

مجلة جامعة البعث

سلسلة العلوم الأساسية



مجلة علمية محكمة دورية

المجلد 43 . العدد 6

1443 هـ . 2022 م

الأستاذ الدكتور عبد الباسط الخطيب

رئيس جامعة البعث

المدير المسؤول عن المجلة

رئيس هيئة التحرير

أ. د. ناصر سعد الدين

رئيس التحرير

أ. د. درغام سلوم

مديرة مكتب مجلة جامعة البعث

بشرى مصطفى

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

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

الاتصال بالعنوان التالي:

رئيس تحرير مجلة جامعة البعث

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

. هاتف / فاكس : 2138071 31 963 ++

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

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

ISSN: 1022-467X

شروط النشر في مجلة جامعة البعث

الأوراق المطلوبة:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

رسوم النشر في مجلة جامعة البعث:

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

المحتوى

الصفحة		
22-11	سمارة ديب د. رشدي مدور د. ثناء شريتح	تحضير مُشتق جديد للسلفون أميدات إنطلاقاً من 4-أسيت أميد بنزن كلوريد السلفونيل ودراسة الفعالية البيولوجية له
42- 23	كندة محمود إبراهيم أسعد اسماعيل	اصطناع مركب بورات الحديد ($FeBO_3$ (III)) بطريقة الـ <i>Sol-Gel</i> ودراسة خصائصه البنية
64-43	الدكتورة: هيفاء الحسين	دراسة طيفية لأساس شيف المشتق من الدابسون ومعداته مع بعض أيونات المعادن الانتقالية
88-65	كمال عفيصة نبيل متوج محمود محمد	تصميم وتنفيذ نظام تحكم مرن بالحرارة والرطوبة في بيئات الزراعة المحمية مبني على المتحكمات الميكروية والمنطق الضبابي

تحضير مشتق جديد للسلفون أميدات إنطلاقاً من 4-أسيت أميد بنزن كلوريد السلفونيل ودراسة الفعالية البيولوجية له

سمارة ديب * د. رشدي مدور ** د. ثناء شريتح***

المُلخَص

تم في هذا البحث تحضير مشتق جديد للسلفون أميد وفق مرحلتين إذ جرى في المرحلة الأولى تحضير 4-أسيت أميد بنزن كلوريد السلفونيل (BAS)، ثم حُضِر في المرحلة الثانية 2-[(4-أسيت أميد فينيل) سلفون أميد]-3-ميثيل حمض البوتانويك (V) انطلاقاً من مركب BAS مع الحمض الأميني الفالين وباستخدام وسط أساسي من هيدروكسيد الصوديوم حيث تم الحصول على راسب أبيض بمردود (70%).

أثبتت بنية المشتق المُحضَر بالطرائق الطيفية المناسبة: $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ و DEPT-135° و FT-IR ، وقد جرى التأكيد من فعالية وتأثير المركب المحضَر على نوعين من الأحياء الدقيقة فأبدى تأثيراً محدوداً على *Escherichia coli* ولم يُظهر فعالية تجاه *Staphylococcus aureus*.

الكلمات المفتاحية : 4-أسيت أميد بنزن كلوريد السلفونيل، السلفون أميد، الحمض الأميني.

(* طالبة ماجستير : قسم الكيمياء-كلية العلوم-جامعة البعث-حمص-سوريا

(** أستاذ مساعد في قسم الكيمياء-كلية العلوم-جامعة البعث-حمص-سوريا

(*** أستاذ مساعد في قسم الكيمياء-كلية العلوم الثانية-جامعة البعث-حمص-سوريا

Preparation of new derivative for sulfonamide from 4-acetamidobenzenesulfanyl chloride and Studying a biological activity

SAMARA DEEB* RUSHDI MADWAR** THANAA SHRITEH ***

Abstract

In this research, new sulfonamide compound was prepared according two steps.

In the first step, 4-acetamidobenzenesulfanyl chloride (BAS) was prepared as a starting compound, In the second step, the derivative 2-[(4-acetamidophenyl) sulfonamido]-3-methyl butanoic acid (V) was prepared by reacted of (BAS) with the amino acid valine , using sodium hydroxide as basic aqueous solution .

The structure of the derivative was characterized by various spectroscopy methods: $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$,DEPT 135°, FT-IR.

A biological study of the derivative was also conducted against medically important strains, namely, *S. aureus* and *E. coli* . where it showed limited efficient towards *E. coli* and no activity against *S. aureus*.

Key words: 4-acetamidobenzenesulfonyl chloride, sulfonamide , amino acid.

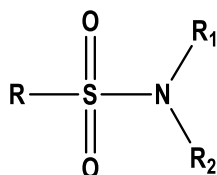
*) Master Student: Department of chemistry, Faculty of science Al-Baath university, Syria

**) Assoc. Prof. in chemistry department, Faculty of science Al-Baath university, Syria

***) Assoc. Prof. in chemistry department, Faculty of science Al-Baath university, Syria

1-مقدمة:

تُعد السلفون أميدات صنف هام من أصناف المركبات المستخدمة في صناعة المستحضرات الصيدلانية التي جذبت الكثير من الاهتمام [1]، وهي من أكثر المضادات الحيوية استخداماً في العالم وتُعرف بأدوية السلفا [2]. تحتوي بنيتها على الزمرة الوظيفية R-SO₂-NR₂ إذ تكون زمرة السلفونيل متصلة بزمرة الأمين كما في البنية التالية [3]:



بعد تطوير السلفون أميدات مجالاً رائداً في الكيمياء الطبية إذ أدت بعض أدوية السلفا إلى الوصول إلى ما يسمى بسحر الشفاء في عالم العلاج الكيميائي مثل السلفانيلاميد (مضاد حيوي) والسلفا ديازين (دواء لالتهاب السحايا) والسلفاسيتاميد (مسكن) والسلفا مونوميثوكسين (مدر للبول) والسلفا سالازين (خافض الضغط) والسلفا دوكسين (مضاد للملاريا) [4]، ومع بذل العديد من الجهود مؤخراً لتطوير طرائق اصطناع جديدة للسلفون أميدات، لا يزال الاصطناع التقليدي باستخدام المركبات الأمينية وكلوريد السلفونيل من الطرائق المفضلة بسبب كفاءتها وبساطتها وسهولة تطبيقها [5].

يُستخدم اسلوبان عامان لهذا الاصطناع أحدهما باستخدام المذيبات العضوية، والآخر وفق شروط Schotten-Baumann المعتدلة باستخدام محلول مائي قلوي وتعتبر هذه الطريقة من الطرائق الهامة إذ يُعد الماء من المذيبات الآمنة بيئياً وتُحد من استخدام المذيبات العضوية الضارة والباهظة الثمن [6].

2-هدف البحث:

يهدف هذا البحث إلى:

- 1- تحضير المركب 4- أسيت أميد بنزن كلوريد السلفونيل (BAS).
 - 2- تحضير المشتق الجديد 2-[(4-أسيت أميد فينيل) سلفون أميد]-3-ميثيل حمض البوتانويك (V) إنطلاقاً من المركب السابق.
 - 3- دراسة الفعالية البيولوجية للمركب المحضر تجاه نوعين من الاحياء الدقيقة: واحدة ايجابية الغرام *S. aureus* والأخرى سلبية الغرام *E. coli*.
- تأتي أهمية هذا البحث من كون مشتقات السلفون أميدات ذات تطبيقات هامة في المجال الدوائي.

3- القسم التجريبي:

3-1- الأجهزة والأدوات المستخدمة:

- جهاز مطياف الأشعة تحت الأحمر من شركة Jasco اليابانية، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة البعث.
- مطياف الطنين النووي المغناطيسي من شركة Bruker شدة حقله 400 MHz، هيئة الطاقة الذرية في دمشق .
- سخانة كهربائية مزودة بحساس حراري ومحرك مغناطيسي مركب عليها جهاز تقطير مرتد وحجلة ثنائية الفتحة وقمع تنقيط إضافة لزجاجيات مختلفة.
- ميزان تحليلي بدقة 0.1 mg وجهاز قياس درجة الانصهار Electrothermal.
- قمع بوخنر موصول بمضخة تفريغ.
- سيليكاجل (مخصص للأعمدة الكروماتوغرافية) ذات نعومة 230 ميش من شركة Merck الألماني.
- أوراق ترشيح.
- ورق pH.

3-2- المواد الكيميائية المستخدمة:

- حمض أميني (فالين) من إنتاج شركة Merck الألمانية .
- حمض كلور السلفونيك وحمض كلور الماء من شركة Sigma Aldrich الألمانية.
- مذيبات عضوية مختلفة (كلوروفورم ، إيتانول).
- هيدركسيد الصوديوم من شركة BDH.
- ماء مقطر.

3-3- الجزء العملي:

3-3-1: تحضير 4- أسيت أميد بنزن كلوريد السلفونيل (BAS):

يُجهز دورق 250 ml ويبرد في حمام ثلجي ويوضع فيه (0.02 mol, 3 g) من الأسيت أنيليد الجاف، ويضاف (0.18 mol, 11.96 ml) فائض من حمض كلور السلفونيك على دفعات صغيرة حتى الانتهاء من كامل الكمية، يسخن بعدها مزيج التفاعل باستخدام حمام مائي عند الدرجة 50-60°C لمدة ساعة حتى يكتمل التفاعل، يُترك بعدها الدورق يبرد لدرجة حرارة المخبر، ونفرغ محتوى التفاعل في دورق يحوي 100 g من الثلج فيتشكل راسب أبيض حليبي، يُرشح على قمع بوخنر ويُغسل مرتين بمقدار 100 ml من الماء المقطر ثم يفصل الراسب ويجفف (المردود 85%، درجة انصهاره 148 °C). يستخدم هذا المنتج لاحقاً في المرحلة الثانية [7].

3-3-2: تحضير [4-أسيت أميد فينيل] سلفون أميد-3- ميتيل حمض البوتانويك (V):

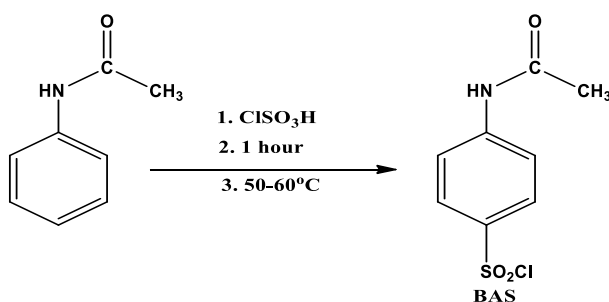
يُضاف (0.0029 mol, 0.669 g) من 4-أسيت أميد بنزن كلوريد السلفونيل (BAS) إلى 10 ml من محلول الحمض الأميني الفالين المحضر في 2% NaOH

وذلك ضمن مدد زمنية منتظمة بإضافة 2% NaOH مع التحريك المستمر بواسطة محرك مغناطيسي لمدة تسع ساعات حتى اكتمال التفاعل، بعدها يُعدل pH وسط التفاعل إلى المجال 2-3 بإضافة حمض كلور الماء 6M. يُجمع الراسب الناتج بالترشيح ويُبقى بواسطة كروماتوغرافيا العمود باستخدام طور جرف (كلوروفورم: إيثانول 40:60)، ليتم الحصول على راسب أبيض اللون ذي درجة انصهار $222-225^{\circ}\text{C}$ ، وبمردود 70%.

4- النتائج والمناقشة:

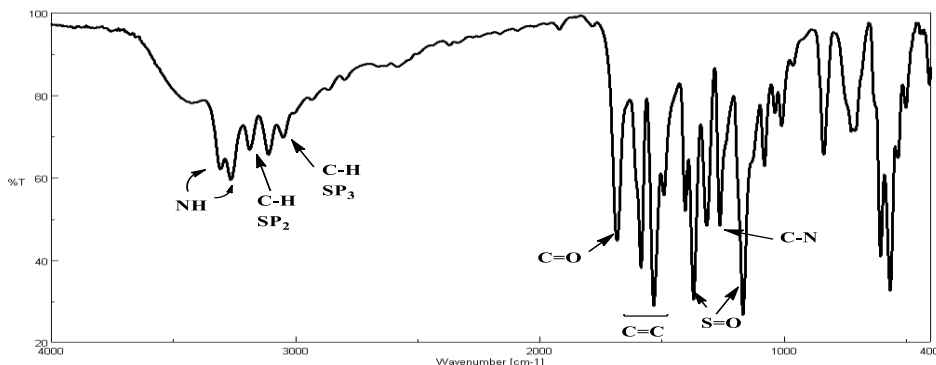
1-4 - نتائج تفاعل تحضير 4-أسيت أميد بنزن كلوريد السلفونيل (BAS):

حُضر المركب BAS انطلاقاً من تفاعل الاسيت أنيليد مع حمض كلور السلفونيك وفق الطريقة المرجعية المذكورة سابقاً في الجزء العملي عبر تفاعل استبدال الكتروليفي للحصول على منتج أبيض كامد قليلاً، وذو رائحة قريبة من رائحة حمض الخل، جرى استخدامه لاحقاً.



تفاعل (1): تحضير 4- أسيت أميد بنزن كلوريد السلفونيل (BAS).

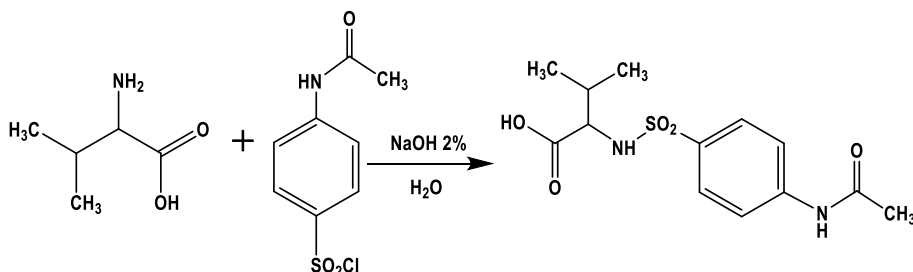
بيدي طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (BAS) الشكل (1) عصابتي امتصاص عند 1370 cm^{-1} و 1167 cm^{-1} عائدتين إلى الزمرة SO_2 وعصابتي امتصاص عند 3307 cm^{-1} ، 3263 cm^{-1} عائدتين لزمرة NH وعصابات امتصاص أخرى عند كل من 1683 cm^{-1} ، 1533 cm^{-1} ، 1317 cm^{-1} عائدة لزمرة الكربونيل C=O، والرابطة المضاعفة العطرية C=C، وامتطاط الرابطة C-N على الترتيب [8].



الشكل (1): طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (BAS)

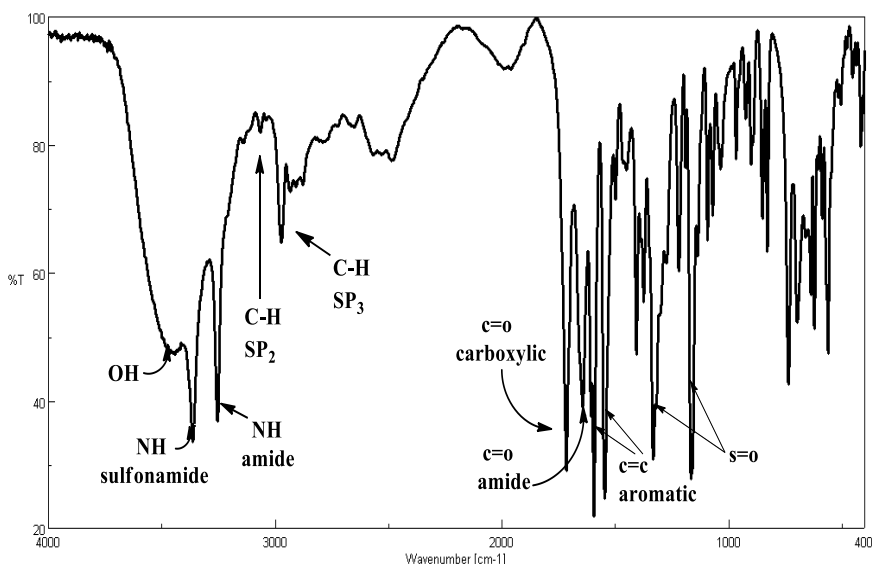
2-4- نتائج تفاعل تحضير-2-(4-أسيت أميد فينيل) سلفون أميد-3-ميتيل حمض البوتانويك (V):

حضر المنتج (V) من تفاعل (BAS) المحضر في المرحلة السابقة مع الحمض الأميني الفالين، وفق تفاعل استبدال نوكلوفيلي في وسط قلوي من NaOH المستخدم لتعزيز نوكلوفيلية الأمين من جهة وتعديل HCl المنطلق من جهة أخرى وفق المعادلة التالية:



تفاعل (2): تحضير المشتق الجديد للسلفوناميد (V).

يبيد طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (V) الشكل (2) عصابات امتصاص عند 1332 cm^{-1} و 1165 cm^{-1} عائدتين إلى الزمرة SO_2 وثلاث عصابات عند القيم: 1546 cm^{-1} و 1593 cm^{-1} و 3064 cm^{-1} عائدة للحلقة العطرية، ومجموعة عصابات عائدة لعدة زمر على النحو الآتي: 3441 cm^{-1} (امتطاط) O-H الكربوكسيلية، و 3363 cm^{-1} (امتطاط) N-H السلفوناميدية، و 3254 cm^{-1} (امتطاط) N-H الأمينية، و 2972 cm^{-1} (امتطاط) $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ ، و 1715 cm^{-1} C=O الكربوكسيل، و 1644 cm^{-1} C=O الأميدية.

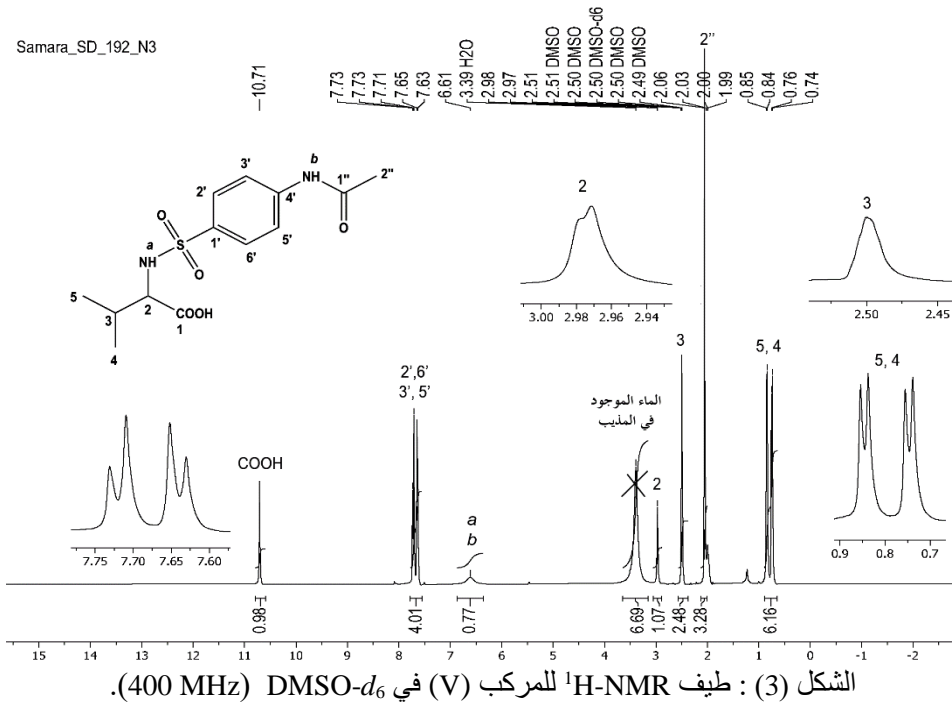


الشكل (2): طيف الأشعة تحت الحمراء للمنتج (V)

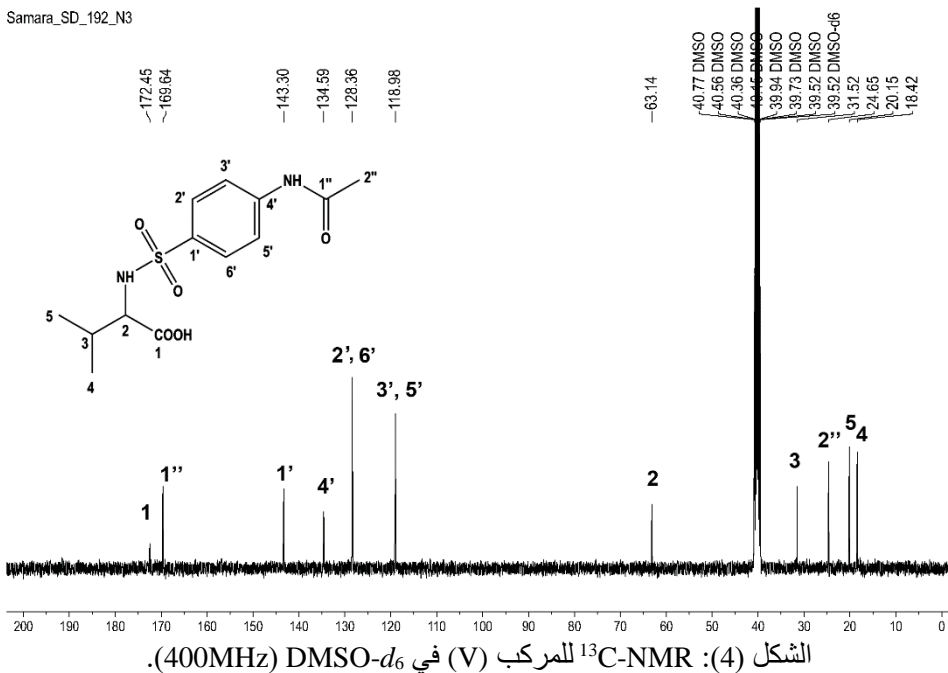
سُجل طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني $^1\text{H-NMR}$ في DMSO المديتر (الشكل 3) حيث أظهر إشارتين ثنائيتين عائدتين لكل من بروتونات زمرة الميثيل (H-4) و (H-5) عند الانزياح $(\delta 0.760, d, 3\text{H})$ و $(\delta 0.850, d, 3\text{H})$ وإشارة متعددة عائدة لبروتون (H-3) عند الانزياح $(\delta 2.51, m, 1\text{H})$ متراكبة مع إشارة المحل وإشارة أحادية عائدة لبروتونات الميثيل (H-2") عند الانزياح $(\delta 2.06, s, 3\text{H})$ وإشارة ثنائية عائدة للبروتون (H-2) عند الانزياح $(\delta 2.980, s, 1\text{H})$ ، وظهرت البروتونات العطرية متعددة في المجال 6-8 ppm وإشارة أحادية عريضة عائدة لبروتوني الأمين (H-a) و (H-b) عند الانزياح $(\delta 6.610, br, s)$ [9][10] أما بروتون الزمرة الكربوكسيلية (H-1) فأظهر إشارة أحادية عند الانزياح $(\delta 10.71, s, 1\text{H})$.

