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$) [6].

لجأ الباحثين إلى تحديد الغليكلازيد الداخلة في علاج مرض السكري سواء النقية منها أو ضمن عينات حيوية مستخدمين عدة طرائق منها: التحليل الطيفي [7] والكروماتوغرافيا السائلة [8] التي تتطلب الكثير من الوقت والتكلفة.

2- هدف وأهمية البحث:

• أهمية البحث:

يستمد البحث أهميته من خلال استخدام طرائق التحليل الكهربائي التي تميزت بحساسيتها العالية بالإضافة إلى أنها لا تحتاج إلى زمن طويل وأقل كلفة مقارنة بالطرائق الأخرى وذلك لتحديد الغليكلازيد.

• هدف البحث:

دراسة آلية وحركية عملية الإرجاع الكهركيميائية (أي تحديد المرحلة المحددة لسرعة التفاعل والتحكم بنواتج التفاعل) على مسرى الذهب في وسط حمضي باستخدام

الطريقة الفولتومترية الحلقية، بالإضافة إلى امكانية التحديد الكيفي والكمي للجليكلازيد .

3- مواد وطرق البحث:

- الأجهزة:

(1) محطة فولط - أمبيرومترية: من طراز (AMEL-433) انتاج شركة Amel Instruments الإيطالية تعمل على مسرى الزئبق القطار، بالإضافة إلى مجموعة من المساري الخارجية الصلبة مثل البلاتين والذهب والغرافيت الزجاجي وكان المسرى المقارن (فضة / كلوريد فضة)، ويمكن استخدام العديد من التطبيقات: Voltammetry, Polarography.

(2) ميزان تحليلي: من شركة Precisa السويسرية نموذج (XB220A) بدقة أربع أرقام بعد الفاصلة.

- الأدوات المستخدمة:

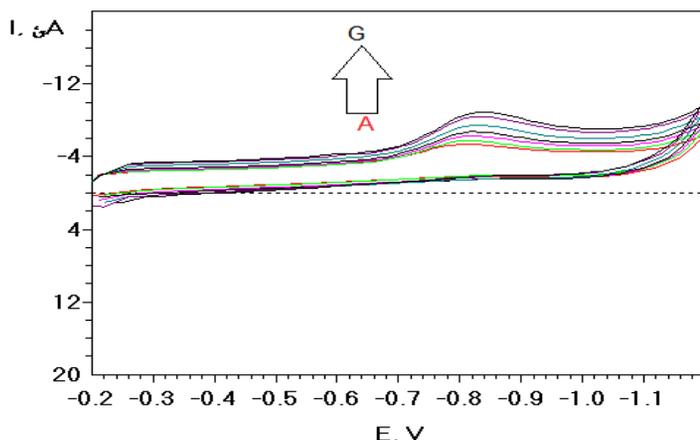
دوارق وبياشر وماصات وسيلندرات بسعات مختلفة.

- المواد الكيميائية المستخدمة:

- حمض كلور الماء HCl نقاوته (99.8%) من انتاج شركة Merck.
- مضغوطات (unicron) تحتوي كل مضغوظة (80 mg) من غليكلازيد.

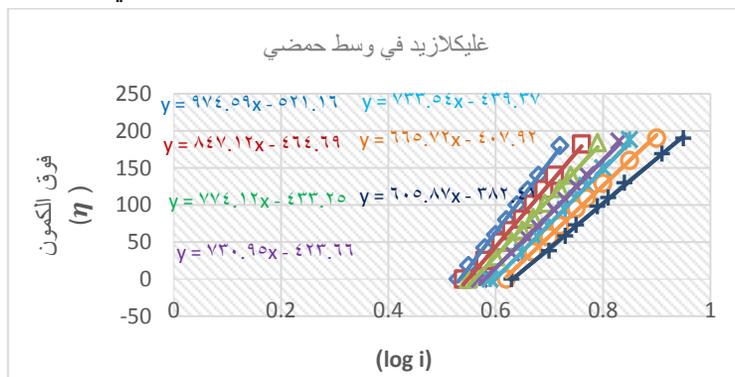
4- القسم العملي والمناقشة:

دراسة الإرجاع الكهركيميائي للجليكلازيد في وسط حمضي على إلكترود الذهب: دُرس الإرجاع الكهركيميائي للمركب الدوائي للجليكلازيد في وسط حمضي على إلكترود الذهب باستخدام الطريقة الفولتومترية الحلقية ومن أجل ذلك حددنا كمون بداية الإرجاع (0.00 mv)، وكمون نهاية الإرجاع (-1300 mv) ، و معدل المسح (50 mv/s) ، وتخلصنا من الأكسجين المنحل بقرقرة المحلول بغاز الأزوت النقي لمدة عشرين دقيقة فحصلنا على المنحني الموضح في الشكل (1) .



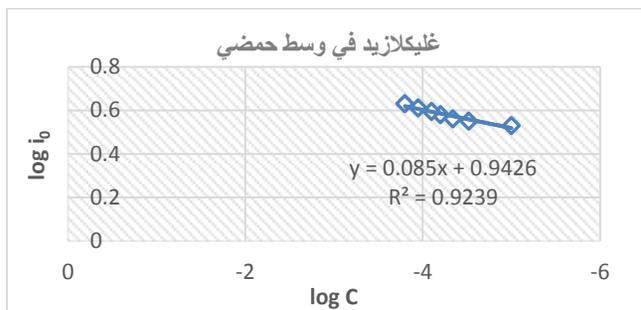
الشكل(1): المنحنيات الفولت أمبيرومترية الحلقية لتركيز مختلفة للجليكلازيد
(A: 1×10^{-5} - B: 3×10^{-5} - C: 4.5×10^{-5} - D: 6.5×10^{-5} - E: 7.8×10^{-5} - F: 1.1×10^{-4} - G : 1.3×10^{-4} mol/L)
في وسط حمضي من HCl(0.5M) على مسرى الذهب.

تم تحديد العدد الإجمالي للإلكترونات المنتقلة خلال العملية المسروبة من خلال: استنتاج قيمة تيار التبادل الموافقة لكل تركيز من خلال دراسة تغير فوق الكمون (η) بدلالة $\log(i)$ وفق علاقة تافل^[9] من أجل تركيز مختلفة للجليكلازيد كما في الأشكال الآتية:



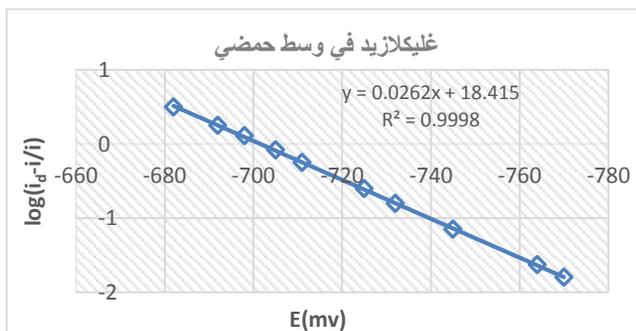
الشكل(2): تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) للجليكلازيد في وسط حمضي عند تراكيز
(1×10^{-5} - 3×10^{-5} - 4.5×10^{-5} - 6.5×10^{-5} - 7.8×10^{-5} - 1.1×10^{-4} - 1.3×10^{-4} mol/L)

ثم تم تحديد قيمة معامل النقل (α) بالاعتماد على علاقة تيار التبادل^[9] وذلك من خلال رسم العلاقة بين $\log(i_0)$ بدلالة $\log(c)$ كما في الشكل (3).



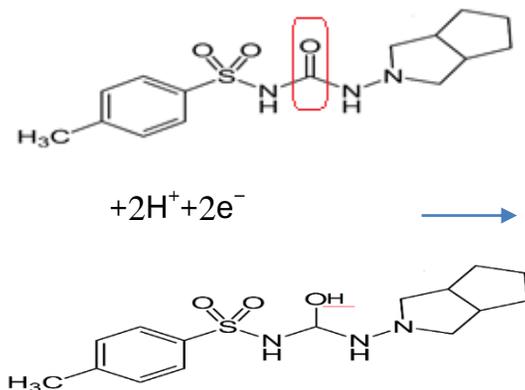
الشكل(3):تغيرات قيم تيار التبادل $\log(i_0)$ بدلالة تغير التركيز $\log(C)$ في وسط حمضي

تم إيجاد قيمة معامل النقل $(\alpha = 0.915)$ في الوسط الحمضي وبعد استنتاج قيمة معامل النقل قمنا برسم تغيرات $(\log \frac{i_d - i}{i})$ بدلالة الكمون (E) لحساب عدد الإلكترونات المنقولة خلال العملية المسروية الشكل(4).



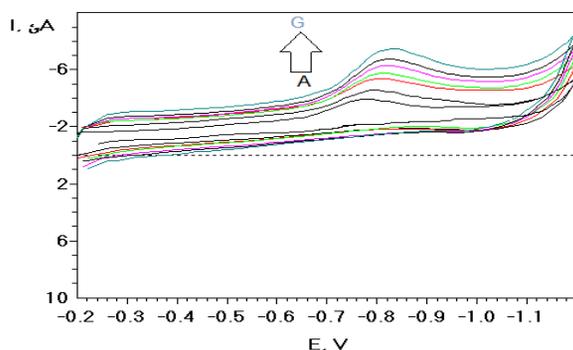
الشكل(4):تغيرات $\log(i_d - i/i)$ بدلالة الكمون E في وسط حمضي

نلاحظ أن ميل هذه العلاقة الخطية هو (0.0262) وبتطبيق العلاقة نجد أن قيمة $(n=2)$ وبالتالي عدد الالكترونات الكلي المتبادل هو إلكترونين $(2e^-)$ ، حيث يتم نقل الكترنين بموجة كاثودية واحدة غير عكوسة (أي بمرحلة واحدة) وهذا يوافق إرجاع مجموعة الكربونيل $(C=O)$ إلى مجموعة الغول الموافقة $(C-OH)$ وفق المعادلة الآتية:



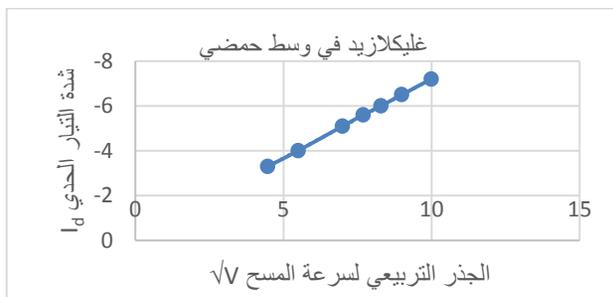
تأثير معدل المسح في الإرجاع الكهركيميائي للجليكلازيد:

تم دراسة الإرجاع الكهركيميائي للجليكلازيد عند معدلات مسح مختلفة بوجود وسط حمضي (0.5 M) HCl لتحديد آلية انتقال جزيئات الجليكلازيد من عمق المحلول إلى سطح إلكترود الذهب باستخدام الطريقة الفولتومترية الحلقية، لتحديد فيما إذا كانت عملية الإرجاع الكهركيميائي على إلكترود الذهب خاضعة للحركية الانتشارية أو للحركية الكيميائية اعتماداً على دراسة تغيرات شدة تيار الذروة مع تغير معدلات المسح كما هو مبين في الشكل (5).



الشكل(5): المنحنيات الفولتامترية الحلقية لتأثير معدلات مسح مختلفة
 الكهركيميائي للجليكلازيد (5×10⁻⁵M) في وسط حمضي من HCl(0.5M) على مسرى الذهب
 (A) 20 mV/s، (B) 30، (C) 50، (D) 60، (E) 70، (F) 80، (G) 100 على الإرجاع

يبين الشكل (5) ظهور موجة كاتودية واضحة عند جميع معدلات المسح، ولتوضيح تابعة القيم الحدية للتيار لمعدلات المسح قمنا برسم المنحني الذي يمثل تغيرات I_d مع الجذر التربيعي لمعدلات المسح المطبقة \sqrt{V} كما هو موضح في الشكل (6).

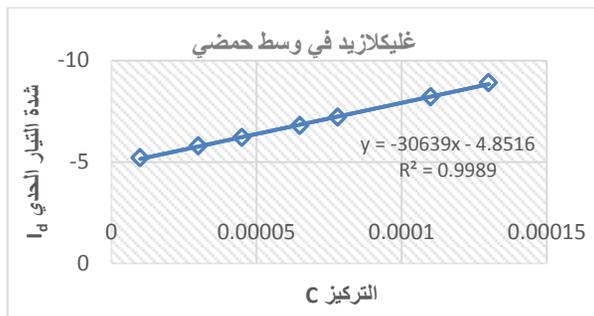


الشكل(6): تابعة القيم الحدية للتيار إلى الجذر التربيعي لسرعة المسح لإرجاع الغليكلازيد في وسط حمضي $HCl(0.5M)$

يوضح الشكل (6) طبيعة العلاقة الخطية بين القيم الحدية للتيار والجذر التربيعي لمعدلات المسح المطبقة، ومن هنا يمكننا استنتاج أن عملية الإرجاع في الوسط الحمضي تتم وفق الحركية الانتشارية، أي أن الحركية المسيطرة على تفاعل الإرجاع هي حركية انتشارية.

دراسة تأثير تغير التركيز في الإرجاع الكهروكيميائي للغليكلازيد في وسط حمضي على إلكتروود الذهب :

تمت دراسة تأثير تغير التركيز في عملية الإرجاع في وسط حمضي على إلكتروود الذهب، وذلك لتحديد المجال الخطي بين القيم الحدية للتيار والتركيز اعتماداً على الطريقة الفولتومتريّة الحلقية، ومن أجل ذلك تم تحضير سلسلة عيارية من تراكيز مختلفة للغليكلازيد نلاحظ من الشكل السابق(1) أن زيادة التركيز تؤدي إلى زيادة التيار ولتحديد تابعة القيم الحدية للتيار إلى التركيز، تم رسم العلاقة بين القيم الحدية للتيار والتركيز:

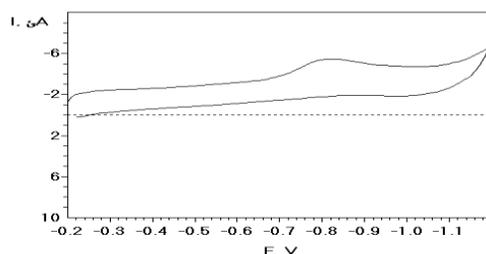


الشكل (7) تابعة القيم الحدية للتيار إلى تراكيز مختلفة من جليكلازيد في وسط حمضي

يوضح الشكل (7) أن التابعية خطية ضمن هذا المجال من التراكيز في الوسط الحمضي.

تحديد الجليكلازيد كميًا في العينات الواقعية :

تم تحليل عينة دوائية تجارية تحتوي على الجليكلازيد (يونيكرون 80mg) ، من أجل تحديد قابلية تطبيق الطريقة الكهركيميائية المقترحة في تحليل العينات الدوائية حيث تم أخذ عشرين حبة من الدواء طحنت إلى مسحوق ثم أخذت وزن حبة واحدة وحلت بقليل من الميثانول، وأكمل الحجم حتى (100ml) باستخدام وسط حمضي من HCl(0.5M) ثم أخذ (10ml) إلى دورق (100ml)، تم تسجيل المنحنيات الفولتامترية للعينة كما هو موضح في الشكل(8).



الشكل (8) المنحني الفولتامتري الحلقي للإرجاع

الكهركيميائي لعينة يونيكرون في وسط حمضي من HCl(0.5M) على مسرى الذهب بمعدل مسح (50mv/s)

تم تحديد نسبة المادة الفعالة في المستحضر الدوائي (يونيكرون 80mg unicon) بوجود وسط حمضي (92.8%) تقع ضمن المجال النموذجي المسموح به وفق دستور الأدوية الأمريكي [10].

5-الاستنتاجات:

1. لدى دراسة مركب الغليكلازيد لاحظنا أن للمركب خصائص كهركيميائية تعود لعدد من الزمر الكهركيميائية الموجودة في صيغتها والتي تمت دراستها بالطريقة الكهركيميائية الحلقية على مسرى الذهب، حيث وجدنا أنه يخضع لعملية مسروية مهبطية في وسط حمضي (HCl) على مسرى الذهب، و لاحظنا ظهور قمة واحدة للمادة.
2. اقترحنا الآلية للتفاعلات الحاصلة على سطح المسرى، حيث أن القمة تعود لارجاع زمرة الكربونيل (-CO-) في الصيغة الكيميائية للغليكلازيد، وقمنا بحساب عدد الالكترونات المتبادلة وفقاً للعلاقات الرياضية، ووجدنا أنها تساوي $(2e^-)$.
3. يخضع تفاعل الإرجاع الكهركيميائي للغليكلازيد في الوسط الحمضي إلى الحركية الانتشارية (هي المرحلة المحددة لسرعة التفاعل).
4. تم تطبيق هذه الطريقة بنجاح لتحديد الغليكلازيد في المستحضرات الصيدلانية المتوفرة في الأسواق السورية بمرود يقع ضمن المجال النموذجي المسموح به وفق دستور الأدوية الأمريكي USP، بالنظر إلى الوقت القصير للتحليل وحد الكشف المنخفض.

6-التوصيات:

إن الطرائق المطورة في هذا البحث تصلح من أجل تحديد الغليكلازيد في المضغوطات بدون اعاقا من السواغات المضافة ونقترح تطبيقها في ضبط الجودة للمستحضرات الصيدلانية المدروسة.

7-المراجع:

1. DAVID G. G, 2011-Greenspan's basic & clinical endocrinology 9th ed. New York: McGraw-Hill Medical. pp. Chapter 17.
2. ROTHER K.I,2007-"Diabetes treatment-bridging the divide", The New England Journal of Medicine, 356 (15), 1499-501.
3. BRIAN C. LEUTHOLTZ I,2011- Exercise and disease management 2nd ed., Boca Raton: CRC Press, p. 25.
4. LEONID P, 2009-Principles of diabetes mellitus 2nd ed., New York: Springer. p. 3.
5. O' NEIL M.J., 2013-The Merck Index–An Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals, Royal Society of Chemistry.
6. BRITISH PHARMACOPOEIA. 2012-The Department of Health. London: The Stationary Office, Vol 1.
7. SOLTANI S, KADRI M, KAIPANCHERY V, STACHOWICZ A - SNIERZ K, KORCHOWIEC B, ROGALSKI M, MAGRI P, KORCHOWIEC J.2023-Experimental and computational studies of gliclazide inclusion complexes with β -cyclodextrin Journal Pre-proof, S0022-2860(23)01735-0.
8. GEDAWY A, Al-SALAMI H, DASS C R. 2020-Advanced and multifaceted stability profiling of the first-line antidiabetic drugs metformin, gliclazide and glipizide under various controlled stress conditions, Saudi Pharmaceutical Journal, 28, 362–368.
9. بلال، عمران، باكير، ديب، الرحيل، صالح. 2022- الإرجاع الكهروكيميائي للزمرة الكربوكسيلية في مركب حمض البنزوثييك بالطريقة البولاروغرافية. مجلة جامعة البعث المجلد 44 العدد 5.
10. The United States Pharmacopeia and the National Formulary, USP 41-NF 36,2018.

اصطناع وتوصيف 4-فالبرويل أوكسي بنزوات البرويل انطلاقاً من حمض الفالبرويك و 4-هيدروكسي حمض البنزويك ودراسة فعاليته البيولوجية

محمد معتز شلار¹ أ.د. جمعة مرزا² د. محمد كيشي³

ملخص البحث

تم في هذا البحث اصطناع المشتق الناتج 4-فالبرويل أوكسي بنزوات البرويل انطلاقاً من حمض الفالبرويك و 4-هيدروكسي حمض البنزويك وفق ثلاث مراحل، في المرحلة الأولى تمت كلورة حمض الفالبرويك باستخدام كلوريد الثيونيل، وفي المرحلة الثانية تمت أسترة المركب 4-هيدروكسي حمض البنزويك باستخدام البروبانول-1، أما في المرحلة الثالثة تم اصطناع المشتق الجديد 4-فالبرويل أوكسي بنزوات البرويل من تفاعل المركبين الناتجين عن الخطوتين الأولى والثانية.

أعطى المركب المصنع نشاطاً حيوياً جيداً تجاه البكتيريا موجبة الغرام (*Staphylococcus Aureus*) والبكتيريا سالبة الغرام (*Pseudomonas Aeruginosa*) ، بالمقارنة مع الجنتاميسين كمركب مرجعي نشط تجاه أنواع عديدة من البكتيريا ، كما دُرست الفعالية الحيوية تجاه فطر الكانديدا بالمقارنة مع كلوتريمازول كمركب مرجعي نشط تجاه أنواع عديدة من الفطريات.

تم فصل المركب الناتج بالطرائق الكروماتوغرافية ؛ وأثبتت بنيته الجزيئية باستخدام الطرائق المطيافية المناسبة: $^{13}\text{C-NMR}$, $^1\text{H-NMR}$, FT-IR

الكلمات المفتاحية: حمض الفالبرويك، مشتق استيري، بارا هيدروكسي حمض البنزويك، فعالية حيوية

¹ طالب دكتوراه كيمياء عضوية - قسم الكيمياء - كلية العلوم جامعة البعث

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

³ مدرس - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث

Synthesis and characterization of 4-valproyl oxy benzoate propyl from valproic acid and 4-hydroxybenzoic acid and studying some of it's biological properties

Mohammad moatz shollar ¹, Dr. Joumaa merza ², Dr. Mohammad Keshe ³

Abstract...

