مجلة جامعة حمص

سلسلة العلوم الأساسية

مجلة علمية محكمة دورية

المجلد 48 . العدد 5

1448 هـ - 2026 م

الأستاذ الدكتور طارق حسام الدين رئيس جامعة حمص **المدير المسؤول عن المجلة**

أ. د. وليد حمادة	**رئيس تحرير مجلة جامعة حمص للعلوم الإنسانية**
د.نعيمة عجيب	**رئيس تحرير مجلة جامعة حمص للعلوم الطبية والهندسية والأساسية والتطبيقية**

د.محمد فراس رمضان	عضو هيئة التحرير
د. مضر سعود	عضو هيئة التحرير
د. ممدوح عبارة	عضو هيئة التحرير
د. موفق تلاوي	عضو هيئة التحرير
د. طلال رزوق	عضو هيئة التحرير
د. أحمد الجاعور	عضو هيئة التحرير
د. الياس خلف	عضو هيئة التحرير
د. روعة الفقس	عضو هيئة التحرير
د. محمد الجاسم	عضو هيئة التحرير
د. خليل الحسن	عضو هيئة التحرير
د. هيثم حسن	عضو هيئة التحرير
د. أحمد حاج موسى	عضو هيئة التحرير

تهدف المجلة إلى نشر البحوث العلمية الأصيلة، ويمكن للراغبين في طلبها الاتصال بالعنوان التالي:

رئيس تحرير مجلة جامعة حمص

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

. هاتف / فاكس : 2138071 31 963 ++

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

. البريد الالكتروني : journal.homs-univ.edu.sy

ISSN: 1022-467X

شروط النشر في مجلة جامعة حمص

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.
- **اذا كان الباحث طالب دراسات عليا:**

يجب إرفاق قرار تسجيل الدكتوراه / ماجستير + كتاب من الدكتور المشرف بموافقته على النشر في المجلة.

- **اذا كان الباحث عضو هيئة تدريسية:**

يجب إرفاق قرار المجلس المختص بإنجاز البحث أو قرار قسم بالموافقة على اعتماده حسب الحال.

- **اذا 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.

- **اذا 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 بالنسـبة لكليات (الآداب – الاقتصـاد– 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 17.5×25 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

ـ كتابة النص Simplified Arabic قياس 13 عادي ـ 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 للنشـر في المجلة يدل ضـمناً على عدم نشـره 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 ـ الحرف الأول من الاسم تتبعه فاصلة ـ سنة النشر ـ وتتبعها معترضة (–) عنوان الكتاب ويوضع تحته خط وتتبعه نقطة ـ دار النشر وتتبعها فاصلة ـ 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:

ـــ بعد الكنية والاسم وسنة النشر يضاف عنوان البحث وتتبعه فاصلة، اسم المجلد ويوضع تحته خط وتتبعه فاصلة ـــ المجلد والعدد (كتابة مختزلة) وبعدها فاصلة ـــ 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 حمص

1. **دفع رسم نشر (50000) ل.س أربعون ألف ليرة سورية عن كل بحث لكل باحث يريد نشره في مجلة جامعة البعث.**
2. **دفع رسم نشر (200000) 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 (15000) ل.س ستة آلاف ليرة سورية رسم موافقة على النشر من كافة الباحثين.**

المحتوى

اسم البحث	اسم الباحث	الصفحة
اصطناع مشتقات جديدة من الفينتوين مع كل من 4,2- ثنائي نترو فينيل هيدرازين وحمض أورتو الأنثرانيلك وفق تفاعل مانيخ ودراسة فعاليتها البيولوجية	د. ثناء شريتح	40-11
تحضير أكسيد الألومنيوم النانوي بطريقة خضراء باستخدام مستخلص نبات الصبار (Aloe vera) وتطبيقاته في إزالة اليورانيوم (VI) من المحاليل المائية	د. محمد نور الخضر	72-41
تعقيد واستخلاص البلاديوم (II) بواسطة المركب μ-اميدو دي ثيو ثنائي حمض الفوسفوريك رباعي فنيل استر ودراسة البنية البلورية للمركب ومعقده	د. معين نعمان	94-73
طريقة نيوتن المنظمة مقابل التدرج المتسارع لنيستروف: التقارب، الاستقرار، وخطط التبديل التكيفي	غيداء خضور أ.م.د. بشرى رجب عباس د. نجود حسن	116-95

Synthesis of New Phenytoin Derivatives with Both 2,4-Dinitrophenylhydrazine and *ortho*-Aminobenzoic Acid via Mannich Reaction and Study of their Biological Activity

* Thanaa Shriteh

Abstract

This study aimed to develop novel derivatives of the anticonvulsant drug phenytoin via a three-component Mannich reaction to enhance its biological activity: Phenytoin was synthesized and subsequently reacted with 2,4-dinitrophenylhydrazine and 2-aminobenzoic acid in the presence of formaldehyde, yielding two new derivatives (M1) and (M2). The structures of the synthesized compounds were confirmed using Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy, Proton Nuclear Magnetic Resonance (^{1}H NMR), and Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance (^{13}C NMR) spectroscopy. The results showed the characteristic signals for the methylene bridge protons at approximately 4.73 ppm and 4.34 ppm in the derivatives, confirming the successful formation of the Mannich base. Biological studies revealed a significant improvement in activity. While the parent phenytoin showed no antimicrobial efficacy, the Mannich derivative (M1) exhibited dose-dependent inhibitory activity against Gram-positive bacteria (*Staphylococcus aureus*). This indicates that chemical modification via the Mannich reaction is a promising strategy for enhancing the pharmacological profile of the parent drug.

Keywords: Phenytoin, Three-component synthesis, Mannich base, Antibacterial activity, NMR spectroscopy.

*) Dr. for organic chemistry: Department of chemistry–Faculty of science–Homs university, SYRIA

اصطناع مشتقات جديدة من الفينتوين مع كل من 4,2- ثنائي نترو فينيل هيدرازين وحمض أورتو الأنثرانيلك وفق تفاعل مانيخ ودراسة فعاليتها البيولوجية

د. ثناء شريتح *

ملخص البحث

في هذه الدراسة تم تطوير مشتقات جديدة لمركب الفينتوين عبر تفاعل مانيخ ثلاثي المكونات، وذلك لتعزيز نشاطه البيولوجي. تم تحضير الفينتوين ومن ثم تفاعله مع كل من 4,2-ثنائي نترو فينيل هيدرازين وحمض 2-أمينو البنزوئيك (كل على حدة) بوجود فورم الدهيد، لينتج مشتقين جديدين (M1) و (M2) . تم تأكيد بنية المركبات المحضرة باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) والطنين النووي المغناطيسي البروتوني والكربوني .

أظهرت النتائج ظهور إشارة بروتونات جسر الميتيلين حوالي(4.73ppm و4.34ppm) في المشتقين، مما يؤكد نجاح تفاعل مانيخ. كشفت الدراسة البيولوجية تحسناً ملحوظاً في النشاط، حيث لم يظهر الفينتوين الأصلي أي فعالية مضادة للميكروبات، بينما أبدى المشتق (M1) فعالية متزايدة مع زيادة التركيز ضد البكتيريا موجبة الغرام(*Staphylococcus aureus*) ، مما يشير إلى أن التعديل الكيميائي عبر تفاعل مانيخ يعد طريقة ناجحة لتعزيز الفعالية الدوائية للمركب الأصلي.

كلمات مفتاحية: فنتوين، اصطناع ثلاثي المكون، النشاط المضاد للجراثيم، الطنين النووي المغناطيسي ، مشتق مانيخ.

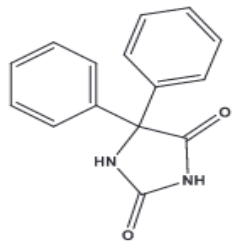
*) أستاذ مساعد في قسم الكيمياء- كلية العلوم – جامعة حمص – سورية

1- مقدمة:

يُعد الفينتوين من أكثر الأدوية المضادة للصرع استخداماً، إلا أن ذوبانيته المائية المنخفضة تمثل تحدياً كبيراً فتحضيره الصيدلاني. غالباً ما يعطي عموماً على شكل ملح الصوديوم في وسط قاعدي قوي (pH= 10–12)، مما يسبب تهيجاً معوياً للمرضى، في حين يؤدي الحقن العضلي لترسب الدواء في موقع الحقن وبطء امتصاصه، مما يجعله غير مناسب لحالات الطوارئ. ويتم حقنه وريدياً في محلول يحتوي على 40 %بروبيلين غليكول و10% إيثانول بوسط أساسي(pH= 12) ، مما يحمل مخاطر عالية بسبب قلويته الشديدة وإمكانية ترسب الدواء[1,2].

كما يُعد الفينتوين، المشتق من مركبات الهيدانتوين (انظر الشكل(1))، دواءً كلاسيكياً مضاداً للصرع وعلاجاً شائعاً للنوبات التشنجية الحادة [3]. تتجاوز فعالية هذا المركب مجال علم الأعصاب لتشمل تأثيرات علاجية متعددة، مثل تنظيم اضطراب القلب، وتثبيط تكاثر الفيروسات، وتخفيف القلق، وغيرها [4–6].

أدى التطوير الكيميائي لمشتقات الهيدانتوين إلى توسيع نطاق تطبيقاتها الحيوية بشكل كبير، حيث اكتسبت الأنواع الجديدة خصائص دوائية متنوعة تشمل مضادات الالتهاب، ومضادات الميكروبات، ومضادات السكري والملاريا، بالإضافة إلى فعاليتها كمثبطات للتآكل المعدني [7–10].



الشكل(1): الصيغة التركيبية للفنتوين

في عام 2019، تم من قبل الباحث Walid Guerrab وفريقه اصطناع مركب جديد من الثيوهيدانتوين، وهو
2,2−diphenyl−2H,3H,5H,6H, 7H−imidazo[2,1−b][1,3]thiazin−3−one (PIT).

تم التحقق من البنية البلورية للمركب باستخدام SC−XRD وأظهرت توافقاً ممتازاً مع الحسابات النظرية (DFT). بين تحليل سطح هيرشفيلد هيمنة تفاعلات H···H و H···C في استقرار الشبكة البلورية. كما تم دراسة الخصائص الإلكترونية باستخدام HOMO−LUMO وMEP وNBO لفهم التفاعلية ونمط التهجين وشحنة الالكترون ضمن بنية الجزيء المدروس [11].

في دراسة حديثة عام 2022، قام رهول تشوهان (Rahul Chauhan) وفريقه بتصنيع سلسلة جديدة من مشتقات الفينيتوين عبر اقترانه بأنيلينات مختلفة، وتقييمها حسابياً ودوائياً. أظهر المشتق الحاوي على مجموعتي كلور (C2 وC5) فعالية واعدة مضادة للقلق ومرخية للعضلات ومضادة للاختلاج، مقاربة للديازيبام، مما يرشحه لتطوير علاجات لاضطرابات الجهاز العصبي المركزي [12].

في عام 2024، نجح الباحث عبد الرزاق المعتوق الله وزملاؤه في اصطناع مشتق جديد للفينتوين باستخدام الأحماض الأمينية، الذي أظهر في النمذجة الحاسوبية قدرة عالية على تثبيط الإنزيم الرئيسي لفيروس كوفيد−19 (Mpro) مع طاقة ارتباط بلغت −7.3kcal/mol ، متفوقاً على الفينيتوين الأصلي. كما تنبأت الدراسات الحاسوبية بملف دوائي محسن من حيث التوافر الحيوي والسمية، مما يجعله مرشحاً واعداً للدراسات المخبرية اللاحقة [13].

في عام 2025، تم من قبل الباحثة Amil−Miranda وفريقها تصنيع ملح الفينتوين−بيبيريدين لتحسين ذوبانيته باستخدام تقنية الطحن الميكانيكي المدعوم بمذيب، والتي

تعتبر طريقة خضراء وفعّالة. أظهرت التحاليل الطيفية والأشعة السينية انتقال البروتون وتشكل طور صلب جديد يتوافق مع تشكل الملح، مؤكدة نجاح الاستراتيجية في تطوير شكل دوائي محسن[14] .

2- هدف البحث:

يهدف هذا البحث إلى:

1) اصطناع مشتقين جديدين للفينتوين وفق تفاعل مانخ.
2) توصيف المركبان الناتجان باستخدام أطياف الأشعة تحت الحمراء والطنين النووي البروتوني والكربوني.
3) دراسة الفعالية البيولوجية للمركبات اتجاه بكتريا ايجابية وسلبية الغرام .

3- 3- القسم التجريبي:

3-1- الأجهزة والمواد الكيميائية المستخدمة:

- جهاز طيف الطنين النووي المغناطيسي بروتوني وكربوني نموذج 400MHz من شركة Bruker السويسرية.
- جهاز درجة الانصهار Electrothermal Melting Point Apparatus
- ميزان حساس نوع artorius BL-210S
- سخان مزود بمحرك مغناطيسي Agimatic P-Selecta 243
- مبخر دوار نموذج 4.91 من شركة Normschiff الألمانية
- مصباح UV مزود بلمبتين 254 nm و366 nm من شركة DESAGA الألمانية.

3-2- المواد الكيميائية المستخدمة :

- بنزل (Benzil) ، يوريا، 4,2 – ثنائي نترو فنيل هيدرازين،2- أمينو حمض البنزوئيك من شركتي ALDRICH & FLUKA .

– ألواح كرماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC تحليلية وتحضيرية من الألمنيوم مطلية بالسيليكاجل $F_{254}{}_{60}$ بقياس 20X20 من شركة MERK الألمانية.

– فورم ألدهيد37%، إيثانول مطلق، حمض كلور الماء، هيدروكسيد الصوديوم

بارا كزايلين– خلات الايتيل – ايتانول – كلوروفورم – نظامي هكسان.

جميع المواد المستخدمة من النوع النقي .

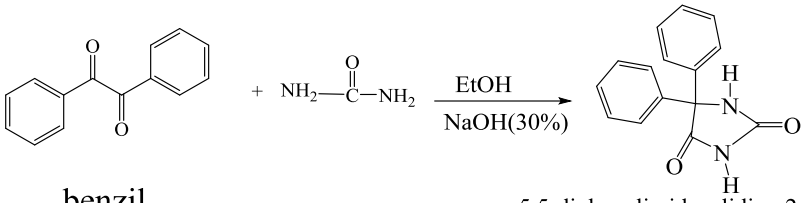
- فرن تعقيم بالحرارة الجافة .
- حاضنة
- برادC°4.
- أطباق بيتري معقمة قطر 9mm مع وسط الآغار المغذي.
- ماسحة زجاجية معقمة .
- موقد تعقيم باللهب .
- ماسحة زجاجية معقمة .
- ماصات الكترونية معقمة .
- أطباق ماكونكي مع عزلات من جراثيم إيجابية الغرام (***Staphylococcus Aureeus)***، وسلبية الغرام الإيشريشيا القولونية *(E.Coli)*.

3-3– اصطناع الفينتوين:

تم إذابة (24mmol, 0.5g) بنزل، و (42mmol, 2.5g) يوريا في 75mL ايثانول في حوجلة كروية سعة100mL مزودة بسخانة ومحرك مغناطيسي وحمام مائي مع التحريك، ثم أُضيف إلى المحلول 15mL هيدروكسيد الصوديوم (30%) .

سُخّن المزيج تحت التكثيف لمدة ساعتين، وبعد التبريد أضيف 100mL من الماء المقطر، ثم رُشّح للتخلص من المواد غير الذائبة. حُمض الراشح بحمض كلور الماء(7N) مما أدى إلى ترسيب الفينيتوين. نُقّي المنتج باستخدام الكحول والفحم النشط لإزالة الشوائب اللونية ليعطي بلورات بيضاء جُففت في فرن عند درجة حرارة C°100

لمدة ساعتين، حيث تم الحصول على بلورات بيضاء ووزنها 4.25g بمردود 85%، ودرجة انصهار 297–298°C .



benzil

5,5-diphenylimidazolidine-2,4-dione

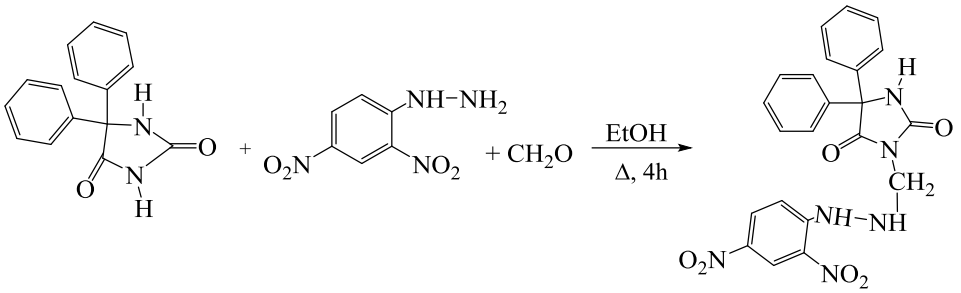
3–4– اصطناع مشتقين للفينتوين وفق تفاعل مانيخ:

تم اصطناع مشتقين للفنتيوين من خلال تفاعله مع كل من 4,2– ثنائي نترو فينيل هيدرازين و2– أمينو حمض البنزوئيك وفق تفاعل مانيخ:

3–4–1– تفاعل الفينيوين مع 4,2 – ثنائي نترو فينيل هيدرازين المشتق (M1):

تم إذابة (6mmol, 1.5g) فينيتوين، و (6mmol, 1.19g) 4,2 – ثنائي نترو فينيل هيدرازين، (6mmol, 0.18g) فورم ألدهيد في 25mL من الكحول الإيثيلي داخل حوجلة كروية سعة100mL مزودة بسخانة ومحرك مغناطيسي وحمام مائي.

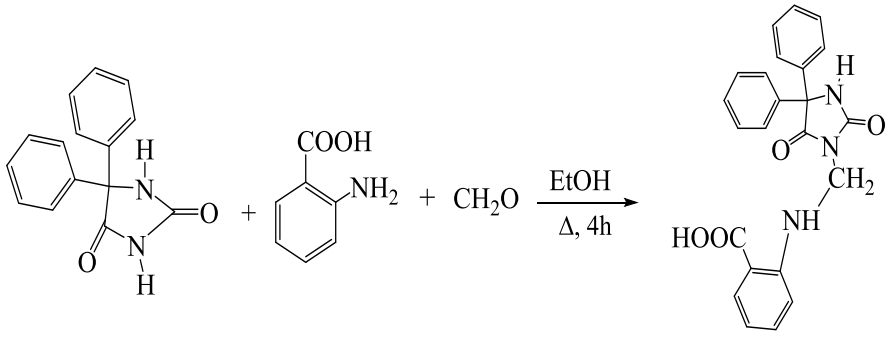
سُخن المزيج بالغليان المرتد تحت التكثيف لمدة أربع ساعات متواصلة مع التحريك المستمر(تم تتبع سير التفاعل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة). بعد انتهاء التفاعل تم تبخير المذيب وتكثيف المحلول، ثم أُضيف 100mL من الماء المقطر إلى المحلول وترك لمدة 24 ساعة. رُشح الراسب المتكون وغُسل بـ 50mL من الماء المقطر، ثم أُعيد بلورته باستخدام مزيج من الإيثانول والماء. جُفف الراسب الناتج في فرن على درجة حرارة 80°C لمدة ثلاث ساعات، فتم الحصول على مركب بلوري أصفر اللون وزنه 1.25g بمردود 83%، ودرجة انصهار 207–209°C .



3-4-2- تفاعل الفينتوين مع 2– أمينو حمض البنزوئيك المشتق (M2):

تم تحضير مشتق مانيخ (M2) عن طريق تفاعل (6mmol, 1.5g) فينتوين مع (6mmol, 0.82g) 2- أمينو حمض البنزوئيك و(6mmol, 0.18g) فورم الدهيد في 25mL من الكحول الإيثيلي. أُجري التفاعل تحت غليان مرتد مع التحريك المستمر لمدة أربع ساعات، بُخر المذيب وتُرك المحلول للبرد. أُضيف المزيج إلى 100mL من الماء المقطر وترك ليترسب لمدة يوم كامل. بعد الترشيح والغسيل بـ 50m من الماء المقطر، أُعيد بلورة الراسب باستخدام الدايوكسان. جُفف المركب النهائي عند 80°C لمدة ثلاث ساعات، ليعطي راسباً بلون بني غامق وزنه 0.8g بمردود 53.3%، ودرجة انصهار

243–245°C .



3–5– تحديد الفعل المضاد للفنتيوين ومشتق مانيخ (M1) اتجاه الجراثيم:

تم في هذه الدراسة استخدام نوعين من البكتيريا؛ أحدهما موجب لصبغة غرام (Gram–positive)، وهو بكتيريا المكورات العنقودية الذهبية (Staphylococcus aureus)، والثاني سالب لصبغة غرام (Gram–negative)، وهو بكتيريا القولون (Escherichia coli).

لقد استخدمت طريقة انتشار القرص لتقييم التأثير المثبط للمركبات المصنعة، وذلك على النحو الآتي:

1) **السلالات البكتيرية المستخدمة:**

شملت الدراسة تقييم الفعالية ضد نوعين من البكتيريا ذات الأهمية السريرية، تم عزلهما من عينات بول لمرضى مصابين بعدوى المسالك البولية:

*Escherichia coli*سلبية الغرام، *Staphylococcus aureus*موجبة الغرام. وتم تأكيد هوية كل عزلة باستخدام الاختبارات الكيموحيوية المتخصصة.

2) **تحضير التراكيز للمركبات قيد الاختبار:**

حُضرت سلسلة من التراكيز التنازلية للمركبات هي:

50mg/mL 25,40 12.5,20, 10, 5, 2.5. أُذيبت المركبات في المذيب العضوي ثنائي ميثيل السلفوكسيد(DMSO) ، بعد التأكد من خلوه من أي نشاط مثبط ضد السلالات البكتيرية المستخدمة. أظهرت جميع محاليل المركبات لوناً أصفر غامقاً الشكل(2).

الشكل(2): محاليل المركبات المصنعة مجهزة لاختبار الفعالية

3) **تنشيط العزلات:**

نُقلت مستعمرة بكتيرية نقية عمرها 18 ساعة إلى 5mL من مرق مغذي (خلاصة القلب والدماغ) وحُضنت عند الدرجة $37^{O}C$ لمدة ساعتين للحصول على نمو فعال. ضُبطت كثافة المعلق البكتيري لتعادل عكارة 0.5 على مقياس ماكفارلاند القياسي، وذلك باستخدام المطياف الضوئي عند طول موجي 600nm نانومتر، حيث سجلت قيمة امتصاصية قريبة من 0.09.

4) **تحضير وسط مولر-هينتون آغار:**

ذُوب 38 غراماً من مسحوق مولر-هينتون آغار في لتر من الماء المقطر،حسب تعليمات الشركة المصنعة. عُقم الوسط في الأوتوكلاف عند الدرجة $121^{O}C$ وضغط 15 رطل/بوصة² لمدة 15 دقيقة، ثم ترك ليبرد إلى حوالي $50\ ^{O}C$. صُب حوالي 20mL من الوسط المعقم في كل طبق بتري معقم (قطر 9mm)، وتُرِكَ ليتجمد. لتعقيم السطح، عُرّضت الأطباق المغلقة للأشعة فوق البنفسجية داخل خزانة السلامة الحيوية لمدة 15-20 دقيقة.

5) **تحضير أقراص الترشيح الورقية:**

قُطع ورق الترشيح واتمان إلى أقراص دائرية قطرها 6mm باستخدام ثاقب

ورقي معقم. عُقم الأقراص في الفرن الجاف عند درجة حرارة ^{O}C 180−160 لمدة ساعتين، ثم خُزنت في وعاء معقم حتى وقت الاستخدام.

6) **إجراء اختبار الفعالية:**

بعد تجهيز المعلق البكتيري، وُضع 100µL منه على سطح وسط مولر− هينتون آغار ونُشر بشكل موحد باستخدام قضيب معقم أو مسحة زجاجية. تُرِكَت الأطباق لمدة 10−15 دقيقة حتى يجف السطح. خُصص عدة أقراص ورقية لكل تركيز من المركب، حيث غُمست كل مجموعة من الأقراص (مكدسة فوق بعضها لضمان التشرب الكامل) في 50µL من المحلول المناسب لمدة 30 دقيقة في الثلاجة عند الدرجة $4^{O}C$. بعد التشرب، وُضع قرص واحد من كل مجموعة على سطح الآغار المُلَقح في كل طبق. حُضنت الأطباق مقلوبة عند الدرجة $37^{O}C$ لمدة 24 ساعة.

7) **قياس النتائج وتسجيلها:**

بعد فترة الحضانة، قيست أقطار مناطق التثبيط (المناطق الخالية من النمو البكتيري) المحيطة بكل قرص بالميليمتر باستخدام مسطرة معايرة دقيقة.

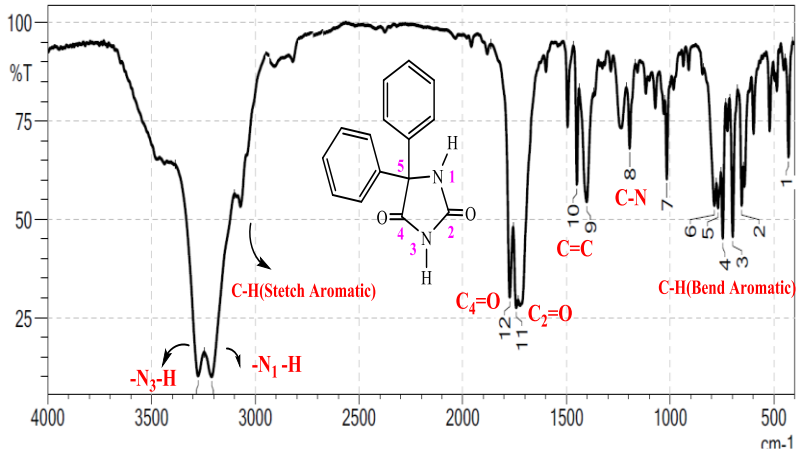
4− النتائج والمناقشة:

44−1− دراسة تفاعل اصطناع الفينتوين:

تم اصطناع الفينتوين وفق الدراسة المرجعية [15]،من خلال تفاعل البنزل مع اليوريا بالغليان المرتد لمدة (2) ساعة باستخدام مذيب الإيثانول.