يظهر الشكل (4) طيف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني للمركب (V) حيث يظهر (11) إشارة وبأخذ التناظر في صيغة المركب بعين الاعتبار فإن هذه الاشارات عائدة إلى (13) ذرة كربون.

Samara_SD_192_N3



Samara_SD_192_N3



جدول(1): قيم الانزياحات وثوابت التزاوج للمركب (V)

¹ H	DEPT	¹³ C	No
10.71, s	C	172.45	1
2.980 (d, J = 3.4 Hz, 1H)	CH	63.14	2
2.510, m	CH	31.52	3
0.760 (d, J = 6.7 Hz, 3H)	CH ₃	18.42	4
0.850 (d, J = 6.8 Hz, 3H)	CH ₃	20.15	5
	C	143.30	1'
7.719 (d, J = 8.76 Hz, 2H)	CH	128.36	2', 6'
7.640 (d, J = 8.36 Hz, 2H)	CH	118.98	3', 5'
	C	134.59	4'
		169.64	1''
2.06(s,3H)	CH ₃	24.65	2''
6.610 (br. s)			NH
6.610 (br. s)			CO-NH

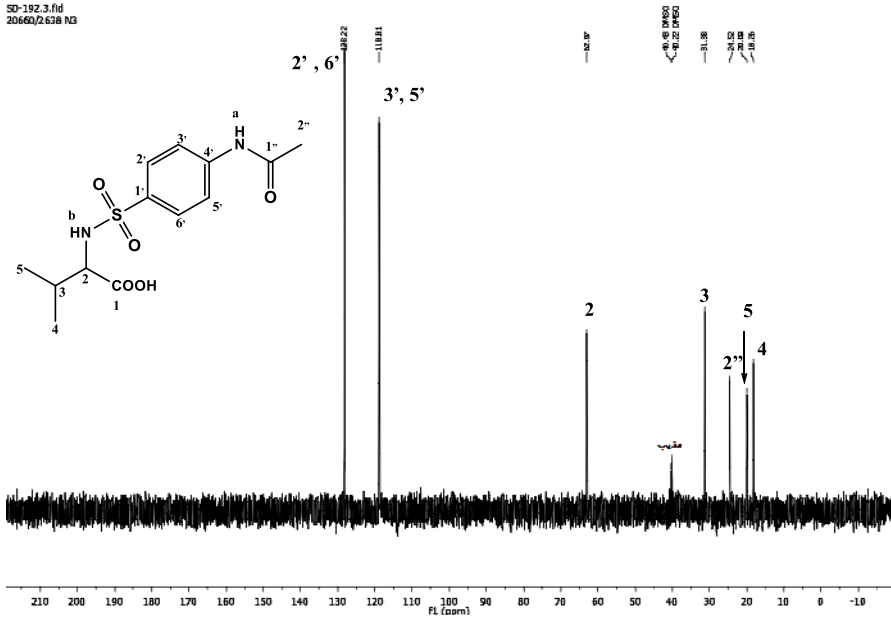
أظهر طيف DEPT 135° الشكل (5) سبع إشارات امتصاص عائدة لذرات الكربون الحاملة لأعداد فردية من ذرات الهيدروجين في الطور الموجب من الطيف وعدم وجود أي إشارات امتصاص تابعة لذرات كربون حاملة لأعداد زوجية في الطور السالب من الطيف بينما اختفت إشارات ذرات الكربون الرابعة.

5- دراسة الفعالية البيولوجية :

تم اجراء الدراسة البيولوجية على نوعين من البكتيريا ايجابية الغرام *S.aureus* وسلبية الغرام *E.Coli*، وفي ما يلي الخطوات العملية للدراسة البيولوجية :

1- تم تحضير تراكيز مختلفة للمنتج (V) ($50, 100, 200 \mu\text{g.ml}^{-1}$) في مذيب DMSO (6%).

2- تحضير الأقراص: حضرت الأقراص من ورق ترشيح Whatmans No 3 بقطر 6 mm ومن ثم توضع في طبق بتري ويضاف فوقها مقدار 10 ml من الماء المقطر، وتعقم في صناديق موصدة (Autoclave) لمدة 20 دقيقة عند الدرجة 120° C، ومن ثم تشبع بمقدار 10-40 μL من تراكيز مختلفة للمنتج عن طريق غمرها .



الشكل (5): طيف 135° DEPT (400 MHz) لمركب (V) في $DMSO-d_6$.

- 3- أوساط الزرع: يحضر أغار الوسط ويصب في أطباق بتري ويترك حتى يتصلب.
- 4- يحضر اللقاح البادئ Inoculum أو المعلق البكتيري المتجانس من مزرعة حديثة عمرها بين 18 إلى 24 ساعة. تُؤخذ مسحة من المستعمرة البكتيرية المراد اختبارها، وتُزرع في وسط مغذي وتحضن لمدة 24 ساعة عند الدرجة $37^\circ C$ ، بحيث تكون البكتيريا في مرحلة الثبات في الوسط المغذي، بعدها تكشف مستعمرات معينة متفرقة بواسطة إبرة تلقح وتفرد في أنبوب يحوي 3 ml من الماء الفيزيولوجي المعقم للحصول على المعلق البكتيري ثم تترك لمدة 15 دقيقة، ثم تضبط العكارة على محلول 0.5 McFarland، يجب استعمال هذا اللقاح في مدة 15 دقيقة الأولى من تحضيره لتفادي نمو البكتيريا.
- 5- الزرع: يغمس ماسح قطني معقم في المعلق البكتيري ثم يمسح به على كامل السطح الصلب الجاف من الأعلى إلى الأسفل بصورة خطوط متلاصقة مع تكرار العملية ثلاث مرات وذلك بتدوير الطبق 60° في كل مرة، ثم تشعب الأقراص المعقمة ذات القطر 6 mm بمقدار $10-40 \mu L$ من التراكيز المختلفة للمركبات، ومن ثم توضع فوق الأوساط المزروعة.
- 6- عملية الحضانة: تترك أطباق البتري لمدة 15 دقيقة في درجة حرارة الغرفة لتجف، وكذلك للانتشار الجيد للمادة الفعالة، بعدها تحضن لمدة 18-24 ساعة في درجة الحرارة $37^\circ C$.
- 7- اختيار الجنتاميسين كصاد مقارنة بتركيز 1 mg/ml لمقارنة المركبات المحضرة نسبة له وذلك بمقارنة قطر الهالة، ويوضح الجدول (2) النتائج التي حصلنا عليها من المركب المحضر تجاه كل من *Escherichia coli* و *Staphylococcus aureus*:

الجدول (2)، أقطار حالات التثبيط للمركب المحضر تجاه كل من *S. aureus* و *E. coli*.

نوع الجرثومة	تركيز العينة	قطر منطقة التثبيط (mm)
<i>S. aureus</i>	200 µg/ml	-
	100 µg/ml	-
	50 µg/ml	-
<i>E. coli</i>	200 µg/ml	9
	100 µg/ml	7
	50 µg/ml	-

أظهر المركب المحضر فعالية ضئيلة تجاه بكتريا *E. coli* بتركيز 200 µg/ml ، أما في حالة البكتريا *S. aureus* لم يظهر المركب أية منطقة تثبيط (هالة عدم نمو) مما يشير إلى عدم فعاليته تجاهها.

6- الاستنتاجات والتوصيات :

تم تحضير مشتق جديد للسلفون أميدات عبر مرحلتين باستخدام الحمض الأميني الفالين بحضور وسط أساسي من NaOH وبمردود 70%، وبناءً على نتائج بحثنا فإننا نوصي بأن يجرى تحرٍ أكثر عمقاً في تفاعلات تحضير مشتقات سلفون أميدية مع الأحماض الأمينية وذلك لقلّة دراسة هذه المحضرات، إضافة للصعوبة التي تكثف تحضير مثل هذه المشتقات، كما أن نتائج الدراسة البيولوجية تشير إلى إمكانية وجود قدرة تثبيطية جيدة في حال استخدمت هذه المركبات بتركيز من مرتبة الملي غرام بدل الميكرو غرام.

Referances:

- [1] Mok. B .L .J, (2008), *The synthesis of functionalized sulfonamides*. University of London, University College London (United Kingdom), 307p.
- [2] Qadir. M. A, Ahmed. M, Khaleeq. A, (2016), *Synthesis, antibacterial and antifungal possession of amino acids containing sulfonamide moieties*, Pak. J. Pharm. Sci, 29(5), 1609-1613.
- [3] Abdul Qadir. M, Ahmed. M, Aslam. H, Waseem. S, Shafiq. M. I,(2015),*Amidine sulfonamides and benzene sulfonamides: synthesis and their biological evaluation*. Journal of Chemistry, 2015, 8p

- [4] Dorn. J. M, Alpern. M, McNulty. C, & Volcheck. G. W, (2018), *Sulfonamide drug allergy*, Current allergy and asthma reports, 18(7), 1-10.
- [5] Ajani. O. O, (2012), *Synthesis of New N, N-Disubstituted Aryl- and Alkylaryl Sulphonamides and their Antimicrobial Properties*. (Doctoral dissertation, Covenant University), 266p.
- [6] Deng. X, & Mani. N. S, (2006), *A facile, environmentally benign sulfonamide synthesis in water*. Green Chemistry, 8(9), 835-838.
- [7] Jabbar. A. H, (2016), *Synthesis of some sulfa drug derivatives as antibacterial agents*. (Doctoral dissertation, Ministry of Higher Education), 87p.
- [8] Tan. S, Yang. Y, Luo. Z, Zhao. S, Huang. D, Zhang. J, Wang. G, (2011), *An alternative synthetic process of p-acetamino benzene-sulfonyl chloride through combined chlorosulfonation by $HClSO_3$ and PCl_5* . Chemical Papers, 65(4), 510-518.
- [9] Turczan. J, & Medwick. T, (1972), *Identification of sulfonamides by NMR spectroscopy*, Journal of pharmaceutical sciences, 61(3), 434-443.
- [10] Silverstein. R. M, Bassler. G. C, (1962), *Spectrometric identification of organic compounds*. Journal of Chemical Education, 39(11), 546.

اصطناع مركب بورات الحديد (III) $FeBO_3$ بطريقة الـ Sol-Gel ودراسة خصائصه البنيوية

كندة محمود*، إبراهيم أسعد اسماعيل**

ملخص

تم في هذا البحث تحضير المركب بورات الحديد (III) ($FeBO_3$) بطريقة الـ (Sol Gel) انطلاقاً من ملح نترات الحديد الثلاثي $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ وحمض البور (H_3BO_3) باستخدام حمض الستريك كمثبت، حيث قمنا بتحضير المركب وترميده عند درجات حرارة مختلفة لتحديد درجة الحرارة الأفضل للحصول على البلورات المطلوبة ومن ثم دراسة البلورات الناتجة بمطيافية الأشعة السينية (X – Ray) و جهاز التفاضل الحراري (DTA) ، ومطيافية تحت الحمراء (IR) والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) أظهرت النتائج تشكل المركب بدرجات حرارة أقل من 1000 درجة مئوية وبنيته البلورية من نمط الكالسيت وهو بنية رباعية ذات مجموعة تناظر فراغي R3C .

كلمات مفتاحية: Sol-Gel، بورات الحديد، $FeBO_3$ ، أكسيد مختلط.

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

Preparing of iron borate FeBO_3 by sol-gel method and studying of its structural properties Kinda mahmoud*, Ibraheem Ismaeel**

Abstract

In this research, the compound iron borate (FeBO_3) was prepared by sol gel method from iron nitrate $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and boric acid (H_3BO_3) using citric acid $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ as a stabilizer, where we prepared the compound calcinated at different temperatures to determine the best temperature to obtain the required crystals then studying the crystals by X-ray spectroscopy (DTA), (IR) and scanning electron microscopy (SEM). The results showed the formation of the compound at relatively low temperatures less than 1000°C and its crystalline structure of the calcite type, which is a tetragonal structure with R3C space group.

Keywords: iron borate, FeBO_3 , sol-gel, mixed oxide.

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

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

1- مقدمة:

ظهرت في الآونة الأخيرة دراسات كثيرة تتناول مواضيع الأكاسيد المختلطة لما تتمتع به هذه المركبات من أهمية كبيرة في كافة المجالات الصناعية والتكنولوجية والطبية. حيث تبين أن الأوكسيد المشترك يظهر خصائص جديدة أكثر فعالية عن الأكاسيد المكونة له مما يجعل هذا النوع من الدراسات حقلاً خصباً لتطوير مواد جديدة بخصائص محسنة.

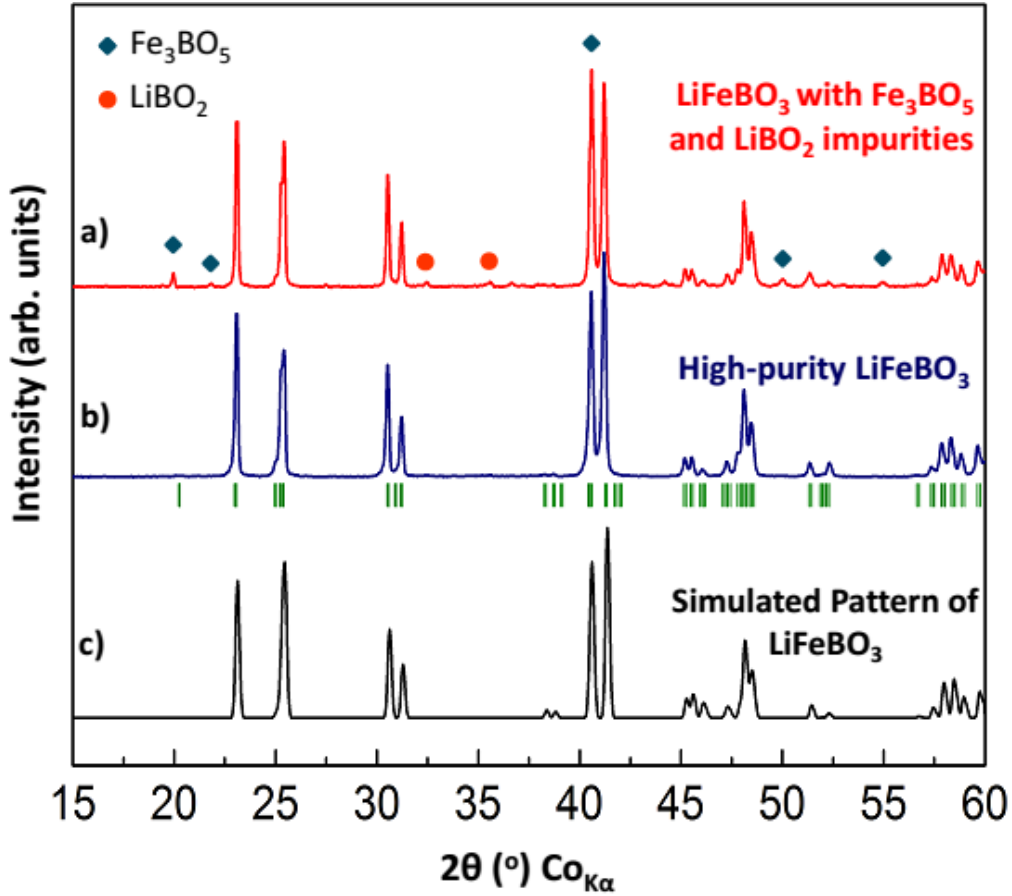
وقد وجد الباحثون أن مركب بورات الحديد يتصدر قائمة المواد الهامة في الكيمياء اللاعضوية لما يمتلك من تطبيقات هامة في كافة المجالات نذكر منها:

المجالات الطبية: يبقى السرطان من الأمراض الخطيرة التي تهدد الصحة، حيث لا تستطيع طرق العلاج أن تلبى الاحتياجات العملية بالمستوى المطلوب. لذلك يعد تطوير مواد جديدة يمكن استخدامها في علاج السرطان عملاً أساسياً للباحثين حيث استخدمت بورات الحديد بأشكال مختلفة بعد تغليفها بالبوليدوبامين (PDA) لزيادة التوافق الحيوي واستخدمت في استهداف الخلايا السرطانية [1].

المجالات الإلكترونية: تعتبر بورات الحديد من أشباه الموصلات الحرارية، مما يجعلها من أهم المركبات التي تدخل في صناعة الأجهزة الإلكترونية وأجهزة الاستشعار [2].

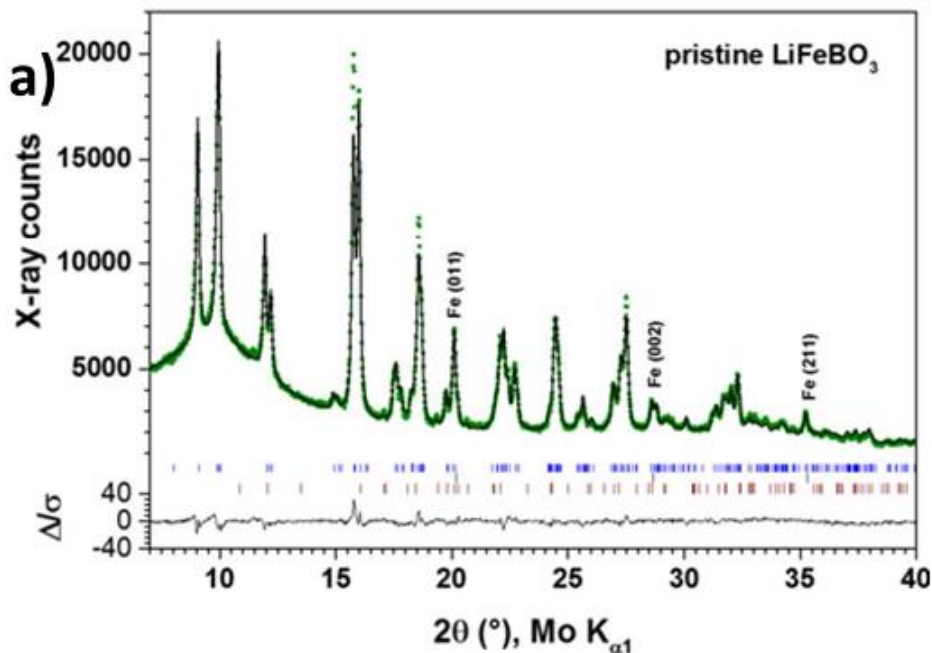
المجال الكيميائي: أثبتت بورات الحديد فعالية جيدة كمحفزات حمضية ومواد مازة ومبادلات أيونية في الصناعات الكيماوية والبتروكيماوية لأكثر من ثلاثة عقود [3].

ولذلك فقد تم تحضير مركبات بورات الحديد من المعادن بطرائق مختلفة، فقد قام الباحث (Tao. L, 2013) بتحضير بورات الحديد الثنائي والليثيوم (LiFeBO_3) المستخدمة في صناعة بطاريات الليثيوم بطريقة الاصطناع الصلب انطلاقاً من أوكزالات الحديد ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) وهيدروكسيد الليثيوم (LiOH) وحمض البور (H_3BO_3) حيث مزجت هذه المكونات وطحنت بوجود الأسيتون لمدة ساعة وتركت لتجف عند الدرجة (300°C) بوجود تدفق من غاز الارغون لمدة (4 h) ثم ضغطت على شكل اقراص ورمدت عند الدرجة (600°C) لمدة (10 h) أيضاً بوجود غاز الارغون. وتم توصيف المركب الناتج باستخدام تقنية (XRD) [4] ويظهره الشكل التالي:



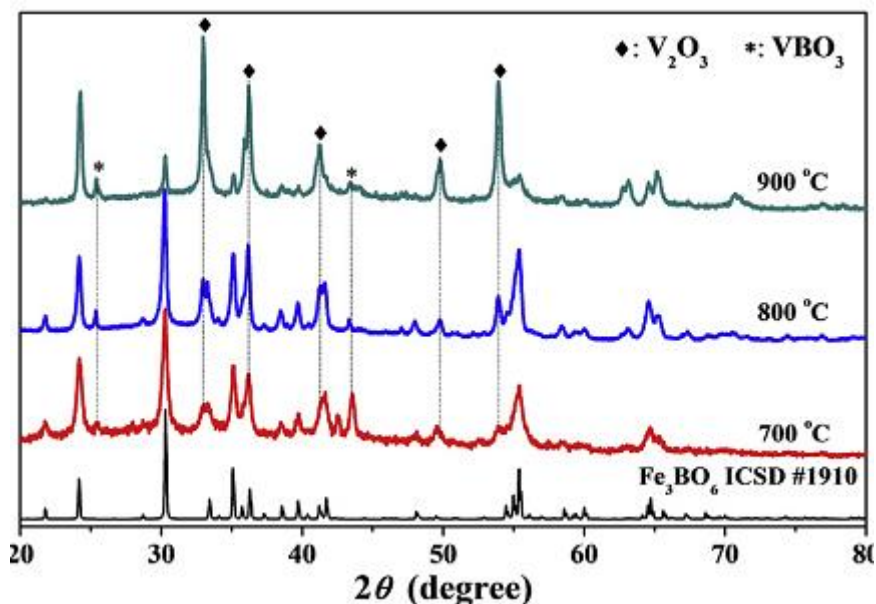
الشكل (1) مخططات XRD لمركب بورات الحديد النقية والمشابهة والمحضرة بطريقة الاصطناع الصلب

وفي بحث مشابه قام به (Cambaz, M.A 2015) لتحضير بورات الحديد والليثيوم بطريقة الاصطناع الصلب انطلاقاً من أكسيد الحديدي (FeO) و بوريد الليثيوم (LiBO_2) حيث مزجت هذه المكونات بوجود كمية صغيرة من الكربون الغرافيتي لمدة (15 hr) ثم الترميد عند الدرجة (600°C) لمدة ساعة واحدة فقط وتم توصيف المركب الناتج باستخدام تقنية (XRD) [5] ويظهره الشكل التالي:



الشكل (2) مخطط XRD لمركب بورات الحديد والليثيوم المحضرة بطريقة الاصطناع الصلب

حضرت بورات الفاناديوم (VBO_3) بطريقة الاصطناع الصلب من قبل الباحث (Zeng,X 2020) انطلاقاً مزج حمض البور مع مركبات مختلفة للفاناديوم وهي فاناديل اسيتيل اسيتونات، خماسي أكسيد الفاناديوم، فانادات الأمونيوم وبنسب مزج مختلفة ($V:B= 3:1, 3:1.1, 3:1.2, 3:1.3, 3:1.4$) وبعد المزج تم الترميد عند حرارة ($700-900\text{ }^\circ\text{C}$) لمدة (10 h) بوجود تدفق من غازي الارغون والهيدروجين، وقد استخدم الباحث غاز الهيدروجين كعامل مرجع للفاناديوم لرقم أكسدة (+3). وقد تم توصيف المركبات الناتجة باستخدام تقنية (XRD) وبيئتها الشكل التالي [6]:



الشكل (3) مخططات XRD لمركب بورات الفاناديوم المحضرة بطريقة الاصطناع الصلب

وقد اخترنا طريقة الـ Sol-Gel في الاصطناع لما تتميز به هذه الطريقة من مميزات تجعلها مرغوبة في النواحي الصناعية فهي لا تحتاج لأدوات أو تجهيزات مكلفة أو درجات حرارة عالية في الاصطناع [7] وتتألف من الخطوات الرئيسية التالية:

1- **حلمة مركبات المعادن المستخدمة:** ويتم في هذه المرحلة حلمة الأملاح المعدنية وذلك عن طريق حل هذه الأملاح بالماء بوجود محلول قلوي من هيدروكسيد الأمونيوم، حيث تتشكل هيدروكسيدات المعادن المطلوبة.