In this reseach The resulting compound 4-valproyl oxy benzoate propyl was made entirely of valproic acid and 4-hydroxybenzoic acid in three steps. In the first step, cinnamic acid were chlorinated using thionyl chloride, the second step the compound 4-hydroxybenzoic acid were esterified using 1-propanol, and in the third step the derivative 4-valproyl oxy benzoate propyl were synthesized by reaefing the two compounds resulting from the first and second steps.

The target compound gave very good biological activity against Gram-positive bacteria (Staphylococcus Aureus) and Gram-negative (Pseudomonas Aeruginosa) bacteria, in comparing to the Gentamicin as a reference active compounds, The activity against Candida was also studied in comparison with clotrimazole as a reference compound active against several types of fungi

The resulting compound was separated by chromatographic methods, its molecular structure was demonstrated using ¹H-NMR , FT-IR , ¹³C-NMR

Keywords: valproic acid, ester derivative, para-hydroxy benzoic acid, biological activity

¹ PhD student in organic chemistry, Chemistry Department, Faculty of Science, Al-Baath University

² Professor, Chemistry Department, Faculty of Science, Al-Baath University

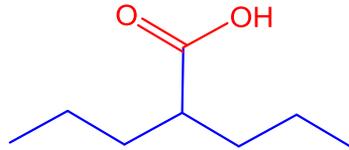
³ Assistant Professor, Chemistry Department, Faculty of Science, Al-Baath University

1- المقدمة:

حظي مجال اصطناع المشتقات الصيدلانية بأهمية كبيرة للباحثين، حيث يسعون لاكتشاف مركبات تتمتع بفعالية طبية عالية وتسبب آثار جانبية أقل، بهدف مكافحة العديد من الأوبئة والأمراض العنيدة، ومن ناحية أخرى، تحقيق الاستفادة الاقتصادية [1] يُمكن تصوير أهم الطرق لاصطناع تلك المشتقات إما من خلال التحضير باستخدام مركبات كيميائية بسيطة متوفرة تجارياً من خلال تفاعلات كيميائية تتم عبر عدة مراحل. أو يمكن تعديل هياكل بعض المركبات الدوائية وغير الدوائية للحصول على مشتقات جديدة تتمتع بخصائص واستخدامات مهمة، مما يساعد في تحقيق الأهداف المرجوة من خلال تبسيط عمليات الإنتاج وزيادة الكفاءة [2].

يُعتبر تشكيل المشتقات الجديدة تحدياً كبيراً، حيث لا توجد طرق قياسية ثابتة لاصطناعها جميعاً، ويعتمد ذلك بشكل أساسي على تقييم الفعالية الحيوية والخصائص الفيزيائية للمركبات الأساسية، وبعد تحديد وتحليل هذه البيانات والخصائص، يتم الانتقال إلى مرحلة الفحوصات الحيوية للمشتقات المنتجة الجديدة، وبالنظر لأهمية ذلك فقد تم اختيار اصطناع مشتقات أستيرية جديدة انطلاقاً من حمض الفالبرويك [3-4].

حمض الفالبرويك (Valproic Acid) هو مركب كربوكسيلي سائل شفاف له خواص زيتية يحوي في بنيته على سلسلة هيدروكربونية مشبعة [5] كما في الشكل (1).



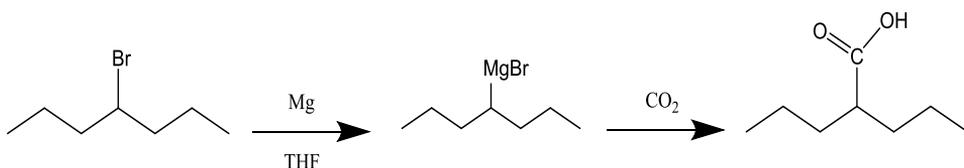
الشكل (1): الشكل الفراغي لحمض الفالبرويك

اصطناع وتوصيف 4-فالبرويل أوكسي بنزوات البروبيل انطلاقاً من حمض الفالبرونيك و 4-هيدروكسي حمض البنزويك ودراسة فعاليته البيولوجية

حمض الفالبرونيك ليس موجوداً في الطبيعة، يُعتبر مركب كيميائي صناعي تم تطويره وإنتاجه في المختبرات الكيميائية لأول مرة في عام 1882 من قبل بيفرلي بيرتون (Beverly Burton) كشبيه لحمض الفاليريك الموجود بشكل طبيعي في عشبة النارددين (valerian) [6].

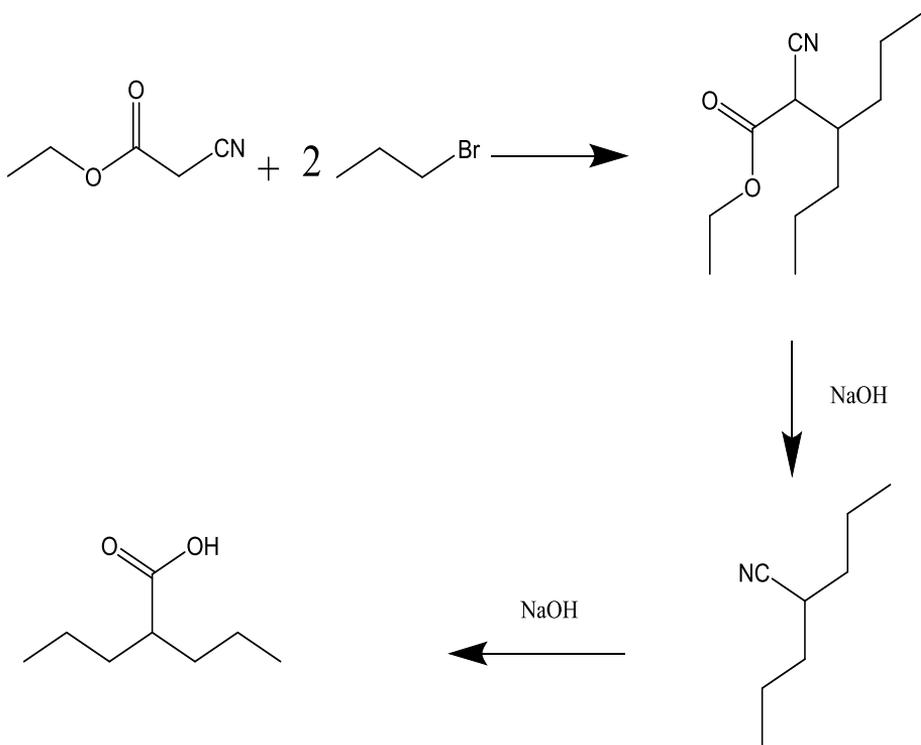
اكتشف الباحث الفرنسي بيير إيمارد (Pierre Eymard) الخصائص المضادة للاختلاج لحمض الفالبرونيك و نظراً لأهميته الطبية بعد ذلك تم انتاجه بالاعتماد على الأحماض الدهنية الطبيعية أو المصادر البترولية، ومن ثم يتم تحويلها بواسطة تفاعلات كيميائية معقدة إلى حمض الفالبرونيك [7].

وبازدياد طلبه تجارياً كان لابد من تطوير طرائق اصطناعه بدلاً من التفاعلات المعقدة السابقة، بدايةً كان النصيب الأكبر من 4-برومايد الهبتان وفق مرحلتين [8]، حسب التفاعل التالي:



تفاعل (1): تحضير حمض الفالبرونيك من برومايد الهبتان

كما يمكن اصطناعه من خلال أكلة المركب ايثيل سيانو أسيتات وتحويله لحمض كربوكسيلي بوسط قلوي [9] وفق المخطط التالي:



المخطط (1): تحضير حمض الفالبرويك انطلاقاً من ايثيل سيانو أسيتات

حمض الفالبرويك حاله كحال معظم المركبات التي تملك خصائص طبية هامة فهو دواء يستخدم في المقام الأول لعلاج بعض الاضطرابات النفسية ويساعد في تنظيم التفاعلات الكيميائية في الدماغ التي تؤدي إلى تغيرات في المزاج والنوبات الصرعية [10]، وتم تشكيل مشتقات له لتحقيق فوائد مماثلة لحمض الفالبرويك وتخفيف من تأثيراته الجانبية

2- هدف البحث:

يهدف البحث إلى اصطناع مشتق جديد انطلقاً من حمض الفالبرونيك و 4-هيدروكسي حمض البنزويك وتوصيفه، ثم دراسة فعاليته الحيوية تجاه جرثومة (Staphylococcus Aureus) موجبة الغرام وجرثومة (Pseudomonas Aeruginosa) سالبة الغرام، وكذلك فطر الكانديدا.

3- طرائق ومواد البحث:

3-1- الأجهزة والأدوات المستخدمة:

- جهاز الطنين النووي المغناطيسي البروتوني نموذج 400MHz من شركة Bruker السويسرية.
- مطياف ما تحت الأحمر نموذج FT-IR-4100 من شركة SHIMADZU اليابانية .
- Mixer الدوار نموذج 4.91 من شركة Normschiff الألمانية.
- صفائح كرماتوغرافيا الطبقة التحضيرية من الألمنيوم مطلية بالسيليكا جل 60F254 قياس 20 X 20 من شركة Merck الألمانية.

3-2- المواد الكيميائية المستخدمة:

حمض الفالبرونيك، 4-هيدروكسي حمض البنزويك، ثنائي كلوروميثان، كلور الثيونيل من إنتاج شركة: SIGMA ALDRICH, CHEMLAB, Riedel-deHaen .BDH, MERCK &

3-3- القسم العملي:

- يتطلب تحضير المشتق المطلوب ثلاث مراحل وذلك للحصول على مردود جيد:
- المرحلة الأولى: تحضير فالبرويل كلورايد انطلاقاً من حمض الفالبرويك وكلوريد الثيونيل
 - المرحلة الثانية: تحضير 4-هيدروكسي بنزوات البروبيل انطلاقاً من المركب 4-هيدروكسي حمض البنزويك والبروبانول-1
 - المرحلة الثالثة: تحضير 4-فالبرويل أوكسي بنزوات البروبيل انطلاقاً من المركبين الناتجين عن المرحلتين الأولى والثانية

3-3-1- المرحلة الأولى: تحضير (فالبرويل كلورايد)

يُضاف إلى حوجلة زجاجية مصنفة موضوعة داخل حمام ثلجي (5ml) من مادة (حمض الفالبرويك)، ثم يُضاف (10ml) من مادة كلور الثيونيل (SOCl_2) بالتدقيق خلال (30 دقيقة) إلى حوجلة التفاعل مع التحريك المستمر لمزيج التفاعل بواسطة محرك مغناطيسي.

تُرفع الحوجلة عن الحمام الثلجي ويُتابع التحريك حتى وصول مزيج التفاعل إلى درجة حرارة المخبر و يتم تركيب مبرد عكوس على حوجلة التفاعل وتُرفع درجة الحرارة حتى (50°C) و يُلاحظ انطلاق الغازات ($\text{HCl} + \text{SO}_2$) حيث يتم إمرارها إلى وعاء حاوي على محلول قلوي من هيدروكسيد الصوديوم ويُلاحظ في حوجلة التفاعل تحوّل اللون إلى الأصفر دليل تشكل الناتج.

بعد ساعة من التفاعل تُعاد الحوجلة إلى حمام ثلجي ثم يُضاف مرة ثانية (5ml) من مادة كلور الثيونيل (SOCl_2) بالتدقيق خلال (15 دقيقة) لضمان الحصول على تحول تام لحمض الفالبرويك، تُرفع الحوجلة عن الحمام الثلجي ويُتابع التحريك حتى وصول مزيج

اصطناع وتوصيف 4-فالبرويل أوكسي بنزوات البروبيل انطلاقاً من حمض الفالبرونيك و 4-هيدروكسي حمض البنزويك ودراسة فعاليته البيولوجية

التفاعل إلى درجة حرارة المخبر ثم تُرفع درجة الحرارة حتى (50⁰C) حيث يتم مراقبة التفاعل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC) بواسطة جملة جرف مكونة من (ميثانول 75% - ايثر البترولي 25%) و كانت قيم معامل الاعاقة لكل مادة:

$$(RF \text{ valproil chloride} = 0.27) \text{ (} RF \text{ valproic acid} = 0.83 \text{)}$$

يتم التخلص من مادة كلور الثيونيل (SOCl₂) الفائضة باستخدام جهاز المبخر الدوار، نحصل على سائل أصفر اللون من فالبرويل كلورايد كثافته (0.99 gr/cm³) ودرجة غليانه (209⁰C)

3-3-2- المرحلة الثانية : تحضير 4-هيدروكسي بنزوات البروبيل (pb)

يُضاف (1gr) من 4-هيدروكسي بنزويك أسيد إلى حوجلة زجاجية مصفوفة تحتوي مسبقاً على (40ml) من مذيب بروبانول-1 المقطر حديثاً، يتم التحريك لمزيج التفاعل بواسطة محرك مغناطيسي بدرجة حرارة المخبر حتى تمام الانحلال.

تُوضع الحوجلة داخل حمام مائي ويُضاف لها (0.4ml) من حمض كلور الماء (HCl) المركز (37%) ثم يتم تركيب مبرد عكوس على حوجلة التفاعل وتُرفع درجة الحرارة حتى (60⁰C) لمدة ثلاث ساعات يتم خلالها إضافة (0.2gr) كبريتات الصوديوم اللامائية لسحب الماء الناتج عن التفاعل على دفعتين.

حيث تمت مراقبة التفاعل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC) بواسطة جملة جرف مكونة من (نظامي الهيكسان 95% - خلات الايثيل 5%) حيث كانت قيم معامل الاعاقة لكل مادة:

$$(RF \text{ 4-hydroxy benzoic acid} = 0.16) \text{ (} RF \text{ pb} = 0.36 \text{)}$$

تم ترشيح مزيج التفاعل للتخلص من كبريتات الصوديوم عبر قمع بوخنر، بعد ذلك تُعادل الرشاحة بواسطة محلول من كربونات أحادية الصوديوم حتى الحصول على (pH=7) ، يُعاد الترشيح مرة ثانية بعد التعديل و يتم التخلص من مذيب التفاعل باستخدام جهاز المبخر الدوار، تم الحصول على راسب أبيض، يُحل باستخدام مذيب خلات الإيثيل ثم يُرشح في حال وجود أي شوائب، يتم التخلص من مذيب الاستخلاص باستخدام جهاز المبخر الدوار .

نحصل على راسب أبيض إبري من 4-هيدروكسي بنزوات البروبيل درجة انصهاره (96°C) وبمردود 96%

3-3-3- المرحلة الثالثة: تحضير 4-فالبرويل أوكسي بنزوات البروبيل (VPB)

يُضاف (10ml) من مذيب التفاعل (التولوين) إلى حوجلة مصنفة الفتحة مزودة بقمع تنقيط وموضوعة داخل حمام ثلجي، تتم إضافة (0.18gr = 1mol) من مادة (4-هيدروكسي بنزوات البروبيل) إلى الحوجلة مع التحريك المستمر لمزيج التفاعل بواسطة محرك مغناطيسي، يُوضع (5ml) من مذيب التولوين يحوي على (1ml) من فالبرويل كلورايد داخل قمع التنقيط من أجل إضافته ببطء إلى المزيج وتتم الإضافة كاملةً خلال (30) دقيقة وباستمرار التحريك لوصول التفاعل حتى درجة حرارة المخبر، بعدها يتم إزالة قمع التنقيط وتركيب مبرد عكوس من أجل رفع الحرارة حتى (50°C)

تُعاود تحريك المزيج لمدة (10) دقائق ويُضاف بعدها (0.05) مل من مادة البريدين باستخدام ماصة ميكروية ويُلاحظ ظهور عكارة بالمزيج وتُضاف كمية أخرى من البريدين 0.05 مل بعد عشر دقائق من الدفعة الأولى.

اصطناع وتوصيف 4-فالبرويل أوكسي بنزوات البروبيل انطلاقاً من حمض الفالبرويك و 4- هيدروكسي حمض البنزويك ودراسة فعاليته البيولوجية

تمت مراقبة التفاعل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC) بواسطة مذيب الجرف المكون من (ميثانول 40% - إيثر البترولي 60%) حيث كانت قيم معامل الاعاقة لكل مادة:

$$(RF_{\text{valproil chloride}} \approx 0.34)$$

$$(RF_{\text{4-hydroxy benzoate propyl}} \approx 0.25) (RF_{\text{VPb}} \approx 0.14)$$

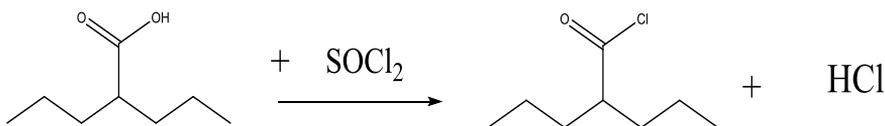
يُعالج الناتج ب (10ml) ماء مقطر قلوي باستخدام هيدروكسيد الصوديوم حيث يتشكل لدينا طبقتين: طبقة مائية حاوية على الأملاح المتشكلة (كلوريد الصوديوم + فالبروات الصوديوم) وطبقة عضوية ناتجة حاوية على المركب الناتج (VPb).

يتم التخلص من الطبقة المائية باستخدام قمع فصل و تجفف الطبقة العضوية بواسطة كبريتات الصوديوم اللامائية، وباستخدام جهاز المبخر الدوار يتم تبخير الطبقة العضوية، للحصول على راسب أبيض وهو المركب الهدف حيث تكون درجة انصهاره $^{\circ}\text{C}$ (88-89) وبمردود 78 %

4- النتائج والمناقشة :

4-1- المرحلة الأولى: دراسة تشكيل (فالبرويل كلورايد)

تتضمن هذه الخطوة تشكيل كلوريد حمض الفالبرويك، من خلال تفاعل حمض الفالبرويك مع كلوريد الثيونيل كما في المعادلة التالية:



تفاعل (2): تحضير فالبرويل كلورايد

- حُدثت شروط التفاعل المثلى من أجل أفضل مردود فكانت:

1- مادة التفاعل هي كلوريد الثيونيل (SOCl_2)

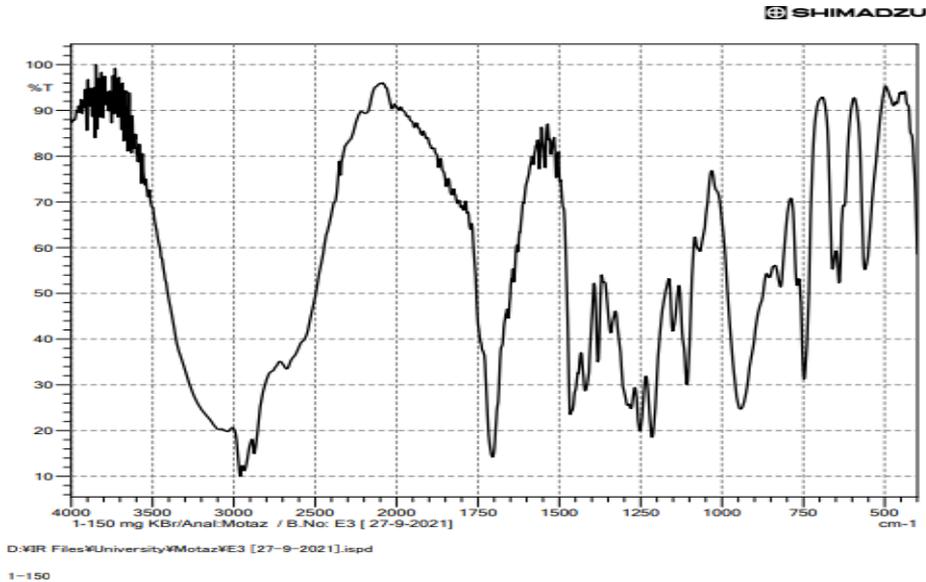
2- درجة حرارة التفاعل أقل من 5°C حتى درجة حرارة المخبر باستخدام

حمام ثلجي

3- زمن التفاعل 2-3 ساعات

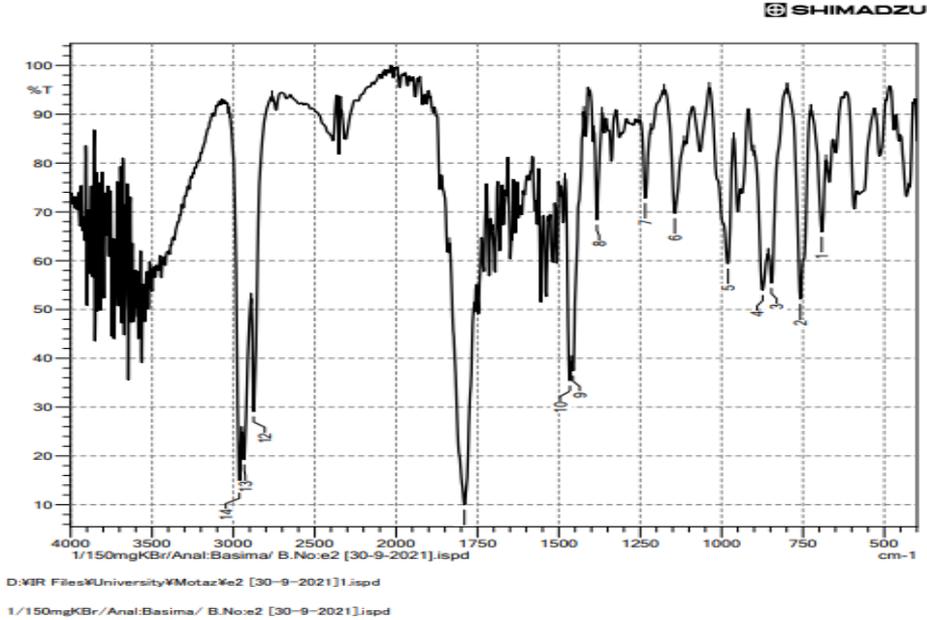
حيث تمت مراقبة التفاعل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC) بواسطة جملة جرف مكونة من (ميثانول 75% - إيثر البترولي 25%).

