

مجلة جامعة البعث

سلسلة العلوم الأساسية



مجلة علمية محكمة دورية

المجلد 44 . العدد 14

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 : ++ 963 31 2138071

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

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

ISSN: 1022-467X

شروط النشر في مجلة جامعة البعث

الأوراق المطلوبة:

- 2 نسخة ورقية من البحث بدون اسم الباحث / الكلية / الجامعة) + CD / word من البحث منسق حسب شروط المجلة.
 - طابع بحث علمي + طابع نقابة معلمين.
 - إذا كان الباحث طالب دراسات عليا:
يجب إرفاق قرار تسجيل الدكتوراه / ماجستير + كتاب من الدكتور المشرف بموافقة على النشر في المجلة.
 - إذا كان الباحث عضو هيئة تدريسية:
يجب إرفاق قرار المجلس المختص بإنجاز البحث أو قرار قسم بالموافقة على اعتماده حسب الحال.
 - إذا كان الباحث عضو هيئة تدريسية من خارج جامعة البعث :
يجب إحضار كتاب من عمادة كليته تثبت أنه عضو بالهيئة التدريسية و على رأس عمله حتى تاريخه.
 - إذا كان الباحث عضواً في الهيئة الفنية :
يجب إرفاق كتاب يحدد فيه مكان و زمان إجراء البحث ، وما يثبت صفته وأنه على رأس عمله.
 - يتم ترتيب البحث على النحو الآتي بالنسبة لكليات (العلوم الطبية والهندسية والأساسية والتطبيقية):
عنوان البحث .. ملخص عربي و إنكليزي (كلمات مفتاحية في نهاية الملخصين).
- 1- مقدمة
 - 2- هدف البحث
 - 3- مواد وطرق البحث
 - 4- النتائج ومناقشتها .
 - 5- الاستنتاجات والتوصيات .
 - 6- المراجع.

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

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

تكتب جميع المراجع باللغة الانكليزية (الأحرف الرومانية) وفق التالي:

آ . إذا كان المرجع أجنبياً:

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

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

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

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

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

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

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

رسوم النشر في مجلة جامعة البعث:

1. دفع رسم نشر (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 ألف 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		
34-11	عبد القادر دياب د. بشير إلياس	تحديد الميتوكلوبراميد هيدروكلورايد في المستحضرات الصيدلانية باستخدام المسرى المحضر من معجونة الكربون المعدلة كيميائياً بمعقد الزوج الأيوني
66-35	عمران بلال د. ديب باكير د. صالح الرحيل	تأثير الفعل الميزوميري الساحب لزمرة النترو على الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الألاهيدية
86-67	فاطمة العاشق د. محمد كيشي	تحضير وتوصيف مشتق إيثري من الكلورفينيرامين ودراسة بعض خصائصه الفيزيائية والحيوية
120-87	فرح التدمري د. عبلة الزعبي	تحضير المركب السيراميكي $ZnTiO_3$ ودراسة خصائصه البنيوية
146-121	فؤاد الطالب د. علي سليمان د. محمد مضر الخضر	اصطناع معقدات ثنائية النوى جديدة مشتقة من (1,2-Diphenylethane-1,2dione)

تحديد الميتوكلوبراميد هيدروكلورايد في المستحضرات الصيدلانية باستخدام المسرى المحضر من معجونة الكربون المعدلة كيميائياً بمعقد الزوج الأيوني

عبدالقادر دياب¹

أ.د. بشير إلياس²

ملخص

طورت طريقة تحليلية لتحديد الميتوكلوبراميد هيدروكلورايد باستخدام الطريقة الكمونية في الحالة النقية وفي المستحضرات الصيدلانية، عن طريق تحضير مسرى معجونة الكربون المعدلة كيميائياً بمعقد الزوج الأيوني ما بين الميتوكلوبراميد هيدروكلورايد (MET.HCl) وكاشف حمض فوسفو الموليبدنوم (PMA) كمادة فعالة كهركيميائياً (MET- PMA). بينت النتائج عند تطبيق الطريقة المقترحة باستخدام المسرى المحضر المؤلف من 48.5% فحم غرافيتي، و 48.5% ثنائي بوتيل فتلات (DBPH)، و 5% معقد الزوج الشاردي (MET- PMA)، أن استجابة المسرى المحضر تجاه مادة الميتوكلوبراميد هيدروكلورايد تحقق علاقة نرنست ضمن المجال الخطي $(0.99-2588.00)\mu\text{M}$ ، وبميل 58.895mV/decade ، ضمن مجال pH يتراوح ما بين (2.1-7.9)، ويزمن استجابة 15Sec، ويحد كشف $091\mu\text{M}$ ، وعمر مسرى يمتد حتى 55 يوم. تم استخدام المسرى في تحديد تركيز الميتوكلوبراميد هيدروكلورايد في الحالة النقية وفي مستحضراته الصيدلانية.

الكلمات المفتاحية: الميتوكلوبراميد هيدروكلورايد، حمض فوسفو الموليبدنوم، معقد الزوج الأيوني، مسرى معجونة الكربون، الطريقة الكمونية.

¹ طالب دكتوراه كيمياء تحليلية - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث.

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

Determination of Metoclopramide Hydrochloride in Pharmaceutical Formulations Using the Prepared Electrode Form Carbon Paste Modified with Ion Pair Complex

Abdalqader Dyab¹

Dr. Bashir Elias²

Abstract

An analytical Potentiometric method has been developed for the quantitative determination of metoclopramide hydrochloride in bulk and in the pharmaceutical dosage forms, by preparing a chemically modified carbon paste electrode. The new electrode composed of ion pair complex between metoclopramide hydrochloride (MET.HCl) and phosphomolybdic acid (PMA) reagent as an electrochemically active substance (MET-PMA). The optimum electrode consisted of 48.5%, graphite powder, 48.5% dibutyl phthalate (DBPH), and 5% ionic pair complex (MET-PMA) and showed a response to metoclopramide hydrochloride that achieved the Nernst relationship within Linear range (0.99-2588.00) μM , slope of 58.895mV/decade, pH range (2.1-7.9), response time of 15 Sec, lower limit of detection of 0.91 μM and electrode life of up to 55 days. In addition to determining MET in its pure form, the prepared electrode was applied successfully for the determination of MET in its pharmaceutical dosage forms.

Keywords: metoclopramide hydrochloride, phosphomolybdic acid, ion-pair complex, carbon paste electrode, Potentiometric method.

¹ Analytical Chemistry Master Student, Chemistry Department, Faculty of Science, AL Baath University.

² Associate professor, Chemistry Department, Faculty of Science, AL Baath University.

مقدمة:

الميتوكلوبراميد هيدروكلورايد مسحوق او بلورات بيضاء او بيضاء تقريباً، شديد الانحلال في الماء والكحول وينحل بشكل ضعيف ثنائي كلور الميثان، مصنف من أحد المركبات الكيميائية المؤثرة على الجملة العصبية ويستطب به كمضاد فعال للإقياء يشبه نشاطه الى حد كبير نشاط الفينوثيرازينات، ويستعمل في حالات الغثيان والإقياء بعد الجراحة.

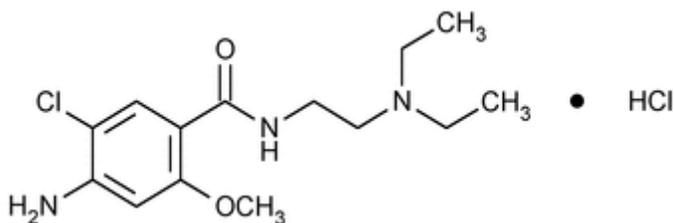
[1]

يمتلك الميتوكلوبراميد هيدروكلورايد (MET.HCl) الصيغة المجملة

$C_{14}H_{22}ClN_3O_2 \cdot HCl$ وله الكتلة الجزيئية (336.30 g/mol)، واسمه العلمي:

Benzamide, 4-amino-5-chloro-N-[2-(diethylamino)ethyl]-2-methoxy-, monohydrochloride, monohydrate.

4-Amino-5-chloro-N-[2-(diethylamino)ethyl]-o-anisamide monohydrochloride monohydrate [2].



الصيغة المفصلة للميتوكلوبراميد هيدروكلورايد

حدد الميتوكلوبراميد هيدروكلورايد (MET.HCl) في حالته النقية وفي المستحضرات الصيدلانية باستخدام العديد من الطرائق التحليلية ونشرت العديد من الاوراق البحثية التي تعنى بذلك:

طورت طريقة تحليلية لتحديد (MET.HCl) كمادة نقية، وفي مصل الدم باستخدام مسرى الكربون الزجاجي معدل بنثائي نيتروفينيل هيدرازون ميتيل البنزن مع جسيمات أكسيد الغرافين- الإيتريوم النانوية، أظهرت النتائج أن الطريقة فعالة وموثوقة وحساسة وثابتة عند تطبيق المسرى المدروس لتحديد (MET.HCl) بمختلف انواع طرائق التحليل الكهربائي (الطريقة الفولط مترية النبضية والحلقية)، تم اكسدة (MET.HCl) عند كمون 810mV ودرجة حموضة pH=7، فكان المجال الخطي (25-3000 μ M) بحد كشف (7.14 μ M) [3].

أجريت دراسة لتحديد (MET.HCl) ضمن مستحضراته الصيدلانية باستخدام طريقة صديقة للبيئة تعتمد مطيافية الامتصاص الجزيئي، وذلك عن طريق قياس امتصاصية المعقد الناتج عن تفاعل (MET.HCl) مع كاشف ثنائي ميتيل امينو بنزول الدهيد، عند طول موجة 425nm وبمعامل امتصاص $3.02 \times 10^{-4} \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ، امتد المجال الخطي ما بين (0.56-51 μ M)، وبانحراف معياري 1% وانحراف معياري نسبي مئوي 0.8% [4].

حدد (MET.HCl) كمادة أولية وفي مستحضراته الصيدلانية (اقراص- شراب) بتقنية مطيافية الامتصاص الجزيئي عند طول موجة 425nm بعد الحصول على معقد برتقالي اللون ناتج عن التأثير المتبادل بين فينيل افرين هيدروكلورايد والميتوكلوبراميد هيدروكلورايد المعدل بالديازة لزمرة الأمينو الموجودة في تركيبه باستخدام NaNO_2 في وسط حمضي، امتد المجال الخطي ما بين (1-10mg/L) ومعامل الارتباط $r=0.9995$ ، أما حد الكشف وحد الكشف الكمي فكانا على التوالي $1.2 \times 10^{-2} \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ و $4.063 \times 10^{-2} \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ و تراوحت الاسترجاعية بين 96.1% و 104.1% [5].

نُشرت ورقة بحثية لتحديد (MET.HCl) بطريقتين: الأولى عن طريق معايرته حيمياً بالطريقة اليودومترية بعد إجراء أكسدة آزوتية له باستخدام $KHSO_5$ ، حيث امتد المجال الخطي ما بين (0.25-35mg/10mL) وبلغت قيمة الكشف 0.25mg/10mL. أما الطريقة الثانية المدروسة فهي طريقة قياس طيفي اعتمدت على اشتقاق الـ (MET.HCl) مع $KHSO_5$ بوجود أيونات اليود للحصول على ناتج يمتص عند $\lambda_{max} = 350nm$ ، ومعامل امتصاص جزيئي $24600 L.mol^{-1}.cm^{-1}$ ومجال خطي (0.3-3.5 $\mu g/mL$) وحد كشف 0.2 $\mu g/mL$ [6].

تم اصطناع مسرى منتقي للـ (MET.HCl) يعتمد الجزيئات الميكروية في تركيبه، صديق للبيئة ذو أداء وفعالية عاليين عند تحديد (MET.HCl) كمادة اولية وضمن مستحضراته لدوائية مكون من ثلاث طبقات متتالية، الأولى غشائية تحتوي مركب Calix-4-arene الانتقائي تجاه (MET.HCl)، والثانية طبقة متناهية الصغر من الغرافين لتعزيز استقرار المسرى وتقليل زمن الاستجابة، والثالثة طبقة من النحاس الميكروي، امتد المجال بين ($1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-2} M$) وحد كشف $3 \times 10^{-7} M$ [7].

طبقت طريقة تحليلية استخدمت مطياف قياس التآلق (الفلورة) بالليزر مقترنة بنظام حقن متدفق مستمر لتحديد (MET.HCl) عن طريق اخماد التآلق المستمر باستخدام جزيئات NaCl المتفلورة، وذلك عند شعاع ليزر طول موجته 405nm ضمن مجال خطي يتراوح بين (0.05-10mM) وحد كشف 76.175ng/sample [8].

درس السلوك الكهركيميائي لـ (MET.HCl) بالطريقة الكمونية، باستخدام مساري معدلة بالزوج الأيوني (MET - حمض فوسفو تنغستين) بوجود المدلنات ثلاثي بوتيل فوسفات (TBP) وثنائي أوكثيل فينيل فوسفات (DOPP) وثنائي بوتيل فتالات (DBPH) وثنائي أوكثيل فتالات (DOP) وثنائي بوتيل فوسفات (DBP) و-2-ايتيل

تحديد الميٹوكلوبراميد هيدروكلورايد في المستحضرات الصيدلانية باستخدام المسرى المحضر من معجونة الكربون المعدلة كيميائياً بمعقد الزوج الأيوني

هكسيل فوسفات (BEHP) للمقارنة بين تأثير الملدنات السابقة على سلوك المسرى المحضر، حققت المساري المحضرة ميل نيرنستي ضمن المجال (55.3-59.9 mV/Decade)، وتراوح مجال عمل المساري المحضرة باستخدام الملدنات (TBP, DOPP) و (DBPH) ما بين $(1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-2} \text{M})$ ويحد كشف $3 \times 10^{-6} \text{M}$ و $4 \times 10^{-6} \text{M}$ على التوالي [9].

أهمية البحث وأهدافه:

تكمن أهمية هذا البحث من خلال تطوير طريقة تحليلية كمونية حساسة وبسيطة ومنخفضة التكلفة من أجل تحديد الميٹوكلوبراميد هيدروكلورايد كمادة أولية وفي مستحضراته الصيدلانية، وذلك باستخدام مسرى محضر من معجونة الكربون المعدلة بمعقد الزوج الأيوني (MET-PMA)، واختبار صلاحية هذه الطريقة من خلال حساب الدقة والصحة بهدف استخدامها لتحليل عينات دوائية حاوية على مادة (MET.HCl).

مواد وطرائق البحث:

لإنجاز هذا البحث استخدم مسرى كالوميل مقارن (SCE) انتاج شركة البريطانية EDT directION، ومقياس كمون رقمي كوري الصنع من شركة FINEST، ومقياس pH/mV/C⁰ نوع Sartorius طراز PB-11 مزود بمسرى زجاجي، ميزان تحليلي بدقة أربع ارقام بعد الفاصلة من شركة Precisa السويسرية نموذج XB220A.

المواد الكيميائية والصيدلانية:

استخدم في هذا البحث مواد من الدرجة التحليلية عالية النقاوة، وماء ثنائي التقطير، كما استخدم لتحضير معجونة الكربون المعدلة فحم كرافيتي عالي النقاوة من

انتاج شركة ALDRICH، ومجموعة من الملدنات شملت ثنائي أوكثيل فتالات (DOPH) بنقاوة 99.5%، وثنائي بوتيل فتالات (DBPH) بنقاوة 99%، وزيت البرافين (P.Oil) من شركة BDH، واستخدم لتحضير معقد الزوج الأيوني مادة فعالة نقية الميتوكلوبراميد هيدروكلورايد (MET.HCl) بنقاوة 99.6% من انتاج شركة الهندية (Biochemical & Synthetic Products PVT.LTD.)، وكاشف حمض فوسفو موليبدينوم $H_3PMo_{12}O_{40}$ (PMA) بنقاوة 100% من شركة Sisco Research Labotaries، كما استخدمت مستحضرات دوائية محلية الصنع على شكل امبولات سائلة تحتوي مادة ميتوكلوبراميد (على شكل ميتوكلوبراميد هيدروكلورايد) بتركيز (10mg/2mL) من انتاج شركتي ابن حيان وأوبري للصناعات الدوائية.

طريقة العمل:

تحضير معقد الزوج الأيوني ميتوكلوبراميد-حمض فوسفو الموليبدنوم (MET-PMA)

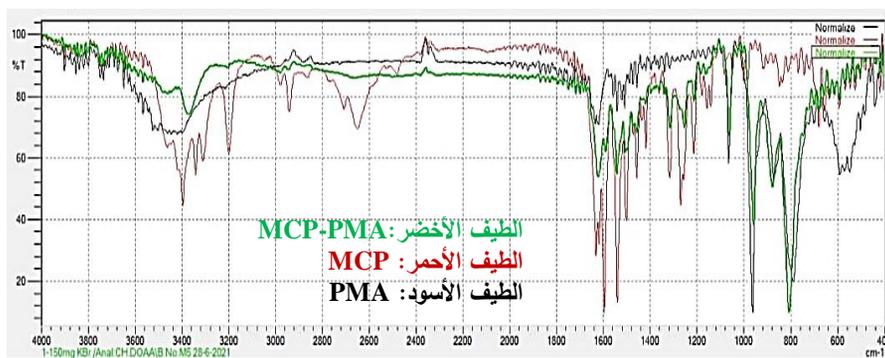
حضر المعقد الراسب عن طريق مزج محلولين متساويا التركيز ($1 \times 10^{-2} M$) لكل من الميتوكلوبراميد هيدروكلورايد وحمض فوسفو الموليبدنوم بنسبة ارتباط (1:3)، ترك الراسب ضمن المحلول لمدة 24 ساعة، ثم ثقل الراسب وغسل بالماء ثنائي التقطير وجفف عند درجة حرارة المخبر. حفظ الراسب ضمن عبوة عاتمة محكمة الإغلاق.

للتأكد من نقاوة المعقد الناتج، أجري الكشف الكروماتوغرافي على طبقات رقيقة من السيليكاجل باستخدام طور متحرك من ثنائي ميثيل سلفوكسيد (DMSO)، تركت الطبقة لتجف في الهواء حتى ظهور البقعة بشكل واضح، فحصت تحت مصباح الأشعة فوق البنفسجية الذي أثبت وجود بقعة وحيدة تعود للمعقد الناتج وتؤكد نقاوته. كررت

تحديد الميتوكلوبراميد هيدروكلورايد في المستحضرات الصيدلانية باستخدام المسرى المحضر من
معجونة الكربون المعدلة كيميائياً بمعقد الزوج الأيوني

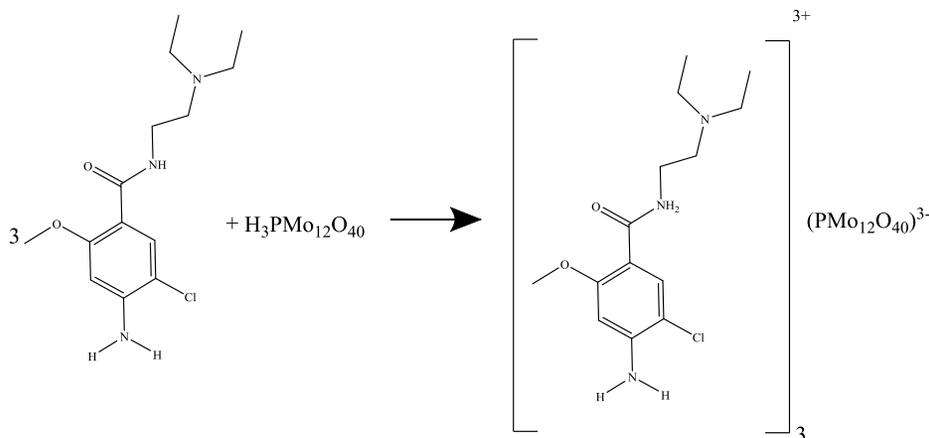
التجربة باستخدام عدة أطوار متحركة أخرى ولم نحصل إلا على بقعة وحيدة عائدة للمعقد
المدرّوس.

درس طيف الأشعة تحت الحمراء لكل من المادة الدوائية والكاشف المستخدم
والمعقد الشكل (1) للتأكد من الزمر الوظيفية الموجودة في المعقد وفق آلية التفاعل
المقترحة، ويظهر في طيف IR للمعقد الناتج مقارنةً بأطياف المواد المتفاعلة اختفاء
عصابة الامتصاص عند 3200cm^{-1} العائدة لـ NH في صيغة المادة الدوائية، في
حين استمرت بالظهور عصابة الامتصاص العائدة لـ NH_2 عن 3265cm^{-1} ، مما يؤكد
حدوث الارتباط بين MET و PMA عند الـ NH بعد برتنتها.



الشكل (1): تراكب اطياف الاشعة تحت الحمراء لمعقد الزوج الأيوني والمادة الدوائية
والكاشف

والآلية المقترحة لتشكل المعقد:



تحضير مسرى معجونة الكربون المعدل كيميائياً بمعقد الزوج الأيوني:

على زجاجة ساعة نظيفة تم مزج الفحم الكرافيتي والملدن ومعقد الزوج الأيوني بشكل جيد وبنسب محددة للحصول على معاجين الكربون المتجانسة عند درجة حرارة المخبر، ثم ضغطت المعجونة المراد دراستها بواسطة مكبس خاص ضمن أنبوب من البولي إيثيلين مع التأكد من خلو المعجونة من فقاعات الهواء، وغرز سلك نحاسي داخل المعجونة وثبت بشكل جيد لضمان استقراره ضمنها. ثبت المسرى المحضر الى جانب مسرى الكالوميل المقارن ضمن الخلية الكهركيميائية ووصلا بمقياس الكمون، فكان المحطط الترسيمي للخلية الناتجة كمايلي:



تحضير محلول المادة النقية:

حضر محلول عياري لـ (MET.HCl) بتركيز $(1 \times 10^{-2} \text{M})$ واستخدم كمحلول عياري رئيسي، أضيف حجوم محددة منه إلى 100mL ماء ثنائي التقطير بحيث يزداد التركيز من أقل مدروس الى أعلى تركيز ضمن المجال المتعمد والذي يتم فيه المحافظة

تحديد الميتوكلوبراميد هيدروكلورايد في المستحضرات الصيدلانية باستخدام المسرى المحضر من معجونة الكربون المعدلة كيميائياً بمعقد الزوج الأيوني

على خطية العلاقة بين القوة المحركة الكهربائية للخلية وتركيز الـ (MET.HCl)، ثم

رسم الخط البياني المحقق للعلاقة $E=f(pC_{MET})$.

تحضير محلول عينة المستحضر الدوائي:

حضر محلول حجمه 100mL من الـ (MET.HCl) انطلاقاً من المستحضر

الدوائي (الأمبول) بأخذ 1mL من المستحضر وإتمام الحجم بالماء ثنائي التقطير الى

100mL للحصول على محلول تركيزه النظري $166.7778 \mu M$.

النتائج والمناقشة:

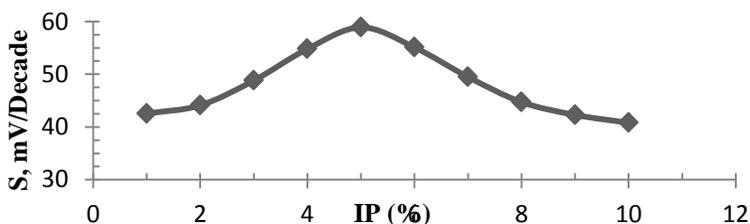
1- دراسة التركيب الأمثل لمعجونة الكربون الفعالة كهربائياً:

حُضرت مجموعة من المساري تحتوي على نسب مختلفة من المعقد ونسباً مختلفة لكل من الكربون الغرافيت والملدن DBPH، ودُرست تغيرات كمون الخلية بدلالة التركيز حتى الوصول إلى التركيب الأمثل من خلال إضافة حجوم محددة على دفعات صغيرة من محلول المادة المدروسة معلوم التركيز إلى 100mL من الماء ثنائي التقطير بحيث يتزايد التركيز وصولاً إلى أعلى تركيز يتم فيه المحافظة على خطية العلاقة بين القوة المحركة الكهربائية للخلية وتركيز MET، كما هو موضح في الجدول (1).

الجدول (1): تأثير تركيب معجونة الكربون على خصائص المساري الانتقائية

القرائن التحليلية		التركيب % (w/w)			
R	المجال الخطي، μM	الميل (S) mV/Decade	الملدن (DBPH)	الغرافيت (G)	الزوج الأيوني (IP)
0.9959	6.99-1661.11	42.535	49.5	49.5	1
0.9964	6.99-2588.20	44.104	49.0	49.0	2
0.998	6.99-1661.11	48.803	48.5	48.5	3
0.9983	4.49-2588.20	54.809	48.0	48.0	4
0.9991	0.99-2588.20	58.895	47.5	47.5	5
0.9975	1.99-2588.20	55.107	47.0	47.0	6
0.9981	6.99-2588.20	49.484	46.5	46.5	7
0.9984	6.99-2588.20	44.707	46.0	46.0	8
0.9961	4.49-1661.11	42.279	45.5	45.5	9
0.9942	6.99-1661.11	40.784	45.0	45.0	10

ومن رسم العلاقة بين تغير ميل المنحنيات العيارية بدلالة النسبة المئوية الوزنية لمعقد الزوج الأيوني في المعجونة الشكل (2)، وجد أن نسبة 5% من الزوج الأيوني هي الأفضل نظراً لتقارب قيمة الميل من القيمة النظرية للميل في معادلة نرنست.



الشكل (2): دراسة تغيرات الميل بدلالة النسبة المئوية الوزنية للمعقد MET-PMA باستخدام الملدن DBPH

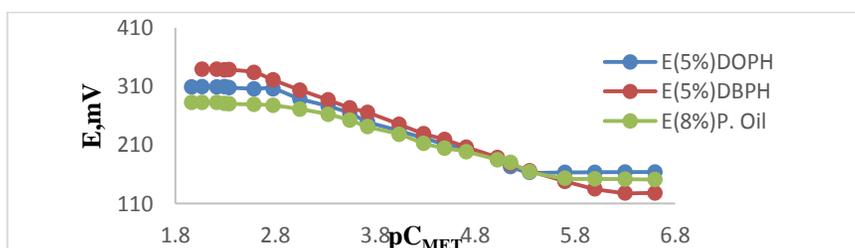
2- دراسة تأثير نوع الملدن على خصائص المسرى الانتقائية:

حُضرت عدة مسارٍ تحوي على نسب مختلفة لكل من الغرافيت والملدن والمعقد المحضر، باستخدام ثلاثة ملدنات مختلفة في خصائصها الفيزيائية وهي DOPH، DBPH، P.Oil، والتي تمتاز بخصائص منها الوزن الجزيئي المرتفع، ثابت عزل منخفض وقدرة عالية على الحل، حيث يتعلق أداء وحساسية مساري معجونة الكربون بالملدن المستخدم، وتؤثر الخصائص الفيزيائية للملدنات تأثير كبير في حركية الزوج الأيوني ضمن معجونة الكربون [10]. ثم رُسمت المنحنيات العيارية $E=f(pC_{MET})$ لكل مسرى محضر، حيث اختيرت النسب المثلى للمعقد المحضر من أجل كل ملدن، ووضعت النتائج في الجدول (2).

الجدول (2): تأثير نوع الملدن على خصائص المسرى الانتقائية

نوع الملدن	نسبة الزوج الأيوني %	الميل mV/Decade	المجال الخطي، μM	حد الكشف، μM	زمن الاستجابة، sec
DOPH	5	54.529	4.49-1661.10	4.1866	30
DBPH	5	58.895	0.99-2588.20	0.9143	15
P. Oil	8	45.446	1.99-902.47	2.0570	60

يبين الجدول (2) أن المسارى الملدنة بـ DBPH، أبداً تحسناً ملحوظاً في الخصائص التحليلية للمسرى المحضر من خلال قيمة الميل القريبة من القيمة النظرية لمعادلة نرنست وانخفاض قيمة حد الكشف الشكل (3).



الشكل (3): تأثير نوع الملدن على خصائص المسرى الانتقائية

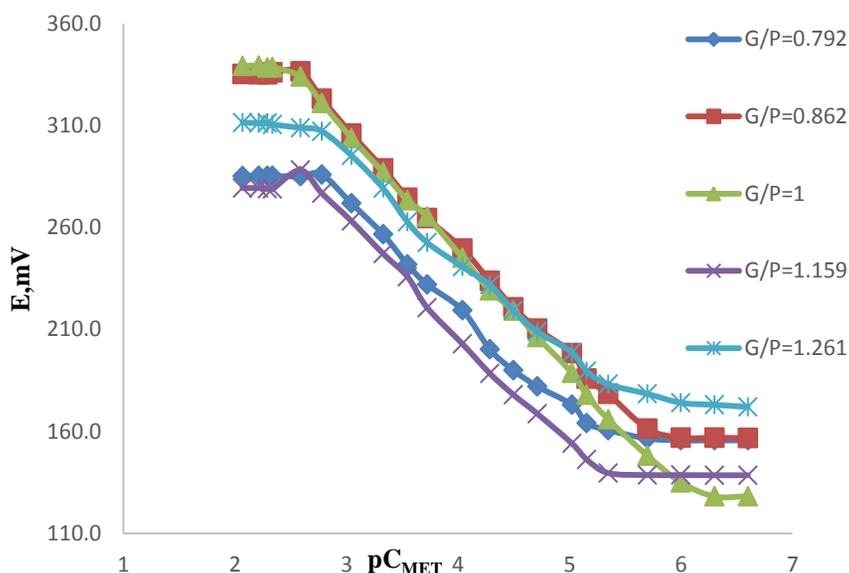
3- دراسة تأثير نسبة الغرافيت إلى الملدن G/P على أداء المسرى:

حُضرت لهذه الدراسة عدة مساري تحوي نسبة المئوية الوزنية للزوج الأيوني ثابتة ونسباً مختلفة من الغرافيت والملدن، وبعد إجراء الرسم البياني للمنحني العياري الموافق للتابع $E=f(pC_{MET})$ للمساري المحضرة، لوحظ أن النسبة $G/P=1$ هي الأفضل، وهذا ما يوضحه الجدول (3)، لذلك تم اعتمادها في الدراسات اللاحقة كونها منحت المساري المحضرة أفضل الخصائص التحليلية من حيث المجال الخطي الواسع وزمن الاستجابة، كما هو موضح في الشكل (4).