2 - **تكثيف وبلمرة المركبات المحلمة (نمو الجل):** وهنا يتم مزج الهيدروكسيدات مع بعضها البعض بوجود عامل استقرار (مثبت) حيث يقوم هذا المثبت على منع ترسيب الهيدروكسيدات المعدنية وتشكيل المحلول الغروي المستقر. وفي هذه المرحلة تحدث عملية التكتاف (البلمرة) للهيدروكسيدات وتبدأ بالارتباط فيما بينها لتشكل شبكة ثلاثية الأبعاد من سلاسل الهيدروكسيدات المعدنية المترابطة.

وهذه هي بداية تشكل الهلام (Gel)، ومع مرور الزمن يستمر الجل بالنمو ويزداد طول السلاسل البوليميرية المتشكلة وتمتد بكافة الاتجاهات، وهذه العملية تسمى بعملية التعتيق (Ageing)، حيث تزداد ثباتية الجل وتصبح بلوراته أكثر تجانساً ويزداد تجانسه.

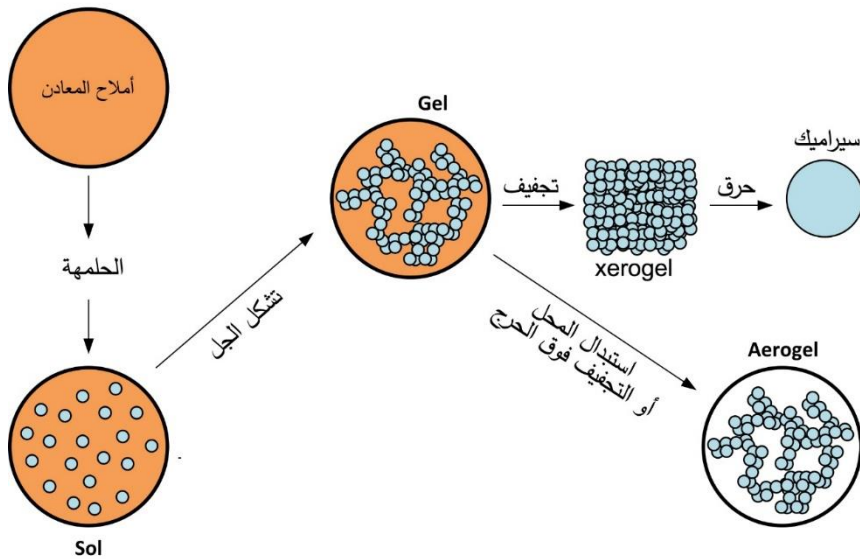
3- **التجفيف:**

وفي هذه المرحلة يتم فصل الهلام (Gel) المتشكل بالترشيح ويتم غسله بالماء المقطر ويجفف عند درجة الحرارة المناسبة وعادة ما تكون (105 °C) للمحاليل المائية.

ويجب التنويه أن عملية التجفيف لها دور أساسي في تحديد الخصائص الفيزيائية والبنوية للمركب الناتج، فعند التجفيف العادي يحدث تطاير لجزيئات المذيب من داخل مسامات الهلام المتشكل ونتيجة لقوى التوتر السطحي الكبير لجزيئات الماء يحدث انهيار لهذه المسامات وتزداد كثافة المادة الناتجة وتسمى المادة في هذه الحالة بـ (Xerogel).

4- الحرق: وهنا يتم حرق العينات الناتجة من عملية التجفيف عند درجة الحرارة المناسبة لتحضير الجملة، والجدير بالذكر أن درجة الحرارة اللازمة هنا تكون أخفض بكثير من الحرارة اللازمة لتحضير الجملة في طرائق أخرى، حيث أن الهيدروكسيدات تكون مرتبطة مع بعضها البعض في طريقة (Sol-gel) أما في طريقة الاصطناع الصلب مثلاً نحتاج لحرارة عالية جداً لحدوث التفاعل بين الأكاسيد الممزوجة.

يبين الشكل التالي مراحل التحضير في طريقة (Sol-gel):



الشكل (4) مخطط يوضح طريقة Sol-gel لتحضير الأكاسيد المعدنية

2- مشكلة البحث:

يعد مركب بورات الحديد $FeBO_3$ من المركبات الهامة في الصناعات اللاعضوية لما يمتلكه من تطبيقات صناعية متعددة في كافة المجالات التكنولوجية والطبية [8]. ومع ذلك كانت الدراسات حول هذه المركبات قليلة لذلك نجد من الضروري الإضاءة على خصائص هذه المركبات وكيفية تحضيرها بمرود عالي و نفاوة جيدة وخواص مناسبة لكافة التطبيقات الصناعية من ناحية حجم البلورات ومساحة السطح النوعي وغيرها من الخصائص المرغوبة في الصناعات المتعددة و كذلك أمكانية استخدامها كحفازات جديدة وبدائل أكثر كفاءة.

3- أهمية وهدف البحث:

يهدف هذا البحث الى تحضير المركب $FeBO_3$ بطريقة الـ Sol-Gel بدءاً من محاليل نترات الحديد (III) وحمض البور، واستخدام حمض الستريك كمثبت بنسبة (1:2) ومن ثم دراسة بنيته البلورية و التغيرات البنيوية التي تطرأ على الجمة اثناء الحرق في محاولة لتحضير هذا المركب وفق أفضل الصفات وبأقل التكاليف الممكنة.

4- الجزء العملي:

4-1- التجهيزات والأدوات المستخدمة:

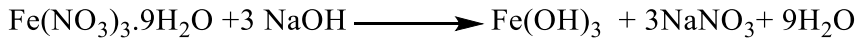
- ميزان تحليلي بدقة تصل إلى 0.0001 gr
- أدوات زجاجية مختلفة.
- بوتقات خزفية تتحمل درجات حرارة عالية.
- مجفف لتجفيف العينات من انتاج شركة (memmert).
- مرمدة لحرق العينات وهي ومن نوع (Carbolite) يصل مجالها حتى الدرجة $1100^{\circ}C$.
- جهاز انعراج الأشعة السينية للمساحيق X-Ray Powder Diffractometer من طراز Philips-PW-1840 كلية العلوم -قسم الفيزياء جامعة البعث.
- جهاز طيف ما تحت الأحمر IR-Spectrometer من شركة Jasco -جامعة البعث.
- جهاز التحليل الحراري التفاضلي لدراسة السلوك الحراري للعينات DTA من نوع Chimadzu-جامعة تشرين.
- جهاز المجهر الالكتروني (SEM) -هيئة الطاقة الذرية.

- هاون خزفي لطحن العينات للحصول على مسحوق ناعم قدر الإمكان.
- نترات الحديد ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) من انتاج شركة (Himedia) (نقاوة (98%).
- حمض البور (H_3BO_3) من انتاج شركة (Himedia) (نقاوة (97%).
- هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) من انتاج شركة (Himedia) (نقاوة (99.5%).
- حمض الستريك ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) من انتاج شركة (TMmedia) (نقاوة (99.5%).

4-2- طريقة العمل:

4-2-1- تحضير هيدروكسيد الحديد:

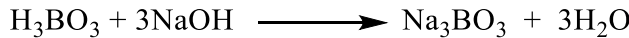
تم تحضير الهيدروكسيد بدءاً من محلول نترات الحديد (III) ومحلول هيدروكسيد الصوديوم وفق النسب السكيتيومترية للمعادلة التالية:



حيث تم تحضير محلول مائي لملح نترات الحديد الثلاثي بتركيز (0.01 M) وبحجم قدره (25 mL) وأضفنا اليه بالتنقيط البطيء ومع التحريك المستمر محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم بتركيز (0.03 M) وبحجم (25 mL)، حيث لوحظ تشكل راسب بلون أحمر قرميدي هو هيدروكسيد الحديد الثلاثي الذي يرشح ويغسل بالماء المقطر عدة مرات للتخلص من أيونات الصوديوم والنترات.

4-2-2- تحضير محلول بورات الصوديوم:

حضرنا محلول بورات الصوديوم ابتداءً من محلول حمض البور ومحلول هيدروكسيد الصوديوم وفقاً للنسب السكيتيومترية الموجودة في معادلة التفاعل التالية:

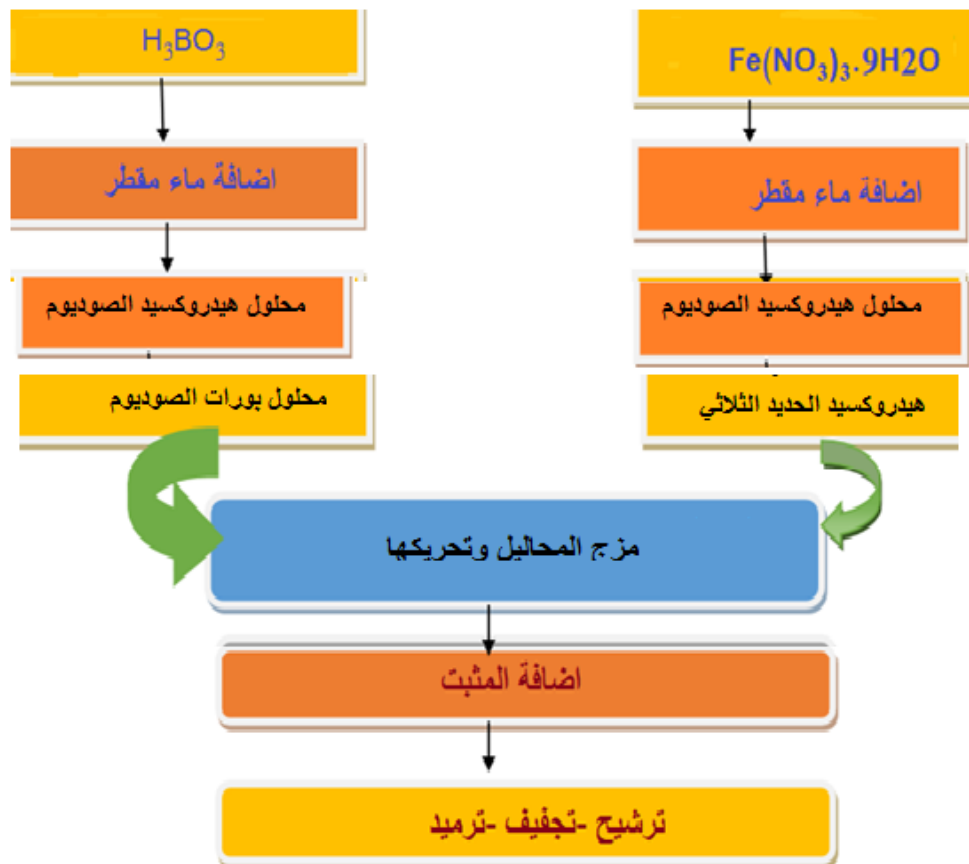


حيث حضر محلول حمض البور بتركيز (0.01 M) بحجم (25 mL) وأضيف لمحلول هيدروكسيد الصوديوم المحضر بتركيز (0.03 M) وبذات الحجم مع التحريك.

4-2-3- تحضير الجملة:

قمنا بمزج محلول بورات الصوديوم مع هيدروكسيد الحديد الثلاثي المحضر سابقاً وحررنا المزيج جيداً لمدة 15 دقيقة بدرجة حرارة الغرفة فحصلنا على مزيج متجانس من الجملة. ثم أضفنا 10 مل من محلول حمض الستريك للجملة وبنسبة مولية (مثبت-جملة) (1:2) وضعنا المحلول في جهاز **التشنت** عشر دقائق ومن ثم رشحنا الجل وجففناه عند الدرجة (105 °C). بعد ذلك قسمنا الناتج لأربع أقسام واحد منها لدراسة السلوك الحراري والباقي للترسيد عند درجات حرارة مختلفة.

يبين الشكل التالي مخطط التحضير وفق طريقة الـ Sol-Gel المتبعة:



الشكل (5) مخطط تحضير بورات الحديد وفق طريقة الـ Sol-Gel المتبعة

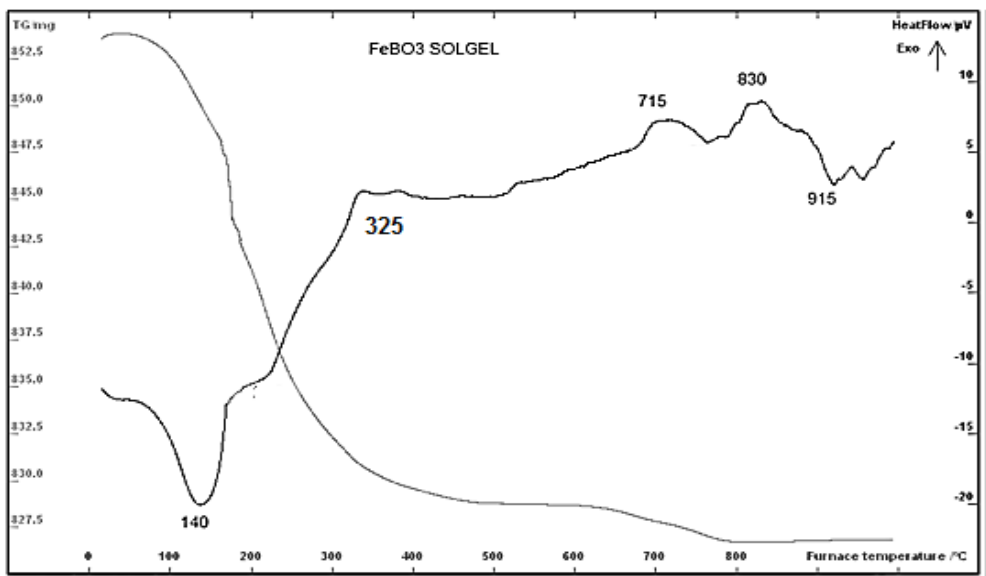
بعد ذلك تم توصيف العينات المحضرة باستخدام تقنيات XRD, DTA, IR.

5- النتائج والمناقشة:

5-1- دراسة السلوك الحراري باستخدام تقنية (DTA-Tg):

يبين الشكل (7) السلوك الحراري للمركب حيث تم المسح في مجال درجات الحرارة (0-1000 °C) حيث تظهر أول قمة عند الدرجة (140 °C) وهي ماصة للحرارة تعود لخسارة الماء الفيزيائي، أما القمة الثانية وهي ماصة للحرارة أيضاً وتعود لتشكيل أوكسيد البور بنزع جزيئة ماء من هيدروكسيد البور عند الدرجة (325 °C) وهو ما يترافق بانخفاض في الوزن.

القمة الناشرة للحرارة عند الدرجة (715 °C) مع ثبات في الوزن تعود لتشكيل المركب والقمة عند الدرجة (830 °C) فهي ناشرة للحرارة وتعود لتشكيل نمط بلوري جديد للمركب، وقمة ماصة للحرارة عند الدرجة (915 °C) تعود لتفكك المركب.

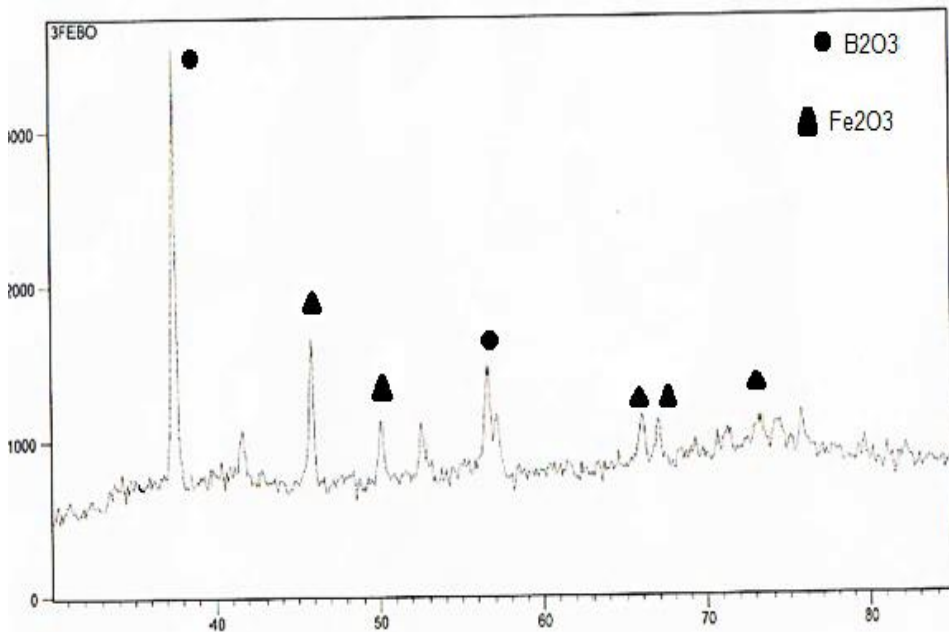


الشكل (6) مخطط التحليل الحراري التفاضلي لعينة $FeBO_3$ محضرة بطريقة السول جل

2-5- دراسة مخططات الأشعة السينية:

بعد دراسة السلوك الحراري قمنا بترميد المسحوق المحضر عند درجات حرارة مختلفة (600-800 °C) لمدة ثلاث ساعات وقمنا بمقارنة أطياف (XRD) لهذه العينات مع أطياف المركبات الأساسية المستخدمة في عملية التحضير لتبين مدى اكتمال التفاعل. حيث يفسر ظهور قمم عائدة للمواد الأولية المستخدمة في الاصطناع لوجود آثار من المواد المتفاعلة وأن التفاعل لم يتم بشكل كامل وهذا بدوره يؤثر على عملية التبلور من حيث سرعة نمو البلورة وشكلها.

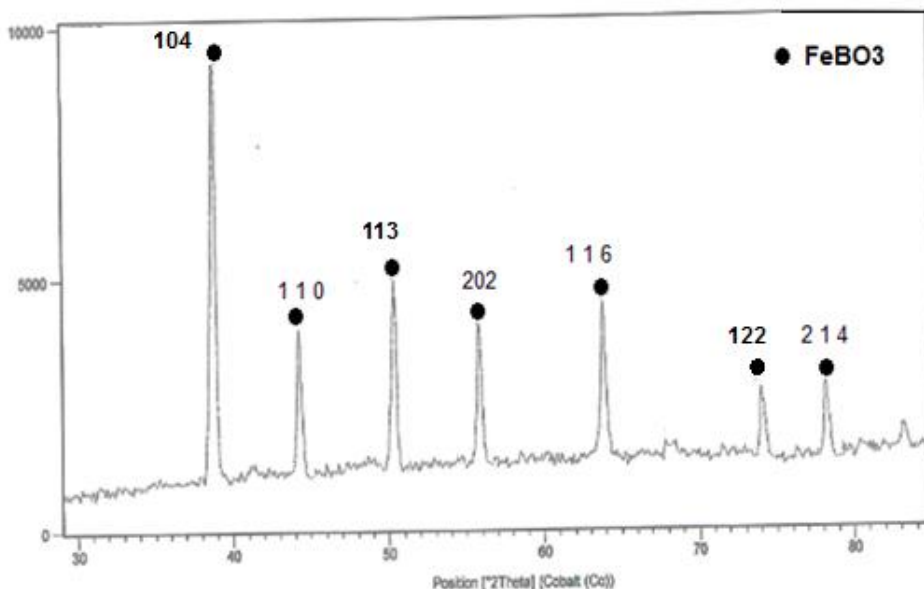
نلاحظ من المخطط في الشكل (7) للعينة المرمدة عند الدرجة (600 °C) ولمدة (3 h) وجود قمم تعود للأكاسيد الأولية فقط وبالتالي يمكن القول أن المركب لم يتشكل عند هذه الدرجة وأن المركب المطلوب يحتاج لدرجات حرارة أعلى.