تم التأكد من نجاح كلورة حمض الفالبرونيك بتسجيل طيف ما تحت الأحمر له وعند مقارنة الطيف للمركب الناتج الشكل (3) مع طيف حمض الفالبرونيك الشكل (2) وجد اختفاء لإشارة الامتصاص العريضة التابعة لزمرة للحمض الكربوكسيلي المميزة ضمن المجال $3400-2600\text{ cm}^{-1}$ ، ونلاحظ انزياح إشارة الامتصاص التابعة لزمرة الكربونيل من (1700 cm^{-1}) إلى (1798 cm^{-1})



الشكل (2): طيف الأشعة تحت الحمراء لـ(حمض الفالبرونيك)

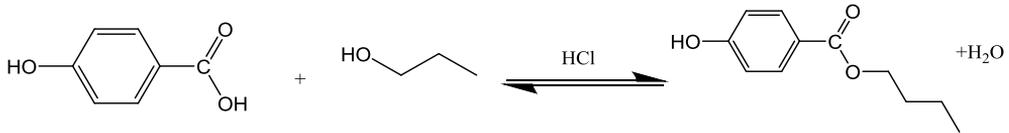
اصطناع وتوصيف 4-فالبرويل أوكسي بنزوات البروبييل انطلاقاً من حمض الفالبرونيك و 4-هيدروكسي حمض البنزويك ودراسة فعاليته البيولوجية



الشكل (3): طيف الأشعة تحت الحمراء لـ(4-فالبرويل كلوريد)

4-2- المرحلة الثانية: دراسة تشكيل 4-هيدروكسي بنزوات البروبييل (pb)

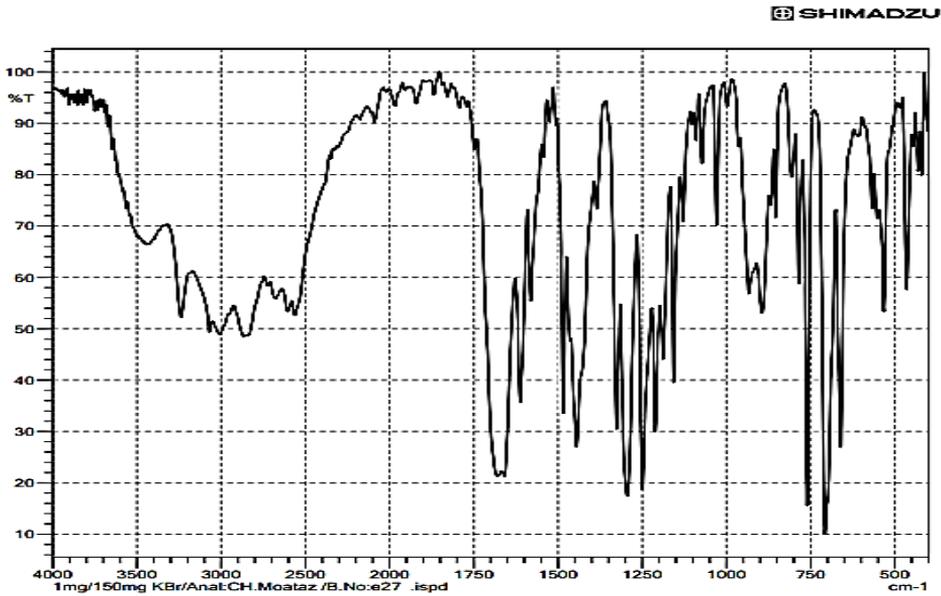
تتضمن هذه الخطوة تشكيل 4-هيدروكسي بنزوات البروبييل ، من خلال تفاعل 4-هيدروكسي حمض البنزويك مع البروبانول-1 كما في المعادلة التالية:



تفاعل (3): تحضير المركب (4-هيدروكسي بنزوات البروبييل)

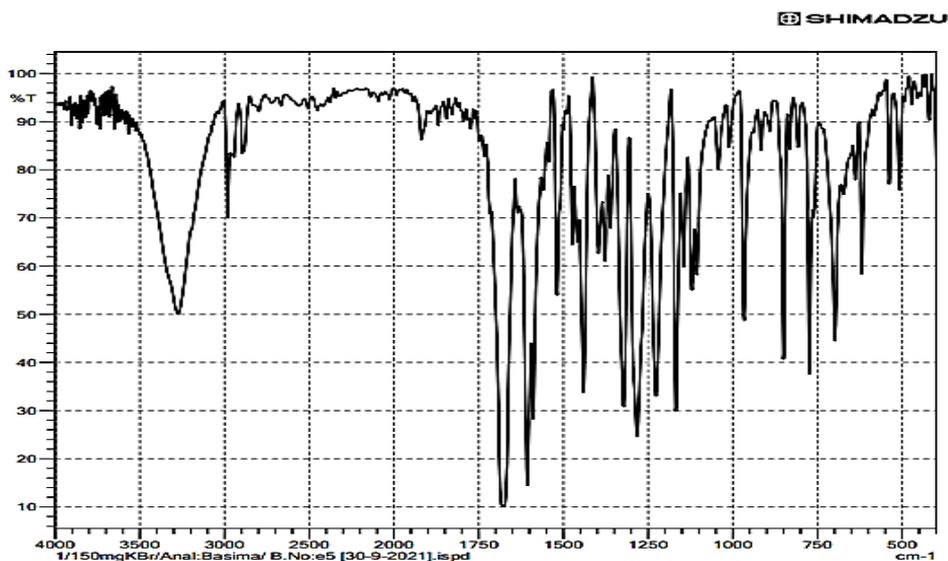
- حُدثت شروط التفاعل المثلى من أجل أفضل مردود فكانت:
1- الوسيط هو حمض كلور الماء وكبريتات الصوديوم اللامائية لسحب الماء الناتج عن التفاعل
2- درجة حرارة التفاعل أقل من 60°C
3- زمن التفاعل 3 ساعات

حيث تمت مراقبة التفاعل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC) بواسطة جملة جرف مكونة من (نظامي الهيكسان 95% - خلات الايثيل 5%)
تم التأكد من نجاح التفاعل بتسجيل طيف ما تحت الأحمر للمركب الناتج (pb) وعند مقارنة الطيف (4- هيدروكسي حمض البنزويك) الشكل (5) مع طيف 4- هيدروكسي حمض البنزويك الشكل (4) وجد اختفاء لإشارة امتصاص التابعة لزمرة للحمض الكربوكسيلي المميزة ضمن المجال $3400-2600\text{ cm}^{-1}$ ، وظهور بشكل واضح إشارة لزمرة الهيدروكسيل عند (3280 cm^{-1})



الشكل (4): طيف الأشعة تحت الحمراء لـ(4-هيدروكسي حمض البنزويك)

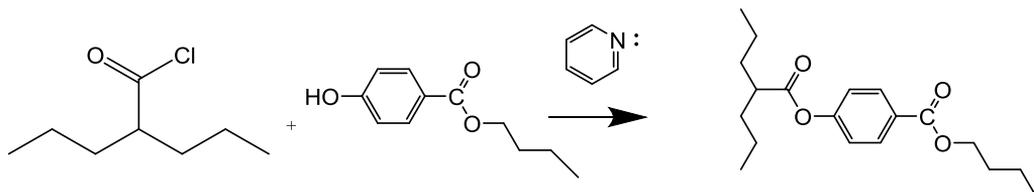
اصطناع وتوصيف 4-فالبرويل أوكسي بنزوات البروبيل انطلاقاً من حمض الفالبرونيك و 4-هيدروكسي حمض البنزويك ودراسة فعاليته البيولوجية



الشكل (5): طيف الأشعة تحت الحمراء لـ(4-هيدروكسي بنزوات البروبيل)

4-3- المرحلة الثالثة: دراسة تشكيل 4-فالبرويل بنزوات البروبيل (VPB)

تتضمن هذه الخطوة تشكيل 4-فالبرويل بنزوات البروبيل ، من خلال تفاعل 4-هيدروكسي بنزوات البروبيل مع فالبرويل كلورايد كما في المعادلة التالية:



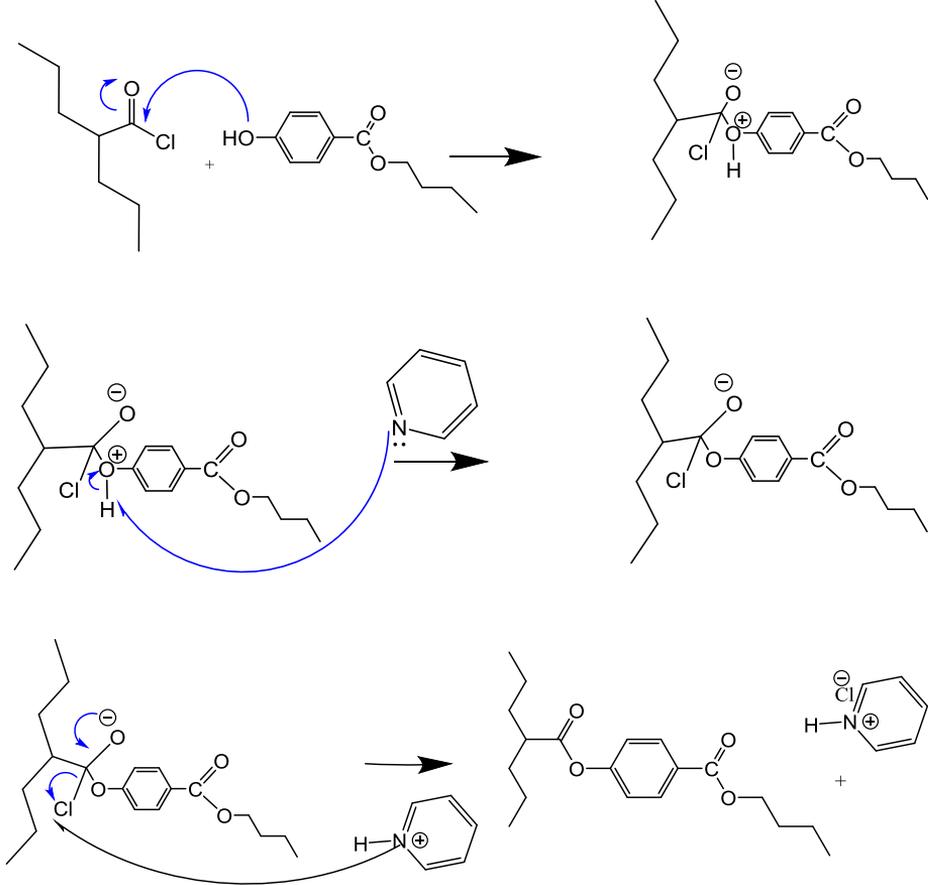
تفاعل (4): تحضير المركب (4-فالبرويل بنزوات البروبيل)

- حددت شروط التفاعل المثلى من أجل أفضل مردود فكانت:

- 1- الوسيط هو البيريدين
- 2- درجة حرارة التفاعل بالتدرج من 5 حتى 110 درجة مئوية

3- زمن التفاعل بحدود 2 ساعة

تم اقتراح آلية للتفاعل وفق ما يلي

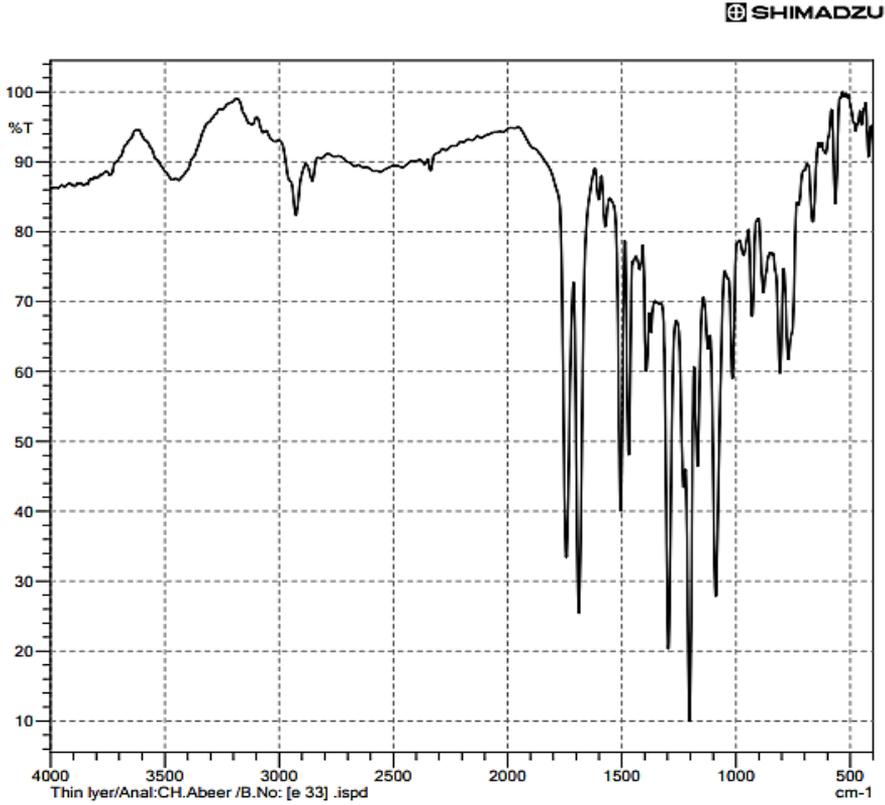


الشكل (6): آلية اصطناع الناتج (VPB)

حيث تمت مراقبة التفاعل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC) بواسطة مذيب الجرف المكون من (ميثانول 40% - إيثر البترولي 60%)
تم تعيين البنية الجزيئية للمركب الناتج 4-فالبرويل بنزوات البروبيل (VPB) باستخدام المطيافيات: $^1\text{H-NMR}$, FT-IR, $^{13}\text{C-NMR}$

اصطناع وتوصيف 4-فالبرويل أوكسي بنزوات البروبيل انطلاقاً من حمض الفالبرونيك و 4-هيدروكسي حمض البنزويك ودراسة فعاليته البيولوجية

تم تسجيل طيف ما تحت الأحمر للمركب الناتج (VPB) الشكل (7) وبعد مطابقة الطيف مع الأشكال (3 و 5) نلاحظ وجود الامتصاصات التابعة للزمر المميزة للمركب الهدف وفق الجدول (1)

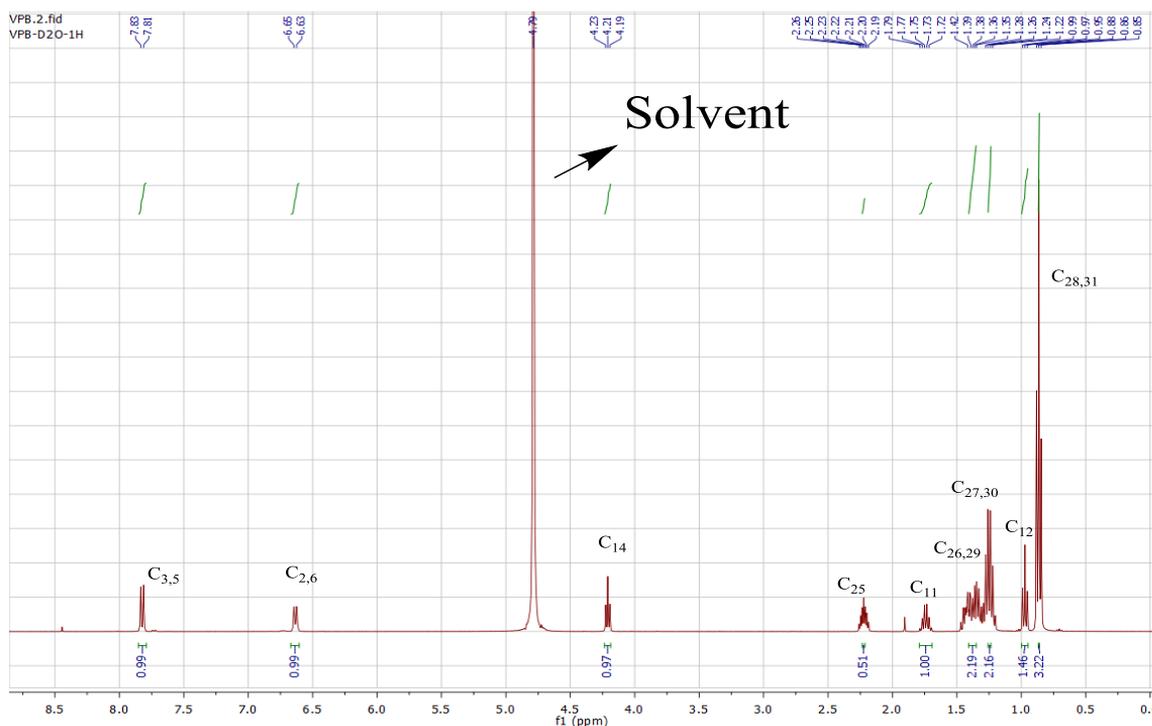


الشكل (7): طيف الأشعة تحت الحمراء لـ (VPB)

(15)C-O	(8)C-O	(15)C=O	(8)C=O	C _{SP} ³ -H	C _{SP} ² -H	الزمرة الوظيفية
1306	1200	1725	1680	2950	3120	الإمتطاط الموافق "cm ⁻¹ "

جدول (1): قيم الامتصاص للزمر التابعة للمركب (VPB)

كما سجل طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني ¹H-NMR للمركب الناتج كما في الشكل (8) باستخدام مذيب الماء المدوتر.



الشكل (8): طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني لـ (VPB)

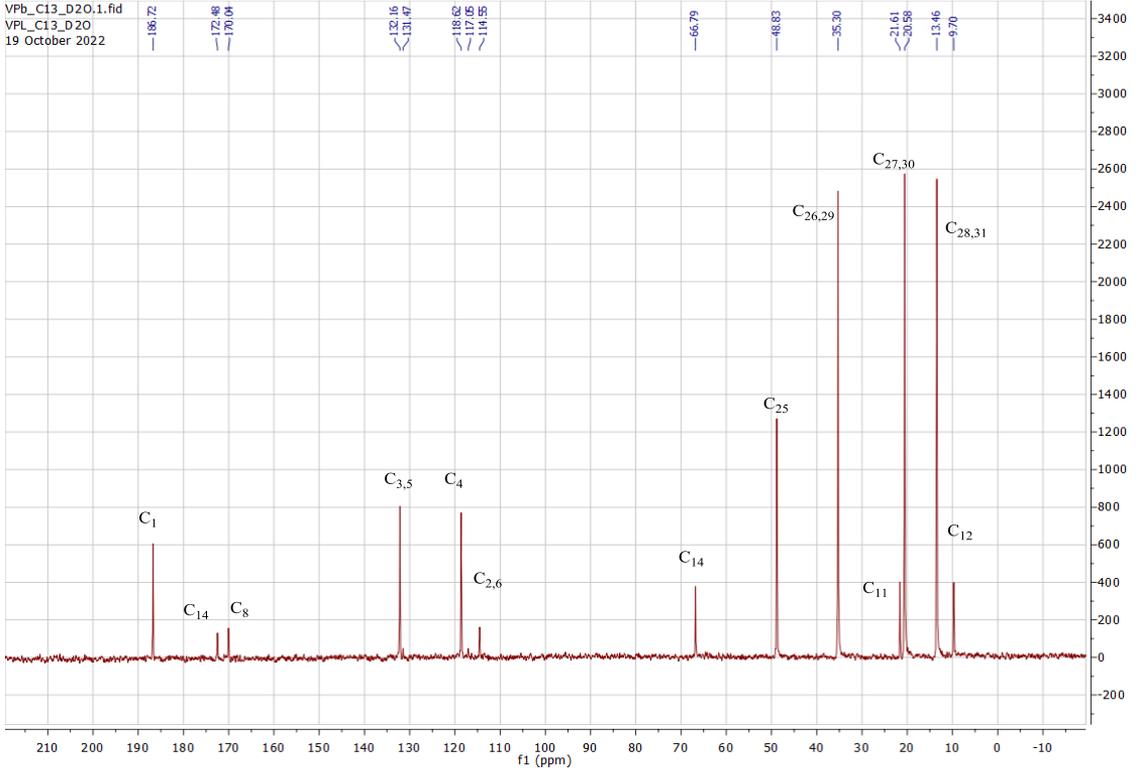
اصطناع وتوصيف 4-فالبرويل أوكسي بنزوات البروبيل انطلاقاً من حمض الفالبرونيك و 4-هيدروكسي حمض البنزويك ودراسة فعاليته البيولوجية

ويوضح الجدول (2) قيم الانزياح وثوابت التزاوج التي حسبت وفقاً لتردد الجهاز وهو 400MHz.