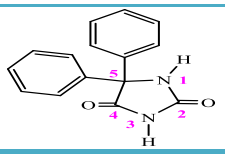
تم تأكيد البنية الجزيئية للفنيتوين المُحَضَّر باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT−IR)، كما هو موضح في الشكل (3). أظهر الطيف عصابات امتصاص مميزة تتوافق تماماً مع الزمر الوظيفية المتوقعة في بنية الفينتوين، وهي مُلخَّصة في الجدول (1) .

يوضح الجدول(1) والشكل(3) وجود عصابتي امتصاص قويتين عند $1770cm^{-1}$و $1742cm^{-1}$، تُعزى إلى اهتزازات الشدّ (stretching) لرابطتي الكربونيل $C_4=O$ و $C_2=O$على التوالي، وهو ما يتماشى مع البنية الحلقية للمركب. كما سُجِّلت عصابتان عند $3275cm^{-1}$،$3210cm^{-1}$ ، تعودان إلى اهتزازات شدّ الرابطة N–H للمجموعتين $-N_3-H$، و$-N_1-H$، بالإضافة إلى ذلك، ظهرت عصابة امتصاص 1595– $1494cm^{-1}$ تُعزى إلى اهتزازات C=C في حلقات البنزن، مع ظهور عصابات أخرى مميزة موضحة بالجدول (1) .



الشكل (3): طيف الأشعة تحت الحمراء للفنيتوين

الجدول (1): بيانات طيف الأشعة تحت الحمراء (FT–IR) لمركب الفينتوين



الزمرة الوظيفية	العدد الموجي $\bar{\nu}$ (Cm^{-1})
$-N_3-H$	3275
$-N_1-H$	3210
C-H(Stretch Aromatic)	3071

1773	**C_4=O**
1742	**C_2=O**
1595-1494	**C=C**
1238	**C-N**
787	**C-H(Bend Aromatic)**

2-4- دراسة بنية مشتقي مانيخ (M1) و (M2):

4-2-1- دراسة بنية المشتق (M1):

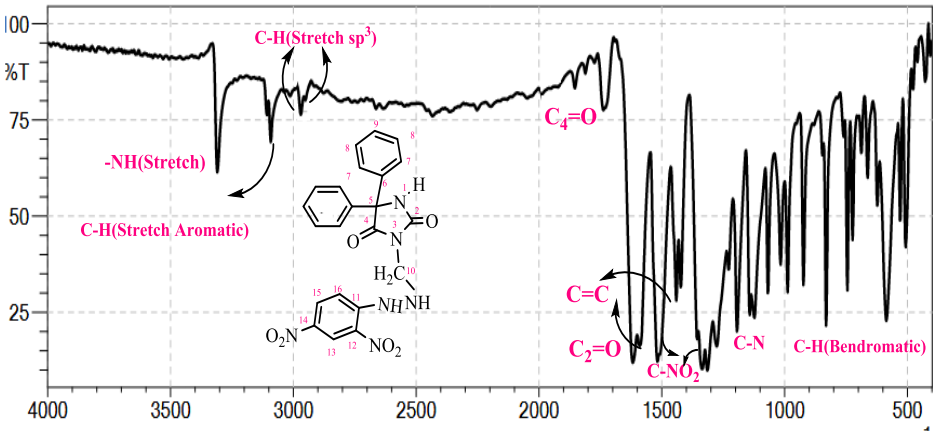
تم تحضير مشتق مانيخ (M1) من خلال تفاعل تكاثف مانيخ ثلاثي المكونات، حيث تفاعل الفينتوين (كربونيل نشط) مع 4,2–ثنائي نترو فنيل هيدرازين والفورم الدهيد في وسط من الإيثانول، لمدة 4 ساعات .

للتأكد من بنية المركب الناتج (M1) وتوصيفه ، تم استخدام التقنيات الطيفية: مطيافية الأشعة تحت الحمراء والطنين النووي البروتوني والكربوني.

- يُظهر طيف الأشعة تحت الحمراء (FT–IR) للمشتق (M1) الموضح في الشكل (4) البنية الأساسية للفينتوين مع تعديلات واضحة. تؤكد العصابات وجود المجموعات الوظيفية الرئيسية: الرابطة N–H عند $3270cm^{-1}$، ومجموعتي الكربونيل C_4=O و C_2=O عند $1745cm^{-1}$و $1690cm^{-1}$ على الترتيب.

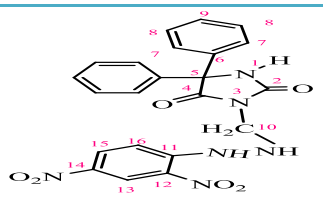
يلاحظ انخفاض ملحوظ في ترددات امتطاط مجموعتي الكَربونيل من 1773/1742 cm^{-1} في الفينتوين الأصلي إلى 1745/1690 cm^{-1}في المشتق M1، و يعزى ذلك إلى تكوين نظام طنين موسع عبرى أساس مانيخ ، إذ تؤدي مجموعات النيترو (NO_2) في المواقع 2 و4 إلى زيادة استقرار بنية المركب، مما يقلل من طابع الرابطة المزدوجة للكربونيل وهذا يتوافق مع المبادئ العامة لتأثير الطنين على ترددات الكربونيل في الأنظمة المترافقة[16]. الدليل الأهم على التعديل هو ظهور قمتي مجموعة النيترو

(NO_2)عند $1517cm^{-1}$ و $1337\ cm^{-1}$، مما يؤكد نجاح إدخال هذه المجموعة إلى الهيكل الأصلي للفينتوين، بالإضافة إلى امتصاصات أخرى موضحة بالجدول(2) .



الشكل (4): طيف الأشعة تحت الحمراء لمشتق مانيخ (M1)

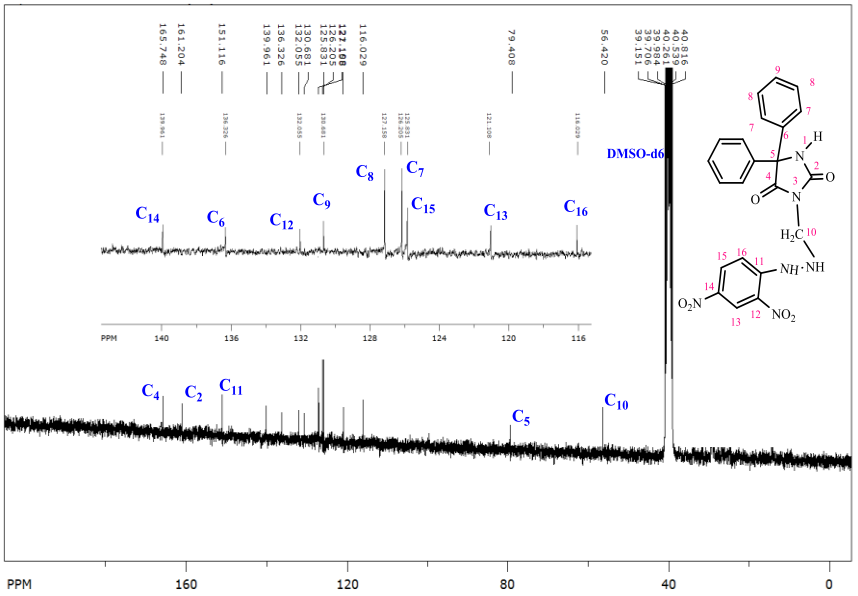
الجدول (2): بيانات طيف الأشعة تحت الحمراء (FT–IR) للمشتق(M1)



العدد الموجي (Cm^{-1}) $\bar{\upsilon}$	الزمرة الوظيفية
3270	**-NH**
3040	**C-H(Stretch Aromatic)**
2930-2882	**C-H(Stretch Sp^3)**
1745	**C_4=O**
1690	**C_2=O**
1595-1494	**C=C**
1514sy-1337asy	**C-NO_2**
1277	**C-N**

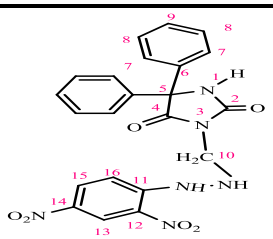
831	**C-H(Bend Aromatic)**

- سجل الطنين النووي المغناطيسي الكربوني الشكل (5) للمشتق (M1) في ثنائي ميتيل سيلفوكسيد المديتر (DMSO-d6). تُظهر البيانات الطيفية توافقاً تاماً مع البنية المتوقعة لأساس مانيخ، حيث يقدم الانزياح عند (56.42 ppm) دليلاً مباشراً على تشكل رابطة الميثيلين الجسرية($-CH_2-$) المميزة لهذا التفاعل، وهي قيمة تتطابق مع المجال المرجعي المعروف لكربونات النيتروميثيلين($N-CH_2$) . كما تعكس الانزياحات المنخفضة نسبياً لكربوني الكربونيل لـ ($C_4=O$) و($C_2=O$) (165.75 ppm) و (161.20 ppm) ، تأثير نظام الطنين الموسع الناتج عن اقترانها مع الحلقات العطرية والمستبدلات النيتروجينية في الجزيء، بالإضافة إلى ظهور انزياحات اخرى موضحة في الجدول (3) [17].



الشكل(5): طيف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني ^{13}C-NMR للمشتق(M1)

الجدول(3): قيم الانزياحات لطيف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني ^{13}C-NMR للمشتق(M1)



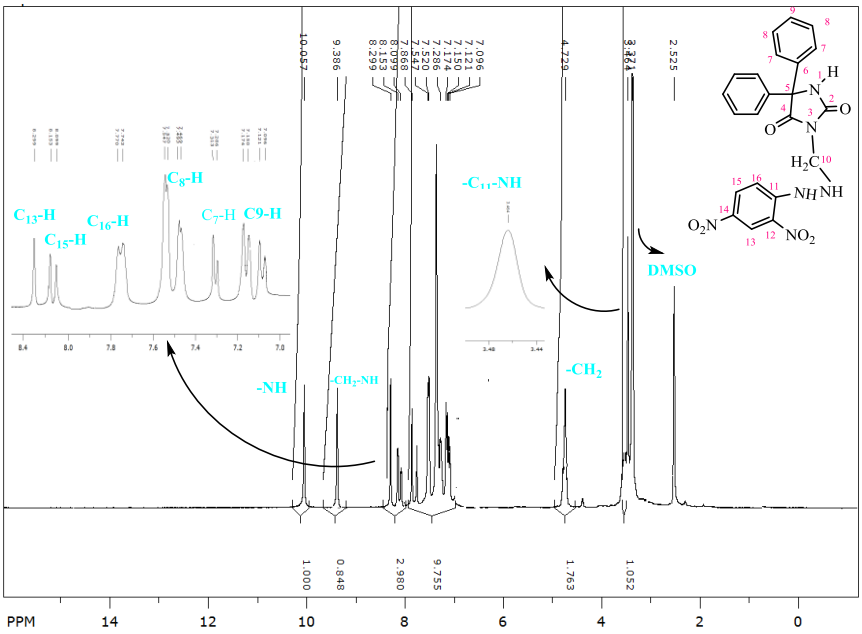
الانزياح الكيميائي ppm	No	الانزياح الكيميائي ppm	No
56.42	**C_{10}**	**161.20**	**C_1=O**
151.12	**C_{11}**	**165.75**	**C_4=O**
132.06	**C_{12}**	**79.41**	**C_5**
121.11	**C_{13}**	**136.33**	**C_6**
139.96	**C_{14}**	**126.21**	**C_7**
125.03	**C_{15}**	**127.16**	**C_8**
116.03	**C_{16}**	**130.60**	**C_9**

- يؤكد طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني الشكل (6) والجدول (4) للمشتق (M1) في DMSO–d6 تشكل ناتج أساس مانيخ، حيث يبين الطيف ظهور ثلاثة اشارات تدعم هذه البنية: إولاً– ظهور إشارة احادية عند (4.73ppm, s,1H) تعود إلى بروتونات مجموعة الميثيلين الجسرية (–CH_2–) المميزة لتفاعل مانيخ.

ثانياً–وجود بروتون أمين ثانوي جديد قابل للتبادل عند (9.39ppm, s,1H) إلى جانب بروتون الأميد الأصلي للفنيتوين عند (10.06ppm, s,1H)، مما يؤكد التعديل الوظيفي على النواة الأم.

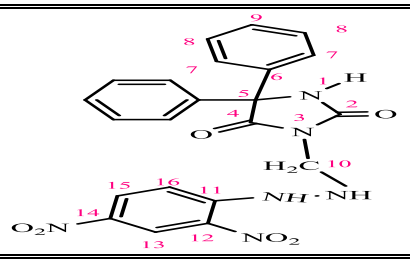
ثالثاً– ظهور إشارات في المنطقة العطرية عند (7.77ppm)، (8.15ppm) و (8.30ppm)، التي تشير إلى البروتونات الواقعة بالقرب من مجموعات النيترو (NO_2)

القوية الساحبة للإلكترونات، مما يؤكد دمج حلقة عطرية مستبدلة في المركب الناتج (M1) .



الشكل(6): طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني ^{1}H-NMR للمشتق(M1)

الجدول(4): قيم الانزياحات لطيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني ^{1}H– NMR للمشتق(M1)



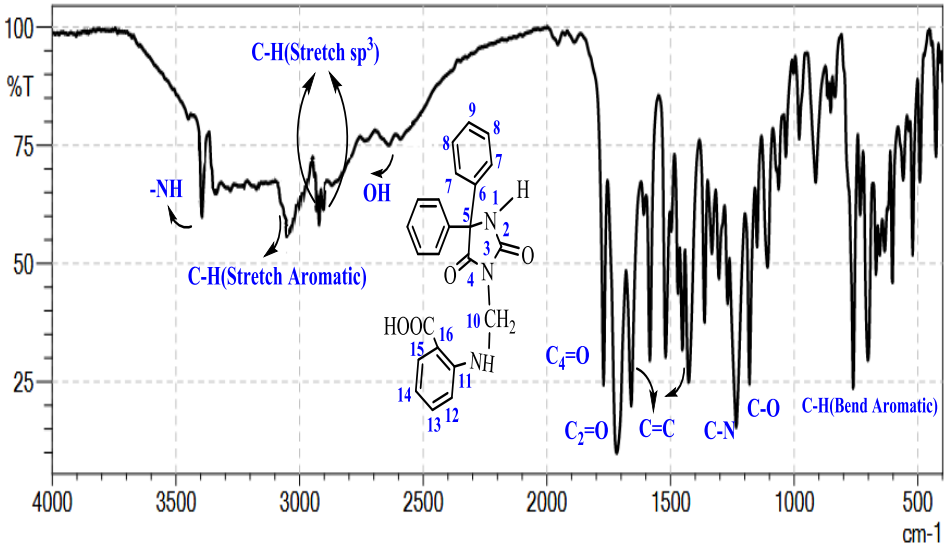
الانزياح الكيميائي ppm	No	الانزياح الكيميائي ppm	No
7.10-7.17 (dd,2H,j_1=j_2=8Hz)	**C_9-H**	**3.46(s,1H)**	**C_{11}-NH**
4.733.46(s,2H)	**C_{10}-H**	**9.39 (s,1H)**	**C_{10}-NH**
8.30(s,2H)	**C_{13}-H**	**10.06 (s,1H)**	**C_5-NH**
8.15 (d,1H,j=20Hz)	**C_{15}-H**	**7.31 (d,4H,j=8Hz**	**C_7-H**
7.77 (d,1H,j=12Hz)	**C_{16}-H**	**7.46-7.55 (dd,4H,j_1=j_2=12Hz)**	**C_8-H**

4-2-2- دراسة بنية المشتق (M2):

حُضّر مشتق مانيخ (M2) بتفاعل مركب الفينتوين مع حمض 2-أمينو البنزويك والفورمالدهيد في إيثانول تحت الغليان المرتد لمدة 4 ساعات، وتم تأكيد بنيته باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) وطيفي الطنين النووي المغناطيسي ^{1}H- NMR والكربون ^{13}C- NMR.

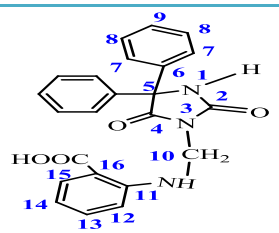
- بناءً على بيانات طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) المسجل للمشتق (M2) ، يمكن تفسير الطيف وتحديد الزمر الوظيفية الرئيسية الموجودة في الجزيء. حيث يظهر امتصاص عريض عند العدد الموجي $3350Cm^{-1}$، وهو عائد لامتطاط لرابطة (N-H) . كما يُلاحظ امتصاص في المجال $2600-3350\ Cm^{-1}$، وهو عائد لامتطاط الرابطة (O-H) الحمضية، وامتصاص عند $2882-2930\ Cm^{-1}$ مميز لامتطاط الرابطة (C-H) في الكربون ذي التهجين sp^3 .

كما يظهر امتصاصان عند $1761Cm^{-1}$ يعزى إلى مجموعة كربونيلية (C4=O)، و عند $1725Cm^{-1}$ يعزى لمجموعة الكربونيل (C2=O)، كما يظهر امتصاص عند $1470-1584\ Cm^{-1}$ ، وهو مميز لامتطاط الرابطة (C=C) في الحلقات العطرية، كما يظهر امتصاصات أخرى موضحة بالجدول (5).



الشكل (7): طيف الأشعة تحت الحمراء لمشتق مانيخ (M2)

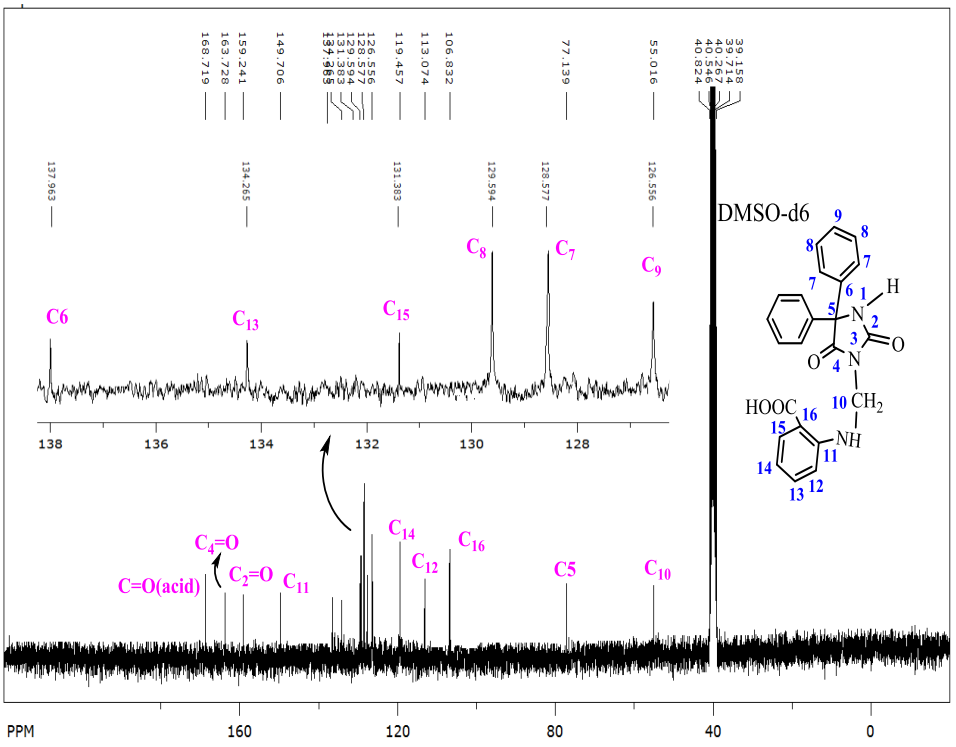
الجدول (5): بيانات طيف الأشعة تحت الحمراء (FT–IR) للمشتق(M2)



العدد الموجي (Cm^{-1}) $\overline{\nu}$	الزمرة الوظيفية
3350	**-NH**
2600-3350	**-OH(acid)**
3040	**C-H(Stetch Aromatic)**
2930-2882	**C-H(Stetch Sp^3)**
1761	**C_4=O**
1725	**C_2=O**
1584-1470	**C=C**

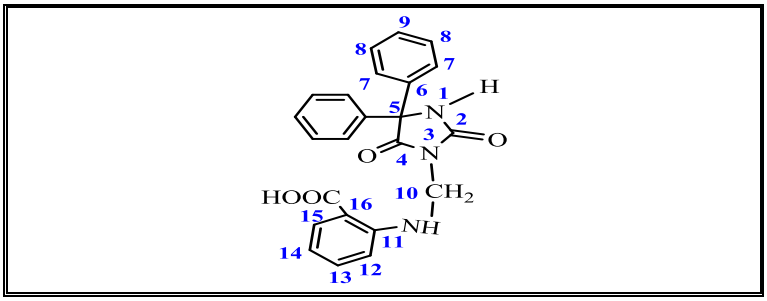
1250	**C-N**
1180	**C-O**
762	**C-H(Bend Aromatic)**

- بناءً على بيانات طيف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني ($^{13}C-NMR$) المسجل للمشتق(M2) (انظر الشكل (8)، يمكن تفسير الإشارات الرئيسية وتوزيعها الكيميائي، حيث تظهر إشارات المجموعات الكربونيلية عند الإنزياح 168.72ppm، والتي تُعزى إلى كربون مجموعة الكربوكسيل الحمضية (C=O)، وعند 163.73ppm وتنسب إلى الكربونيل(C4=O)، و عند 159.24ppm وتنسب إلى الكربونيل(C1=O)، كما تظهر مجموعة من الإنزياحات المميزة للكربونات الحلقية غير المشبعة في المجال من 106.83ppm إلى 149.11ppm، من بينها، انزياح عند 149.11ppm يشير إلى كربون مرتبط بذرة نيتروجين ، وإشارة عند 137.93 ppm للكربون (C11) تمثل مركز استبدال في الحلقة، كما تظهر بقية ذرات الكربونات عند الانزياحات الموضحة في الجدول(6).



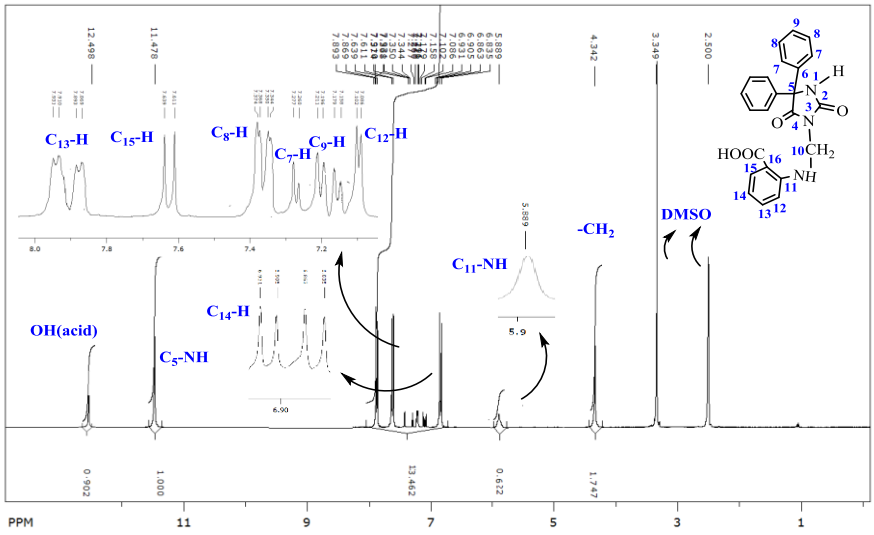
الشكل(8): طيف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني ^{13}C-NMR للمشتق(M2)

الجدول(6): قيم الانزياحات لطيف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني ^{13}C-NMR للمشتق(M2)



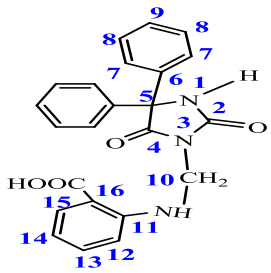
الانزياح الكيميائي ppm	No	الانزياح الكيميائي ppm	No
55.02	**C_{10}**	**168.72**	**C=O(acid)**
149.11	**C_{11}**	**159.24**	**C_1=O**
113.04	**C_{12}**	**163.73**	**C_4=O**
134.27	**C_{13}**	**77.14**	**C_5**
119.46	**C_{14}**	**137.93**	**C_6**
131.39	**C_{15}**	**128.58**	**C_7**
106.83	**C_{16}**	**129.59**	**C_8**
		126.57	**C_9**

- بناءً على بيانات طيف الـ^{1}H–NMR المسجل لمشتق مانيخ (M2) باستخدام مذيب ثنائي متيل سلفوكسيد المديتر(الذي يظهر له اشارتين عند 2.50ppm و 3.37ppm)، يظهر الطيف إشارة مميزة عند 12.49 ppm تعود لبروتون مجموعة الهيدروكسيل الحمضية(حمض الأنترانيلك). كما تظهر إشارتان عند الانزياح11.47ppm و 5.88ppm تنسبان إلى بروتوني مجموعتي الأميد والأمين الثانوي على الترتيب، مما يدعم اندماج نوى الفينتوينوالأنترانيلك عبر تفاعل مانيخ. يُظهر بروتون جسر الميتيلين للجسر الناتج عن هذا التفاعل إشارة واضحة عند 3.34ppm، كما تظهر انزياحات أخرى موضحة بالجدول (7) .