الجدول (3): تأثير نسبة G/P على خصائص المساري الانتقائية

زمن الاستجابة (sec)	المجال الخطي، μM	الميل mV/Decade	G/P	P (%)	G (%)	IP (%)
30	6.99-1656.11	51.641	0.792	53	42	5
15	1.99-2588.20	56.049	0.862	51	44	5
15	0.99-2588.20	58.895	1	47.5	47.5	5
20	4.49-2588.20	55.05	1.159	44	51	5
25	6.99-1661.11	48.908	1.261	42	53	5

تحديد الميتوكلوبراميد هيدروكلورايد في المستحضرات الصيدلانية باستخدام المسرى المحضر من معجونة الكربون المعدلة كيميائياً بمعقد الزوج الأيوني

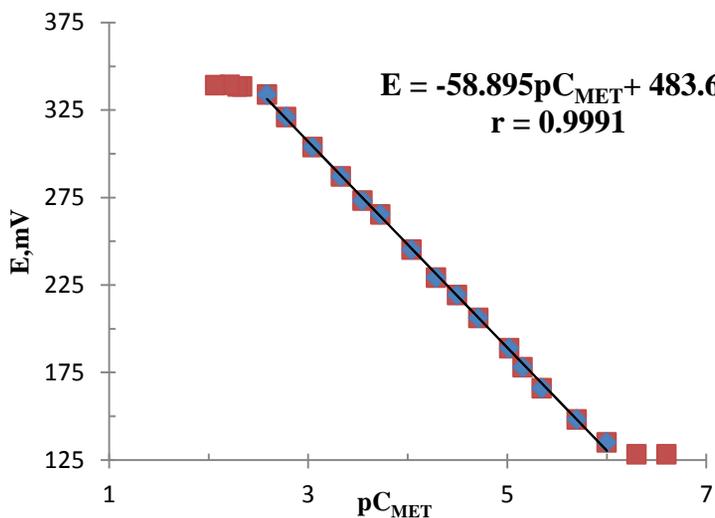


الشكل (4): تأثير النسبة G/P على أداء المساري المحضرة

4- توصيف المسرى:

1.4- المنحني العياري للمسرى المحضر:

لدراسة المنحني العياري للمسرى، أُخذ 100mL من الماء ثنائي التقطير وأضيف له حجم متزايدة من محلول (MET.HCl) العياري بتركيز ($1 \times 10^{-2} M$)، بحيث يزداد التركيز خطأً وصول إلى أعلى تركيز يتم المحافظة فيه على خطية تزايد الكمون بزيادة تركيز المحلول المقاس، وقيس كمون خلية المسرى المحضر بعد كل إضافة، ثم رُسم العلاقة الخطية بيانياً $E=f(pC_{MET})$ ، وُجد أن قيمة الميل قريبة من القيمة النظرية للميل في علاقة نيرنست للمسرى المحضر فكانت العلاقة ($E=-58.895pC_{MET}+483.67$)، الشكل (5).



الشكل (5): المنحني العياري لمسرى MET الانتقائي المحضر باستخدام ملدن DBPH

2.3- المجال التحليلي للمسرى المحضر:

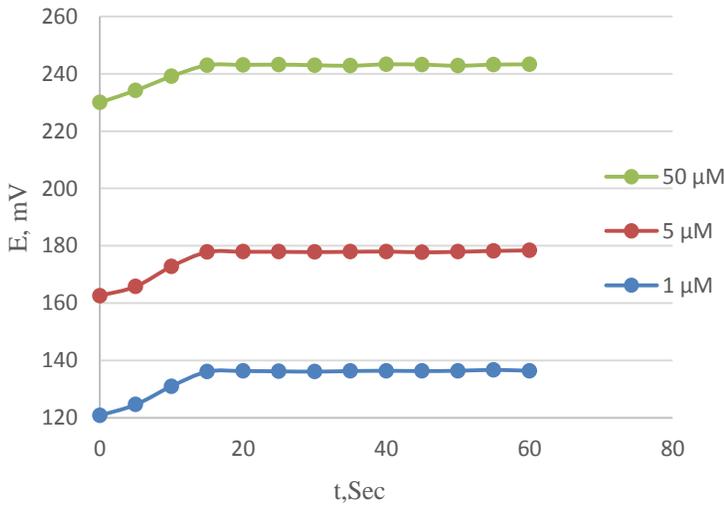
حدد المجال الخطي التحليلي الذي يعمل به المسرى المحضر كما هو موضح في الشكل (5)، حيث كان يتراوح ما بين (0.99-2588.20 μ M)، وبمعامل ارتباط وقدره 0.9991.

3.3- حد الكشف:

أُوجد التابع الخطي المستقيم للجزء السفلي من المنحني العياري الشكل (5) المبين المعادلة ($E=0.3345 pC_{MET}+125.99$)، وبالحل المشترك لهذا التابع وتابع الجزء المستقيم الذي سبق ذكره الشكل السابق، تم الحصول على نقطة تقاطع عند كمون قيمته (128)mV وقيمة ($pC_{MET}=6.0388$) والتي توافق التراكيز (0.9143) μ M من (MET.HCl) وهي قيمة حد الكشف.

4.3- زمن استجابة المسرى:

باستخدام مقياسية رقمية حُدد الزمن اللازم للوصول إلى حالة الاستقرار لكمون المسارى المحضر [11]، حيث كان زمن الاستجابة عند تحديده في محاليل تراكيزها ما بين (1.0- 50.0 μM) من (MET.HCl) يساوي 15Sec وذلك من أجل المسرى المحضر (MET-PMA_{5%}SE) DBPH، كما هو موضح في الشكل (6).



الشكل (6): زمن استجابة للمسرى المنتقى لـ MET المحضر باستخدام ملدن (MET-PMA_{5%}SE) DBPH

5.3- عمر المسرى:

لتحديد عمر المسرى الأمثل، رُسمت المنحنيات العيارية للمسارى المحضر والمنتقى لمادة MET. كما دُرس بيانياً تغيرات ميل الجزء المستقيم من المنحنيات العيارية للمسارى S مع تقدم زمن العمل t حتى حصول انخفاض واضح في قيمة الميل مما يدل على بدء خمول المسرى. وُجد أن عمر المسارى المحضر يمتد حتى 55 يوم دون تغيرات معتبرة في قيمة الميل وهذا ما يبينه الجدول (4).

الجدول (4): تأثير زمن العمل على أداء المسرى المحضر

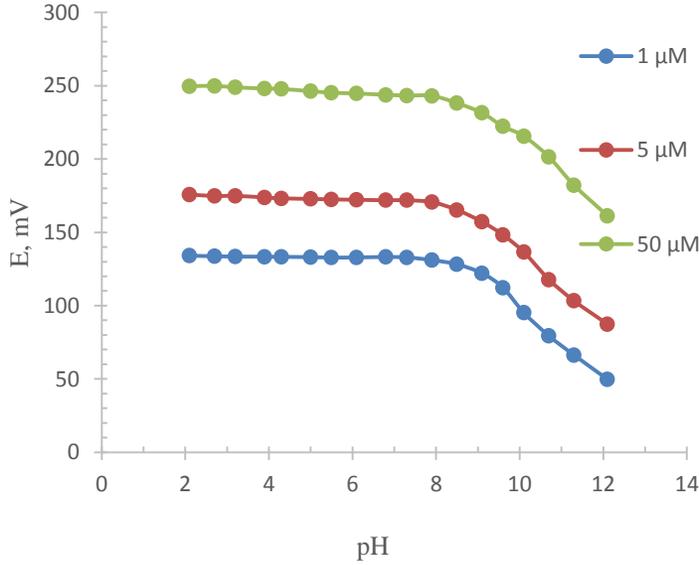
المجال الخطي، μM	الميل S, mV/decade	زمن العمل
(MET-PMA _{5%} SE) DBPH		
0.99-2588.00	58.895	ساعة
0.99-2588.00	58.823	يوم
0.99-2588.00	58.78	2يوم
0.99-2588.00	58.769	5
0.99-2588.00	58.811	10
0.99-2588.00	58.783	15
0.99-2588.00	58.839	20
0.99-2588.00	58.662	25
0.99-2588.00	58.604	30
0.99-2588.00	58.635	35
0.99-2588.00	58.573	40
0.99-2588.00	58.527	45
0.99-2588.00	58.528	50
0.99-2588.00	58.285	55
1.99-2588.00	57.745	60
1.99-2588.00	57.017	65
1.99-1661.00	54.644	70

5- دراسة تأثير درجة حموضة الوسط على ثبات أداء المسرى:

درس تأثير تغير قيمة pH الوسط ضمن المجال (2-12) على القيمة المقاسة للكُمون التوازني للمسرى المحضر (MET-PMA_{5%}SE) DBPH، حيث عُمر المسرى المنتقي لمادة MET بوجود مسرى pH زجاجي ضمن محلول لـ MET تركيزه $1\mu\text{M}$ ، ثم أُضيف حجوم ضئيلة من محلول HCl أو NaOH بتركيز (0.1-1.0 M) حتى

تحديد الميتوكلوبراميد هيدروكلورايد في المستحضرات الصيدلانية باستخدام المسرى المحضر من
معجونة الكربون المعدلة كيميائياً بمعقد الزوج الأيوني

الوصول الى الـ pH المطلوب. سُجّلت قيم الكمون و pH المحلول عند درجة الحرارة 25°C . كُرر العمل على محاليل أخرى من مادة MET بتركيز $5.0\mu\text{M}$ و $50.0\mu\text{M}$ ، ثم رُسمت تغيرات الكمون بدلالة pH لكل تركيز مدروس كما هو موضح في الشكل (7) وتبين أن المجال الأمثل لعمل المسرى هو بين قيمتي الـ pH (2-8).



الشكل (7): دراسة تأثير قيم pH على قيم الكمون للمسرى المحضر

6- دراسة دقة وصحة الطريقة المقترحة باستخدام المسارى المقترح:

حددت دقة وصحة الطريقة المقترحة، حُضرت مجموعة من المحاليل العيارية تقع تراكيزها ضمن المجال الخطي المعتمد. ثم طبقت علاقة الجزء المستقيم من المنحني العياري للمسرى المنتقي لـ MET المحضر ($E = -58.895pC_{MET} + 483.67$) لتحديد تركيز المحاليل، الشكل (5). أُخذ متوسط التركيز وكُرر العمل خمس مرات. ووضعت نتائج التحديد بهذه الطريقة بعد إجراء المعالجة الإحصائية للنتائج في الجدول (5).

الجدول(5): تحديد دقة الطريقة المقترحة وصحتها باستخدام المسرى المحضر

R%	RSD%	C, μM		
		SD*	التركيز المحدد	التركيز المأخوذ
100.95	1.78	0.018	1.0095	1.000
100.46	1.57	0.079	5.0228	5.000
99.08	1.44	0.714	49.5410	50.000
100.09	1.01	5.070	500.4930	500.000
100.30	0.81	8.126	1002.9629	1000.000

*متوسط خمس تجارب

تدل نتائج تحديد (MET.HCl) ضمن المحلول النقي باستخدام المساري المحضرة أن الطريقة المقترحة مقبولة تحليلياً لعدم تجاوز الانحراف المعياري النسبي المثوي RSD% القيمة 1.78% من أجل التركيز $1.0\mu\text{M}$ ، والاسترجاعية R% القيمة 100.95، مما يؤكد دقة وصحة هذه الطريقة.

7- التطبيق العملي:

استخدم المسرى المحضر لتحديد (MET.HCl) في مستحضراته الصيدلانية (أمبول) ميتاميد ($10\text{mg}/2\text{mL}$) من إنتاج شركة ابن حيان للصناعات الدوائية، ميتوكال ($10\text{mg}/2\text{mL}$) من إنتاج شركة أوبري للصناعات الدوائية، طبقت الطريقة الكمونية المقترحة لمعرفة مدى صلاحيتها من أجل الرقابة الدوائية. يوضح الجدول (6) نتائج التحديد والمعالجة الإحصائية للطريقة المقترحة باستخدام المسارى المحضر، والتي تبين دقة وصحة الطريقة المقترحة من خلال قيم الانحراف المعياري النسبي المثوي المنخفضة وقيم الاسترجاعية الجيدة.

تحديد الميتوكلوبراميد هيدروكلورايد في المستحضرات الصيدلانية باستخدام المسرى المحضر من معجونة الكربون المعدلة كيميائياً بمعقد الزوج الأيوني

الجدول (6): النتائج التحليلية لتحديد في المستحضرات الدوائية

R%	RSD%	SD ^a , μM	C _{MET} , μM		المستحضر الدوائي
			المأخوذ	المحدد	
99.87	0.45	0.743	166.5652	166.7778	ميتاميد ^b 10mg/2mL
99.56	0.59	0.986	166.0460	166.7778	ميتوكال ^c 10mg/2mL

a متوسط خمس تجارب.

b أمبول عيار 10mg/2mL من شركة ابن حيان للصناعات الدوائية.

c أمبول عيار 10mg/2mL من شركة أوبري للصناعات الدوائية.

أجريت مقارنة إحصائية بين النتائج التي تم التوصل إليها ونتائج الطريقة المرجعية [2]، وذلك بحساب الاختبارين t-test و F-test [12-14]، وتدل القيم على عدم وجود فرق معنوي يذكر بين الطريقتين، وهذا ما يوضحه الجدول (7).

الجدول (7): تحديد (MET.HCl) في المستحضرات الدوائية بالطريقة المقترحة والمرجعية

الطريقة المقترحة	الطريقة المرجعية [2]		المستحضر الدوائي
99.87±0.743	99.73±1.057	R%±SD ^a	ميتاميد ^c 10mg/2mL
0.6198	0.4654	t-test ^b	
2.0238		F-test ^b	
99.56±0.986	98.77±1.366	R%±SD	ميتوكال ^d 10mg/2mL
1.6966	2.0134	t-test	
1.9163		F-test	

a متوسط خمس تجارب.

b من أجل أربع درجات حرية وحد ثقة 95% قيمة t المجدولة 2.776 وقيمة F المجدولة 6.26.

c أمبول عيار 10mg/2mL من شركة ابن حيان للصناعات الدوائية.

d أمبول عيار 10mg/2mL من شركة أوبري للصناعات الدوائية.

e طريقة تحليلية مرجعية معتمدة من دستور الأدوية الأمريكي (USP34) تعتمد على قياس الطيف الامتصاص الضوئي لمادة الميتوكلوبراميد هيدروكلورايد عند طول موج 309nm.

8- الاستنتاجات والتوصيات:

اتسمت الطريقة التحليلية المقترحة في هذا البحث لتحديد الميتوكلوبراميد هيدروكلورايد باستخدام مسرى معجونة الكربون المعدلة كيميائياً بمعقد الزوج الأيوني (MET-PMA)، بالبساطة والسهولة وانخفاض التكاليف، والصحة من خلال قيم الاسترجاعية الجيدة، والدقة من خلال قيم الانحراف المعياري والانحراف المعياري النسبي المئوي.

تم تطبيق هذه الطريقة على مستحضرات صيدلانية تحتوي الميتوكلوبراميد هيدروكلورايد في تركيبها وكانت النتائج ضمن المعايير المقبولة. نوصي بتطبيق الطريقة المقترحة على أشكال صيدلانية أخرى كالمضغوطات والشرايات السائلة.

9- المراجع:

- [1] Committee, J. F., 2021- *BNF 81 (British National Formulary) March 2021. Pharmaceutical Press*.
- [2] Convention, U. S. P., 2011- *U.S. Pharmacopeia National Formulary 2011: USP 34 NF 29. United States Pharmacopeial*.
- [3] MAZLOUM-ARDAKANI, M.; KALANTARI, A. A.; ALIZADEH, Z.; MOHAMADIAN-SARCHESHMEH, H.; BANITABA, H. J. A.; RESEARCH, B. C., **2022**- Electrochemical Investigation for Sensitive Determination of Metoclopramide Based on Ytterbium Oxide Nanoparticles Supported on Graphene. 9 (3), 299-307.
- [4] THANOON, E. S.; SAEED, A. J. E. J. O. C., **2021**- Development of green spectrophotometric method for determination of metoclopramide hydrochloride. 64 (7), 3-4.
- [5] GANDUH, S. H.; ALJEBOREE, A. M.; MAHDI, M. A.; JASIM, L. S. J. J. O. P. N. R., **2021**- Spectrophotometric Determination of Metoclopramide-HCl in the standard raw and it compared with pharmaceuticals. 12 (2), 44-48.
- [6] BLAZHEYEVSKIY, M.; ALFRED-UGBENBO, D.; OLEKSANDRIVNA, O.; MOZGOVA, V. P. M.; ALFRED-UGBENBO, D., **2021**- Determination of Metoclopramide Hydrochloride in Pharmaceutical Formulations using N-Oxidation by Carote Karoat ile n-oksidasyon kullanilan farmasötik formülasyonlarda metoklopramid hidroklorit tayini.
- [7] EL-MOSALLAMY, S. S.; AHMED, K.; DAABEES, H. G.; TALAAT, W. J. A. CHEMISTRY, B., **2020**- A microfabricated potentiometric sensor for metoclopramide determination utilizing a graphene nanocomposite transducer layer. 412 (27), 7505-7514.
- [8] AL-AWADIE, N. S. T.; AL-BANAA, M. A. K. J. J. O. P. S.; RESEARCH, **2019**- Determination of metoclopramide hydrochloride via quenched continuous fluorescence of fluorescein sodium salt molecule. 11 (6), 2312-2321.
- [9] AL-HAIDERI, A.-M. A.; ABDULLA, N. I.; MALIH, I. K. J. I. J. O. P. S., **2012**- Polymeric membrane sensors for the selective determination of metoclopramide hydrochloride and their applications to pharmaceutical analysis. 21 (1), 70-77.

- [10] ISSA, Y.; ABDEL-FATTAH, H.; ABDEL-MONIEM, N. J. I. E. S., **2013**- Chemically modified carbon paste sensor for potentiometric determination of doxycycline hydrochloride in batch and FIA conditions. 8, 9578.
- [11] BAILEY, P.; RILEY, M. J. A., **1975**- Performance characteristics of gas-sensing membrane probes. *100* (1188), 145-156.
- [12] Christian, G. D.; Dasgupta, P. K.; Schug, K. A., 2013 - *Analytical chemistry. John Wiley & Sons.*
- [13] Patnaik, P., 2004- *Dean's analytical chemistry handbook. McGraw-Hill Education.*
- [14] Holscher, H. H., 1971- *Simplified statistical analysis: handbook of methods, examples and tables. Cahners Books.*

تحديد الميتوكلوبراميد هيدروكلورايد في المستحضرات الصيدلانية باستخدام المسرى المحضر من
معجونة الكربون المعدلة كيميائياً بمعقد الزوج الأيوني

تأثير الفعل الميزوميري الساحب لزمرة النترو على

الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الألهيدية

طالب الدراسات العليا: عمران أحمد بلال

كلية: العلوم – جامعة: البعث

الدكتور المشرف: ديب باكير + د. صالح الرحيل

الملخص

تم في هذا البحث دراسة تأثير الفعل الميزوميري الساحب لزمرة النترو (NO_2) على الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الألهيدية في مركب (4- نترو بنز ألهيد) بالطريقة البولاروغرافية على مسرى الزئبق القطار:

- أظهرت الدراسة البولاروغرافية أن البنز ألهيد يُرجع في الوسط المائي المعتدل بالكترنين وبقمة واحدة عند كمون نصف موجة (-1417.35 mV) ونحصل على مركب (فينيل ميتانول).
- أدّى وجود زمرة النترو (NO_2) في الموقع بارا من الحلقة العطرية إلى انشطار قمة إرجاع الزمرة الألهيدية إلى قمتين تقابل كل قمة إلكترون واحد .
- أدّى وجود زمرة النترو إلى انزياح كمون إرجاع الزمرة الألهيدية إلى القيم الأكثر إيجابية و نحصل على (بارا هيدروكسيل أمين فينيل ميتانول)

كلمات مفتاحية : الإرجاع الكهركيميائي، بولاروغرافية مسرى الزئبق ،كمون الإرجاع ، الزمرة الساحبة.

Effect of the pulling mesomeric action of the nitro group on the electrochemical reduction of the aldehyde group

Summary

In this research, the effect of the isomeric action of the nitro group (NO_2) on the electrochemical reduction of the aldehyde group in the compound (4-nitrobenzaldehyde) was studied by polarographic method on the mercury distillate electrode:

- The polarographic study showed that benzaldehyde is returned in a moderate aqueous medium with two electrons and one peak at a half-wave potential (-1417.35 mV) and we get a compound (phenylmethanol).
- The presence of the nitro group (NO_2) in the para position of the aromatic ring led to the splitting of the return peak of the aldehyde group into two peaks corresponding to one electron each.
- The presence of the nitro group led to the potential shift of the aldehyde group back to the most positive values, and we get (phenylmethanol)

Key words: electrochemical return, polarographic, mercury electrode, return potential, .

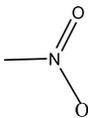
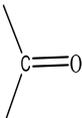
المقدمة

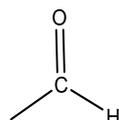
الأفعال الإلكترونية تغير من قطبية الروابط و لذلك سوف يكون لها تأثير على الخواص الحمضية و الأساسية للمركبات العضوية [1] ، مثلاً نترو الفينول ($pK_a = 7.15$) أكثر حموضة من الفينول ($pK_a = 9$) نتيجة الفعل التحريضي الساحب الذي تمارسه زمرة النترو (NO_2) ، تظهر في حلقة البنزن في المركبات العضوية أفعال ميزوميرية ساكنة [1] ، حيث تعبر الميزوميرية (الطنين) عن تحول المركب الذي يحوي ثنائية إلكترونية (π) إلى أشكال مختلفة من الصيغ الحدية، يعبر الفعل الميزوميري الساكن عن الأفعال القطبية الساكنة في الجزيئات الحاوية على ثنائية إلكترونية (π) [1]

سبب الأفعال الميزوميرية ، إما وجود ذرات حاوية على إلكترونات حرة غير مرتبطة أي تلك الحاملة للثنائيات الإلكترونية الحرة مثل: $-X$ ، $-N:$ ، $-O:$ أو وجود الزمر الحاوية على الإلكترونات (π) مثل : $C=C$ ، $C=N$ ، $C=O$ يمكن لهذه الذرات أو الزمر أن تعمل على انزياح إلكترونات (π) المجاورة لها بواسطة التأثير الميزوميري مما يؤدي إلى ظهور شحنة كهربائية موجبة و شحنة سالبة على ذرات الجزيء [1]

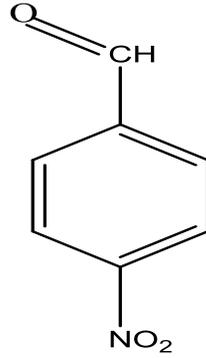
الفعل الميزوميري الساحب :

ينتج الفعل الميزوميري الساحب عن الذرات أو الزمر القابلة لاستقبال الزوج الإلكتروني حيث تزداد شدة هذه الأفعال بازدياد كهرسلبية الذرة أو الزمرة الساحبة [1] ، أهم الزمر التي تبدي أفعال ميزوميرية ساحبة :

زمرة النترو :  ، الزمرة الكربونيلية :  ، الزمرة الألهيدية :



من أجل دراسة تأثير وجود زمر ساحبة للإلكترونات على الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الألهيدية، كمونات الإرجاع، عدد الإلكترونات المتبادلة و النواتج المتوقعة ، قمنا باختيار مركب (4- نيترو بنز ألهيد) أو (بارا نيترو بنز ألهيد PNA) ، الحاوي على زمرة النترو (NO_2) في الموقع (بارا) من حلقة البنزن بالنسبة للزمرة الألهيدية ، حيث تُبدي زمرة النترو فعل ميزوميري ساحب (M-):



Para nitro benz aldehyde

واعتمدنا في دراستنا على الطريقة البولاروغرافية باستخدام مسرى الزئبق القطار ، حيث تُعتبر البولاروغرافية من طرائق التحليل الكهركيميائي، يتم من خلالها قياس التيار الناتج عن تسليط كمون معين في خلية التحليل [2] ، و المتغيرات في هذه الطريقة هي الكمون (E) و التيار (i) و يتراوح مدى التركيز المقاس بين ($10^{-2} - 10^{-6}$ M) و الخطأ النسبي بحدود (2%) [2,3].

هدف البحث :

- 1- دراسة الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الأدهيدية (-C-H) في مركب البنز أدهيد باستخدام الطرائق الكهركيميائية (البولاروغرافية).
- 2- دراسة تأثير الفعل الميزوميري الساحب لزمرة النترو على السلوك الكهركيميائي للزمرة الأدهيدية في مركب (4- نترو بنز أدهيد).
- 3- حساب عدد الالكترونات المتبادلة لكلا المركبين.
- 4- تحديد الآلية التي تحدث بها تفاعلات الإرجاع و اقتراح المعادلات المناسبة.

مواد و طرائق البحث :

1- المحاليل المائية المستخدمة :

بنز ألهيد ($10^{-3} M$) ، 4-نيترو بنز ألهيد ($10^{-3} M$)، محلول (KCl) (0.5 M) تم تحضير جميع المحاليل باستخدام ماء ثنائي التقطير .

2- الأجهزة المستخدمة :

- محطة (فولت-أمبيرومترية) من طراز: (Metrohm computece (797VA).

- جهاز الماء المُقَطَّر ، مقياس الـ (pH).

- دوارق ، بياشر ، ماصات ، سلندرات ، و زجاجيات مختلفة.

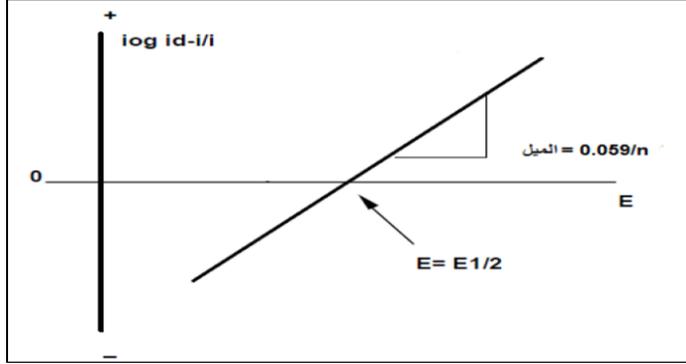
طريقة حساب عدد الإلكترونات المنتقلة في العملية المسروية الحاصلة في الطريقة البولاروغرافية ، [4,5]:

شكل المنحنيات البولاروغرافية مرتبط مباشرة بسرعة انتقال الإلكترون ، ومن شكل الموجة البولاروغرافية يمكن تحديد العدد الإجمالي للإلكترونات المنتقلة في العمليات المسروية و ذلك بالاعتماد على معادلة (نرنست) التالية:

$$(E = E_{\frac{1}{2}} + \frac{0.059}{an} . \log \frac{i_d - i}{i})$$

E : الكمونات المطبقة ، $E_{\frac{1}{2}}$: كمون نصف الموجة، i : التيار المقابل لكل قيمة من قيم الكمون المختارة، i_d : التيار الحدي ، n : عدد الإلكترونات المتبادلة في أثناء جريان العملية المسروية المولدة للموجة البولاروغرافية، α : معامل التصحيح (معامل نقل الشحنة)

من خلال رسم العلاقة اللوغارتمية $\log \frac{i_d - i}{i}$ بدلالة قيم الكمونات المطبقة ، نحصل على خط مستقيم ميله يساوي $\frac{0.059}{an}$ ومنه نحدد (n) عدد الإلكترونات المنتقلة كما هو موضح في الشكل التالي :



الشكل (1) : يبين كيفية حساب عدد الإلكترونات المتبادلة في العملية المسروية

خطوات حساب (α) [5 , 6]:

1- نوجد فوق الكمون (η) و هو الفرق بين كمون المسرى العامل (الكمون التوازني) و كمونات التفاعل أو (انزياح كمون المسرى عن القيمة التوازنية)

$$\eta = E_{eq} - E$$

η : فوق الكمون، E_{eq} : كمون المسرى العامل (الكمون التوازني) ، E : الكمون المقاس .

2- نحدد قيمة كل من الثابتين (a , b) و هما ثابت لمعدن ما ، من العلاقة :

$$\eta = a + b \cdot \log (i)$$

تسمى هذه العلاقة ب علاقة (تافل) و قد حصل عليها عام 1950م عند دراسة تفاعل انطلاق الهيدروجين من المحاليل الحمضية.

نرسم التمثيل البياني لتغيرات فوق الكمون (η) بدلالة $\log(i)$ و نحصل على خط مستقيم ميله يساوي (b) و نقطة تقاطعه مع محور (η) تساوي (a) :

$$b = \frac{2,303RT}{anF} , a = - \frac{R.T}{anF} \cdot \ln i_0$$

تتفاوت قيمة (a) بشكل كبير من معدن لمعدن آخر و كانت صغيرة جداً للزئبق و الرصاص ، قيمة (b) تتناسب مع درجة الحرارة المطلقة.

3- نوجد المقدار ($\log i_0$) حيث (i_0) تيار التبادل ، من العلاقة :

$$\log (i_0) = - \frac{a}{b}$$

4- باستخدام العلاقة :

$$i_0 = n.F. K_S^m \cdot C_0^{(1-\alpha)} \cdot C_R^{\alpha} \longrightarrow \log (i_0) = \log(\text{const}) + (1-\alpha) \cdot \log C_0$$

F: ثابت فاراداي و يساوي (96500 C.mol^{-1})

K_S^m : ثابت سرعة التفاعل المباشر المقاس ، C_0 : تركيز المادة الأولية في عمق المحلول ، C_R : تركيز المادة الناتجة في عمق المحلول .

نرسم التمثيل البياني لتغيرات ($\log i_0$) بدلالة ($\log C_0$) و نحصل على خط بياني ميله يساوي ($1 - \alpha$) و بالتالي الميل ($m = 1 - \alpha$) ومنه نوجد قيمة (α) .

النتائج و المناقشة :

1 - الإرجاع الكهركيميائي لمركب البنز ألدهيد في الوسط المائي المعتدل:

قمنا بدراسة الإرجاع الكهركيميائي للبنز ألدهيد بالطريقة البولاروغرافية على مسرى الزئبق القطار و اقتراح الآلية التي يتم بها التفاعل و معادلة التفاعل الحاصل و ناتج التفاعل وذلك من خلال حساب عدد الإلكترونات المنتقلة في العملية المسروبة الحاصلة.