جدول (2): قيم الانزياح وثوابت التزاوج العائدة لبروتونات المركب (VPB)

ثابت التزاوج J , HZ	نمط الاشارة	¹ H-NMR δ,ppm	رقم ذرة الكربون الحامل للبروتون
J=7.95Hz	ثلاثية 3H	δ=0.97 ppm	12
---	متعددة 2H	δ=1.73 ppm	11
J=9Hz	ثلاثية 1H	δ=4.21 ppm	14
, J=8.3Hz	ثلاثية الثنائية 2H	δ=7.82 ppm	3,5
J=8.1Hz	ثلاثية الثنائية 2H	δ=6.63 ppm	2,6
-----	متعددة 1H	δ=2.22 ppm	25
-----	ثنائية 4H	δ=1.37 ppm	26,29
-----	متعددة 4H	δ=1.24 ppm	27,30
J=4.33Hz	ثلاثية 6H	δ=0.86 ppm	28,31

كما سجل طيف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني C^{13} -NMR للمركب الناتج
كما في الشكل (9) باستخدام مذيب الماء المدوتر.



الشكل (9): طيف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني لـ (VPB)

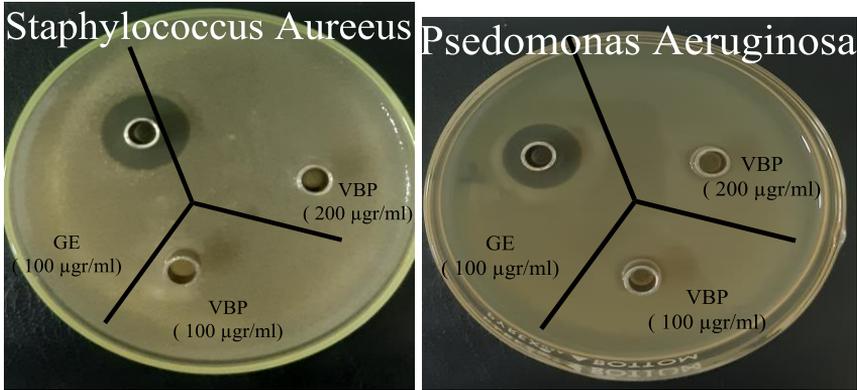
ويوضح الجدول (3) قيم الانزياح وفقاً لتردد الجهاز وهو 400MHz.

جدول (3): قيم الانزياح العائدة لكاربونات المركب (VPB)

$^{13}\text{C-NMR}$ δ, ppm	رقم ذرة الكربون
$\delta=186.72 \text{ ppm}$	1
$\delta=114.55 \text{ ppm}$	2,6
$\delta=132.16 \text{ ppm}$	3,5
$\delta=118.62 \text{ ppm}$	4
$\delta=170.04 \text{ ppm}$	8
$\delta=21.61 \text{ ppm}$	11
$\delta=9.7 \text{ ppm}$	12
$\delta=66.79 \text{ ppm}$	14
$\delta=172.48 \text{ ppm}$	15
$\delta=48.83 \text{ ppm}$	25
$\delta=35.3 \text{ ppm}$	26,29
$\delta=20.58 \text{ ppm}$	27,30
$\delta=13.46 \text{ ppm}$	28,31

5- دراسة الفعالية الحيوية للمركب 4-فالبرويل أوكسي بنزوات البروبيل (VPB)

حُضر عينتان من المركب الناتج (VPB) بتركيزين (100 - 200 ميكروغرام / مل) وعينة من المادة المرجعية (جنتاميسين) (GE) بتركيز (100 ميكروغرام / مل) باستخدام المذيب ثنائي ميثيل سلفوكسيد (DMSO)، ووضعت العينات داخل الأطباق بواسطة أسطوانات من الستانلس ستيل قطرها (8mm)، تحوي جرثومة إيجابية الغرام (*Staphylococcus Aureus*) و جرثومة سلبية الغرام (*Pseudomonas Aeruginosa*) وتم الحضان لمدة 36 ساعة عند درجة حرارة الوسط الخلوي -36.5°C:37°C



الشكل (10): أطباق الزرع للمركب (VPB) من أجل الجراثيم

نلاحظ من الشكل السابق من أجل الجرثومتين إيجابية الغرام (*Staphylococcus Aureus*) و سلبية الغرام (*Pseudomonas Aeruginosa*) وجود مناطق تثبيط (هالة نمو) للمركب الناتج (VPB) مقارنةً مع منطقة التثبيط للمادة المرجعية (جنتاميسين) ومن خلال قياس قطر مناطق التثبيط للعينات كما هو موضح بالجدول

اصطناع وتوصيف 4-فالبرويل أوكسي بنزوات البروبيل انطلاقاً من حمض الفالبرونيك و 4-هيدروكسي حمض البنزويك ودراسة فعاليته البيولوجية

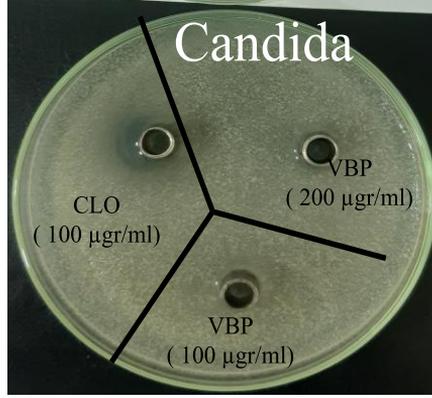
(4)، نستنتج أن المركب (VPB) يمتلك فعالية و قادر على إيقاف نمو جرثومة سلبية الغرام فقط حسب التراكيز المستخدمة.

جدول (4): أقطار مناطق التثبيط للمركب (VPB) من أجل الجراثيم

Germs (Bacteria)	VBP		References Gentamicin	SOLVENT
	(100µgr/ml)	(200µgr/ml)	(100µgr / ml)	DMSO
Staphylococcus Aureus (S.T) Gram positive	8	8	20	-
Pseudomonas Aeruginosa (P.S) Gram negative	10	10	21	-
Diameter of the inhibition zone (mm)				

6- دراسة الفعالية الفطرية للمركب 4-فالبرويل أوكسي بنزوات البروبيل (VPB)

حُضر عيتان من المركب الناتج (VPB) بتركيزين (100 - 200 ميكروغرام / مل) وعينة من المادة المرجعية (كلورتيمازول) (CLO) بتركيز (100 ميكروغرام / مل) باستخدام المذيب ثنائي ميثيل سلفوكسيد (DMSO)، ووضعت العينات داخل الأطباق بواسطة أسطوانات من الستانلس ستيل قطرها (8mm)، تحوي فطور من نوع كانديدا (Candida) وتم الحضان لمدة 36 ساعة عند درجة حرارة الوسط الخلوي 36.5-37°C :



الشكل (11): أطباق الزرع للمركب (VPB) من أجل فطر الكانديدا

نلاحظ من الشكل السابق من أجل فطر الكانديدا (Candida) عدم وجود مناطق تثبيط (هالة نمو) للمركب الناتج (VPB) مقارنةً مع منطقة التثبيط للمادة المرجعية (كلوتريمازول) ومن خلال قياس قطر مناطق التثبيط للعينات كما هو موضح بالجدول (5)، نستنتج أن المركب (VPB) يمتلك فعالية ضعيفة لإيقاف نمو فطر الكانديدا حسب التراكيز (200µgr/ml) وأعلى منها.

جدول (5): أقطار مناطق التثبيط للمركب (VPB) من أجل فطر الكانديدا

fungus	VPB		References CLOTRIMAZOL E	SOLVEN T
	(100µgr/ml)	µgr/ml) (200	(100µgr / ml)	DMSO
Candida	8	9	14	-
Diameter of the inhibition zone (mm)				

7 - الاستنتاجات:

- تم اصطناع مشتق استيري جديد انطلاقاً من حمض الفالبرويك و 4-هيدروكسي حمض البنزويك وفق ثلاث خطوات، وحددت الشروط المثلى لاصطناعه بأفضل مردود.
- حددت بنية المركبات الوسيطة والنتائج النهائية بالاعتماد على مطيافية ما تحت الأحمر (IR) و مطيافية الطنين النووي المغناطيسي البروتوني ($^1\text{H-NMR}$) و مطيافية الطنين النووي المغناطيسي الكربوني ($^{13}\text{C-NMR}$) و اقترحت آلية مناسبة لشرح اصطناعها.
- دُرست فعالية المركب الناتج ضد البكتيريا موجبة الغرام (*Staphylococcus Aureus*) والبكتيريا سالبة الغرام (*Pseudomonas Aeruginosa*) ، بالمقارنة مع الجنتاميسين كمركب مرجعي نشط
- دُرست الفعالية ضد فطر الكانديدا بالمقارنة مع كلوتريمازول كمركب مرجعي نشط ضد أنواع عديدة من الفطريات.

8- التوصيات:

- نظراً لفعالية حمض الفالبرويك الدوائية نقترح دراسة الفعالية الحيوية والفطرية للمركب الناتج على أنواع أخرى من الفطريات والجراثيم .
- نقترح اصطناع مشتقات استرية أخرى انطلاقاً من حمض الفالبرويك ومركبات أخرى.

9- المراجع:

- [1] Smith, J. R., & Johnson, A. B., Synthetic Derivatives in Pharmaceutical Chemistry, Journal of Medicinal Chemistry:45(6)(2020)P1341-1350
- [2] Brown, M. S., & Williams, C. L., Advances in the Synthesis and Evaluation of Biologically Active Pharmaceutical Derivatives, Current Pharmaceutical Design:27(20)(2021)P2265-2282
- [3] Ley, S. V., et al., Chemical Process Research: The Art of Practical Organic Synthesis, Journal of Science:305(5687)(2004)P623-626
- [4] Smith, A. B., & Johnson, C. D., Synthesis and Characterization of New Ester Derivatives from Cinnamic Acid, Journal of Organic Chemistry:115(20) (2018)P7382-7392
- [5] Löscher W, Rogawski Ma., How theories evolved concerning the mechanism of action of valproate, Epilepsia:53(8) (2012)P12-25
- [6] Perucca E., Valproic Acid: An Old Drug with New Roles. Current Neuropharmacology, Journal of Organic Chemistry:13(5) (2015)P628-632
- [7] Löscher, W., & Schmidt, D., Valproic Acid: An Old Drug with New Roles, Trends in Pharmacological Sciences: 29(10) (2008)P551-558

[8] Won Kim S., Otto N., et al., Whole-body pharmacokinetics of HDAC inhibitor drugs, butyric acid, valproic acid and 4-phenylbutyric acid measured with carbon-11 labeled analogs by PET, Nuclear Medicine and Biology :40(7) (2013)

[9] Lemke T., Zito S., M., et al., Essentials of Foye's principles of medicinal chemistry, Wolters Kluwer :490(91) (2017)

[10] Eadie M., Valproic Acid: A Review of its Pharmacology and Therapeutic Use in Epilepsy, The Medical Journal of Australia: 150(6) (1989) P232-239

تحضير مرتبطة جديدة من مشتقات البيريدين وبعض معقداتها المعدنية

محمد طاهر العمر*، محمد مضر الخضر**

ملخص البحث

تم في هذا البحث تحضير المرتبطة الجديدة (L) $1,1(1,4\text{-phenylene})\text{bis}(N\text{-}(4\text{-}((\text{pyridin-2-ylmethylene})\text{amino})\text{phenyl})\text{methaneimine})$ من تفاعل (PMAD) $4,4'\text{-}((1,4\text{-phenylenebis}(\text{methaneylylidene}))\text{bis}(\text{azaneylylidene}))\text{ dianiline}$ مع (picolinaldehyde) بنسبة مولية (2:1) والتي ظهرت على شكل راسب أصفر غامق بمردود (72.65%) وبدرجة انصهار أعلى من (300°C). وبعد اثبات بنية المرتبطة باستخدام تقنيات (FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$) تم تحضير معقداتها المعدنية لكل من (Cu, Co, Ni, Zn) ودرست باستخدام مطيافيات (FT-IR, UV-Vis)، إضافة لدراستها باستخدام طريقة الناقلية الكهربائية وتحديد المحتوى المعدني من خلال طريقة الترميد. لوحظ أن المعقدات المعدنية المحضرة تحتوي أيونات الكلور في كرة التساند وهي ذات طبيعة غير كهليليتية وثنائية النوى.

كلمات مفتاحية: ألدهيد البيريدين، 4،1-ثنائي أمين البنزن، تيرفتال ألدهيد، معقدات معدنية، مرتبطة عضوية.

(* طالب دكتوراه في الكيمياء اللاعضوية - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سوريا.

(**) أستاذ الكيمياء اللاعضوية في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سوريا.

Preparation of a new ligand from pyridine derivatives and some of its metal complexes

Mohammad Taher Alomar*
Mohammad Moudar Al-khuder**

Abstract

In this research, a new ligand (L)

1,1'(1,4-phenylene)bis(N-(4-((pyridin-2-ylmethylene)amino)phenyl)methaneimine

Was prepared by the reaction of (PMAD)

4,4'-((1,4-phenylenebis(methaneylylidene))bis(azaneylylidene)) dianiline,

With (picolinaldehyde) in a molar ratio of (2:1), as a dark yellow precipitate. With a yield of (72.65%) and a melting point higher than (300°C).

After proving the structure of the bond using (FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR) techniques, its metal complexes for (Cu, Co, Ni, Zn) were prepared and studied using (FT-IR, UV-Vis) spectroscopy, electrical conductivity, metal ratio.

We noticed that the prepared metal complexes contain chlorine ions in the inner coordination sphere and are non-electrolyte and bimetallic.

Keywords: Pyridine aldehyde, 1,4-diaminobenzene, terephthal aldehyde, metal complexes, organically bound.

*) PhD student, Department of chemistry-Faculty of science-Al-baath university Homs-Syria.

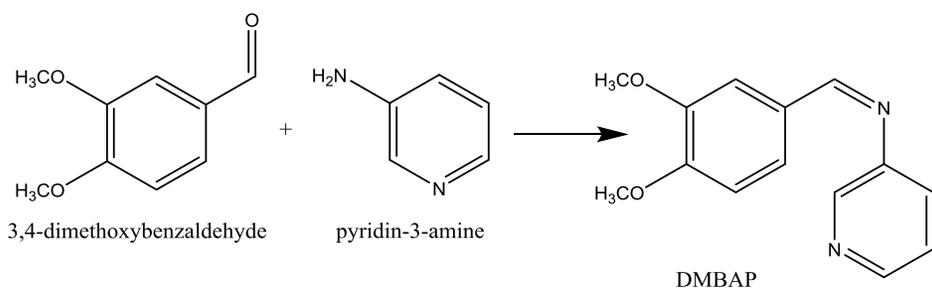
***) professor of inorganic chemistry, Department of chemistry-Faculty of science-Al-baath university Homs-Syria.

1- مقدمة:

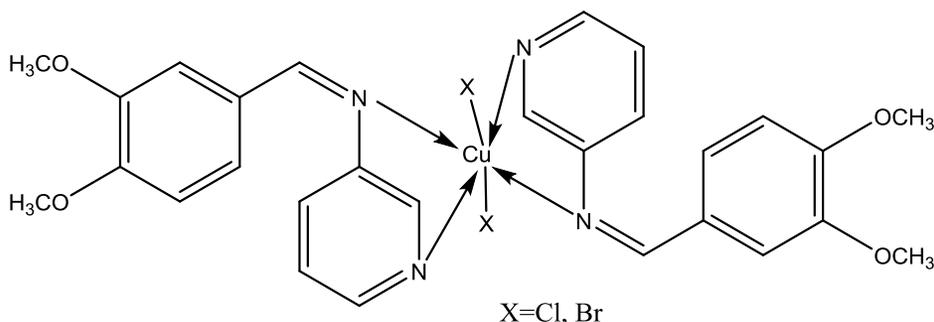
تعتبر الحلقات غير المتجانسة، والتي تحتوي على ذرات النيتروجين بشكل خاص، بما في ذلك البيريدين والبيريدينات ومشتقاتها، بمثابة المواد الخام الأساسية المستخدمة لإنتاج الأدوية والفيتامينات والمبيدات الزراعية. إضافة لتطبيقاتها في الصناعة والصيدلة والطب والإلكترونيات والزراعة [1-5]. تعد أدهيدات البيريدين على أنها أكثر الحلقات الحلقية غير المتجانسة استخداماً والتي يتم استخدامها كمواد أولية لتحضير أسس شيف.

تنتج أسس شيف من تفاعل الأمينات الأولية مع مركبات الكربونيل والتي يتم تحضيرها بعملية بسيطة ومنخفضة التكلفة وذات كفاءة وفعالية عالية. وقد لفتت هذه المركبات انتباه العلماء، وخاصة الكيميائيين، بسبب فعاليتها الكيميائية العالية، حيث ينتج من تفاعل أسس شيف مع أيونات المعادن معقدات معدنية مستقرة ذات أهمية كبيرة في الاستخدامات الطبية والبيئية والحفزية [6-8]. وسنورد في مايلي بعض الأبحاث التي تناولت تحضير بعض المعقدات المعدنية انطلاقاً من مرتبطات حاوية على حلقة البيريدين.

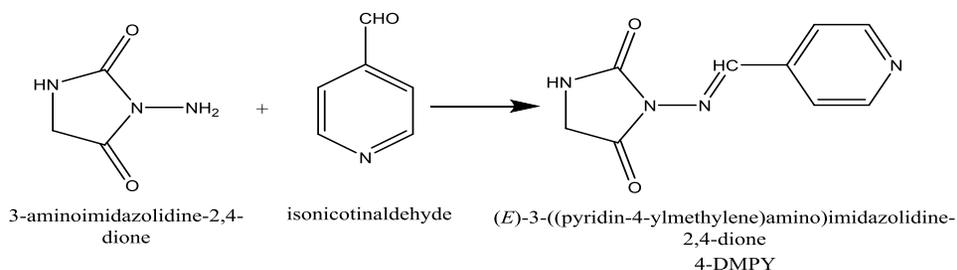
درس الباحث (Anil Kumar, 2023) [9] تحضير المرتبطة (DMBAP) انطلاقاً من تفاعل 3-أمينو البيريدين مع 4,3-ثنائي ميتوكسي بنز ألدهيد كما هو مبين في التفاعل التالي:



وبعد اثبات بنية المرتبطة قام الباحث بتحضير معقدات لمعدن النحاس انطلاقاً من أملاح كلوريد النحاس وبروميد النحاس وتبين أن المعقدات المتشكلة ثمانية الوجوه وتملك الصيغ التالية (Cu(DMBAP)₂Cl₂), (Cu(DMBAP)₂Br₂) ويبين الشكل التالي بنية المعقدات المحضرة:

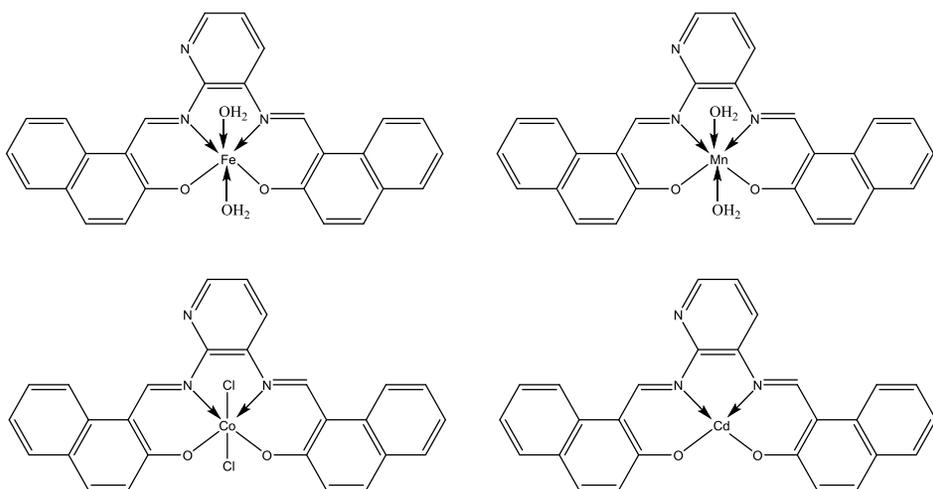


كذلك قام الباحث (Xin Tang, 2023) [10] بتحضير المرتبطة (4-DMP) من خلال التفاعل بين (3-aminoimidazolidine-2,4-dione) و 4-ألدهيد البيريدين كما هو مبين في التفاعل التالي:



وبعد دراسة الفعالية البيولوجية للمرتبطة المحضرة تبين أنها تمتلك خصائص مضادة للجراثيم بشكل كبير، لذا قام الباحث باستخدامها في عمليات تعديل الألياف القطنية وأوصى باستخدامها في صناعة المنسوجات الطبية مثل (الشاش الطبي والقطن وغيرها).

بينما قام الباحث (Duc-Trung Nguyen, 2023) [11] بدراسة بنية المعقدات المعدنية الناتجة من ارتباط أيونات المعادن (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+}) مع المرتبطة (SL) باستخدام تقنية الرنين المغناطيسي الالكتروني (EPR)، وظهر بالنتيجة أن المعقدات المعدنية السابقة تملك بنية ثمانية الوجوه باستثناء معقد الكاديوم ذو بنية مربع مستو، ويبين الشكل التالي بنية المعقدات المعدنية المدروسة.