الشكل (7) مخطط (XRD) الإصطناع غير مكتمل في الجملة ($Fe_2O_3-B_2O_3$) عند الدرجة ($600\text{ }^\circ\text{C}$)

يظهر مخطط (XRD) للعينة المرمدة عند الدرجة ($700\text{ }^\circ\text{C}$) لمدة 3 ساعات قمم واضحة وحادة تعود للمركب بورات الحديد بعد مقارنتها بالبطاقة المرجعية للمركب ذات الرقم (JCPDSNo21-0423) والتي أظهرت تبلور المركب وفق البنية البلورية الرباعية وينتمي لمجموعة التناظر R3C وبناء عليه حسبت قرائن ميلر [9]. وقمنا بحساب قيم البعد بين المستويات البلورية d وحساب الثوابت وفقاً لمعادلات نمط التبلور الرباعي القائم:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$



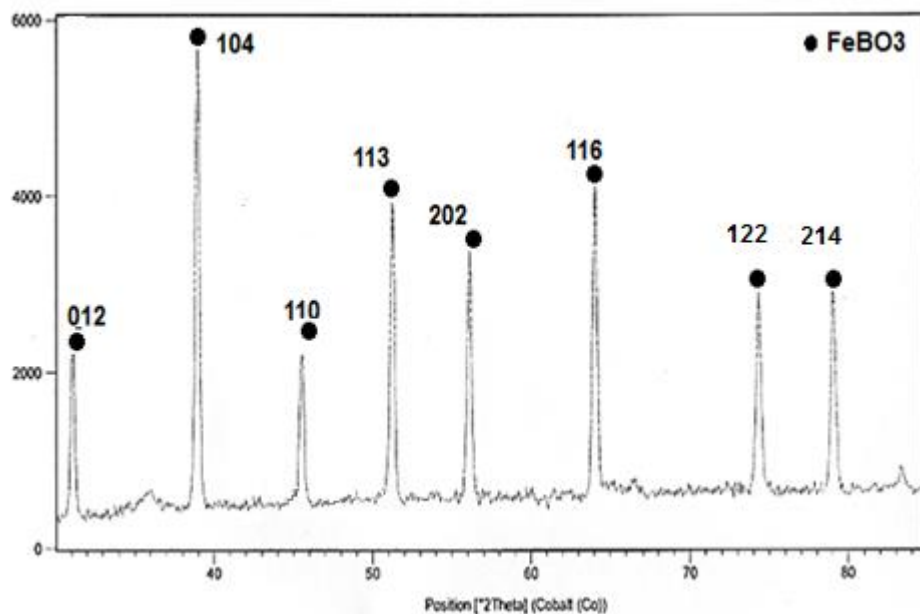
الشكل (8) مخطط (XRD) لعينة بورات الحديد المرمدة عند الدرجة (700 °C)

بينما يبين الجدول التالي القيم التي قمنا بحسابها:

الجدول (1) الحسابات البنوية لمركب بورات الحديد المحضر عند الدرجة (700 °C)

PEAK	2 Θ	Θ	h	k	l	d	a	
1	38.94	19.47	1	0	4	2.908408	4.343	
2	45.56	22.78	1	1	0	2.522135	4.566	
3	50.83	25.415	1	1	3	2.257576	4.535	
4	55.22	27.61	2	0	2	2.091793	4.343	
5	64.85	32.425	1	1	6	1.806903	4.546	
6	74.31	37.155	1	2	2	1.606136	4.687	
7	79.69	39.845	2	1	4	1.513281	4.671	
a=b = 4.527Å⁰ , c=15.6Å⁰								

بينما يظهر مخطط (XRD) للعينة المرمدة عند الدرجة (800 °C) لمدة 3 ساعات تحسن في شدة القمم العائدة للمركب مما يدل على تحسن عملية التبلور للمركب بارتفاع درجة الحرارة الى هذه الدرجة وهو ما يتفق مع الدراسات السابقة .

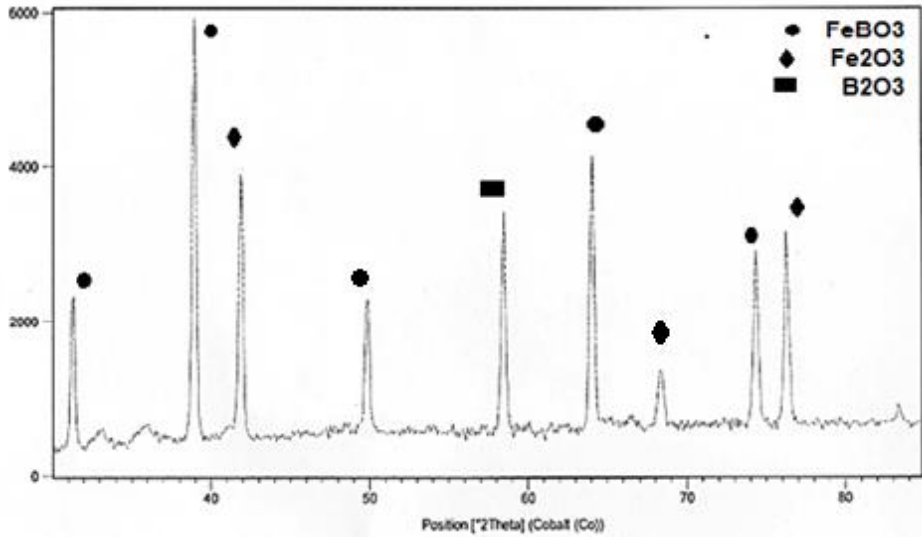


الشكل (9) مخطط (XRD) لعينة بورات الحديد المرمدة عند الدرجة (800 °C)

الجدول (2) الحسابات البنيوية لمركب بورات الحديد المحضر عند الدرجة (800 °C)

PEAK	2 Θ	i/i ₀	Θ	h	k	l	d	a
1	29.59	35	14.795	0	1	2	3.792664	4.410
2	38.74	100	19.37	1	0	4	2.920096	4.129
3	45.96	35	22.98	1	1	0	2.480727	4.191
4	50.83	50	25.415	1	1	3	2.256673	4.714
5	55.92	35	27.96	2	0	2	2.06567	4.810
6	64.15	40	32.075	1	1	6	1.823818	4.194
7	74.21	25	37.105	1	2	2	1.605397	4.138
8	79.09	25	39.545	2	1	4	1.521163	4.563
$a=b = 4.393A^0$, $c=15.6A^0$								

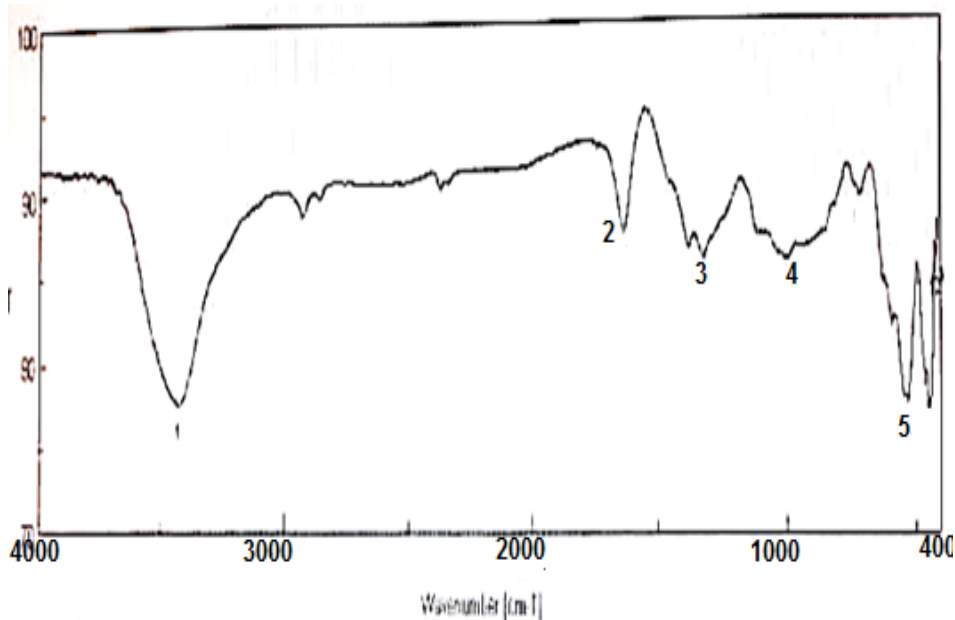
أما عند رفع درجة الحرارة الى (900 °C) نلاحظ من مخطط (XRD) اختفاء بعض القمم التي تعود للمركب، وظهور عدة قمم بشدات مختلفة تعود لأوكسيد البور وأوكسيد الحديد وهو ما يدل على بدء تفكك المركب عند هذه الدرجة وهو ما يتفق مع نتائج الدراسات السابقة [10].



الشكل (10) مخطط (XRD) لعينة بورات الحديد المرمدة عند الدرجة (900 °C)

3-5- دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء:

تم تسجيل طيف (IR) للجملة المحضرة بورات الحديد والمرمدة عند درجة التشكل (700 °C) ويظهر الشكل التالي الطيف الناتج:



الشكل (11) طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب بورات الحديد المتشكل عند الدرجة (700 °C)

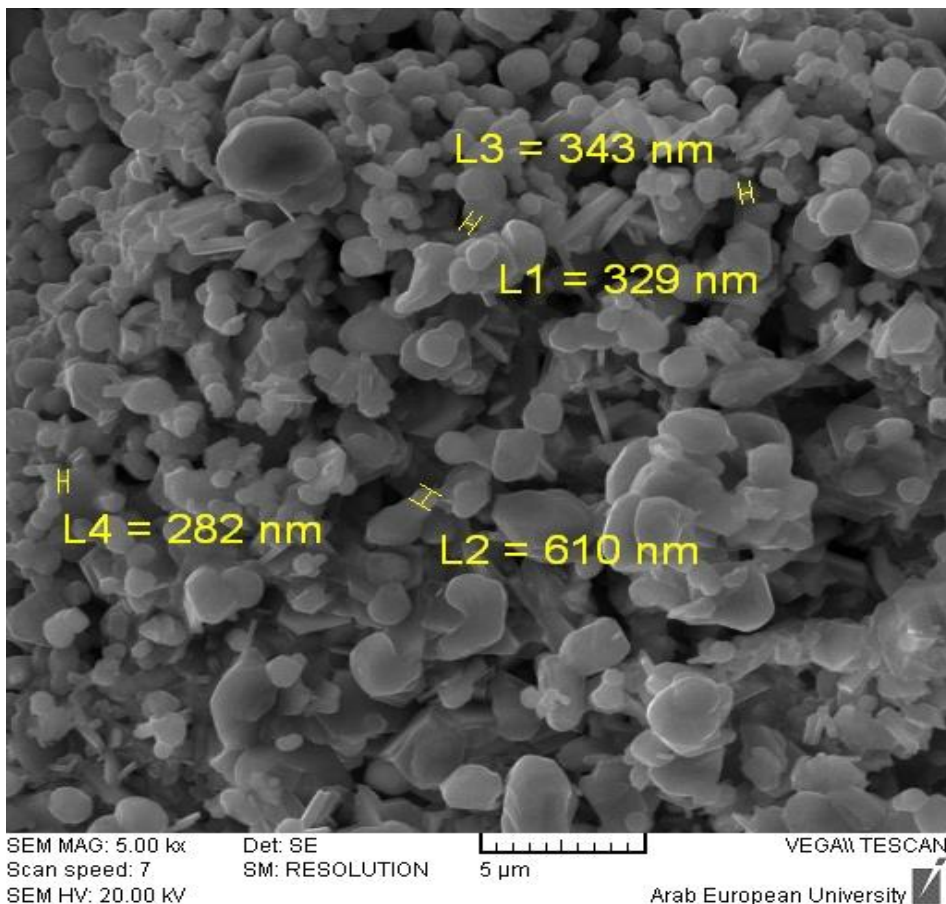
ويبين الجدول التالي عصابات الامتصاص في الطيف والأعداد الموجية الموافقة لكل منها:

الجدول (3) عصابات الامتصاص في طيف (IR) لمركب بورات الحديد

العدد الموجي cm^{-1}	نمط الاهتزاز	عصابة الامتصاص
3400	امتطاط الرابطة O-H	1
1660	حني جزيئات الماء في الشبكة البلورية	2
1200-1400	امتطاط الروابط في وحدات BO_3	3-4
600-400	امتطاط الروابط Fe-O في وحدات FeO_6	5

5-4 نتائج المجهر الماسح الإلكتروني:

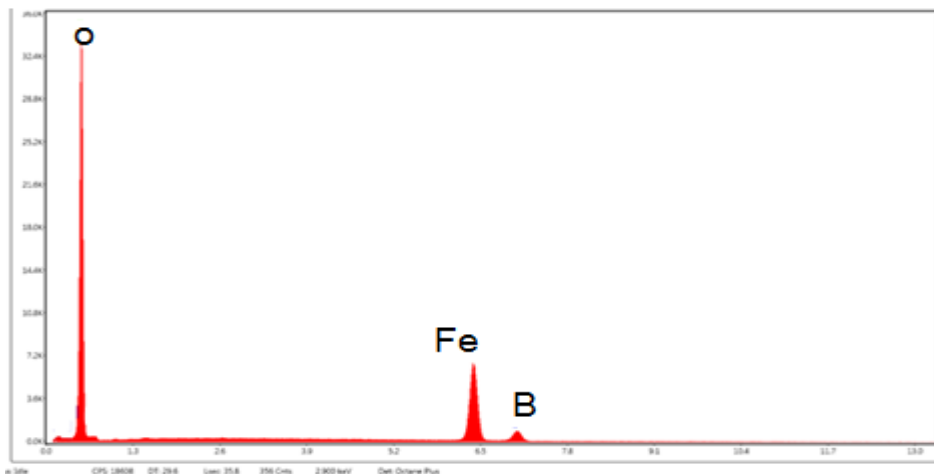
قمنا بدراسة المسحوق بتقنية المجهر الإلكتروني الماسح وتظهر النتائج التي تم الحصول عليها شكل كروي للحبيبات تتراوح أقطارها ما بين (282nm-610nm) والشكل التالي يبين صورة المركب تحت المجهر:



N-ALkafri & A Obaid

الشكل (12) صورة المجهر الإلكتروني الماسح لعينة بورات الحديد المحضرة عند الدرجة (700C⁰)

وفي الشكل (13) مخطط Edx المرافق لبيانات المجهر الإلكتروني مخطط تظهر نسبة العناصر الموجودة في العينات ويظهر العناصر الأساسية في المركب ويظهر النسبة الأكبر لعنصر الأوكسجين O ثم الحديد Fe ثم البور B.



الشكل (13) مخطط EDX لنسبة لعناصر الموجودة في المركب

6-الإستنتاجات:

تم تحضير المركب بورات الحديد $FeBO_3$ بطريقة الـ SOL-GEL ابتداء من المواد الأولية نترات الحديد الثلاثي وحمض البور وحمض الستريك كمثبت بنسبة مولية (2:1) جملة-مثبت ودراسة بنيته البلورية بتقنية التحليل الحراري التفاضلي وحيود الأشعة السينية والمجهر الإلكتروني الماسح أظهرت النتائج تشكل المركب عند درجة حرارة (700 °C) وتوافق نتائج كل من مخططات DTA والـ X-ray تم حساب البعد البلوري d من مخططات X-ray ومعادلات نمط التبلور الرباعي التي ينتمي إليها المركب وأظهرت نتائج المجهر الإلكتروني الماسح شكل الحبيبات الكروي وحددت أقطارها النانوية ونسبة العناصر في العينة.

المراجع:

1. Okan icten, The Design of Gold Decorated Iron Borates (Fe_3BO_6 and FeBO_3) for Photothermal Therapy and Boron Carriers, European Journal of Inorganic Chemistry, April 2021.
2. R.A.P.Ribeiro A.CamiloJr. S.R.de Lazaro, Electronic structure and magnetism of new ilmenite compounds for spintronic devices: FeBO_3 (B = Ti, Hf, Zr, Si, Ge, Sn), Journal of Magnetism and Magnetic Materials Volume 394, 15 November 2015, Pages 463-469.
3. Swapan, K.Das Mahasweta,Nandi Saurav,Giri AsimBhaumik, A new mesoporous FeBO_3 material having dominant surface magnetism, Microporous and Mesoporous Materials, Volume 117, Issues 1–2, 1 January 2009, Pages 362-367.
4. Tao L, Rouse G, Chotard JN, Dupont L. Preparation, Structure and Electrochemistry of LiFeBO_3 : a Cathode Material for Li-ion Battery. J Mater Chem A. 2013;(207890):1–31.
5. Cambaz MA, Reddy MA, Vinayan BP, Witte R, Herald A, Mu X, et al. Mechanical milling assisted synthesis and electrochemical performance of high capacity LiFeBO_3 for lithium batteries Mechanical milling assisted synthesis and electrochemical performance of high capacity LiFeBO_3 for lithium batteries. Page 1 21 ACS Appl Mater Interfaces. 2015;(Dec 2015):1–21.
6. Zeng X, Kuang Q, Fan Q, Dong Y, Zhao Y, Chen S, et al. Electrochimica Acta Synthesis , structure , and electrochemical performance of V_3BO_6 nanocomposite : A new vanadium borate as high-rate anode for Li-ion batteries. Electrochim Acta [Internet]. 2020;335:1–10. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135661>
7. M. Sales, K. Valentin, J. Alarcon, J. Eur. Ceram. Soc. 17 (1997) 41.
8. Swapan, K.Das Mahasweta,Nandi Saurav,GiriAsim

- Bhaumik, A new mesoporous $FeBO_3$ material having dominant surface magnetism, Microporous and Mesoporous Materials, Volume 117, Issues 1–2, 1 January 2009, Pages 362-367.
9. A Zamkovskaya, E Maksimova, I Nauhatsky and M Shapoval, X-ray diffraction investigations of the thermal expansion of iron borate $FeBO_3$ crystals, Journal of Physics: Conference Series 929 (2017) 012030.
 10. J.C.Joubert T.Shirk W.B.White RustomRoy ,Stability, infrared spectrum and magnetic properties of $FeBO_3$, Materials Research Bulletin, Volume 3, Issue 8, August 1968, Pages 671-676.

دراسة طيفية لأساس شيف المشتق من الدابسون ومعقداته مع بعض أيونات المعادن الانتقالية

الدكتورة: هيفاء الحسين
كلية العلوم – جامعة البعث

ملخص البحث

تم تحضير مرتبطة جديدة (DDST) صيغتها: ثنائي إيمين ثنائي فينيل سلفون ثيوفينيل والتي لها الاسم الكيميائي التالي:
 N',N -بيس(ثيوفين-2-يل ميثيلين) سلفونيل بيس-4,1-فنيولين
 والتي تمتلك مجموعتي آزوميتين من خلال تكاثف 4,4-ثنائي أمين ثنائي فينيل سلفون مع ثيوفين-2-كاربأدهيد ومن ثم تعقيدها مع أيونات النحاس والكوبالت بنسبة مولية (2:1) على التوالي، أدى إلى تشكل معقدات معدنية ثنائية النوى تحمل الصيغة الجزيئية العامة
 $[M_2Cl_4 \cdot DDST] \cdot M = Cu(II), Co(II)$
 تشكيل مرتبطة أساس شيف رباعية السن من النمط (N_2S_2) وتساندها مع كل من أيونات النحاس والكوبالت من خلال ذرتي نتروجين زمرة الأزوميتين وذرتي الكبريت، تم توصيف المرتبطة المصطنعة ومعقداتها بواسطة مطيافية الطنين النووي المغناطيسي ^1H-NMR ، ومطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)، ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (U.V-Visible)، ودراسة الناقلية الكهربائية لهذه المعقدات.
 تم اقتراح بنية المعقدات بالاعتماد على الدراسة الطيفية والفيزيائية فكانت رباعية التساند لمعقدات كل من أيوني النحاس والكوبالت.

كلمات مفتاحية:

معقدات معدنية ثنائية النوى (dinuclear)، N',N -بيس(ثيوفين-2-يل ميثيلين) سلفونيل بيس-4,1-فنيولين (DDST).

**Spectral Study of Schiff base derived from Dapsone
and their complexes with some transition metal ions**

Abstract

In this study, novel Di imine di phenyl sulfone thiophenyl (DDST) N,N-bis(thiophen-2-ylmethylene)sulfonylbis-1,4-phenylene .ligand; which have contained two azomethene groups and two sulfur, and their transition metal complexes of Cu(II) , Co(II).

The (DDST) ligand was synthesized by condensation of 4,4-diamine diphenyl sulfone with Thiophene-2-carbaldehyde and the reaction of (DDST) ligand with metal ions ratio of (1:2) respectively, were formed a dinuclear complexes with a Cupper(II) and Cobalt (II) ions of types $[M_2Cl_4. DDST]$; M = Cu(II) , Co(II)

The Schiff base behave as (N₂S₂) Tetrantate ligand and coordinate to transition metal ions from two azomethine nitrogen atoms and two sulfur atoms. The prepared ligand and their complexes were characterized by ¹H-NMR , FT-IR, UV-Vis, and electronic spectral studies.

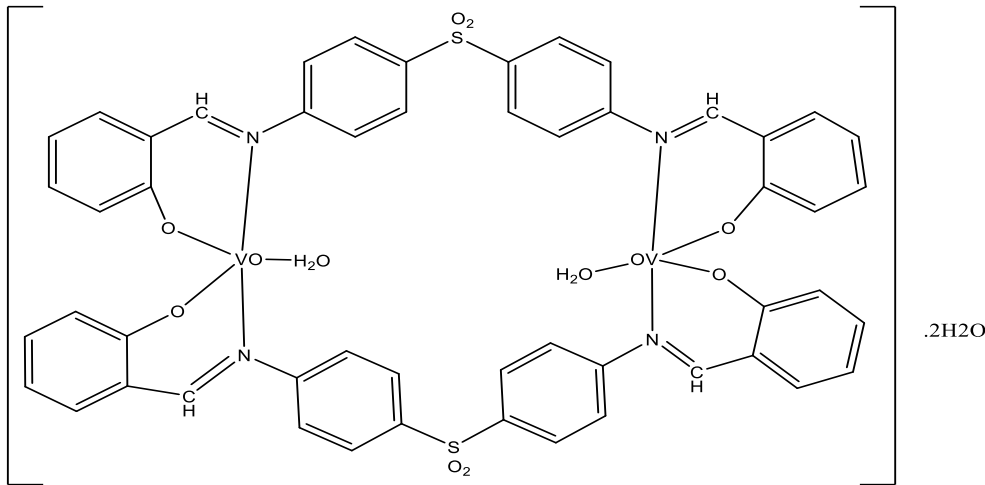
The spectral and physical studies show the suggested geometries around the some metals is tetrahedral geometry for Co(II) , Cu(II) complexes .

Keywords : metal complexes, dinuclear complexes, N,N-bis(thiophen-2-ylmethylene)sulfonylbis-1,4-phenylene (DDST) .

1- مقدمة:

أبدت معقدات العناصر الانتقالية لمرتبطات أسس شيف ثنائية الأمين فعالية بيولوجية هامة لثباتيتها الحرارية العالية فهي تستخدم كمضادات للبكتيريا والسرطانات والأورام والحساسية وخاصة التي تدعى بأسس شيف الجسرية وفي صناعة الأغذية، وصناعة الأصبغة والحفازات، كما تستخدم كمبيد للفطريات و الكيماويات الزراعية [1-7].