من أجل ذلك كان لابد في البداية من حساب معامل نقل الشحنة (α)، قمنا بتحضير سلسلة عيارية من محلول البنز ألدهيد بالتراكيز الآتية :

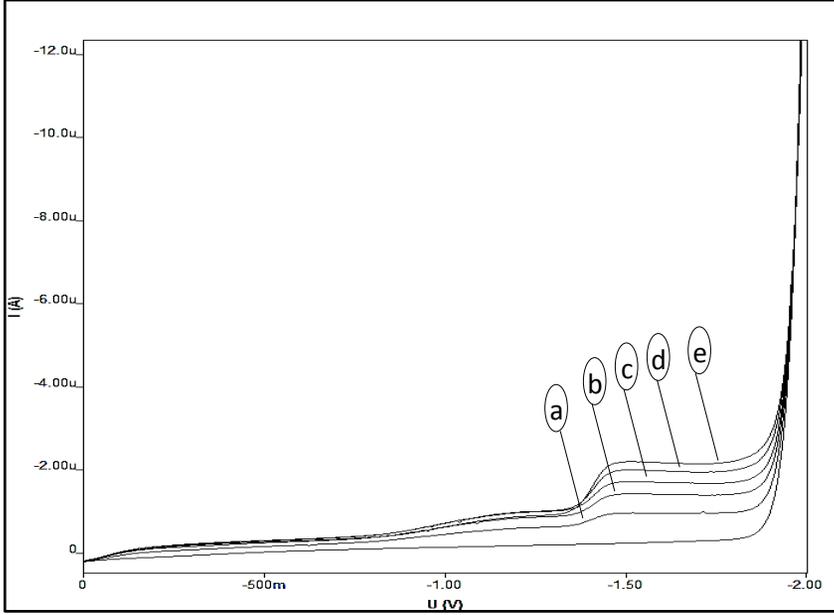
V(ml)	1	2	3	5	8
C(mol.L ⁻¹)	4.76×10^{-5}	9.09×10^{-5}	1.304×10^{-4}	2×10^{-4}	2.857×10^{-4}

و ذلك في خلية تحوي على الكهليلت الداعم (KCl) بتركيز (0.5 M) باستخدام ماء ثنائي التقطير في التحضير.

أجرينا الإرجاع الكهركيميائي للبنز ألدهيد على مسرى الزئبق القطار (DME) بوجود المسرى المقارن (Ag/AgCl) معتمدين الطريقة الكلاسيكية (DC) و الطريقة الفولتومترية الحلقية (CYV) على مسرى قطرة الزئبق المعلقة.

حدّنا البارامترات الآتية: كمون بداية الإرجاع (0.0 mV) ، كمون نهاية الإرجاع (-2000 mV) ، سرعة المسح، (100 mV.s^{-1}) ، والقرقرة بغاز الآزوت النقي لمدة عشرة دقائق باستخدام جهاز (Metrohm computrece 797VA).

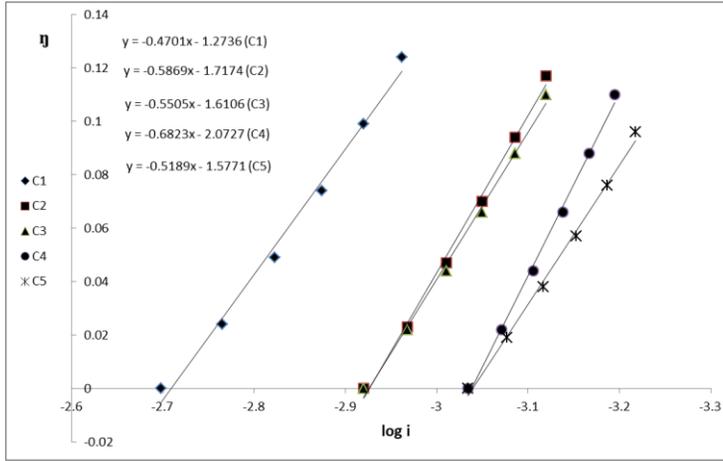
على مسرى الزئبق القطار بطريقة التيار المستمر (DC) حصلنا على موجة بولاروغرافية واحدة عند كل تركيز توضح تغيرات التيار (i) بدلالة الكمون المطبق:



الشكل (2) : تغيرات شدة التيار (i) بدلالة الكمون المطبق لكل تركيز من تراكيز السلسلة العيارية لمركب البنز ألدهيد في وسط مائي معتدل يحوي الكهليليت الداعم KCl (0.5 M) بطريقة التيار المستمر (DC) على مسرى الزنبق القطار

a - $4,76 \cdot 10^{-5}$ M b - $9,09 \cdot 10^{-5}$ M c - $1,304 \cdot 10^{-4}$ M d - $2 \cdot 10^{-4}$ M e - $2,857 \cdot 10^{-4}$ M

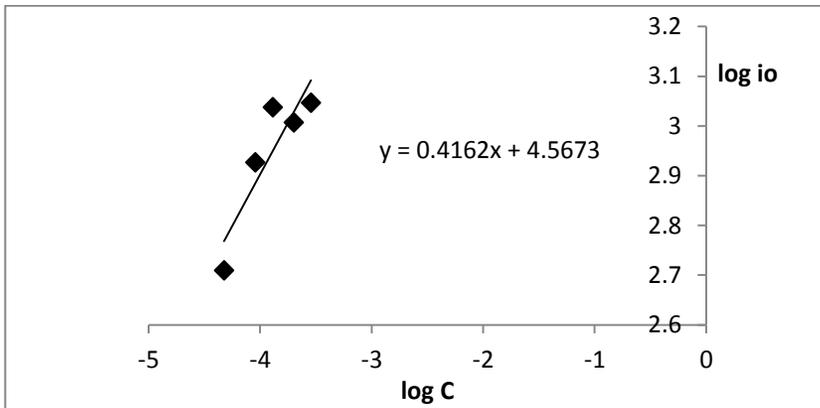
قمنا برسم التمثيل البياني لتغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) عند كل تركيز :



الشكل(3): تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة لوغارتم شدة التيار المار خلال العملية المسروية لإرجاع البنز ألهيد في الوسط المعتدل عند تراكيز :

$$C_1 - 4,76.10^{-5}M , C_2 - 9,09.10^{-5}M , C_3 - 1,304.10^{-4}M , C_4 - 2 \cdot 10^{-4} M , C_5 - 2,857.10^{-4}M$$

من معادلات الخطوط في الشكل السابق وكما هو موضح في شرح طريقة حساب (α) تم حساب الثابتين (a , b) ثم حساب المقدار $\log(i_0)$ ، نمثل بيانياً تغيرات $\log(i_0)$ بدلالة $\log(C_0)$:



الشكل (4) : تغيرات ($\log i_0$) بدلالة ($\log C_0$) لمركب البنز ألهيد في الوسط المائي المعتدل

$$y = 0.4162x + 4.5673 ,$$

$$m = 0.4162$$

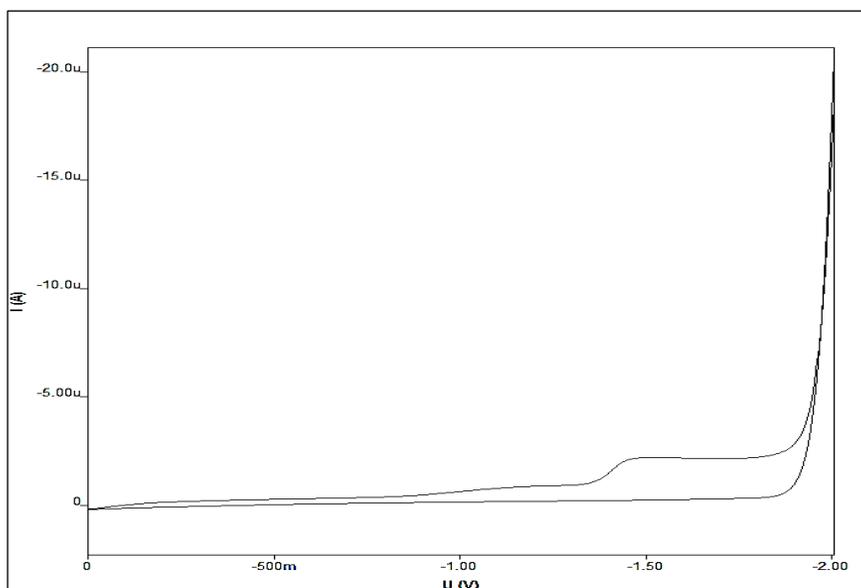
$$\alpha = 0.5838$$

حساب عدد الإلكترونات المتبادلة في العملية المسروية للإرجاع الكهركيميائي

للبنز أدهيد على مسرى الزئبق في الوسط المائي المعتدل :

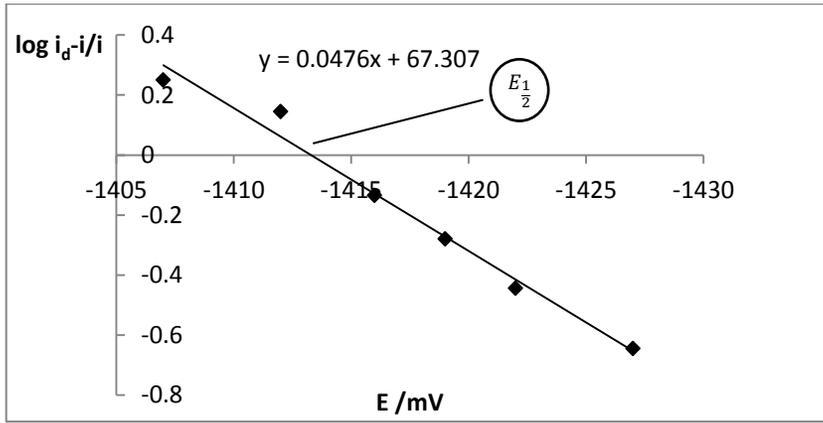
حضرنا عينة بحجم (100 ml) تحتوي على البنز أدهيد بتركيز (10^{-3} M) و الكهريت الداعم KCl بتركيز (0.5 M) حيث استخدمنا في التحضير ماء ثنائي التقطير، درسنا الإرجاع الكهركيميائي للعينة على مسرى الزئبق القطار (DME) بوجود المسرى المقارن $Ag/AgCl$ معتمدين الطريقة الكلاسيكية (طريقة التيار المستمر DC) و الطريقة الفولتومترية الحلقية (CYV) على مسرى قطرة الزئبق المعلقة.

بطريقة التيار المستمر (DC) تم وضع (20 ml) من الكهريت الداعم KCl في الخلية و أضفنا إليها (8 ml) من محلول البنزالدهيد (10^{-3} M) ليصبح تركيز المادة الفعالة كهركيميائياً في الخلية ($2,857 \times 10^{-4}$ M) ، وبعد المسح حصلنا على موجة بولاروغرافية واحدة واضحة المعالم ، مبينة في الشكل الآتي :



الشكل (5) : الموجة البولاروغرافية الموافقة لإرجاع البنزالدهيد ($2.857 \times 10^{-4} \text{ M}$) في الوسط المائي المعتدل بوجود الكهرليت الداعم KCl (0.5 M) على مسرى الزئبق القطار بطريقة التيار المستمر (DC)

لحساب العدد الإجمالي للإلكترونات المنتقلة في العملية المسروية قمنا برسم التمثيل البياني لتغيرات المقدار $\log \frac{i_d-i}{i}$ بدلالة الكمون المطبق (E) و حصلنا على مستقيم كما هو موضح في الشكل :



الشكل (6) : تغيرات $\log \frac{i_d-i}{i}$ بدلالة الكمون المطبق (E) للإرجاع الكهركيميائي للبنز أدهيد على مسرى الزئبق القطار في الوسط المائي المعتدل.

$$y = 0.0476x + 67.307, \quad m =$$

$$0.0476$$

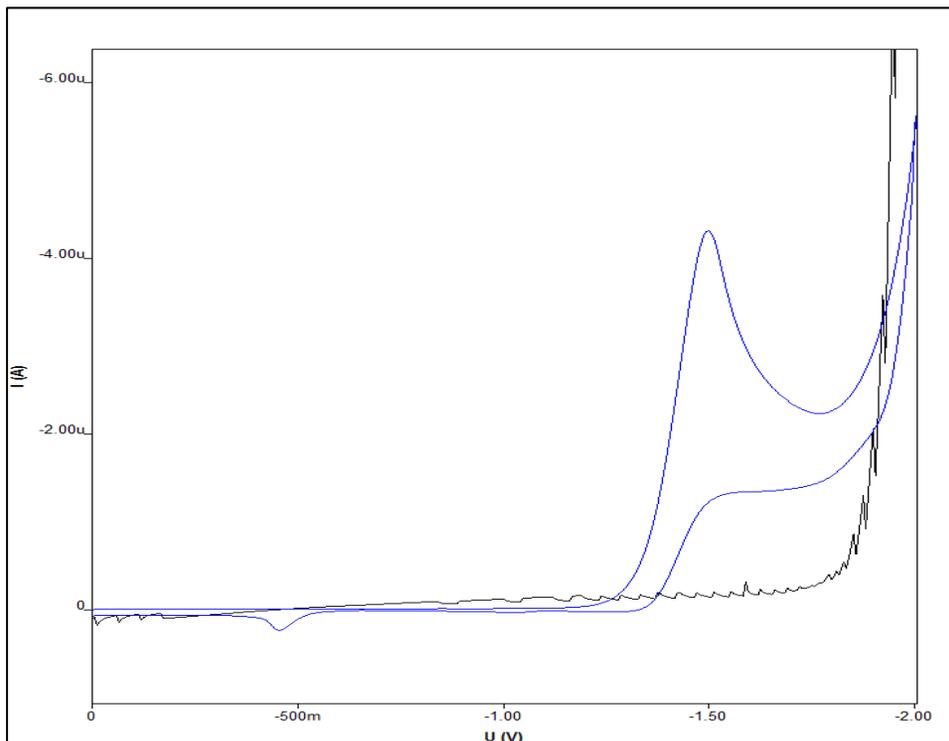
باستخدام معادلة نرنست: $(E = E_{\frac{1}{2}} + \frac{0.059}{an} \cdot \log \frac{i_d-i}{i})$ ، نجد أن $n \approx 2.12$

(2e)

وبالتالي يكون عدد الإلكترونات المنتقلة خلال العملية المسروية للإرجاع الكهركيميائي لمركب البنز أدهيد على مسرى الزئبق القطار بالطريقة البولاروغرافية يساوي $(2e^-)$ ومن

الشكل (6) أيضاً يمكن إيجاد كمون نصف الموجة للبنزالدهيد
($E_{\frac{1}{2}} = -1417.35 \text{ mV}$).

درسنا العينة نفسها على مسرى قطرة الزيتق المعلقة (HDME) ، وحصلنا على قمة
بولاروغرافية واضحة المعالم ، ولوحظ كمون الإرجاع للزمرة الألهيدية عند
: ($E = -1481.14 \text{ mV}$)



الشكل (7) : الإرجاع الكهركيميائي للبنزالدهيد ($2.857 \times 10^{-4} \text{ M}$) في الوسط المعتدل
بالطريقة الحلقية على مسرى قطرة الزيتق المعلقة

المناقشة :

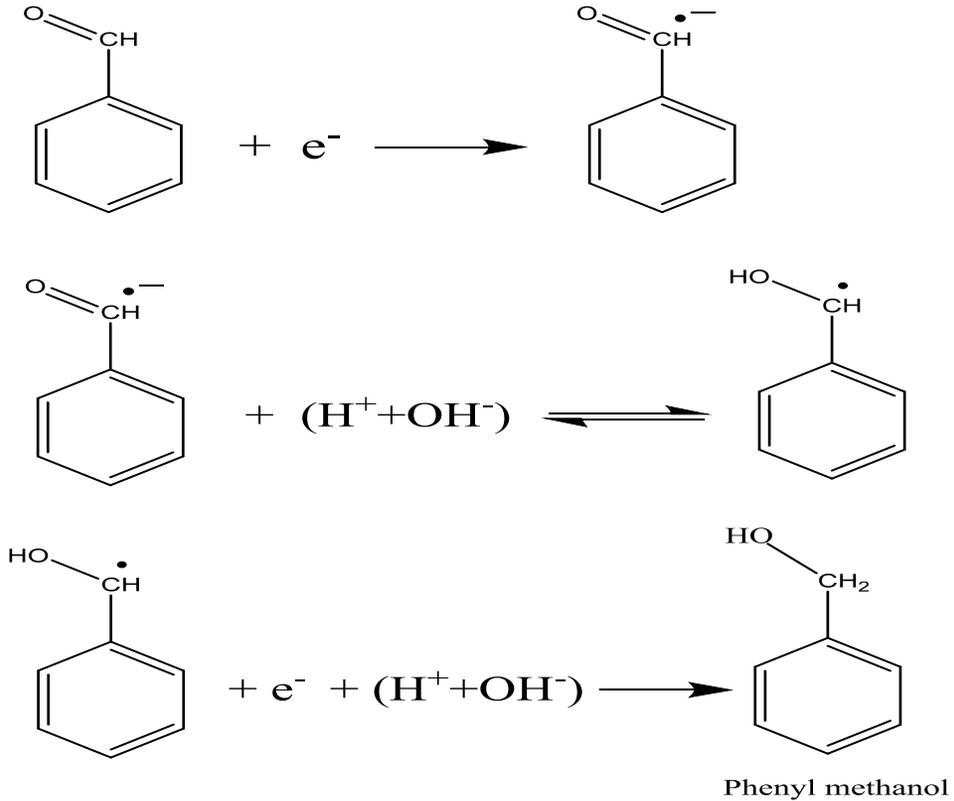
بما أنه لا يمكن إرجاع الحلقات العطرية في المحاليل المائية حيث تحتاج الحلقة العطرية إلى كمونات غاية في السلبية [7] ، وأن مركبات الكربونيل بما في ذلك الألدهيدات تشكل انيونات جذرية [8] ، وفي حال كان البروتون سريع بما فيه الكفاية يتم إرجاع الجذور المتكونة على الفور [9]، هذا يعني أن عدد الإلكترونات المحسوب ($n = 2e^-$) قد

استهلك في إرجاع الزمرة الألدهيدية $(\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H})^-$ فقط ، حيث يمكننا اقتراح آلية

للتفاعل الحاصل يتم فيها إرجاع الوظيفة الألدهيدية في مركب البنزالدهيد إلى الكحول

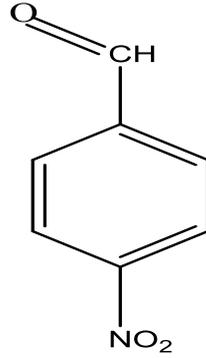
الموافق ، ويكون الناتج النهائي لإرجاع جزيء البنزالدهيد كهركيميائياً بالطريقة

البولاروغرافية على مسرى الزئبق القطار هو (الفينيل ميتانول) وفق الآلية :



2 - الإرجاع الكهركيميائي لمركب (4- نيترو بنز ألدهيد) في الوسط المائي المعتدل:

يختلف مركب (4- نيترو بنز ألدهيد) (PNA) عن مركب البنز ألدهيد ، بوجود زمرة النترو (NO_2) في الموقع بارا من الحلقة العطرية ، حيث تمارس زمرة النترو فعل ميزوميري ساحب لالكترونات:



Para nitro benz aldehyde

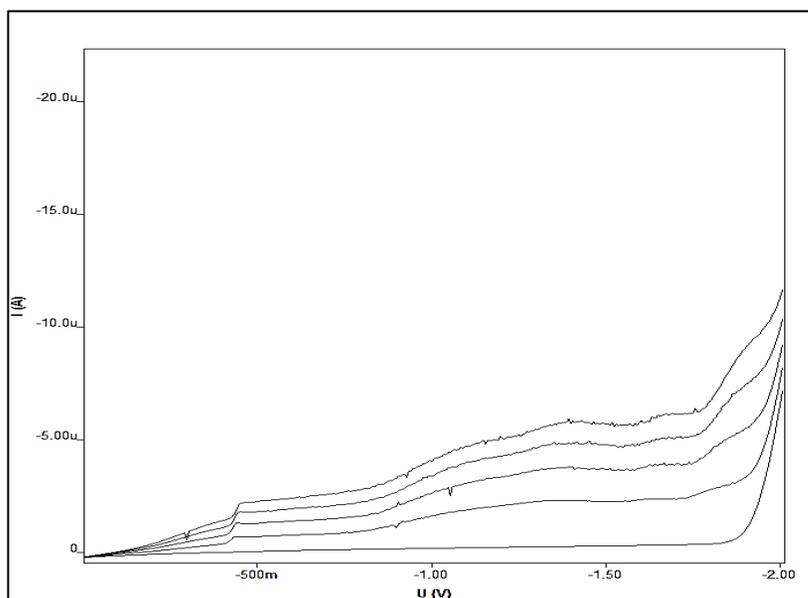
قمنا بدراسة الإرجاع الكهركيميائي لمركب (PNA) على مسرى الزئبق القطار ، واقتراح الآلية التي يتم بها التفاعل، و معادلة التفاعل الحاصل ، و ذلك من خلال حساب عدد الإلكترونات (n) المنتقلة في العملية المسروية الحاصلة باستخدام معادلة (نرنست) ، من أجل ذلك كان لابد في البداية من حساب معامل نقل الشحنة (α) ، قمنا بتحضير سلسلة عيارية من (PNA) بالتراكيز الآتية:

$$C_1 = 4.76 \times 10^{-5}, C_2 = 9.09 \times 10^{-5}, C_3 = 1.304 \times 10^{-4}, C_4 = 1.66 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

و ذلك في خلية تحوي الكهليليت الداعم KCl بتركيز (0.5 M) حيث استخدمنا ماء ثنائي التقطير في التحضير ، و اعتمدنا الطريقة الكلاسيكية (DC) و الطريقة الفولتومترية الحلقية (CYV).

بطريقة التيار المستمر (DC) حصلنا على الشكل الآتي :

C

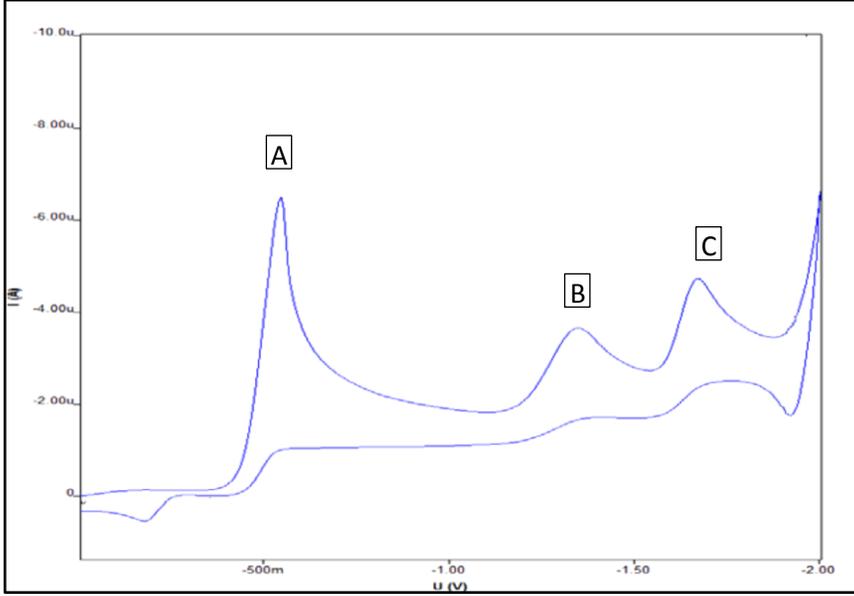


الشكل
(8):
المنحنى
ي
البولارو
غرافي
الموافق
لكل
تركيز
من

تراكيز السلسلة العيارية لمركب (PNA) في الوسط المائي المعتدل :

1 - 4.76×10^{-5} M , 2- 9.09×10^{-5} M , 3- 1.304×10^{-4} M , 4- 1.66×10^{-4} M

على مسرى قطرة الزئبق المعلقة بوجود المسرى المقارن Ag/AgCl معتمدين الطريقة الفولتومترية الحلقية ، حصلنا على ثلاث قمم بولاروغرافية واضحة المعالم (A , B , C) كما هو موضح في الشكل الآتي :

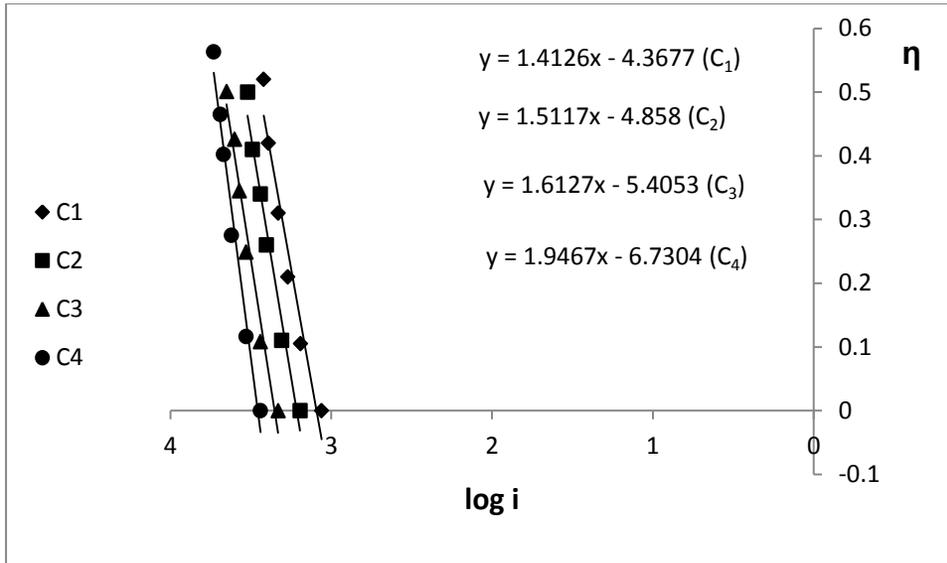


الشكل (9): الإرجاع الكهركيميائي لمركب (PNA) بالطريقة الفولتومترية الحلقية في الوسط المعتدل عند تركيز $(1.66 \times 10^{-4} \text{ M})$ على مسرى الزئبق المعلقة

نلاحظ من الأشكال (8,9) ظهور ثلاث قمم بولاروغرافية واضحة المعالم (A , B , C) وبالنظر إلى صيغة المركب المدروس نلاحظ وجود زمرتين وظيفيتين قابلتين للإرجاع

على مسرى الزئبق و هما الزمرة الأدهيدية $(-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{CH}})$ و زمرة النترو (NO_2) ، حيث تُرجع زمرة النترو عند كمونات أقل سلبية من الزمرة الكربونيلية [10] ، يمكن الحكم بأن القمة (A) الظاهرة عند كمونات أقل سلبية تعود للإرجاع الكهركيميائي لزمرة النترو ، أما القمتين (B , C) تعودان للإرجاع الكهركيميائي للزمرة الأدهيدية.