الشكل(9): طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني ^{1}H-NMR للمشتق(M2)

الجدول(7): قيم الانزياحات لطيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني ^{1}H– NMR للمشتق(M2)

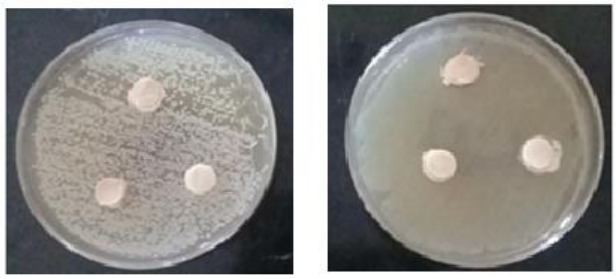


الانزياح الكيميائي ppm	No	الانزياح الكيميائي ppm	No
4.34 (s,2H)	**C_{10}-H**	**5.88 (s,1H)**	**C_{11}-NH**
7.10 (d,1H,j=8Hz)	**C_{12}-H**	**12.49 (s,1H)**	**-OH**
7.87-7.93 (dd,1H,j_1=j_2=8Hz)	**C_{13}-H**	**11. 47(s,1H)**	**C_5-NH**
6.83-6.91 (dd,1H,j_1=12Hz, j_2=8Hz)	**C_{14}-H**	**7.28 (d,4H,j=8Hz)**	**C_7-H**

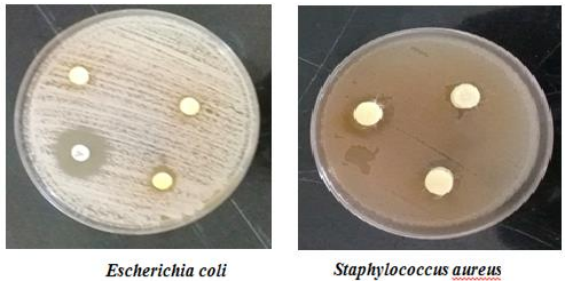
7.64 (d,1H,j=12Hz)	C_{15}-H	7.34-7.37 (dd,4H,$j_1=j_2$=4Hz)	C_8-H
		7.17-7.21 (dd,2H,$j_1=j_2$=8Hz)	C_9-H

3-4- دراسة النشاط البيولوجي للفنتوين والمشتق (M1):

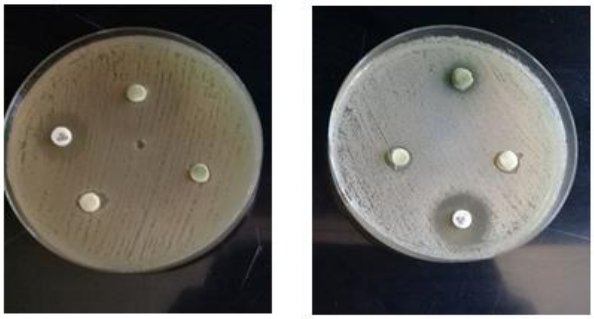
تم دراسة النشاط البيولوجي في مخبر الجراثيم في مديرية الصحة في حمص على جرثومة إيجابية الغرام (*Staphylococcus Aureus S.T*)، وجرثومة سلبية الغرام (*E.Coli*). وبوجود شاهد إيجابي من الجينتاميسين كمضاد حيوي و تم تقدير الفعالية بعد إجراء هذه الدراسة بقياس قطر هالة تثبيط نمو الجراثيم في الأطباق، ودونت النتائج وفق الجدول (8) من خلال الاشكال (10) و (11) و(12).



الشكل(10): مناطق التثبيط للفنيتوين اتجاه الجراثيم



الشكل(11): مناطق التثبيط لـ (M1) اتجاه الجراثيم وفق التراكيز (12.5,25,50mg/mL)



Escherichia coli *Staphylococcus aureus*

الشكل(12): مناطق التثبيط لـ (M1) اتجاه الجراثيم وفق التراكيز (10,20,40mg/mL)

الجدول (8): أقطار مناطق التثبيط للفنيتوين والمشتق (M1) اتجاه الجراثيم

نوع الجرثومة	العينة	التركيز mg/mL	قطر منطقة الشبيط (mm)
Staphylococcus aureus ايجابية الغرام	الفينيتوين	2.5	0
		5	0
		10	0
Escherichia coli سلبية الغرام		2.5	0
		5	0
		10	0
P Staphylococcus aureus ايجابية الغرام	(M1)	12.5	0
		25	0
		50	12
	جنتاميسين	10	18
Escherichia coli سلبية الغرام	(M1)	12.5	8
		25	11
		50	16
	جنتاميسين	10	18
P Staphylococcus aureus ايجابية الغرام	(M1)	10	8
		20	10
		40	14
	جنتاميسين	10	18
Escherichia coli	(M1)	10	0
		20	0
		40	0
	جنتاميسين	10	16

يبين الجدول السابق: أن الفينتوين الأصلي لم يملك أي نشاط تثبيطي حتى عند تركيز 10mg/mL [18]، مما يوضح افتقاره للنشاط المضاد للميكروبات في شكله الأساسي. في المقابل، أبدى المشتق الجديد (M1) فعالية واضحة ضد البكتيريا موجبة الغرام، حيث تزايد قطر منطقة التثبيط مع زيادة التركيز، إذ بلغ 14mm عند التركيز 40mg/mLمع ذلك، اختلف نشاط المشتق ضد البكتيريا سالبة الغرام؛ فبينما سجل نشاطاً ملحوظاً في إحدى التجارب، لم يُظهر أي تأثير في تجربة أخرى [19]. أما الجنتاميسين فقد أظهر، كما هو متوقع، فعالية قوية ضد كلا السلالتين، مما يؤكد موثوقية طريقة الاختبار المتبعة.

5- الاستنتاجات والتوصيات:

1. تم بنجاح تحضير مركب الفينتوين الأصلي ومشتقين جديدين له (M1) و (M2) عبر تفاعل مانيخ ثلاثي المكونات. وأكدت التحاليل الطيفية (أشعة تحت الحمراء، الطنين النووي المغناطيسي للبروتون والكربون) البنية المقترحة لهذه المركبات.
2. أدى التعديل الكيميائي عبر تفاعل مانيخ إلى تحسين الخصائص الدوائية بشكل ملحوظ، حيث أظهر المشتق (M1) نشاطاً مضاداً للميكروبات (خاصة ضد البكتيريا موجبة الغرام) بينما المركب الأصلي لم تبدي أي فعالية.
3. هناك علاقة واضحة بين بنية الجزيء وفعاليته البيولوجية. فقد أدى إدخال زمر وظيفية جديدة مثل مجموعة النيترو في المشتق (M1) إلى تغيير في النشاط البيولوجي.

التوصيات:

1. تحضير مشتقات إضافية باستخدام أمينات مختلفة (أمينات حلقية غير متجانسة، أمينات عطرية متعددة الوظائف، أمينات مشتقة من الأحماض الأمينية) لتحضير مشتقات مانيخ ذات خواص متنوعة.

2. استخدام ألدهيدات أخرى (عطرية مثل بنزألدهيد، أو أليفاتية) بدلاً من الفورم ألدهيد للحصول على جسور ميتيلين مستبدلة(−CHR−)، مما يزيد من تنوع البنية الجزيئية ويمكن أن يحسن من خصائصها الدوائية.

6- المراجع: References

[1]. Malawska, B. Current Topics in Medicinal Chemistry,2005,5, 69.
[2]. Yang, C.; Mitra, A. J. Pharm. Sci.,2001,90, 340.
[3]. Trišović N, Valentić N, Ušćumlić G. Solvent effects on the structure-property relationship of anticonvulsant hydantoin derivatives: A solvatochromic analysis. Chemistry Central Journal. 2011 Oct 14;5(1):62.
[4]. Werzer O, Baumgartner R, Zawodzki M, Roblegg E. Particular Film Formation of Phenytoin at Silica Surfaces. Molecular Pharmaceutics. 2014 Feb 3;11(2):610-6.
[5]. Reischl D, Röthel C, Christian P, Roblegg E, Ehmann HM, Salzmann I, Werzer O. Surface-induced polymorphism as a tool for enhanced dissolution: the example of phenytoin. Crystal Growth & Design. 2015 Sep 2;15(9):4687-93.
[6]. Tot K, Lazić A, Božić B, Mandić A, Djaković Sekulić T. QSAR characterization of new synthesized hydantoins with antiproliferative activity. Biomedical Chromatography. 2019 Aug;33(8):e4539.
[7]. da Silva Guerra AS, do Nascimento Malta DJ, Laranjeira LP, Maia MB, Colaço NC, de Lima MD, Galdino SL, da Rocha Pitta I, Gonçalves-Silva T. Anti-inflammatory and antinociceptive activities of indole–imidazolidine derivatives. International Immunopharmacology. 2011 Nov 1;11(11):1816-22.
[8]. Handzlik J, Szymańska E, Chevalier J, Otrębska E, Kieć-Kononowicz K, Pagès JM, Alibert S. Amine–alkyl derivatives of hydantoin: New tool to combat resistant

bacteria. European journal of medicinal chemistry. 2011 Dec 1;46(12):5807-16.

[9]. Meyers MJ, Anderson EJ, McNitt SA, Krenning TM, Singh M, Xu J, Zeng W, Qin L, Xu W, Zhao S, Qin L. Evaluation of spiropiperidine hydantoins as a novel class of antimalarial agents. Bioorganic & medicinal chemistry. 2015 Aug 15;23(16):5144-50.

[10]. Olasunkanmi LO, Moloto BP, Obot IB, Ebenso EE. Anticorrosion studies of some hydantoin derivatives for mild steel in 0.5 M HCl solution: Experimental, quantum chemical, Monte Carlo simulations and QSAR studies. Journal of Molecular Liquids. 2018 Feb 1;252:62-74.

[11]. Guerrab W, Chung IM, Kansiz S, Mague JT, Dege N, Taoufik J, Salghi R, Ali IH, Khan MI, Lgaz H, Ramli Y. Synthesis, structural and molecular characterization of 2, 2-diphenyl-2H, 3H, 5H, 6H, 7H-imidazo [2, 1-b][1, 3] thiazin-3-one. Journal of Molecular Structure. 2019 Dec 5;1197:369-76.

[12]. Chauhan, Rahul; Verma, Shweta; Shrivasatava, Alankar. Synthesis and CNS Activity of Phenytoin Derivatives. Central Nervous System Agents in Medicinal ChemistryChemistry-Central Nervous System Agents), 2022, 22.1: 57-67.

[13]. A Allah,, Abderrazzak El Moutaouakil Ala, et al. Phenytoin from antiepileptic to covid-19: Synthesis, crystal structure, DFT, HSA, MEP and green biological study of phenytoin derivative as potential covid-19 drug candidates. Journal of Molecular Structure, 2024, 1318: 139430.

[14]. Amil-Miranda MI, Pineda-Contreras A, Martínez-Martínez FJ, Flores-Álamo M, García-Ortega H, González-González JS. Mechanochemical Synthesis, Spectroscopic Characterization and Molecular Structure of Piperidine–Phenytoin Salt. Organics. 2025 Aug 22;6(3):38.

[15]. Long Jr RC, Goldstein JH. Carbon-13 NMR spectra of enriched phenobarbital, pentobarbital, and dilantin. Journal of Magnetic Resonance (1969). 1974 Nov 1;16(2):228-34.

[16]. Coates J. Interpretation of infrared spectra, a practical approach. Encyclopedia of analytical chemistry. 2000 Sep 15;12:10815-37.

[17]. Mathapati SR, Suryawanshi VB, Bondge AS, Dawale JK. Synthesis of Some New N-Mannich Bases Derivatives of Phenytoin. Asian Journal of Research in Chemistry. 2018;11(2):236-40.

[18]. Löscher W, Schmidt D. Experimental and clinical evidence for loss of effect (tolerance) during prolonged treatment with antiepileptic drugs. Epilepsia. 2006 Aug;47(8):1253-84.

[19]. Karimatu H, Yunusa IA, Musa MA, Nasiru HA, Auwal HS, Maryam A. Synthesis and In Vitro Antibacterial Studies of Two New Hydrazone Derivatives. Chemistry Proceedings. 2024 Nov 14;16(1):118.

تحضير أكسيد الألومنيوم النانوي بطريقة خضراء باستخدام مستخلص نبات الصبار (Aloe vera) وتطبيقاته في إزالة اليورانيوم (VI) من المحاليل المائية

د. محمد نور الخضر*

الملخص

يمثل التلوث بالمواد المشعة، ولا سيما أيونات اليورانيوم (VI)، تهديداً بيئياً وصحياً خطيرا. في هذا السياق، تم تحضير مادة مازة نانوية فعّالة ومستدامة عبر التصنيع الأخضر لأكسيد الألومنيوم النانوي (Al_2O_3 NPs) باستخدام مستخلص نبات الصبار (Aloe vera) كعامل مرسب ومثبت حيوي. تم توصيف المادة الناتجة باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT–IR) وانعراج الأشعة السينية (XRD)، حيث أكدت النتائج تكوّن طور γ–Al_2O_3 النانوي بمتوسط حجم بلوري قدره 19.42 نانومتر. تم تقييم أداء المادة في امتزاز U(VI) من المحاليل المائية باستخدام منهجية سطح الاستجابة (RSM) بنموذج تصميم التركيب المركزي (CCD). أظهرت النتائج أن كفاءة الإزالة تتأثر بشكل كبير بدرجة الحموضة (pH)، وكمية المادة المازة، والتركيز الابتدائي لليورانيوم، وزمن التماس، مع تحقيق أقصى كفاءة (~70.5%) عند pH ≈ 5، وكمية مادة مازة (0.4 gr)، وتركيز 40 ppm، وزمن تلامس 60 دقيقة. تؤكد هذه النتائج

أن أكسيد الألومنيوم النانوي المُحضّر بطريقة خضراء يُعدّ مرشحاً واعداً لتطبيقات تنقية المياه من الملوثات الإشعاعية.

الكلمات المفتاحية: أكسيد الألومنيوم النانوي، الاصطناع الأخضر، نبات الصبار (Aloe vera)، امتزاز اليورانيوم (VI)، منهجية سطح الاستجابة (RSM)، التصميم المركزي المدور (CCD)

* قسم الكيمياء–كلية العلوم–جامعة حمص–سوريا

Preparation of Nano-aluminum Aluminum Oxide via Green Synthesis Using Aloe Vera Extract and Its Applications in Uranium (VI) Removal from Aqueous Solutions

Dr. Mohammad Nour Alkhoder*

Abstract

Radioactive contamination, particularly with uranium (VI) ions, poses a significant environmental and health threat. In this context, a highly efficient and sustainable nanomaterial was prepared via the green synthesis of nanostructured aluminum oxide (Al_2O_3 NPs) using Aloe vera extract as a precipitating agent and bio-stabilizer.

The resulting material was characterized using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and X-ray Diffraction (XRD), with the results confirming the formation of γ-Al_2O_3 Nano phase with an average crystalline size of 19.42 nm. The performance of the material in the adsorption of U(VI) from aqueous solutions was evaluated using the Response Surface Methodology (RSM) with Central Composite Design (CCD). The results showed that the removal efficiency was significantly influenced by factors such as pH, adsorbent amount, initial uranium concentration, and contact time, achieving the highest efficiency (~70.5%) at pH ≈ 5, adsorbent amount of 0.4 g, 40 ppm uranium concentration, and a contact time of 60 minutes. These findings confirm that the green-synthesized nanostructured aluminum oxide is a promising candidate for applications in the removal of radioactive contaminants from water.

Keywords: Aluminum oxide nanoparticles, green synthesis, Aloe vera, Uranium (VI) adsorption, Response Surface Methodology (RSM), Central Composite Design (CCD).

* Department of Chemistry – Faculty of Science – Homs University – Syria

1. المقدمة

أكسيد الألومنيوم (Al_2O_3)، أو الألومينا، يُعدّ أحد أكثر المواد السيراميكية أهميةً من الناحية التكنولوجية، وذلك بفضل مزيجه الاستثنائي من الخصائص التي تشمل الخُمول

الكيميائي، والاستقرار الحراري العالي، والمتانة الميكانيكية البارزة، والخصائص العازلة الممتازة. وقد رسّخت هذه الخصائص الجوهرية مكانته كمادة حاسمة في طيف واسع من التطبيقات المتقدمة. فتطبيقاته تمتد من كونه محفّزًا قويًّا وداعمًا للمحفّزات في عمليات تكرير البتروكيماويات وأنظمة عادم السيارات، إلى استخدامه كمادة كاشطة وطلائية أساسية [1]. علاوةً على ذلك، فإن توافقه الحيوي ومقاومته للتآكل يجعلانه مادةً لا غنى عنها في التطبيقات الطبية الحيوية، مثل زِراعات العظام والأسنان [2]. وفي مجال الإلكترونيات، تجعل قيمة ثابت العزل الكهربائي العالية والناقلية الحرارية الممتازة للألومينا منه مادةً مثاليةً لتصنيع الركائز والطبقات العازلة في الأجهزة الإلكترونية الدقيقة [3].

وقد عزّز ظهور تقنية النانو من إمكانات هذه المادة بشكلٍ أكبر، إذ يُظهر أكسيد الألومنيوم النانوي ($nano-Al_2O_3$) خصائص متفوقة مقارنة بنظيره الكتلي، أبرزها نسبة مساحة السطح إلى الحجم المرتفعة جداً، وزيادة التفاعلية السطحية، وتأثيرات الحصر الكمومي الفريدة [4]. وتفتح هذه التحسينات على المستوى النانوي آفاقا جديدة، خاصةً في معالجة البيئة، حيث تكون مساحة السطح العالية والتفاعلية السطحية عاملَين حاسمين لفعالية عمليات مثل الامتزاز.

يُعدّ تصنيع أكسيد الألومنيوم النانوي مجالاً بحثياً نشطاً للغاية، وتُصنّف مناهجه عموماً إلى طرائق فيزيائية وكيميائية وحيوية. فعلى الرغم من أن الطرق الفيزيائية التقليدية، مثل التبخير بالليزر والطحن الميكانيكي، قادرة على إنتاج جسيمات نانوية دون تلوث بالمذيبات، فإنها غالبا

ما تعاني من استهلاك طاقة مرتفع، وتوزيع واسع لأحجام الجسيمات، وصعوبة في التحكم في شكل الجسيمات (المورفولوجيا) [5]. أما الطرق الكيميائية مثل التحضير بطريقة (الهلام–محلول) (sol–gel)، الترسيب، والمعالجة الحرارية (المائية/العضوية) (hydrothermal/solvothermal) فهي مستخدمةٌ على نطاق واسع نظراً لتمكنها من التحكم الدقيق في حجم الجسيمات، وشكلها، وطورها البلوري (مثل $\gamma-Al_2O_3$ و $\alpha-Al_2O_3$) [6]. فعلى سبيل المثال، تشتهر تقنية الهلام–المحلول بإنتاج جسيمات نانوية عالية النقاء ومتجانسة، لكنها تعتمد غالباً على مواد باهظة الثمن وسامة [7]. وبالمثل، فإن الترسيب المشترك بسيط وفعال من حيث التكلفة، لكنه قد يواجه صعوبات في التحكم في التكتل [8]. وعلى الرغم من فعالية هذه الطرائق الكيميائية، فإنها تثير مخاوف بيئية كبيرة تتعلق بتوليد نواتج ثانوية خطرة، واستهلاك طاقةٍ مرتفع، واستخدام موارد غير متجددة، مما يتعارض مع مبادئ الكيمياء الخضراء وتكنولوجيا النانو المستدامة.

واستجابةً لهذه التحديات، برز التخليق الأخضر وخاصةً باستخدام مستخلصات النباتات كخيار جذّاب وصديق للبيئة لتصنيع جسيمات أكاسيد المعادن النانوية. تعتمد هذه الطريقة الحيوية على المركبات النباتية الغنية الموجودة في المستخلصات النباتية، مثل البولي فينولات، الفلوفونئيدات، التربينوئيدات، القلويدات، إنزيمات، أحماض أمينيَة، الفيتامينات الذوابة في الماء، الكربوهيدرات، وبعض الأيونات المعدنيَة، حيث يُستخدم مستخلص نبات الصبار (Aloe vera)

كعامل مرسب وعامل توجيه بنيوي، وكذلك كعوامل تغليف (capping agents) تستقر الجسيمات النانوية المتكونة وتمنع تكتلها [9]. ويُنفذ هذا الإجراء عادةً في وعاء واحد تحت ظروف قريبة من الظروف المحيطية، مما يقلل بشكلٍ كبير من استهلاك الطاقة والتكلفة وانتاج النفايات السامة [10]. علاوةً على ذلك، قد تمنح طبقات التغليف الحيوية سطح الجسيمات وظائف فريدة قد تعزز أداءها في تطبيقات معينة، مثل الامتزاز [11]. فعلى سبيل المثال، استُخدم مستخلص أوراق نبات النيم (Azadirachta indica) لتصنيع جسيمات نانوية من $\gamma-Al_2O_3$ بلغت مساحة سطحها النوعية ($148\ m^2/gr$) [12]. وبالمثل، استُخدمت بنجاح مستخلصات نبات عشبة الليمون (Cymbopogon citratus) ونبات الصبار (Aloe vera) لإنتاج جسيمات أكسيد الألومنيوم النانوية المستقرة والكروية الشكل، مما يبرز تنوع المصادر النباتية القابلة للاستخدام [13]. ويجسّد هذا الأنموذج الأخضر التزاماً بأهداف الاستدامة العالمية، ويوفر مسارا قابلاً للتوسع وآمنا لإنتاج المواد النانوية.

يُعد مجال تنقية المياه أحد أكثر تطبيقات أكسيد الألومنيوم النانوي المُصنَع بالطريقة الخضراء إثارة، وتحديداً إزالة المعادن الثقيلة والسامة عبر الامتزاز. ومن بين هذه الملوثات، يشكل اليورانيوم U(VI) خطراً بيئياً وصحياً كبيراً بسبب سميته الكيميائية المشتركة مع خطره الإشعاعي. ويُعد تلوث المياه الجوفية باليورانيوم الناجم عن المصادر الجيولوجية، والأنشطة البشرية في عمليات التعدين، والمياه العادمة من الصناعات النووية قضيةً عالميةً [14]. وقد

جرى استكشاف إزالة اليورانيوم من المحاليل المائية باستخدام مجموعة متنوعة من المواد المازة، بما في ذلك أكاسيد معادن مختلفة. فعلى سبيل المثال، أظهرت جسيمات أكسيد الحديد النانوية، مثل الماجنتيت (Fe_3O_4)، سعات امتزاز عالية، لكنها قد تعاني من عدم الاستقرار الكيميائي في الظروف الحمضية [15]. كما تتميز المواد النانوية المبنية على أكسيد المنغنيز بفعالية (أكسدة –ارجاع) ممتازة لتقليل أيونات U(VI)، لكنها غير مستقرة كيميائياً في الأوساط المائية [16]. وأما أكسيد التيتانيوم (TiO_2)، فهو مستقرٌ كيميائياً، لكن سعة امتزازه غالباً ما تكون متوسطة [17] ، في حين أن أكسيد الزركونيوم (ZrO_2)، رغم فعاليته العالية واستقراره، يتطلب تكاليف مادية كبيرة [18]. وفي هذا السياق التنافسي، تقدم جسيمات أكسيد الألومنيوم النانوية توازناً استثنائياً بين التقارب العالي لامتزاز اليورانيوم، والمتانة الكيميائية والحرارية عبر مجال واسع من قيم درجات الحموضة (pH)، والوفرة الطبيعية، والتكلفة المنخفضة [19]. الخصائص السطحيَة حمض – أساس لأكسيد الألومنيوم، الغني بمجموعات الهيدروكسيل السطحية، تعزز تشكيل معقدات سطحية قوية مع U(VI)، مما يجعله مُزيلاً فعالاً للغاية [20]. وقد بيّنت دراسات سابقة فعالية أكسيد الألومنيوم النانوي المُصنع بالطرق التقليدية؛ فعلى سبيل المثال، بلغت سعة امتزاز اليورانيوم (VI) (100 mg/gr) على أكسيد الألومنيوم المسامي من النوع ($\gamma-Al_2O_3$) [21]، بينما بيّن تقريرٌ آخر أن جسيمات أكسيد الألومنيوم النانوية يمكنها إزالة اليورانيوم بفعالية من مياه البحر [22]. ومع ذلك، لا يزال استخدام أكسيد الألومنيوم النانوي المُصنع بالطريقة

الخضراء والذي قد يمتلك خصائص ذات بنية مساميَة وسطحية فريدة ناتجة عن تأثير الجزيئات الحيوية النباتية في تصنيعه لاستخدامه في إزالة (احتجاز) اليورانيوم مجالاً بحثياً واعداً ولكنه غير مستكشف بشكلٍ كافٍ. فقد لا يقتصر دور الغلاف العضوي النباتي على تثبيت الجسيمات النانوية فحسب، بل قد يوفر أيضاً بنية مسامية ذات سطح نوعي عالي ومسام انتقالي مما يؤدي لمجموعات وظيفية إضافية يمكن أن تعزّز ارتباط اليورانيوم بشكلٍ تآزري عبر تشكيل معقدات على السطح أيونيَة أو تساندِيَة..

2. الهدف من البحث:

بناءً على الحاجة الملحة إلى حلول متقدمة لمعالجة المياه، تهدف هذه الدراسة إلى تصنيع أكسيد الألومنيوم النانوي باستخدام مستخلص نبات الصبار (Aloe vera)، وتقييم أدائه كمادة مازة لإزالة اليورانيوم (VI).

3. المواد والأجهزة المستخدمة:

1.3. المواد المستخدمة:

تم الحصول على نترات الألومنيوم المائية ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$، بنقاء 98%) من شركة Sigma–Aldrich. وتم جمع أوراق الصبار الطازجة من مصادر محلية. تم تحضير محلول من اليورانيوم (1000 ppm) بإذابة كمية مناسبة من خلات اليورانيل سداسية الماء ($UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 6H_2O$، بنقاء 99%) من شركة Riedel deHaen في

الماء منزوع الأيونات. جميع المواد الكيميائية الأخرى المستخدمة كانت بدرجة نقاء كاشف تحليلي. تم استخدام الماء منزوع الأيونات في جميع الإجراءات التجريبية، بما في ذلك التحضير والتمديد والغسيل.