2- أهمية وهدف البحث:

تكمّن أهمية هذا البحث في تحضير مرتبطة جديدة ذات فعالية عالية من الناحية البيولوجية نظراً لاحتوائها زمرة ($C=N$) الناتجة عن تفاعل أسس شيف إضافة لزمرة ($C=N$) الموجودة مسبقاً داخل حلقة البيريدين. ومما يزيد أهمية هذه المرتبطة قدرتها العالية على التعقيد مع معظم الأيونات المعدنية

لذا يهدف بحثنا لتحضير مرتبطة جديدة حاوية على حلقة البيريدين من خلال تفاعل أسس شيف وهو أحد التفاعلات الهامة في الكيمياء والتميز بمردود مرتفع، إضافة لتحضير عدد من المعقدات المعدنية لهذه المرتبطة وإثبات بنيتها بالأجهزة الطيفية.

3- الجزء العملي:

3-1- التجهيزات والأدوات المستخدمة:

- جهاز طيف الطنين النووي المغناطيسي بروتوني و كربوني نموذج 400MHz (هيئة الطاقة الذرية بدمشق).
- جهاز طيف تحت الأحمر IR نموذج (FT-IR-410) من شركة Jasco اليابانية (جامعة البعث).
- جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) من شركة Jasco اليابانية (جامعة البعث).
- جهاز قياس الناقلية الكهربائية (جامعة البعث).
- ميزان تحليلي بدقة تصل إلى 0.0001 gr
- أدوات زجاجية مختلفة.
- مجفف لتجفيف العينات من إنتاج شركة (memmert).
- مرمدة لحرق العينات وهي ومن نوع (Carbolite) يصل مجالها حتى الدرجة 1100°C
- سخان مزود بمحرك مغناطيسي.
- كلوريد الكوبالت (CoCl_2) من إنتاج شركة (sigma Aldrich) نقاوة (99%).
- كلوريد النحاس (CuCl_2) من إنتاج شركة (sigma Aldrich) نقاوة (99%).
- كلوريد النيكل (NiCl_2) من إنتاج شركة (sigma Aldrich) نقاوة (98%).
- كلوريد الزنك (ZnCl_2) من إنتاج شركة (Merck) نقاوة (99%).
- 1،4-ثنائي أدهيد البنزن ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2$) من إنتاج شركة (sigma Aldrich) نقاوة (99%).
- 1،4-ثنائي أمين البنزن ($\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2$) من إنتاج شركة (sigma Aldrich) نقاوة (99%).
- إيثانول ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) من إنتاج شركة (sigma Aldrich) نقاوة (99%).

2-3- طريقة العمل:

3-2-1. تحضير المرتبطة (L):

تم تحضير المرتبطة

'1,1(1,4-phenylene)bis(N-(4-((pyridin-2-ylmethylene)amino)phenyl)methaneimine) (L)

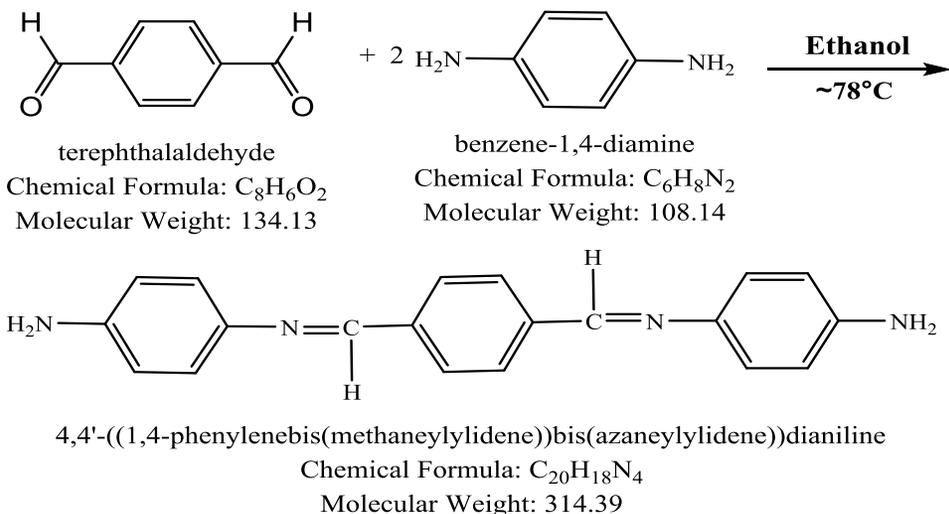
على مرحلتين.

المرحلة الأولى:

تتضمن هذه المرحلة تحضير المركب (PMAD):

4,4'-((1,4-phenylenebis(methaneylylidene))bis(azaneylylidene))dianiline

وفق المخطط العام التالي:



المخطط - 1- تحضير المركب (PMAD)

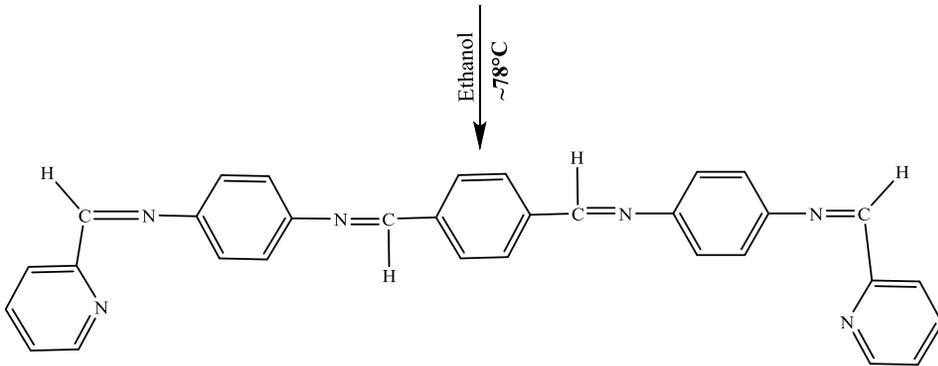
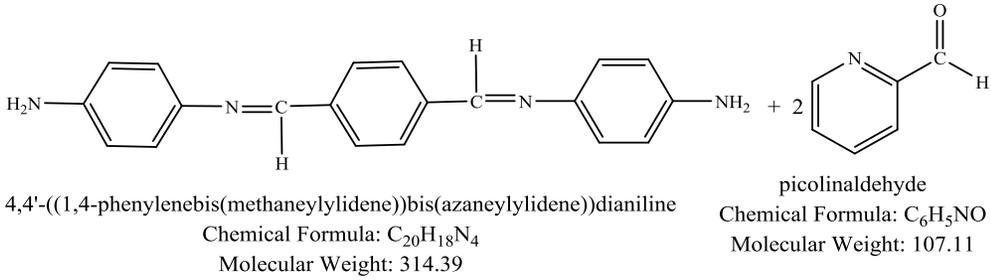
حُضِر هذا المركب بنسب مولية (1:2) وحسب الطريقة الآتية:

أذبنا (1.1 gr) من مركب 4.1 دي ألدهيد البنزن في 50 ml ايتانول في حوجلة مصنفة ثنائية الفتحة سعة (100 ml) مجهزة بمغناطيس للتحرريك ومبرد عكوس مع التحريك عند

درجة حرارة 55°C وبعد التأكد من إذابة المركب 4.1 دي ألدهيد النزن بالكامل، أضفنا (1.96gr) من 4.1 -ثنائي أمين البنزن المذاب في 30 ml إيتانول على شكل دفعات مع الاستمرار بالتحريك تحت نفس درجة الحرارة السابقة لمدة 10 دقائق بعدها رفعنا درجة الحرارة إلى 78°C مع الاستمرار بتحريك مزيج التفاعل لمدة 9 ساعات، ومراقبة التفاعل عن طريق كروموتوغرافيا الطبقة الرقيقة حتى انتهاء التفاعل. حيث تم فصل المنتج وتنقيته عن طريق إعادة البلورة بالايثانول. بلغ مردود التفاعل (74.47%) وكانت درجة انصهاره أعلى من (300°C) وهو عبارة عن راسب بلون بني مصفر.

المرحلة الثانية:

تتضمن هذه المرحلة تحضير المرتبطة (L) إنطلاقاً من المركب (PMAD) وفق المخطط العام التالي:



1,1'-(1,4-phenylene)bis(*N*-(4-((pyridin-2-ylmethylene)amino)phenyl)methanimine)
Chemical Formula: $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_6$
Molecular Weight: 492.59

المخطط - 2- تحضير المرتبطة (L)

حُضِر هذا المركب بنسب مولية (1:2) وفق الطريقة الآتية:

أذبنا (0.661 gr) من مركب (PMAD) في 50 ml إيثانول مع التحريك في حوجلة مصفوفة ثنائية الفتحة سعة (100 ml) مجهزة بمغناطيس للتحريك ومبرد عكوس في درجة حرارة 55°C وبعد التأكد من إذابة المركب بالكامل، أضفنا (0.422 ml) من 2-أدهيد البيريدين المذاب في 10 ml إيثانول إلى المركب السابق مع الاستمرار بالتحريك تحت نفس درجة الحرارة السابقة 55°C لمدة 10 دقائق بعدها رفعنا درجة الحرارة إلى 78°C مع الاستمرار بتحريك مزيج التفاعل لمدة 6 ساعات فلاحظنا تغير لون المحلول أثناء التفاعل، مع مراقبة التفاعل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة.

ترك المزيج مع التحريك في درجة حرارة الغرفة لمدة 24 ساعة، فحصلنا على راسب أصفر مخضر فاتح، غسلنا الراسب بالإيثانول، بعدها غسلناه بثنائي إيثيل إيتير، بعد ذلك جففنا الراسب و قمنا بقياس درجة الانصهار للمركب الناتج وكانت أعلى من (300°C) وهي تختلف عن درجات انصهار المواد الأولية (درجة انصهار 4.1 دي أدهيد البنزن تساوي $114 - 116^{\circ}\text{C}$) مما يدل على تشكل مركب جديد.

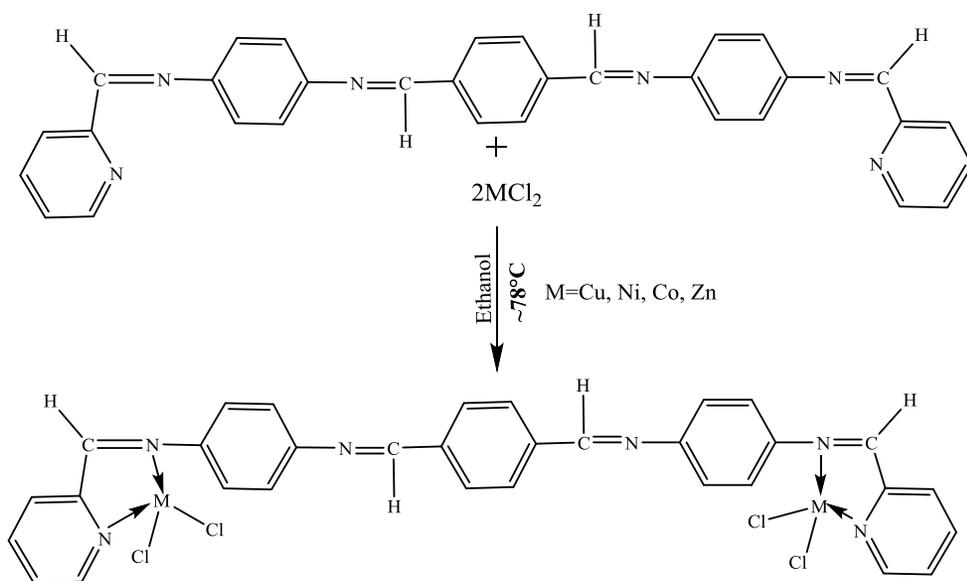
تأكدنا من نقاوة المرتبطة الناتجة باستخدام تقنية كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC)، حيث جُربت أنواعاً مختلفة من الأطوار الجارفة وكان أفضلها (50% خلات الإيثيل : هكسان 50%) تم حساب المرودود وكان 72.65%

3-2-2. تحضير المعقدات المعدنية للمرتبطة (L):

أذبنا ($0.123 \text{ gr} = 0.25 \text{ mmol}$) من المرتبطة المصنعة في حوجلة ثنائية الفتحة سعة (250ml) مزودة بقضيب مغناطيسي للتحريك ومبرد عكوس في (25ml) إيثانول حتى الانحلال الكامل للمرتبطة.

أذبنا (0.5 mmol) من كلوريد المعدن اللامائي في (10ml) إيتانول وأضفناه إلى محلول المرتبطة بالتقيط، ضبطت قيمة (pH=7) عن طريق إضافة محلول تري إيتيل أمين فلوخط ظهور عكر في المحلول وبداية تشكل راسب ثم أجرينا غلياناً مرتداً (Reflux) عند الدرجة (78°C) مع التحريك ولمدة 3 ساعات.

فصل الراسب المتشكل بالترشيح وغسل بالايثانول ثم بثنائي إيتيل الإيتر ثم جفف ووزن وحسب المردود. يمكن كتابة المخطط العام بالشكل التالي:



المخطط - 3- تحضير المعقدات المعدنية للمرتبطة (L)

قمنا بقياس درجة انصهار المركبات الناتجة، ولوحظ أنها تختلف عن درجات انصهار المواد الأولية مما يشير إلى تشكل مركب جديد.

أيضاً بعد ذلك قمنا بقياس الناقلية الكهربائية وذلك بعد حلها بمذيب (DMSO) حيث كانت أقل 65 $\mu.s$ مما يدل على أن المعقدات المحضرة غير كهربية.

تم الكشف عن محتوى الكلور في المعقدات المحضرة وفق الطريقة الآتية:

أذينا (0.01 g) من المعقد المعدني المحضر مع كمية مناسبة من دي ميثيل سلفوكسيد (DMSO) ثم أضفنا محلول نترات الفضة $AgNO_3$ الممددة ، فلاحظنا عدم تشكل أي راسب في المعقد المحضر مما يدل على عدم وجود شوارد الكلور في الكرة الخارجية للمعقد. قمنا بتخريب المعقد المحضر بإضافة عدة قطرات من حمض الأزوت المركز ونسخن قليلاً ثم قمنا بإضافة محلول نترات الفضة الممددة فلاحظنا تشكل راسب أبيض مما يدل على وجود شوارد الكلور في كرة التساند.

يبين الجدول التالي الخصائص الفيزيائية للمركبات والمعقدات المعدنية المحضرة.

الجدول (1) الخصائص الفيزيائية للمركبات والمعقدات المعدنية المحضرة

المركب	Mol.W g/mol	اللون Color	المردود Yield %	MP °C
L	492.59	أصفر غامق	72.65	>300
Cu_2LCl_4	761.49	أخضر زيتي	69.40	>300
Co_2LCl_4	752.27	أخضر مصفر	80.89	>300
Ni_2LCl_4	751.83	بني مصفر فاتح	82.42	>300
Zn_2LCl_4	765.19	بني مصفر فاتح	57.74	>300

تحديد المحتوى المعدني في المعقدات:

تحديد المحتوى المعدني لمعقد النحاس:

لقد تمت دراسة نسبة المعدن في المعقدات المعدنية من خلال طريقة الترميد حيث يتم ترميد المعقد عند درجات عالية من الحرارة (800°C)، ووزن الأكسيد المتبقي وحساب نسبة المعدن.

أخذنا 0.1 g من معقد النحاس وأضفنا إليه 1.5 ml من حمض الأزوت المركز ثم تم الترميد حتى الدرجة 800°C ولمدة ساعة فتشكل لدينا أكسيد النحاس CuO وكان وزنه 0.0198 g.

حساب نسبة المعدن:

✓ النسبة المئوية النظرية للنحاس:

$$100 \times \frac{\text{كتلة النحاس}}{\text{الوزن الجزيئي للمعقد}} = \text{النسبة المئوية النظرية للنحاس}$$

$$100 \times \frac{127.092}{761.49} = \text{النسبة المئوية النظرية للنحاس}$$

$$\text{النسبة المئوية النظرية للنحاس} = 16.68\%$$

✓ النسبة المئوية العملية للنحاس:

كل وزن جزيئي من CuO فيهاوزن ذري نحاس

كل gr من CuO فيهاوزن ذري X

أي:

كل 79.545 gr فيها 63.546 gr

كل 0.0198 gr فيها X

$$\rightarrow X = 0.0158 \text{ gr}$$

$$100 \times \frac{0.0158}{0.1} = \text{النسبة المئوية العملية للنحاس}$$

$$\text{النسبة المئوية العملية للنحاس} = 15.80\%$$

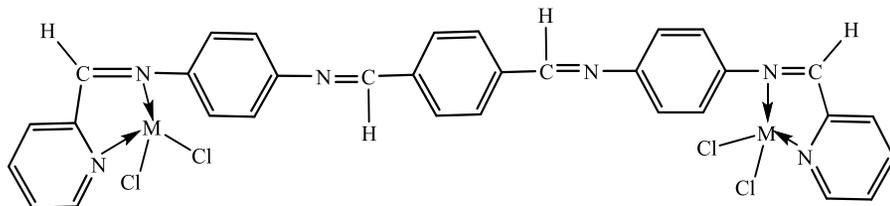
بنفس الطريقة تم حساب المحتوى المعدني لمعقدات (Zn, Ni, Co)

الجدول (2) المحتوى المعدني للمعقدات المحضرة

Comp.	Formulas (M _w)	Metal ratio	
		Calculated %	(Found) %
L	C ₃₂ H ₂₄ N ₆ (492.59g.mol ⁻¹)	-----	-----
[Cu ₂ (L)Cl ₄]	Cu ₂ C ₃₂ H ₂₄ N ₆ Cl ₄ (761.49 g.mol ⁻¹)	16.68	15.80
[Ni ₂ (L)Cl ₄]	Ni ₂ C ₃₂ H ₂₄ N ₆ Cl ₄ (751.83 g.mol ⁻¹)	15.58	14.20
[Co ₂ (L)Cl ₄]	Co ₂ C ₃₂ H ₂₄ N ₆ Cl ₄ (752.27 g.mol ⁻¹)	15.66	13.60
[Zn ₂ (L)Cl ₄]	Zn ₂ C ₃₂ H ₂₄ N ₆ Cl ₄ (765.19g.mol ⁻¹)	17.08	16.70

نلاحظ من معطيات الجدول أن نسبة المعدن العملية نتيجة الترميد والمحسوبة (نظرياً) متفقة مع الصيغ الجزيئية المقترحة. مما يؤكد أن المعقدات المحضرة ثنائية النوى وتملك الصيغة العامة [M₂(L)Cl₄].

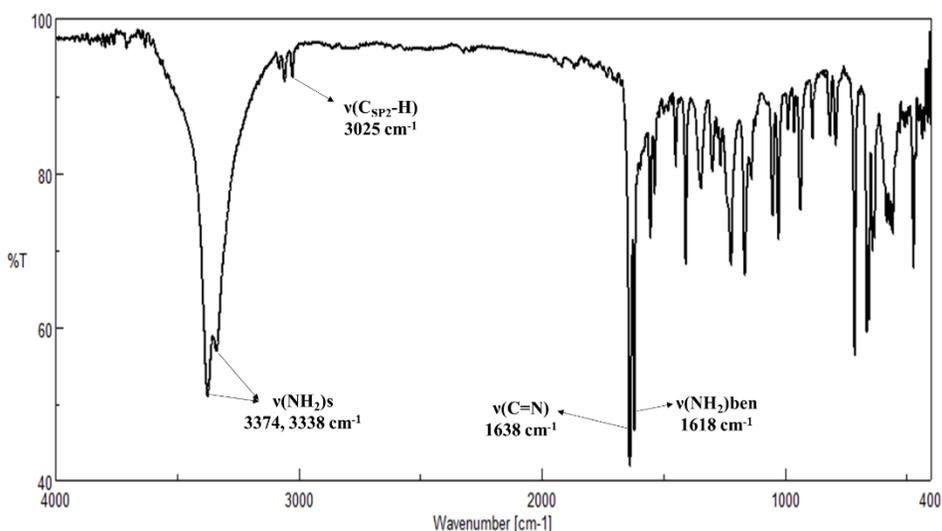
وهذا يؤكد أن للمعد الصيغة التالية:



4- النتائج والمناقشة:

4-1- دراسة بنية المركب (PMAD) باستخدام مطيافية (FT-IR):

يظهر الشكل (1) طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (PMAD) ويلاحظ فيه عدة عصابات امتصاص مميزة للمركب، أهمها عصابتي الامتصاص عند الأعداد الموجية ($3374, 3338 \text{ cm}^{-1}$) والعائدة لوجود الزمرة الأمينية (NH_2) في المركب، كذلك عصابة امتصاص عند العدد الموجي (1638 cm^{-1}) وتعود لامتصاص الرابطة ($\text{C}=\text{N}$).