ينتمي الدايسون لأدوية السلفا التي تستخدم على نطاق واسع لعلاج البكتيريا المختلفة والتهاب الجلد الهربسي الذي يتميز بظهور طفح جلدي مثير للحكة كما يستخدم أحياناً للوقاية التهاب الرئة الناتج عن المتكيسة الرئوية الشائعة لدى الأشخاص الذين يعانون من نقص المناعة كما يشكل دواء الدايسون بسهولة أسس شيف مع مركبات الكربونيل حيث تعرف المركبات التي تحتوي على مجموعة أزوميثين (-CH = N-) باسم المركبات الانتقالية ولها دور مهم في العديد من المجالات بما في ذلك الأدوية بسبب سهولة الوصول إليها لما لها أنشطة فطرية هيكلية ومضادة للسرطان [8,9] تم وصف طريقة طيفية بسيطة وحساسة وانتقائية لتقدير وفصل الدايسون عن النايترازيبام في الحالة النقية عن مستحضراتها الصيدلانية بواسطة كاشف الفانيلين حيث تعتمد الطريقة على التفاعل التكتيفي بين الدايسون مع الفانيلين بتفاعل أساس شيف والحصول على ناتج أصفر اللون. إن أساس شيف الناتج يمتلك أقصى امتصاص عند طول موجي واحد لكلا الدوائين وأظهرت هذه الطريقة دقة وتوافق جيدين وأمكن تطبيقها في تقدير الدوائين أعلاه في مستحضراتهما الصيدلانية كأقرص، كما وجد أن الطريقة لا تعاني من تداخل مواد السواغ المضافة لتلك المستحضرات حيث قورنت الطريقة بنجاح مع الطريقة القياسية في دستور الأدوية البريطاني [10] قام الباحث موريا بتحضير معقد أساس شيف المشتق من الدايسون المركب الدوائي الذي يعتبر أول علاج كيميائي فعال لعلاج العدوى البكتيرية في البشر ويطلق عليها اسم السلفوناميدات [11]

**2- الهدف من البحث :**

1. فصل المادة الفعالة دوائياً (DDS) من دواء الدايسون بالاستخلاص وتنقيته
2. اصطناع المرتبطة DDST من تفاعل 4,4- ثنائي أمين ثنائي فينيل سلفون (DDS) مع ثيوفين-2-كاربأأدهيد ودراسة خصائصها وتحديد بنيتها بالخصائص الفيزيائية لها والطرائق الطيفية المتاحة (IR , Uv-Vis , NMR-H¹).
3. اصطناع معقدات ثنائية النوى بمفاعلة المرتبطات مع كلوريدات المعادن الانتقالية Co(II) , Cu(II).
4. إثبات بنية المرتبطات والمعقدات المحضرة لها بواسطة التقانات المتوفرة
5. دراسة الفعالية الحيوية للمرتبطة وأحد معقداتها المحضرين .

3 - القسم التجريبي:**3-1- الأجهزة المستخدمة:**

- جهاز قياس مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)

A) Jascow - Infrared Spectrophotometer Fourier Transform

FT/IR-spectrum-4100 (KBr).

B) Bruker-Optic8- Infrared Spectrophotometer Fourier Transform

FT/IR-spectrum-ALPHA

- جهاز قياس مطيافية الأشعة فوق البنفسجية (UV-Visible)

Jascow - (UV-Visible) Spectrophotometer (UV-Visible) / V-350

- جهاز الطنين النووي المغناطيسي الكربوني والبروتوني (H-NMR)

spectrum NMR proton and carbon device 400 MHz model Bruker by Switzerland company .

- جهاز درجة الانصهار Electrothermal Melting Point Apparatus

- صفائح كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة من الألمنيوم مطلية بالسليكاجيل 60F₂₅₄ قياس 20 X 20 من شركة Merck الألمانية .

- ميزان حساس نوع artorius BL-210S

- سخان مزود بمحرك مغناطيسي Agimatic P-Selecta 243 ومجموعة من الأدوات الزجاجية المختلفة .

2-3- المواد الكيميائية المستخدمة :

ثيوفين-2- كربا ألدهيد، إيثانول ، هيدروكسيد البوتاسيوم ، ماء مقطر ، كلوريد النحاس اللامائي ، كلوريد الكوبالت اللامائي ، 4,4- ثنائي أمين ثنائي فينيل سلفون ، حمض الخل الثلجي ، DMSO ، نترات الفضة ، نظامي الهكسان ، خلات الإيثيل .

المواد الكيميائية المستخدمة كانت من إنتاج الشركات الآتية :

Sigma-Aldrich , Merck , BDH , Fluka

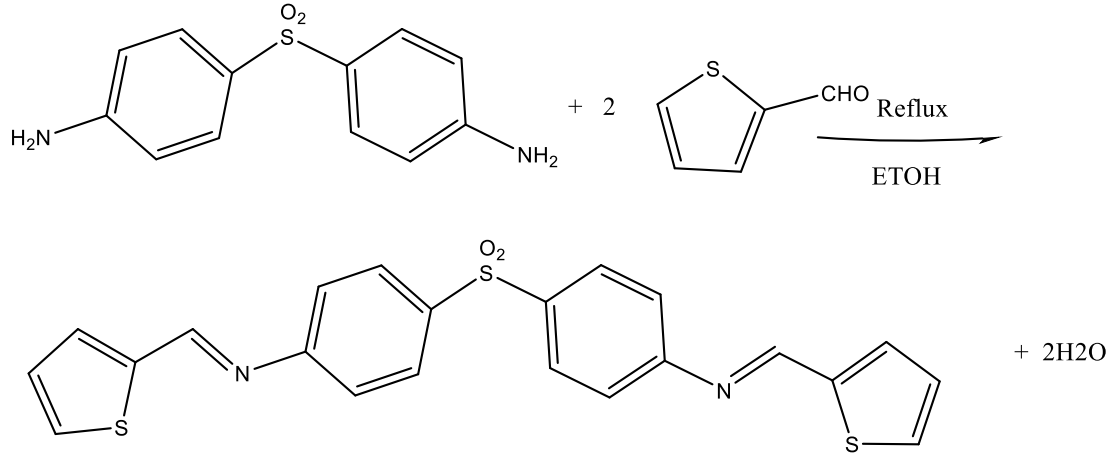
وقد استخدمت مباشرة بدون إعادة بلورة.

3-3- فصل المرتبطة (DDS) بالاستخلاص وتنقيتها:

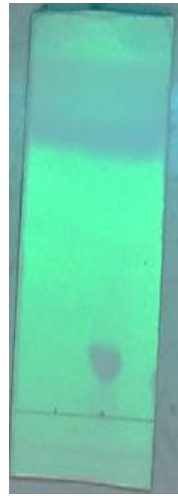
تتم عملية الاستخلاص بمذيب قطبي مثل الماء المقطر أو الكحولات حيث يحل المادة الفعالة ويفصله عن السواغ البوليميري PVPK30 وتجرى لها عملية البلورة لتنقية المركب المستخلص فقد كان وزن المضغوطة 160mg وسطياً للحبة الواحدة وزن السواغ فيها 60mgr بينما وزن المادة الفعالة 100mgr تم طحن مجموعة من المضغوطات حتى الحصول على مسحوق ناعم ، ثم نحلها بـ 100ml من الماء المقطر وبالتسخين إلى مادون درجة الغليان والتحرك لمدة نصف ساعة ، ثم نرشح المحلول لفصله عن السواغ البوليميري ونبخر الرشاحة للحصول على المرتبطة DDS وتغسل وتجفف وتجرى لها عملية إعادة البلورة بالإيثانول للحصول على بلورات بيضاء نقية بمردود عالي درجة انصهارها 190 درجة مئوية .

4-3- اصطناع المرتبطة (DDST)

يوضع في حوجلة كروية ثنائية الفتحة مزودة بمحرك مغناطيسي ومبرد عكوس على حمام مائي وسخانة كهربائية (0.002mol, 0.186 ml) من ثيوفين-2-كاربالدهيد مذاب في 10ml إيثانول وثلاث نقاط من حمض الخل الثلجي كحفاز ، يتم التحريك مع التسخين لمدة ساعة ، ثم يضاف إليه (0.001mol, 0.248 gr) من 4,4- ثنائي أمين ثنائي فينيل سلفون مذاب في 10ml إيثانول على عدة دفعات عبر الفوهة الجانبية ، ثم يجري غليان مرتد (Reflux) لمزيج التفاعل في حمام مائي بنفس درجة غليان المذيب عند 76 درجة مئوية لمدة (6) ساعات متواصلة ، يختزل حجم المحلول حتى النصف الحجم بالتسخين ثم يبرد إلى درجة حرارة الغرفة حيث تتشكل بلورات صفراء اللون تُعاد بلورتها بجملة مذيب مؤلفة من (90% إيثانول: 10% ماء مقطر) ، ترشح البلورات الناتجة ثم تغسل بالإيثانول عدة مرات ثم تجفف وتوزن فيتم الحصول على بلورات بلون أبيض مصفر درجة انصهارها 226 درجة مئوية ، صيغته ثنائي إيمين ثنائي فينيل سلفون ثيوفينيل ، كما هو موضح في المعادلة التالية :



تم التأكد من نقاوتها عن طريق صفائح الكروماتوغرافية الطبقة الرقيقة TLC بجملته جرف خلالية مؤلفة من خلالات الايثيل : نظامي الهكسان (40:60) V/V وكانت قيمة معامل الاحتباس = المسافة التي قطعها المركب / المسافة التي قطعها المحل / ويرمز له بالرمز R_f فكانت قيمة معامل الاحتباس للبوليمير PVPK30 والمرتبطة المحضرة DDST والمادة الأولية DDS كما يلي :



PVPK30 DDS

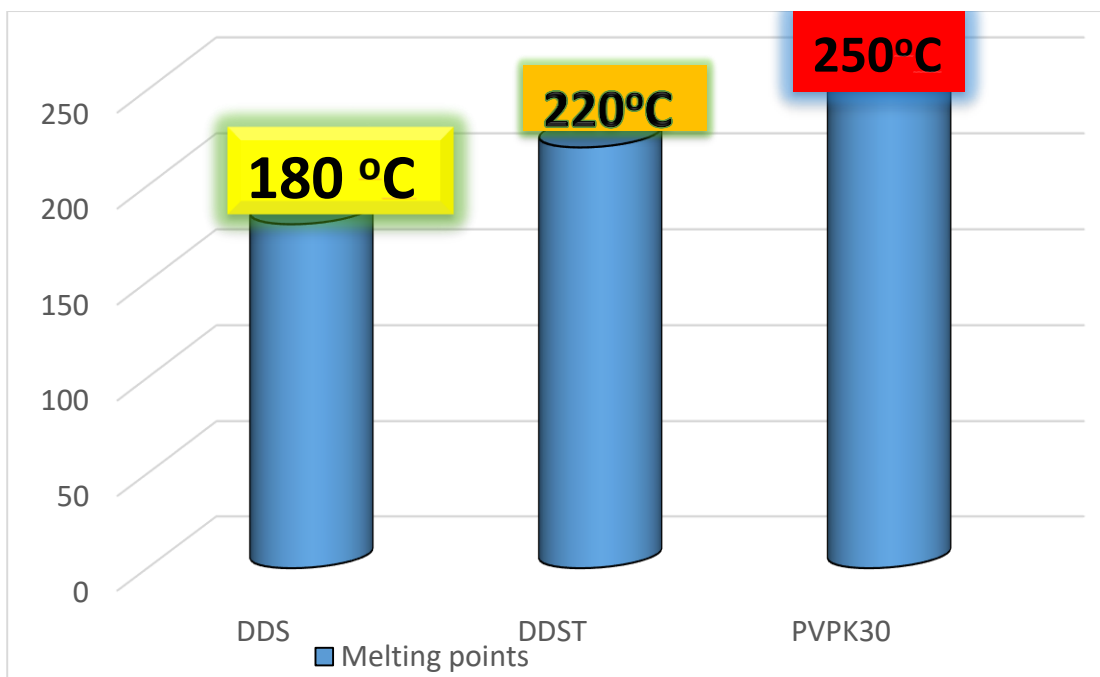


DDST

نجد أنّ المسافة التي قطعها المركبين DDS , DDST في نفس المذيب مختلفتين عن بعضهما ، بينما لانجد مسافة قطعها المركب البوليميري PVPK30 لعدم انحلاله في نفس المذيب الذي حلت فيه هذه المركبات ، فكانت قيمة معامل الاحتباس على الشكل التالي :

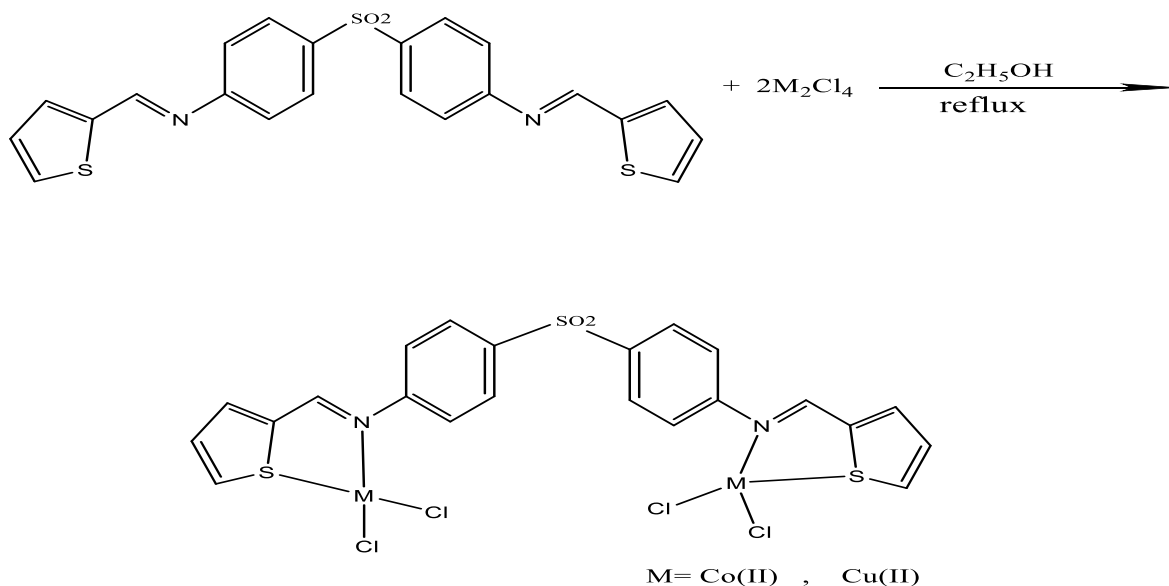
$$R_{f(PVPK30)} = 0/5 = 0 \quad R_{f(DDS)} = 0.7/5 = 0.14 \quad R_{f(DDST)} = 4.5/5 = 0.9$$

كما تم التأكد من نقاوتها عن طريق التفاوت في درجات انصهار كل من المركبات الأولية الداخلة في تركيب الدواء : DDS , PVPK30 , DDST



3-5- الطريقة العامة لتحضير المعقدات المعدنية انطلاقاً من المرتبطة المحضرة:

- (1) يوضع في حوجلة كروية ثنائية الفتحة مزودة بمحرك مغناطيسي ومبرد عكوس على حمام مائي وسخانة كهربائية وفتح تنقيط (0.436 gr , 0.001mol) من المرتبطة المصطنعة مع (10ml) إيثانول.
 - (2) يذاب كل من كلوريد الكوبالت (0.238gr , 0.002mol) و كلوريد النحاس (0.002mol) في 10 ml إيثانول .
 - (3) يسخن مزيج التفاعل حتى الغليان (Reflux) بدرجة غليان المذيب مع التحريك المستمر والمنتظم لإتمام إذابة المرتبطة والحصول على محلول رائق .
 - (4) تضاف تدريجياً كل من هذه الأملاح المذابة على شكل قطرات إلى مزيج التفاعل (الإضافة خلال 15 دقيقة) ، يبدأ تشكيل راسب عند إضافة بضع نقاط من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم المنحل بنفس المذيب حتى يتعكر محلول التفاعل الرائق وبعد الانتهاء من الإضافة يجري غليان مرتد مع التحريك المستمر لمدة 5 ساعات .
 - (5) يبرد الناتج إلى درجة حرارة الغرفة ، فيتشكل راسب يفصل بالترشيح باستخدام مفرغ هوائي ويغسل الراسب بقطرات من الإيثانول ثم بثنائي إثير و يجفف ، ثم يحسب المرذود .
 - (6) تم قياس درجة الانصهار للمعقدات الناتجة ف لوحظت أنها مختلفة عن درجات انصهار المواد الأولية وهذا مؤشر جيد على تشكيل المعقدات المحضرة .
- المعادلة العامة لتحضير المعقدات:



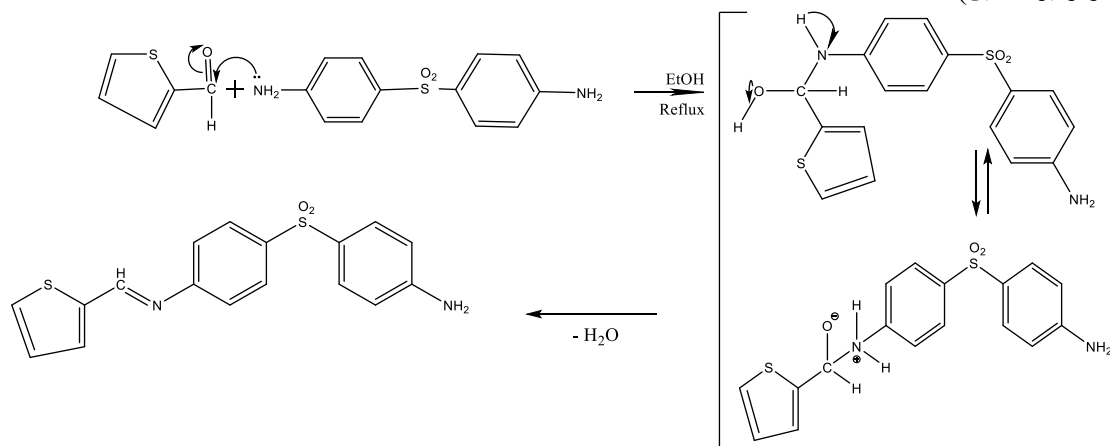
4- النتائج والمناقشة :

1-4- دراسة المرتبطة (DDST)

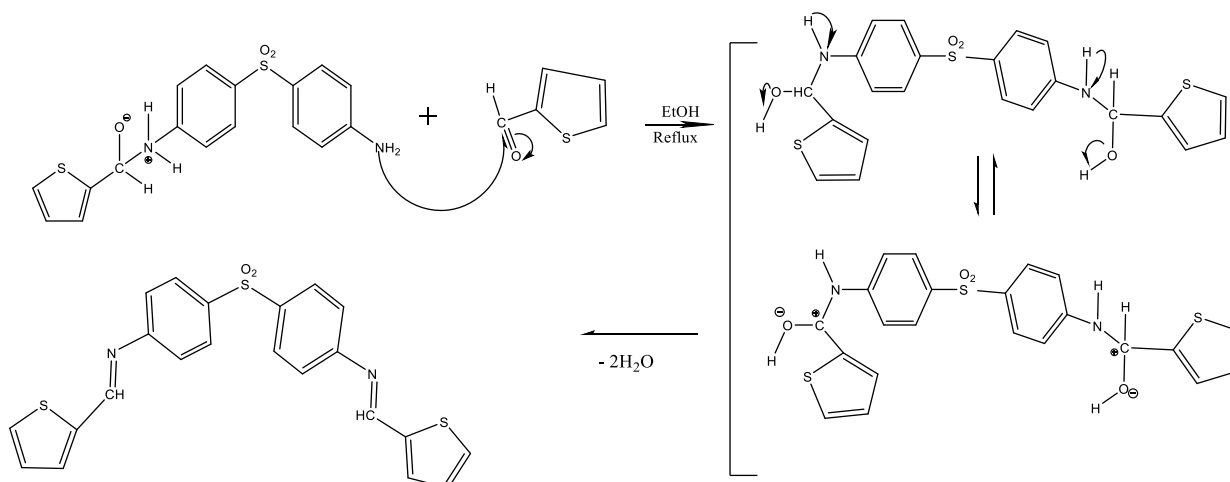
N,N-bis(thiophen-2-ylmethylene)sulfonylbis-1,4-phenylene ,

يعد تفاعل تحضير المرتبطة DDST أحد طرائق تحضير أسس شيف ويحدث التفاعل عن طريق تفاعل إضافة حذف (addition-elimination) بين ثيوفين-2-كاربا ألدهيد و N,N-ثنائي ثيوفين-2-يل ميثيلين سلفونيل بيس-1,4-فثيلين وذلك على مرحلتين :

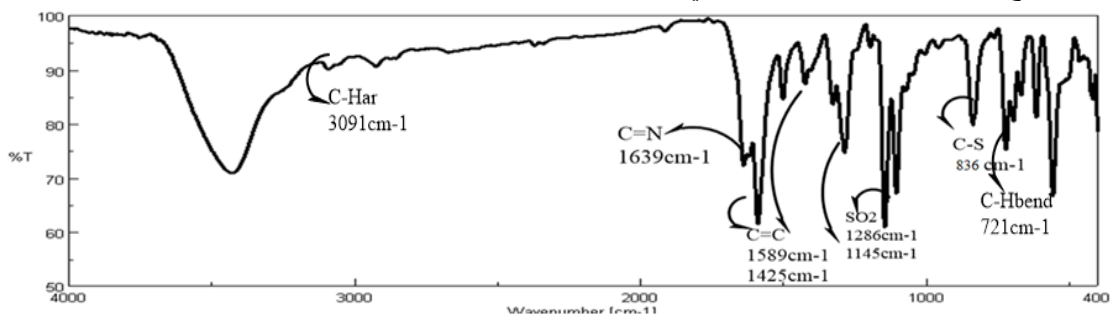
المرحلة الأولى : تفاعل إضافة نكليوفيلية للزوج الكتروني الحر الموجود في ذرة النيتروجين العائدة للمركب 4,4-ثنائي أمين ثنائي فينيل سلفون الى كربون زمرة الكربونيل ، ليعطي مركب وسطي غير مستقر (كربونيل أمين)



المرحلة الثانية : تفاعل حذف جزيئة ماء وتشكيل الرابطة الإيمينية (C=N)، وذلك وفق الآلية المقترحة الآتية :



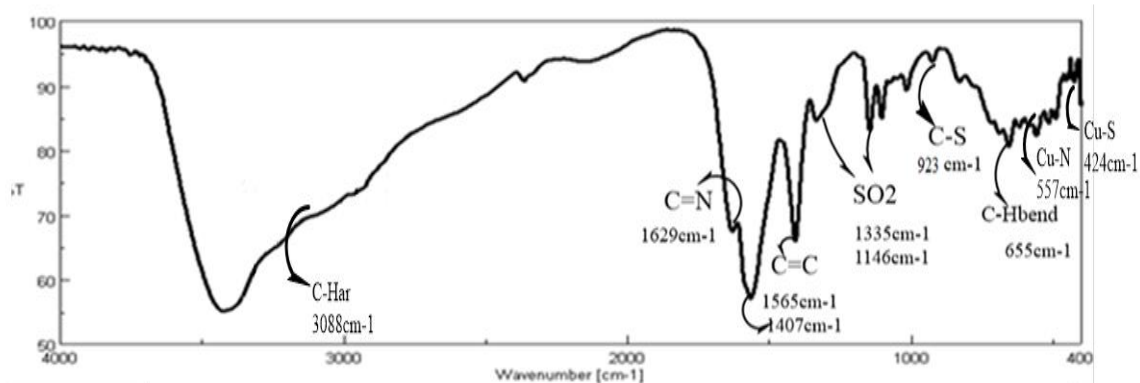
تم التأكد من بنية المرتبطة DDST من خلال تسجيل أطياف (IR , $Uv-Vis$, $NMR-H^1$) تبين من خلال دراسة مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) الشكل (1) ظهور عصابات امتصاص متوسطة الشدة أهمها عند 1639cm^{-1} عائدة إلى الرابطة الإيمينية ($C=N_{imine}$) وعند 836cm^{-1} عائدة إلى الرابطة $C-S$ في حلقة الثيوفين العطرية ، كما أظهر الطيف عصابات امتصاص مختلفة الشدة عند (1425cm^{-1} , 1589cm^{-1}) تعود لامتصاص الرابطة ($C=C$) في الحلقات العطرية ، وعند (1145cm^{-1} , 1286cm^{-1}) تعود لامتصاص الرابطة SO_2 المتناظرة وغير المتناظرة ، وعند (721cm^{-1}) تعود لحني الرابطة ($C-H$) ، فضلاً عن ذلك ظهور عصابات امتصاص متوسطة الشدة عند (2990cm^{-1}) و(3091cm^{-1}) تعود لامتصاص المجموعة ($C-H$) لحلقة البنزن والثيوفين العطرية على التوالي ، إضافة لما تقدم فقد تميز الطيف باختفاء كل من عصابة امتصاص مجموعة (NH_2) في مرتبة 4,4- ثنائي أمين ثنائي فينيل سلفون وعصابة امتصاص مجموعة الكربونيل في 2- ثيوفين كاربا ألدهيد وهذا ما يتفق مع ما نشر من دراسات وبحوث في هذا المجال [10].