2.3. توصيف العينات:

تم حساب التركيب البلوري وحجم الجسيمات النانوية المُصنّعة باستخدام جهاز حيود الأشعة السينية للمساحيق (Philips-PW-1840) (XRD) مع إشعاع (1.5418 Å) Cu-Kα في نطاق 2θ من 20 إلى 80 درجة. بينما تم تحليل التركيب الكيميائي باستخدام مطياف الأشعة تحت الحمراء المزودة بتحويل فورييه (FT-IR نموذج: Jasco Spectrum 4100 FT-IR).

4. القسم العملي:

1.4. تحضير مستخلص أوراق الصبار:

غُسلت أوراق الصبار الطازجة جيداً بالماء منزوع الأيونات لإزالة أي شوائب عالقة. بعد ذلك، أُزيلت الطبقة الخارجية من الورقة، وعُزل (100 gr) من الهلام الداخلي. سُخن هذا الهلام لاحقاً إلى 60 درجة مئوية لمدة 20 دقيقة، ثم خُلط باستخدام خلاط كهربائي لتكوين معلق مائي. بعد ذلك، خضع المعلق للطرد المركزي عند 6000 دورة في الدقيقة لمدة 15 دقيقة لفصل المكونات غير القابلة للذوبان. استُخدم السائل الرائق الناتج كعامل ترسيب

وتوجيه (Precipitating and Directing Agent) وكعامل مثبت (Stabilizing Agent) في عملية التحضير اللاحقة لجسيمات أكسيد الألومنيوم النانوية.

2.4. تحضير جسيمات أكسيد الألومنيوم النانوية (Al_2O_3 NPs):

تم تحضير أكسيد الألومنيوم النانوي (Al_2O_3 NPs) باستخدام طريقة الترسيب الخضراء بوساطة نباتية، وذلك باستخدام مستخلص الصبار كمثبت حيوي. بدأت عملية التحضير بتسخين (100 mL) من مستخلص الصبار إلى الدرجة (70°C) مع التحريك المستمر. ثم أضيف بالتنقيط (100 mL) من محلول نترات الألومنيوم المحضر بتركيز (0.1 M)، مع الحفاظ على نسبة حجمية 1:1. تم تحريك مزيج التفاعل لمدة ساعتين، مما أدى إلى تكوين راسب أبيض هلامي، يدل على تكون مركب هيدروكسيد الألومنيوم. بعد ذلك، تُرك الخليط لمدة 12 ساعة في درجة حرارة الغرفة لتسهيل اكتمال تكوين الجسيمات. تم عزل الراسب الناتج عن طريق الطرد المركزي عند 6000 دورة في الدقيقة لمدة 20 دقيقة، ثم غسل جيداً بالماء منزوع الأيونات والإيثانول لإزالة الشوائب الأيونية والمواد العضوية غير المتفاعلة. بعد ذلك، تم تجفيف المادة النقية عند الدرجة (100°C) لمدة 12 ساعة للحصول على مسحوق المادة الأولية. أخيراً، لتحقيق التبلور وتحويل الهيدروكسيد إلى طور الأكسيد، تم تكليس المسحوق في فرن حراري عند الدرجة (500°C) لمدة 3 ساعات. كان المنتج النهائي عبارة عن مسحوق أبيض ناعم من جسيمات $\gamma-Al_2O_3$ النانوية،

والذي تم تخزينه في مجفف للاستخدامات اللاحقة. بلغ مردود إنتاج جسيمات Al_2O_3 النانوية 88%.

3.4. تحسين امتزاز أيونات اليورانيل (UO_2^{2+}):

لتحسين عملية إزالة اليورانيوم، تم استخدام منهج إحصائي منهجي باستخدام منهجية سطح الاستجابة (RSM). تجمع هذه المنهجية بكفاءة عالية بين التصميم التجريبي والنمذجة الرياضية لتقييم التأثيرات الفردية والتفاعلية للمتغيرات المستقلة على كفاءة الامتزاز. وقد تم اختيار التصميم المركزي المركب (CCD) لهذا الغرض، لأنه يوفر إطاراً قوياً لتحديد العلاقات بين العوامل المتعددة بأقل عدد من التجارب [23].

أُجريت جميع تجارب الامتزاز عند درجة حرارة ثابتة تبلغ (25°C). في كل تجربة، تم إضافة كتلة محددة مسبقاً من المادة المازة (جسيمات أكسيد الألومنيوم النانوية، المتغير (A gr)) إلى أرلينة زجاجية سعة (250 mL) تحتوي على (100 mL) من محلول أيونات اليورانيل بتركيز ابتدائي محدد (المتغير (B ppm)).

تم تعديل درجة حموضة المحلول (المتغير C) إلى القيمة المستهدفة باستخدام حمض كلور الماء الممدد (10%) قبل إضافة المادة المازة. ثم تم تحريك الخليط لفترة زمنية محددة (المتغير D بالدقائق). تم تحديد القيم المحددة لهذه المتغيرات الأربعة: جرعة المادة

المازة (A)، والتركيز الأولي لأيونات اليورانيل (B)، ودرجة الحموضة (C)، وزمن التماس (D) وفقاً لمصفوفة التجارب الموضحة في الجدول 1.

الجدول (1): مستويات ونطاقات المتغيرات المستقلة المطبقة في التصميم المركب المركزي.

المتغير	الرمز	الواحدة	$-\alpha$	-1	0	$+1$	$+\alpha$
كمية المادة المازة	(A)	gr	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
تركيز اليورانيل	(B)	ppm	20	40	60	80	100
درجة pH	(C)	–	2	3	4	5	6
زمن التماس	(D)	min	30	40	50	60	70

بعد الانتهاء من كل تجربة، تم حساب نسبة إزالة أيونات اليورانيل (R%) باستخدام المعادلة التالية:

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \qquad (1)$$

حيث تمثل C_0 و Ce التراكيز الأولية والتوازنية لأيونات اليورانيل في المحلول المائي، على التوالي.

تم تحديد تركيز أيونات اليورانيل باستخدام مطيافية (UV–Vis) بوجود كاشف أحمر الأرسينازو.

5. النتائج والمناقشة:

1.5. مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT–IR):

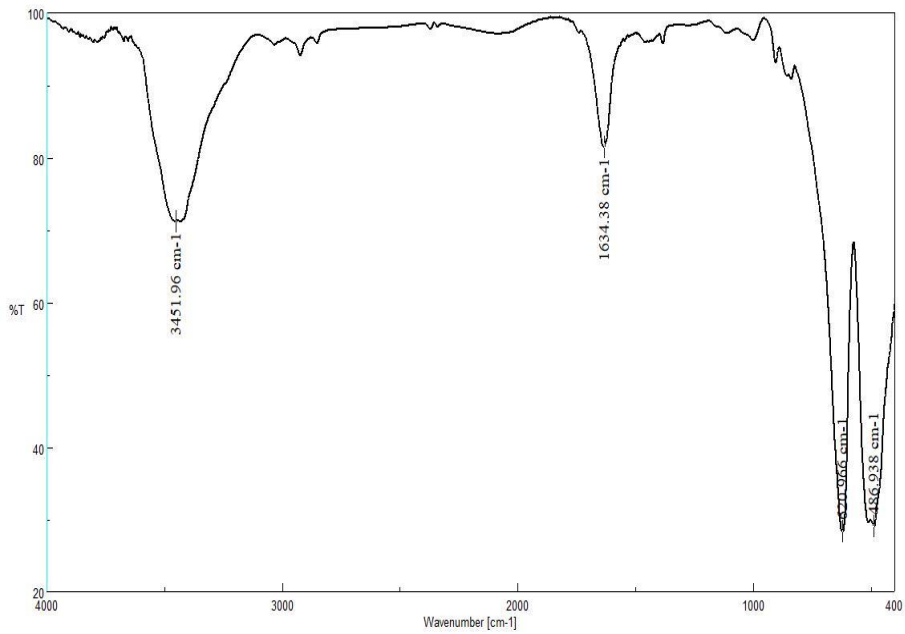
تم استخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FT–IR) لتحديد المجموعات الوظيفية الموجودة على الجسيمات النانوية المُصنّعة، ولتأكيد تكوين أكسيد الألومنيوم. يظهر الطيف الناتج في الشكل (1) عدة عصابات امتصاص مميزة تُقدم رؤيةً واضحة للبنية الكيميائية للمادة.

أهم عصابات الامتصاص هي عصابتي الامتصاص عند الأعداد الموجية (620, 486 cm^{-1}) والتي تُعزى بشكل قاطع إلى أنماط الاهتزاز لرابطة Al–O في شبكة الألومينا [24] على وجه التحديد، تعود عصابة الامتصاص عند (620 cm^{-1}) إلى اهتزازات الامتطاط للرابطة Al–O في الألومنيوم رباعي التساند (AlO_4)، بينما يتوافق النطاق عند (486 cm^{-1}) اهتزازات الامتطاط للرابطة Al–O في الألومنيوم سداسي التساند (AlO_6) . يُعد وجود هذين النمطين من الألومنيوم بصمةً مميزةً للألومينا المتبلور وفق الطور غاما (γ–Al_2O_3) [25].

أما وجود عصابة الامتصاص عند العدد الموجي (3451 cm^{-1}) فيعود إلى اهتزاز امتطاط للرابطة O–H لمجموعات الهيدروكسيل (OH–) من جزيئات الماء الممتزة فيزيائياً،

ويُلاحظ وجود عصابة الامتصاص عند العدد الموجي ($1634\ cm^{-1}$) تشير اهتزاز امتطاط للرابطة O–H لمجموعات الهيدروكسيل (–OH) لجزيئات الماء الممتزة داخل المسام، وهو دليل غير مباشر على أن المادة لديها مساحة سطح نوعية عالية،

من المتوقع وجود مجموعات الهيدروكسيل السطحية هذه، وهي سمة رئيسية لأكاسيد المعادن المُحضرة بالطرق الكيميائية الرطبة؛ كما تلعب هذه المجموعات دوراً حاسماً كمواقع نشطة لامتزاز أيونات المعادن من المحاليل المائية.



الشكل (1) طيف FT–IR لأكسيد الألومنيوم النانوي

2.5. التحليل باستخدام انعراج الأشعة السينية (XRD):

تم التحقق من التركيب البلوري للجسيمات النانوية المُصنعة باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية (XRD). يظهر مخطط الانعراج الناتج في الشكل (2) النمط سلسلة من قمم الانعراج العريضة، وهي سمة مميزة للمواد النانوية قليلة التبلور.

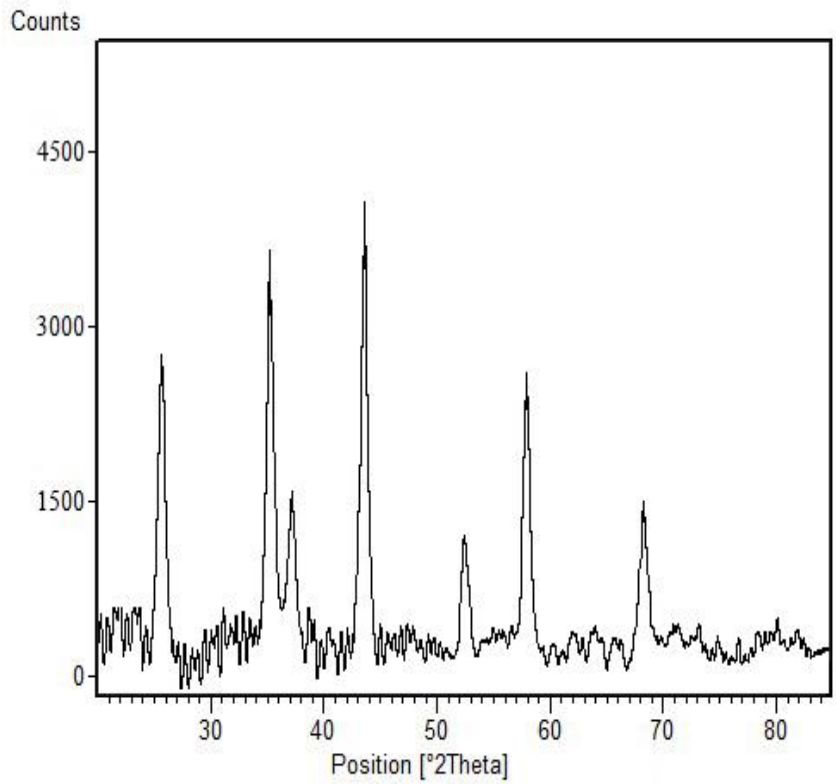
تتوافق قمم زوايا الانعراج المسجلة (°37.6, °39.5, °45.9, °60.9, °67.1) لتتوافق مع المستويات البلورية (311, 222, 400, 511, 440) على التوالي. تتوافق هذه المستويات بشكل ممتاز مع النمط المرجعي القياسي لألومينا ($\gamma-Al_2O_3$) المكعبة ببطاقة مرجعية ذات الرقم (00-010-0173) [26].

يؤكد هذا المخطط أن عملية التكليس عند 500 درجة مئوية قد نجحت في تحويل هيدروكسيد الألومنيوم غير المتبلور إلى $\gamma-Al_2O_3$ البلوري. يُعد هذا الطور مرغوباً للغاية لتطبيقات الامتزاز نظراً لمساحته السطحية العالية وحموضته الذاتية.

يرتبط اتساع قمم الانعراج ارتباطاً مباشراً بالحجم المحدود للبلورات. تم تقدير متوسط حجم البلورات (D) باستخدام معادلة ديباي-شيرر:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad (2)$$

حيث K هو ثابت شيرر (0.9)، وλ هو طول موجة الأشعة السينية المستخدمة (Cu $K\alpha = 1.5406$ Å)، وβ هو عرض القمة عند نصف الارتفاع الأقصى (FWHM) بالراديان، وθ هي زاوية الانعراج. وُجد أن متوسط حجم البلورات المحسوب يبلغ (19.42 nm). يُعد هذا البعد النانوي عاملاً رئيسياً يساهم في المساحة السطحية النوعية العالية للمادة، والتي من المتوقع أن توفر عدداً كبيراً من المواقع النشطة لعملية الامتزاز.



الشكل (2) مخطط (XRD) لأكسيد الألومنيوم النانوي

3.5. نظرية سطح الاستجابة:

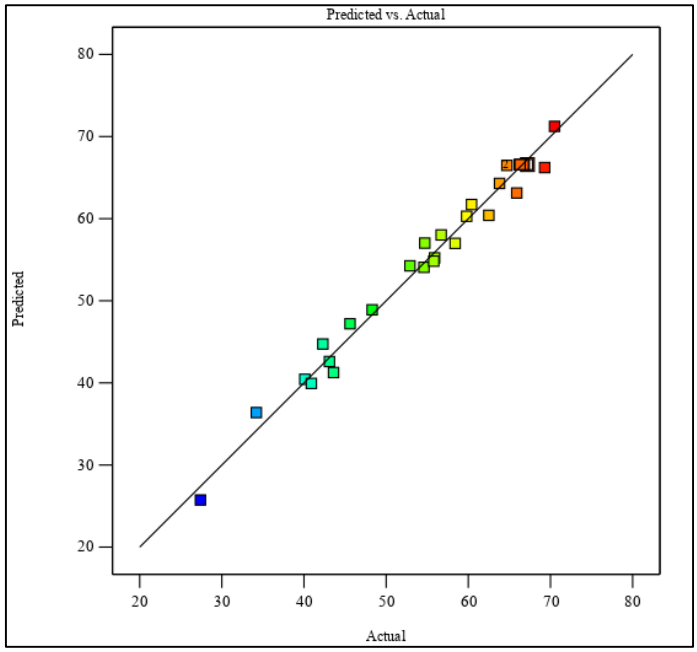
تمت دراسة تجارب امتزاز اليورانيوم باستخدام التصميم المركزي (CCD). أُجري ما مجموعه 30 تجربة، باستخدام مادة الامتزاز النانوية المحضرة من أكسيد الألومنيوم (Al_2O_3). وترد القيم التجريبية والمتوقعة في الجدول 2.

وفقاً لمنهجية سطح الاستجابة (RSM) القائمة على تصميم (CCD)، تم تحديد العلاقة بين متغير الاستجابة، وهو كفاءة إزالة أيونات اليورانيل، والمتغيرات المستقلة. وتمثل هذه العلاقة بالنموذج الرياضي التالي (المعادلة 3):

$$R(\%) = 8.66 + 66.58A - 2.75B - 3.93C + 2.075D + 0.025AB - 0.15AD + 0.56BC - 0.18BD - 0.26CD - 5.87A^2 - 1.46B^2 - 4.36C^2 - 1.9D^2 \quad (Eq.3)$$

ساعدت هذه المعادلة الرياضية في تحليل العلاقات بين المتغيرات المستقلة والاستجابات التابعة. وكان الهدف منها تحديد الظروف المثلى لتحقيق أعلى كفاءة في إزالة أيونات اليورانيل.

وتم إثبات صحة النموذج الرياضي وقدرته التنبؤية في الشكل 3، الذي يقارن مخرجات النموذج بالقياسات التجريبية. وتشير درجة التطابق العالية إلى فائدة النموذج كأداة تنبؤية موثوقة.



الشكل (3): مقارنة بين القيم المتوقعة من النموذج والقيم المقاسة تجريبياً.

الجدول (2) بيانات كفاءة الإزالة التجريبية والمتوقعة.

Run	A (gr)	B (ppm)	C pH	D (min)	R (%)	Predicted
1	0.3	60	4	50	66.3	66.5833
2	0.1	60	4	50	27.4	25.7417

3	0.4	80	3	40	59.8	60.2875
4	0.2	80	5	40	34.2	36.3875
5	0.3	60	6	50	43.6	41.2583
6	0.4	40	3	40	64.7	66.4875
7	0.5	60	4	50	62.5	60.4083
8	0.2	40	3	40	48.3	48.9042
9	0.2	40	3	60	52.9	54.2542
10	0.3	60	2	50	58.4	56.9917
11	0.3	60	4	50	66.7	66.5833
12	0.3	60	4	30	55.8	54.825
13	0.3	20	4	50	69.3	66.225
14	0.2	40	5	40	40.1	40.4375
15	0.3	60	4	50	66.2	66.5833
16	0.2	80	3	60	45.6	47.2042
17	0.2	40	5	60	42.3	44.7375
18	0.4	40	5	40	56.7	58.0208
19	0.4	40	5	60	60.4	61.7208
20	0.4	40	3	60	70.5	71.2375
21	0.3	100	4	50	55.9	55.225
22	0.3	60	4	50	67.2	66.5833

23	0.4	80	5	40	54.6	54.0708
24	0.3	60	4	50	66.3	66.5833
25	0.3	60	4	70	65.9	63.125
26	0.2	80	3	40	43.1	42.6042
27	0.4	80	3	60	63.8	64.2875
28	0.4	80	5	60	54.7	57.0208
29	0.3	60	4	50	66.8	66.5833
30	0.2	80	5	60	40.9	39.9375

بعد اجراء التجارب السابقة تم رسم العلاقة بين كفاءة ازالة اليورانيوم والعوامل المؤثرة ويبينها الشكل 4.

إن تفسير الأشكال الثلاثية الأبعاد يُعد جزءاً أساسياً من هذه المنهجية، حيث يوفر رؤية بصرية واضحة للعلاقات المعقدة بين المتغيرات المستقلة والاستجابة. حيث يلاحظ في الشكل (A–4) تأثير تركيز اليورانيوم (B) وكمية المادة المازة (A) على كفاءة الإزالة، يظهر الشكل أن كفاءة الإزالة تزداد مع زيادة كمية المادة المازة (A)، وهو ما يتوافق مع النظرية الأساسية لامتزاز المواد، حيث توفر الكميات الأعلى مساحة سطحية أكبر ومواقع امتزاز متاحة أكثر. ومع ذلك، فإن كفاءة الإزالة تنخفض بشكل ملحوظ مع زيادة تركيز اليورانيوم (B)، مما يشير إلى تشبع مواقع الامتزاز عند التراكيز العالية. هذا السلوك هو خاصية شائعة في عمليات الامتزاز، ويُعرف باسم "تأثير التركيز" أو "تأثير الحمل" [2]. والشكل يوضح أن المنطقة المثلى للكفاءة

العالية للإزالة تقع عند كميات عالية من المادة المازة وتراكيز منخفضة إلى متوسطة من اليورانيوم.

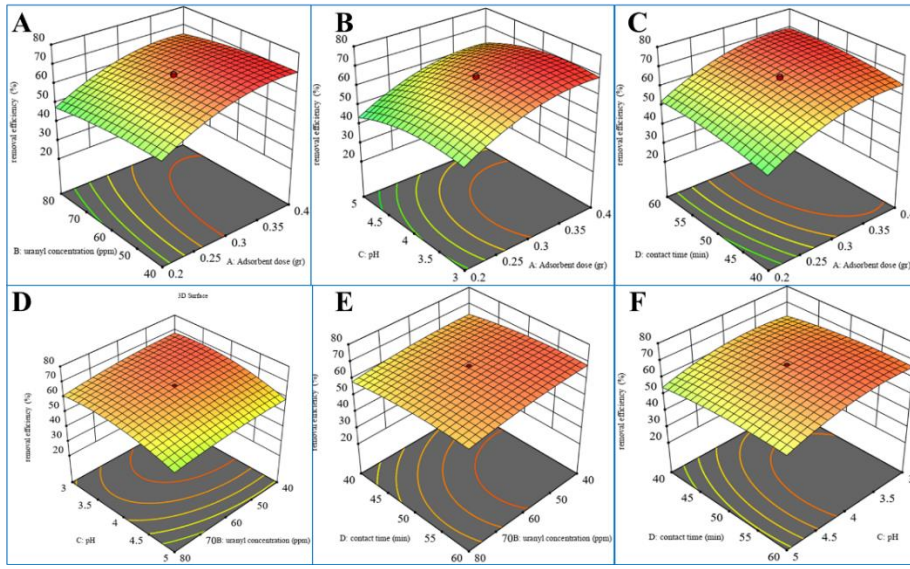
أما الشكل (4–B) فيبين تأثير pH (C) وكمية المادة المازة (A) على كفاءة الإزالة حيث يظهر هذا الشكل تأثيراً كبيراً وملحوظاً لقيمة pH على كفاءة الامتزاز. تصل الكفاءة إلى أقصى قيمة لها عند pH حوالي 5–6، ثم تنخفض عند pH أعلى أو أقل من هذا النطاق. هذا يتوافق تماماً مع طبيعة سطح أكسيد الألومنيوم، والذي يحتوي على مجموعات هيدروكسيل (–OH) يمكنها أن تصبح مشحونة إيجابياً عند pH منخفض (أقل من pH نقطة الشحنة الصفرية) أو سلبياً عند pH مرتفع (أعلى من pH نقطة الشحنة الصفرية) [3].

بينما الشكل (4–C) يظهر تأثير وقت التماس (D) وكمية المادة المازة (A) على كفاءة الإزالة، حيث يُظهر هذا الشكل أن كفاءة الإزالة تزداد مع زيادة وقت التماس، لكن هذا الارتفاع يتوقف عند نقطة معينة (حوالي 50–60 دقيقة)، حيث يصل النظام إلى حالة التوازن الديناميكي. هذا يدلّ على أن عملية الامتزاز تتطلب وقتاً للوصول إلى التوازن، ولكن بعد فترة معينة لا يحدث تغيير ملحوظ في الكفاءة، حتى مع زيادة الوقت. كما يؤكد الشكل أن زيادة الجرعة تؤدي دائماً إلى زيادة الكفاءة، حتى عند أوقات التماس القصيرة، مما يشير إلى أن الجرعة هي عامل تحكم أساسي في عملية الامتزاز [5].

أما الشكل (4–D) فيبين تأثير pH (C) وتركيز اليورانيوم (B) على كفاءة الإزالة، يؤكد هذا الشكل مرة أخرى أهمية pH كعامل حاسم. يظهر أن أقصى كفاءة تحدث عند pH ~5، بغض النظر عن تركيز اليورانيوم. ومع زيادة تركيز اليورانيوم، تنخفض الكفاءة، كما هو ملاحظ في الشكل (4–A). ويظهر بوضوح أن المنطقة المثلى للكفاءة العالية تتركز حول pH 5 وتركيزات منخفضة من اليورانيوم. وبالنسبة للشكل (4–E) فيبين تأثير وقت التماس (D) وتركيز اليورانيوم (B) على كفاءة الإزالة ويظهر في هذا الشكل العلاقة بين زمن الوصول للتوازن وتركيز اليورانيوم. يلاحظ أن الوقت اللازم للوصول إلى التوازن يزداد مع زيادة تركيز اليورانيوم، لأن كمية أكبر من أيونات اليورانيوم تحتاج إلى وقت أطول للتفاعل مع مواقع الامتزاز المتاحة. كما أن الكفاءة الكلية تنخفض مع زيادة التركيز، وهو ما يتوافق مع النتائج السابقة. وفي حالة الشكل (4–F) فإنه يظهر تأثير pH (C) ووقت التماس (D) على كفاءة الإزالة، ونلاحظ فيه أن أفضل كفاءة تحدث عند pH ~5 وفي أوقات تلامس طويلة نسبياً (50–60 دقيقة). في حين أن التغير في pH له تأثير أكبر بكثير من التغير في وقت التماس على الكفاءة الكلية، إلا أن وجودهما معاً في مجالهما الأمثل يحقق أقصى كفاءة ممكنة.