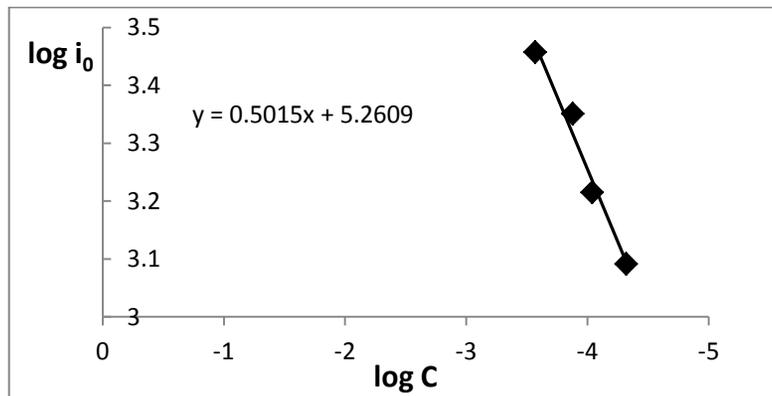
مثلنا بيانياً تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة $(\log i)$ عند كل تركيز ، و ذلك بالنسبة للقمة (B) العائدة للزمرة الأدهيدية :



الشكل(10): تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة لوغارتم شدة التيار المار خلال العملية المسروية لإرجاع (4-نترو البنز ألدheid) في الوسط المعتدل عند تراكيز :

1- 4.76×10^{-5} M , 2- 9.09×10^{-5} M , 3- 1.304×10^{-4} M , 4- 1.66×10^{-4} M

مثلنا بيانياً تغيرات ($\log i_0$) بدلالة ($\log C$) من أجل كل تركيز :



الشكل (10): تغيرات $\log i_0$ بدلالة $\log C$ من أجل كل تركيز لمركب (PNA) في الوسط

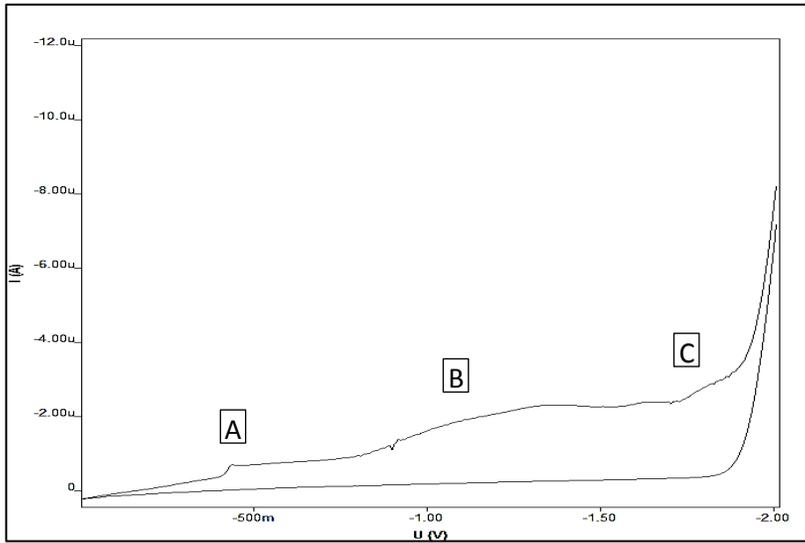
المعتدل من أجل القيمة B

$$y = 0.5015x + 5.2609 , m = 0.5015 , \alpha = 0.4985$$

=

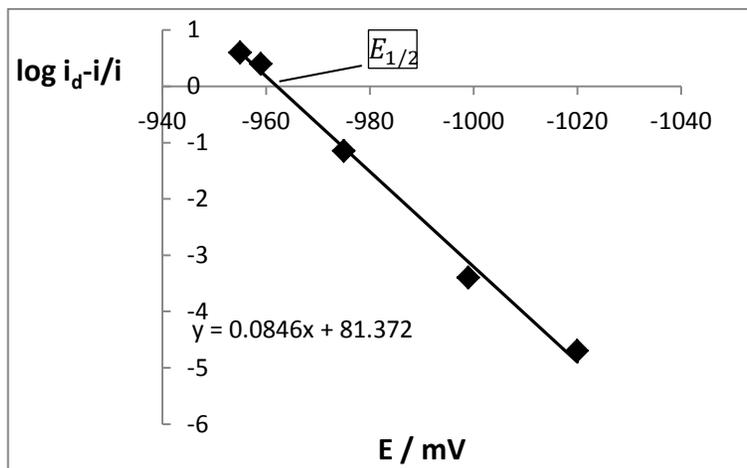
حساب عدد الإلكترونات المتبادلة في العملية المسروية للإرجاع الكهركيميائي لمركب (PNA) في الوسط المعتدل :

حضرنا عينة بحجم (100 ml) تحوي (PNA) بتركيز (10^{-3} M) و الكهليلت الداعم (KCl) بتركيز (0.5 M) ، وضعنا (20 ml) من الكهليلت الداعم في الخلية ، وأضفنا إليها (1 ml) من محلول (PNA) ليصبح تركيز المادة الفعالة في الخلية (4.76×10^{-5} M) ، وبطريقة التيار المستمر (DC) حصلنا على الشكل الآتي :



الشكل(11): إرجاع (PNA) بتركيز (4.76×10^{-5} M) في الوسط المعتدل بوجود الكهليلت الداعم (KCl 0.5M) على مسرى الزئبق القطار بطريقة التيار المستمر DC

و لحساب العدد الإجمالي للإلكترونات المنتقلة في العملية المسروية ، قمنا برسم التمثيل البياني لتغيرات المقدار $\log \frac{i_d - i}{i}$ بدلالة الكمون المطبق E للموجة (B) و حصلنا على خط مستقيم كما هو موضح في الشكل الآتي :



الشكل (12) : : تغيرات $\log \frac{i_d - i}{i}$ بدلالة الكمون المطبق E للإرجاع الكهركيميائي لمركب (PNA) بتركيز $(4.76 \times 10^{-5} M)$ في الوسط المعتدل بالنسبة للموجة (B)

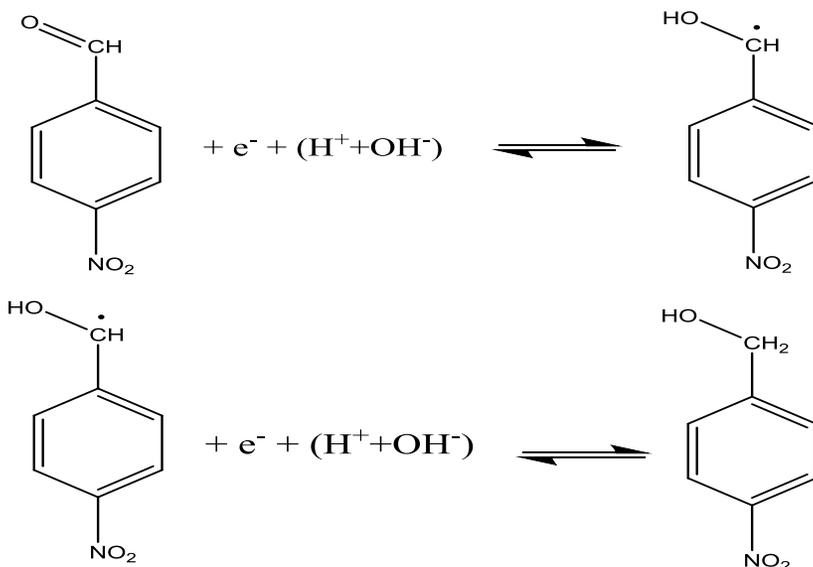
$$y = 0.0846x + 81.372 , m = 0.0846 , n = 1.3 \approx 1 e^-$$

من الشكل (12) أيضاً يمكن إيجاد كمون نصف الموجة للقمة (B) : $E_{1/2} = -963 \text{ mV}$

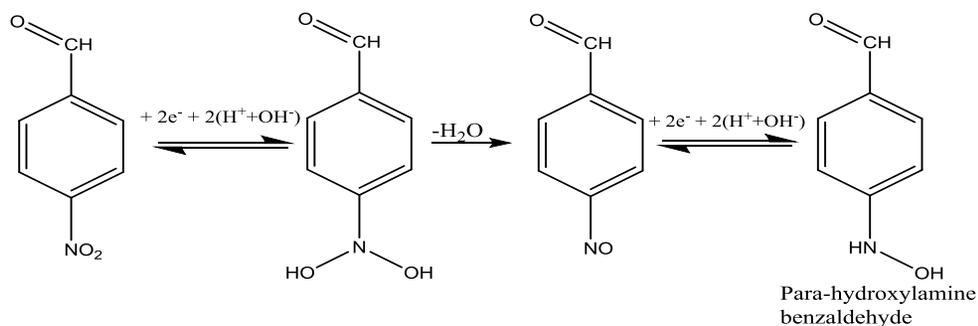
إذاً القمة (B) و هي القمة الأولى من القمتين العائدتين لإرجاع الزمرة الألهيدية

($\text{—CH}=\text{O}$) تقابل انتقال إلكترون واحد إلى جزيء (PNA)، وبمقارنة الارتفاعات بين القمم من الشكل (9) نلاحظ أن ارتفاع القمة (C) يساوي تقريباً ارتفاع القمة (B) و بالتالي يمكن استنتاج أن عدد الإلكترونات المنتقلة في القمة (C) يساوي عدد الإلكترونات المحسوبة للقمة (B) أي $(1e^-)$.

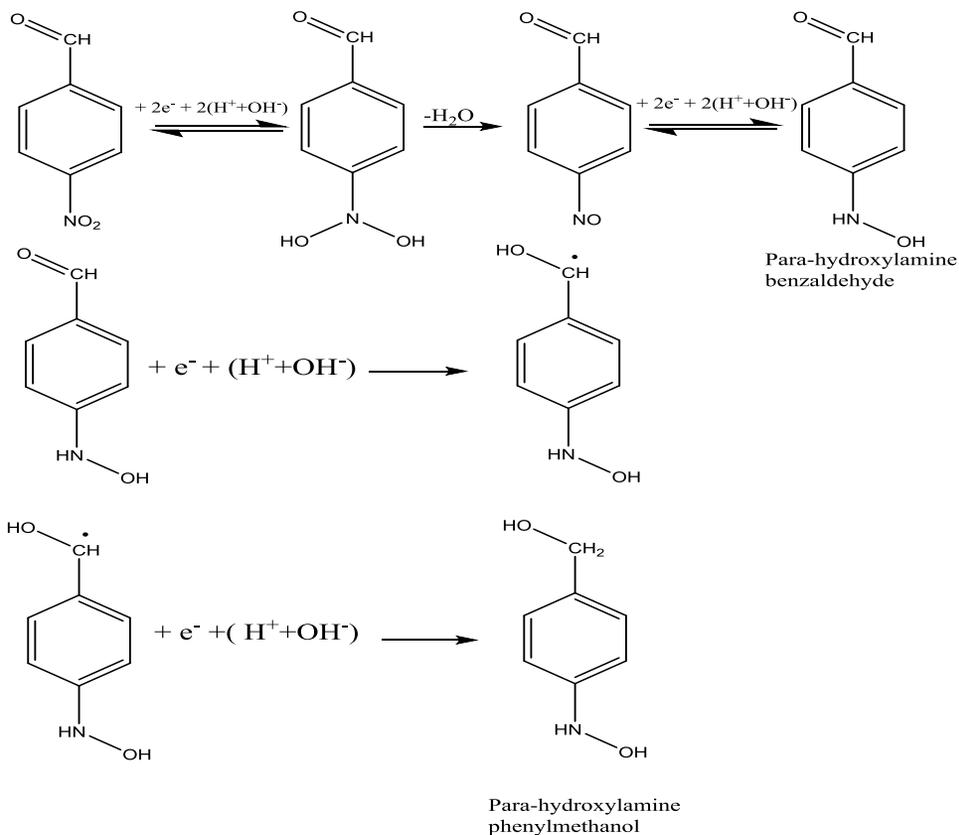
هذا يعني أنه في مركب (PNA) في الوسط المعتدل تنشطر قمة إرجاع الزمرة الألدهيدية إلى قمتين ، تقابل كل قمة انتقال إلكترون واحد ، أي الزمرة الألدهيدية تُرجع بإلكترونين على مرحلتين :



أما بالنسبة للقمة A العائدة للإرجاع الكهروكيميائي لزمرة (NO_2) في الوسط المعتدل (0.5 M KCl) تُرجع زمرة (NO_2) بأربع إلكترونات وفق الآلية [10] :



و بالتالي يمكننا اقتراح الآلية العامة الآتية للإرجاع الكهركيميائي لمركب PNA في الوسط المعتدل حسب الآلية :

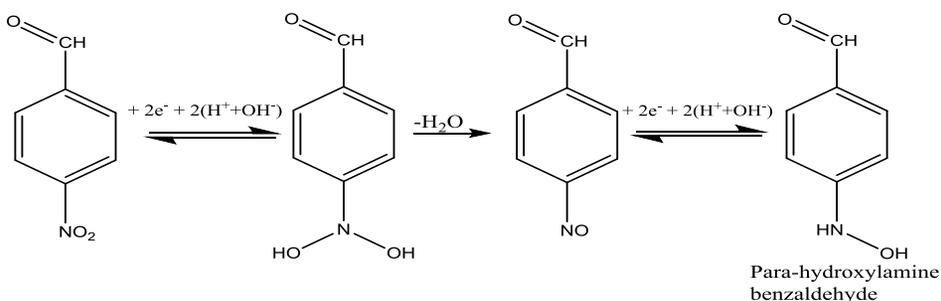


الانتقائية الكموينية:

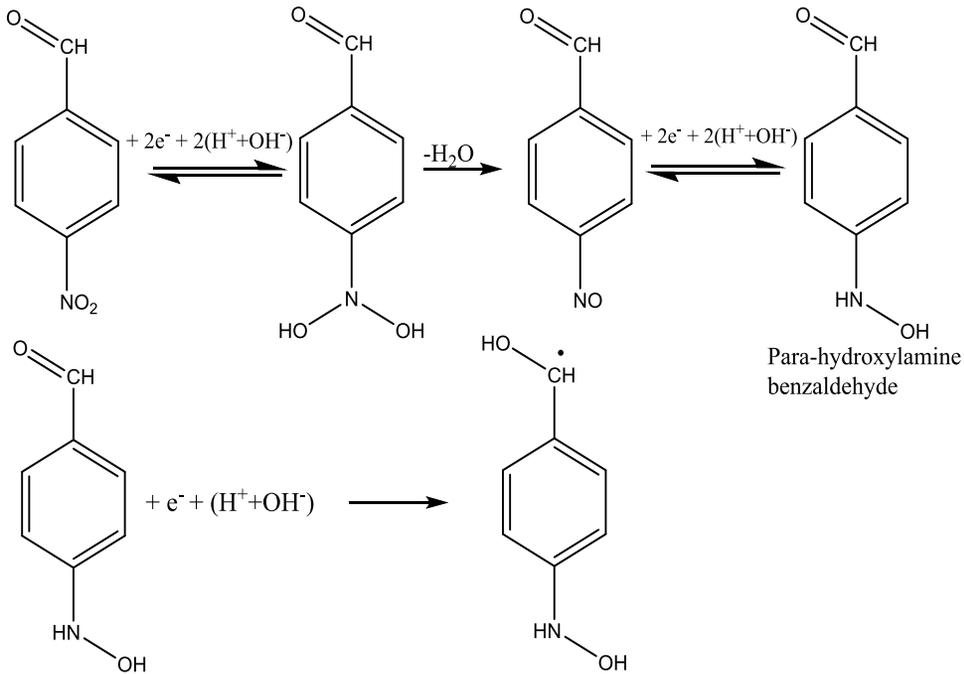
من الشكل (9) نلاحظ أن القمة A الموافقة لإرجاع زمرة النترو بـ $(4e^-)$ نحصل عليها عند كمون (-558.1 mV) و القمة B العائدة لإرجاع الزمرة الألدهيدية بـ $(1e^-)$

نحصل عليها عند كمون (-1332 mV) ، و القمة C العائدة لإرجاع الزمرة الألهيدية بـ ($1e^-$) نحصل عليها عند كمون (-1666 mV) .

وبالتالي لو أخذنا البارامترات الآتية : كمون بداية الإرجاع (0.0 mV) ، كمون نهاية الإرجاع (-600 mV) ، عند نفس التركيز و سرعة المسح سوف نحصل على القمة A فقط الموافقة لإرجاع زمرة النترو NO_2 و بقاء الزمرة -CHO دون إرجاع و بالتالي يتوقف التفاعل عند الحصول على مركب (هيدروكسيل أمين بنز ألدهيد) وفق الآلية :



و لو أخذنا البارامترات الآتية : كمون بداية الإرجاع (0.0 mV) ، كمون نهاية الإرجاع (-1400 mV) ، عند نفس التركيز و سرعة المسح ، سوف نحصل على القمتين (A , B) فقط الموافقتين لإرجاع زمرة NO_2 بـ ($4e^-$) و إرجاع زمرة -CHO بـ ($1e^-$) و بالتالي يمكن اقتراح الآلية الآتية:



و نحصل على جذر حر يمكن أن يتفاعل بسهولة لإعطاء نواتج جديدة.

دراسة تأثير الفعل الميزوميري الساحب لزمرة النترو NO_2 على الإرجاع الكهركيميائي لمركب (PNA):

عند دراسة الإرجاع الكهركيميائي لمركب البنز ألهيد ($Ar - CHO$) غير المستبدل في الوسط المائي المعتدل ، وجدنا أن الزمرة الألهيدية تُرجع بـ $(2e^-)$ و بقمة واحدة (مرحلة واحدة) عند كمون $(E = -1481.14 \text{ mV})$.

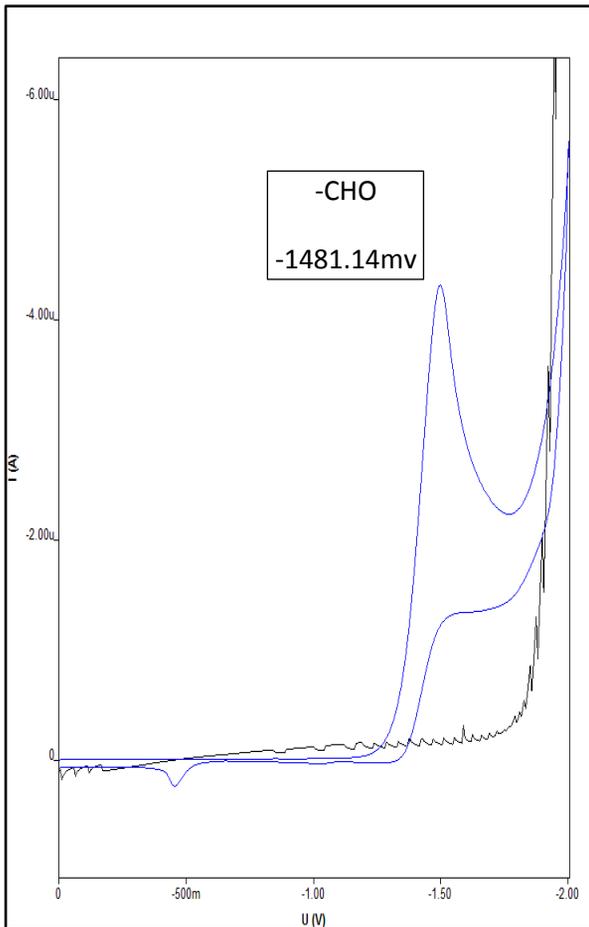
وعند دراسة الإرجاع الكهركيميائي لمركب بارا نترو بنز ألهيد ($Ar - CHO NO_2$) الحاوي على زمرة NO_2 الساحبة ميزوميرياً في الموقع (بارا) بالنسبة للزمرة الألهيدية في الوسط المائي المعتدل، وجدنا أن الزمرة الألهيدية تُرجع بـ $(2e^-)$ و على مرحلتين حيث

انشطرت القمة إلى قمتين تقابل كل قمة انتقال إلكترون واحد
: ($E_1 = -1332 \text{ mV}$, $E_2 = -1666 \text{ mV}$)

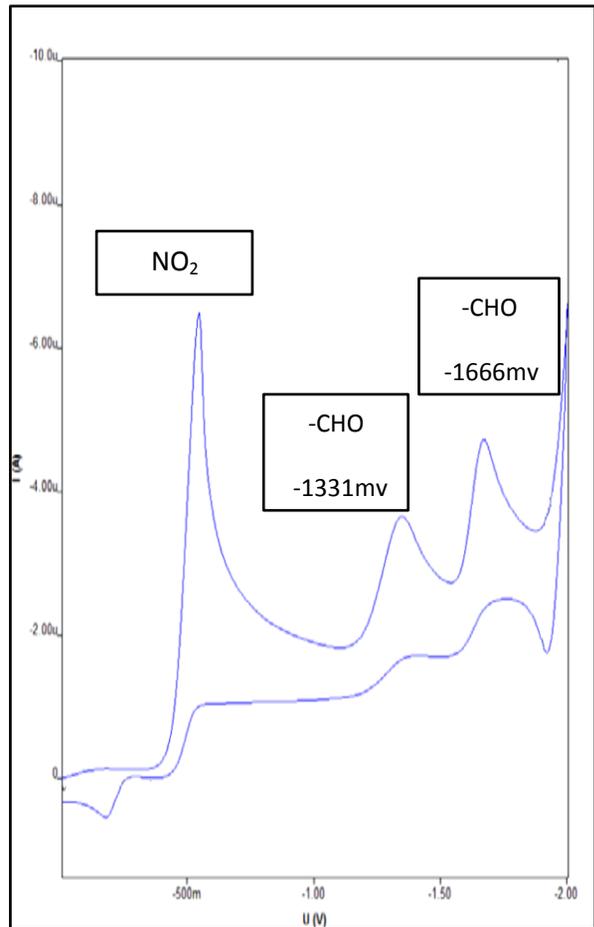
المركب	E (mV) -CHO		ملاحظات
BA	-1481.14		قمة واحدة
PNA	-1332	-1666	قمتين

الجدول(1): كمونات إرجاع الزمرة الألهيدية (-CHO) في مركبات (BA) و (PNA) على
مسرى قطرة الزيتق المعلقة في الوسط المعتدل

بالمقارنة بين الحالتين نلاحظ انزياح في كمون إرجاع الزمرة الألهيدية للإلكترون الأول
نحو القيم الأقل سلبية ، و ذلك في مركب (PNA) الحاوي على الزمرة الساحبة ، مقارنة
مع مركب (BA) غير المستبدل ، كما نلاحظ انشطار قمة الإرجاع إلى قمتين في
المركب الحاوي على الزمرة الساحبة :



الشكل (13): إرجاع (BA) في الوسط المعتدل

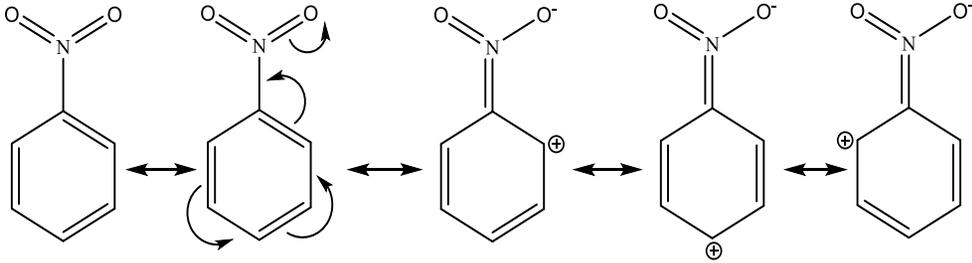


الشكل (14): إرجاع (PNA) في الوسط المعتدل

التفسير:

نفسر الانزياح الحاصل في كمون إرجاع الزمرة الألدهيدية للإلكترون الأول نحو القيم الأقل سلبية ، وبالتالي زيادة سهولة الإرجاع عند وجود الزمرة NO_2 الساحبة للإلكترونات ميزوميرياً في الموقع بارا من الحلقة العطرية ، بأن الزمرة NO_2 ذات الفعل الميزوميري الساحب تعمل على سحب إلكترونات الرابطة الثنائية لذرات كربون الحلقة العطرية لكون ذرة (N) ذات كهرسلبية أعلى من ذرات كربون الحلقة العطرية ، و لوجود مراكز غير

مشبعة بسبب الرابطة الثنائية ($O=N=O$) ، ينتج عن ذلك طنين بين الروابط الثنائية للحلقة العطرية و زمرة NO_2 و ترك شحنات موجبة على مواقع أورثو و بارا بينما لا تتأثر مواقع ميتا بعملية السحب [11]، و نتيجة لذلك تظهر شحنة موجبة على مواقع أورثو و بارا .



مما سبق نستنتج أن الزمرة الساحبة NO_2 تزيح كمون إرجاع الزمرة المدروسة إلى قيم أقل سلبية عند وجودها في الموقعين أورثو و بارا بالنسبة للزمرة الساحبة لأن الزمرة الساحبة تخفف الكثافة الإلكترونية في الموقعين أورثو و بارا و بالتالي تزداد سهولة الإرجاع.

هذا يعني أن الانزياح الحاصل في كمون إرجاع الزمرة الألهيدية للإلكترون الأول في مركب (PNA) نحو القيم الأقل سلبية بالمقارنة مع مركب (BA) غير المستبدل ، يعود إلى التأثير الميزوميري الساحب لزمرة النترو التي عملت على تخفيف الكثافة الإلكترونية في الموقع بارا حيث توجد الزمرة الألهيدية.

انشطار قمة إرجاع الزمرة الألهيدية إلى قمتين ، يمكن أن يُعزى أيضاً لوجود زمرة NO_2 التي أرجعت عند كمونات أقل سلبية ونتيجة لذلك تكون قد امتزت بعض جزئيات بارا نترو بنز ألهيد (PNA) على سطح المسرى ، الأمر الذي يؤدي إلى عرقلة إرجاع

الزمرة الألهيدية ، و إرجاعها على مرحلتين ظهرتا على شكل قمتين كاتوديتين تعبر كل قمة عن إلكترون واحد.

الاستنتاجات و التوصيات :

- 1- يمكن استخدام الطريقة البولاروغرافية بكفاءة عالية في إرجاع المركبات الحاوية على الزمرة الألهيدية على مسرى الزئبق القطار .
 - 2- بينت الدراسة البولاروغرافية أنه في الأوساط المائية المعتدلة، يُرجع مركب البنز ألهيد كهركيميائياً بالإلكترونين و بقمة واحدة و ينتج مركب الفينيل ميتانول.
 - 3- يؤدي وجود زمرة النترو الساحبة للالكترونات في الموقع بارا إلى انشطار قمة إرجاع الزمرة الألهيدية إلى قمتين تقابل كل قمة انتقال الكترون واحد و نحصل على مركب بارا هيدروكسيل أمين الفينيل ميتانول.
 - 4- يؤدي وجود زمرة النترو الساحبة للالكترونات في الموقع بارا إلى انزياح كمون إرجاع الزمرة الألهيدية إلى القيم الأكثر إيجابية و ازدياد سهولة الإرجاع.
 - 5- نوصي بالاستفادة من هذه الدراسة ، في استخلاص المركبات الناتجة و عزلها بالطرائق العضوية المعتمدة.
-

المراجع :

- 1 - Issa. F, Bazbouz. A, Lababidi. S, Syria.(2009). **Exercises in organic chemistry**. ALBaath University , Part One – 199.
- 2 - HASAN.S,2014- **Automated Chemical Analysis Electrolysis Methods** . Baghdad University , Iraq , Chapter II , 16
- 3 - AN, M., KAWAMATA, Y., & BARAN, P. S. (2017). **Synthetic Organic Electrochemical Methods Since: On the Verge of a Renaissance**. Chemical Reviews, 117(21), 13230–13319. doi:10.1021/acs.chemrev.7b00397
- 4 - STRADINS, J. 1964. **Studies on the electrochemical mechanism of reduction of carbonyl compounds**. Electrochimica Acta, 9(6), pp.711-720.
- 5 - BAKIR. D, SHEIKH. M, MUALLA.H ,2004 - **Physical Chemistry 3**. Al-Baath University, first edition. Syria, 420.
- 6- BAKIR, D, NAQAR, S, 2010 - **The kinetics of chemical reactions**. Al-Baath University, first edition. Syria, 460.
- 7- Maïranovskii, S. and Zuman, P. (1968). Catalytic and kinetic waves in polarography. New York: Plenum Press.
- 8- Paduszek-Kwiatek, B., & Kalinowski, M. K. (1984). **Effect of carboxylic acids on the cathodic reduction of benzophenone in N,N-dimethyl-formamide. Polarographic and CNDO/2 studies**. Electrochimica Acta, 29(10), 1439–1442.
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(84\)87024-3](https://doi.org/10.1016/0013-4686(84)87024-3)
- 9- Spritzer, L., & Zuman, P. (1981). **Polarographic reduction of aldehydes and ketones**. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 126(1–3), 21–53.
[https://doi.org/10.1016/s0022-0728\(81\)80419-6](https://doi.org/10.1016/s0022-0728(81)80419-6)

10 – Bilal.O. (Syria).(2021) **Electrochemical reduction of the carboxylic group of benzoic acid by polarographic method.**

.Journal of ALBaath University, folder (43).

11 - Issa. F, Bazbouz. A, Lababidi. S, Syria.(2009). **Exercises in organic chemistry.** ALBaath University , Part One – 199.

تحضير وتوصيف مشتق إيثري من الكلورفينيرامين ودراسة بعض خصائصه الفيزيائية والحيوية

فاطمة العاشق*، د. محمد كيشي**

المُلخَص

تم في هذا البحث إجراء تفاعل الغليسول مع الكلورفينيرامين باعتباره مضاد الهيستامين لتحضير أحادي إيثر الغليسول باستخدام شروط مناسبة، حيث تم استخدام حفاز أساسي (ثالثي بوتوكسيد الصوديوم) بنسبة مولية للمواد المتفاعلة (غليسول: كلورفينيرامين) (1:10)، وذلك عند درجة حرارة 100°C وزمن تفاعل قدره تسع ساعات حيث تم الحصول على المنتج المطلوب بانتقائية عالية ومردود جيد (58%).

بعد ذلك تم تحديد بعض الخصائص الفيزيائية لنتائج التفاعل من خلال قياس كلاً من: (اللزوجة الكينماتيكية، درجة العكارة، الكثافة، وكذلك مقدار حرف الضوء المُستقطب) إضافة إلى الخصائص الحيوية.

تم تتبع سير التفاعل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (T.L.C) ثم فصل ناتج التفاعل وتمت تثقيته كروماتوغرافياً وحُدِدت بنيته الجزيئية باستخدام الطرائق الطيفية المناسبة FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$

الكلمات المفتاحية: الغليسول - مضادات الهيستامين - الكلورفينيرامين - إيثرات الغليسول.

(* باحثة علمية في قسم الكيمياء (كيمياء عضوية) - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سوريا.
(** مُدرّس دكتور في الكيمياء العضوية: قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سوريا.

Preparation and Characterization of Ether Derivative of Chlorpheniramine and Study of some its Physical and Biological Properties

Fatima Alashek *, Dr. Mohammad keshe **

Abstract

In this paper, the glycerol has reacted with chlorpheniramine as a nonsteroidal anti-inflammatory to prepare mono-ether glycerol using appropriate conditions, basic catalyst (tert- sodium butoxide) was used with a molar ratio (chlorpheniramine: glycerol) (1:10), a temperature of 100°C and reaction time is nine hours and the product was obtained with high selectivity and good yield (58%).

After that, some physical properties of the reaction product were determined by measuring: (the kinematic viscosity, turbidity, and density, and amount of deflection of the polarized light) In addition to the biological properties.

The reaction followed by using thin layer chromatography (T.L.C), then the product was separated and purified, the molecular structures have determinate by spectroscopy methods FT- IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR.

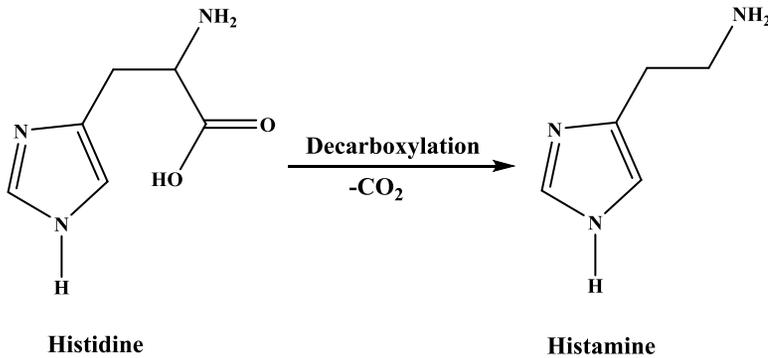
Key words: Glycerol - Antihistamines – Chlorpheniramine - Glycerol Ethers.

*) Scientific Researcher: Department of chemistry (Organic Chemistry) - Faculty of science-Albaath university Homs - Syria

***) Doctor of Organic Chemistry: Department of chemistry - Faculty of science- Albaath university Homs-Syria.

1- المقدمة:

تُعتبر مضادات الهيستامين (Antihistamines) إحدى المجموعات الدوائية التي تُوصف لمعالجة أعراض الحساسية الناتجة عن زيادة إفراز الهيستامين بالجسم، وذلك عن طريق الارتباط بمستقبلات الهيستامين الموجودة على سطح الخلايا في الجسم الحي وتمنع ارتباط الهيستامين بها، مما يحد من التأثيرات المُسببة للحساسية. يُعد الهيستامين مادة كيميائية تنتجها الخلايا الحية في جميع أنحاء الجسم كجزء من الاستجابة الالتهابية للجسم ضد الحساسية أو العدوى أو الإصابة، ويقوم بالتأثير على الخلايا من خلال ارتباطه بمستقبلاته الموجودة في الجسم، حيث يتم تصنيع الهيستامين حيويًا بتفاعل نزع الزمرة الكربوكسيلية (Decarboxylation) من الحمض الأميني الهيستادين (Histidine) بوجود أنزيم [1] وفق المخطط التالي:

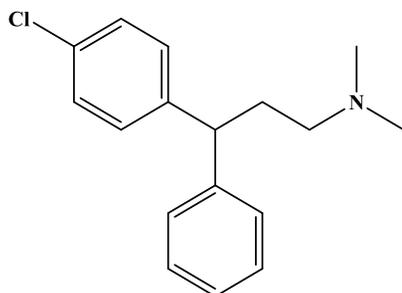


المخطط (1): تشكل الهيستامين من الهيستادين.