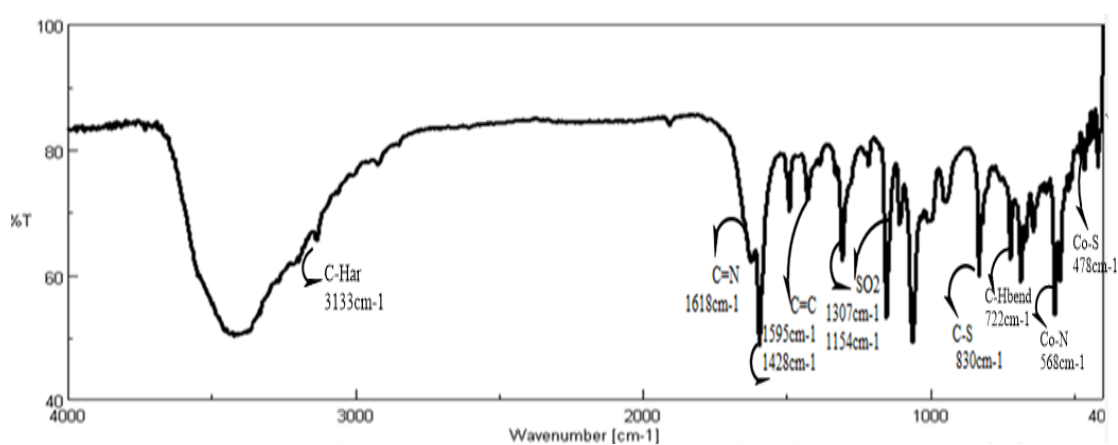
الشكل (1): طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمرتبطة (DDST) في (KBr)

تم تسجيل أطياف الرنين المغناطيسي النووي ^1H-NMR للمرتبطة المحضرة ، حيث يظهر لها إشارات مختلفة للبروتونات .

حيث ظهرت إشارتان عند ($3.33 - 2.50\text{ppm}$) تدل على بروتونات مجموعة الميثيل التابعة للمذيب وبروتونات الهيدروكسيل التابعة للماء الموجود في مذيب DMSO ، وإشارة ثلاثية مميزة عند (7.25 , 7.23ppm) تدل على البروتونات e التابعة لحلقة الثيوفين العطرية وإشارة ثنائية عند (7.42 , 7.40ppm) تعود للبروتونات d التابعة لحلقتي البنزن العطرية ، وتظهر إشارة ثنائية عند (7.75 , 7.73ppm) تعود للبروتونات c التابعة لحلقة الثيوفين العطرية ، وإشارتان ثنائيتان عند كل من (7.90 , 7.89ppm) وعند (7.98 , 7.90ppm) تعود للبروتونات التابعة لحلقات الثيوفين والبنزن العطرية a ، b وإشارة أحادية عند 8.78ppm تميز كل من بروتون المرتبط بذرة كربون مجموعة الأيمين .



الشكل (3): طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) لمعدد النحاس (CuCl₂.THSD) في (KBr)



الشكل (4): طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) لمعدد الكوبالت (CoCl₂.THSD) في (KBr)

ويظهر الجدول (2) مقدار انزياح عصابة الإمتصاص لبعض الزمر المميزة في المرتبطة ومعداتها :

الجدول (2): الخصائص الطيفية للمرتبطة (DDST) ومعداتها المعدنية باستخدام الأشعة تحت الحمراء

Compounds	$\nu(\text{C-H})_{\text{benz}}$	$\nu(\text{C=C})_{\text{benz}}$ $\nu(\text{C=C})_{\text{thiophen}}$	$\nu(\text{C=N})_{\text{imine}}$	$\nu(\text{SO}_2)$	$\nu(\text{C-S})$	$\nu(\text{C-H})_{\text{bend}}$	M-N	M-S
DDST	3091w	1589m 1500m	1639m	1286m 1144m	836m	721m		
Co ₂ Cl ₄ .DDST	3133w	1595m 1491m	1618m	1307m 1154m	831m	750m	568	478
Cu ₂ Cl ₄ .DDST	3088w	1565m 1407m	1629m	1335m 1146m	923m	655m	557	424

3-4- دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لكل من المرتبطة المصطنعة ومعقدتها المعدنية:
تم إثبات هوية المعقدات المحضرة من خلال قياس بعض الخصائص الفيزيائية لكل من المرتبطة ومعقداتها المعدنية وفقاً للجدول (3) :

الجدول (3): بعض الخصائص الفيزيائية لكل من المرتبطة ومعقدتها المعدنية

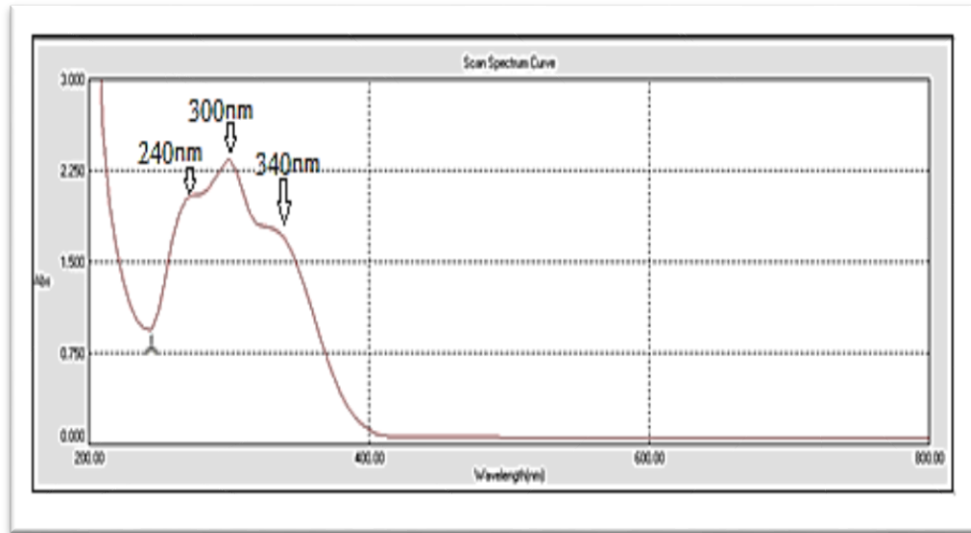
Compounds	Formulas	Color	المردود %	m.p°C	الناقلية الكهربائية μs	Solubility		
						C ₂ H ₄ OH	CH ₂ Cl ₂	DMSO
DDST	C ₂₂ H ₁₈ N ₄ O ₄	أصفر	85	226	--	على الساخن	-	+
[Cu ₂ Cl ₄ .DDST]	Cu ₂ C ₂₂ H ₁₈ N ₄ O ₄ Cl ₄	أخضر	78	>300	40	على الساخن	-	+
[Co ₂ Cl ₄ .DDST]	Co ₂ C ₂₂ H ₁₈ N ₄ O ₄ Cl ₄	أخضر مزرق	70	370	65	على الساخن	-	+

أظهرت دراسة طيف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-Vis) للمرتبطة (DDST) في مذيب دي ميثيل سلفوكسيد (DMSO) وباستخدام خلية كوارتز ذات عرض (1cm)، وعند درجة حرارة الغرفة، ظهور ثلاثة حزم امتصاص ، الأولى عند طول الموجة (340 nm) ويمكن أن تُعزى إلى الانتقال الإلكتروني من نوع ($n \rightarrow \pi^*$) نتيجة لاحتواء المرتبطة على ذرتي كبريت (ذرة في كل حلقة خماسية متغايرة) ، و حزمة الامتصاص الثانية عند طول الموجة (300 nm) ، وتُعزى إلى الانتقال الإلكتروني من نوع ($n \rightarrow \pi^*$) نتيجة لاحتواء المرتبطة على ذرتي نتروجين، والحزمة الثالثة عند طول الموجة (240 nm) وتُعزى إلى الانتقال الإلكتروني من نوع ($\pi \rightarrow \pi^*$) ويعود للروابط المضاعفة (C=N ,C=C) في حلقتي البنزن والثيوفين العطرية في المرتبطة الشكل (5) حيث لوحظ انزياح في حزم هذه الامتصاصات الثلاثة عما كانت عليها في المرتبطة الحرة الشكل (6,7) [11] ..
ويظهر الجدول (4) مقدار انزياح قمم الإمتصاص والانتقالات الكترونية المحتملة :

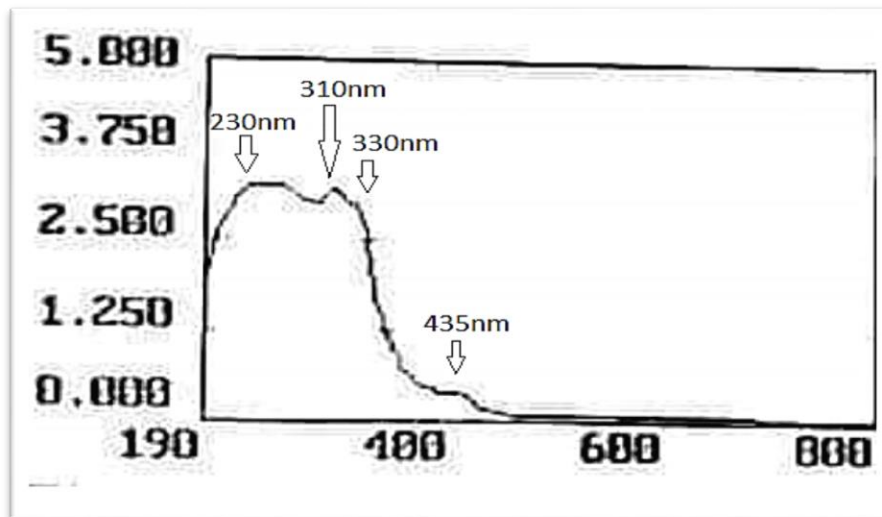
الجدول (4): الانتقالات الكترونية المحتملة

Compound	$\pi \rightarrow \pi^*$ (nm)	$n \rightarrow \pi^*$ (nm)	$n \rightarrow \pi^*$ (nm)	d-d (nm)
Co ₂ Cl ₄ .DDST	268	296	326	610-680

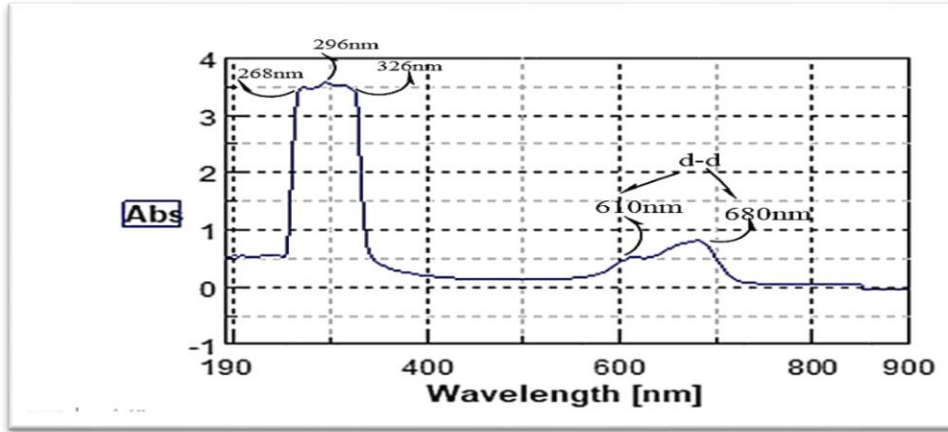
Cu ₂ Cl ₄ .DDST	230	310	330	435
---------------------------------------	-----	-----	-----	-----



الشكل (5): طيف الأشعة UV-Vis للمرتبطة DDST في مذيب DMSO



الشكل (6): طيف الأشعة UV-Vis لمعدن النحاس في مذيب DMSO



الشكل (7): طيف الأشعة (UV-visible) لمعقد الكوبالت في مذيب DMSO

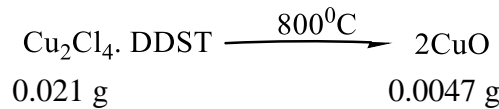
ومن قمم الإنتقالات واختلاف في مواقع حزم هذه الإنتقالات وظهور قمة جديدة في المجال المرئي اعتُقد الشكل الهندسي للمعقد أخذاً بعين الإعتبار طبيعة المعدن المرتبط ، ومن خلال الدراسات الطيفية والمرجعية تبين أن نسبة الإرتباط بين المعدن والمرتبطة (1:1) [11] .

4-4- الكشف عن محتوى الكلور في المعقدات المعدنية :

تم الكشف عن محتوى الكلور في المعقدات المعدنية المحضرة وفق الطريقة التالية :
يذاب 0.01 g من المعقد المحضر مع 5 ml DMSO ويضاف 0.05 g من نترات الفضة المذابة بالماء المقطر فلم نلاحظ تشكل أي راسب من أجل كل من المعقدين $\text{Cu}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{DDST}$ و $\text{Co}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{DDST}$ ، يخرب كل من المعقدين فنلاحظ تشكل راسب أبيض مما يدل على وجود الكلور في كرة التساند الداخلية ، يدل ذلك على وجود الكلور فقط في الكرة الداخلية .

5-4- حساب نسبة المعادن في المعقدات المعدنية بطريقة الترميد :

لقد تمت الدراسة من خلال ترميد المعقد عند درجات حرارة عالية (800°C) كما يلي :
تم وضع 0.02 g من معقد النحاس في جفنة حرارية وأضيفت اليه 1.5ml من حمض الأزوت المركز والترميد حتى الدرجة 800 درجة مئوية لمدة ساعة ونصف فتشكل أكسيد النحاس CuO بوزن 0.005 g



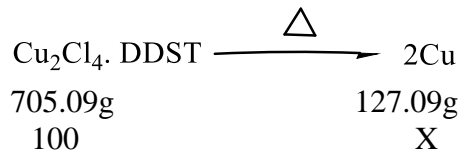
كل 79.545 g من CuO يحوي 63.545 g من Cu
كل 0.005 g من CuO يحوي X من Cu

$$X = 0.00399 \text{ g}$$

النسبة العملية لأيون النحاس في المعقد = وزن النحاس ÷ وزن العينة × 100

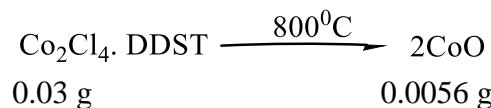
$$X \div 0.02 \times 100 = 19.97\%$$

وأيضاً من أجل حساب النسبة النظرية :



$$X = 18.02\%$$

كما تم وضع 0.02 g من معقد الكوبالت في جفنة حرارية وأضيفت اليه 1.5ml من حمض الأزوت المركز والترميد حتى الدرجة 800 درجة مئوية لمدة ساعة ونصف فتشكل أكسيد الكوبالت CoO بوزن 0.0037 g



كل 74.933 g من CoO يحوي 58.933 g من Co

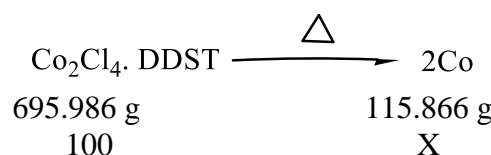
كل 0.0037 g من CoO يحوي X g من Co

$$X = 0.0029 \text{ g}$$

$$\text{النسبة العملية لأيون الكوبالت في المعقد} = \text{وزن الكوبالت} \div \text{وزن العينة} \times 100$$

$$X \div 0.02 \times 100 = 14.54 \%$$

وأيضاً من أجل حساب النسبة النظرية :



$$X = 16.69 \%$$

ويوضح الجدول التالي النسبة النظرية والنسبة الحقيقية للمعادن في المعقدات

الجدول (5): يوضح النسبة النظرية والنسبة الحقيقية للمعادن في المعقدات.

النسبة النظرية (%)	النسبة العملية (%)	المعقد
18.02	19.97	[Cu ₂ (DDST)Cl ₄]
16.69	14.54	[Co ₂ (DDST)Cl ₄]

5- دراسة الفعالية الحيوية للمرتبطة المحضرة وأحد معداتها

:

1- درست الفعالية البيولوجية للمرتبطة ومعدها تجاه جرثومة المكورات العنقودية الذهبية وهي جراثيم مكورة موجبة الغرام تبدو من خلال المجهر على شكل تجمعات تشبه عناقيد العنب وجرثومة الاشريكية القولونية وهي سالبة الغرام، كما درست تجاه فطر العفن الأسود الأسبرجلس وهو فطر ينمو على النباتات

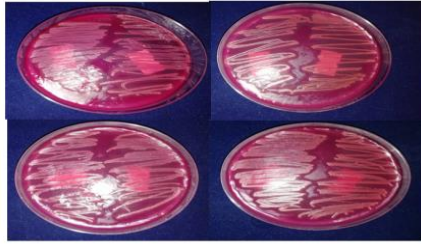
2- تم اختبار الجرثومتين وتنشيطها كونها تعيشان في مواقع مختلفة في جسم الانسان والحيوان حيث تتواجد بشكل متعايش في البلعوم وعلى جلد الانسان والحيوانات ذات الدم الحار وحوالي 30-50% من البشر يحملون

العنقودية بشكل متعايش تم الحصول على الجرثومتين وأوساطهما نترنت اغار وماكونكي المغذي من مخبر الجراثيم في كلية العلوم التطبيقية بجامعة القلمون الخاصة وعلى الفطر من كلية البيطري في جامعة حماه ، ودرست الفعالية البيولوجية في مخبر الاحياء الدقيقة - كلية الهندسة الغذائية في جامعة البعث

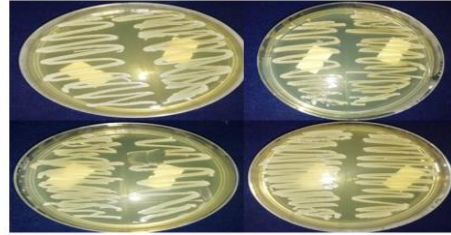
3- قسم كل طبق من اطباق بتري المغذية بالأوساط لقسمين متساويين وزرعت بالقسمين الجرثومتين والفطر المذكورين احد القسمين كشاهد والأخر زرع فيه المادة المدروسة بطريقة الفرش الكثيف بواسطة ماسحة قطنية وتركت الاطباق لتجف مدة ربع ساعة وبعدها زرع 1ml من كل من المرتبطة المحضرة DDST بتركيزين 25-12mg/ml ومعقدها [Cu₂DDSTCl₄] بنفس التركيزين بأخذ مسحات منهما في الأطباق وذلك بواسطة ملقط معقم وحضنت الاطباق على الدرجة 37 درجة مئوية لمدة 48 ساعة بالنسبة للجراثيم ومدة خمس أيام بالنسبة لفطر الأسبرجلس



5-1- الفعالية الحيوية على الجراثيم :



الإشريكية القولونية

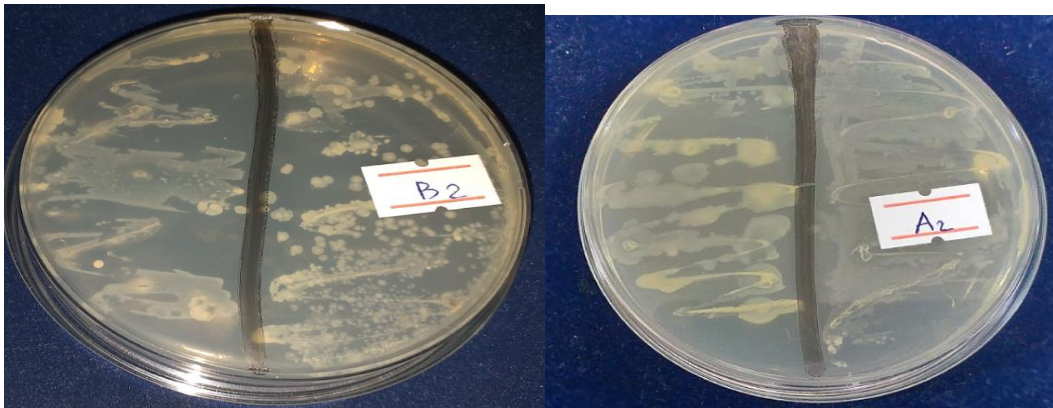


المكورات العنقودية الذهبية

Cu₂DDSTCl₄ بالتركيز 12-25mg/ml

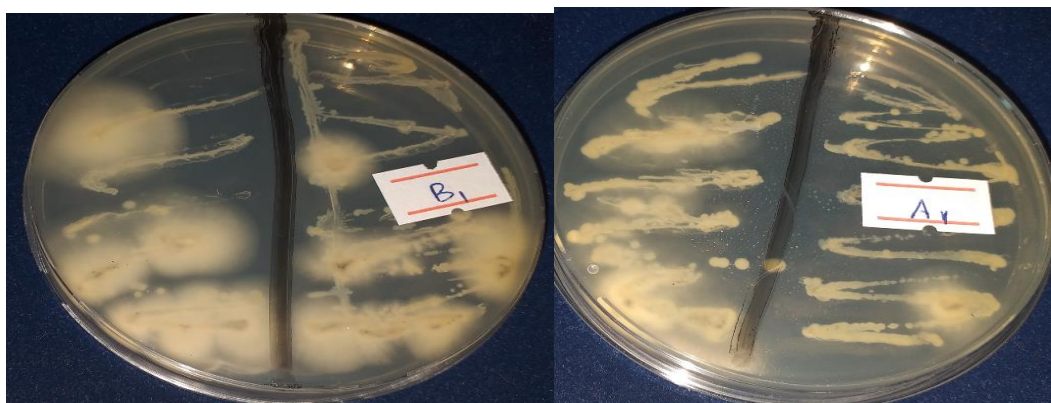
DDST بالتركيز 12-25mg/ml

5-2- الفعالية الحيوية على فطر العفن الأسود :