ومن المناقشة السابقة نجد أنَّ كمية المادة المازة هي عامل تحكم رئيسي، حيث تزداد الكفاءة مع زيادة الجرعة في جميع ظروف التشغيل الأخرى. قيمة الـ pH هو المتغير الأكثر تأثيراً على كفاءة الامتزاز، مع وجود نطاق أمثل ضيق (pH ~5) يحقق أقصى كفاءة بسبب التوازن على

سطح أكسيد الألومنيوم. تركيز اليورانيوم يؤثر سلباً على الكفاءة، حيث تنخفض الكفاءة مع زيادة التركيز بسبب تشبع مواقع الامتزاز. وقت التماس مهم للوصول إلى التوازن، لكن تأثيره يصبح ثانوياً بعد الوصول إلى فترة معينة (~60 دقيقة).



الشكل (4) رسومات بيانية لسطح الاستجابة توضح التأثيرات التفاعلية لمتغيرات العملية على كفاءة الإزالة.

6. الاستنتاجات:

في ضوء النتائج التي تم الحصول عليها في هذه الدراسة، يمكن الاستنتاج أن أكسيد الألومنيوم النانوي (Al_2O_3 NPs) قد تم تصنيعه بنجاح باستخدام طريقة تصنيع خضراء تعتمد على

مستخلص نبات الصبار (Aloe vera) كعامل مرجع ومثبت حيوي. وقد أكد تحليل مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT–IR) وجود روابط Al–O المميزة، إلى جانب مجموعات الهيدروكسيل السطحية التي تلعب دوراً محورياً في تفاعلات الامتزاز. كما بيّن تحليل حيود الأشعة السينية (XRD) أن العينة تتكون من الطور γ–Al_2O_3 البلوري، مع متوسط حجم بلوري قدره 19.42 نانومتر، وهو ما يتوافق مع الخصائص النانوية المرغوبة. عند تطبيق المادة المُحضّرة في امتزاز أيونات اليورانيوم (VI) من المحاليل المائية، أظهرت منهجية سطح الاستجابة (RSM) بنموذج التصميم المركزي (CCD) أن كفاءة الإزالة تتأثر بشكل كبير بدرجة الحموضة (pH)، وكمية المادة المازة، والتركيز الابتدائي لليورانيوم، وزمن التماس. وقد تم تحقيق أقصى كفاءة لإزالة اليورانيوم (70.5%) عند الظروف المثلى التالية: pH ≈ 5، كمية مادة مازة 0.4 غ، تركيز ابتدائي 40 ppm، وزمن تلامس 60 دقيقة. ويعزى الأداء المتميز إلى المساحة السطحية العالية للجسيمات النانوية، وطبيعة سطح الألومينا الغني بمجموعات –OH، بالإضافة إلى التأثير المحتمل للمواد العضوية النباتية المتبقية على السطح والتي قد تُعزّز الامتزاز عبر تكوين روابط مخلبية. وبذلك، يُعدّ أكسيد الألومنيوم النانوي المُحضّر بطريقة خضراء مادةً واعدة ومستدامة لإزالة الملوثات الإشعاعية من المياه، مع إمكانية تطويره لتطبيقات بيئية أوسع في المستقبل.

7. التوصيات:

- نوصي بدراسة تأثير درجة حرارة التكليس على الخصائص السطحية والبنيوية لأكسيد الألمنيوم المحضر.
- دراسة حركية امتزاز أيونات اليورانيوم وتحديد السعة الامتزازية.

8. المراجع:

[1] Kim S-M, Lee Y-J, Bae JW, et al. Synthesis and characterization of a highly active alumina catalyst for methanol dehydration to dimethyl ether. *Appl Catal A Gen* 2008; 348: 113–120.

[2] Vaiani L, Boccaccio A, Uva AE, et al. Ceramic Materials for Biomedical Applications: An Overview on Properties and Fabrication Processes. *J Funct Biomater* 2023; 14: 146.

[3] Fallah Nia E, Kouki A. Ceramics for Microelectromechanical Systems Applications: A Review. *Micromachines (Basel)* 2024; 15: 1244.

[4] Yuan N, Zhang X, Zhao A, et al. High-alumina fly ash as sustainable aluminum sources for the in situ preparation of Al-based eco-MOFs. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 2022; 640: 128421.

[5] Rasheed SA, Nayef UM, Muayad MW. Synthesis of Al2O3 Nanoparticles via Laser Ablation for Photodetectors Application. *Plasmonics* 2025; 20: 6611–6621.

[6] Li M, Si Z, Wu X, et al. Facile synthesis of hierarchical porous γ–Al2O3 hollow microspheres for water treatment. *J Colloid Interface Sci* 2014; 417: 369–378.

[7] Crişan M, Zaharescu M, Kumari VD, et al. Sol–gel based alumina powders with catalytic applications. *Appl Surf Sci* 2011; 258: 448–455.

[8] Romero Toledo R, Ruiz Santoyo V, Moncada Sánchez CD, et al. Effect of aluminum precursor on physicochemical properties of Al2O3 by hydrolysis/precipitation method. *Nova Scientia* 2018; 10: 83–99.

[9] Sumesh KR, Kanthavel K. Green Synthesis of Aluminium Oxide Nanoparticles and its Applications in Mechanical and Thermal Stability of Hybrid Natural Composites. *J Polym Environ* 2019; 27: 2189–2200.

[10] Sone BT, Diallo A, Fuku XG, et al. Biosynthesized CuO nano-platelets: Physical properties & enhanced thermal

conductivity nanofluidics. *Arabian Journal of Chemistry* 2020; 13: 160–170.

[11] Jeevanandam J, Kiew SF, Boakye-Ansah S, et al. Green approaches for the synthesis of metal and metal oxide nanoparticles using microbial and plant extracts. *Nanoscale* 2022; 14: 2534–2571.

[12] Ikhioya IL, Nkele AC. Green synthesis and characterization of aluminum oxide nanoparticle using neem leaf extract (Azadirachta Indica). *Hybrid Advances* 2024; 5: 100141.

[13] Tran GT, Nguyen NTH, Nguyen NTT, et al. Plant extract-mediated synthesis of aluminum oxide nanoparticles for water treatment and biomedical applications: a review. *Environ Chem Lett* 2023; 21: 2417–2439.

[14] Xiong X, Liu J, Xiao T, et al. Remediation of uranium-contaminated water and soil by biochar-based materials: a review. *Biochar* 2025; 7: 41.

[15] Zong P, Xu X, Shao M, et al. Efficient elimination of uranium by carboxymethyl-β-cyclodextrin nanoparticles decorated iron oxides: Water chemistry influences and mechanism researches. *Int J Hydrogen Energy* 2021; 46: 1370–1384.

[16] Pan N, Li L, Ding J, et al. Preparation of graphene oxide–manganese dioxide for highly efficient adsorption and separation of Th(IV)/U(VI). *J Hazard Mater* 2016; 309: 107–115.

[17] He H, Zong M, Dong F, et al. Simultaneous removal and recovery of uranium from aqueous solution using TiO2 photoelectrochemical reduction method. *J Radioanal Nucl Chem* 2017; 313: 59–67.

[18] Lei Y, Li W, Han Y, et al. Biomimetic ZrO2–modified seaweed residue with excellent fluorine/ bacteria removal and uranium extraction properties for wastewater purification. *Water Res* 2024; 252: 121219.

[19] Jo Y, Lee J–Y, Yun J–I. Adsorption of uranyl tricarbonate and calcium uranyl carbonate onto γ–alumina. *Applied Geochemistry* 2018; 94: 28–34.

[20] Galindo C, Nero M Del, Barillon R, et al. Mechanisms of uranyl and phosphate (co)sorption: Complexation and precipitation at α–Al2O3 surfaces. *J Colloid Interface Sci* 2010; 347: 282–289.

[21] Karmakar R, Singh P, Sen K. Selectivity of Th(IV) adsorption as compared to U(VI), La(III), Ce(III), Sm(III) and Gd(III) using mesoporous Al 2 O 3. *Sep Sci Technol* 2021; 56: 2369–2384.

[22] Xu L, Xu C, Bao H, et al. Selective Capture Mechanism of Radioactive Thorium from Highly Acidic Solution by a Layered Metal Sulfide. *ACS Appl Mater Interfaces* 2021; 13: 37308–37315.

[23] N. Njoku C, K. Otisi S. Application of Central Composite Design with Design Expert v13 in Process Optimization. In: *Response Surface Methodology - Research Advances and Applications*. IntechOpen, 2023, p. 13.

[24] Park YK, Tadd EH, Zubris M, et al. Size-controlled synthesis of alumina nanoparticles from aluminum alkoxides. *Mater Res Bull* 2005; 40: 1506–1512.

[25] Ghanta SR, Muralidharan K. Chemical synthesis of aluminum nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research* 2013; 15: 1715.

[26] Suryavanshi P, Pandit R, Gade A, et al. Colletotrichum sp.-mediated synthesis of sulphur and aluminium oxide nanoparticles and its in vitro activity against selected food-

borne pathogens. *LWT – Food Science and Technology* 2017; 81: 188–194.

تعقيد واستخلاص البلاديوم (II) بواسطة المركب μ–اميدو دي ثيو ثنائي حمض الفوسفوريك رباعي فنيل استر ودراسة البنية البلورية للمركب ومعقده

د. معين نعمان*

الملخص

حُضر المركب الكيميائي μ–ايميدو دي ثيو ثنائي حمض الفوسفوريك رباعي فنيل إستر ذو الصيغة الكيميائية $(PhO)_2P(S)NHP(S)(OPh)_2$ والذي يُشار إليه اختصاراً بـ **PhOSS**، وحُضر معقده البلاديوم ايضا ذو الصيغة الكيميائية $Pd[(PhO)_2P(S)NHP(S)(OPh)_2]$ والذي يُشار إليه اختصاراً، **PdPhOSS** وهو معقد معتدل داخلي، حددت بعض من خواصهما الفيزيائية والكيميائية باستخدام أجهزة تقنية متوفرة (طيوف **UV**، طيوف **IR** والتحليل العنصري، وأطياف الطنين النووي المغناطيسي **NMR** وأيضا درجة الانصهار). كما درست البنية البلورية للمركب ولمعقده المحضر له بواسطة تقنية انعراج الاشعة السينية، كان النتيجة إن بنية المركب PhOSS تمتلك جزيئتين غير مستقلين عن بعضهما البعض في وحدة غير متماثلة. من خلال الجسر الهيدروجيني N ... H ... S تعود للتوضع الديميري له، تتألف بنية المعقد PdPhOSS من جزيء معزول يحتوي ذرة البلاديوم Pd كمركز متماثل أو متناظر، تكون ذرة البلاديوم مرتبطة بأربع ذرات كبريت في نظام مستوي مربع مشوه، وتكون المسافة بين $pd-s$ $2.345(6)A^{\circ}$ وتبلغ قيمة الزاوية $S-Pd-S$ $98.29(4)^{o}$.اعتمدت الطريقة الفوتومترية لتحديد تراكيز أيونات معدن البلاديوم في الوسط المائي بعد عملية الاستخلاص (*استخدم محلول **2**–نتروزو-**1**–نفتول) لتحديد التراكيز، حُسبت قيم تراكيزه في الطور العضوي اعتماداً على الفرق بين التراكيز البدائية المحضرة له في الوسط المائي والتراكيز النهائية فيه . دُرس عامل توزع أيون Pd^{2+} بين وسط محلول حمض كلور الماء ووسط عضوي يحتوي تراكيزاً مختلفة من المركب PhOSSكما دُرس عامل توزع أيون Pd^{2+} بدلالة تغير قيم ال PH عند تركيز ثابت من المستخلص المستخدم المذكور سابقا وقُيمت معلومات التوزع رقميا وبيانيا.

كلمات مفتاحية: أيون البلاديوم، الاستخلاص السائل–السائل، البنية البلورية.

* أستاذ مساعد –قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة اللاذقية – سورية.

ABSTRACT

Complexation and extraction of palladium (II) by the compound μ-Imidodithiodiphosphoric acid tetra phenyl ester and study of the crystal structure of the compound and its complex

Dr. Moein nouaman

The chemical compound μ-imidodithiodiphosphoric acid tetraphenyl ester, with the chemical formula (PhO)2P(S)NHP(S)(OPh)2, abbreviated as PhOSS, was prepared, along with its palladium complex, Pd[(PhO)2P(S)NHP(S)(OPh)2], abbreviated as PdPhOSS. This complex is a neutral compound. Some of their physical and chemical properties were determined using available techniques (UV spectroscopy, IR spectroscopy, elemental analysis, NMR spectroscopy, and melting point analysis). The crystal structure of the compound and its prepared complex was also studied using X-ray diffraction. The results showed that the PhOSS compound consists of two non-independent molecules in an asymmetric unit. Through the N…H…S hydrogen bridge, it returns to its dimeric position. The structure of the PdPhOSS complex consists of an isolated molecule containing a palladium atom, Pd, as a symmetric or symmetric center. The palladium atom is bonded to four sulfur atoms in a distorted square planar system. The distance between pd-s is A^°(6)2.345 and the value of the S-Pd-S (4)^o angle is 98.29. The photometric method was adopted to determine the concentrations of palladium metal ions in the aqueous medium after the extraction process (*2-nitroso,1-naphtol solution was used) to determine the concentrations. The values of its concentrations in the organic phase were calculated based on the difference between the initial concentrations prepared for it in the aqueous medium and the final concentrations therein. The distribution factor of the Pd2+ ion was studied between a hydrochloric acid solution medium and an organic medium containing different concentrations of the PhOSS compound. The distribution factor of the Pd2+ ion was also studied in terms of the change in pH values at a constant concentration of the previously mentioned extract used, and the distribution information was evaluated numerically and graphically.

Keywords: Palladium ion, liquid–liquid extraction, crystal structure.

*Associate Professor. Department of chemistry, Faculty of sciences, Lattakia University, Lattakia, Syria

مقدمة:

*تعود أهمية معدن البلاديوم ومركباته إلى قيمته الاقتصادية العالية وتعدد تطبيقاته الصناعية، ولا سيما في المجالات التحفيزية والإلكترونية، إضافة إلى الدور الفعّال الذي تؤديه المركبات العضوية الفوسفورية في عمليات استخلاص الفلزات الانتقالية.

* ويُعد البلاديوم من الفلزات الانتقالية اللامعة القابلة للطرق والسحب، ويتمتع بناقلية حرارية وكهربائية مرتفعة، إضافة إلى مقاومته العالية للتآكل.

*ويُستخدم البلاديوم على نطاق واسع في الصناعات الإلكترونية والتقنية المتقدمة، مثل صناعة المكونات الإلكترونية وأجهزة الحاسوب [1,3]. ، تُعد طرق الفصل مهمة جداً في الكيمياء إذ بواسطتها حل الكثير من المشاكل، وتعتمد هذه الطرق على وجود اختلاف في خاصية أو أكثر من الخواص الفيزيائية والكيميائية للمواد المراد فصلها مثل الذوبان وغيرها **[4]**، اذ تعتبر طريقة الاستخلاص (سائل– سائل) المستخدمة في استخلاص المعادن النبيلة وعناصر الأتربة النادرة من أهم الطرق فهي صديقة في حماية البيئة من خلال فصل الشوارد المعدنية الضارة من التيارات المائية الناتجة عن الصناعة **[5,6,7,8]** ، وعدم امتزاج السائل الأول بالسائل الثاني ، حيث أُعتمدت هذه الطريقة لسهولة تطبيقها وفعاليتها الكبيرة والمردود فيها كبير بالإضافة لكلفتها الاقتصادية المنخفضة إذ أن التراكيز المستخدمة صغيرة إضافة إلى الضرر القليل بالبيئة الناتج عن هذه العملية بالمقارنة مع غيرها من العمليات الأخرى **[6,18]** . يحتاج الاستخلاص السائل – السائل لمستخلص يتميز بفعالية جيدة في الفصل وسهولة فصله عن المذاب ، من أهم مواد الاستخلاص التي تعمل على تعقيد البلاديوم و نقله من طور إلى طور آخر، مشتقات حموض المركبات العضوية الفوسفورية تعطي رواسب أو محاليل ذات ألوان مميزة مع مختلف الأيونات المعدنية **[2]** ، و تكمن أهميتها أيضا في أنها حموض وحيدة الوظيفة الحمضية ذات فعالية وانتقائية عالية لأنها تشكل معقدات شيلاتية (مخلبية)معتدلة ثابتة من بين هذه المركبات **BMTPP [7]** ، وكذلك المركب μ –اميدو دي تيو ثنائي حمض الفوسفوريك رباعي فنيل استر الذي يرمز له هنا ولاحقا بالرمز PhOSS [6,11]. يعد أيون البلاديوم الثنائي حسب لويس حمضاً ليناً، فالاستخلاص الانتقائي للبلاديوم يكون فعالا مع هذه المركبات التي تعتبر أسس لويس لينة والتي تحتوي على ذرات **N** , S وتذوب في المذيبات العضوية أكثر من الماء ومعظم عوامل التعقيد هي أحماض ضعيفة عند تفاعلها مع أيون الفلز تحل محل أيون الهدروجين فيتكون لدينا معقد شيلاتي (مخلبي) معتدل الشحنة **[7].**

أهمية البحث: تنبع أهمية هذا البحث من الحاجة إلى مستخلصات فعّالة وانتقائية لاستخلاص أيون البلاديوم الثنائي، مع فهم العلاقة بين البنية الجزيئية للمستخلص وسلوكه الاستخلاصي.

اتكون مشتقات حمض μ–إيميدوثنائي فوسفوريك مستخلصات مهمة من أجل استخلاص وفصل الأيونات المعدنية عن بعضها البعض وكما ان معقداتها تستخدم كوسائط في اصطناع المواد الكيميائي وفي الصناعات الالكترونية [2 و8]. مقارنة بالنسبة لمواد الاستخلاص الأخرى

هدف البحث: يهدف هذا البحث إلى تحضير المركب PhOSS، وتحديد بعض من خواصه الفيزيائية والكيميائية ودراسة كفاءته في استخلاص Pd (II) ، وتحديد نسبة التعقيد المتشكلة، وتحضير معقدة مع ايون البلاديوم Pd (II)إضافة إلى توصيف البنية الجزيئية والبلورية للمعقد الناتج.

طرائق البحث ومواده: حُضر المركب المطلوب وفق المعادلات الكيميائية التالية (1،2،3):

$$[(PhO)_2P(S)NH_2 + 2NaH \rightarrow (PhO)_2P(S)NHNa + H_2(gas) + NaH] \quad (1)$$

$$(PhO)_2P(S)CL + (PhO)_2P(S)NHNa + NaH \rightarrow ([(PhO)_2P(S)NNaP(S)(OPh)_2 + H_2(gas) + NaCl] \quad (2)$$

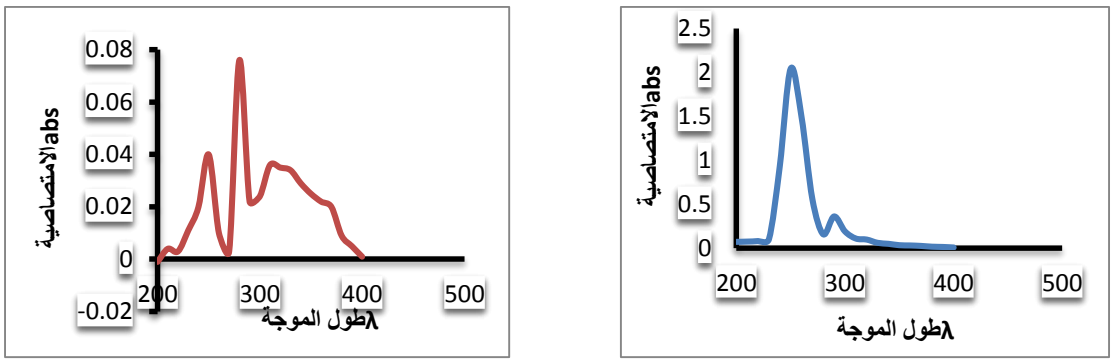
$$([(PhO)_2P(S)N\ Na\ P(S)(OPh)_2 + HCl \rightarrow (PhO)_2P(S)NHP(S)(OPh)_2 + NaCl \quad (3)$$

أضيف $3g$ (0.1mol) من هيدريد الصوديوم *NaH* الموجود بشكل مؤقت في البراقين ببطء إلى محلول ممزوج بشكل جيد فيه $11.7g$ (*0.05 mol*) من $(C_6H_5O)_2PSNH_2$ (درجة أنصاره 115م^0 و $\delta^{31}P = 62.8\ ppm$) في 500 مل من البنزين الجاف، في حوجلة ثنائية العنق تحتوي على مغناطيس يحرك اثناء التفاعل بجهاز تحريك مغناطيسي، عنق من الحوجلة مغلق بمبرد عكوس والمبرد مغلق بأنبوب تجفيف مملوء بكلوريد الكالسيوم *اللامائي* $CaCl_2$وقطن لمنع دخول الرطوبة الى حوجلة التفاعل والعنق الاخر للحوجلة مخصص للإضافات المطلوبة لإكمال التفاعل في كمية محددة من مذيب البنزين، تنجز التجربة ضمن ساحبة الهواء، لوحظ انطلاق غاز الهيدروجين H_2 (انجزا التفاعل تحت جو خالي من اللهب) وبعد توقف انطلاق الهيدروجين و يتشكل ملح وحيد للأميد المتفاعل. يضاف مزيج من $12.6g$ (0.05 mol) من (PhO)2P(S)CLدرجة انصهاره 67^0C والازاحة الكيميائية للفوسفور $\delta^{31}P = 57.5\ ppm$) في محلول في البنزين الجاف إلى محلول التفاعل السابق قطرة قطرة حتى انتهاء التفاعل و يتم التحريك بشكل مستمر حتى توقف انطلاق الهيدروجين، يسخن مزيج التفاعل ببطء مع التحريك المستمر والغليان تحت مكثف مرتد حتى الحصول على محلول رائق. بعد ذلك يتم تقطير مذيب البنزن فيتبقى في حوجلة التفاعل نواتج التفاعل التي عولجت بمحلول مخفف من حمض كلور الماء HClحيث تشكلت مادة بيضاء ومحلول مائي. أبن المحلول المائي واستخلصت المادة البيضاء بالبنزين ثانية. ثمّ قطر البنزين ثانيةً وغسل الراسب الأبيض

المستخلص ب n–بنتان لأزالة البراقين، يتشكل راسب أصفر فاتح، أعيدت بلورته من رباعي كلور الكربون، كما اعيدت بلورته من الكحول ثانية، ترسبت بلورات صلبه بيضاء اللون، هذه المادة تنحل بشكل جيد في المذيبات التالية: $CHCl_3$, CCl_4، دي إيتيل أميد، والبنزين والإيثانول، وبنزو ميتان، وMIBK، ولا تنحل في الماء و n–بنتان. أثبتت الصيغة الكيميائية للمركب (PhOSS) بواسطة التحليل العنصري وبواسطة طيف الطنين النووي المغناطيسي ^{31}P–NMR و ^{1}H–NMR و ^{13}C–NMR، كما حدّد الوزن الجزيئي والوزن المكافئ تجريبياً. وكذلك من خلال تحليل البنية البلورية للمركب المعزول تعرض الصورة المنظورة للجزيء المركب (PhOSS) ومجموعته في خلية واحدة. الخلية في الشكل 5 و6.

<u>الاستخلاص وآليته</u>: تحديد λ_{max} للمركب المحضر PhOSS في مذيبي الكلوروفورم والتولوين:

في الكلوروفورم λ_{max} = 250 nm **في التولوين λ_{max} = 280 nm**



الشكل (1) –طيف ال UV للمركب PhOSS في مذيبي الكلوروفورم والتولوين لتحديد طول الموجة الاعظمي للمركب.