الشكل (1) طيف (FT-IR) للمركب (PMAD)

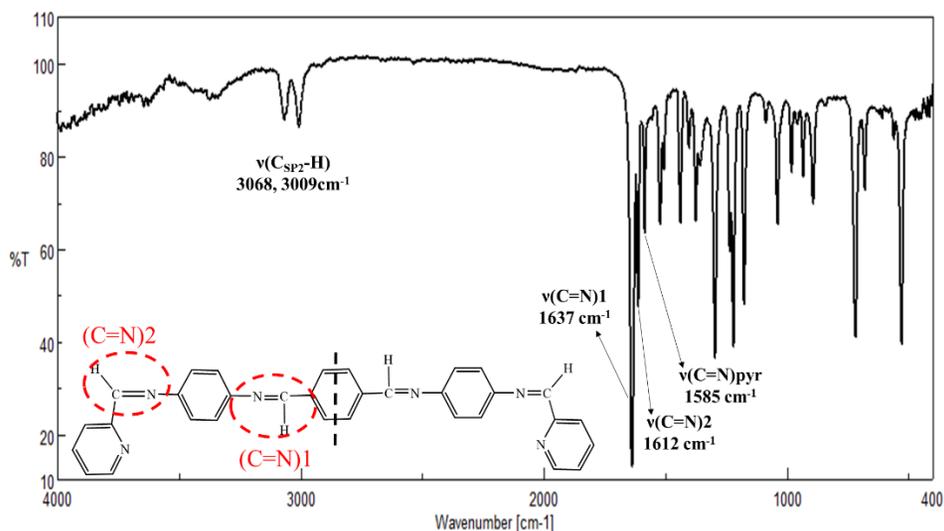
يبين الجدول التالي أهم عصابات الامتصاص في الطيف والأعداد الموجية المرافقة لها.

الجدول (3) عصابات الامتصاص المميزة في طيف (FT-IR) للمركب (PMAD)

الزمرة	العدد الموجي (cm^{-1})
NH_2 (stretching)	3374, 3338
$\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ (stretching)	3057, 3025
$\text{C}=\text{N}$ (stretching)	1638
NH_2 (Bending)	1618
$\text{C}=\text{C}$ (stretching)	1449

5-1- دراسة بنية المرتبطة (L) باستخدام مطيافية (FT-IR):

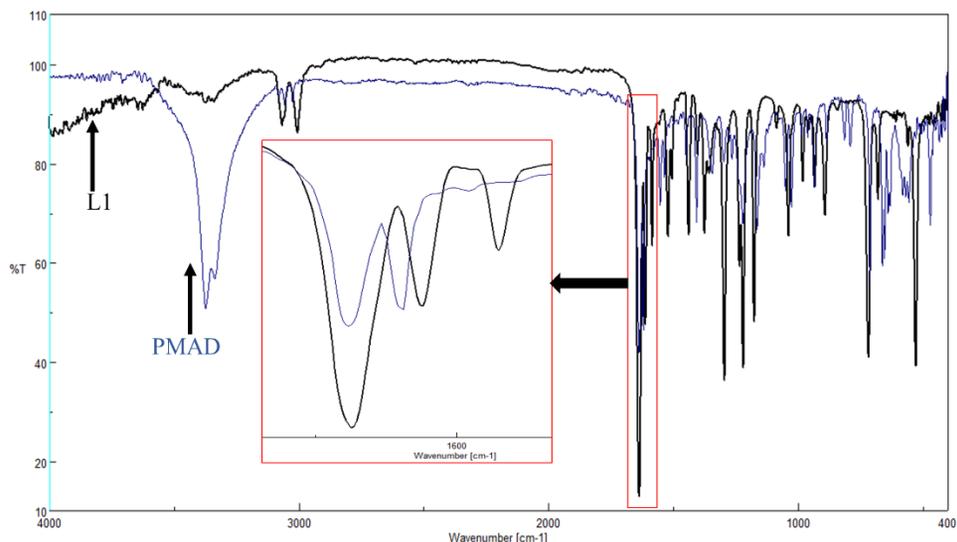
يبين الشكل التالي طيف الأشعة تحت الحمراء للمرتبطة (L).



الشكل (2) طيف (FT-IR) للمرتبطة المحضرة (L)

يلاحظ من الطيف ظهور عصابات امتصاص عند الأعداد الموجية (1637, 1612 cm^{-1}) وهي تعود لوجود رابطتي (C=N) مختلفتين، كذلك يظهر عصابة امتصاص مميزة عند العدد الموجي (1585 cm^{-1}) وهي تعود لامتصاص الرابطة (C=N) داخل حلقة البيريدين.

بينما يظهر الشكل التالي مقارنة بين طيفي المركب (PMAD) والمرتبطة (L).



الشكل (3) مقارنة بين طيفي (FT-IR) لكل من المركب (PMAD) والمرتبطة (L)

يلاحظ من الشكل (3) ظهور علامات مميزة في طيف المرتبطة (L) تدل على حدوث التفاعل وتشكل المنتج، حيث يلاحظ بشكل جلي اختفاء عصابات الامتصاص العائدتين لامتطاط الزمرة الأمينية في المركب (PMAD) عند الأعداد الموجية $(3374, 3338 \text{ cm}^{-1})$ ، وبالتالي اختفاء عصابة الامتصاص عند العدد الموجي (1618 cm^{-1}) والعائدة لحنى الرابطة (NH_2) في المركب (PMAD) وبذلك يمكن الحكم أن عصابة الامتصاص الجديدة عند العدد الموجي (1612 cm^{-1}) تعود لتشكيل رابطة $(\text{C}=\text{N})$ جديدة وبالتالي حدوث التفاعل بين المواد الأولية وتشكل المرتبطة (L).

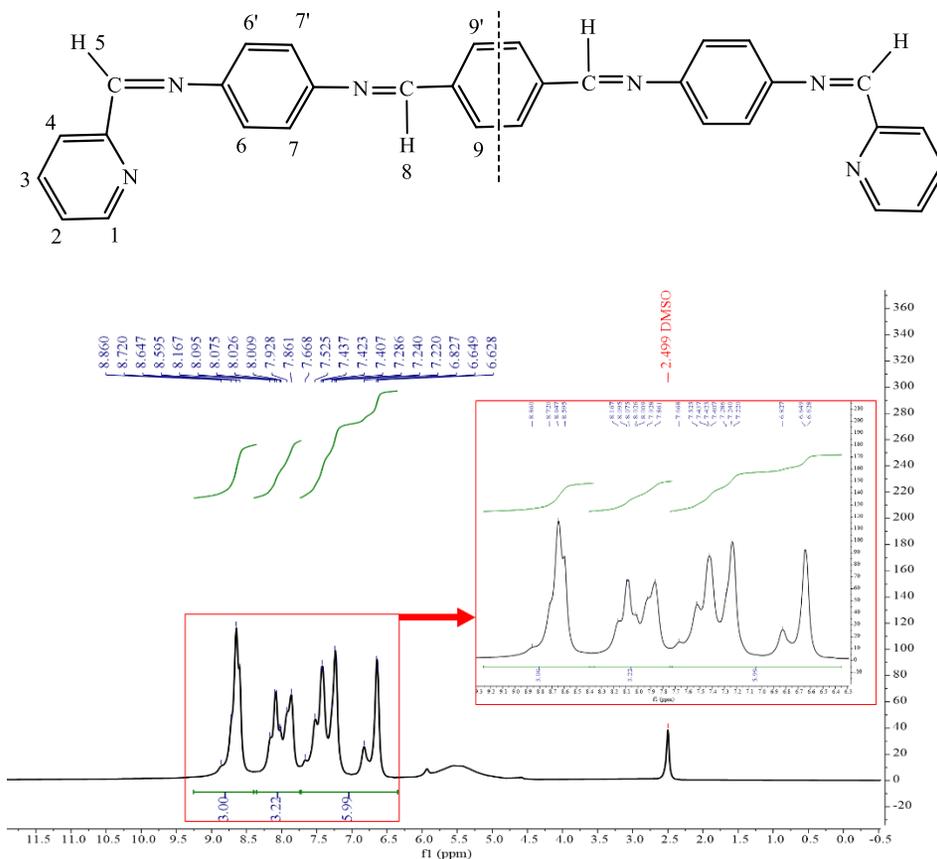
وبين الجدول التالي عصابات الامتصاص والأعداد الموجية الموافقة لها.

الجدول (4) عصابات الامتصاص المميزة في طيف (FT-IR) للمرتبطة (L)

الزمرة	العدد الموجي (cm^{-1})
$\text{C}_{\text{sp}2}\text{-H (stretching)}$	3068, 3009
$\text{C}=\text{N (stretching)1}$	1637
$\text{C}=\text{N (stretching)2}$	1612
$(\text{C}=\text{N}) \text{ Pyridine (stretching)}$	1585
$\text{C}=\text{C(stretching)}$	1438

5-2- دراسة بنية المرتبطة (L) باستخدام مطيافية ($^1\text{H-NMR}$):

يظهر الشكل (4) طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني للمرتبطة المحضرة (L)، وفيه نلاحظ وجود إشارة بروتونية عند الانزياح الكيميائي (2.499 ppm) وهي تعود للمذيب المستخدم (DMSO). كذلك يظهر أن جميع الاشارات في الطيف تظهر في الحقل الضعيف مما يدل على تعرض البروتونات الموجودة في المركب لسحب قوي نتيجة ارتباطها بذرات عالية الكهرسلبية أو وقوعها في الحلقات العطرية وهو ما يتطابق مع بنية المرتبطة المحضرة (L).



الشكل (4) طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني للمرتبطة (L)

إن ظهور الإشارة عند الانزياح الكيميائي (8.647 ppm) تدل على بروتونات المركب المرتبطة بزمرة الأزوميثين (H-C=N) وبالتالي فإن تكامل هذه الإشارة يعود لثلاث بروتونات، وبناءً عليه تحسب تكاملات باقي الإشارات وكانت متوافقة مع بنية المرتبطة.

يبين الجدول التالي الإشارات البروتونية في المرتبطة والانزياح الكيميائي الموافق لها إضافة لنوع الإشارة وتكاملها

الجدول (5) الإشارات البروتونية وانزياحاتها الكيميائية وتكاملاتها في طيف (1H-NMR) للمرتبطة (L)

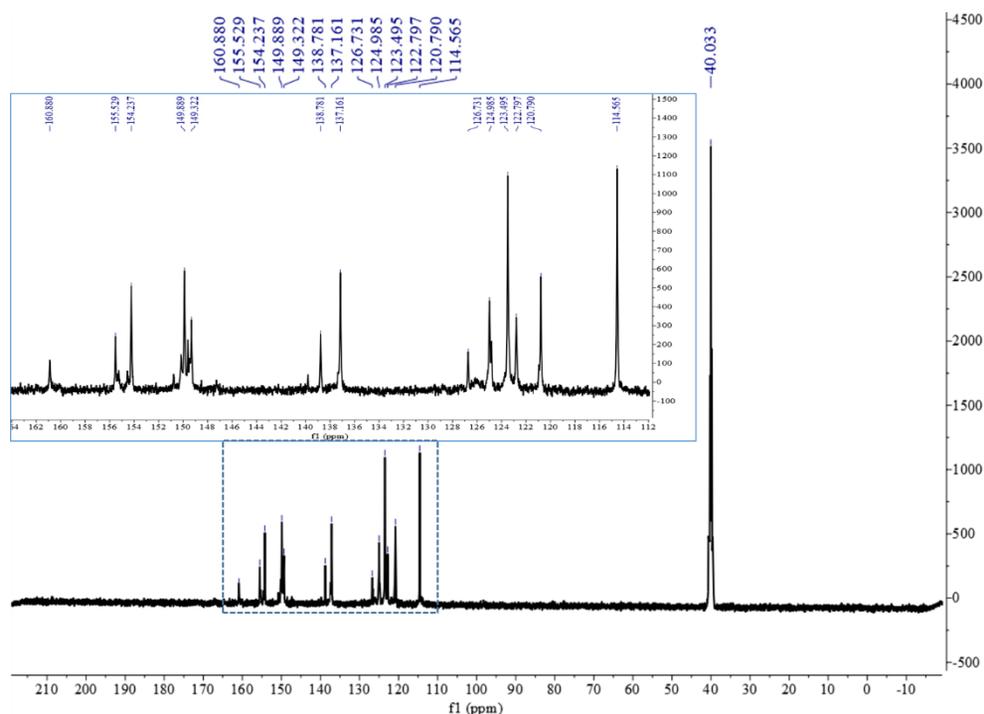
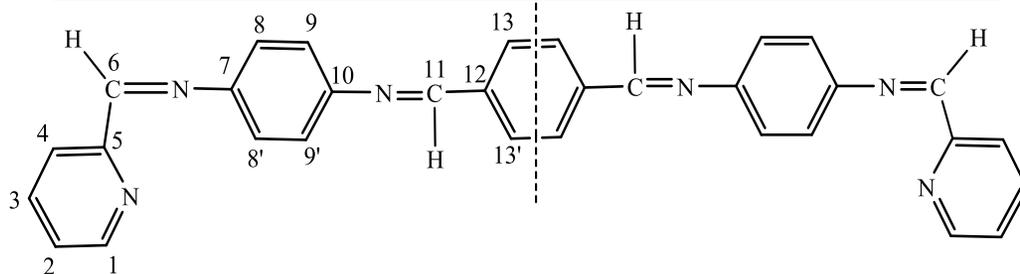
التكامل (H)	نمط الإشارة	الانزياح الكيميائي (ppm)	الإشارة البروتونية
6H	متعدد	6.628-7.668	6+6'+7+7'+9+9'
3H	متعدد	7.861-8.167	2+3+4
3H	متعدد	8.595-8.860	1+5+8

وبذلك يظهر لدينا أن مجموع البروتونات في الطيف (12H) وهو متطابق مع بنية المرتبطة المتناظرة والحاوية في مجملها على (24H).

5-3- دراسة بنية المرتبطة (L) باستخدام مطيافية (¹³C-NMR):

تم تسجيل طيف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني للمرتبطة (L) بوجود مذيب (DMSO)، ويظهر الشكل (5) الطيف الناتج.

يلاحظ من الطيف أن جميع الإشارات تقع في المجال العطري والحقل الضعيف وعدد هذه الإشارات الكربونية هو (13) إشارة تعود لـ (13) ذرة كربون في المركب كما هو واضح من صيغة المرتبطة (L)



الشكل (5) طيف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني للمرتبطة (L)

وأهم الاشارات في الطيف تعود لذرات (1, 6, 11) والتي تظهر عند أعلى قيم للانزياح الكيميائي وتدل على ارتباط الكربون بذرة عالية الكهرسلبية.

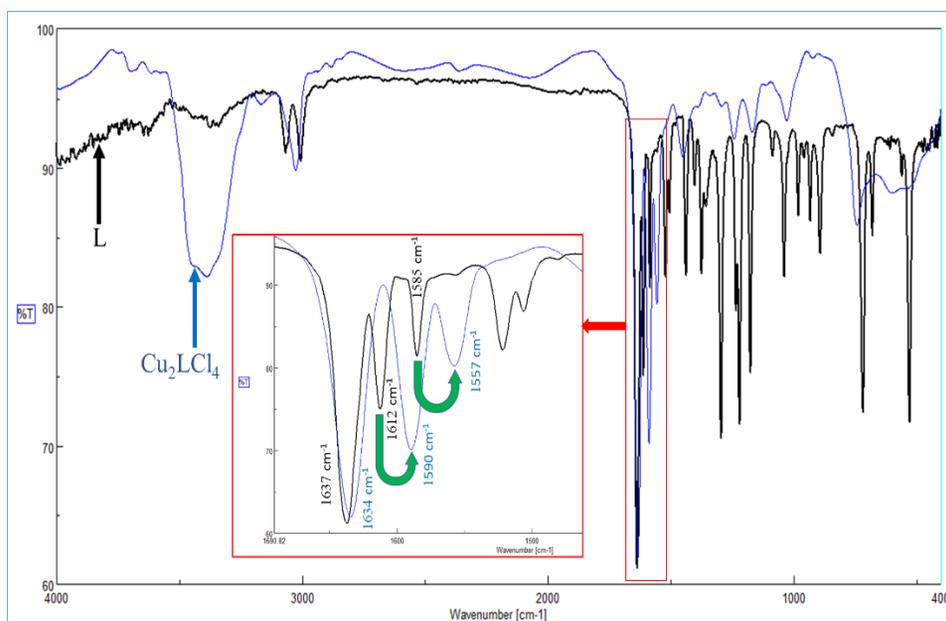
يبين الجدول التالي الاشارات الكربونية في الطيف والانزياح الكيميائي الموافق لكل منها.

الجدول (6) الاشارات الكربونية وانزياحاتها الكيميائية في طيف (13C-NMR) للمرتبطة (L)

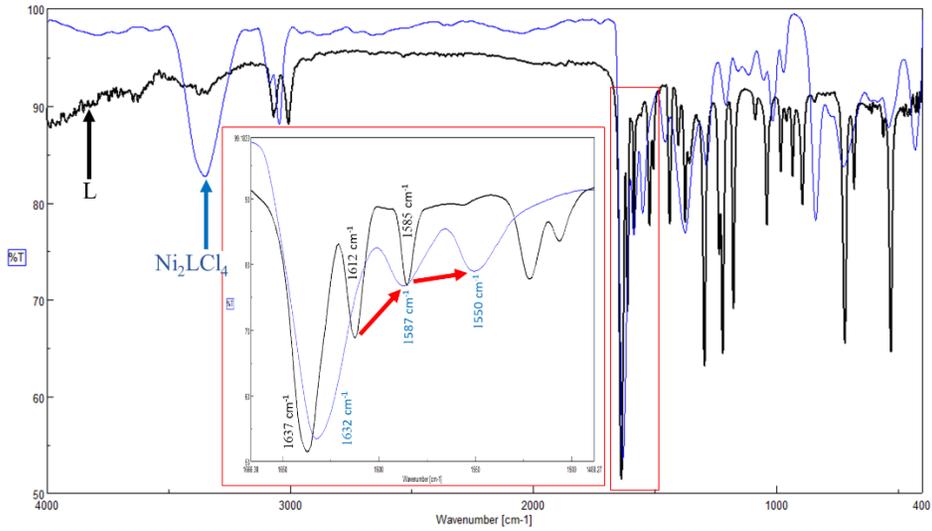
الانزياح الكيميائي (ppm)	الإشارة الكربونية	الانزياح الكيميائي (ppm)	الإشارة الكربونية
138.781	7	114.565	9,9'
149.322	10	120.790	8,8'
149.889	1	122.797	2
154.237	5	123.495	4
155.529	11	124.985	13,13'
160.880	6	126.731	3
		137.161	12

5-4- دراسة بنية المعقدات المعدنية للمرتبطة (L) باستخدام مطيافية (FT-IR):

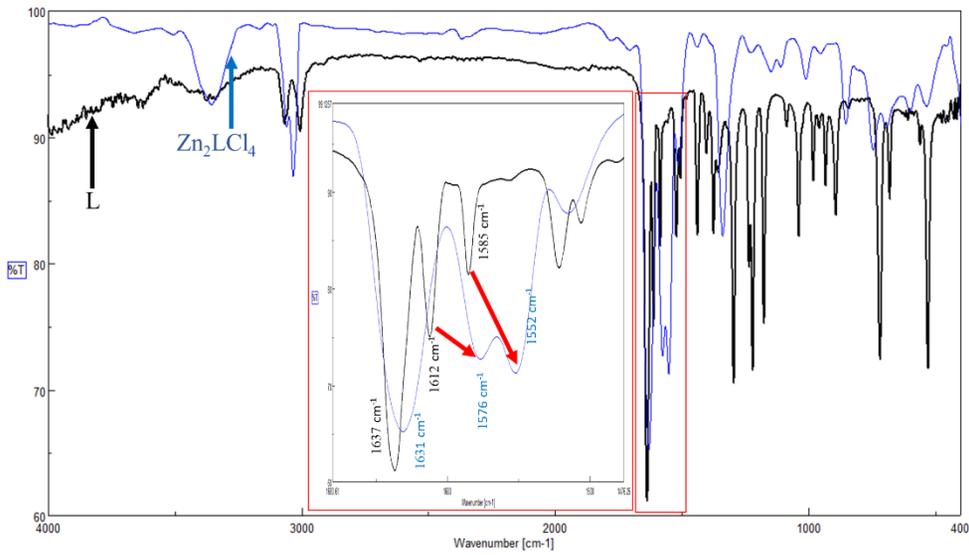
تظهر الأشكال التالية مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) لكل من المرتبطة والمعقدات المعدنية المحضرة.