تُقسم مُضادات الهيستامين إلى مجموعتين رئيسيتين حسب نفوذها عبر الحاجز الدماغي الدموي [2]، مضادات الهيستامين من الجيل الأول "H1" التي تعمل على التصدي لتأثير الهيستامين في الجسم، و التي تم اكتشافها في عام 1937 [3] حيث توصل الباحثان بوفيه وستوب (Bovet and Staub) إلى أن بعض إسترات الفينول يمكن أن تثبط بعض أنشطة الهيستامين في الجسم، وفيما بعد تم استخدام العديد من

المواد كمواد مُثبّطة لتأثير الهيستامين نذكر منها: كلورفينيرامين (Chlorpheniramine)، برومفينيرامين (Brompheniramine)، بروميثازين (Promethazine)، وفي عام 1980 تم إدخال الجيل الثاني "H2" من مُضادات الهيستامين التي تُعتبر أكثر فعالية وأقل تخدير من الجيل الأول، لأنها لا تعبر الحاجز الدماغي الدموي، حيث يعتمد مبدأ عمل هذه الفئة من الأدوية على منع تحرير الهيستامين في الجسم الذي يُعتبر المُسبب الرئيس لأعراض الحساسية، والتي تُستخدم على نطاق واسع [4]، ومن أمثلة عليها سيتريزين (Cetirizine)، لوراتادين (Loratadine)، فيكسوفينادين (Fexofenadine).

تُستخدم مُضادات الهيستامين على نطاق واسع لعلاج التهاب الأنف التحسسي والإقياء ولعلاج القلق، ومن أبرز هذه المركبات الكلورفينيرامين الذي يملك الصيغة الكيميائية وفق الشكل (1) [5]، حيث يقوم بعلاج التهاب الأنف التحسسي والطفح الجلدي والحكة، كما يدخل في تركيب أدوية نزلات البرد إلا أن له آثاراً جانبية مُتعددة مثل: الدوار، النعاس، جفاف الفم، التوتر، وفقدان الشهية. [6]



الشكل (1): الصيغة الكيميائية للكلورفينيرامين.

يتمتع الغليسرول بأهمية كبيرة في العديد من المجالات ذات التطبيقات المُتنوعة، إذ يدخل الغليسرول في تفاعلات عضوية مختلفة مُعطياً مُركبات مُتنوعة تدخل في الصناعة [7]، لعل أبرزها تفاعل الأيثر [8] لإنتاج إيثرات الغليسرول ذات الاستخدامات المُتعددة.

حيث يُعد تفاعل أيثرة الغليسول مع المركبات الدوائية التي تنتمي إلى صنف مُضادات الهيستامين من التفاعلات المهمة، وذلك نظراً لقلة الدراسات المُستخدمة في تحضير إيثرات دوائية للغليسول وذلك بغية تحسين وتطوير البنية الكيميائية للأدوية.

2-هدف البحث:

يهدف هذا البحث إلى اصطناع إيثر أحادي الغليسول وذلك بمفاعلة الغليسول مع الكلورفينيرامين باستخدام حفاز أساسي (ثالثي بوتوكسيد الصوديوم) وتوصيفه باستخدام التقنيات المطيافية المناسبة، ثم دراسة بعض الخصائص الفيزيائية والحيوية للمنتج المُحضّر.

3- القسم العملي:

3-1- الأجهزة والأدوات المستخدمة:

- مطياف الطنين النووي المغناطيسي نموذج 400MHz من شركة Bruker السويسرية الموجود في هيئة الطاقة الذرية.
- جهاز مطيافية الأشعة ما تحت الأحمر نموذج FT-IR-4100 من شركة Jasco اليابانية الموجود في قسم الكيمياء كلية العلوم جامعة البعث.
- جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) الموجود في قسم الهندسة الكيميائية كلية الهندسة الكيميائية والبترولية جامعة البعث.
- جهاز الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء (HPLC) ذات الطور المعكوس من شركة (knauer) تحليلي مزود بمضخة وكاشف UV-Vis وعمود C₁₈ نوع ODS.
- صفائح كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة من الألمنيوم مطلية بالسليكا جل 60F₂₅₄ قياس 20 X 20 من شركة Merck الألمانية.

- صفائح كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة تحضيرية من الزجاج مطلية بالسيليكا جل 60F₂₅₄ قياس 20 X 20 من شركة Merck الألمانية.
- مقياس لزوجة كيناميكية نوع Fungilab Size: 200 .
- مقياس كثافة مارك Iso lab D 97877 Wertheim – Germany
- جهاز قياس عكارة Martini instruments Mi 415 .
- جهاز الاستقطاب الضوئي .
- حاضنة جرثومية نوع memert .
- أطباق بتري وأوساط زرع جرثومية .
- فرن تجفيف نوع memert .
- سخانة مزودة بمبرد عكوس .
- مجموعة من الأدوات الزجاجية المختلفة

2-3- المواد الكيميائية المستخدمة:

الجليسرول (99%)، الكلورفينيرامين (99%)، ثالثي بوتوكسيد الصوديوم، رباعي بوتيل هيدروكسيد الأمونيوم، ميثانول، خلاص الإيثيل، كبريتات الكالسيوم اللامائية من انتاج شركة Merk الألمانية.

3-3- طريقة العمل:

يُضاف إلى حوجلة كروية مصنفرة مجهزة بمبرد عكوس و محرك مغناطيسي (0.3335g- 0.00363mol) من الجليسرول، ثم يُضاف (4% mol) من الحفاز الأساسي ثالثي بوتوكسيد الصوديوم وبعدها يُضاف (5% mol) من رباعي بوتيل هيدروكسيد الأمونيوم لتأمين الوسط الأساسي اللازم للتفاعل وثم يُضاف (-0.1g 0.000363mol) من الكلورفينيرامين، يُحرك مزيج التفاعل في حمام زيتي عند درجة حرارة 100°C مع مراقبة سير التفاعل بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (T.L.C)

باستخدام جملة جرف مكونة من (ميتانول %100) ، وبعد زمن 9 ساعات يُترك مزيج التفاعل ليبرد، ثم يُضاف له ماء مقطر وذلك لحل الغليسول الفائض والمستخدم كمادة مُتفاعلة ومذيب، ثم يُرشح مزيج التفاعل، ويُستخلص باستخدام مذيب خلات الإيثيل ثلاث مرات متتالية وذلك بإضافة 10ml خلات الإيثيل في كل مرة، بعد ذلك يُفصل الطور العضوي ويُضاف له كبريتات الكالسيوم اللامائية ويُبخّر المذيب بعد الترشيح، لِيُنقى الناتج باستخدام كروماتوغرافيا الصفيحة الزجاجية، فيتم الحصول على مُنتج زيتي القوام أصفر اللون لزج بمردود(58%).

3-4- دراسة الخصائص والتطبيقات:

3-4-1- قياس درجة العكارة Degree of Turbidity :

حيث يُوضع 5ml من المحلول في عبوة مخصصة وتوضع ضمن جهاز قياس العكارة، وتُقاس درجة العكارة للتركيز المُحضّر.

3-4-2- قياس اللزوجة Viscosity :

يُضاف إلى مقياس اللزوجة "مقياس أوستفالد" (size 200) 5ml من المحلول المُحضّر سابقاً، ويُوضع في حمام مائي مع التحريك على درجة حرارة 40°C، ثم يُقاس الزمن اللازم لمرور المحلول ضمن المقياس ثم يُضرب بثابت الجهاز ليتم الحصول على قيمة اللزوجة وفق العلاقة الآتية:

$$C=Q.T$$

Q: ثابت الجهاز ويساوي 0.094236 عند درجة الحرارة 40°C.

T: الزمن اللازم لمرور المحلول ضمن الانتفاخين.

3-4-3 - قياس الكثافة Density :

يتم ذلك باستخدام مقياس الكثافة ومن ثم تطبق علاقة الكثافة:

$$d=m/v$$

m: وزن المحلول (gr)

v: حجم المحلول (ml)

3-4-4- قياس حرف الضوء المستقطب:

يتم القياس باستخدام جهاز حرف الضوء المستقطب وثم تطبيق العلاقة:

$$[\alpha]_{25}^D = \frac{100 \times \alpha}{L \times C}$$

α : زاوية الدوران

L: طول الأنبوب ويقدر ب: dm

C: تركيز المادة وتقدر ب: gr/100ml

3-4-5- دراسة الخصائص الحيوية للإثرات الناتجة:

يتم تحضير محلول للناتج المُحضر في هذا البحث بتركيز $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$

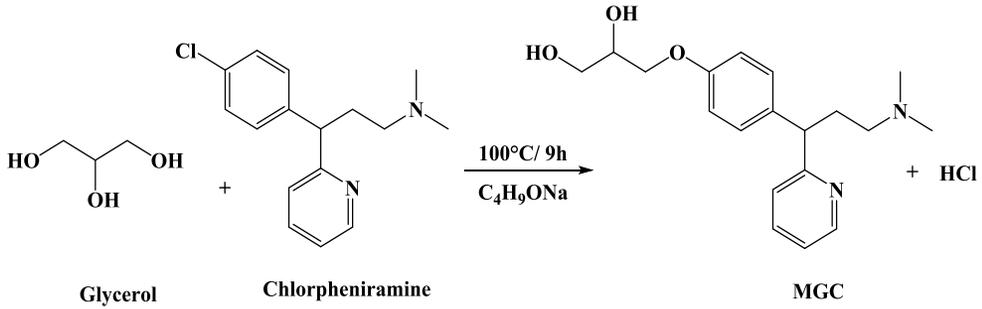
لتحديد الفعالية الحيوية ضد جرثومة (-) *Pseudomonas* وجرثومة
Staphylococcus aureus (+).

بداية تم تحضير محلول من TSB (Tryptic soy broth) وذلك بحل (1.5) gr منه في (50 ml) ماء مقطر ومن ثم تسخينه حتى درجة الغليان وتركه حتى تصبح درجة حرارته (45-50 °C)، وبعد نمو الأحياء الدقيقة حُضر وسط الزرع باستخدام Nutrient Agar (NA) بإذابة (5.6gr) في (200 ml) ماء مُقَطَّر للحصول على تركيز 0.028 gr/ml وذلك بتسخين المحلول حتى الغليان، ومن ثم تركه حتى يبرد للدرجة (40-45 °C) ثم يُصب المحلول في أطباق بتري ويُترك حتى يتحول إلى جيلاتين ومن ثم إجراء زرع للبكتيريا، بعد ذلك يتم حقن محلول المركب بشكل منفصل في أطباق بتري ليتم قياس قطر الهالة المُتشكلة بعد الحضانة لمدة أربعة وعشرون ساعة وذلك على درجة حرارة 37 °C درجة مئوية.

4 - النتائج والمناقشة:

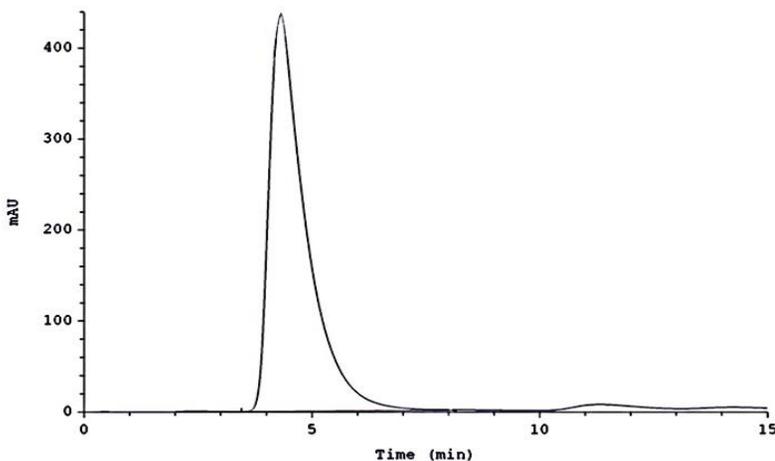
أولاً: تم تحضير أحادي غليسرول الكلورفينيرامين "MGC":

من خلال تفاعل الغليسرول مع الكلورفينيرامين بوجود حفاز أساسي مناسب وفق التفاعل التالي:

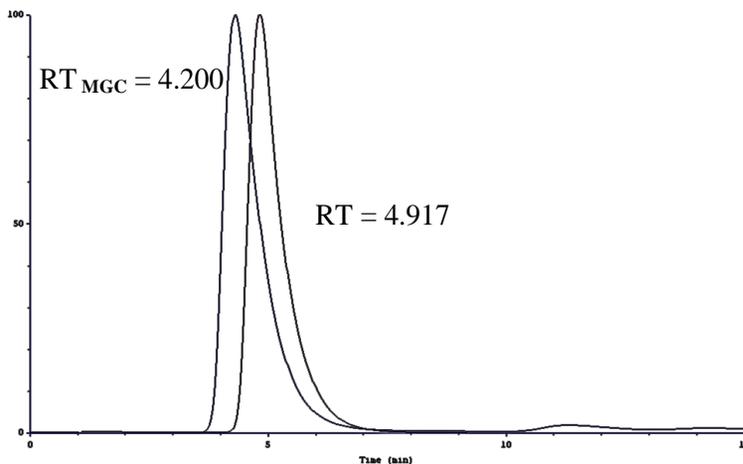


المخطط (2): تفاعل أيثرة الكلورفينيرامين مع الغليسرول.

تم تتبع سير التفاعل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة T.L.C، و بعد التأكد من نهاية التفاعل تم استخلاصه وتنقيته كروماتوغرافياً، حيث تم التأكد من نقاوة المركب المُحضر (MGC) باستخدام جهاز كروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء (HPLC)، تُوضح الأشكال (2-3) الكروماتوغرام للنتائج الذي تم الحصول عليه (وذلك استخدام طور ثابت C18 وطور متحرك من الأسيتونتريل) و التراكب للمادة الأولية معه، حيث يُلاحظ وجود قمة واحدة واضحة للمنتج بزمان احتفاظ (RT= 4.200) مختلفة عن زمن احتفاظ الكلورفينيرامين (RT= 4.917) وهذا دليل على تشكل المركب.



الشكل (2): كروماتوغرام الإيثر "MGC".



الشكل (3): التراكب لكل من الكلورفينيرامين والمنتج "MGC".

بعد ذلك تم تحديد بنية المركب الناتج "MGC" بالطرائق الطيفية المناسبة:

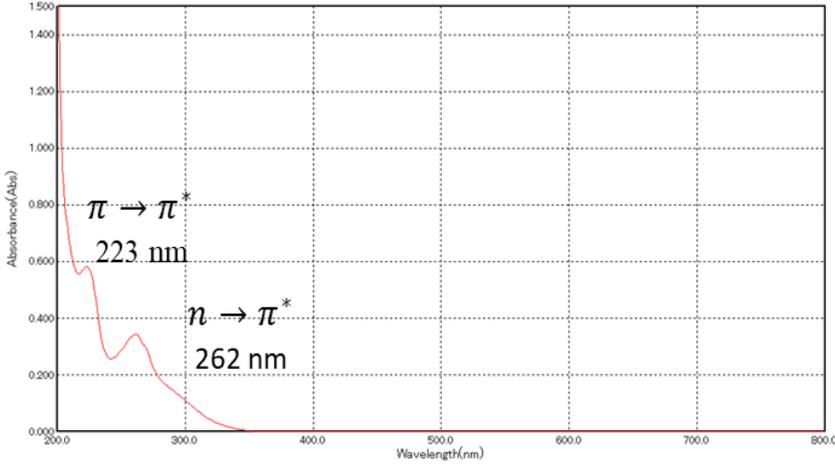
($^{13}\text{C-NMR}$, $^1\text{H-NMR}$, FT-IR, UV-VIS)

A- طيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-VIS):

تم تسجيل طيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية للمركب MGC الشكل (4)

حيث يُلاحظ من الشكل ظهور عصابة امتصاص الكترونية عند 223nm عائدة إلى

الانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ (للحلقات العطرية بالمركب الحاوية على أزواج إلكترونات رابطة) والثانية عند طول موجة 262 nm عائدة للانتقال $n \rightarrow \pi^*$ (للزمر الأوكسوكرومية

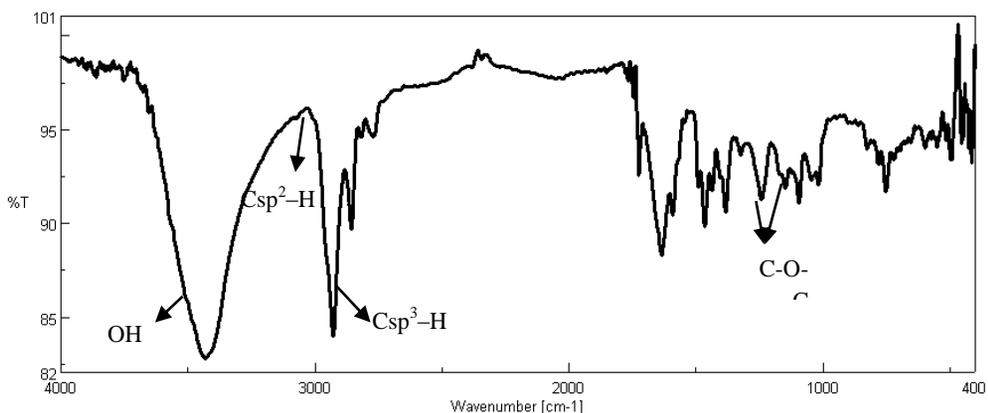


بالمركب الحاوية على أزواج إلكترونات لرابطة)

الشكل (4): طيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية للمنتج "MGC".

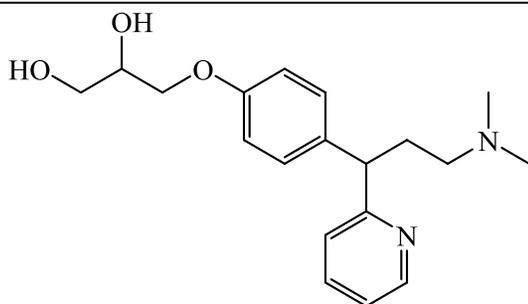
B- طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR):

تم تسجيل طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب MGC الشكل (5) حيث أظهر الطيف وجود امتصاصات مميزة عائدة إلى زمرة الهيدروكسيلية (OH) عند 3430.74cm^{-1} إضافة إلى الامتصاصين المميزين للزمرة الإثيرية (C-O-C) عند $1240.97 - 1147.44\text{cm}^{-1}$ ، يوضح الجدول (1) قيم الأعداد الموجية الموافقة لامتصاصات طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب المُحضّر.



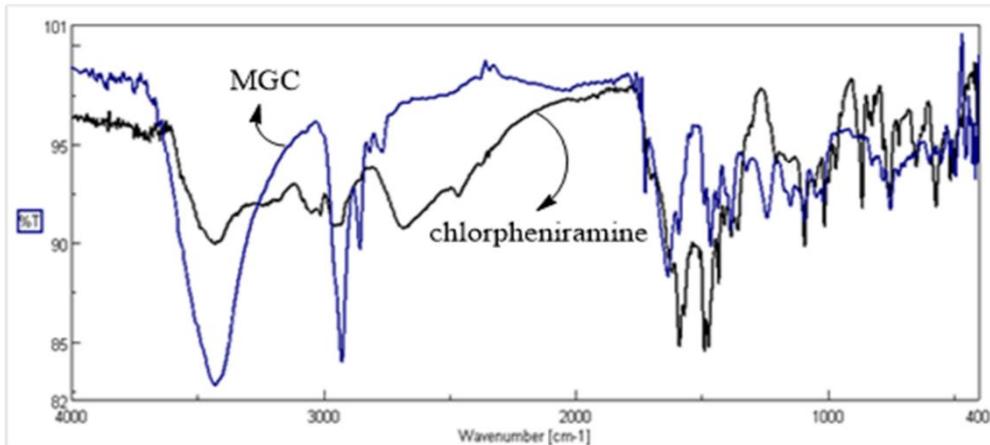
الشكل (5): طيف الأشعة تحت الحمراء لـ "MGC" في KBr.

الجدول (1): تفسير طيف الأشعة تحت الحمراء لـ "MGC".



C-N	C-O-C	CH ₂ Bent	Csp ³ -H	Csp ² -H	OH	المجموعة الوظيفية
1093.67	1147.44 1240.97	1464.67	2927.41	3072.05	3430.74	العدد الموجي cm ⁻¹

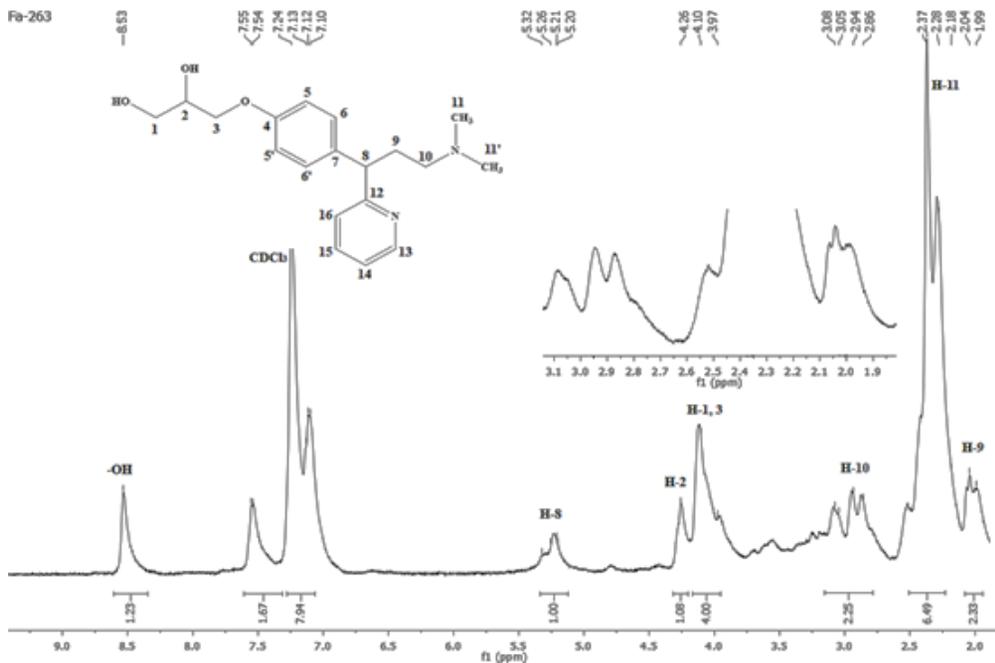
حيث يُلاحظ من مقارنة طيفي كلٍ من الكلورفينيرامين والإيثر الناتج، ظهور عصابات امتصاص عائدتين للزمرة الإيثرية عند 1147.44 - 1240.97 cm⁻¹ لم تكن موجودة بالكلورفينيرامين.



الشكل (6): طيف التراكب لكل من الكلورفينيرامين والمنتج "MGC"

C- طيف الرنين النووي البروتوني $^1\text{H-NMR}$:

تم سحب طيف الطنين النووي البروتوني $^1\text{H-NMR}$ لـ: "MGC" باستخدام مذيب الكلوروفورم المُدَيتر.



الشكل (7): طيف $^1\text{H-NMR}$ للنتائج "MGC" (400 MHz , CDCl_3 , $\delta_{\text{TMS}} = 0$ ppm)

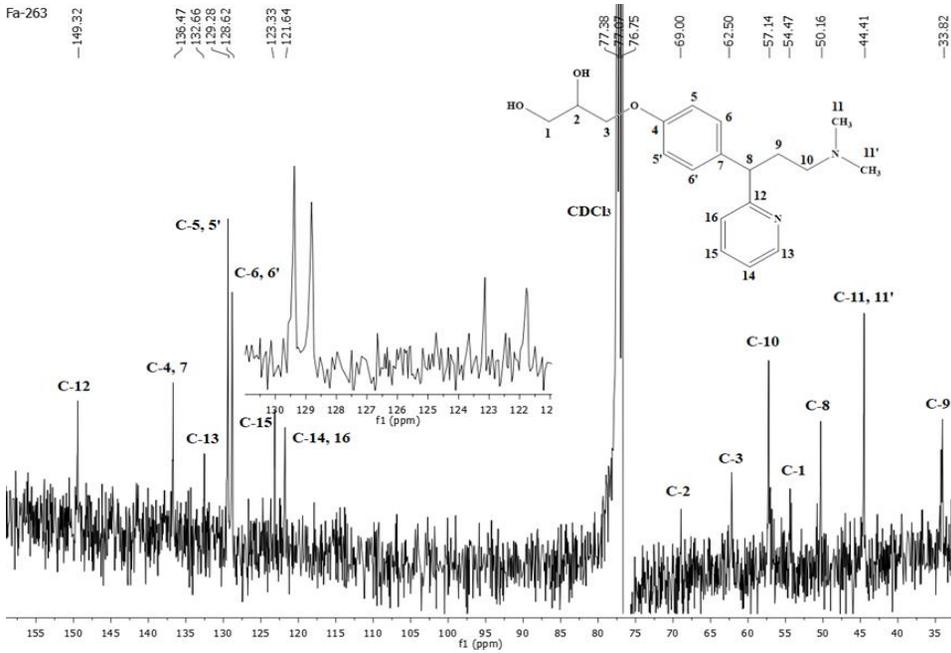
ويُظهر الجدول التالي تفسير طيف النووي المغناطيسي البروتوني لـ "MGC":

الجدول (2): تفسير طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني لـ "MGC":

نوع ذرة الهيدروجين	$^1\text{H-NMR}$ [δ , Ppm]	No.
أليفاتية	3.97 (d t, 4H, $J=4\text{Hz}$)	1-3
أليفاتية	4.26 (m, 1H)	2
أليفاتية	5.21-5.20 (t, 1H, $J=4\text{Hz}$)	8
أليفاتية	2.04-1.99 (q, 2H, $J=8\text{Hz}$)	9
أليفاتية	3.18-2.86 (t, 2H, $J=8\text{Hz}$)	10
أليفاتية	2.28-2.18 (S, 6H)	11
عظمية	7.10-7.13 (m, 4H) 7.54-7.55 (m, 4H)	H-Ph
غولية	8.53 (S, 1H)	-OH

D- طيف الطنين النووي الكربوني $^{13}\text{C-NMR}$:

كما تم سحب طيف الطنين النووي الكربوني $^{13}\text{C-NMR}$ لـ "MGC" باستخدام مذيب الكلوروفورم المُدَيَّر، حيث يُوضَّح الطيف التالي وجود 14 إشارة كربونية عائدة إلى 19 ذرة كربون في المركب المُحضَّر مع مراعاة التناظر.



الشكل (8): طيف $^{13}\text{C-NMR}$ للناتج "MGC" (125 MHz , CDCl_3 , $\delta_{\text{TMS}} = 0$ ppm)

ويُوضَّح الجدول التالي انزياح ذرات الكربون في الطيف للمركب:

الجدول (3): تفسير طيف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني لـ "MGC":

رقم ذرة الكربون	الانزياح الكيميائي ppm	رقم ذرة الكربون	الانزياح الكيميائي ppm
9	33.82	7	54.47
10	57.14	2	69.00
11', 11	44.41	3	62.50
12	149.32	4, 7	136.47
13	132.66	5', 5	129.28
14-16	121.64	6', 6	128.62
15	123.33	8	50.16

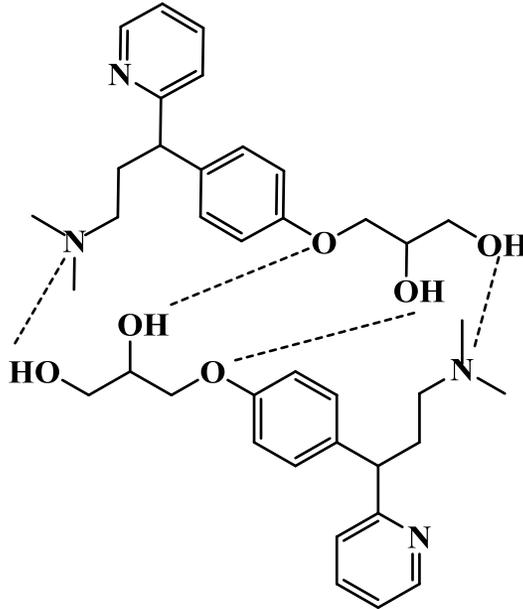
ثانياً: دراسة الخصائص والتطبيقات:

تم تحضير محلول كلوروفورمي للنواتج المُحضّر "MGC" بتركيز 0.05 gr/10ml، وبعدها تم تحديد بعض الخصائص الفيزيائية حيث تم قياس درجة اللزوجة الكينماتيكية باستخدام مقياس أوستفالد والذي يعتمد على تأثير الجاذبية الأرضية في سير طبقات المحلول، وبتطبيق العلاقة (*) نحصل على اللزوجة الكينماتيكية، كما تمّ قياس درجة الكثافة من خلال تحديد وزن حجم مُحدّد بدقة من المحلول السابق وذلك باستخدام مقياس بكنومتر، إضافة إلى تحديد درجة العكارة باستخدام جهاز قياس العكارة، حيث يُوضح الجدول (4) قيم بعض الخصائص الفيزيائية التي تمّ تحديدها.

الجدول (4): يُظهر نتائج دراسة الخصائص الفيزيائية للمركب الناتج والكلورفينيرامين.

العينة	اللزوجة "St"	الكثافة gr/mL	درجة العكارة (FNU)	حرف الضوء المستقطب $[\alpha]_{25}^D$
"MGC"	0.942	0.875	520	-80
الكلورفينيرامين	0.848	0.620	0	0

يُلاحظ من قيم الجدول السابق إلى أنّ المحلول الكلوروفورمي للعينة المُحضرة يعطي محلول لزج ويُعلّل ذلك بسبب تشكل الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الإيثر المُحضر "MGC" ممّا يعيق تغلغل جزيئات المذيب القطبية وإحاطتها للجزيئية، حيث يُوضح الشكل التالي الروابط الهيدروجينية المُتشكّلة بين جزيئات الإيثر المُحضر "MGC".