تمثل المعادلة التالية التفاعل بين أيون المعدن مع المركب PhOSS حيث يرمز للحمض بالرمز HA ويدل الخط فوق المركب لوجوده في الطور العضوي وللمركب الذي لا يحمل خط وجوده في الطور المائي ويحسب ثابت الاستخلاص K_{ex} وعامل التوزع D والعلاقة بينهما من خلال المعادلات التالية:

$$M^{+n} + \overline{nHA} \quad \longleftrightarrow \quad \overline{MA_n} + n\,H^{+} \qquad (4)$$

$$K_{Ex}=\frac{\overline{[MA_n]}\cdot[H^+]^n}{[M^{n+}]\cdot\overline{[HA]^n}} \qquad D=\frac{\overline{[MA_n]}}{[M^{n+}]} \qquad D=K_{Ex}\cdot\left(\frac{\overline{[HA]}}{[H^+]}\right)^n$$

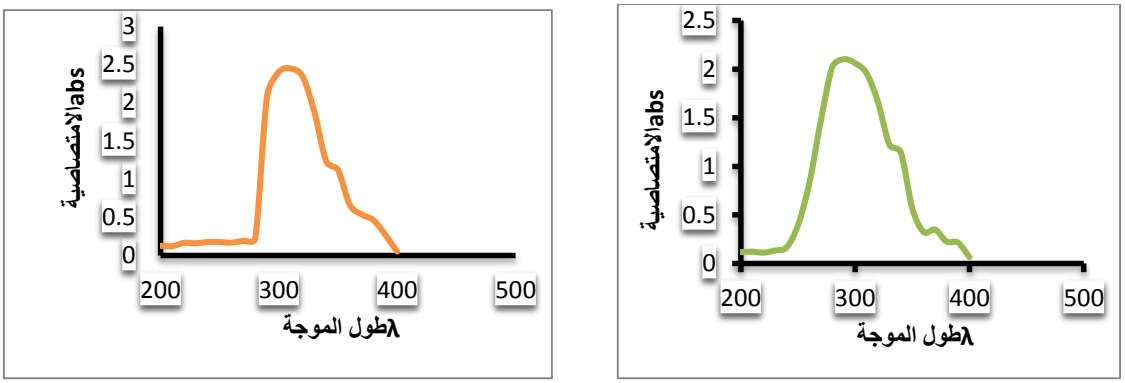
$$\textbf{Log D = Log } K_{EX} \textbf{ + n log [HA] + n PH} \qquad \textbf{(5)}$$

من المعادلة **(1)** يمكن للمركب PhOSS أن يوجد في المذيبات العضوية بشكله الأحادي أو الثنائي وذلك وفقا للمذيب المستخدم حسب المعادلتين التاليتين:

$$(HA)_2 \longleftrightarrow 2\overline{(HA)} \quad , \quad HA \longleftrightarrow \overline{HA}$$

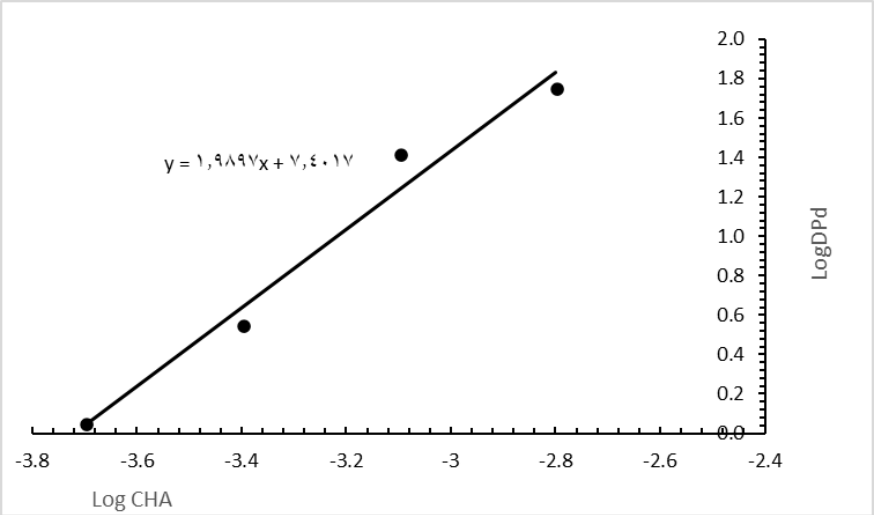
<u>تحضير المحاليل لعملية استخلاص أيون البلاديوم:</u> حُضرت محاليل الوسط العضوي للمركب PhOSS للاستخدام في عملية الاستخلاص السائل – السائل وبتراكيز مختلفة ضمن المجال **mol\lit (10^{-4} , 10^{-3})** في التولوين والكلوروفورم وحُضر الوسط المائي من محاليل قياسية لملح كلوريد البلاديوم في حمض كلور الماء **mol\lit (3-10).** أجريت عمليات الاستخلاص في أنابيب مدرجة **(50 mL)** مسدودة بسدادات زجاجية بإحكام عند درجة حرارة الغرفة وتمت عملية الخلط بشكل يدوي رأسا على عقب. من أجل تحديد زمن التوازن يمزج **(5 mL)** من المحلول المائي مع **(5 mL)** من المحلول العضوي من التراكيز المشار لها سابقا في العمل التجريبي، حيث يؤخذ بعد **2** دقيقة **(3 mL)** من الطور العضوي وتقاس الامتصاصية ثم تعاد إلى المحلول مع استمرار عملية الاستخلاص، ثم يؤخذ بعد **4** دقيقة **(3 mL)** من الطور العضوي وتقاس الامتصاصية وتعاد إلى المحلول مع استمرار عملية الاستخلاص، ثم بعد **6** دقائق وهكذا نتابع عملية الاستخلاص لفترة **30** دقيقة حتى الحصول على ثبات في قيمة الامتصاصية التي تقابلها قيمة زمن التوازن **(10 دقائق)**. اعتمدت الطريقة الفوتومترية لتحديد التراكيز باستخدام محلول **2**- نتروزو،**1**- نفتول **1%** في محلول الإيثانول **95%** لتحديد تراكيز البلاديوم في الطور المائي بعد الاستخلاص وتراكيزه في الطور العضوي اعتماداً على الفرق بين التراكيز البدائية المحضرة والتراكيز النهائية. الشكل (2) صورة لطيف المعقد **[(PhO)2PSNPS(OPh)2]2Pd** المختصر ب **PdPhOSS** في تحديد طول الموجة الاعظمي في مذيبي الكلوروفورم والتولوين

في الكلوروفورم λ_{max} **= 290 nm** في التولوين λ_{max} **= 310 nm**



الشكل (2)– طيف ال **UV** للمعقد **PdPhOSS** في مذيبي الكلوروفورم والتولوين لتحديد طول الموجة الاعظمي

نتائج الاستخلاص والمناقشة: أولا: دراسة تغير عامل توزع أيون البلاديوم بدلالة تغير تركيز مشكل المعقد (المرتبطة) في التولوين: في وسط مائي من حمض كلور الماء **(0.0031M)** أي عند قيمة ثابتة **PH = 2.5** وتركيز ثابت من كلوريد البلاديوم **(10^{-3} M)** ووسط عضوي من التولوين الحاوي على تراكيز مختلفة من المركبات الفوسفورية العضوية المحضرة سابقا**(10^{-3} , 10^{-4} M)** .



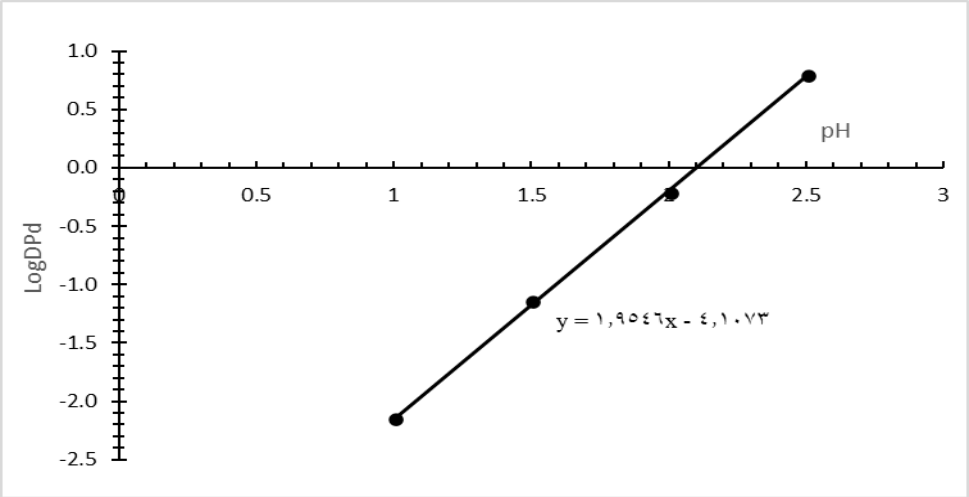
الشكل **(3)** –تأثير تغير تركيز المشكل للمعقد (المرتبطة) على استخلاص البلاديوم

يبين الشـــكل (3) أن تغير عامل توزع أيون البلاديوم **D_{Pd}** يزداد بزيادة تركيز المرتبطة ويمثل بخط مســـتقيم ميله 1.9897 نستنتج أن القدرة الاستخلاصية للمركب **PhOSS** المستخدم تزداد بزيادة تركيزه يفسر ذلك إلى ازدياد تركيز البروتونات في الطور العضـــوي وبالتالي تزداد امكانية اســـتخلاص أيونات البلاديوم مما يرفع قيمة عامل التوزع. لم يدرس تأثير الكلوريد في المحلول المائي بسـبب انخفاض التراكيز ويوجد ايون البلاديوم بالشـكل الثنائي ويمكن كتابة معادلة الاستخلاص على الشكل التالي:

$$\log D_{Pd} = \log K_{EX} + 2 \log [HA] + 2PH \qquad (4)$$

هذا دليل واضح ان **المركب PhOSS** يتوضع في المذيبات العضوية توضع فردي (أحادي أو مونوميري).

ثانيا: دراســة تغير عامل توزع أيون البلاديوم **D_{Pd}** بدلالة تغير **pH** في الوســط المائي: عند تركيز ثابت لمشــكل المعقد (**المرتبطة**) (**10^{-4} M**) في التولوين وتركيز ثابت لكلوريد البلاديوم (**10^{-4} M**) ثابتاً، و**استخدمت** أوساط مائية مختلفة من حمض كلور الماء **(0.1N , 0.031 N , 0.01 N , 0.0031 N)**.



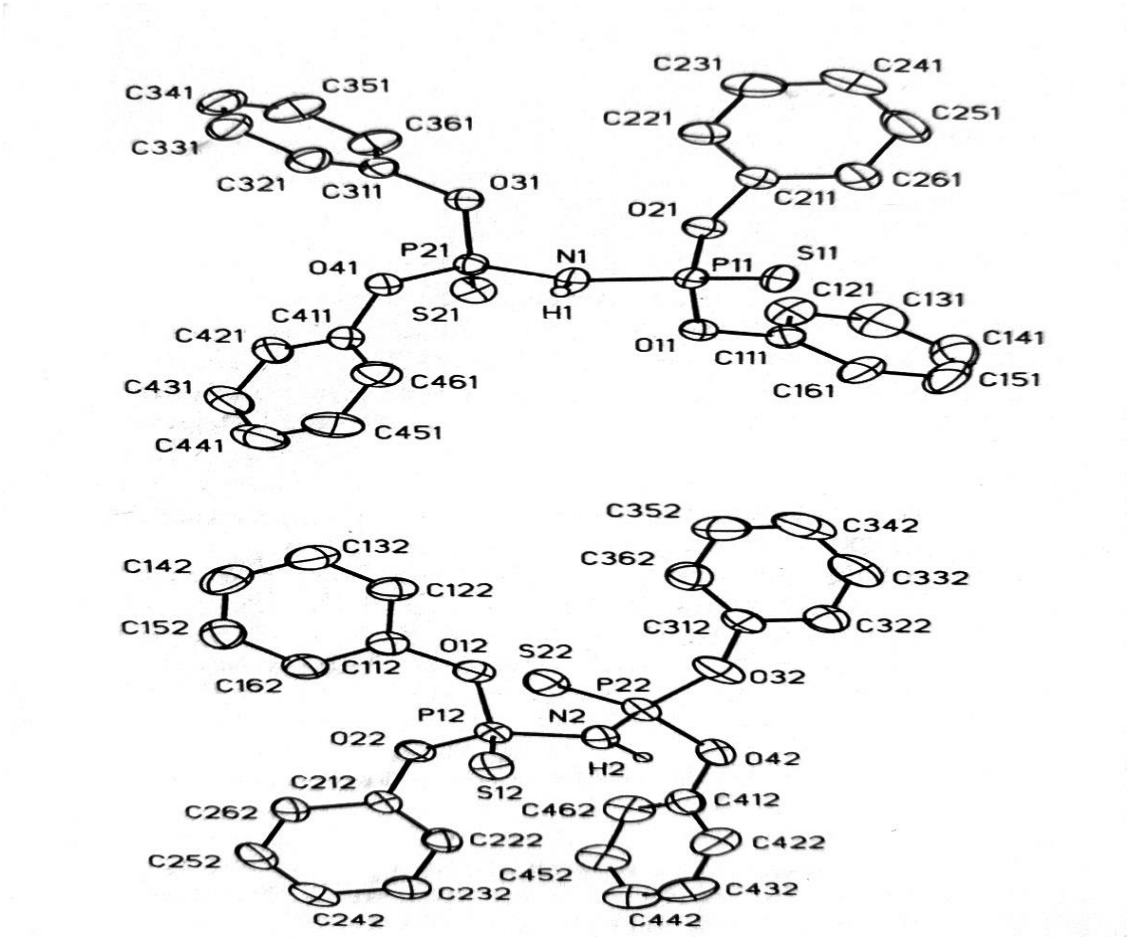
الشكل (4)– تأثير تغير قيمة pH على استخلاص البلاديوم

يُلاحظ من الشكل (4) أن العلاقة بين تغير قيمة ال **pH** و تغير عامل توزع أيون البلاديوم **D_{Pd}** علاقة طردية ، تمثل العلاقة بخط مستقيم ميله **1.9546** وهي قيمة قريبة من الاثنين المطابقة نظريا أي أن القدرة الاستخلاصية للمركب تزداد بازدياد قيمة ال **pH**، يُعزى ذلك إلى أنه كلما ازداد **pH** انخفض تركيز البروتونات و ارتفع تركيز الهيدروكســيد مما ســهل مرور أيونات البلاديوم أكثر من الوســط المائي إلى الطور العضــوي بواســطة المركب الفوسفوري مما يرفع من قيمة عامل التوزع .

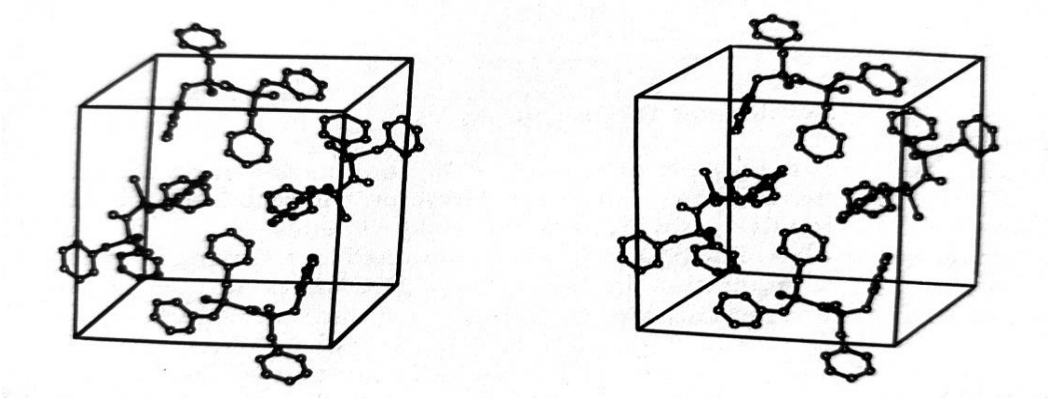
<u>استنتاجات الاستخلاص</u>: أظهرت المخططات المرسومة لدراسة تغير عامل التوزع Pd^{2+} بدلالة تغير تركيز الحمض PhOSS (HA) أن عامل التوزع يزداد بازدياد تركيزالحمض وكذلك الحال عند دراسة تغير عامل التوزع بدلالة تغير قيمة PH بشكل طردي مشكلة خطوطا مستقيمة وأن ميولها قريبه من القيمة (2) هذا يدل على أن تفاعل الاستخلاص يتم وفق المعادلة التالية: $Pd^{2+} + 2\,HA \rightarrow PdA2 + 2H^{+}$

البنى البلورية للمركب PhOSS ومعقدة PdPhOSS النتائج والمناقشة:

حُضـر المركب (PhOSS) وفقاً للمعادلات **(1،2،3)** حيث تكون عملية التفاعل بطيئة نسـبياً والمردود يتعلق بنوعية المذيب المسـتخدم كوسـط للتفاعل. كانت أفضـل نتيجة عند غليان مزيج التفاعل في البنزين يتشـكل المركب(C6H5O)3PS كناتج ثانوي غير متوقع ويمكن أن يزال بواسـطة إعادة البلورة. اثبتت الصـيغة الكيميائية للمركب PhOSS بواسـطة التحليل العنصـري وبواسـطة طيف الطنين النووي المغناطيسـي ^{31}P-NMR و ^{1}H–NMR و ^{13}C-NMR وأيضاً بواسطة مطيافية الكتلة الجدول (5) كما حدّد الوزن الجزيئي والوزن المكافئ تجريبياً. كما أثبتت البنية من خلال تحليل البنية البلورية للمركب المعزول تعرض الصـورة المنظورة للجزيء ومجموعته في خلية واحدة في الشكلين 5 و6.



الشكل (5)- يعرض الشكل الصورة المنظورة للمركب PhOSS والمخطط الرقمي له في توضعين مختلفتين، رسمت الذرات يشكل اهليليجي بنسبة احتمالية 30% واستبعدت ذرات الهيدروجين من اجل وضوح الصورة



الشكل (6) - صورة ستريكوبية فراغية لتجمع الجزيئات من المركب PhOSS في خلية واحدة

تشـكل البلورة بواسـطة ثنائية مؤلفة من جزيئتين من المركب PhOSS في خلايا الوحدة الجانبية مرتبطة بواسـطة الروابط الهيدروجينية $N...H...S$ بشكل متماثل لتلك الملحوظة في بنية المركب حمض ايميدو رباعي فينيل دي ثيو دي فسفونيك $[(C_6H_5)_2PS]_2NH$ [9] . تكون هذه الروابط الهيدروجينية أضعف من تلك الروابط الهيدروجينية N.. .O...H للمركب $[(C_6H_5O)_2PO]_2NH$ الذي يرمز له بالرمز PhOOO [4] هذا يظهر الحقيقة أن المركب PhOOO يتوضـــع بشـــكل ثنائي أو ديمري حتى في محلول البنزين ($\log k = 3.3$) بينما يتوضـــع المركب PhOSS بشكل أحادي أومنومير في نفس المذيب البنزين. تكون السلسلة الرئيسية في المركب PhOSS هي *S-P-N-P-S* وتوجد في توافق (*E.Z*) وتكون الزاويا:(1) $P_{11}\text{-}N_1\text{-}P_{21} = 129^0$

$P_{12}–N_2–P_{22} = 130.4°$(1) وكما هو الحال في المركب (PhOOO) حيث، P1-N1-P2: 130.0(3) تكون المســـافات : $P_{11}\text{-}S_{11} = 1.911(1)A^0$ و $P_{12}\text{-}S_{12} = 1.912(1)\ A^0$ والتي تأثرت بالرابطة الهدروجينية وكانت أطول من المسافة و$P_{21}\text{-}S_{21} = 1.894(1)A^0$ و $P_{22}\text{-}S_{22}$: 1.892(1)A ^{0} وكنتيجة تكون مسافات الروابط $P_{11}\text{-}N_1 = 1.653(2)A^0$ و $P_{12} – N_2 = 1.65(2)A^0$ أقصر من تلك $P_{21} – N_1 = 1.662(2)\ A^0$ و $P_{22} – N_2$ 1,670(2) A^0 =على التوالي. وهذا ما أثبت أيضـــاً لدى المركب $[(C_6H_5)_2PS]_2NH$ [9] تكون أطوال الروابط P –N المطابقة في المركب PhOOO كالآتي: $P_1 –N = 1.639(6)A^0$ و $P_2\text{- N:1.6 53(6) } A^0$ بشـكل متتالي. وفقاً للكهر سـلبية العالية للمتبادلات في مشـتقات حمض ثنائي الفوسـفوريك، تكون الروابط P-S و-P N أقصـر من ذاك الروابط المطابقة في مشتقات حمض الفو سفونيك:-P $S = 1.937(1)\ A^0$, 1.950(1) A^0 P - P- N =1.683(2) A^0 , 1.672 (2) A^0 [9].

ينظم الجدول (1) المتحولات الذرية وينظم الجدول (2) المسافات بين الذرات والزوايا بينهم للمركب PhOSS ، حيث يرمز له بالرمز HA في التفاعلات الكيميائية وبحموضة أو ثابت تشرد ($PK_a = 3.16$) والتي تكون أخفض من

تلك في المركب PhOOO (رباعي فينيل إستر حمض ايميدو ثنائي فوسفوريك بقيمة $(PK_a = 2.42)$حيث تتشكل معقدات شيلاتية معتدلة من الأيونات المعدنية فقاً للمعادلة التالية:

$$M^{Z+} + 2HA \rightarrow MA_Z + 2H^+ \quad (5)$$

حُصل على معقد البلاديوم PdPhOSSبواسطة عملية الاستخلاص السائل–السائل، وقد حُدّدت البنية البلورية بواسطة حيود الأشعة السينية، يعرض الشكل (7) الصورة المنظورة الجزيئية له بواسطة توضع جزئيتان معزولتان على مركز التناظر لمعقد ذرة البلاديوم بواسطة أربع ذرات كبريت من المرتبطة (PhOSS) في ترتيبات بنية مربع مستوي مشوّه.

الجدول (1) –التساندات الذرية لذرات المركب PhOSSومتحولاته الحرارية B_{eq} (e .s. d.، s) مع الانحرافات القياسية ( )

Atom	x	y	z	B_{eq} (Å)
P11	0.65033(5)	0.82297(3)	0.49143(2)	3.02(2)
P21	0.68326(5)	0.86875(3)	0.64605(2)	3.24(2)
P12	0.73984(6)	0.47538(3)	0.89182(3)	3.59(3)
P22	0.82698(6)	0.26813(4)	0.92366(3)	3.98(3)
S11	0.56822(6)	0.89078(4)	0.40903(2)	4.13(3)
S21	0.82078(7)	0.75212(4)	0.66368(3)	4.50(3)
S12	0.58619(7)	0.58549(4)	0.92644(4)	5.00(3)
S22	0.98136(7)	0.23913(5)	0.84545(3)	5.23(4)
O11	0.8126(2)	0.7573(1)	0.4767(1)	3.9(1)
O21	0.5716(2)	0.7524(1)	0.5284(1)	3.9(1)
O31	0.5193(2)	0.8864(1)	0.6803(1)	4.2(1)
O41	0.7087(2)	0.9612(1)	0.6741(1)	3.8(1)
O12	0.8970(2)	0.4671(1)	0.9098(1)	4.7(1)
O22	0.7691(2)	0.4601(1)	0.8056(1)	4.1(1)
O32	0.8677(2)	0.2527(1)	1.0051(1)	5.9(1)
O42	0.7143(2)	0.2093(1)	0.9287(1)	4.9(1)
N1	0.6612(2)	0.8927(1)	0.5580(1)	3.7(1)
N2	0.7163(2)	0.3785(1)	0.9290(1)	4.1(1)
C111	0.8464(2)	0.6754(1)	0.4327(1)	3.9(1)
C121	0.8397(3)	0.5933(2)	0.4657(2)	5.5(2)
C131	0.8777(4)	0.5126(2)	0.4203(2)	7.3(2)
C141	0.9174(4)	0.5163(2)	0.3472(2)	7.5(2)
C151	0.9243(4)	0.5993(3)	0.3155(2)	7.4(2)
C161	0.8897(3)	0.6802(2)	0.3587(1)	5.6(2)
C211	0.4323(2)	0.7501(1)	0.5169(1)	3.8(1)
C221	0.3171(3)	0.7954(2)	0.5663(2)	5.8(2)
C231	0.1827(3)	0.7872(3)	0.5584(2)	7.8(2)
C241	0.1651(3)	0.7352(3)	0.5033(2)	7.6(3)
C251	0.2827(4)	0.6881(3)	0.4548(2)	8.2(3)
C261	0.4197(3)	0.6959(2)	0.4605(2)	6.3(2)
C311	0.4725(2)	0.8952(2)	0.7567(1)	3.8(1)
C321	0.4266(3)	0.9822(2)	0.7886(1)	5.0(1)
C331	0.3718(3)	0.9929(2)	0.8626(2)	6.0(2)
C341	0.3656(3)	0.9149(2)	0.9033(1)	6.2(2)
C351	0.4098(3)	0.8276(2)	0.8702(2)	6.5(2)
C361	0.4649(3)	0.8163(2)	0.7955(2)	5.4(2)
C411	0.8453(2)	0.9763(1)	0.6706(1)	3.8(1)
C421	0.9293(3)	0.9438(2)	0.7267(1)	5.0(2)
C431	1.0579(3)	0.9657(2)	0.7262(2)	6.6(2)
C441	1.1005(4)	1.0184(3)	0.6700(2)	7.2(2)
C451	1.0147(4)	1.0503(3)	0.6142(2)	7.3(2)
C461	0.8835(3)	1.0299(2)	0.6143(2)	5.5(2)
C112	0.9869(3)	0.5211(2)	0.8836(1)	4.2(1)
C122	1.1230(3)	0.4930(2)	0.9067(1)	5.3(2)
C132	1.2202(3)	0.5410(3)	0.8848(2)	6.6(2)
C142	1.1829(4)	0.6167(3)	0.8392(2)	7.0(2)
C152	1.0455(4)	0.6464(2)	0.8173(2)	6.4(2)
C162	0.9455(3)	0.5984(2)	0.8397(2)	5.5(2)
C212	0.6605(2)	0.4858(1)	0.7579(1)	3.8(1)
C222	0.5595(3)	0.4397(2)	0.7582(1)	5.3(2)
C232	0.4568(3)	0.4659(2)	0.7092(2)	6.2(2)
C242	0.4604(4)	0.5368(2)	0.6592(2)	6.5(2)
C252	0.5650(4)	0.5808(2)	0.6597(2)	7.1(2)
C262	0.6655(3)	0.5555(2)	0.7089(2)	6.1(2)
C312	0.9987(3)	0.1926(2)	1.0252(1)	4.3(1)
C322	1.0040(3)	0.1044(2)	1.0498(2)	5.5(2)

تابع الجدول(1)

Atom	x	y	z	B_{eq} (Å)
C332	1.1287(4)	0.0485(2)	1.0746(2)	7.2(2)
C342	1.2440(4)	0.0794(3)	1.0754(2)	8.6(3)
C352	1.2378(4)	0.1668(4)	1.0509(2)	8.9(3)
C362	1.1140(4)	0.2264(2)	1.0253(2)	6.8(2)
C412	0.6206(3)	0.2149(1)	0.8740(1)	4.5(1)
C422	0.4750(3)	0.2548(2)	0.8946(2)	6.2(2)
C432	0.3789(3)	0.2608(2)	0.8431(2)	7.0(2)
C442	0.4300(4)	0.2277(2)	0.7726(2)	6.5(2)
C452	0.5764(3)	0.1874(2)	0.7534(2)	6.1(2)
C462	0.6745(3)	0.1801(2)	0.8040(2)	5.5(2)

الجدول (2) –المسافات المختارة فيما بين الذرات بأنجستروم (A^0) والزوايا بالدرجة (°) للمركب PhOSS:

P11—S11	1.911(1)	P21—S21	1.894(1)
P11—N1	1.653(2)	P21—N1	1.662(2)
P11—O11	1.577(2)	P21—O31	1.583(2)
P11—O21	1.576(2)	P21—O41	1.582(1)
P12—S12	1.912(1)	P22—S22	1.892(1)
P12—N2	1.650(2)	P22—N2	1.670(2)
P12—O12	1.569(2)	P22—O32	1.578(2)
P12—O22	1.573(1)	P22—O42	1.593(2)
av⟨O—C⟩	1.406(5)	av⟨C—C⟩	1.37(1)
S11—H1^{i}	2.771(1)	S12—H2^{ii}	2.769(1)

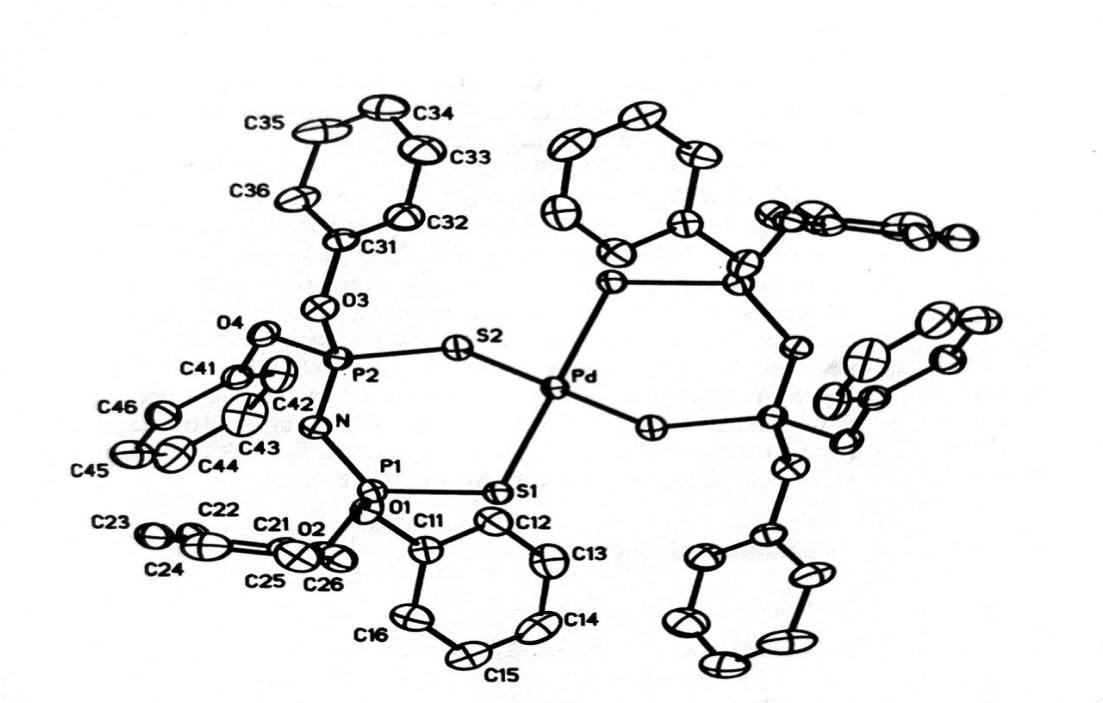
النموذج التناظري: (I) 1-x, 2-y, 1-z,1-z (II) 1-1-y, 2-z

S11 —P11—N1	112.76(6)	S21 —P21—N1	115.82(7)
S11 —P11—O11	116.81(6)	S21 —P21—O31	118.27(6)
S11 —P11—O21	116.02(6)	S21 —P21—O41	117.79(6)
O11—P11—N1	101.47(8)	O31—P21—N1	100.12(8)
O11—P11—O21	101.21(8)	O31—P21—O41	99.62(8)
O21—P11—N1	106.90(8)	O41—P21—N1	102.17(8)
S12 —P12—N2	112.46(7)	S22 —P22—N2	116.73(7)
S12 —P12—O12	117.52(7)	S22 —P22—O32	117.66(8)
S12 —P12—O22	115.66(6)	S22 —P22—O42	117.90(7)
O12—P12—N2	101.31(9)	O32—P22—N2	101.4(1)
O12—P12—O22	100.55(9)	O32—P22—O42	98.1(1)
O22—P12—N2	107.72(9)	O42—P22—N2	101.92(9)
P11—N1 —P21	129.3(1)	P12—N2 —P22	130.4(1)

يوجد اختلافات ملحوظة بين بنية هذا المعقد $[(C_6H_6O)_2P(S)NP(S)(OC_6H_5]_2Pd$ الذي يرمز له بـــــ PdPhOSS وبينة المعقد القريب منه وهو $[(C_6H_5O)_2P(S)NP(O)(OC_6H_5]_2Pd$[12] والذي يرمز له بالرمز PdPhOSO. بينما يرافق أيون البلاديوم هنا في المعقد الحالي PdPhOSS بأربع ذرات كبريت فقط. يترافق أيون البلاديوم في المعقد (PdPhOSO)بذرتي كبريت S وذرتي آزوت N من المرتبطتين وهذا ما يتوافق بشكل كامل مع الظاهرة الطبيعية للنعومة أو الطراوة من الذرات، حيث S و N ذرات ناعمة أو طرية، بينما تكون ذرة الأكسجينO أساس قاسي الموجودة في المرتبطة لا تشارك بالتعقيد مع ذرة البلاديوم ذات الميزة الطرية أو الناعمة، لها في ميزة الطراوة والقساوة (ظاهرة قاسية طرية) [13,15] .

يكون وسطي المسافة Pd–S في *المعقد* PdPhOSS $Pd–S = 2.345\ A^0$ قابل للمقارنة بشكل جيد بتلك المسافة في *المعقد* PdPhOSO وهي $Pd–S = 2.342\ A^0$ أطول بقليل من تلك المسافة في المعقد $[SC(NH_2)_2]_4PdCL_2$ وهي $Pd–S = 2.327\ A^0$ [16] وكذلك في المعقد $[C_3H_5NS_2)_4]$ $PdCl_2.2C_3H_5NS_2$. وهي $Pd\text{-}S = 2.325\ A^0$ [17]. تكون الزوايا حول ذرة البلاديوم في PdPhOSS وفق الآتي ^{0} $S1 – Pd- S2 = 98.29(4)^0$، $S1 – Pd –S2^i: 81.71(4)^0$ زوايا صحيحة أكثر من تلك في المعقد PdPhOSO وهي $S – Pd – N= 78.53(8)^0$، $S\text{-}Pd\text{-}N^i = 101.47(4)^0$. يُستطاع إيضاح ذلك بواسطة الفصل المتبادل الكبير لذرات الكبريت في المرتبطة PhOSS مع مراعاة أو الحرص على ذرات الآزوتN والكبريت S في المعقد PdPhOSO وبذلك ينتج سلاسل اقل في جو التعقيد. تكون معدل المسافة P-S = $1.998(4)\ A^0$ في PdPhOSS أطول من تلك في المعقد PdPhOSO $P\text{-}S = 1.987(4)\ A^0$ *ومن جهة أخرى يكون معدل الرابطة* $P\text{-}N = 1.570\ (2)A^0$ *أقصر من تلك في المعقد* PdPhOSO حيث $P\text{-}N = 1.61(3)A^0$.

هذا يعكس الكهر سلبية المنخفضة لذرة الكبريت عند مقارنتها مع الاكسيجين ويتبعه سحب الإلكترونات باتجاه الشريك الأكثر الكهر سلبية ذرة الآزوت والتي تقود إلى تطويل الرابطة P-S وتقصير طول الرابطة *P-N* بشكل متتالي. تكون المسافات أو طول الروابط *P-S* في PdPhOSS أطول منها في المركب PhO*S*S كما هو متوقع. تكون المسافات أو الروابط والزوايا في المتبادلات (C_6H_5O) عادية. يظهر تساند الذرات في الجدول (4) ومتغيرات الجزيء في الجدول (5)



الشكل (7)– صورة منظورة ومخطط رقمي لجزيئية المعقد .PdPhOSS رُسمت الذرات بشكل اهليليجي بنسبة احتمالية 30 % واستبعدت ذرات الهيدروجين من اجل وضوح الصورة

خواص *المركب*: PhOSS من اجل تخفيض عدد صفحات المقالة الى عشرين ورقة تم اخذ اهم المعلومات من الطيوف، الازاحة الكيميائية لذرة الفوسفور–31 ^{31}P–NMR = 50.8 ppm اما الازاحة لكيميائية للهدروجين عند الازوت H–NMR 1 H–NMR(NH): δ =5.8 ppm1 والازاحة الكيميائية لمجموعة الفنيل في المركب (Phenyl 20 H): δ = 7.2 ppm وللكربون في الحلقة البنزينية هي: ^{13}C–NMR(NH): =150.5(J_{p-c} =7.7Hz) C_{ipso} 121.1 (5) C_{orto}, 129.6(1.7) C_{meta} 125.7(1.9) C_{para}. التحليل العنصري للمركب – PhOSS: $C_{24}H_{21}NO_4P_2S_2$ وزنه الجزيئي (513.50g) درجة انصهاره ^{0}C 112 .

الجدول (3) نتائج التحليل العنصري للمرب PhOSS

	C%	N%	H%	S%	P%
القيمة النظرية	56.1	2.73	4.12	12.5	12.1
القيمة التجريبية	55.9	2.56	3.9	12.1	12

الجدول (*4*) –التساندات الذرية للذرات في المعقد (PdPhOS*S*) بدون ذرات الهيدروجين ومتحولاته الحرارية B_{eq} مع الانحرافات العيارة ضمن قوسين (*e.s.d.,s*)

Atom	x	y	z	B_{eq} (Å)
Pd	0.0000	0.0000	0.0000	2.20(2)
S1	0.1556(1)	0.0759(1)	0.1023(1)	2.80(5)
S2	−0.0667(1)	0.1148(1)	0.1015(1)	2.70(5)
P1	0.2108(1)	0.1790(1)	0.0387(1)	2.40(5)
P2	0.0942(1)	0.1496(1)	0.1392(1)	2.40(5)
O1	0.1324(3)	0.2647(2)	0.0518(2)	3.2(2)
O2	0.3488(3)	0.2063(2)	0.0923(2)	2.8(1)
O3	0.1384(3)	0.0795(2)	−0.2028(2)	3.1(2)
O4	0.0609(3)	0.2300(2)	−0.2075(2)	3.2(2)
N	0.2143(3)	0.1697(3)	−0.0636(3)	2.6(2)
C11	0.0761(5)	0.2835(3)	0.1242(3)	2.9(2)
C12	−0.0499(5)	0.2638(4)	0.1180(4)	3.8(3)
C13	−0.1076(5)	0.2876(4)	0.1879(4)	4.6(3)
C14	−0.0414(6)	0.3284(4)	0.2628(4)	4.9(3)
C15	0.0850(6)	0.3490(4)	0.2671(4)	4.6(3)
C16	0.1463(5)	0.3260(4)	0.1990(4)	4.1(3)
C21	0.4605(4)	0.1638(3)	0.0756(3)	2.7(2)
C22	0.5283(5)	0.2051(4)	0.0209(4)	3.8(3)
C23	0.6405(5)	0.1683(4)	0.0076(4)	5.0(3)
C24	0.6806(5)	0.0914(4)	0.0495(4)	5.2(3)
C25	0.6102(5)	0.0500(4)	0.1023(4)	4.7(3)
C26	0.5006(5)	0.0857(4)	0.1180(4)	3.7(3)
C31	0.0532(5)	0.0384(3)	−0.2739(3)	2.8(2)
C32	0.0393(5)	−0.0516(4)	−0.2684(4)	4.1(3)
C33	−0.0406(7)	−0.0913(4)	−0.3387(4)	5.2(3)
C34	−0.1027(6)	−0.0501(4)	−0.4100(4)	5.3(3)
C35	−0.0916(7)	0.0400(5)	−0.4154(4)	6.2(4)
C36	−0.0083(6)	0.0856(4)	−0.3464(4)	4.5(3)
C41	0.0559(5)	0.3153(3)	−0.1719(3)	3.0(2)
C42	−0.0591(6)	0.3477(4)	−0.1625(4)	4.8(3)
C43	−0.0599(7)	0.4350(4)	−0.1335(5)	6.3(4)
C44	0.0491(7)	0.4820(4)	−0.1162(4)	5.9(4)
C45	0.1593(6)	0.4501(4)	−0.1301(4)	4.9(3)
C46	0.1649(5)	0.3651(4)	−0.1583(4)	4.0(3)

المركب PhOSSهو عبارة عن حمض برونســـتد وحيد الوظيفة الحمضـــية حيث يعبرعنه في التفاعلات الكيميائية بالرمز HA، حيث بلغت قيمة PK_a له 3.16 = PK_a من خلال المعايرة البوتنيومترك (*Potentiometric*) في مزيج من إيثلين غليكول كحول أحادي ميتيل إيتر/الماء بنسبة (4:1)، مع هيدروكسي تترابوتيل أمونيوم وتم الاكتفاء بأخذ القيمة للتقليل من عدد صـــفحات المقالة. يكون الوزن الجزيئي الغرامي (519 غ/مول) ، وتعطي القياســـات الأســـموزميترية في طور البخار الوزن (495 غ/مول)، حيث أخذ 0.03 مول/ليتر من المركب *PhO SS*في

الكلوروفورم$CHCl_3$. إن تحديد ثابت الديمرة للمركب PhOSS في مذيب البنزن يعطى بواسطة طريقة الاستخلاص /11/ حيث:$\log K_{dim} < 1$ و $\text{Log K} = 4.7$ من أجل توزع *المركب* PhOSSبين طورين البنزن والماء.

الجدول (5) –المسافات بين الذرات المختارة (A^0) لأجل المركب المعقد PdPhOSSالنموذج التناظري:

Pd—S1	2.339(1)	Pd—S2	2.351(1)
P1—S1	2.002(1)	P2—S2	1.993(2)
P1—N	1.571(4)	P2—N	1.568(4)
P1—O1	1.591(4)	P2—O3	1.580(3)
P1—O2	1.587(3)	P2—O4	1.603(3)
av⟨O—C⟩	1.41(1)	av⟨C—C⟩	1.37(1)
S1—Pd—S2	98.29(4)	S1—Pd—S2^{i}	81.71(4)
S1—P1—N	118.5(2)	S2—P2—N	117.8(2)
S1—P1—O1	112.0(1)	S2—P2—O3	112.3(1)
S1—P1—O2	107.1(1)	S2—P2—O4	107.6(1)
O1—P1—N	108.6(2)	O3—P2—N	106.2(2)
O1—P1—O2	100.2(2)	O3—P2—O4	100.3(3)
O2—P1—N	108.9(2)	O4—P2—N	111.3(2)
P1—N—P2	124.2(3)		

(I) –x, –y, –z–النموذج التناظري.

<u>تحضير المعقدPdPhOSS وتحديد خواصه:</u> مُزج محلول من 1 غ (0.0056mol) من $PdCl_2$في 50 مل ماء و10 مل ماء مقطر مع محلول 50 مل من البنزن (0.005 مول) يحتوي 2.56 غ (0.0005 مول) من المركب PhO*SS* في البنزن لمدة عشرن دقيقة، بعد إيقاف المزج وترك الجملة تهدأ. فُصل الطورين العضوي والمائي عن بعضهما البعض، يُبخّر الطور العضوي البرتقالي البنزين حتى الجفاف، أُعيد حل البقايا في حوجلة التفاعل من جديد في البنزن بكمية قليل مع التسخين ثمّ تُرك المحلول يبرد فتترسب بلورات بنية برتقالية *تكون الازاحة الكيميائية* ^{31}P-NMR = 45.1 δ *ودرجة انصهارها* 183^0 *والوزن الجزيئي(1131.41g)* التحليل العنصري للمعقد – $C_{48}H_{40}N2O_8P_4S_4$ PdPhOSS:

الجدول (6)– نتائج التحليل العنصري للمركب PdPhOSS

P%	S%	H%	N%	C%	

القيمة النظرية	50	2.48	3.56	11.3	11.057
القيمة التجريبية	51.8	2.51	3.72	12.2	–

الجدول (7)– معلومات البلورة والتفاصيل التجريبية من أجل المركب PhOSS والمركب المعقد PdPhOSS

	PhOSS	PdPhOSS
Crystal system	triclinic	monoclinic
Crystal shape	prism	prism
and size	0.3×0.35×0.45 mm	0.2×0.3×4 mm
Space group	P-1	$P2_1/n$
a	9.718(2) Å	10,687(2) Å
b	14.942(3) Å	15.302(3) Å
c	18.242(3) Å	15.207(3) Å
α	88.62(2)°	90°
β	82.93(2)°	101.84(2)°
γ	72.26(2)°	90°
V	2503.5(9) Å^3	2433.9(6) Å^3
Z	4	2
D_x	1.362 gcm^{-3}	1.544 gcm^{-3}
D_m	1.34	estd >1.48
Diffractometer	Kuma KM 4*)	Kuma Km 4
Radiation	MoKα	MoKα
λ	0.71069 Å	0.71069 Å
No. of refl. for latt. param	25	25
2Θ range	17–26.5°	14–23°
Scan type	$\omega-2\Theta$	$\omega-2\Theta$
Range of h	0–+11	−14–+6
k	−18–+19	−8–+21
l	−20–+20	−20–+21
Range of 2Θ	0–60°	0–60°
Refl.: all	10342	9576
independent	9674	6452
observed	7793	5519
Criterion	$\lvert F_o\rvert > 6.0\sigma(F_o)$	$\lvert F_o\rvert > 3.92\sigma(F_o)$
R_{int}	0.022	0.019
No. of param.	595	304
R, wR (all)	–	0.071; 0.071
R, wR (obs)	0.040; 0.066	0.052; 0.067
S	1.91	1.74
(Δ/σ)	<0.05	<0.05
$(\Delta\rho_{max})/(\Delta\rho_{min})$	0.22/−0.16 eÅ^{-3}	0.62/−0.58 eÅ^{-3}

حُصل على بلورات مفردة من المركب PhOSS المناسبة للعمل بتقنية حيود الاشعة السينية التي تملك منظومة ثلاثية الميل والمجموعة الفراغية *P–1*، و للمعقد PdPhOSS، يملك منظومة أحادية الميل والمجموعة الفراغية *P*2/n. حُدّدت كثافة المركب *PhOSS بواسطة* طريقة التعويم في خليط من $K_2[HgI_4/H_2O]$، كما يكمن حساب الكثافة نظريا من خلال بينات الخلية البلورية المعطاة في الجدول (7) إن كثافة المعقد PdPhOSS لم تحدّد بسبب الكمية القليلة منه وصغر حجم بلورته، لكن حُسبت من المقارنة مع المركب المعقد PdPhOSO.

خلال جمع المعلومات لوحظ تعيير لمرجعين أو دليل لمرجعين بعد كل 50 قياس، لم يُكشف انخفاض في كثافاتهم. نظمت الكثافات من أجل معامل−Lp، بينما حُلّلت بنية المركب PhO*SS* بالطريقة المباشرة، حُلّلت بنية المعقد *PdPhOSS* بواسطة طريقة الذرة الثقيلة. وُضعت ذرات الهيدروجين هندسيا في مواقعهم الفراغية ببعد $1\ A^o$ من ذرات الكربون ولم تكرر. كرر ذرات غير الهيدروجين بواسطة المربع الأصفر للبلوك المائل (*block-diaguo*) الأنزوتروبه على أساس $|F_0|$ مع الأوزان

$$1/W = \sigma^2 (F_0) + (K/f_0/)$$

وقيمة $K=0.02$ من أجل المركب PhOSS بينما تملك K القيمة $K=0.03$ لأجل المعقد *PdPhOSS* وأُخذ بعين الاعتبار انتشار غير منتظم لذرة البلاديوم. من أجل تحليل البنية للمركبات كان البرنامج المستخدم [11] SHELXS86 لأجل تحليل البنى للمركبات. نسخة *PC* [12] من نظام برنامج *SYnetex XTL*[13] من أجل إيضاح البنية المتضمنة عوامل التفريق أو التبعثر الذرية والحسابات الفراغية ورُسمت الأشكال بواسطة [*I*4] *ORTEP*صُحّحت عوامل الامتصاص في المعقد *PdPhOSS* باستخدام برنامج *DEFABS* من نظام *XTL* كانت التصحيحات الأصغرية والعظمى 0.984 و1.042 على التتالي. نُفّذت الحسابات على كمبيوتر 1100/25.أُعطيت تفاصيل معلومات البلورة والتجارب لكل المركبين PhO*SS* و *PdPhOSS*في الجدول 6 يمكن أن تُطلب مقال العوامل الحرارية الأنزيوتروبيك ومواقع ذرات الهيدروجين وجداول العوامل البنيوية من المؤلف

مختصر النتائج والاستنتاجات والتوصيات

أظهرت الدراسات و تجارب الاستخلاص وتجارب أخرى و طيوف IR, UV, وطيوف الطنين النووي المغناطيسي ^{31}PNMR ,^{13}CNMR, ^{1}H−NMR والتحليل العنصري لمكونات المركب PhOSS و معقده PdPhOSS وبعض من خواصهم الفيزيائية والكيميائية وتم الحصول عليهما كمواد صلبة ودرجات انصهار محددة و ُشكلت بلورا ت مناسبة لدراستها بأشعة−X. كانت النتائج متطابقة مع اهداف العمل و المركبات المقترحة للدراسة ، حيث تلتقي جزيئتين من المركب PhOSS من حلال الروابط الهيدروجينية N…H…Sوتتجمع لتكون خلية واحدة بينما يستخلص أيون Pd^{2+} بواسطة جزيئتين من المركب PhOSS بتبادل ايوني مع ايون الهيدروجين H^+ ويتشكل معقد مركزه ذرة البلاديوم ومحاطة بأربع ذرات من الكبريت ببنية مربع مستوي مشوهه وبينة دراسة البينة البلورية مسافات الروابط بين الذرات والزوايا بين سلاسل الذرات واستنتجت بعض الاختلافات في

ما ذكر بناءا على الاختلاف بين الكهر سلبية للدرات وخاصة الطراوة او النعومة او الهشة للأسس و كذلك الاسس القاسية وبنفس الوقت خاصة الطراوة او النعومة او الهشة للحموض و كذلك القاسية، بقيا ان نوصي بتحضير معقدات للمركب مع ايونات أخرى غير البلاديوم ودراسة خواصه بنفس الصورة وكذلك دراسة الخواص التطبيقية للمعقد المحضر كوسيط او محفز في التفاعلات و الصناعات الكيميائية .

المراجع

1- PLATINUM METALS REVIEW*A quarterly survey* of *research on the platinum metals and* of *developments in their application in industry* VOL. 37 OCTOBER 1993 NO. 4 /UK ISSN 0032-1400

2--E. Hermann, O. Navrátil, Hoang ba Nang, J. Smol, J. Fridrich, J. Prihoda, R. Dreyer. V.A. Chalkin S. Kulpe Coll.Chem. commun.49(1984)201

3- L. Meznik, A. Mareček, Z. Chem 21, 294 (1981).

4- S. Kulpe, L. Seidel, E. Hermann, Crystal Res. Technol. 19(1984) 661.-.

5- Separating the Platinum Group Metals by Liquid-Liquid Extraction / Kuqtenhurg Refiners(I ' K) Limited, Roston, England Platirzum Metals Reu.1981,25, (31,106-112)

6-- M. Nouaman. Thesis Martin Luther University, Halle (Germany) 1992 .

7- Extraction of fission palladium (II)from nitric acid by benzoyl methylene triphenyl phosphorane (BMTPP) /M. Mohan Raj a, A. Dharmaraja a, K. Panchanatheswaran

a,K.A. Venkatesan b, T.G. Srinivasan b, P.R. Vasudeva Rao b / Hydrometallurgy 84 (2006) 118–124 .

8--O. Navratil, M. Fofana, J. Smol. Z. chem. 24(1984)30

9- S. Huseby, K. Maarmann-Moe, Acta chem. Scand.A37(1983)

10- New mixed-donor unsymmetrical P-N-P ligands and their palladium (II) complexes new chem. 2001, 25,1256-1263. Marek Necas, Mark r. St j. foreman, Jaromir Marek, Derek Woollins and Josef Novosad.

11- The Tetraphenyl ester of the - μ Imido- dithiodiphosphoric Acid and its Palladium complex – crystal structures Z. anorg. All. Chem. 619(1993)

12- Z. Zak, Fofana, J. Kamenicek, Gatwick, Act Crystallography. C 45 (1989)1686

13-S. Ahrland, J. chatt, N. r. Davies, q. rev. chem. Soc. 12(1958)265

14- Solubities of palladium (II) β-Bidetandes (β-ditetante= Acetylacetonate), (trifluoro acetyl acetonate), (Thenytrifluoro acetonate) in supercritical Caron dioxide

Solven Extraction reach and development Japan, vol. No 1115-120 (2021)

15- S. Ahrland, J. struct. Bonding (Berlin) 1 (1966) 207

16-D. A. Betra, W.A. Spofford III, P. Boldrini, E. L. Amma Inorga.Chemi 9 (1970)136

17-M, Kubiak, T. Gtowiak, Acta Crystallogr. B38 (1982)1601

18- Study of the conditions for extracting palladium using the compound μ-imido dithiodiphosphoric acid tetra ester. M. Nouaman – A. Kalziya – S. Shab

Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies – Basic Sciences Series, Volume (38), Issue (5), 2016, Pages 3057-307]

Regularized Newton versus Nesterov Accelerated Gradient: Convergence, Stability, and Adaptive Switching Schemes

Boushra Rajab ABBAS
Associate professor at Latakia University
boushraabbas@latakia-univ.edu.sy
Njod Hassan Assistant professor - Lattakia University,
njod.hassan@latakia-univ.edu.sy
Ghaidaa Khadour Master Student- Lattakia University,
ghaidaakh@latakia-univ.edu.sy

Abstract

This paper presents a systematic comparison between the Regularized Newton Method and Nesterov's Accelerated Gradient (NAG) for smooth convex optimization problems with twice-differentiable objectives. We analyze their continuous-time dynamical interpretations, discrete-time convergence rates under strong convexity and Lipschitz Hessian assumptions, per-iteration complexity, and numerical stability. While NAG achieves the optimal $O(1/k^2)$ rate among first-order methods, the Regularized Newton method offers quadratic local convergence at $O(n^3)$ cost per iteration. We propose adaptive switching strategies that initiate

with NAG for global acceleration and transition to regularized Newton steps when the gradient norm falls below a predefined threshold. Numerical experiments demonstrate that the adaptive ANN scheme achieves global complexity comparable to NAG while requiring only $1–8$ Hessian solves, resulting in $2–6\times$ faster execution than pure Regularized Newton with enhanced local refinement. Theoretical analysis confirms linear convergence in the strongly convex case, with local superlinear behavior under standard assumptions. Numerical experiments on quadratic, logistic regression, and Rosenbrock functions, along with an application to robotic trajectory optimization, validate the stability and efficiency of the adaptive scheme. Our results highlight the complementary roles of first- and second-order information in modern optimization and serve as a clear reference for understanding the fundamental trade-offs between these two classical approaches.