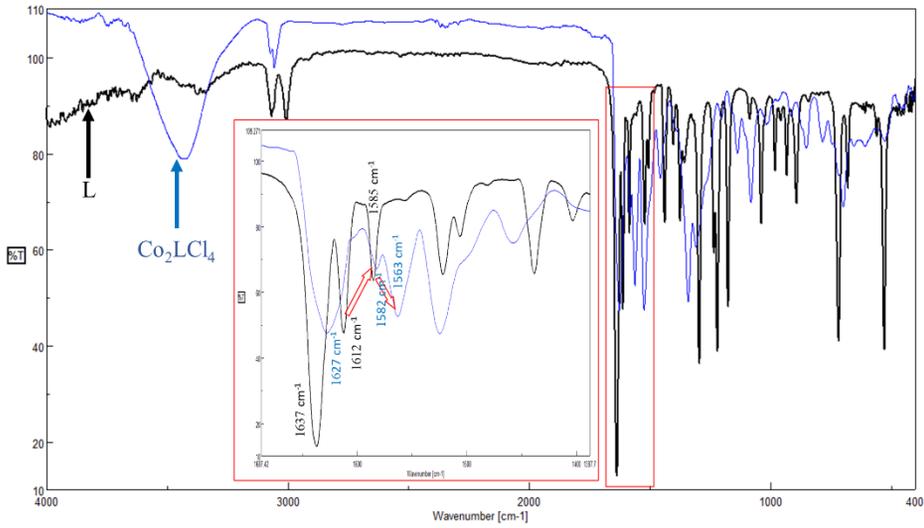
الشكل (6) مقارنة بين طيفي (FT-IR) لكل من المرتبطة (L) ومعقد النحاس



الشكل (7) مقارنة بين طيفي (FT-IR) لكل من المرتبطة (L) ومعقد النيكل



الشكل (8) مقارنة بين طيفي (FT-IR) لكل من المرتبطة (L) ومعقد الزنك



الشكل (9) مقارنة بين طيفي (FT-IR) لكل من المرتبطة (L) ومعقد الكوبالت

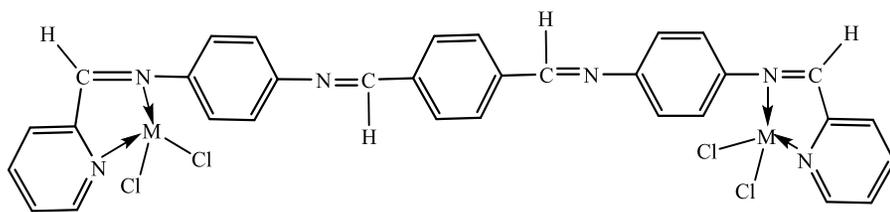
يلاحظ من الأطياف السابقة ومقارنتها حدوث انزياح لعصابتي الامتصاص ($C=N$ 1612 cm^{-1} , $C=N$ pyr 1585 cm^{-1}) وهذا يدل على حدوث التعقيد على ذرات الأزوت المشكلة لهذه الروابط، أما عصابة الامتصاص ($C=N$ 1637 cm^{-1}) فلا يحدث عليها أي انزياح ومنه نستنتج عدم مشاركتها بالتعقيد.

يبين الجدول التالي عصابات الامتصاص المميزة في المرتبطة والمعقدات المحضرة.

الجدول (7) عصابات الامتصاص المميزة في مطيافية (FT-IR) لكل من المرتبطة (L) ومعقداتها المعدنية المحضرة

Com	(C=N)1	(C=N)2	(C=N)pyr
L	1637	1612	1585
Cu_2LCl_4	1634	1590	1557
Ni_2LCl_4	1632	1587	1550
Zn_2LCl_4	1631	1576	1552
Co_2LCl_4	1627	1582	1563

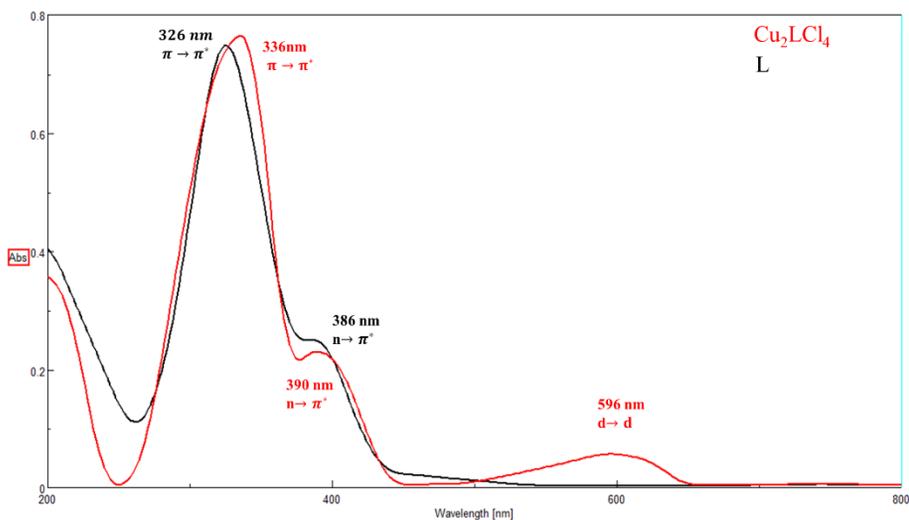
بذلك يمكن كتابة صيغة المعقدات المعدنية العامة وفق الشكل التالي:



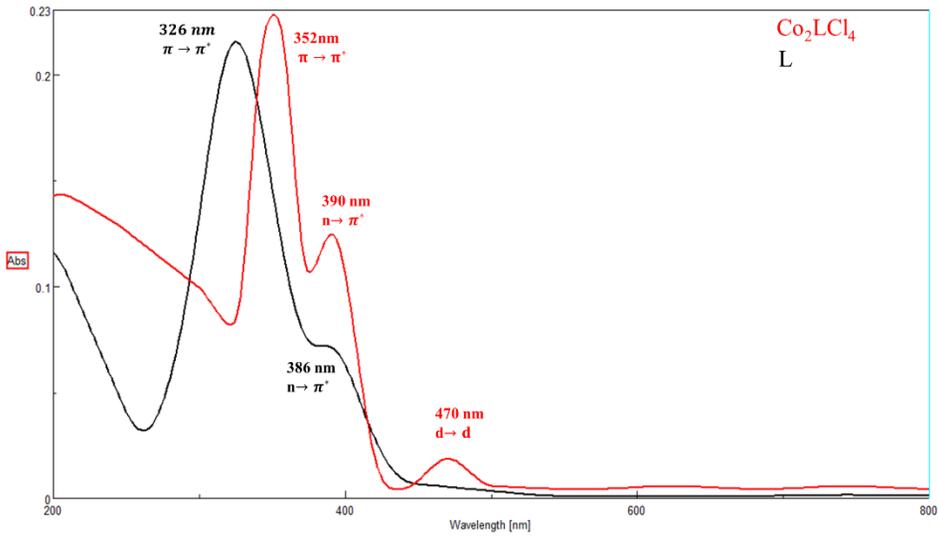
5-5- دراسة بنية المعقدات المعدنية للمرتبطة (L) باستخدام مطيافية (UV-Vis):

تم تسجيل طيف امتصاص الأشعة المرئية وفوق البنفسجية للمرتبطة والمعقدات المحضرة

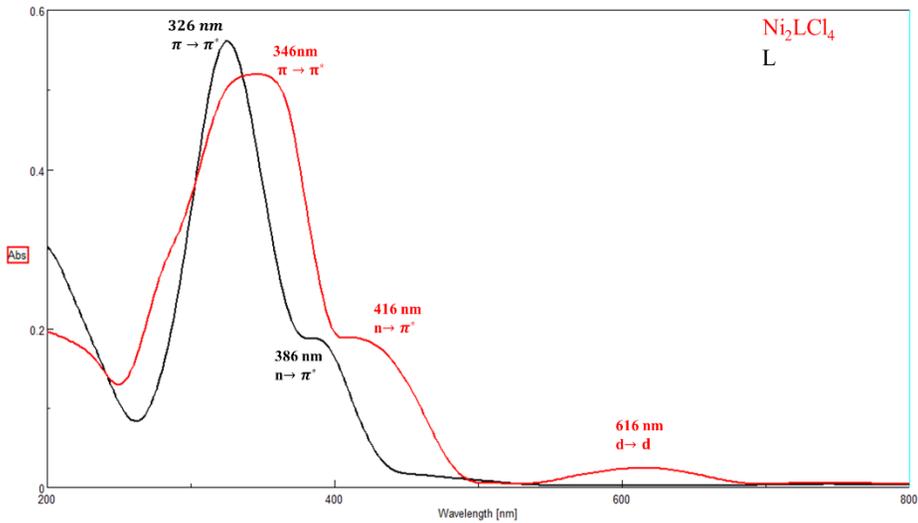
منها وهو ما تظهره الأشكال التالية:



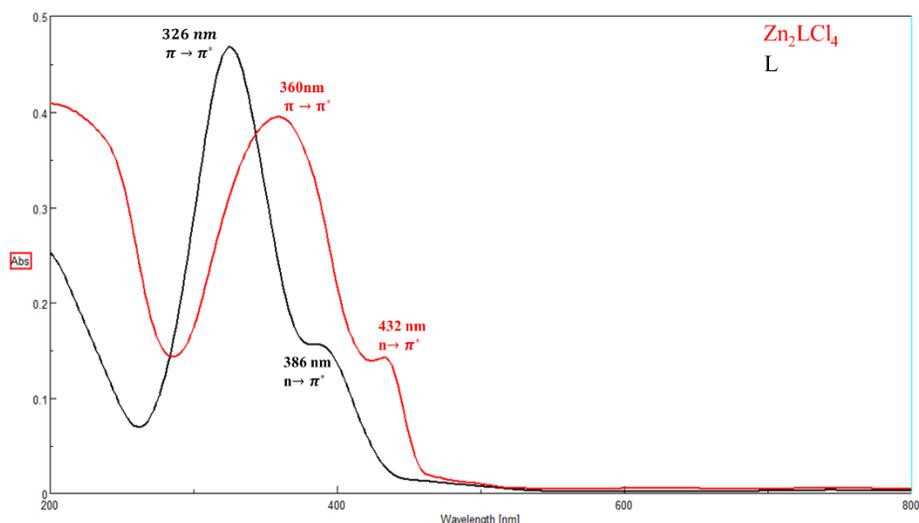
الشكل (10) مقارنة بين طيفي (UV-Vis) لكل من المرتبطة (L) ومعقد النحاس



الشكل (11) مقارنة بين طيفي (UV-Vis) لكل من المرتبطة (L) ومعقد الكوبالت



الشكل (12) مقارنة بين طيفي (UV-Vis) لكل من المرتبطة (L) ومعقد النيكل



الشكل (13) مقارنة بين طيفي (UV-Vis) لكل من المرتبطة (L) ومعقد الزنك

يلاحظ من خلال أطياف المعقدات انزياح في عصابتي الامتصاص العائدتين للانتقالات الالكترونية ($\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$) نحو الأعداد الموجية الأعلى. إضافة لظهور عصابة امتصاص مميزة في المجال المرئي تعود للانتقالات (d-d) في المعقدات المعدنية لكل من (Co, Ni, Cu).

يبين الجدول التالي الانتقالات الالكترونية في أطياف (UV-Vis) للمرتبطة والمعقدات المحضرة.

الجدول (8) عصابات الامتصاص المميزة في مطيافية (UV-Vis) لكل من المرتبطة المحضرة ومعقداتها المعدنية

Com	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$d \rightarrow d$
L	326	386	----
Cu ₂ LCl ₄	336	390	596
Co ₂ LCl ₄	352	390	470
Ni ₂ LCl ₄	346	416	616
Zn ₂ LCl ₄	360	432	----

6- الخلاصة والتوصيات:

- 1- تم في هذا البحث تحضير مرتبطة جديدة بمرحلتين من مشتقات البيريدين عن طريق تفاعل أسس شيف. وأثبتت بنيتها بالمطيافيات المتاحة.
- 2- تم تحضير معقدات معدنية لكل من معادن (Cu, Co, Ni, Zn) ودرست بنية هذه المعقدات وتبين أنها رباعية التساند وثنائية النوى.
- 3- أظهرت قياسات الناقلية للمعقدات المحضرة قيماً منخفضة مما يدل أن المعقدات غير كهربية.
- 4- تبين من خلال الدراسة وجود الكلور في كرة التساند الداخلية.
- 5- نوصي بتحضير مرتبطات جديدة أخرى من مشتقات البيريدين نظراً لتطبيقاتها الكبيرة وأهميتها العالية.
- 6- نوصي بتحضير معقدات للمرتبطة المحضرة مع أيونات معدنية جديدة.
- 7- نوصي بدراسة الفعالية البيولوجية للمرتبطة والمعقدات المعدنية المحضرة.

- [1] Revathi N, Sankarganesh M, Dhaveethu Raja J, et al. Bio-active mixed ligand Cu(II) and Zn(II) complexes of pyrimidine derivative Schiff base: DFT calculation, antimicrobial, antioxidant, DNA binding, anticancer and molecular docking studies. *J Biomol Struct Dyn* 2021; 39: 3012–3024.
- [2] Mohapatra RK, Sarangi AK, Azam M, et al. Synthesis, structural investigations, DFT, molecular docking and antifungal studies of transition metal complexes with benzothiazole based Schiff base ligands. *J Mol Struct* 2019; 1179: 65–75.
- [3] Mahato S, Meheta N, Kotakonda M, et al. Synthesis, structure, polyphenol oxidase mimicking and bactericidal activity of a zinc-schiff base complex. *Polyhedron* 2021; 194: 114933.
- [4] Rodríguez MR, Lavecchia MJ, Parajón-Costa BS, et al. DNA cleavage mechanism by metal complexes of Cu(II), Zn(II) and VO(IV) with a schiff-base ligand. *Biochimie* 2021; 186: 43–50.
- [5] Panchsheela Ashok U, Prasad Kollur S, Prakash Arun B, et al. In vitro anticancer activity of 4(3H)-quinazolinone derived Schiff base and its Cu(II), Zn(II) and Cd(II) complexes: Preparation, X-ray structural, spectral characterization and theoretical investigations. *Inorganica Chim Acta* 2020; 511: 119846.
- [6] Prakash A, Malhotra R. Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes of aminothiazole- derived Schiff base ligands: Synthesis, characterization, antibacterial and cytotoxicity evaluation, bovine serum albumin binding and density functional theory studies. *Appl Organomet Chem*; 32. Epub ahead of print February 2018. DOI: 10.1002/aoc.4098.

- [7] Eshaghi Malekshah R, Fahimirad B, Khaleghian A. Synthesis, Characterization, Biomedical Application, Molecular Dynamic Simulation and Molecular Docking of Schiff Base Complex of Cu(II) Supported on Fe₃O₄/SiO₂/APTS. *Int J Nanomedicine* 2020; Volume 15: 2583–2603.
- [8] Kupwade R V, Sawant VJ. Carbonyl releasing Schiff base complex of Fe (III): synthesis, physicochemical characterization, antimicrobial and anticancer studies. *J Chem Sci* 2020; 132: 44.
- [9] Kumar A, Kumar A. Synthesis, spectral characterization and antimicrobial effect of Cu(II) complexes of schiff Base Ligand, N-(3,4- dimethoxybenzylidene)-3-aminopyridine (DMBAP) Derived from 3,4-dimethoxybenzaldehyde and 3-aminopyridine. *Sci Temper* 2023; 14: 20–28.
- [10] Tang X, Zhang Z, Jing L, et al. Synthesis and antibacterial activity of Schiff base-pyridine quaternary ammonium salt-halamine compounds on cotton fabrics. *Cellulose*. Epub ahead of print 22 September 2023. DOI: 10.1007/s10570-023-05510-3.
- [11] Nguyen D-T, Nguyen TN, Pham T Van. Density Functional Theory Investigation of EPR Parameters for of Mn(II), Fe(II), Co(II) and Cd(II) complexes based on a tetradentate ONNO donor Schiff base ligand. *Vietnam J Catal Adsorpt* 2023; 12: 49–53.

فضاءات كيلير المكافئة المتواجد بها تطبيق

هولومورفي إسقاطي

الدكتور: محسن شيحة

كلية العلوم - جامعة البعث

ملخص البحث

نقدم في هذا البحث بعض فضاءات كيلير المتواجد بينها تطبيق هولومورفي إسقاطي. ثم نجد فضاءات كيلير الأخرى وهي L_n فضاءات (فضاءات كيلير ذات التقوس الوسطي غير الثابت).

كلمات مفتاحية:

فضاء كيلير المكافئ - تطبيق هولومورفي إسقاطي.

***Parabolically – Kahlerian spaces which exist
between them Holomorphically projective
mappings***

Abstract

In this paper we consider Kahlerian spaces which exist between them, and find other spaces (L_n - Spaces)

(Kahlerian spaces with non constant scalar curvature).

Key words:

Parabolically – Kahlerian space, Holomorphically projective mappings.

- مشكلة البحث:

تم تحديد بعض فضاءات كيلير المكافئية المتواجد بينها تطبيق هولومورفي إسقاطي والسؤال الذي يتبادر للذهن هل يوجد فضاءات أخرى غير هذه؟.

سنجد في هذا البحث فضاءات جديدة من فضاءات كيلير التي تكون فيها منطلقاً لتطبيقات هولومورفية إسقاطية.

- هدف البحث:

تحديد نوع جديد من فضاءات كيلير المكافئية الخاصة التي تكون منطلقاً لتطبيق هولومورفي إسقاطي. مغايرة لفضاءات كيلير المكافئية المعروفة مسبقاً.

- مقدمة البحث:

تمت دراسة التطبيقات الهولومورفية الإسقاطية بالعديد من الأعمال [1-14] .

وتم تحديد بعض فضاءات كيلير التي تمثل منطلقاً لتطبيقات هولومورفية إسقاطية.

و في الأعمال [15-19] تم إثبات أن فضاءات كيلير الإسقاطية هي منطلق لتطبيقات هولومورفية إسقاطية.

وكما وجدنا في [20] أن فضاءات كيلير ثابتة التقوس الهولومورفي يتواجد بينها تطبيق هولومورفي إسقاطي.

نتابع في بحثنا هذه إيجاد فضاءات كيلير المكافئية المغايرة للسابقة.

- المناقشة والنتائج:

تعريف أساسية:

تعريف (1):

فضاء كيلير المكافئ $K_n^{o(m)}$ هو فضاء ريمان V_n الذي يتواجد فيه إضافة إلى التنسور

(g_{ij}) تنسور (F_i^h) من النوع $\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$ يحقق الشروط:

- a) $F_\alpha^h F_i^\alpha = 0$
 b) $g_{i\alpha} F_j^\alpha + g_{j\alpha} F_i^\alpha = 0$
 c) $F_{i,j}^h = \frac{\partial F_i^h}{\partial x^j} + F_i^\alpha \Gamma_{\alpha j}^h - F_{\alpha j}^h \Gamma_{ij}^\alpha = 0$ (1)
 d) $Rang(F_i^h) = m$; $n \geq m \geq 2$

حيث Γ_{ij}^h رموز كريستوفل من النوع الثاني للفضاء $K_n^{o(m)}$

كما تتحقق في الفضاء $K_n^{o(m)}$ العلاقات الآتية:

- $g^{ai} F_\alpha^j + g^{aj} F_\alpha^i = 0$
 $R_{\alpha j k}^h F_i^\alpha = R_{i j k}^\alpha F_i^\alpha$ (2)
 $R_{\alpha i} F_j^\alpha + R_{\alpha j} F_i^\alpha = 0$

حيث: $\|g^{ij}\| = \|g_{ij}\|^{-1}$ و R_{ij}, R_{ijk}^h تنسورا ريمان وريثشي على الترتيب ويعرفان

كالآتي:

$$R_{ijk}^h = \partial_j \Gamma_{ik}^h - \partial_k \Gamma_{ij}^h + \Gamma_{ik}^\alpha \Gamma_{\alpha j}^h - \Gamma_{ij}^\alpha \Gamma_{\alpha k}^h \quad (3)$$

$$R_{ij} = R_{ij\alpha}^\alpha \quad (4)$$

نوجز بما يلي

خلاصة لمفهوم التطبيقات الهولومورفية الإسقاطية بين فضاءات كيلير المكافئية والشروط اللازمة والكافية لوجود تطبيق هولومورفي إسقاطي بين فضاءي كيلير - راجع المقالات [15-20].

بفرض $f: K_n^{o(m)} \longrightarrow \bar{K}_n^{o(m)}$ تطبيقاً ما ولنفرض أن كلا الفضاءين $\bar{K}_n^{o(m)}, K_n^{o(m)}$ منسوبان إلى نظام إحداثي مشترك ؛ أي إذا كانت $M \in K_n^{o(m)}, f(M) \in \bar{K}_n^{o(m)}$ فإن النقطتين المتقابلتين $M, f(M)$ وفق f الإحداثيات نفسها $x = (x^1, x^2, \dots, x^n)$.

في الفضاءين $\bar{K}_n^{o(m)}, K_n^{o(m)}$ نضع علامة /- / فوق عناصر الفضاء $\bar{K}_n^{o(m)}$ لتمييزها عن عناصر الفضاء $K_n^{o(m)}$ ، فمثلاً $\bar{\Gamma}_{ij}^h(x), \Gamma_{ij}^h(x)$ هي رموز كريستوفل للفضائين $\bar{K}_n^{o(m)}, K_n^{o(m)}$ و $\bar{F}_i^h(x), F_i^h(x)$ بنية (تركيب) الفضاءين $\bar{K}_n^{o(m)}, K_n^{o(m)}$

وتتحقق في الفضاء $K_n^{o(m)}$ العلاقة:

$$\bar{g}_{i\alpha} F_i^\alpha + \bar{g}_{j\alpha} F_j^\alpha = 0 \quad (5)$$

حيث: \bar{g}_{ij} التنتور المترى في الفضاء $\bar{K}_n^{o(m)}$.

- الآن نعرف التطبيق الهولومورفي الإسقاطي بين فضاءي كيلير المكافئين.