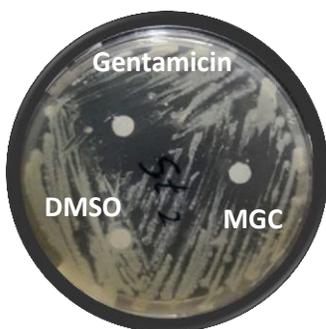


الشكل (9): الروابط الهيدروجينية المُتشكّلة بين جزيئات الإيثر المُحضر "MGC".

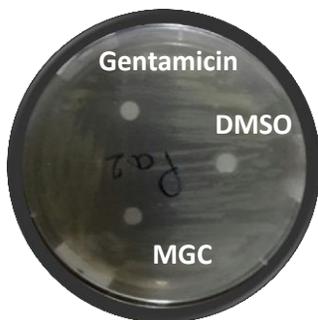
ثالثاً: دراسة الخصائص الحيوية للإثيرات الناتجة:

تم في هذا البحث دراسة فعالية المركبات المُحضرة تجاه نوعين من الجراثيم (سلبية الغرام *Pseudomonas aeruginosa* [9] وإيجابية الغرام *Staphylococcus aureus* [10])

حيث يُقاس طول قطر الهالة المُتشكلة بعد الحضان، إذ يُبين الشكل (10) نتائج الزرع الجرثومي للمركبات المدروسة وكيفية تشكل قطر التنشيط.



***Staphylococcus aureus* (+)**



***Pseudomonas aeruginosa* (-)**

الشكل (10): نتائج الاختبارات الحيوية للنتائج بالمقارنة مع المادة المرجعية.

يُوضح الجدول (5) قيم قطر التثبيط للمركب المُحضّر ومقارنته مع المركب المرجعي (الجنتاميسين)، حيث يُلاحظ من الجدول أنه أظهر فعالية جيدة ضد الجراثيم إيجابية الغرام وسلبية الغرام التي تم العمل عليها، وذلك عند التراكيز المُحضرة. الجدول (5): قيم أقطار التثبيط للنتائج بالمقارنة مع المادة المرجعية الجنتاميسين.

رمز المركب	pseudomonas aeruginosa الزائفة الزنجارية (-)		Staphylococcus aureus المكورات العنقودية الذهبية (+)	
	Gyn	MGC	Gyn	MGC
قطر التثبيط (mm)	26	22	27	21

5-الاستنتاجات:

- تم اصطناع أحادي الإيثر المختلط انطلاقاً من الكلورفينيرامين كمركب دوائي مع الغليسرول الذي يُعد متوافر ورخيص الثمن، كما حُدّدت بنى الناتج بالطرائق الطيفية الحديثة.
- تم استخدام فائض مُحدد من الغليسرول "عشرة أضعاف" كمذيب مناسب لوسط التفاعل إضافة بوصفه مادة مُتفاعلة، إذ يعتبر الغليسرول مذيب صديق للبيئة قابل للتحلل الحيوي ويسهل فصله من وسط التفاعل
- تم التوصل إلى أن استخدام حفاز ثالثي بوتوكسيد الصوديوم بوسط أساسي من رباعي بوتيل هيدروكسيد الأمونيوم قد أعطى النتائج المطلوبة من انتقائية عالية ومردود جيد.
- تم تحديد بعض الخصائص الفيزيائية "اللزوجة الكينماتيكية، درجة العكارة، الكثافة" للمحاليل المائية للإيثر الناتج.

6- المراجع:

- [1]-Huang H, Li Y, Liang J, Finkelman FD. Molecular regulation of histamine synthesis. *Frontiers in immunology*. 2018 Jun 20;9:1392.
- [2]-Muether PS, Gwaltney Jr JM. Variant effect of first-and second-generation antihistamines as clues to their mechanism of action on the sneeze reflex in the common cold. *Clinical Infectious Diseases*. 2001 Nov 1;33(9):1483-8.
- [3]-Bovet D. Action protectrice des ethers phenoliques au cours de intoxication histaminiques. *CR Soc Biol*. 1937:547-9.
- [4]-Emanuel MB. Histamine and the antiallergic antihistamines: a history of their discoveries. *Clinical & Experimental Allergy*. 1999 Jul;29:1-1.
- [5]-Hall, E.J. and Hall, G.J., 2014. Chlorpheniramine.
- [6]-A Report From CEN. A Large-Scale, Office-Based Study Evaluates The Use Of A New Class Of Nonsedating Antihistamines. *The Journal of the American Board of Family Practice*. 1990 Oct;3(4):241-52.
- [7] - Nanda MR. Catalytic Conversion of Glycerol to Value-Added Chemical Products
- [8]-Chiosso ME, Casella ML, Merlo AB. Synthesis and catalytic evaluation of acidic carbons in the etherification of glycerol obtained from biodiesel production. *Catalysis Today*. 2021 Jul 15;372:107-14.
- [9]-Wu W, Jin Y, Bai F, Jin S. *Pseudomonas aeruginosa*. In *Molecular medical microbiology* 2015 Jan 1 (pp. 753-767). Academic Press
- [10]-Taylor TA, Unakal CG. *Staphylococcus aureus*. *StatPearls [Internet]*. 2021 Jul 21.

تحضير المركب السيراميكي $ZnTiO_3$ ودراسة

خصائصه البنيوية

فرح التدمري¹ د.عبلة الزعبي²

¹ طالبة ماجستير في فيزياء المادة الكثيفة ² أستاذ مساعد في قسم الفيزياء

-كلية العلوم -جامعة البعث

الملخص:

تم تحضير المركب السيراميكي $ZnTiO_3$ انطلاقاً من الأكاسيد الأولية ZnO و TiO_2 باستخدام طريقة تفاعل الحالة الصلبة التي تقوم على تليدين المواد المتفاعلة الصلبة لإنتاج مركبات صلبة معقدة من أكاسيد بسيطة. تمت دراسة الخصائص البنيوية للأكاسيد الأولية ZnO و TiO_2 المستخدمة في تحضير المركب $ZnTiO_3$ باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية وهي تقنية تُستخدم في علم البلورات لتحديد البنية البلورية للمواد.

تم تليدين العينات عند درجات حرارة مختلفة تتراوح من $700 - 1000$ °C لمدة ست ساعات. أظهرت نتائج XRD للعينات المحضرة عند درجة الحرارة 700 °C وجود المركب $Zn_2Ti_3O_8$ الذي يتبلور بطور مكعبي، بالإضافة إلى وجود بعض القمم التي تعود للمواد الأولية.

وجد أنه عند تليدين العينات عند درجة الحرارة 800 °C اختفت القمم التي تعود للمواد الأولية وظهرت قمم تعود للمركب $ZnTiO_3$ بطورين سداسي ومكعبي، بالإضافة إلى بعض القمم تعود للمركب $Zn_2Ti_3O_8$. بينت النتائج أن درجة الحرارة المثلى لاصطناع المركب $ZnTiO_3$ هي 900 °C بطوريه السداسي والمكعبي. حدث تحول طوري عند درجة الحرارة 1000 °C للمركب $ZnTiO_3$ إلى المركب Zn_2TiO_4 وثنائي أكسيد

التيتانيوم rutile.

تم حساب ثوابت الشبكة البلورية للمركب $ZnTiO_3$ عند الدرجة $900^\circ C$. بالنسبة للطور المكعبي كان ثابت الشبكة البلورية الوسطي يساوي $a = 8.368^\circ A$ ، أما للطور السداسي فكانت قيم ثوابت الشبكة الوسطية $c = a = b = 5.094^\circ A$ $13.588^\circ A$.

كلمات مفتاحيه: الاصلناع الصلب-التلدين الحراري- ثوابت الشبكة- $ZnTiO_3$.

Preparation of $ZnTiO_3$ ceramic compound and study of its structural properties

Farah Al- Tadmouri ¹

Abla Al-Zoubi ²

¹Master's Student in dense Matter Physics at-Baath university, Syria.

²Dr.in Optoelectronics-faculty of science at -Baath university.

Abstract:

The $ZnTiO_3$ ceramic compound was prepared from the raw oxides using the solid state reaction method that based on annealing of the solid reactants to produce complex solid compounds from simple oxides. The structural properties of the raw ZnO and TiO_2 oxides that used in preparing of the $ZnTiO_3$ compound were also studied using X-ray diffraction, which is a technique used in crystallography to determine the crystal structure of the materials.

The samples were annealed at different temperatures in the rang (700-1000)°C for 6h. The XRD results of the prepared samples at 700 °C showed the presence of $Zn_2Ti_3O_8$ compound that crystalizes in the cubic phase, in addition to some peaks that belong to the raw materials.

It was found that when the samples were annealed at the temperature of 800 °C, the peaks belong to the raw materials disappeared and peaks belong to the $ZnTiO_3$ compound with hexagonal and cubic phases appeared, in addition to some peaks that belong to $Zn_2Ti_3O_8$ compound. The results showed that the optimum temperature for the synthesis of the $ZnTiO_3$ compound is 900 °C with its hexagonal and cubic phases. A phase transition had occurred at 1000 °C from $ZnTiO_3$ compound to Zn_2TiO_4 compound and rutile titanium dioxide.

The crystal lattice constants of the $ZnTiO_3$ compound at 900 °C, were calculated. For the cubic phase, the average crystal lattice constant was $a = 8.368^\circ A$, and for the hexagonal phase, $a = b = 5.094^\circ A$ and $c = 13.588^\circ A$.

Keywords: soild-sate reaction-thermal annealing-lattice constants- $ZnTiO_3$.

1- المقدمة:

جذبت أكاسيد الزنك والتيتانيوم اهتماماً كبيراً نظراً لخصائصها البنيوية والضوئية والتكنولوجية، كمالها أهمية في أنشطة البحث العلمي في كل من قطاعي البيئة والطاقة [1].

يعتبر أكسيد الزنك ZnO من أهم الأكاسيد الناقلة الشفافة ويمتلك تطبيقات واسعة وهو عبارة عن نصف ناقل نوع n ، كما يمتلك ZnO نفوذية عالية وحركية الكترونية عالية. يتبلور وفق بنيتين بلوريتين هما السداسي نوع wurtzite والمكعبي [2]. يمتلك مجال محظور مباشر حوالي ($E_g = 3.37 \text{ eV}$) وطاقة ارتباطه الأكستونونية عالية 60 meV [3].

جذب ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 الكثير من الاهتمام نظراً لتطبيقاته الواسعة وخصائصه المميزة التي من أهمها نشاطه التحفيزي العالي ويعتبر غير سام وذو تكلفة منخفضة وفعال في المنطقة فوق بنفسجية واستقراره الكيميائي عالية. يتبلور TiO_2 وفق ثلاث بنى بلورية وهي الرباعية نوع anatase و rutile والمعينية القائمة نوع brookite وله خصائص مشابهة لأكسيد الزنك حيث يمتلك مجال محظور قريب له حوالي $(3.0-3.2) \text{ eV}$ [2,4]. يستخدم TiO_2 كمحفز ضوئي وفي تطبيقات الخلايا الشمسية والحساسات الغازية وغيرها [3]. تم ملاحظة وجود ثلاث مركبات في الجملة ($ZnO - Zn_2TiO_4$) الذي يتبلور وفق بنية بلورية مكعبية وسداسية والمركب Zn_2TiO_4 الذي يتبلور وفق بنية بلورية مكعبية و $Zn_2Ti_3O_8$ المكعبي [5,6,7].

تلقى المركب السيراميكي $ZnTiO_3$ الكثير من الاهتمام بسبب تطبيقاته المختلفة مثل الدهانات والأصبغة والمحفزات والمواد الماصة والحساسات الغازية [8].

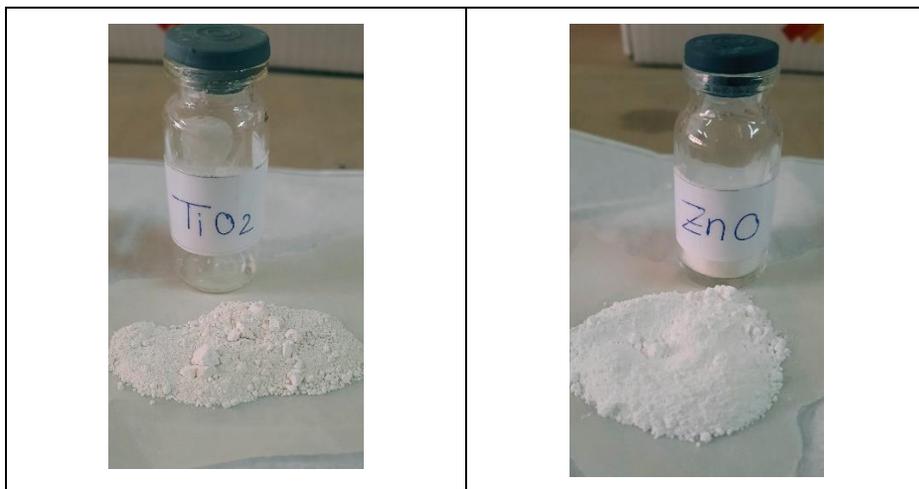
يمكن اصطناع مركبات هذه الجملة باستخدام عدة طرائق من أهمها السول-جل (Sol-gel) والترسيب الكيميائي المشترك والطريقة الهيدروحرارية والاصطناع الصلب. تم في هذا البحث تحضير المركب $ZnTiO_3$ بطريقة الاصطناع الصلب نظراً لتكلفتها المنخفضة وتعتبر الأفضل للحصول على المركبات السيراميكية عالية النقاوة [7,9].

2- أهداف البحث:

1. تحضير المركب السيراميكي $ZnTiO_3$ بطريقة الاصطناع الصلب انطلاقا من الأكاسيد الأولية.
2. تحديد درجة حرارة الاصطناع المثلى للمركب $ZnTiO_3$.
3. دراسة الخصائص البنيوية للأكاسيد الأولية والمركب $ZnTiO_3$.

3- مواد وطرق البحث:

- (1) ميزان تحليلي حساس بدقة 0.0001gr نوع Precisa 125 A.
- (2) هاون عقيق لطحن العينات.
- (3) بوتقة تتحمل درجات حرارة عالية تصل إلى $1200^{\circ}C$.
- (4) فرن حراري لتلدين العينات نوع CARBOLITE CWF.
- (5) جهاز انعراج الأشعة السينية (PW 1840) ذو مصعد Co إنتاج شركة (PHILPS) مربوط مع حاسب مزود ببرنامج لمعالجة طيف الانعراج.
- (6) مواد كيميائية نقية: أكسيد الزنك ZnO نقاوته (99%) وأكسيد التيتانيوم TiO_2 نوع anatase نقاوته (99.9%) الشكل (1).



الشكل (1) المواد الأولية ZnO و TiO_2 المستخدمة في تحضير المركب



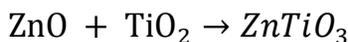
4- تحضير العينات:

تم تحضير المركب السيراميكي $ZnTiO_3$ باستخدام طريقة الاصطناع الصلب أو تفاعل الحالة الصلبة (solid state reaction method)، والتي تعتبر من أهم الطرائق استخداماً لتحضير الأكاسيد المختلطة الصلبة البلورية وتسمى أيضاً بالطريقة السيراميكية. تعتمد على الخلط الميكانيكي للأكاسيد الصلبة على شكل مساحيق ومن ثم تدخين هذه المواد المتفاعلة الصلبة لفترات زمنية مختلفة لإنتاج مركبات صلبة معقدة من أكاسيد بسيطة.

تتميز هذه الطريقة بسهولة العمل بها، كما أنها طريقة غير مكلفة، حيث أن المادة الوحيدة المستخدمة في أغلب تفاعلاتها هي الأسيوتون الذي يستعمل للمساعدة على تمازج المركبات الصلبة أثناء عملية تحضير العينات وبكميات صغيرة نسبياً. تعطي هذه الطريقة مزيجاً عالي النقاوة لما تطلبه من أكاسيد ذات نقاوة عالية بدون وجود أي شوائب من مواد مختلفة للاصطناع عند الخلط بالمقارنة مع طرائق الاصطناع الأخرى، بالإضافة إلى أن حجم البلورات الناتجة عنها كبيرة نسبياً، إلا أن هذه الطريقة تحتاج لدرجات حرارة عالية، نظراً للانطلاق من أكاسيد المركبات النقية [9].

تتطلب طريقة الاصطناع الصلب فترات زمنية طويلة لأن المواد المتفاعلة عادةً تتحول إلى ذرات ثم تعود لتتفاعل من جديد مكونة المركبات وعلى الرغم من أن المواد الأولية عبارة عن مساحيق إلا أنها تكون غير متجانسة، ولكي نحقق الامتزاج في مثل هذه الحالة نقوم بالخلط الميكانيكي لهذه المواد، حيث أن انتشار الأيونات بحالتها الصلبة بين مختلف الأطوار يعد أمراً أساسياً لتجميع الذرات من عناصر مختلفة مع بعضها البعض، وهذا ما يجعل عملية الاصطناع تستغرق زمناً طويلاً [10].

للحصول على المركب $ZnTiO_3$ تم إجراء خلط ميكانيكي للأكاسيد الأولية TiO_2 و ZnO باستخدام هاون عقيق ونسبة مولية 1:1. يعود سبب اختيار نسبة الخلط هذه إلى أنها النسبة المولية التي تتوافق مع اصطناع المركب $ZnTiO_3$ وهو ما يسمى بالاصطناع الموجه وفق المعادلة: [9][11]



تم في البداية وزن المواد الأولية ZnO و TiO_2 الداخلة في تركيب المركب ZnTiO_3 من أجل كمية مقدارها (5g) من العينة المدروسة وفق النسب المولية المطلوبة المبينة في الجدول (1) كون هذه الكمية كافية لإجراء التوصيف اللاحق للعينة المحضرة.

الجدول (1)

ZnO	TiO ₂	الأكاسيد
2.52	2.47	الوزن (gr)

بعد أخذ الأوزان نضع المواد الأولية في هاون عقيق ونطحنها لمدة لا تقل عن (15 min) ولمرات متتالية لا تقل أيضاً عن ثلاث مرات وذلك للحصول على خليط متجانس، حيث لوحظ أن عملية الطحن لها دور أساسي في الاصطناع في كل مرة بإضافة كمية قليلة من الأسيتون بهدف تسهيل عملية الخلط والحصول على أفضل تجانس للخليط وتستمر هذه العملية حتى جفاف الأسيتون. لإكمال عملية الاصطناع تم تدخين العينة المحضرة عند درجات حرارة مختلفة في المجال $700 - 1000$ °C بخطوة 100 °C وذلك لمدة ست ساعات.

5- النتائج والمناقشة:

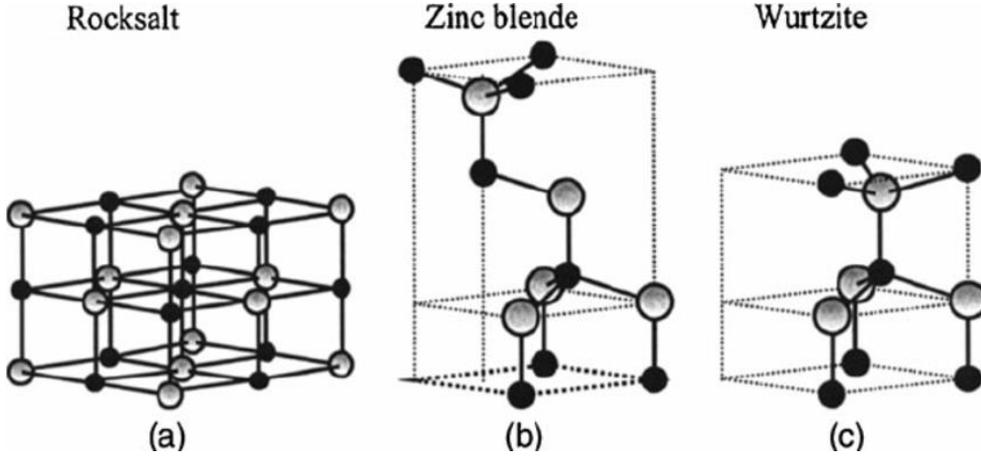
5-1 دراسة الخصائص البلورية للأكاسيد الأولية:

تم دراسة البنية البلورية للأكاسيد الأولية ZnO و TiO_2 الداخلة في عملية اصطناع المركب ZnTiO_3 باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية (XRD)، وهي تقنية تستخدم في علم البلورات لتحديد أو استنتاج نمط تبلور المركب المدروس، وحساب قرائن ميلر له، وإيجاد ثوابت الشبكة البلورية وأيضاً حساب حجم الخلية البلورية الأساسية، كما أنها تعطينا معلومات عن نقاوة المادة وعلى وجود شوائب وأطوار أخرى في الشبكة البلورية. يتم تعريض العينة المحضرة إلى أشعة سينية أحادية الطول الموجي، فينعكس جزء من هذه الأشعة على المستويات الذرية للبلورات في اتجاهات معينة تحقق قانون براغ وبشدة مختلفة. يتم تسجيل شدة الأشعة بدلالة زاوية الانعكاس (زاوية براغ) 2θ [12].

5- 1- 1 - أكسيد الزنك ZnO :

• بعض خصائص أكسيد الزنك

أكسيد الزنك النقي مركب صلب أبيض اللون، ويتبلور وفق ثلاث بنى بلورية تبعاً لشروط التحضير وهي سداسية متراصة نوع wurtzite ومكعبية متمركزة الوجوه نوع zincblend ومكعبية متمركزة الوجوه نوع Rock Salt [13]. يبين الشكل (2) الأنواع المختلفة للبنى البلورية لأكسيد الزنك.

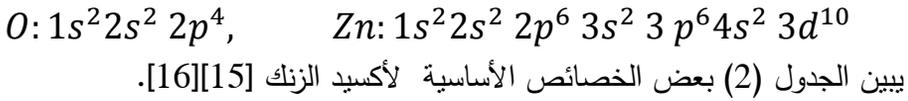


الشكل (2) البنى البلورية لأكسيد الزنك.

في الشرط العادية من الضغط ودرجة الحرارة، تكون البنية السداسية هي الأكثر استقراراً، حيث تتوضع ذرات الزنك في رؤوس رباعي الوجوه وتحاط كل ذرة زنك بأربع ذرات أوكسجين [14].

تتوضع النهاية العظمى لعصابة التكافؤ والنهاية الصغرى لعصابة الناقلية عند نفس النقطة في منطقة بريلوين الأولى عند $k = 0$ ، أي عند النقطة Γ ، ولذا يعد أكسيد الزنك نصف ناقل ذو مجال محظور مباشر. تتشكل النهاية الصغرى لعصابة الناقلية من الحالات $4s$ الفارغة لشوارد الزنك Zn^{2+} أو من حالات تهجين المدارات sp^3 المضادة للربط وتكون قيمة الكتلة الفعالة للإلكترون مساوية تقريباً $m_e = (0.28 \pm$

$0.02)m_0$. بينما تنشطر عصابة التكافؤ، التي تنشأ من المدارات $2p$ المشغولة لشوارد الأكسجين O^{2-} أو من المدارات sp^3 الرابطة، تحت تأثير الحقل البلوري السداسي إلى حالتين [15]. يكون التوزيع الإلكتروني في لكل من ذرتي الأكسجين والزنك على النحو الآتي:

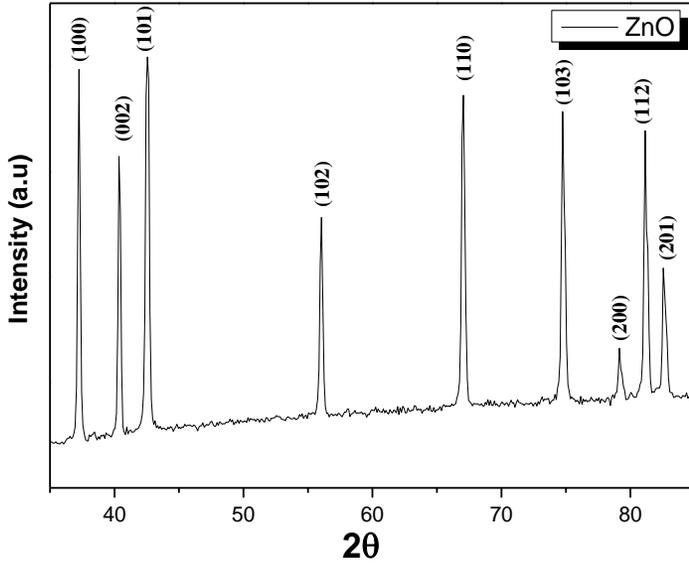


الجدول (2)

البنية السداسية	الخصائص
81.37	الكتلة المولية (g/mol)
5.606	الكثافة (g/cm^3)
1975	نقطة الانصهار ($^{\circ}C$)
2360	نقطة الغليان ($^{\circ}C$)

• الدراسة البنيوية لأكسيد الزنك:

يبين الشكل (3) طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد الزنك المستخدم في عملية الاصطناع.



الشكل (3) طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد الزنك.

لدى مقارنة طيف أكسيد الزنك في الشكل (3) مع البطاقة المرجعية رقم (36 – 1451) في بنك المعلومات *JCPDS* تم تحديد قرائن ملر لقمم الانعراج لأكسيد الزنك وكانت على النحو الآتي: (100) (002) (101) (102) (110) (103) (200) (112) ((201)).

يتبلور ZnO وفق البنية السداسية (Hexagonal) نوع (wurtzite) وينتمي للمجموعة الفراغية $p6_3mc$ وثوابت الشبكة البلورية المرجعية له $a = b = 3.249^\circ A$ و $c = 5.206^\circ A$ ، وتكون النسبة $\frac{c}{a} = 1.602$.

تم حساب ثوابت الشبكة البلورية لأكسيد الزنك بالاستفادة من قانون براغ الذي يعطى بالعلاقة [16][17]:

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

حيث: n رتبة الانعراج.

λ : طول موجة الأشعة السينية المستخدمة لمصعد الكوبالت .
 $1.7889^\circ A$

d : المسافة بين المستويات البلورية.

θ : زاوية الانعراج.

وعلاقة البعد بين المستويات البلورية في حالة البنية السداسية التي تعطى بالعلاقة [18]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

حيث hkl قرائن ميلر للمستوي البلوري الذي يحدث عنده الانعكاس و a و c ثوابت الشبكة البلورية للبنية السداسية و d البعد بين المستويات البلورية المتوازية. تم في البداية حساب القيمة الوسطية لثابت الشبكة البلورية a لأكسيد الزنك من المستويات البلورية الموافقة للقرائن $(hk0)$ وكانت مساوية $a = 3.239^\circ \text{A}$ ومن ثم تم تعويضها في العلاقة (2) وحساب القيمة الوسطية لثابت الشبكة c الذي يساوي قيم ثوابت الشبكة البلورية المحسوبة لأكسيد الزنك: و $c = 5.204^\circ \text{A}$.

يبين الجدول (3) قيم كلا من $2\theta^\circ$ و d_{cal} و d_{card} و قرائن ميلر لأكسيد الزنك ZnO .

الجدول (3)

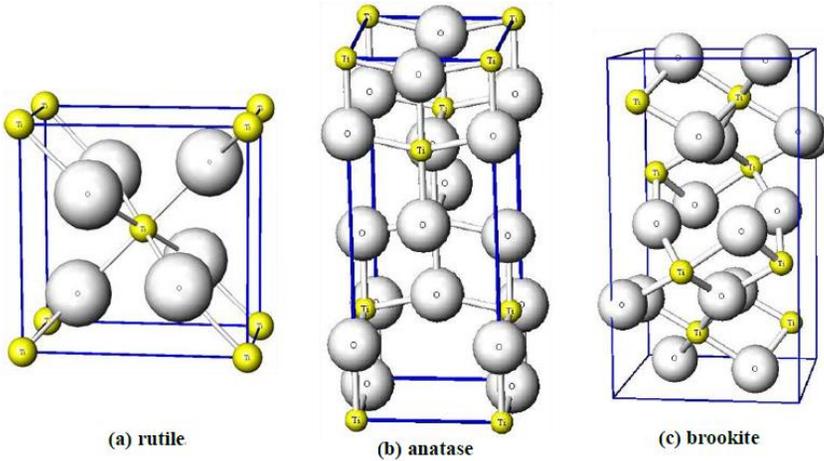
$2\theta^\circ$	θ°	$Int\%$	$d_{cal}(\text{A})$	$d_{card}(\text{A})$	(hkl)
37.24	18.62	100	2.800	2.813	(100)
40.38	20.19	71.9	2.620	2.602	(002)
42.5	21.25	88.8	2.468	2.475	(101)
56	28	36.6	1.905	1.920	(102)
67	33.5	48.4	1.621	1.624	(110)
74.8	37.4	34	1.473	1.477	(103)
79.2	39.6	6.4	1.403	1.407	(200)
81.2	40.6	27.2	1.374	1.378	(112)
82.6	41.3	13.8	1.355	1.358	(201)
$a = 3.239^\circ \text{A}$			$c = 5.204^\circ \text{A}$		

وجد أن قيم ثابت الشبكة البلورية المحسوبة تكون قريبة من قيم ثابت الشبكة للطاقة المرجعية (36-1451).

5-1-2- ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 :

• بعض خصائص ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2

هو مركب بلوري أبيض اللون، يمتلك ثلاث بني بلورية هي رباعية نوعي anatase و rutile ومعينية قائمة نوع brookite. يبين الشكل (4) البنى البلورية المختلفة لثنائي أكسيد التيتانيوم.

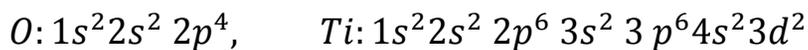


الشكل (4) البنى البلورية لثنائي أكسيد التيتانيوم.

يتبلور كل من Anatase و Rutile وفق البنية البلورية الرباعية التي تحتوي على 12 ذرات بوحدة الخلية على الترتيب. في كلا البنيتين تحاط كل ذرة Ti بست ذرات أكسجين O وتحاط كل ذرة أكسجين O بثلاث ذرات Ti للحصول على ثماني السطوح TiO_6 [19].

تتشكل عصابة التكافؤ من المدارات $2p$ للأكسجين بينما تتكون عصابة الناقلية من المدارات $3d$ للتيتانيوم [20].

يكون التوزيع الإلكتروني لكل من ذرتي التيتانيوم والاكسجين على النحو الآتي:



يبين الجدول (4) أهم الخصائص الأساسية لثنائي أكسيد التيتانيوم [21].