A2=DDST 25mg/ml بالتركيز

B2=DDST 12mg/ml بالتركيز



بالتركيز 25mg/ml A1 = $Cu_2DDSTCl_4$

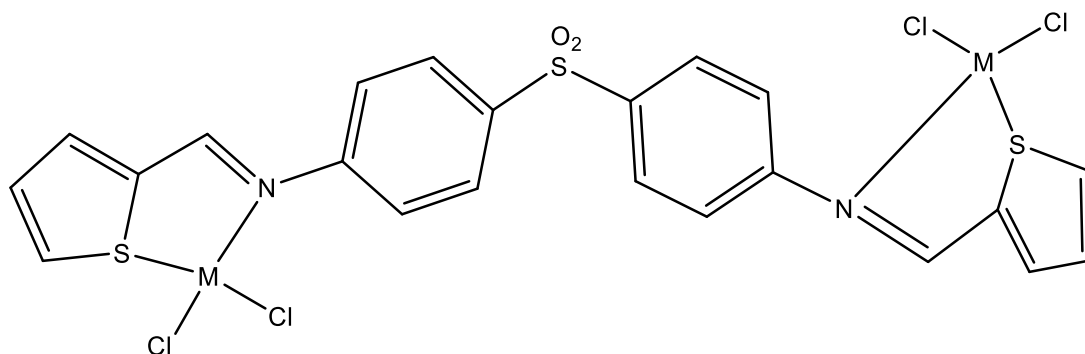
بالتركيز 12mg/ml B1 = $Cu_2DDSTCl_4$

ومن الدراسة تم الحصول على النتائج المدونة في الجدول التالي :

ملاحظات	[$Cu_2DDSTCl_4$] بالتركيزين	DDST بالتركيزين	الجراثيم
لا توجد فعالية	نمو كامل الطبق	نمو كامل الطبق	المكورات العنقودية الذهبية
لا يوجد فعالية	نمو كامل الطبق	نمو كامل الطبق	الإشريكية القولونية

ملاحظات	[$Cu_2DDSTCl_4$] بالتركيزين	DDST بالتركيزين	الفطريات
توجد فعالية للمرتبطة	نمو كامل الطبق	عدم نمو الفطر في الطبق	الاسبرجلس

نتيجة لما تقدم أعلاه ، واعتماداً على الدراسة الطيفية السابقة والخصائص الفيزيائية للمعدن المحضرة ، نقتراح لها البنية الفراغية فهي رباعي وجوه (tetrahedral) وفقاً للشكل التالي [9] :



; M = Co(II) , Cu(II)

البنية المقترحة للمعقد $[M_2Cl_4.DDST]$

6- الاستنتاجات والمقترحات:

- تم تحضير مرتبطة جديدة DDST والتي تمتلك مجموعتي آزوميثين .
- أطياف الـ ^1H-NMR و الـ IR والـ UV والخصائص الفيزيائية للمرتبطة متفحة تماماً مع البنية الجزيئية المقترحة .
- تم مفاعلة المرتبطة (DDST) مع كل من أيوني المعدنين [Cu(II) , Co(II)] لتشكيل معقدات معدنية ثنائية النوى بمرود عالي ، إذ وجد من خلال الدراسة أن نسبة اتحاد المرتبطة مع المعدن لتشكيل المعقدات المعدنية هي بنسبة (2:1) وبذلك تسلك المرتبطة (DDST) سلوك مرتبطة رباعية السن (tetradentate) من الشكل N_2S_2 .
- تمت دراسة الفعالية الحيوية على الجراثيم والفطريات فنجد فعالية للمرتبطة فقط تجاه فطر الإسبرجلس ولانجدها عند الجراثيم .
- تم اقتراح الصيغ الجزيئية للمعقدات المحضرة فهي رباعية التساند .

7- المراجع:
References

- 1- Arun V. ,**Synthesis and characterization of new transition metal complexes of Schiff bases derived from 3-hydroxy quinoxaline-2-carboxaldehyde and application of some of these complexes As hydrogenation and oxidation catalysts** , June , (2009).
- 2- Vančo J. , Trávníček Z. , Kozák O. , Boča R. , **Structural, Magnetic and Luminescent Properties of nthanide Complexes with N-Salicylideneglycine** , Int. J. Mol. Sci. 16, (2015), 9520-9539.
- 3- Qin W. , Long Sh. , Panunzio M. , Biondi S. , **Schiff Bases: A Short Survey on an Evergreen Chemistry Tool**. Molecules, 18, (2013), 12264-12289.
- 4- Neuman R. C. , **Organic Chemistry**, Neuman, Jr. ,2013 .
- 5- DIVYA* K., GEETHA M. PINTO, PINTO A. F., **Application Of metal complexes of schiff bases as an antimicrobial drug: A REVIEW OF RECENT WORKS**, Int J Curr Pharm Res, Vol 9, Issue 3, (2017) , 27-30,.
- 6- Nasir Uddin¹ M., Alam Chowdhury¹ D., Moniruzzman Rony¹ Md., Ershad Halim² Md. , **Metal complexes of Schiff bases derived from 2-thiophenecarboxaldehyde and mono/diamine as the antibacterial agents**, Modern Chemistry (2014) ; 2(2): 6-14
- 7- Javed¹ M., Khan I. U., Mobeen S., Dar U.K., Hyder S. W., **Synthesis, characterization and biodistribution of novel amine thiophene 99mTc labeled complex**, Pak. J. Pharm. Sci., Vol.25, No.2, April (2012), pp.381-387.

- 8- March J., **Advanced Organic Chemistry, Mechanism and Methods** of Determining Them, Wiley India Pvt, Ltd (1992) .
- 9- Alzoher Kh., **Synthesis and Spectroscopic Studies of Copper(II) and Cobalt(II) Complexes with Tetradentate Ligand Derived from Thiophene 2-carbaldehyde**, Chemistry and Materials Research , (2016) ,Vol.8, No.1.
- 10- Maha T. Al-Obaidi Theia'a N. Al-Sabha ,Thabit S. Al-Ghabsha, **Spectrophotometric Determination Of Nitrazepam And Dapson Using Vanillin Reagent in Pharmaceutical Preparations**, J. Edu. & Sci., (2014),Vol. (27), No. (1).
- 11- Maurya* R.C., Chourasia J., Rajak D., Malik B.A., Mir J.M., Jain N., S. Batalia , **Oxovanadium(IV) complexes of bioinorganic and medicinal relevance: Synthesis, characterization and 3D molecular modeling of some oxovanadium(IV) complexes involving O, N-donor environment of salicylaldehyde-based sulfa drug Schiff bases**, Arabian Journal of Chemistry, (2016) 9, S1084–S1100.

تصميم وتنفيذ نظام تحكم مرن بالحرارة والرطوبة في بيئات الزراعة المحمية مبني على المتحكمات الميكروية والمنطق الضبابي

الدكتور: كمال عفيصة *

الدكتور : نبيل متوج محمود محمد ***

ملخص:

تعتبر عملية قياس البارامترات الفيزيائية والتحقق من دقة خرج نظام التحكم الجوهر الرئيسي في انشاء الأنظمة التحكمية. يقدم البحث نظاماً إلكترونياً مبنياً على المتحكمات والمنطق الضبابي حيث يقوم النظام بقياس درجة الحرارة والرطوبة ضمن البيت البلاستيكي ومن ثم ترسل قراءة الحساسات إلى المتحكم الميكروي الذي يعمل بتقنية المنطق الضبابي حيث يتم اتخاذ القرار وفق آلية الاستدلال الضبابي ليتم التحكم بسرعة مروحة التبريد ودرجة الحرارة التي يعطيها السخان, مما يحافظ على استقرار درجة الحرارة داخل البيت البلاستيكي بشكل مرن وفي مختلف الظروف البيئية. كما ويوفر النظام إمكانية ضبط درجة الحرارة والرطوبة بشكل موزع ضمن البيت البلاستيكي باستخدام منصة متحركة تؤمن عملية التجانس الحراري .

الكلمات المفتاحية: المنطق الضبابي - المتحكم الميكروي

* أستاذ مساعد - قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية

** طالب دراسات عليا (ماجستير) - قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية

Design and implementation of a flexible temperature and humidity control system in protected farming environments based on microcontrollers and fuzzy logic.

Abstract

The process of measuring the physical parameters and checking the output accuracy of the system is the main core. The current system preserves the fuzzy electronic system, where the system, led by measuring the temperature and humidity within the house, and then the standard information is sent to the shoe that works with the fuzzy technology, where the decision is made according to the fuzzy inference mechanism given to it by the heater, which maintains the temperatures inside the greenhouse in a flexible manner and in different Environmental conditions. The temperature can reach the temperature and humidity that the house can bring into a safe plastic house.

Keywords: fuzzy logic, microcontroller

الدراسة المرجعية:

**{1}–Design for temp–humidity control system of tobacco
parching house based on Fuzzy–PID control, Wangbiao Qiu
[2006]**

الغاية من البحث : انشاء نظام تحكم بالرطوبة ودرجة الحرارة يستخدم في تأمين ظروف النمو المناسبة لزراعة التبغ المحمية

مشكلة البحث : صعوبة تأمين الظروف المناخية اللازمة لتحقيق النمو المثالي للتبغ .

تقنيات البحث : استخدام المنطق الضبابي مع نظام تعويض الخطأ PID.

النتائج : باستخدام المنطق الضبابي تم بناء نظام قادر على تأمين درجة حرارة مناسبة لنمو النبات رغم الظروف المناخية الباردة بالإضافة إلى حساب وتأمين ظروف خاصة بالرطوبة تساعد في تحديد مواعيد سقاية التبغ وبالتالي تحسين الإنتاج والجودة.

**[2]Design and implementation for temp–weight and humidity
control of**

dryer based on fuzzy logic , M. Zeynali Dolat Abad; S. K.

Mousavi Mashhadi [2011]

الغاية من البحث :استخدام النظام الضبابي في بناء مجفف للمزروعات

مشكلة البحث : عدم إمكانية التقنيات التقليدية على تحقيق مرونة في عملية تجفيف

النباتات حيث تواجه مشاكل متعلقة بعدم الربط بين الرطوبة والحرارة في عملية التجفيف

تقنيات البحث : استخدام المنطق الضبابي

تصميم وتنفيذ نظام تحكم مرن بالحرارة والرطوبة في بيئات الزراعة المحمية مبني على المتحكمات
الميكروية والمنطق الضبابي

النتائج: تم انشاء نظام ضبابي باستخدام متحكم ميكروي من نوع Atmel ومن حيث
يتيح النظام تجفيف مرحلي للنباتات ويدعم العديد من الأنواع.

[3]The Design of Temperature Control System of Test

Chamber Based on Predictive Control Algorithm, Zhang

Enjing; Yuan Huijuan; Fu Jian; Jiang Xue; Hu Dandan, [2014]

الغاية من البحث: استخدام خوارزميات التنبؤ في تقدير قيمة درجة الحرارة المناسبة لغرفة

تستخدم في حفظ المنتجات

مشكلة البحث: عدم قدرة الأنظمة التقليدية القائمة على القيم اللحظية على تحقيق درجة

الحرارة المثلى لحفظ المنتجات

تقنيات البحث: استخدام خوارزميات التنبؤ

النتائج: تم بناء نظام يستخدم خوارزمية التنبؤ لحساب درجة الحرارة المزاحة عن

Setpoint وبالتالي تقدير زمن السخانات وسرعة المراوح وتعويض درجة الحرارة لتصبح

مناسبة لحفظ المنتجات الغذائية.

[4]Monitoring and Control Systems in Agriculture Using Intelligent

Sensor Techniques: A Review of the Aeroponic System, Tabinda

Naz Syed,1 Farman Ali Chandio, [2018]

مقدمة:

تعتبر عملية ضبط البارامترات الفيزيائية من حرارة ورطوبة الشرط الأساسي لضمان نمو النباتات داخل البيت البلاستيكي [1] , تعاني أنظمة ضبط البارامترات التقليدية من صعوبة في ضبط درجة الحرارة والرطوبة بسبب عدم تقديمها مرونة كافية للتحكم بتشغيل السخانات والمراوح الأمر الذي ينعكس سلباً على نمو النباتات [2] , مما سبق تم تنفيذ نموذج باستخدام المنطق الضبابي قادر على التعامل المرن مع تغيرات درجة الحرارة والرطوبة والحفاظ على وسط مناسب لنمو النباتات داخل البيت البلاستيكي .

أهمية البحث وأهدافه:

الغاية من البحث إنشاء نظام ضبابي للتحكم بدرجة الحرارة والرطوبة ضمن البيت البلاستيكي حيث يحافظ النظام على درجة حرارة البيت مهما تغيرت الظروف الخارجية المحيطة مما يؤمن ظروفاً مناسبة لنمو النباتات .

طرق البحث ومواده:

تم هذا البحث في سياق بحث لطالب دراسات عليا في كلية العلوم قسم الفيزياء , يعتمد البحث على اظهار أهمية استخدام المنطق الضبابي في بناء أنظمة ضبط البارامترات الفيزيائية حيث يتيح النظام مرونة وموثوقية عالية في ضبط بارامترات النظام الفيزيائي. تم استخدام المتحكمات الميكروية مع مجموعة من العناصر الالكترونية التي تشكل موارد البحث وتم استخدام برنامج البروتس في محاكاة الدارة ومن ثم تم اختبار الدارة عملياً على ارض الواقع للحصول على النتائج.

1. الأجهزة والأدوات المستخدمة:

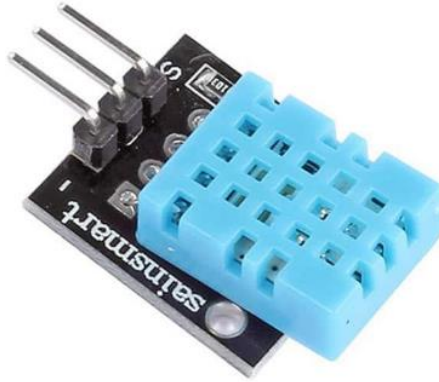
1. 1 مداخل النظام:

حساس الحرارة والرطوبة DHT11 يعتمد هذا الحساس على وحدة قياس الحرارة والرطوبة الرقمية DH11 وهي وحدة معايرة مسبقاً (CALIBRATED) تقوم بإخراج قراءة درجة الحرارة و الرطوبة رقمية (DIGITAL) معاً. نظراً لاعتماد هذا الحساس على إخراج النتيجة باستخدام مخرج واحد [3]

المواصفات الفنية :

1- جهد تشغيل من 3.3 – 5.5 فولت.

- 2-قراءة رقمية و باستخدام مخرج واحد.
- 3-إمكانية قراءة درجات الحرارة من 0 إلى 50 درجة مئوية والرطوبة النسبية من 20-90%.



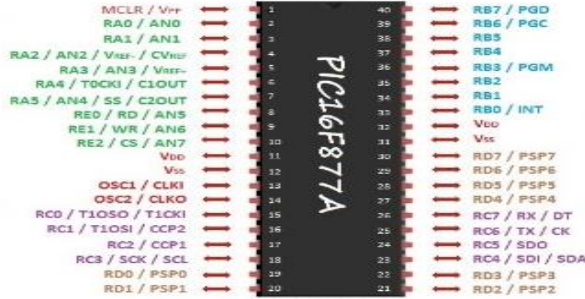
الشكل (1) حساس DHT11

1 . 2 قسم المعالجة الخاص بالنظام:

المتحكم الميكروي PIC16F877A :

ينتمي هذا المتحكم إلى عائلة المجال الوسطي PIC16CXX (mid-range family) توفر هذه العائلة للمصمم العديد من الخيارات ، حيث تضم بين أفرادها شرائح ذات أقطاب يتراوح عددها من 18 قطباً وحتى 68 قطباً وذلك تبعاً لعدد الخدمات المحيطية المتوفرة في كل منها وعدد أقطاب الدخل / الخرج بحيث تناسب جميع التطبيقات الصغيرة والمتوسطة والضخمة[4] ... تتميز كلمة البرنامج في هذه العائلة بأنها ذات عرض 14-bit من أجل كل تعليمة ، كما وتتميز شرائح هذه العائلة بوجود مكس (stack) بعمق ثمانية مستويات بالإضافة إلى إمكانية معالجة المقاطعات .. والميزة الأهم لمتحكمات هذه العائلة هي وجود المحولات التشابهيية الرقمية ADCs ذات الأداء الصناعي العالي بالإضافة إلى وجود المقارنات (comparators) والنوافذ التسلسلية وقنوات

التعديل النبضي العرضي (PWM) ودارات قيادة الشاشات الكريستالية LCD وبروتوكولات الربط مع التجهيزات الأخرى I2C، SPI، RS232 الشكل (2) PIC16F877A

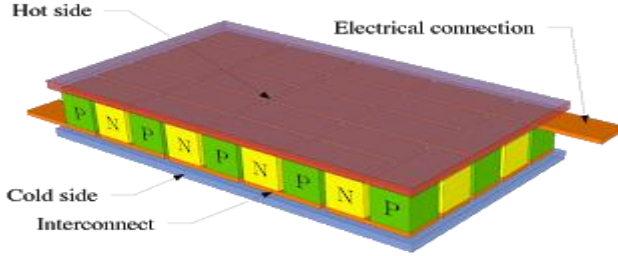


الشكل (2) المتحكم الميكروي PIC16F877A
1 . 3 مخارج النظام :

تمثل شرائح بلتير والمراوح خرج النظام .

1.3.1 شرائح بلتير :

هو ظاهرة اكتشفها عام 1834 العالم بلتيره، إذ لاحظ أنه عند إمرار تيار كهربائي مستمر في وُصلة سلكين معدنيين مختلفين تنخفض درجة حرارة الوصلة أو ترتفع تبعاً لجهة التيار المار فيها. فإذا مر تيار كهربائي مستمر في دائرة كهربائية مكوّنة من وصلتين لسلكين مختلفين فإن إحدى الوصلتين تبرد والأخرى تسخن. فأثر بلتيره هو إذا ظاهرة عكوسه كأثر طومسون بخلاف أثر جول الحراري غير العكوس [5].



الشكل (3) شريحة بلتية

2.3.1 المراوح: محركات DC يتم التحكم بسرعتها عن طريق الترنزستورات

باستخدام تقنية PWM

2. آلية عمل الدارة:

يتكون النظام المقترح من حساس الحرارة والرطوبة DHT11، حيث يشكل

البارامتران السابقان مدخل الدارة، ومن المتحكم الميكروي PIC16F877A،

الذي يمثل قسم المعالجة الخاص بالدارة والذي يعمل وفق نظرية المنطق

الضبابي. أما مخرج الدارة فهو مروحة التبريد وشرائح بلتية .

التصميم الإلكتروني للدارة وآلية عملها:

يوضح الشكل (4) التصميم الإلكتروني لدارة التحكم بالحرارة والرطوبة :

وتكوين فكرة مبسطة عنه مهما كان على درجة عالية من التعقيد , وهذا ما يكسبنا الثقة في التعامل مع بارامترات الأنظمة المعقدة[6].

يعتبر المنطق الضبابي أحد أشكال المنطق الرياضي الذي يستخدم في بعض الأنظمة الخبيرة "التي تبنى على قواعد مأخوذة من خبراء " وتطبيقات الذكاء الصناعي . يتحدد المنطق الضبابي كقناة أساسية من أساسيات الرياضيات لتمثيل المعرفة بناء " على درجات العضوية بدلا" من العضوية الواضحة للمنطق الثنائي الكلاسيكي .وعلى عكس المنطق البولياني الذي له قيمتين اثنتين فقط يكون المنطق الضبابي متعدد القيم. نشأ هذا المنطق عام 1965 م على يد العالم "لطي زيادة" من جامعة كاليفورنيا حيث طوره ليستخدمه كطريقة أفضل لمعالجة البيانات ، لكن نظريته لم تلق اهتماماً حتى عام 1974 حيث استخدم منطق الغموض في تنظيم محرك بخاري، ثم تطورت تطبيقاته حتى وصلت لتصنيع شريحة منطق ضبابي والتي استعملت في العديد من المجالات .

1.3 المجموعة الجزئية الضبابية[7]:

نقول إن F مجموعة جزئية ضبابية من S إذا أجرينا تطبيقاً من عناصر S إلى المجال الحقيقي $[0,1]$:

$$F: S \rightarrow [0, 1]$$

أي أن هذا التطبيق يحتوي مجموعة الأزواج المرتبة (A, B) التي ينتمي عنصرها الأول إلى S وعنصرها الثاني إلى المجال الحقيقي $[0,1]$. تعبر القيمتان (1) و (0) عن الانتماء التام وعدم الانتماء التام "كما في نظرية المجموعة الكلاسيكية " وتعبّر القيم اللانهائية بينهما عن درجات انتماء وسيطة. ونصنف التطبيق السابق كتابع أو دالة نسميها دالة الانتماء إلى المجموعة F . إذن تكون صحة العبارة:

$$X \in F$$

ذات درجة حقيقة وذلك وفق القيمة العائدة إلى المجال $[0,1]$ التي يرتبط معها العنصر x .