تعريف (2):

نسمي المنحني $C: x^h = x^h(t)$ في الفضاء $K_n^{o(m)}$ منحنياً هولومورفياً إذا بقي متجه المماس $\lambda^h(t) = \frac{dx^h(t)}{dt}$ للمنحني بالانسحاب الموازي له على طول المنحني واقعاً في المنطقة $E(\lambda, \bar{\lambda})$ المحددة بالمتجهين $\lambda^\alpha, \bar{\lambda}^h = \lambda^\alpha F_\alpha^h$ ، أي أنه تتحقق في الفضاء $K_n^{o(m)}$ العلاقة:

$$\lambda^h_\alpha \lambda^\alpha = \frac{d\lambda^h}{dt} + \Gamma^h_{\alpha\beta} \lambda^\alpha \lambda^\beta + \beta(t) \lambda^h \quad (6)$$

حيث: $\alpha(t), \beta(t)$ دالتين في المتغير t .

تعريف (3):

نسمي التطبيق $f: K_n^{o(m)} \longrightarrow \bar{K}_n^{o(m)}$ تطبيقاً هولومورفياً إسقاطياً إذا كانت صورة أي منحن هولومورفي في K_n هي منحن هولومورفي في \bar{K}_n .

كنا قد وجدنا في [11] الشروط اللازمة والكافية كي يوجد تطبيق هولومورفي إسقاطي بين فضاءي كيلير المكافين وسنلخصها من خلال المبرهنات (1), (2), (3).

مبرهنة (1):

الشرط اللازم والكافي كي يكون التطبيق $f: K_n^{o(m)} \longrightarrow \bar{K}_n^{o(m)}$ تطبيقاً هولومورفياً إسقاطياً هو أن تتحقق العلاقة الآتية وذلك في نظام إحداثي x مشترك:

$$\bar{\Gamma}^h_{ij} = \Gamma^h_{ij}(x) + \delta^h_{(i} \varphi_{j)} + F^h_{(i} \varphi_{j)} \quad (7)$$

حيث $\bar{\Gamma}^h_{ij}(x), \Gamma^h_{ij}(x)$ رموز كريستوفل للفضائين $\bar{K}_n^{o(m)}, K_n^{o(m)}$ على الترتيب، و φ_i تتسور موافق التغير (convector)، $\bar{\varphi}_i = \varphi_\alpha F_i^\alpha = \psi_i$ ، أي:

$$\psi_i(x) = \frac{\partial \psi(x)}{\partial x_i}$$

يحقق: $\bar{\psi}_i = \psi_\alpha F_i^\alpha = 0$.

ميرهنة (2):

الشرط اللازم والكافي كي يكون التطبيق $f: K_n^{o(m)} \rightarrow \bar{K}_n^{o(m)}$ تطبيقاً هولومورفياً إسقاطياً هو أن تتحقق في $K_n^{o(m)}$ العلاقات:

$$\begin{aligned} \bar{g}_{i,j,k} &= 2\psi_k \bar{g}_{ij} + \psi_i \bar{g}_{jk} + \psi_j \bar{g}_{ik} + \varphi_i \bar{F}_{jk} + \varphi_j \bar{F}_{ik} \\ \bar{F}_{ij} + \bar{F}_{ji} &= 0 \end{aligned} \quad (8)$$

حيث: $\bar{F}_{ij} = F_j^\alpha \bar{g}_{\alpha i}$

إذا كانت $\psi_i \neq 0$ يسمى التطبيق f تطبيقاً هولومورفياً إسقاطياً غير مبتذل وبخلاف ذلك يسمى f تطبيقاً مبتذلاً (عادياً).

في التطبيقات الهولومورفية الإسقاطية تتحقق العلاقة الآتية بين تنسوري ريمان $\bar{R}_{ijk}^h, R_{ijk}^h$ للفضائين $\bar{K}_n^{o(m)}, K_n^{o(m)}$ على الترتيب:

$$\bar{R}_{ijk}^h = R_{ijk}^h + \bar{\varphi}_{ij} \delta_k^h - \bar{\varphi}_{ik} \delta_j^h + \varphi_{ij} F_k^h - \varphi_{ik} F_j^h - \varphi_{[jk]} F_i^h \quad (9)$$

حيث:

$$\varphi_{ij} = \varphi_{i,j} - \bar{\varphi}_i \varphi_j - \varphi_i \bar{\varphi}_j \quad (10)$$

$$\bar{\varphi}_{ij} = \varphi_{\alpha j} F_i^\alpha = \bar{\varphi}_{i,j} - \bar{\varphi}_i \bar{\varphi}_j \quad (11)$$

وبالتالي استناداً إلى أن $\bar{\varphi}_i = \psi_i$ فإن:

$$\psi_{i,j} = \psi_{ij} + \psi_i \psi_j \quad (12)$$

الآن بتقليص العلاقة (9) بالدليلين k, h نحصل على العلاقة بين تنسوري ريتشي \bar{R}_{ij}, R_{ij} للفضائين $\bar{K}_n^{o(m)}, K_n^{o(m)}$ على الترتيب وهي التالية:

$$\bar{R}_{ij} = R_{ij} + n\bar{\varphi}_{ij} \quad (13)$$

من العلاقة الأخيرة نجد أن:

$$\bar{\varphi}_{ij} = \psi_{ij} = \frac{1}{n} [\bar{R}_{ij} - R_{ij}] \quad (14)$$

مبرهنة (3):

الشرط اللازم والكافي لوجود تطبيق هولومورفي إسقاطي غير مبتدل بين فضاءي كيلير المكافئين K_n, \bar{K}_n هو أن يتحقق في K_n الشرط:

$$a_{ij,k} = \lambda_{(i} g_{j)k} + \lambda_{(i} g_{j)\bar{k}} \quad (15)$$

حيث أن:

$$\begin{aligned} a_{i\bar{j}} + a_{i\bar{j}} &= 0 \\ a_{ij} &\equiv \exp(2\bar{\varphi}) \bar{g}^{\alpha\beta} g_{\alpha i} g_{\beta j} \\ \lambda_i &\equiv \exp(2\bar{\varphi}) \bar{g}^{\alpha\beta} g_{\alpha i} \varphi_{\beta} \end{aligned}$$

تعريف (4):

ليكن $\bar{K}_n(\bar{g}_{ij}, \bar{F}_i^h), K_n(g_{ij}, F_i^h)$ فضاءي كيلير المكافئين و: $f: K_n \xrightarrow{\bar{\varphi}_i} \bar{K}_n$ تطبيق هولومورفي إسقاطي من K_n إلى \bar{K}_n ،

وليكن $\frac{1}{K_n} \left(\frac{1}{g_{ij}}, \frac{1}{F_i^h} \right), \frac{1}{K_n} \left(\frac{1}{g_{ij}}, \frac{1}{F_i^h} \right)$ فضاءي كيلير المكافئين.

و $f: K_n \xrightarrow{\bar{\varphi}_i} \frac{1}{K_n}$ تطبيق هولومورفي إسقاطي من K_n إلى $\frac{1}{K_n}$ الموافق للمتجه $\bar{\varphi}_i$ ذاته،

نسمي التحويل الي ينقلنا من التطبيق الهولومورفي $f: K_n \xrightarrow{\bar{\varphi}_i} \bar{K}_n$ إلى التطبيق الهولومورفي $f: K_n \xrightarrow{\bar{\varphi}_i} \bar{K}_n$ تحويلاً هولومورفياً إسقاطياً من K_n إلى \bar{K}_n ، ويُرمز له بـ $\Gamma(g, \bar{g}, \bar{\varphi})$.

عندئذٍ كما وجدنا في [] تتحقق العلاقات:

$$\begin{aligned} a_{ij} &= \exp(2\bar{\varphi}) \bar{g}^{\alpha\beta} g_{\alpha i} \cdot g_{\beta j} \\ \frac{1}{a_{ij}} &= \exp(2\bar{\varphi}) g_{ij} \end{aligned} \quad (16)$$

واستناداً إلى [] نلاحظ أن العلاقة بين تنسوري ريتشي بين الفضاءين K_n ، \bar{K}_n المتواجد بينها تطبيق هولومورفي غير مبتدل، فإن تنسوري ريتشي R_{ij} ، \bar{R}_{ij} للفضائين يرتبطان بالعلاقة:

$$\bar{R}_{ij} = R_{ij} + n\bar{\varphi}_{ij} \quad (17)$$

حيث:

$$\bar{\varphi}_{ij} = \bar{\varphi}_{i,j} - \bar{\varphi}_i \bar{\varphi}_j = \varphi_{i,j} \quad (18)$$

$\bar{\varphi}_i$ متجه تدرج.

وبما أن الفضاءين K_n ، \bar{K}_n يحققان (16-b) فهما متوفقان (أي يوجد بينهما تطبيق توافقي).

وبالعودة إلى [] وجدنا أن تنسوري ريتشي للفضائين المتواجد بينهما تطبيق توافقي:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\bar{R}_{ij}} - \frac{1}{2(n-1)} \bar{R} \frac{1}{a_{ij}} &= \\ &= R_{ij} - \frac{1}{2(n-1)} R g_{ij} + (n-2) \left(\bar{\varphi}_{ij} + \frac{1}{2} \Delta_1 \bar{\varphi} g_{ij} \right) \end{aligned} \quad (19)$$

حيث $\frac{1}{R}, R$ التقوس العددي للفضائين $\frac{1}{K_n} K_n$ على الترتيب.

$$\Delta_1 \bar{\varphi} = g^{\alpha\beta} \bar{\varphi}^\alpha \bar{\varphi}^\beta$$

وباعتبار أن K_n ثابت التقوس الهولومورفي عندئذٍ تتحقق العلاقة:

$$R_{ij} - \frac{R}{2(n-1)} g_{ij} = -\frac{1}{8} \frac{n(n-3)}{n+1} k g_{ij} \quad (20)$$

$$k = \frac{-4R}{n(n+1)} \text{ حيث:}$$

تكتب العلاقة (18) بدلالة (17) و (20) على النحو:

$$\begin{aligned} \bar{R}_{ij} - \frac{1}{2(n-1)} \frac{1}{R} \bar{a}_{ij} &= \\ &= -\frac{n(n-3)}{8(n+1)} k g_{ij} + (n-2) \left(\frac{1}{2} \Delta_1 \bar{\varphi} g_{ij} - \bar{k} \bar{g}_{ij} \right) \\ &= (n-2) \left[\left(\frac{1}{2} \Delta_1 \bar{\varphi} - \frac{n(n-3)}{8(n+1)(n-2)} k \right) g_{ij} - \bar{k} \bar{g}_{ij} \right] \end{aligned} \quad (21)$$

بفرض أنه $\frac{1}{K_n}$ فضاء ثابت التقوس الهولومورفي ، عندئذٍ تتحقق فيه العلاقات

(20), (21)، ومنه يكون:

$$a g_{ij} = \bar{a} \bar{g}_{ij} \quad (22)$$

حيث:

$$\bar{a} = \bar{k} , a = \frac{1}{2} \left(\Delta_1 \bar{\varphi} - \frac{n(n-3)}{8(n+1)(n-2)} k + \bar{k} e^{2\bar{\varphi}} \right) \quad (23)$$

ويكون التطبيق $f: K_n \xrightarrow{\bar{\varphi}_i} \bar{K}_n$ غير مبتذل إذا فقط إذا كان $a = \bar{a} = 0$ هذا يعني أن $\bar{K}_n = 0$ أي أنه بفرض $\bar{K} = 0$ فإن $\frac{1}{\bar{K}_n}$ لا يمكن أن يكون فضاء ثابت التقوس الهولومورفي.

بهذا فإن التحويل $\Gamma(g, \bar{g}, \bar{\varphi})$ ينقلنا من الفضاءات ثابتة التقوس الهولومورفي إلى تحويلات من الفضاء $\frac{1}{\bar{K}_n}$ إلى $\frac{1}{K_n}$ غير ثابتة التقوس بشكل عام . واستناداً إلى (16) و (19) يمكننا أن نكتب:

$$\frac{1}{\bar{R}}_{ij} = p \frac{1}{\bar{a}}_{ij} + q \bar{g}_{ij} \quad (24)$$

حيث:

$$p = \frac{1}{2(n-1)} \frac{1}{\bar{R}} + n - 2 \left(\frac{1}{2} \Delta_1 \bar{\varphi} - \frac{n(n-3)}{8(n+1)(n-2)} k \right) e^{2\bar{\varphi}}$$

$$q = -\bar{k}(n-2)$$

وباعتبار أنه تتحقق في التطبيق $f: K_n \xrightarrow{\bar{\varphi}_i} \bar{K}_n$ العلاقة:

$$\bar{\Gamma}_{ij}^h = \Gamma_{ij}^h + \delta_i^h \varphi_j + \delta_j^h \varphi_i + \varphi_j F_i^h + \varphi_i F_j^h \quad (25)$$

فإنه استناداً إلى (16) وإلى أن العلاقة بين مركبات كريستوفل للفضائين المتواجد بينهما تطبيق توافقي:

$$\bar{\Gamma}_{ij}^h(x) = \Gamma_{ij}^h + \varphi_i \delta_j^h + \varphi_j \delta_i^h - \varphi^{\bar{h}} g_{ij} \quad (26)$$

نجد:

$$\Gamma_{ij}^h = \frac{1}{\bar{\Gamma}}_{ij}^h - (\delta_i^h \varphi_j + \delta_j^h \varphi_i + \varphi_j F_i^h + \varphi_i F_j^h) + \frac{1}{\bar{a}}_{ij} \frac{1}{\bar{\varphi}} \quad (27)$$

حيث:

$$\left\| \frac{1}{\bar{a}_{ij}} \right\| \text{ عناصر المصفوفة العكسية لـ } \frac{1}{\bar{a}}^{hk} \text{ و } \frac{1}{\bar{\varphi}}^{\bar{h}} = \bar{a}^{h\alpha} \varphi_{\bar{\alpha}}$$

لذلك نجد أن :

$$\bar{\Gamma}_{ij}^h = \bar{\Gamma}_{ij}^h + \frac{1}{\bar{a}_{ij}} \frac{1}{\bar{\varphi}}^{\bar{h}} \quad (28)$$

$$\bar{g}_{ij/k} = \frac{1}{\bar{a}_{ki}} \frac{1}{\bar{\varphi}}^{\bar{\alpha}} \bar{g}_{\alpha j} + \frac{1}{\bar{a}_{kj}} \frac{1}{\bar{\varphi}}^{\bar{\alpha}} \bar{g}_{\alpha i} \quad (29)$$

بأخذ المشتق موافق التغير في (24) في الفضاء K_n واستناداً إلى (28), (29) زالى أن
 p, q صوامد وحيث أن:

$$\frac{1}{\bar{a}_{ij/k}} = 2\bar{\varphi}_{\bar{k}} \frac{1}{\bar{a}_{ij}} + \varphi_{\bar{i}} \frac{1}{\bar{a}_{kj}} + \varphi_{\bar{j}} \frac{1}{\bar{a}_{ki}} + \varphi_{(i} F_{j)k}$$

نجد أن:

$$\frac{1}{\bar{R}_{ij/k}} = p\varphi_{\bar{k}} \frac{1}{\bar{a}_{ij}} + (p+q) \left[\varphi_{\bar{i}} \frac{1}{\bar{a}_{kj}} + \varphi_{\bar{j}} \frac{1}{\bar{a}_{ki}} \right] + \varphi_{(i} F_{j)k}$$

$$\frac{1}{\bar{R}_{ij/k}} = \sigma_k \frac{1}{\bar{a}_{ij}} + \nu_i \frac{1}{\bar{a}_{kj}} + \nu_j \frac{1}{\bar{a}_{ik}} + \varphi_{(i} F_{j)k} \quad (30)$$

حيث:

$$\sigma_k = 2p\varphi_{\bar{k}} \text{ , } \nu_i = (p+q)\varphi_{\bar{i}}$$

الآن بتقليص العلاقة (30) بـ $\frac{1}{\bar{a}_{ij}}$ نجد:

$$\frac{1}{\bar{R}_k} = n\sigma_k + 2\nu_k + 2\varphi_{\bar{k}} = \left(n + \frac{1}{p} \right) \sigma_k + 2\nu_k$$

وبتقليص (30) بـ $\frac{1}{a_{jk}}$ نجد:

$$\frac{1}{2} \frac{1}{R_i} = \left(n + \frac{1}{p} \right) \sigma_i \nu_i$$

وبالتالي نجد أن:

$$\sigma_i = N_1 \frac{1}{R_i} \quad , \quad \nu_i = N_2 \frac{1}{R_i} \quad (31)$$

حيث:

$$N_1 = \frac{n}{\left(n + \frac{1}{p} \right) (n-1)} \quad , \quad N_2 = \frac{-1}{(n-1)}$$

حيث: $\frac{1}{R}$ التقوس الوسطي للفضاء \bar{V}_n ، $\frac{1}{R_i} = \partial_i \frac{1}{R}$.

استناداً إلى (31) نجد أن (30) تدل على علاقة تنسورية تحدد جوهر الفضاء $\frac{1}{K_n}$.

- ملحوظة:

نرمز لجميع الفضاءات $\frac{1}{K_n}$ التي تحقق الشروط (16) والتي تقوسها العددي ليس ثابت بـ $(L_n - \text{فضاءات}, n > 2)$ ، .

لكن من (31) نجد أن σ_i, ν_i هي متجهات تدرج مختلفة عن الصفر وبالتالي من (30) ينتج أن المتجه $\frac{1}{R_{ij}} - \sigma \frac{1}{a_{ij}}$ في الفضاءات L_n تحقق العلاقة:

$$a_{ij/k} = \lambda_{(i} g_{j)k} - \lambda_{(\bar{i}} F_{j)k}$$

نجد من هنا واستناداً إلى المبرهنة (3) في المقالة السابقة أن جميع فضاءات L_n تسمح بتطبيقات هولومورفية إسقاطية غير مبتذلة.

مما سبق نصل إلى صحة المبرهنة الآتية:

- مبرهنة (4):

إن فضاءات كيلير المكافئية غير ثابتة التقوس الهولومورفي (L_n -فضاءات) المتولدة عن التحويل $\Gamma(g, \bar{g}, \bar{\varphi})$ يتواجد بينها تطبيقات هولومورفية إسقاطية غير مبتذلة.

المراجع الأجنبية

- 1- Eisenhart L.P. Riemannian geometry. Princeton Univ. Press. 1926.
- 2 - T. Otsuki and Y. Tashiro, on curves in Kahlerian spaces, Math. J.Okayama Univ. 4(1954), 57-78.
- 3- D.V.Beklemishev, differential geometry of spaces with an almost complex structure, (Russian), in: Itoget Nauki, Geometric, 1963. All-union institute for Scientific and technical information Moscow, (1965), 165-212.
- 4- K. Yano, Differential geometry on complex and almost complex spaces. Oxford-London-New York-Paris-Frankfurt: Pergamon Press. XII, 1965, 323p
- 5- PETROV, A, Z. : New methods in general relativity theory. Moscow: Nauka, 495., (1966).
- 6- M. Prvanovic, a note in holomorphically projective transformations of the Kahler spaces, Tensor New Ser. 35 (1981), 99-104.
- 7- DOMASHEV, V.V., MIKE S, J.: Theory of holomorphically projective mappings of Kählerian spaces. Math. Notes 23, pp. 160-163, 1978; Mat. Zametki 23, pp. 297-303, 1978.
- 8- RADULOVICH, ZH.: Holomorphically- Projective mappings of parabolically – Kahlerian Spaces. Math. Montisnigri, Vol VIII, 159-184, 1997.
- 9- SINYUKOV, N.S.: Geodesic mappings of Riemannian spaces. Nauka, Moscow, 1979.
- 10-M. Prvanovic, a note in holomorphically projective transformations of the Kahler spaces, Tensor New Ser. 35 (1981), 99-104.
- 11-V.V. Vishnevsky, A.P. Shirokov, V.V. Shurigin, Spaces

- over Algebra, Kazan Univ. Press, Kazan, (1985).
- 12-Sinyukov N.S.; Kurbatova, I.N.; Mikeš, J. Holomorphically projective map-pings of Kähler spaces. Odessk. Univ., 69 p. (1985).
- 13-MIKEŠ, J.: Holomorphically projective mapping and their generalizations. J. Math. Sci. New York, Vol. 89, No. 3, pp. 1334-1353, 1998
- 14-AL LAMY, RAAD J., MIKEŠ, J., SKODOV A, M.: On holomorphically projective mappings from equiaffine generally recurrent spaces onto Kählerian spaces. Arch. Math. (Brno) 42, suppl., pp. 291-299, 2006.
- 15-Shiha, M., Mikeš J.: The Holomorphically- Projective Mappings of Parabolically- Kahlerian Spaces. (Russian) Dep. in UkrNIINTI, Kiev, N 1128-Uk91, 19p., 1991.
- 16-Shiha, M., Mikeš J.: On equidistant parabolically- kahlerian spaces. (Russian) Trudy Geom. Sem., 22, 97-107, 1994.
- 17-Shiha, M., Mikeš, J.: on holomorphically projective flat parabolically – Kahlerian spaces . Grant No. 201/05/2707 CZEch Science Foundation and Council of Czech Government MSN No. 6198959214 (2005).
- 18-Shiha, M., Mikeš J. On holomorphically projective flat parabolically Kählerian spaces. Contemporary Geom. and Related Topics. Čigoja Publ. Comp. 250, 467-474, 2006.
- 19-Shiha, M.: On the theory of holomorphically projective mappings parabolically – kahlerian spaces . Diff. Geometry and its App. Conf. Opava ,157-160 ,1993.
- 20-Shiha, M., the holomorphically projective mappings of parabolically – Kahlerian spaces (Russian), Moscow (1994).