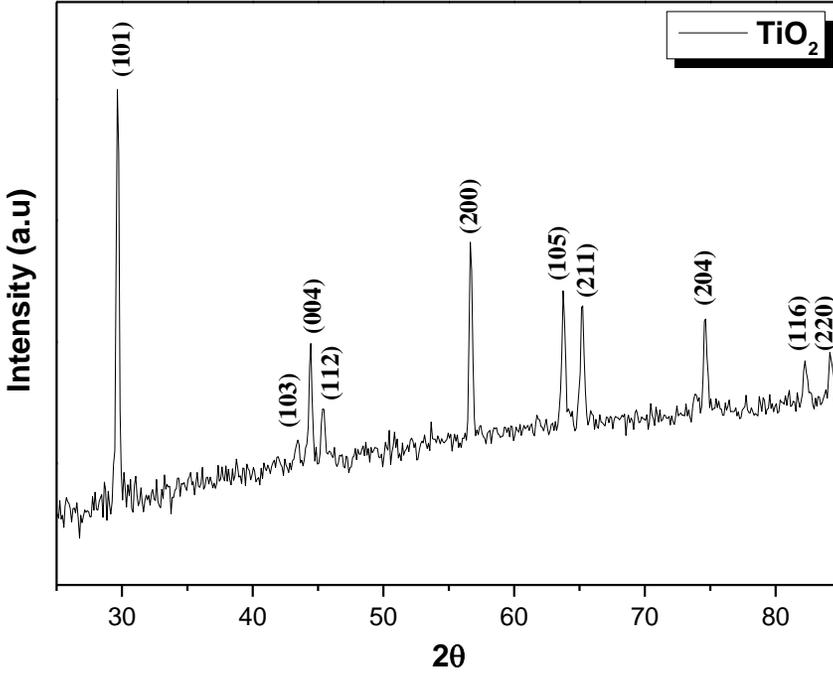
الجدول (4)

TiO ₂	الخصائص
79.866	الكتلة المولية (g/mol)
3.78	الكثافة (g/cm ³)
1843	نقطة الانصهار (°C)
2972	نقطة الغليان (°C)

• الخصائص البنيوية لثنائي أكسيد التيتانيوم Anatase:

يبين الشكل (5) طيف انعراج الأشعة السينية لثنائي أكسيد التيتانيوم المستخدم في

تحضير المركب ZnTiO₃.



الشكل (5) طيف انعراج الأشعة السينية لثنائي أكسيد التيتانيوم.

بمقارنة طيف الانعراج الموضح في الشكل (5) مع البطاقة المرجعية (21 – 1272) في بنك المعلومات *JCPDS* تم تحديد قرائن ملر لقمم الانعراج لثنائي أكسيد التيتانيوم وكانت على النحو الآتي: (101) (103) (004) (112) (200) (105) (211) (204) (116) (220). تبين أن ثنائي أكسيد التيتانيوم يتبلور وفق البنية البلورية الرباعية وينتمي إلى المجموعة الفراغية ($I4_1\amd$) وثابت الشبكة البلورية المرجعية له $c=9.513^\circ A$ و $a=b=3.785^\circ A$.

تم حساب ثوابت الشبكة البلورية لثنائي أكسيد التيتانيوم بالاستفادة من قانون براغ الذي يعطى بالعلاقة (1)، وعلاقة البعد بين المستويات البلورية في حالة البنية الرباعية التي تعطى بالعلاقة [18]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3)$$

كانت قيم ثوابت الشبكة البلورية المحسوبة لثنائي أكسيد التيتانيوم: $a=b=3.770^\circ A$

و $c=9.435^{\circ}A$.

يبين الجدول (5) قيم كلا من $2\theta^{\circ}$ و d_{cal} و d_{card} وقرائن ملر TiO_2 .

الجدول (5)

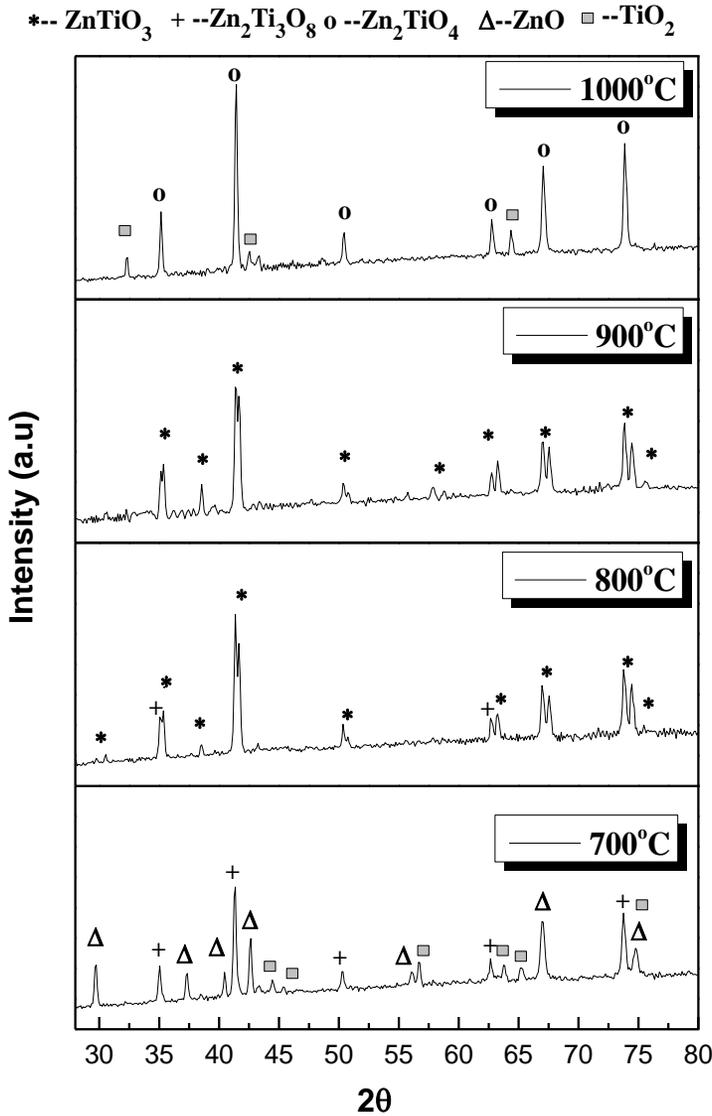
$2\theta^{\circ}$	θ°	Int%	$d_{cal}(A^{\circ})$	$d_{card}(A^{\circ})$	(hkl)
29.67	14.835	100	3.492	3.519	(101)
43.4	21.7	4.7	2.419	2.430	(103)
44.43	22.215	20.2	2.366	2.377	(004)
45.37	22.685	9.3	2.319	2.331	(112)
56.68	28.34	25.4	1.884	1.891	(200)
63.77	31.885	15.5	1.693	1.699	(105)
65.22	32.61	13.7	1.660	1.666	(211)
74.63	37.315	9.4	1.475	1.480	(204)
82.25	41.125	3.8	1.360	1.364	(116)
84.24	42.12	3.8	1.334	1.337	(220)
a = b = 3.770 A^o			c = 9.435 A^o		

نلاحظ أن القيم المحسوبة لثوابت الشبكة البلورية تكون قريبة نسبياً من قيم ثوابت الشبكة البلورية في البطاقة المرجعية رقم (1272 - 21).

5-2 تحديد درجة حرارة الاصطناع المثلى للمركب $ZnTiO_3$:

تم تليدين العينات المحضرة عند درجات حرارة مختلفة في المجال $(700 - 1000)^{\circ}C$ بخطوة $100^{\circ}C$ لتحديد درجة حرارة الاصطناع المثلى للمركب $ZnTiO_3$ باستخدام جهاز انعراج الأشعة السينية.

يبين الشكل (6) أطيايف انعراج الأشعة السينية لجملة الأكسيدين (ZnO, TiO_2) المدنة عند درجات حرارة مختلفة.



الشكل (6) أطيف انعراج الأشعة السينية لجملة (ZnO, TiO_2) الملدنة عند درجات حرارة مختلفة.

تمت مقارنة أطيف انعراج الأشعة السينية في الشكل (6) مع البطاقات المرجعية العائدة للأكاسيد الأولية ولمركبات جملة الأكسجين (ZnO, TiO_2) .

يتبين من الشكل (6) أنه عند درجة الحرارة $700^\circ C$ فإن أغلب القمم تعود إلى الأكاسيد

الأولية ZnO و TiO_2 . كما لوحظ ظهور بعض القمم التي تعود للمركب $Zn_2Ti_3O_8$ الذي يتبلور وفق بنية بلورية مكعبية. تم تحديد قرائن ميلر لهذا المركب بالمقارنة مع البطاقة المرجعية رقم (0500 – 38) في بنك المعلومات *JCPDS* وكانت على النحو الآتي: (440)(422)(400)(311)(220).

كما تم حساب ثابت الشبكة البلورية لهذه البنية باستخدام العلاقة [22]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (4)$$

تبين أن ثابت الشبكة البلورية يساوي $a = 8.408^\circ A$.

يعد $Zn_2Ti_3O_8$ طور مكعبي منخفض درجة الحرارة من $ZnTiO_3$ [24][23][9].

عند زيادة درجة حرارة تليدين العينة من $700^\circ C$ إلى $800^\circ C$ بدأ تشكل المركب $ZnTiO_3$ بطوريه المكعبي والسداسي. نلاحظ من الشكل (6) وجود قمتين متقاربتين أحدهما يعود للطور $ZnTiO_3$ المكعبي والأخرى إلى الطور $ZnTiO_3$ السداسي بعد أن تمت مقارنة أطياف الانعراج مع البطاقات المرجعية رقم (0190-39) و (1500-26) على الترتيب [26][25][6].

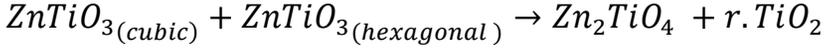
يمكن القول أنه تم الحصول على المركب $ZnTiO_3$ عند درجة $800^\circ C$ بطوريه المكعبي والسداسي.

تبين وجود بعض القمم التي تعود للطور المكعبي $Zn_2Ti_3O_8$ عند الزوايا ($35.060^\circ - 62.656^\circ$) ولكن بشدات منخفضة. لم يلاحظ من الشكل (6) وجود أية قمم تعود إلى الأكاسيد الأولية.

وبغاية الحصول على المركب $ZnTiO_3$ بدون وجود مركبات أخرى تمت زيادة درجة الحرارة إلى $900^\circ C$ ، حيث لوحظ عند هذه الدرجة استقرار المركب $ZnTiO_3$ بطورين مكعبي و سداسي. لذا يمكن القول أن هذه الدرجة هي الدرجة الأفضل التي تم عندها اصطناع المركب $ZnTiO_3$.

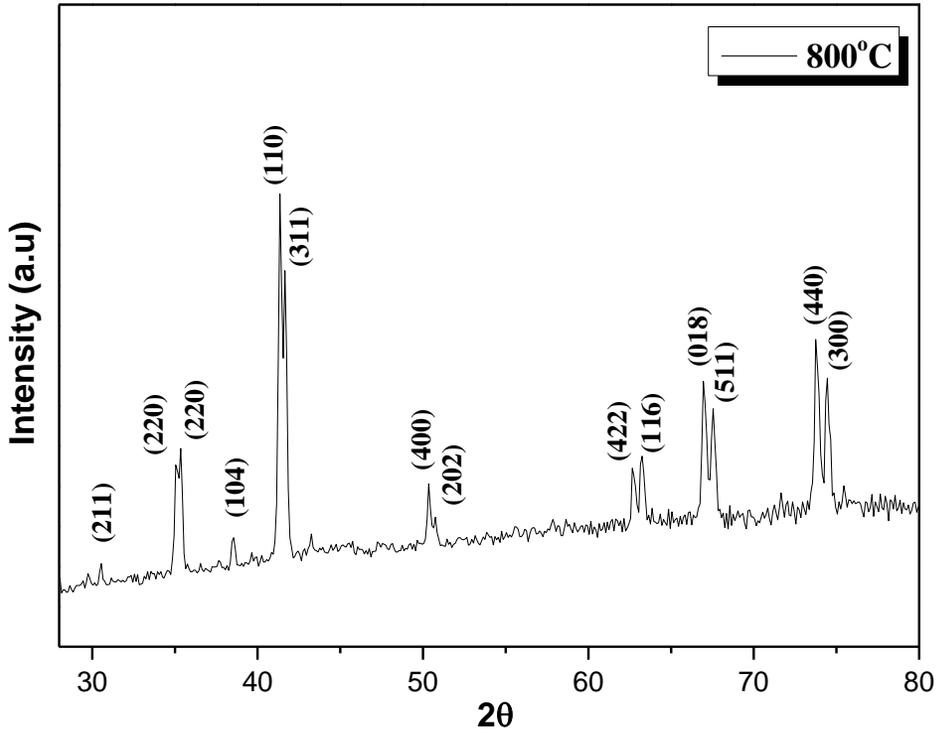
عند زيادة درجة حرارة العينة إلى $1000^\circ C$ حدث تحول طوري من المركب $ZnTiO_3$

إلى المركب Zn_2TiO_4 وثنائي أكسيد التيتانيوم الذي يتبلور وفق البنية الرباعية نوع rutile، وفق المعادلة [6][25]:



3-5- دراسة الخصائص البنيوية للمركب $ZnTiO_3$:

يبين الشكل (7) طيف انعراج الأشعة السينية للمركب الملدن عند درجة $800^\circ C$.



الشكل (7) طيف انعراج الأشعة السينية للمركب الملدن عند درجة $800^\circ C$.

نلاحظ من الشكل (7) بعد المقارنة مع البطاقات المرجعية (0190 – 39) و (26 – 1500) في بنك المعلومات JCPDS العائدة للمركب $ZnTiO_3$ وجود الطورين المكعبي والسداسي. تم تحديد قرائن ميلر للمركب $ZnTiO_3$ الذي يتبلور وفق البنية المكعبية وكانت على النحو الآتي: (211)(440) (220) (311) (400) (511).

تم حساب البعد بين المستويات البلورية d من زوايا الانعراج عند كل خط طيفي باستخدام قانون براغ المعطى بالمعادلة (1)، ثم تم تعيين قيم ثابت الشبكة البلورية a بالاستفادة من قيم d حيث يعطى البعد بين المستويات d_{hkl} في حالة البنية البلورية المكعبية بالعلاقة (4). يبين الجدول (6) قيم 2θ من d_{card} و d_{cal} للمركب $ZnTiO_3$ المكعبي.

الجدول (6)

$2\theta^\circ$	$d_{cal} (^\circ A)$	$d_{card} (^\circ A)$	$a (^\circ A)$	(hkl)
30.552	3.394	3.429	8.312	(211)
35.354	2.945	2.972	8.328	(220)
41.660	2.604	2.534	8.638	(311)
50.357	2.102	2.101	8.406	(400)
67.555	1.608	1.617	8.357	(511)
73.748	1.490	1.485	8.429	(440)
$a = 8.412^\circ A$				

الجدول (6)

تختلف قيم d المحسوبة عن قيم البطاقة المرجعية نتيجة الانزياح الحاصل لقمم الانعراج والذي ينتج عن الجهاز المستخدم وعن الانفعال الشبكي. وجد أن القيمة الوسطية لثابت الشبكة البلورية وهي $a = 8.412^\circ A$ تكون قريبة من القيمة في البطاقة المرجعية رقم (0190 – 39) والمساوية $a = 8.408^\circ A$.

كما تم تحديد قرائن ميلر للمركب $ZnTiO_3$ الذي يتبلور وفق البنية السداسية وكانت على النحو الآتي: (300)(018)(116)(202)(110)(104).

تم أيضاً حساب البعد بين المستويات البلورية d من زوايا الانعراج عند كل خط طيفي باستخدام المعادلة (1) ومن ثم تعيين قيم ثوابت الشبكة البلورية a و c بالاستفادة من

قيم d حيث يعطى البعد بين المستويات d_{hkl} في حالة البنية البلورية السداسية بالعلاقة (2).

يبين الجدول (7) قيم كلاً من $2\theta^\circ$ و d_{cal} و d_{card} وقرائن ميلر للمركب $ZnTiO_3$ السداسي.

الجدول (7)

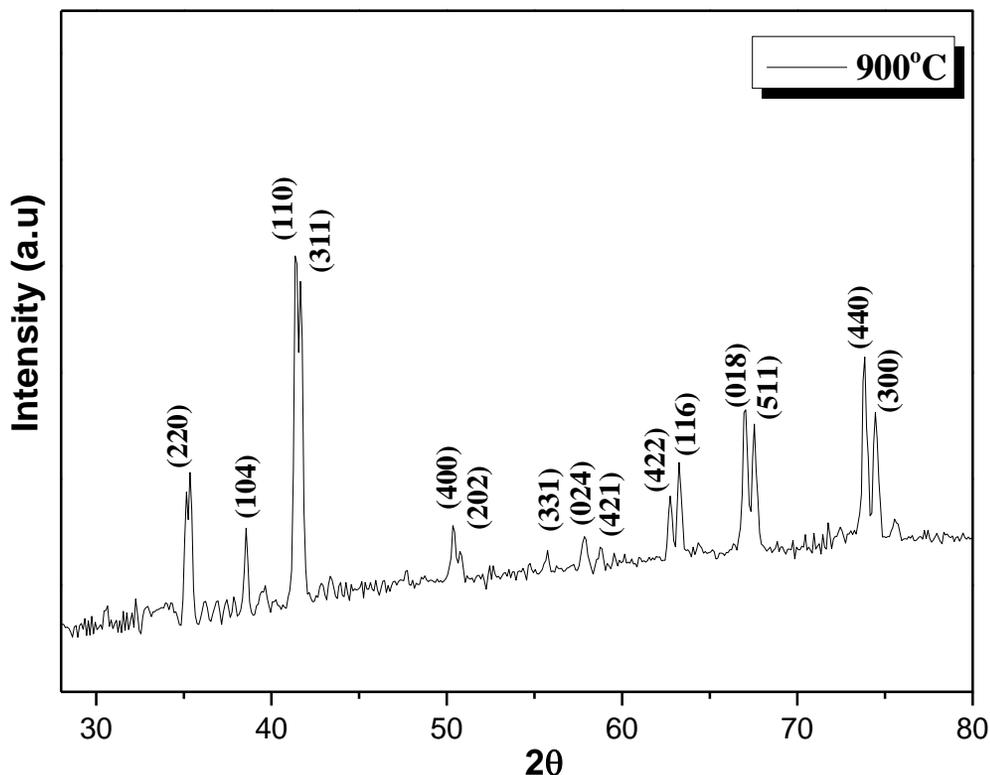
$2\theta^\circ$	$d_{cal}(\text{Å})$	$d_{card}(\text{Å})$	$a (\text{Å})$	$c (\text{Å})$	(hkl)
38.56	2.71	2.709	-	13.730	(104)
41.362	2.533	2.539	5.065	-	(110)
50.755	2.089	2.087	-	12.909	(202)
63.249	1.706	1.715	-	13.784	(116)
66.96	1.623	1.621	-	13.948	(018)
74.454	1.480	1.478	5.121	-	(300)
$a = b = 5.093 \text{ Å}$			$c = 13.593 \text{ Å}$		

تمت مقارنة القيم الوسطية لثوابت الشبكة البلورية المحسوبة مع البطاقة المرجعية (26-1500) ومع بعض الأعمال العلمية [27,28]. يبين الجدول (8) القيم الوسطية لثوابت الشبكة البلورية المحسوبة ومقارنتها مع بعض الأعمال العلمية.

الجدول (8)

$\bar{c}(\text{Å})$	$\bar{b}(\text{Å})$	$\bar{a}(\text{Å})$	العمل العلمي
13.593	5.093	5.093	هذا العمل
13.92	5.078	5.078	26-1500 البطاقة
13.91	5.074	5.074	[27]
14.0234	5.1456	5.1456	[28]

يبين الشكل (8) طيف انعراج الأشعة السينية للعينة الملدنة عند درجة حرارة 900°C.



الشكل (8) طيف انعراج الأشعة السينية للعينة الملدنة عند درجة حرارة 900°C .

نلاحظ من الشكل (8) حدوث انزياح في مواقع قمم الانعراج باتجاه القيم التي تعود إلى المركب $ZnTiO_3$ ، بالإضافة إلى ظهور قمم جديدة تعود للطورين المكعبي والسداسي من هذا المركب عند الزوايا (55.749° - 57.865° - 58.782°). لم يلاحظ من الشكل (8) وجود أية قمم تعود إلى الأكاسيد الأولية أو للمركب $Zn_2Ti_3O_8$ وبالتالي يمكن القول أن هذه الدرجة هي الأمثل للحصول على المركب $ZnTiO_3$ بطوريه المكعبي والسداسي.

يبين الجدول (9) قيم كلا من $2\theta^\circ$ و d_{cat} و d_{card} للمركب $ZnTiO_3$ الذي يتبلور وفق البنية المكعبية.

الجدول (9)

$2\theta^\circ$	$d_{cal}(\text{Å})$	$d_{card}(\text{Å})$	$a(\text{Å})$	(hkl)
35.368	2.943	2.972	8.325	(220)
41.66	2.514	2.534	8.339	(311)
50.363	2.101	2.101	8.406	(400)
55.749	1.912	1.928	8.336	(331)
58.782	1.822	1.834	8.349	(421)
62.756	1.717	1.715	8.413	(422)
67.55	1.608	1.617	8.357	(511)
73.859	1.488	1.485	8.418	(440)
$a = 8.368 \text{ Å}$				

بعد أن تم حساب القيمة الوسطية لثابت الشبكة البلورية وجد أنها قريبة من تلك التي للبطاقة المرجعية رقم (39-0190).

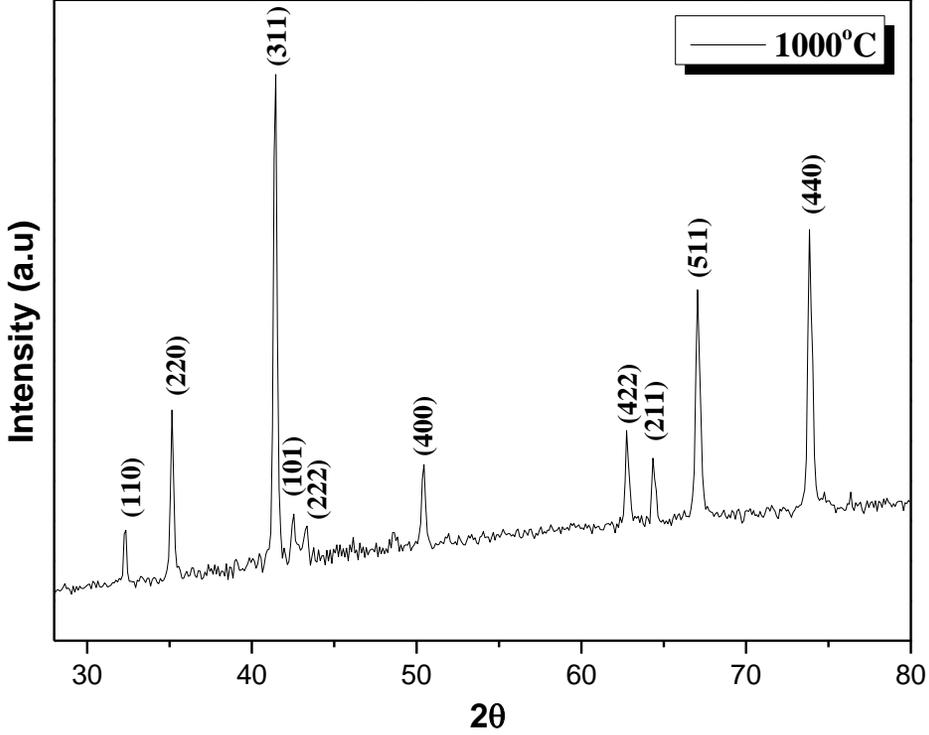
يبين الجدول (10) قيم كلا من $2\theta^\circ$ و d_{cal} و d_{card} للمركب $ZnTiO_3$ الذي يتبلور وفق البنية السداسية.

الجدول (10)

$2\theta^\circ$	$d_{cal}(\text{Å})$	$d_{card}(\text{Å})$	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	(hkl)
38.54	2.710	2.728	-	13.737	(104)
41.358	2.533	2.539	5.066	-	(110)
50.749	2.087	2.096	-	12.918	(202)
57.865	1.849	1.859	-	13.564	(024)
63.273	1.705	1.712	-	13.775	(116)
66.98	1.621	1.618	-	13.944	(018)
74.46	1.478	1.465	5.121	-	(300)
$a = b = 5.094 \text{ Å}$			$c = 13.588 \text{ Å}$		

تم حساب القيم الوسطية لثوابت الشبكة البلورية وتبين أنها قريبة نسبياً من ثوابت الشبكة البلورية المحسوبة في البطاقة المرجعية (1500 – 26).

يبين الشكل (9) طيف انعراج الأشعة السينية للعينة الملدنة عند درجة حرارة 1000°C.



الشكل (9) طيف انعراج الأشعة السينية للعينة الملدنة عند درجة حرارة 1000°C.

نلاحظ من الشكل (9) أنه حدث تحول طوري من المركب $ZnTiO_3$ إلى المركب Zn_2TiO_4 وثنائي أكسيد التيتانيوم rutile. كانت قرائن ميلر للمركب Zn_2TiO_4 على النحو الآتي: (440)(511)(422)(400)(222)(311)(220) وقرائن ميلر لثنائي أكسيد التيتانيوم rutile كانت على النحو الآتي: (211)(101)(110).

تم حساب ثابت الشبكة البلورية للمركب Zn_2TiO_4 باستخدام العلاقة (4) وتبين أن قيمته تساوي $a = 8.402 \text{ \AA}$.

يبين الجدول (11) قيم كلاً من $2\theta^\circ$ و d_{cal} و d_{card} للمركب Zn_2TiO_4 الذي يتبلور وفق بنية مكعبية.

الجدول (11)

$2\theta^\circ$	<i>Int</i> %	$d_{cal}(\text{Å})$	$d_{card}(\text{Å})$	$a(\text{Å})$	(<i>hkl</i>)
35.155	39.1	2.961	2.985	8.377	(220)
41.425	100	2.528	2.545	8.388	(311)
43.270	6.1	2.425	2.437	8.404	(222)
50.420	13.8	2.099	2.110	8.400	(400)
62.795	12.3	1.716	1.723	8.411	(422)
67.073	28.5	1.618	1.625	8.413	(511)
73.88	31.8	1.488	1.492	8.419	(440)
$a = 8.402 \text{ Å}$					

تتنمي البنية المكعبية للمركب Zn_2TiO_4 إلى مجموعة التناظر الفراغية Fd_3m .

يبين الجدول (12) مقارنة قيم ثوابت الشبكة البلورية للمركب Zn_2TiO_4 مع البطاقة المرجعية والعمل العلمي [28].

الجدول (12)

$\bar{a} (\text{Å})$	العمل العلمي
8.402	هذا العمل
8.456	البطاقة المرجعية
8.48	العمل العلمي [28]

3-5- حساب حجم الحبيبات والانفعال للمركب $ZnTiO_3$ المملدن عند درجة $900^{\circ}C$:

تم تحديد حجم الحبيبات والانفعال للمركب $ZnTiO_3$ المملدن عند درجة $900^{\circ}C$ كونها درجة الحرارة الأمثل للحصول طور نقي مكعبي وسداسي فقط للمركب باستخدام طريقة ويلمسون- هول *Williamson-Hall* بالعلاقة الآتية [29]:

$$\beta = \frac{k\lambda}{D \cos\theta} + 4\varepsilon \tan\theta \quad (5)$$

حيث λ : طول موجة الأشعة السينية المستخدمة و θ : زاوية براغ و k : ثابت يساوي الواحد تقريباً.

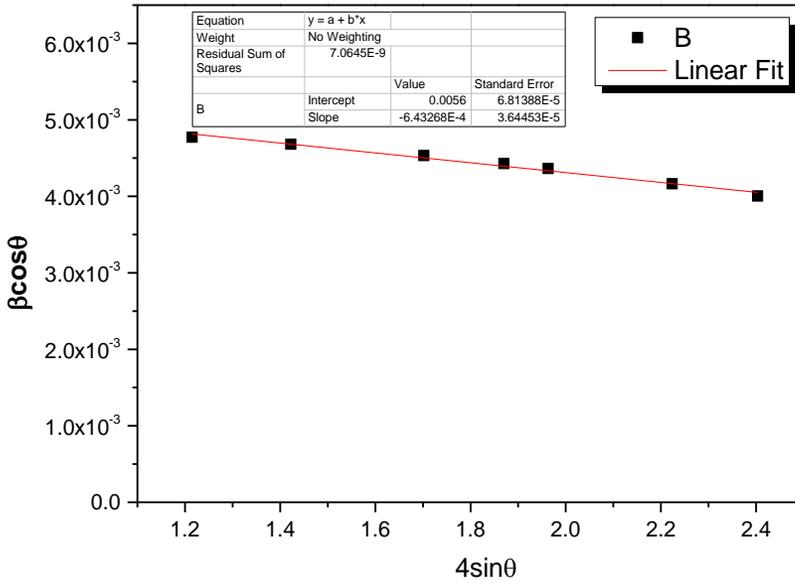
β : العرض عند منتصف الشدة العظمى بالراديان.

يمكن إعادة ترتيب المعادلة (5) على النحو الآتي:

$$\beta \cos\theta = \frac{\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin\theta \quad (6)$$

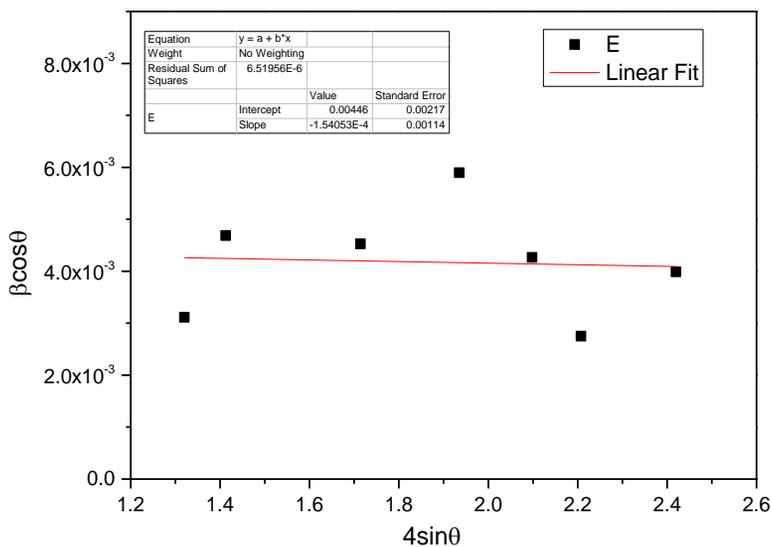
يمكن أن تستخدم المعادلة (6) لتحديد الانفعال وحجم الحبيبات برسم المنحني البياني لتغيرات $\beta \cos\theta$ بدلالة $4 \sin\theta$.