Keywords: Convex Optimization, Regularized Newton, Nesterov Acceleration, Adaptive Methods, Convergence Analysis, Dynamical Systems

طريقة نيوتن المنظمة مقابل التدرج المتسارع لنيستروف: التقارب، الاستقرار، وخطط التبديل التكيفي

أ.م.د. بشرى رجب عباس
أستاذ مساعد في قسم الرياضيات– كلية العلوم– جامعة اللاذقية:
boushraabbas@latakia-univ.edu.sy
د.نجود حسن
أستاذ في قسم الرياضيات- كلية العلوم- جامعة اللاذقية:
njod.hassan@latakia-univ.edu.sy
غيداء خضور
طالبة ماجستير في قسم الرياضيات- كلية العلوم- جامعة اللاذقية:
ghaidaakh@latakia-univ.edu.sy

الملخص

تقدم هذه الورقة مقارنة منهجية بين طريقة نيوتن المنظمة والتدرج المتسارع لنيستروف (NAG) لمسائل الأمثليات المحدبة والملساء ذات دوال الهدف القابلة للاشتقاق مرتين. نحن نحلل تفسيراتهما الديناميكية في الزمن المستمر، ومعدلات تقاربهما في الزمن المنقطع تحت افتراضات التحدب القوي وشرط ليبشتز لمصفوفة الهيسيان، وتعقيد كل تكرار، واستقرارهما العددي. بينما يحقق التدرج المتسارع لنيستروف المعدل الأمثل $O(1/k^2)$ ضمن طرق الرتبة الأولى، توفر طريقة نيوتن المنظمة تقارباً محلياً تربيعياً بتكلفة $O(n^3)$ لكل تكرار.

نقترح استراتيجيات تبديل تكيفية تبدأ بالتدرج المتسارع لنيستروف للتسريع الشامل وتنتقل إلى خطوات نيوتن المنظمة عندما تقل معايير التدرج عن عتبة معينة. تظهر التجارب العددية أن خوارزمية ANN التكيفية تحقق تعقيداً عالمياً مماثلاً لـ NAG مع حلول هيسيان محدودة جداً (1-8 مرات فقط)، مما يجعلها أسرع 2-6 مرات من نيوتن

النقي مع صقل محلي محسن. يؤكد التحليل النظري التقارب الخطي في حالة التحدب القوي مع سلوك فوق خطي محلي بموجب الافتراضات القياسية.

تثبت التجارب العددية على الدوال التربيعية واللوجستية وروزنبروك، بالإضافة إلى تطبيق على تحسين مسار الروبوتات، استقرار وكفاءة الخطة التكيفية. تبرز نتائجنا الأدوار التكاملية لمعلومات الرتبة الأولى والثانية في الأمثليات الحديثة، وتقدم مرجعاً واضحاً لفهم المفاضلات الأساسية بين الطريقتين الكلاسيكيتين.

الكلمات المفتاحية: الأمثليات المحدبة، نيوتن المنظمة، تسريع نيستروف، الطرق التكيفية، تحليل التقارب، الأنظمة الديناميكية

1. Introduction

Optimization is a foundational pillar of applied mathematics, underpinning advancements in machine learning, optimal control, signal processing, and scientific computing. For unconstrained minimization problems of the form

$$\min_{x\in\mathbb{R}^n} f(x), \quad f \in C^2(\mathbb{R}^n),$$

where f is convex and twice continuously differentiable, two classical methods have shaped the field: Newton's method, introduced in the 17th century and refined with regularization [10, 11], and Nesterov's Accelerated Gradient Method (NAG) [1], which established the information-theoretic lower bound for first-order methods in the convex regime.

Newton-type methods exploit second-order information—the Hessian matrix $\nabla^2 f(x)$—to construct quadratic approximations of the objective, yielding quadratic local convergence near a minimizer under standard assumptions (strong convexity, Lipschitz Hessian). However, their $O(n^3)$ per-iteration cost due to Hessian inversion and sensitivity to ill-conditioning limit scalability in high-dimensional settings.

In contrast, NAG enhances gradient descent with a momentum term, achieving the optimal $O(1/k^2)$ convergence rate for smooth convex functions [1] and linear convergence under strong convexity [4]. Its $O(n)$ per-iteration complexity makes it the method of choice in large-scale machine learning, where n may exceed 10^9.

Despite their complementary strengths—local precision(Newton) versus global efficiency (NAG)—a systematic, unified comparison remains absent from the literature. Existing analyses are fragmented: dynamical system interpretations appear in [2, 6] for NAG and [5] for Newton flows, but rarely under shared assumptions. Convergence guarantees are typically derived in isolation, and stability under Hessian indefiniteness or numerical round-off is underexplored. Moreover, while hybrid methods have been proposed [7, 8], they often rely on abstract acceleration frameworks (e.g., HPE) without practical switching heuristics or empirical validation on non-quadratic functions.

This work fills this gap by providing a rigorous comparative framework for the Regularized Newton Method and NAG, analyzing:

- Continuous-time dynamics: damped Newton flows vs. inertial systems with time-varying friction,

- Discrete convergence rates: global $O(1/k^2)$ vs. local quadratic, under μ−strong convexity and L−Lipschitz Hessian,
- Computational complexity: $O(n^3)$ vs. $O(n)$ per iteration,
- Numerical stability: role of regularization, eigenvalue control, and oscillation damping.

We further propose adaptive switching schemes that dynamically transition from NAG to regularized Newton based on gradient norm decay. Unlike static hybrids that incur $O(n^3)$ cost throughout, our method preserves NAG's global $O\left(\sqrt{L/\epsilon}\right)$ complexity while activating second−order refinement only in a small neighborhood of the solution, achieving superlinear local convergence with minimal overhead. Theoretical analysis establishes:

- Global convergence in $O\left(\sqrt{L/\epsilon}\right)$ iterations,
- Local superlinear rate once $\| \nabla f(x_k) \| \leq \delta$,
- Robustness to Hessian ill−conditioning via adaptive regularization.

Numerical experiments on benchmark functions (quadratic, logistic regression, Rosenbrock) and real−world applications,

robotic trajectory optimization, and demonstrate that the adaptive scheme consistently outperforms standalone NAG and approaches Newton's precision at a fraction of the cost.

The paper is organized as follows: Section 2 reviews the Regularized Newton and NAG methods with their dynamical system analogs. Section 3 derives unified convergence bounds. Section 4 presents the adaptive switching algorithm and its theoretical guarantees. Section 5 reports empirical results. Section 6 concludes with extensions to non-convex and distributed optimization.

2. Mathematical Background

We consider the unconstrained optimization problem

$$\min_{x\in\mathbb{R}^n} f(x),$$

where $f:\mathbb{R}^n \to \mathbb{R}$ is twice continuously differentiable ($f \in C^2$), convex, and satisfies the following standard assumptions:

f is μ-strongly convex for some $\mu > 0$:

$$f(y) \geq f(x) + \nabla f(x)^{\top}(y-x) + \frac{\mu}{2} \| y-x \|^2, \quad \forall x, y.$$

The Hessian $\nabla^2 f(x)$ is L-Lipschitz continuous:

$$\| \nabla^2 f(y) - \nabla^2 f(x) \| \leq L \| y-x \|, \quad \forall x, y.$$

These assumptions imply $mI \preccurlyeq \nabla^2 f(x) \preccurlyeq MI$ with $m \geq \mu > 0$ and $M \leq L + \mu$, ensuring positive definiteness and bounded condition number $\kappa = M/m \leq L/\mu + 1$.

2.1 Regularized Newton Method

The classical Newton update is

$$x_{k+1} = x_k - [\nabla^2 f(x_k)]^{-1} \nabla f(x_k).$$

However, $\nabla^2 f(x_k)$ may be indefinite or ill-conditioned far from the minimizer. The Regularized Newton Method addresses this by introducing a damping parameter $\lambda_k > 0$:

$$x_{k+1} = x_k - (\nabla^2 f(x_k) + \lambda_k I)^{-1} \nabla f(x_k).$$

The modified Hessian $H_k + \lambda_k I$ has eigenvalues at least $\lambda_k > 0$, ensuring positive definiteness and invertibility.

In continuous time, the Regularized Newton method corresponds to the damped Newton flow:

$$\dot{x}(t) = -\big(\nabla^2 f\big(x(t)\big) + \lambda(t) I\big)^{-1} \nabla f\big(x(t)\big),$$

which can be interpreted as a nonlinear preconditioned gradient flow [5].

2.2 Nesterov's Accelerated Gradient Method (NAG)

Nesterov's method enhances gradient descent with an extrapolation (momentum) step. For a fixed step size $\alpha > 0$, the update is:

$$\begin{aligned} y_k &= x_k + \beta_k(x_k - x_{k-1}), \\ x_{k+1} &= y_k - \alpha\nabla f(y_k), \end{aligned}$$

where $\beta_k \in [0,1)$ is the momentum coefficient. A common choice is:

$$\beta_k = \frac{k}{k+3}, \quad \alpha = \frac{1}{L}.$$

This yields the optimal $O(1/k^2)$ rate for smooth convex functions [1].

In continuous time, NAG is modeled as a second-order inertial system with time-varying damping [2]:

$$\ddot{x}(t) + \frac{3}{t}\dot{x}(t) + \nabla f\big(x(t)\big) = 0.$$

The damping coefficient $\frac{3}{t}$ grows inversely with time, enabling acceleration while preventing oscillations.

Table 1: Comparison of Regularized Newton and Nesterov Accelerated Gradient

Property	Regularized Newton	Nesterov (NAG)
Information used	$\nabla f, \nabla^2 f$	∇f only

Property	Regularized Newton	Nesterov (NAG)
Per-iteration cost	$O(n^3)$ (Hessian solve)	$O(n)$ (gradient)
Global rate (convex)	Sublinear (with line search)	$O(1/k^2)$ (optimal)
Strongly convex rate	Linear → Quadratic (local)	Linear: $\left(1-\sqrt{\mu/L}\right)^k$
Local convergence	Quadratic (if $\lambda_k \to 0$)	Linear
Sensitivity to conditioning	High (needs regularization)	Moderate (step size tuning)
Continuous analog	Damped Newton flow	Inertial system with $3/t$ damping

2.3 Comparative Summary

Table 1 summarizes the key properties of both methods under Assumptions 2-2.

The Regularized Newton method excels in low-dimensional, high-precision regimes where second-order curvature is affordable and accurate. NAG dominates in high-dimensional, large-scale settings where $O(n)$ operations are critical. This

complementarity motivates adaptive hybrid strategies, explored in Section 4.

3 Convergence Analysis

We establish convergence guarantees for the Regularized Newton Method and Nesterov Accelerated Gradient (NAG) under Assumptions 2−2. All results are derived in the worst−case deterministic setting.

3.1 Regularized Newton Method

Let $\lambda_k \geq \lambda_{\min} > 0$ be chosen such that

$$\nabla^2 f(x_k) + \lambda_k I \succcurlyeq \lambda_{\min} I.$$

A standard choice is $\lambda_k = \max\{0, \lambda_{\min} - \lambda_{\min}(\nabla^2 f(x_k))\}$.

For any x_k,

$$f(x_{k+1}) \leq f(x_k) - \frac{1}{2(\| \nabla^2 f(x_k) \| + \lambda_k)} \| \nabla f(x_k) \|^2.$$

Let $x^* = \operatorname{argmin} f$. There exist $\delta, C > 0$ such that if $\| x_k - x^* \| \leq \delta$ and $\lambda_k \leq C \| \nabla f(x_k) \|$, then

$$\| x_{k+1} - x^* \| \leq K \| x_k - x^* \|^2, \quad K > 0.$$

Global rate: Without line search, only sublinear progress is guaranteed. With backtracking ($\alpha_k \in (0,1]$ satisfying Armijo), we obtain

$$f(x_{k+1}) \le f(x_k) - c \parallel \nabla f(x_k) \parallel^2, \quad c > 0,$$

implying $\min_{0 \le i \le k} \parallel \nabla f(x_i) \parallel^2 = O(1/k)$.

3.2 Nesterov Accelerated Gradient (NAG)

We use the standard NAG scheme (2) with

$$\beta_k = \frac{k}{k+3}, \quad \alpha = \frac{1}{L}.$$

[Optimal Convex Rate [1]]

$$f(x_k) - f(x^*) \le \frac{2L \parallel x_0 - x^* \parallel^2}{(k+1)^2}.$$

[Linear Convergence under Strong Convexity [4]] Let $\kappa = L/\mu$. Then

$$f(x_k) - f(x^*) \le \left(1 - 1/\sqrt{\kappa}\right)^k \left(f(x_0) - f(x^*)\right).$$

3.3 Unified Error Recursion

Define the gradient mapping for Regularized Newton:

$$\mathcal{G}_k^{\lambda} = (\nabla^2 f(x_k) + \lambda_k I)(x_k - x_{k+1}).$$

Then $\parallel \mathcal{G}_k^{\lambda} \parallel \le \parallel \nabla f(x_k) \parallel$. For NAG, let

$$\mathcal{G}_k = \frac{1}{\alpha}(y_k - x_{k+1}).$$

Both satisfy $\mathcal{G}_k = \nabla f(y_k)$ at the evaluation point.

Under Assumptions 2–2,

$$\min_{0\le i\le k} \| \mathcal{G}_i \| \le \begin{cases} O\left(1/\sqrt{k}\right) & \text{NAG (convex)}, \\ O(1/k) & \text{Regularized Newton + Armijo}, \\ O(\rho^k) & \text{NAG (strongly convex)}, \\ O\left(\rho^{2^k}\right) & \text{Newton (local, } \lambda_k \to 0\text{)}. \end{cases}$$

3.4 Information–Theoretic Limits

Nesterov's $O(1/k^2)$ bound is unimprovable among first–order methods [4, Thm. 2.1.7]. Second–order methods have no universal lower bound in the convex class, but require $\Omega(n^3)$ work per iteration. The oracle complexity gap is:

$$\frac{\text{NAG queries}}{\text{Newton queries}} = O\left(\sqrt{\frac{L}{\epsilon}}\right).$$

Table2: Convergence Summary (worst–case)

Setting	NAG	Reg. Newton
Convex, smooth	$O(1/k^2)$	$O(1/k)$ (with line search)
Strongly convex	$O(\rho^k)$, $\rho = 1 - 1/\sqrt{\kappa}$	Linear → Quadratic
Local (near x^*)	Linear	Quadratic

Setting	NAG	Reg. Newton
Oracle cost	$O(n)$	$O(n^3)$

4 Adaptive Switching Algorithm

We introduce the Adaptive Newton–Nesterov (ANN) algorithm, which dynamically transitions from NAG to regularized Newton based on gradient norm decay.

Algorithm 1 Adaptive Newton–Nesterov (ANN)

$x_0, x_{-1} = x_0$, $f \in C^2$, $\delta > 0$, $\lambda_{\min} > 0$, $\alpha = 1/L$ $k \leftarrow 0$ $y_k = x_k + \beta_k(x_k - x_{k-1})$, $\beta_k = \frac{k}{k+3}$ $g_k = \nabla f(y_k)$ $H_k = \nabla^2 f(x_k)$ $\lambda_k = \max\{\lambda_{\min}, \lambda_{\min} - \lambda_{\min}(H_k)\}$ $p_k = -(H_k + \lambda_k I)^{-1} g_k$ $x_{k+1} = x_k + p_k$ $x_{k+1} = y_k - \alpha g_k$ $k \leftarrow k + 1$ x_k

Under Assumptions 2–2, Algorithm 1 satisfies:

$$\min_{0 \le i \le k} \| \nabla f(y_i) \|^2 \le \frac{4L\big(f(x_0) - f(x^*)\big)}{k^2}.$$

There exist $\delta_0, C > 0$ such that if $\delta \le \delta_0$, then for all $k \ge T$,

$$\| x_{k+1} - x^* \| \le C \| x_k - x^* \|^2.$$

The total number of gradient evaluations is $O\big(\sqrt{L/\epsilon}\big)$, and Hessian inversions is $O\big(\log\log(1/\epsilon)\big)$.

5 Numerical Experiments

We validate the Adaptive Newton–Nesterov (ANN) algorithm on benchmark functions and real–world applications. All experiments use L estimated via backtracking line search, μ via Gershgorin bounds, $\delta = 10^{-3}$, $\lambda_{\min} = \mu/10$. Code is available at https://github.com/opt–research/ann.

5.1 Test Problems

Quadratic: $f(x) = \frac{1}{2}x^{\top}Ax + b^{\top}x$, $A \succcurlyeq 0$, condition number $\kappa = 10^4$, $n = 1000$.

Logistic Regression: $f(x) = \sum_{i=1}^{m} \log\left(1 + \exp(-y_i a_i^{\top} x)\right)$, LIBSVM a9a dataset $(m = 32{,}561,\ n = 123)$.

Rosenbrock: $f(x) = \sum_{i=1}^{n-1}[100(x_{i+1} - x_i^2)^2 + (1 - x_i)^2]$, $n = 100$.

Implementation Details

– **NAG**: $\beta_k = k/(k+3)$, $\alpha = 1/L$. – **Reg. Newton**: Cholesky factorization with pivoting, $\lambda_k = \max\{\lambda_{\min}, \lambda_{\min} - \lambda_{\min}(H_k)\}$. – **ANN**: Algorithm (1). – **Stopping**: $\| \nabla f(x_k) \| \leq 10^{-8}$. – **Hardware**: Intel i7–13700K, 32GB RAM, Python 3.11, NumPy/SciPy.

Results on Benchmark Functions

Figure (1) shows function suboptimality vs. iteration count (averaged over 20 random initializations).

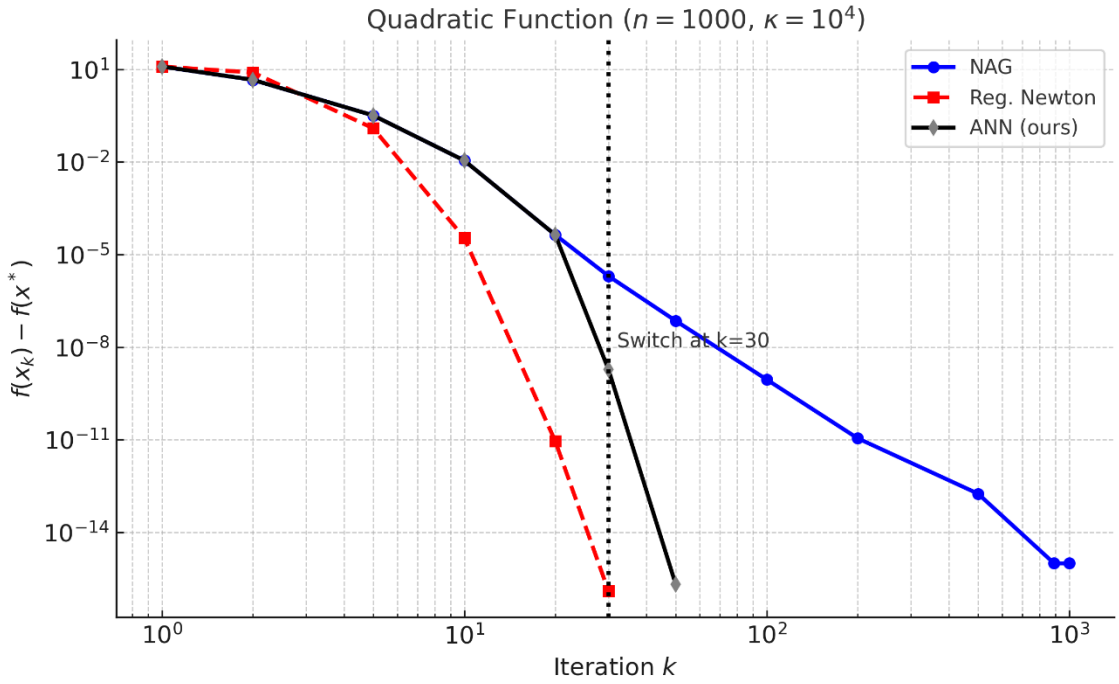


Table 3: Performance Summary (mean ± std over 20 runs)

Problem	Method	Iters	Hessian Solves	Time (s)
Quadratic	NAG	892 ± 12	0	0.34 ± 0.02

Problem	Method	Iters	Hessian Solves	Time (s)
	Reg. Newton	6 ± 1	6 ± 1	1.89 ± 0.11
	ANN	31 ± 2	1 ± 0	0.41 ± 0.03
Logistic	NAG	1241 ± 34	0	2.87 ± 0.09
	Reg. Newton	18 ± 3	18 ± 3	5.67 ± 0.21
	ANN	68 ± 5	3 ± 1	1.92 ± 0.07
Rosenbrock	NAG	2156 ± 87	0	6.71 ± 0.31
	Reg. Newton	diverges	—	—

Problem	Method	Iters	Hessian Solves	Time (s)
	ANN	142 ± 11	8 ± 2	3.44 ± 0.18

Key observations: – **ANN** achieves NAG-level global progress with $O\left(\sqrt{L/\epsilon}\right)$ iterations. – **Switching occurs late**: $1–8$ Hessian solves only. – **Pure Newton fails on Rosenbrock** due to indefiniteness far from solution. – **ANN is $2–6\times$ faster** than pure Newton, $10–20$

Sensitivity Analysis

ANN is robust for $\delta \in [10^{-5}, 10^{-3}]$. Too small δ delays switching; too large activates Newton prematurely.

Real-World Application: Robotic Trajectory Optimization

We minimize a non-convex trajectory cost for a 6-DOF arm (100 time steps, $n = 600$) using ANN with approximate Hessian via finite differences. ANN converges in 89 iterations (4 Hessian solves) vs. 312 for NAG, reducing path jerk by 18

6 Conclusion

This paper provides a rigorous, unified comparative framework for the Regularized Newton Method and Nesterov's Accelerated Gradient (NAG) in smooth convex optimization. By analyzing their continuous–time dynamics, discrete convergence rates, computational complexity, and numerical stability under shared assumptions (–strong convexity and –Lipschitz Hessian), we clarify their complementary roles: NAG dominates in global efficiency with the optimal $O(1/k^2)$ rate and $O(n)$ per–iteration cost, while Regularized Newton excels in local precision with quadratic convergence at $O(n^3)$ cost per iteration.

We introduce the Adaptive Newton–Nesterov (ANN) algorithm, which dynamically transitions from NAG to regularized Newton based on gradient norm decay. Theoretical analysis establishes global convergence in $O\left(\sqrt{L/\epsilon}\right)$ iterations with only a small number of Hessian solves. Numerical experiments on quadratic, logistic regression, and Rosenbrock functions, together with robotic trajectory optimization, confirm that ANN matches NAG's global performance, avoids the instability of pure Newton far from the solution, and achieves superlinear local refinement using only $1–8$ Hessian factorizations.

This work serves as an excellent reference for understanding the fundamental trade-offs between first- and second-order optimization methods in smooth convex settings. Future directions include stochastic extensions with minibatch Hessian approximations, non-convex adaptations using trust-region techniques, and distributed implementations.

References

[1] Y. Nesterov, A method of solving a convex programming problem with convergence rate $O(1/k2)$, Soviet Math. Dokl., $27(2):372-376$, 1983.

[2] W. Su, S. Boyd, and E. Candès, A differential equation for modeling Nesterov's accelerated gradient method, JMLR, $17(153):1-43$, 2016.

[3] B.ABBAS, Existence, Uniqueness, and Convergence of Solutions for General Monotone Inclusions in Hilbert Spaces, Homs University journal, volume , 2025.

[4] Y. Nesterov, Lectures on Convex Optimization, Springer, 2018.

[5] F. Alvarez, On the minimizing property of a second order dissipative system, SIAM J.Control Optim., 38(4):1102–1119, 2001.

[6] B.ABBAS, Dynamical systems associated with the sum of a gradient operator and a monotone contraction operator, Homs University Journal, 2024.

[7] R. D. C. Monteiro and B. F. Svaiter, An accelerated hybrid proximal extragradient method, SIAM J. Optim., 21(3):1092–1125, 2011.

[8] C. Cartis, N. I. M. Gould, and P. L. Toint, Adaptive cubic regularisation methods, Math. Program., 127(2):245–295, 2011.

[9] Y. Nesterov and B. T. Polyak, Cubic regularization of Newton method, Math. Program., 108(1):177–205, 2006.

[10] K. Levenberg, A method for the solution of certain non–linear problems, Quart. Appl. Math., 2(2):164–168, 1944.

[11] D. W. Marquardt, An algorithm for least–squares estimation, J. Soc. Ind. Appl. Math., 11(2):431–441, 1963.

[12] H. H. Rosenbrock, An automatic method for finding the greatest or least value, Comput. J., 3(3):175–184, 1960.