2.3 توابع الانتماء الضبابية وعملية التضييب [6]:

يتم تعريف المجموعة الضبابية إما بشكل مثلثي أو شبه منحرف أو غاوصي وعند إدخال قيمة المتحول الواضحة crisp يتم معالجتها وفقاً لمعادلات الأشكال السابقة لنحصل على قيم انتماء للمجموعة F

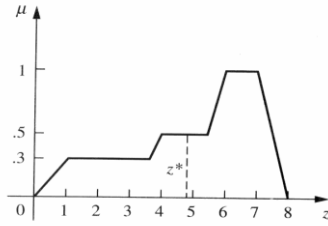
وسوف نستخدم المعادلات الخاصة بالشكل المثلثي لكونها تناسب التطبيق وإمكانيات المتحكم ويكون للتابع المثلثي قاعدة الربط التالية :

$$f(x;a, b, c) = \begin{cases} 0, & x \leq a \\ \frac{x-a}{b-a}, & a \leq x \leq b \\ \frac{c-x}{c-b}, & b \leq x \leq c \\ 0, & c \leq x \end{cases}$$

حيث x هو شعاع متحول على المحور الأفقي , a, b, c هي نقاط لها إحداثيات ثابتة تمثل نقاط المثلث الذي يمثل التابع .

3.3 التحويل من الضبابية إلى التقليدية [7]:

في تطبيقات فيزيائية مختلفة تكون بحاجة الى تحويل النتائج الضبابية التي نولدها من خلال تحليل المجموعات الضبابية إلى نتائج تقليدية. هنالك عدة طرق لفك التضييب ومنها طريقة مركز الوسط الأكثر انتشاراً وهي طريقة تعتمد على مركز المساحة كما في الشكل (5) :



$${}^zCOA = \frac{\int \mu_A(z)zdz}{\int \mu_A(z)dz}$$

الشكل (5): طريقة مركز الوسط في الانتقال من الضبابية إلى المنطق الكلاسيكي

حيث Z قيمة مركز الشكل "احداثيات المركز"، و التكاملات هي مجموع التكاملات الجزئية لتابع الانتماء الضبابي.

4.3 قواعد If-then في المنطق الضبابي [6]:

يتم ربط الأنظمة الضبابية مع قواعد تكون بمثابة محددات للنظام وتصاغ وفق الشكل التالي:

If X is A then Y is B

حيث A, B هي قيم لغوية محددة بواسطة المجموعات الضبابية على المجموعتين X, Y ويدعى القسم الأول من القاعدة "X IS A" بالمقدمة ويدعى القسم الثاني "Y IS B" بالنتيجة.

إذا كانت المقدمة صحيحة بشكل جزئي عندها يتم تحديد قيم مجموعة الخرج الضبابية تبعاً لطريقة التضمين المستخدمة , وهذا ما يسمى بنظم الاستنباط الضبابي الذي تقوم بربط قيم الدخل الفيزيائية مع الخرج باستخدام المنطق الضبابي وهي طريقة مامداني

تصميم وتنفيذ نظام تحكم مرن بالحرارة والرطوبة في بيئات الزراعة المحمية مبني على المتحكمات الميكروية والمنطق الضبابي

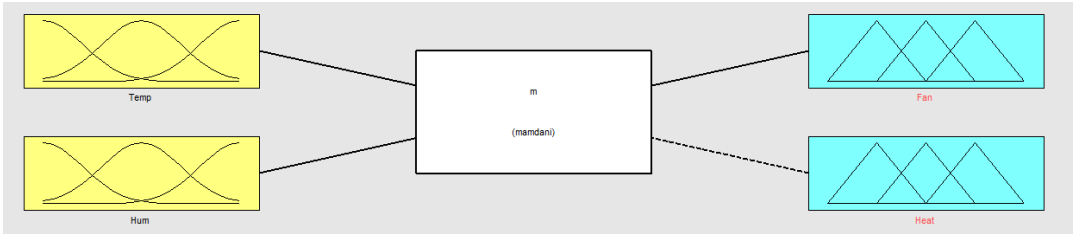
حيث تعتبر هذه الطريقة الأكثر انتشاراً , إذ أنها تتوقع شكل تابع الخرج الضبابي , ويكون لدينا بعد عملية الجمع مجموعة ضبابية لكل متحول في الخرج وهذه المجموعة يجب تحويلها من ضبابية إلى تقليدية . تقدم هذه الطريقة قراراً محدداً للخرج "خرج وحيد" الأمر الذي يحسن استقرار النظام ويزيد من فعاليته ويجعله مرناً" أمام مختلف قيم دخل النظام [2] .

ويكون لطريقة MAMDANI العملية المنطقية التالية:

IF X IS A AND Y IS B THEN Z IS C

3.5 نظام المنطق الضبابي الخاص بالعمل:

لنظام التحكم دخلين ضبابيين هما قيمة حساس الحرارة و قيمة حساس الرطوبة وخرجين للتحكم بسرعة مروحة التبريد ودرجة حرارة السخان وباستخدام طريقة استدال ضبابي Mamdani الشكل (6) :



الشكل (6) : البنية العامة للنظام الضبابي الخاص بالعمل

1.5.3 توصيف مداخل النظام الضبابي:

1. قيمة درجة الحرارة **TEMP** : مجال الدخل من (5 - 70) سيليسوس

قيم وأشكال توابع الانتماء الخاصة بالدخل مبينة في الجدول (1):

اسم التابع	نقاط التابع
VL	[-5 -5 16.17]
M	[34.83 23.11 11.39]
H	[53.67 41.94 30.24]
V_H	[70 70 46.56]

الجدول (1) قيم توابع الانتماء الضبابية الخاصة بقراءة درجة الحرارة

2 . قيمة حساس الرطوبة **HUM**: مجال الدخل من 0 إلى 150

قيم وأشكال توابع الانتماء الخاصة بالدخل مبينة في الجدول (2) :

اسم التابع	نقاط التابع
LOW	[0 0 51.11]
M	[116.1 65.87 25.87]
HIGH	[224.5 149.5 74.51]

الجدول (2) قيم توابع الانتماء الضبابية الخاصة بقراءة حساس الرطوبة

2.6.3 توصيف مخرج النظام الضبابي:

للنظام مخرجين يحددان سرعة مروحة التبريد ودرجة حرارة التسخين باستخدام

تقنية

موضح بالجدول (3) وفي الجدول (4):

اسم التابع	نقاط التابع
level_0	[0 0 0]
level_1	[0 31.9 79.7]
level_2	[64.03 103.6 143.7]
level_3	[64.03 103.6 143.7]
Level_4	[191.3 255 255]

الجدول (3) قيم توابع الانتماء الضبابية الخاصة بمخرج النظام

تصميم وتنفيذ نظام تحكم مرن بالحرارة والرطوبة في بيئات الزراعة المحمية مبني على المتحكمات الميكروية والمنطق الضبابي

اسم التابع	نقاط التابع
LOW	[0 0 103]
M	[25.5 127.5 229.5]
HIGH	[153 255 357]

الجدول (4) قيم توابع الانتماء الضبابية الخاصة بخرج النظام

3.6.3 قواعد النظام الضبابي:

1. If (Temp is VL) and (Hum is LOW) then (Fan is level_1)
(Heat is HIGH)
2. If (Temp is VL) and (Hum is M) then (Fan is level_1)
(Heat is HIGH)
3. If (Temp is VL) and (Hum is HIGH) then (Fan is level_1)
(Heat is HIGH)
4. If (Temp is M) and (Hum is LOW) then (Fan is level_2)
(Heat is M)
5. If (Temp is M) and (Hum is M) then (Fan is level_3)
(Heat is M)
6. If (Temp is M) and (Hum is HIGH) then (Fan is level_3)
(Heat is M)
7. If (Temp is H) and (Hum is LOW) then (Fan is level_3)
(Heat is LOW)
8. If (Temp is H) and (Hum is M) then (Fan is level_3)
(Heat is M)
9. If (Temp is H) and (Hum is HIGH) then (Fan is level_3)
(Heat is M)
10. If (Temp is V_H) and (Hum is LOW) then (Fan is level_3)
(Heat is LOW)
11. If (Temp is V_H) and (Hum is M) then (Fan is level_3)
(Heat is M)
12. If (Temp is V_H) and (Hum is HIGH) then (Fan is level_4)
(Heat is M)
13. If (Temp is V_H) and (Hum is HIGH) then (Fan is level_4)
(Heat is LOW)

4. نظام التوزيع الحراري :

- تم بناء نظام توزيع الحرارة ضمن البيت البلاستيكي وفق الاعتبارات التالية :
- 1- المحافظة على درجة الحرارة بشكل مناسب ومثالي لتحقيق الظروف المثالية لنمو النباتات المزروعة ضمن البيت البلاستيكي .
 - 2- تحقيق تجانس حراري في كل اجزاء ومناطق البيت البلاستيكي .
 - 3- مراعاة توزيع الحرارة والبرودة بشكل مرن بحيث لا يسبب اذى للنبات.
 - 4- استخدام القيم المثلى لنمو النبات لتحقيق ضبط درجة الحرارة.
- لتحقيق ما سبق تم بناء منصة متحركة داخل البيت البلاستيكي تحمل شرائح بالتير بالإضافة إلى المراوح التي تحقق عملة سحب الحرارة والبرودة .

5. نتائج النظام :

1.5 مقارنة بين النظام الثابت لتوزيع الحرارة والنظام المتحرك من حيث استهلاك الطاقة

يوضح الجدول التالي نتائج استهلاك الطاقة المسحوبة من قبل النظام لرفع درجة الحرارة من درجة 22 مئوية مقاسة من قبل حساس DHT وحتى الوصول إلى الدرجة 24 المدخلة من قبل المستخدم .

عناصر قياس درجة الحرارة حساس DHT مربوط مع المنصة المتحركة , حساس LM35 متوضع في نهاية البيت البلاستيكي "بعد نقطة عن المؤثر الحراري" , سرعة المراوح مقدره بعدد نبضات DUTY cycle المقدمة من المتحكم والتي تحقق اعلى استطاعة عند القيمة 255 حيث يكون مجالها من 0 وحتى 255 من اجل النظام الضبابي لكونه يتحكم بالسرعة أما في الحالة التقليدية فتكون بسرعة ثابتة كما هو متعارف عليه .

يوضح الجدول (5) قيم ونتائج التجربة السابقة عند القياس عدة مرات حيث تم اخذ النتائج 6 مرات للوصول إلى الدرجة المطلوبة من المستخدم .

القراءة	درجة الحرارة "درجة مئوية"	استهلاك الطاقة "W"	معدل PWM
---------	---------------------------	--------------------	----------

تصميم وتنفيذ نظام تحكم مرن بالحرارة والرطوبة في بيئات الزراعة المحمية مبني على المتحكمات الميكروية والمنطق الضبابي

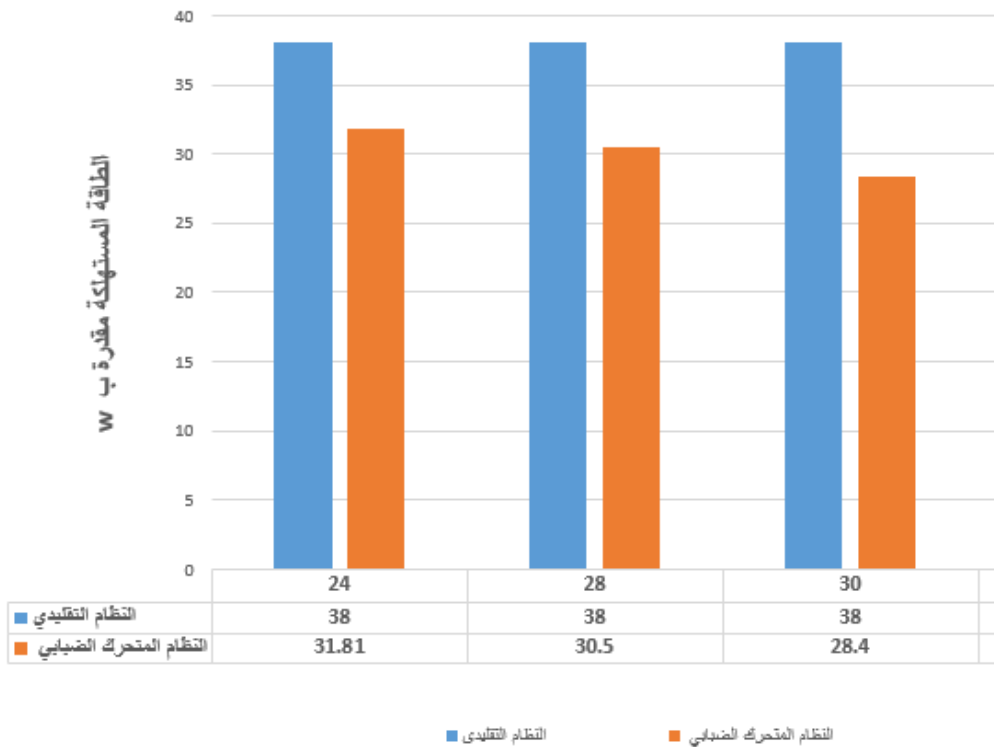
في حالة المتحرك	في حالة النظام الثابت	في حالة المتحرك	في حالة النظام الثابت	المأخوذة من LM35	المأخوذة من DHT	
255	255	38	38	22.1	22	1
255	255	38	38	22.41	22.57	2
230	255	34	38	22.69	22.92	3
214	255	31	38	22.87	23.45	4
196	255	26	38	23.41	23.87	5
184	255	24	38	23.98	24.6	6

الجدول (5) قيم ونتائج التجربة السابقة عند القياس

من خلال الجدول السابق نلاحظ ان النظام المتحرك قد قلل استهلاك الطاقة بنسبة عظمى وصلت إلى % 36.84 مما يجعله موفراً للطاقة ويعود السبب لكون النظام الضبابي يقوم بحساب وتقديرين بارامترين وهما زمن تشغيل صفايح بلتيه وبالإضافة إلى سرعة المحركات .

بتكرار التجربة السابقة من أجل رفع درجة الحرارة لقيم مختلفة نصل إلى الشكل (7): حيث تم رفع درجة الحرارة من قيمة 22 إلى 24,28,30 وكانت نتائج الطاقة وفق التالي :

تم بناء النتائج بأخذ القيمة المتوسط لاستهلاك الطاقة خلال قياس التجربة وبعدد مرات قياس 6 مرات للتجربة الواحدة الشكل (7) :



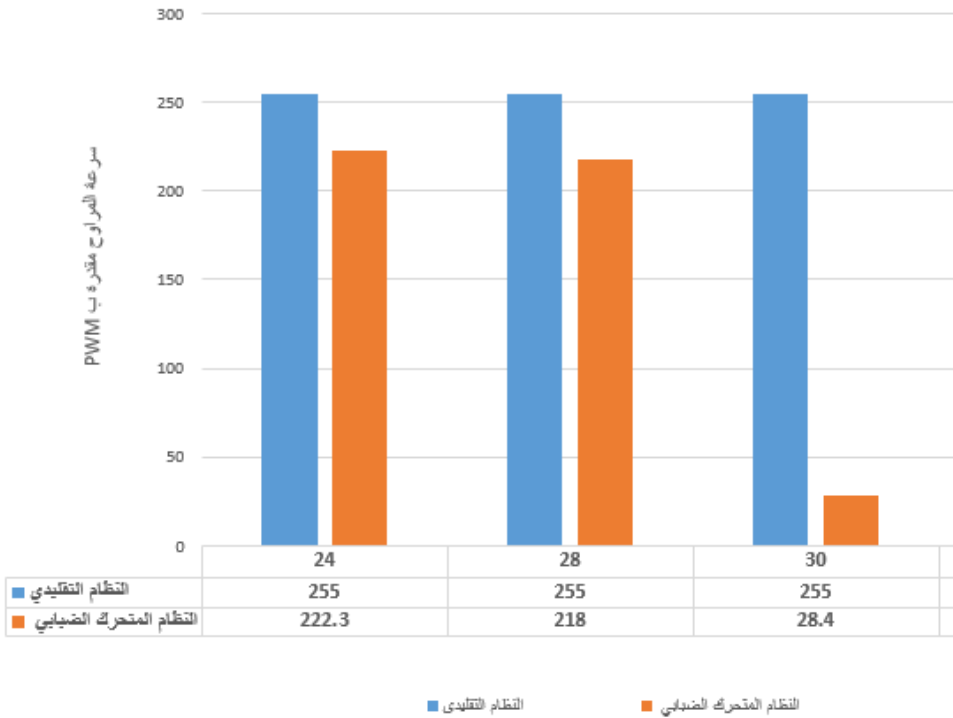
الشكل (7) القيمة المتوسطة لاستهلاك الطاقة خلال قياس التجربة وبعدد مرات قياس 6 مرات للتجربة الواحدة

من خلال المخطط السابق نلاحظ أن النظام الضبابي المتحرك قد قلل استهلاك الطاقة من أجل رفع درجة الحرارة للوصول إلى درجة الحرارة المطلوبة .

2.5 مقارنة بين سرعة المراوح في حالة استخدام النظامين :

تم بناء النتائج بأخذ القيمة المتوسطة لسرعة المراوح خلال قياس التجربة وبعدد مرات قياس 6 مرات للتجربة الواحدة الشكل (8) :

تصميم وتنفيذ نظام تحكم مرن بالحرارة والرطوبة في بيئات الزراعة المحمية مبني على المتحكمات الميكروية والمنطق الضبابي



الشكل (8) القيمة المتوسطة لسرعة المراوح خلال قياس التجربة وبعدد مرات قياس 6 مرات للتجربة الواحدة من خلال المخطط السابق نلاحظ انخفاض السرعة الوسطية للمراوح وذلك بسبب التحكم الاشرافي الذي يقدمه المنطق الضبابي على النظام .

3.5 مقارنة بين النظام الثابت لتوزيع الرطوبة والنظام المتحرك من حيث استهلاك الطاقة:

تعتبر الرطوبة بارامتر منفصل عن الحرارة في حياة النبات حيث احياناً نحتاج إلى جو رطب وحرار أو رطب وبارد وبالتالي عند العمل وفق بارامتر الرطوبة لابد من استخدام المراوح والتسخين والتبريد معاً

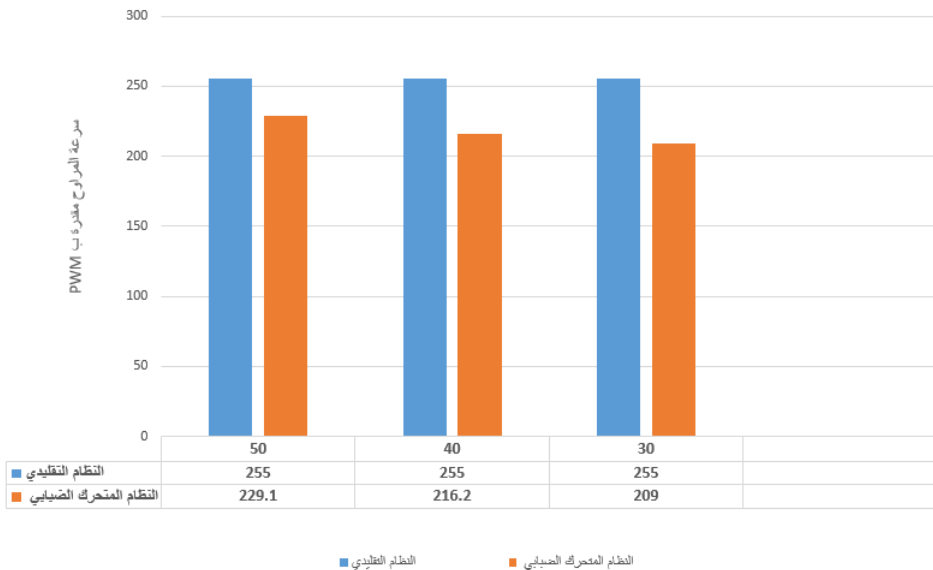
يوضح الجدول (6) قيم ونتائج التجربة السابقة عند القياس عدة مرات حيث تم اخذ النتائج 6 مرات للوصول إلى مستوى الرطوبة المطلوب من المستخدم حيث الرطوبة هي 70% والمطلوب الوصول إلى 50% .

القراءة	معدل PWM	
	في حالة النظام الثابت	في حالة المتحرك
1	70	255
2	64	255
3	61	255
4	57	255
5	54	255
6	50	255

الجدول (6)

نلاحظ من الجدول (6) أن استخدام المنصة المتحركة قد قلل السرعة المتوسط بنسبة وصلت إلى 22.3% بالتالي حافظ على المراوح من التلف وقلل استهلاك الطاقة .
بتكرار التجربة السابقة من اجل قيم مختلفة للرطوبة المطلوبة نصل إلى المخطط التالي الشكل(9) :

حيث تم تقليل الرطوبة من قيمة 70 إلى 50 و 40 و 30 وكانت النتائج وفق التالي :
تم بناء النتائج بأخذ القيمة المتوسطة لسرعة المراوح خلال قياس التجربة وبعدد مرات قياس 6 مرات للتجربة الواحدة :



الشكل (9) القيمة المتوسطة لسرعة المراوح خلال قياس التجربة وبعدد مرات قياس 6
مرات للتجربة الواحدة

من خلال المخطط السابق نلاحظ انخفاض السرعة الوسطية للمراوح وذلك بسبب التحكم
الإشرافي الذي يقدمه المنطق الضبابي على النظام .

6. مقترحات وتوصيات :

من خلال البحث قدمنا نظام تحكم مرن قادر على التعامل مع اكثر من نوع من
الزراعات المحمية مما يساعد على حماية المزروعات المحمية من التلف الناتج عن
الظروف البيئية المحيط بالإضافة إلى تحسين الإنتاج , تم تطبيق النظام على بيئة
صغيرة وقدم النظام نتائج جيدة من حيث توفير الطاقة والكلفة مما يجعله قابل للتطبيقات
على بيئات بمساحة اكبر .

المراجع :

- [1]Wangbiao Qiu, Design for temp-humidity control system of tobacco parching house based on Fuzzy-PID control 2006
- [2]M. Zeynali Dolat Abad; S. K. Mousavi Mashhadi,Design and implementation for temp-weight and humidity control of dryer based on fuzzy logic[2011]
- [3] Data Sheet for DHT11, 2016.
< www.alldatasheet.com/datasheet-pdf/pdf/524103/DHT11 >
- [4] Data Sheet for pic16f877a, 2019.
< www.microchip.com/datasheet-pdf/pdf/pic16f877a >
- [5] Feng Yuanli Influences of Thomson effect on performance of thermoelectric generator-driven thermoelectric heat pump combined device[2018]
- [6] Murugan.S, Ramachandran, “ Fuzzy decision making model for byzantine agreement”, Journal of Engineering Science and Technology”, vol. 9, No. 2, 2014.
- [7] Revathy. S, Parvathavarthini. B, “ Rough fuzzy clustering algorithm using fuzzy rough correlation factor”, International Review on Computers and Software, 2013.