يبين الشكل (10) المنحني البياني لتغيرات $\beta \cos\theta$ بدلالة $4 \sin\theta$ للمركب $ZnTiO_3$ المحضر بطوره المكعبي.



الشكل (10) تغيرات $\beta \cos \theta$ بدلالة $4 \sin \theta$ للمركب $ZnTiO_3$ المملد عند الدرجة $900^\circ C$ بطوره المكعبي.

يبين الشكل (11) المنحني البياني لتغيرات $\beta \cos \theta$ بدلالة $4 \sin \theta$ للمركب $ZnTiO_3$ المحضر بطوره السداسي.



الشكل (11) تغيرات $\beta\cos\theta$ بدلالة $4\sin\theta$ للمركب $ZnTiO_3$ الملدن عند الدرجة 900°C بطوره السداسي.

تم استخدام المحاكاة الخطية للمعطيات في الشكلين (10) و(11) لحساب الانفعال من ميل الخط المستقيم وحجم الحبيبات من التقاطع مع المحور $\beta\cos\theta$. يبين الجدول (13) قيم كل من حجم الحبيبات D والانفعال ε للمركب $ZnTiO_3$ بطوريه المكعبي والسداسي.

الجدول (13)

$\epsilon \times 10^{-4}$	$D (nm)$	المركب $ZnTiO_3$
-6.43	32	الطور المكعبي
-1.54	40	الطور السداسي

نلاحظ أن حجم حبيبات الطور السداسي أكبر والانفعال له أقل كونه المستقر أكثر عند درجة الحرارة هذه.

6- الاستنتاجات:

1. تم اصطناع المركب $ZnTiO_3$ باستخدام طريقة الاصطناع الصلب (تفاعل الحالة الصلبة) ذات الكلفة الاقتصادية المنخفضة بالمقارنة مع الطرائق الأخرى المستخدمة في تحضير الأكاسيد المختلطة.
2. بينت نتائج XRD أن أكسيد الزنك ZnO يتبلور وفق البنية السداسية نوع wurtzite وينتمي للمجموعة الفراغية $p6_3mc$ بينما يتبلور أكسيد التيتانيوم وفق البنية البلورية الرباعية وينتمي الى المجموعة الفراغية $(I4_1|amd)$.
3. لم يلاحظ وجود أطوار تعود للأكاسيد الأولية ZnO, TiO_2 وهذا يؤكد اكتمال عملية اصطناع المركب $ZnTiO_3$ عند درجة حرارة 900 C° لمدة 6 ساعات وهي درجة الحرارة المثلى للاصطناع.
4. أظهرت النتائج انه لم يتم الحصول على طور وحيد للمركب $ZnTiO_3$ وإنما توجد الطورين المكعبي والسداسي معاً.
5. حدث تحول طوري للمركب $ZnTiO_3$ عند درجة حرارة 1000 C° الى المركب Zn_2TiO_4 وثنائي أكسيد التيتانيوم rutile- TiO_2 .
6. وجد ان حجم الحبيبات للطور السداسي للمركب $ZnTiO_3$ أكبر والانفعال أقل

منه للمركب بطوره المكعبي.

7- التوصيات:

1. دراسة نسب الاستبدال الأخرى على تشكل مركبات أخرى للجلمة.
2. دراسة الخصائص الكهربائية للمركبات الناتجة.

8- المراجع:

- [1] Zeer, G. M, Zelenkova, E. G, Nikolaeva, N. S, Zharkov, S. M, Abkaryan, A. K, & Mikheev, A. A. (2018). Microstructure and phase composition of the two-phase ceramic synthesized from titanium oxide and zinc oxide. **Science of Sintering**, 50(2).
- [2] Ameta, R, & Ameta, S. C. (2016). **Photocatalysis principles and applications**. Crc Press.
- [3] Akgul, G, Akgul, F. A, Attenkofer, K, & Winterer, M. (2013). Structural properties of zinc oxide and titanium dioxide nanoparticles prepared by chemical vapor synthesis **Journal of Alloys and Compounds**, 554, 177-181
- [4] Zou, X, Dong, X Wang, L, Ma, H, Zhang, X, & Zhang, X. (2014). Preparation of Ni doped ZnO-TiO₂ composites and their enhanced photocatalytic activity. **International Journal of Photoenergy**, 2014,
- [5] Mebrek, A, Alleg, S, Benayache, S, & Benabdeslem, M. (2018). Preparation and characterization of spinel type Zn₂TiO₄ nanocomposite. **Ceramics International**, 44(9), 10921-10928.
- [6] Wattana wikkam, C., & Pecharapa, W. (2016). Sonochemical synthesis, characterization, and photocatalytic activity of perovskite ZnTiO₃ nanopowders. **IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control**, 63(10), 1663-1667.
- [7] Surendar, T, Kumar, S, & Shanker, V, (2014). Influence of La-doping on phase transformation and photocatalytic properties of ZnTiO₃ nanoparticles synthesized via modified sol-gel method. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 16(2), 728-735.
- [8] Iordanova, R, Bachvarova-Nedelcheva, A, Dimitriev, Y., & Iliev, T. (2011). Mechanochemical synthesis and photocatalytic properties of zinc titanates. **Bulgarian Chemical Communications**, 43, 378-382..
- [9] Liu, Z, Zhou, D., Gong, S., & Li, H. (2009). Studies on a basic question of zinc titanates. **Journal of alloys and compounds**, 475(1-2), 840-84.

[10] West, A. R. (2014). **Solid state chemistry and its applications**. John Wiley & Sons.

[11] Lei, S, Fan, H., Ren, X., Fang, J, Ma, L, & Liu, Z. (2017). Novel sintering and band gap engineering of ZnTiO₃ ceramics with excellent microwave dielectric properties. **Journal of Materials Chemistry C**, 5(16), 4040-4047.

[12] - Smart, L. E., & Moore, E. A. (2012). **Solid state chemistry: an introduction**. CRC press.

[13] - Espitia, P.J.P., Soares, N.D.F.F., Coimbra, J.S.D.R., de Andrade, N.J., Cruz, R.S. and Medeiros, E.A.A., 2012. Zinc oxide nanoparticles: synthesis, antimicrobial activity and food packaging applications. **Food and bioprocess technology**, 5(5), pp.1447-1464.

[14] - Vaseem, M., Umar, A. and Hahn, Y.B., 2010. ZnO nanoparticles: growth, properties, and applications. Metal oxide nanostructures and their applications, 5(1), pp.10-20

[15] Klingshirn, C. (2007). ZnO: From basics towards applications. **physica status solidi (b)**, 244(9), 3027-3073.

[16] Hussain, S. (2008). Investigation of structural and optical properties of nanocrystalline ZnO.

[17] - أحمد، نعيمة، سليمان، محمد. (2005)، علم البلورات والاشعة السينية .

[18] - Upadhyay, G.K, Rajput, J.K., Pathak, T.K., Kumar, V. and Purohit, L.P., 2019. Synthesis of ZnO: TiO₂ nanocomposites for photocatalyst application in visible light. Vacuum, 160, pp.154-163.

- [19] - Mo, S. D., & Ching, W. Y. (1995). Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. ***Physical review B***, 51(19), 13023.
- [20] Perenlei, G. (2015). *Energy band engineering of complex metal oxides* (**Doctoral dissertation, Queensland University of Technology**)
- [21] - Akakuru, O. U., Iqbal, Z. M., & Wu, A. (2020). TiO₂ nanoparticles: properties and applications. *TiO₂ Nanoparticles: **Applications in Nanobiotechnology and Nanomedicine***, 1-66.
- [22] Tavakoli-Azar, T., Mahjoub, A. R., Sadjadi, M. S., Farhadyar, N., & Sadr, M. H. (2020). Improving the photocatalytic performance of a perovskite ZnTiO₃ through ZnTiO₃@ S nanocomposites for degradation of Crystal violet and Rhodamine B pollutants under sunlight. ***Inorganic Chemistry Communications***, 119, 108091.
- [23] - Methakeso O., Choopun, S., Wongratan aphisarn, D., Phadungthitidhada, S., & Gardchareon, 2015 ,Temperature effect on Zn₂Ti₃O₈ phase formation by ***thermal oxidation technique***.
- [24] - Ghanbarnezhad, S., Nemati, A., & Abolfazli, M. (2013). Effect of calcination temperatures on synthesis of zinc titanate nano-crystal powders via combustion technique. ***Int. J. Engine. Adv. Technol.***, 2.3.
- [25] -Wattanawikkam, C., & Pecharapa, W. (2015, May). Optical, dielectric and photocatalytic properties of perovskite ZnTiO₃ nanoparticle synthesized by sonochemical process. In 2015 **Joint IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectric**

(ISAF), International Symposium on Integrated Functionalities (ISIF), and Piezoelectric Force Microscopy Workshop (PFM) (pp. 280-283).

[26] - Kong, J. Z., Li, A. D., Zhai, H. F., Li, H., Yan, Q. Y., Ma, J., & Wu, D. (2009). Preparation, characterization and photocatalytic properties of ZnTiO₃ powders. **Journal of hazardous materials**, 171(1-3), 918-923 .

[27] - Abirami, R., Senthil, T. S., Keerthana, S. P., Yuvakkumar, R., Ravi, G., Pannipara, M., & Al-Sehemi, A. G. (2021). An approach to enhance the photocatalytic activity of ZnTiO₃. **Ceramics International**, 47(13), 18122-18131.

[28] - Lei, S., Fan, H., Ren, X., Fang, J., Ma, L., & Liu, Z. (2017). Novel sintering and band gap engineering of ZnTiO₃ ceramics with excellent microwave dielectric properties. **Journal of Materials Chemistry C**, 5(16), 4040-4047.

[29] Abaira, R., Dammak, T., Matoussi, A., & Younes, A. (2016). Structural and optical properties of zinc oxide doped by V₂O₅ synthesized by solid-state reaction. **Superlattices and Microstructures**, 91, 365-374.

اصطناع معقدات ثنائية النوى جديدة مشتقة

من (1,2-Diphenylethane-1,2dione)

فؤاد الطالب*، علي سليمان**، محمد مضر الخضر***

ملخص البحث

تم اصطناع المرتبطة الجديدة : فورانيل ميتلين هيدرازونو دي فنيول الايتانول. وُحُدَّت بنيتها باستخدام المطيافيات (UV-VIS, ^{13}C NMR, ^1H NMR) .IR

حُضِر اربعة معقدات ثنائية النوى جديدة من خلال تفاعل هذه المرتبطة مع MCl_2 حيث :

M= Zn, Cu, Ni, Co و دُرست بنيتهم باستخدام طرائق التحليل الطيفي (IR, UV-VIS)

كلمات مفتاحية: ثنائية النوى، مطيافيات، فورانيل، معقدات.

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

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

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

Synthesis of new binuclear complexes derived from 1,2-Diphenylethane-1,2dione

F. Altaleb*, A. Suleiman** M. Moudar AL-Khuder***

Abstract

The syntheses of a new ligand: (Furanyl Methylene Hydrazone Diphenyl Ethanol) have been studied. Its structure has been proved by using spectroscopy (IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, UV-VIS).

Subsequently, The reaction of a prepared ligand with MCl_2 : M= Zn, Cu, Ni, Co were carried out to synthesize a new four dinuclear complexes.

Their structures have been studied by using spectroscopy methods IR, UV-VIS.

Keywords, Di nuclear, Furanyl, spectroscopy, Complexes.

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

***) prof-Dr of inorganic chemistry, Department of chemistry-Faculty of science-AlBaath university Homs-Syria.

****) prof-Dr of inorganic chemistry, Department of chemistry-Faculty of science-AlBaath university Homs-Syria.

المقدمة:

1،2-دي فنيل ايثنان-1،2-ديون (البنزويل) هو احد المركبات العضوية المهمة التي لم تتل كفايتها من الدراسة حيث تحاط مجموعتان من الكريونيل المتجاورتان بحلقتين من الفنيل و انطلاقا من البنزويل يمكن الحصول على مجموعة كبيرة من المركبات المستخدمة في صناعة العديد من المستحضرات الصيدلانية والبوليميرات ومواد كيميائية أخرى [1].

هناك دراسات تشير إلى وجود ستة عشر منتجا مختزلا من البنزويل وقد حضرت ستة منها مباشرة من البنزويل وهي: البنزوين (benzoin)، الهيدروبنزوين (hydrobenzoin)،

ايروهيدروبنزوين (isohydrobenzoin) ثنائي بنزويل (dibenzyl)، ديوكسي

بنزوين (desoxybenzoin) وبنزوين بيناكون (benzoin pinecone) [2].

كما استخدم البنزويل في صناعة الموصلات الفائقة حيث تبين ان إضافة البنزويل كمصدر للكربون أدى إلى زيادة الخصائص المغناطيسية وكثافة تيارات الخرج للموصل $MgTi_{0.06}B_2$ [3] أيضا تبين ان البنزويل يلعب دورا مهم في تنقية المياه من المخلفات الصناعية فبإضافته مع السيزيوم إلى خليط من اكاسيد الزنك والحديد المغناطيسي أعطى مركبا استخدم في تخليص المياه الصناعية من الصباغ (RBBR) [4] إضافة إلى ذلك استخدم البنزويل كمحسن ضوئي في تفاعل thiol-ene [5] ويدخل في اصطناع مادة حساسة لضوء الأشعة فوق البنفسجية و ذلك من خلال الفرق الواضح بين حالتها قبل و بعد إسقاط أشعة UV على المادة وهناك احتمالية لاستخدامها كمادة للتزوير [6]

تفاعل تكثيف بنزوين يعرف بأنه التحول من البنزويل إلى البنزوين بسهولة ومن المحتمل تواجد الشكلان معا في وسط التفاعل، لكن ضمن شروط معينة كوجود الماء والايثانول يدعم وجود البنزوين بكميات اكبر حيث تستخدم مشتقات البنزوين على نطاق واسع في صناعة مضادات المكروبات ومضادات الأكسدة و مثبطات لبعض الانزيمات ومضادات للسرطان [7].

2- هدف البحث:

نظراً لأهمية الدراسات التي تناولت دراسة تشكل معقدات معدنية ثنائية النوى انطلاقاً من البنزول مع أملاح المعادن الانتقالية. فكان هدف هذا العمل :

- تحضير المرتبطة فورانيل ميتلين هيدرازونو دي فنيل الايتانول (FMHDE) الجديدة بالانطلاق من البنزول مع الهيدرازين والفورفورال والتأكد من هوية الناتج طيفياً (مطيافية الأشعة ما تحت الأحمر IR، طيف NMR) ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (U.V-visible).
- اصطناع و دراسة معقدات معدنية انطلاقاً من تفاعل المرتبطة (FMHDE) مع بعض أملاح المعادن الانتقالية.
- التأكد من هوية المعقدات المعدنية من خلال مطيافية IR ومطيافية (UV-VIS) والترميز والناقلية من أجل اقتراح صيغ للمعقدات الناتجة.

القسم التجريبي:

طرائق التحضير:

❖ تحضير المرتبطة FMHDE:

تم تحضير المرتبطة على مرحلتين:

المرحلة الأولى: تحضير المركب [هيدرازونو دي فنيل الايتانول]

حُضِرَ المركب المذكور آنفاً بنسبة مولية [2:1] وذلك حسب الطريقة الآتية:

في حوالة مصنفة ثنائية الفتحة سعة [100 ml] مجهزة بقضيب مغناطيسي

للتحرك و مبرد عكوس يوضع [1 g] من مركب البنزول في 50 ml ايتانول مع

التحرك في درجة حرارة 78 مئوية حتى إذابة المادة بالكامل ، ثم أُضيف (

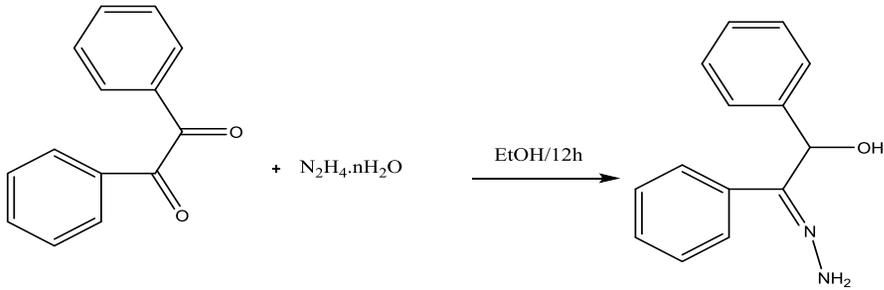
1.6ml) من الهيدرازين نقطة نقطة فوق المزيج السابق مع الاستمرار بتحريك

مزيج التفاعل لمدة 12 ساعة (غير متواصلة) ، ثم ترك المزيج في درجة حرارة

الغرفة حتى يجف فحصلنا على راسب أصفر .

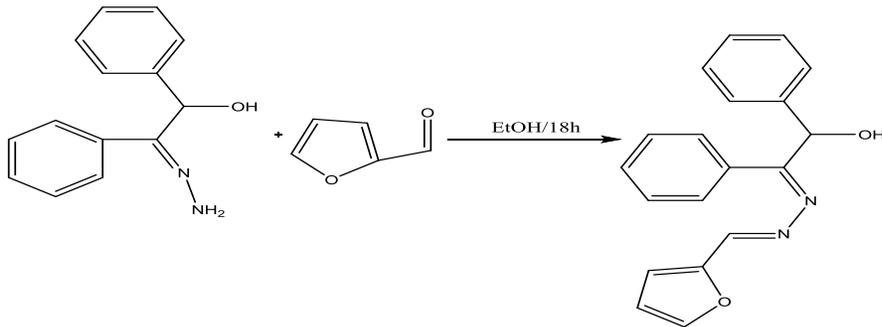
تم إعادة بلورة الراسب بالايثانول فحصلنا على بلورات بوزن (1gr)

وبمردود % 93 وكانت درجة الانصهار 260 درجة مئوية



المرحلة الثانية: تحضير المركب [فورانيل ميثيلين هيدرازونو دي فنييل الايثانول]

يؤخذ [1 g] من المركب المُحضر أعلاه و يُوضع في حوجلة مصنفة ثنائية الفتحة سعة [100 ml] مجهزة أيضاً بقضيب مغناطيسي للتحريك و مبرد عكوس وبعد التأكد من ذوبان كامل المادة في 50 ml ايثانول بنفس درجة الحرارة السابقة يُضاف (0.5 ml) من الفورفورال نقطة نقطة إلى الحوجلة مع الاستمرار بالتحريك لمدة 18 ساعة (غير متواصلة) ثم يترك المزيج في درجة حرارة الغرفة حتى يجف كامل المذيب لنحصل على بلورات صفراء ذات الوزن (1.22gr) ،بمردود % 91 ،وكانت درجة الانصهار 208 درجة مئوية.



❖ **الطريقة العامة لاصطناع معقدات المعادن مع المرتبطة FMHDE:**

نضع في حوجلة مصنفة ثنائية الفتحة سعة (100 ml) مزود بقضيب مغناطيسي للتحريك و مبرد عكوس (0.25g) من المرتبطة مع 35 ml من الايثانول.

اصطناع معقدات ثنائية النوى جديدة مشتقة من (1,2-Diphenylethane-1,2dione)

نسخن حتى الدرجة 78 مئوية مع التحريك المستمر و المنتظم لإتمام إذابة المرتبطة ثم نضيف إليه محاليل كلوريدات المعادن المحضرة بإذابة كمية معينة منها بنسبة مولية (1:2) في (15 ml) من الايثانول و تكون الإضافة على شكل نقطة نقطة من محلول كلوريد المعادن إلى محلول المرتبطة الموجود في الحوجلة لمدة تتراوح بين 14-20 ساعة. تترك المحاليل الناتجة لتبرد في درجة حرارة الغرفة فنتشكل بلورات تُغسل هذه البلورات الناتجة بالماء المقطر ثم نجففها لنحصل على الراسب المطلوب والجدول التالي يبين مردود وزمن تشكل كل معقد.

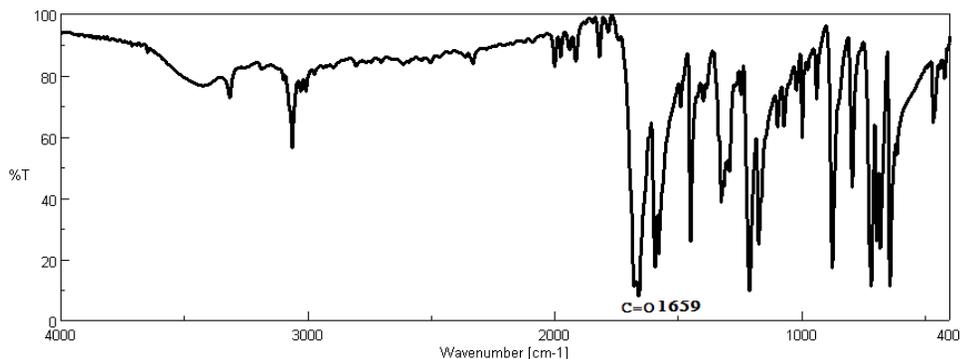
الجدول رقم(1) مردود وزمن تشكل كل معقد

المردود	زمن التعقيد	
%86	14 ساعة	معقد الكوبالت
%89	18 ساعة	معقد النيكل
%82	20 ساعة	معقد النحاس
%90	15 ساعة	معقد الزنك

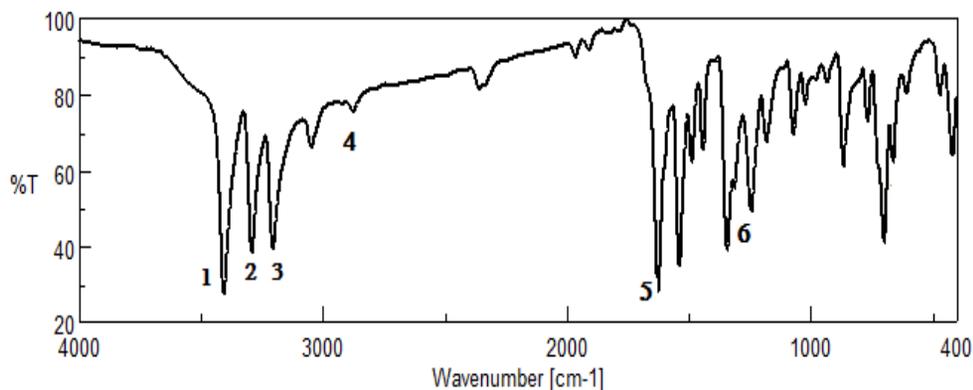
النتائج و المناقشة:

للتأكد من هوية المنتج النهائي تم دراسة بواسطة المطيافيات الآتية (^{13}C , ^1H NMR) (IR ،UV-VIS, NMR)

مطيافية FT-IR :



الشكل (1) :طيف IR للمركب 1,2-Diphenylethane-1,2dione



الشكل (2) :طيف IR لنواتج المرحلة الأولى

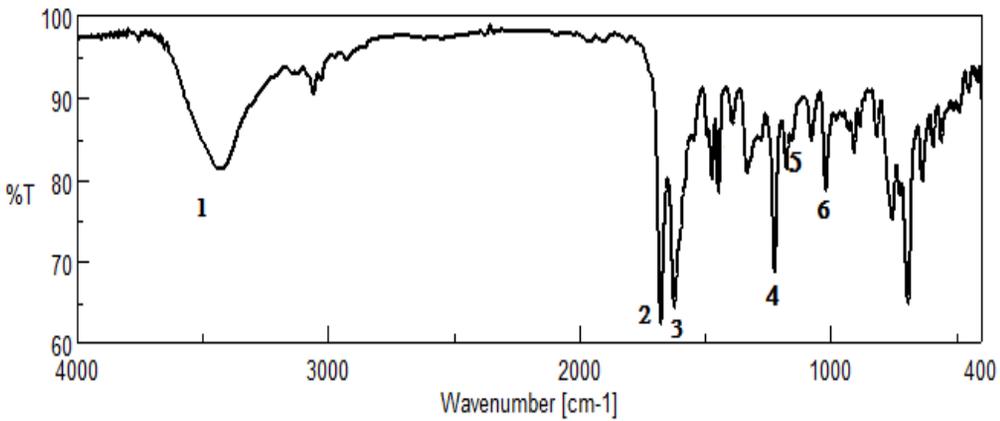
وكانت قيم الامتصاص كما في الجدول التالي:

الجدول رقم (2) قيم عصابات الامتصاص للمرحلة الاولى

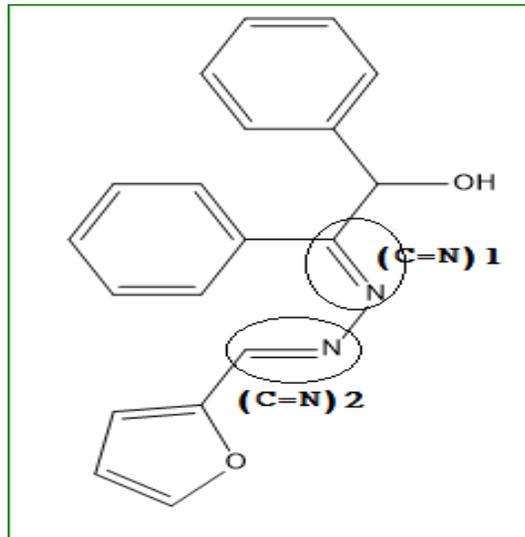
1	2+3	4	5	6
3405 cm^{-1}	3290+3203 cm^{-1}	2874 cm^{-1}	1625 cm^{-1}	1243 cm^{-1}
OH stretch	NH ₂ stretch	C-H SP ³	C=N	C-O

اصطناع معقدات ثنائية النوى جديدة مشتقة من (1,2-Diphenylethane-1,2dione)

من مقارنة طيف الاشعة تحت الحمراء لمركب الانطلاق الشكل (1) وطيف الاشعة تحت الحمراء لنتائج المرحلة الأولى الشكل (2) نلاحظ اختفاء عصابة الامتصاص العائدة للرابطة C=O (1559 cm^{-1}) وظهور عصابة امتصاص عند (3405 cm^{-1}) عائدة لامتطاط الرابطة O-H وظهور عصابتي امتصاص عند ($3203+3290\text{ cm}^{-1}$) عائدتين لامتطاط NH_2 وظهور عصابة امتصاص عند (1625 cm^{-1}) للمجموعة C=N مما يؤكد تشكل المركب هيدرازونو دي فنيل الايثانول.



الشكل 3: طيف IR لنتائج المرحلة الثانية



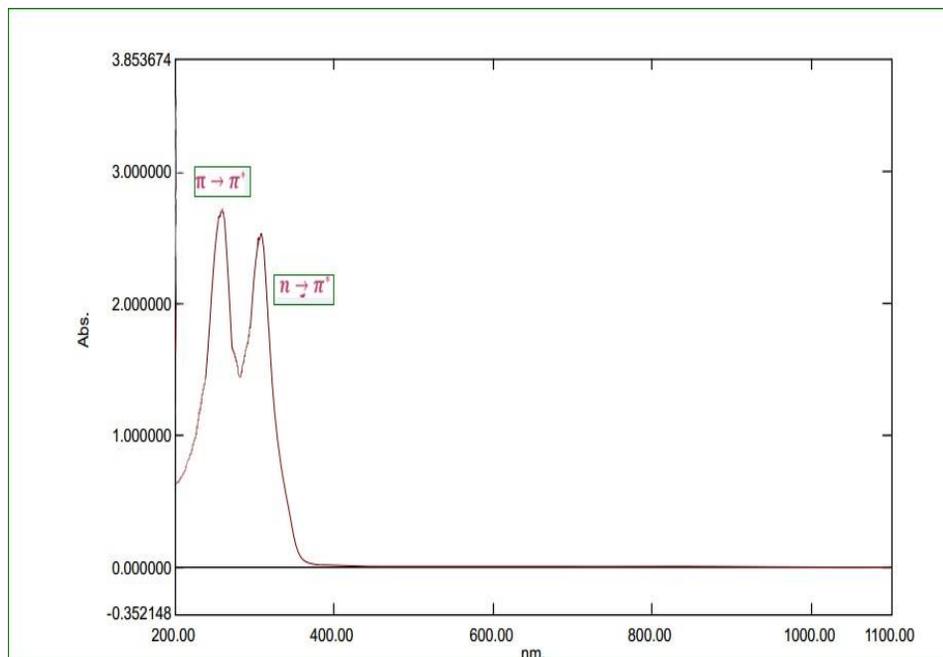
وكانت قيم الامتصاصات كما في الجدول التالي:

الجدول رقم(3) قيم عصابات الامتصاص للمرتبطة المحضرة

1	2	3	4	5	6
3418 cm ⁻¹	1676 cm ⁻¹	1622 cm ⁻¹	1233 cm ⁻¹	1153 cm ⁻¹	1019 cm⁻¹
O-H	C=N ₂	C=N ₁	C-O	C-O-C	N-N

تبين من خلال الأشكال (2)،(3)اختفاء عصابتي الامتصاص العائدة لامتطاط NH₂ عند (3290+3203 cm⁻¹) وظهور عصابة الامتصاص عند (1676 cm⁻¹) عائدة لظهور المجموعة C=N₂ وظهور عصابة امتصاص عند 1153 cm⁻¹ عائدة ل C-O-C تؤكد حدوث التفاعل و تشكل المرتبطة (FMHDE)

مطيافية UV-VIS:



الشكل (4) طيف (UV-VIS) للمرتبطة

اصطناع معقدات ثنائية النوى جديدة مشتقة من (1,2-Diphenylethane-1,2dione)

أظهرت دراسة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمرتبطة (FMHDE) في مذيب دي ميتيل سلفوكسيد وباستخدام خلية ذات عرض (1cm) و عند درجة حرارة الغرفة ،ظهرت حزمتي امتصاص عائدة إلى الانتقالات الالكترونية كما هو موضح في الجدول:
الجدول رقم (4) طيف (UV-VIS) للمرتبطة

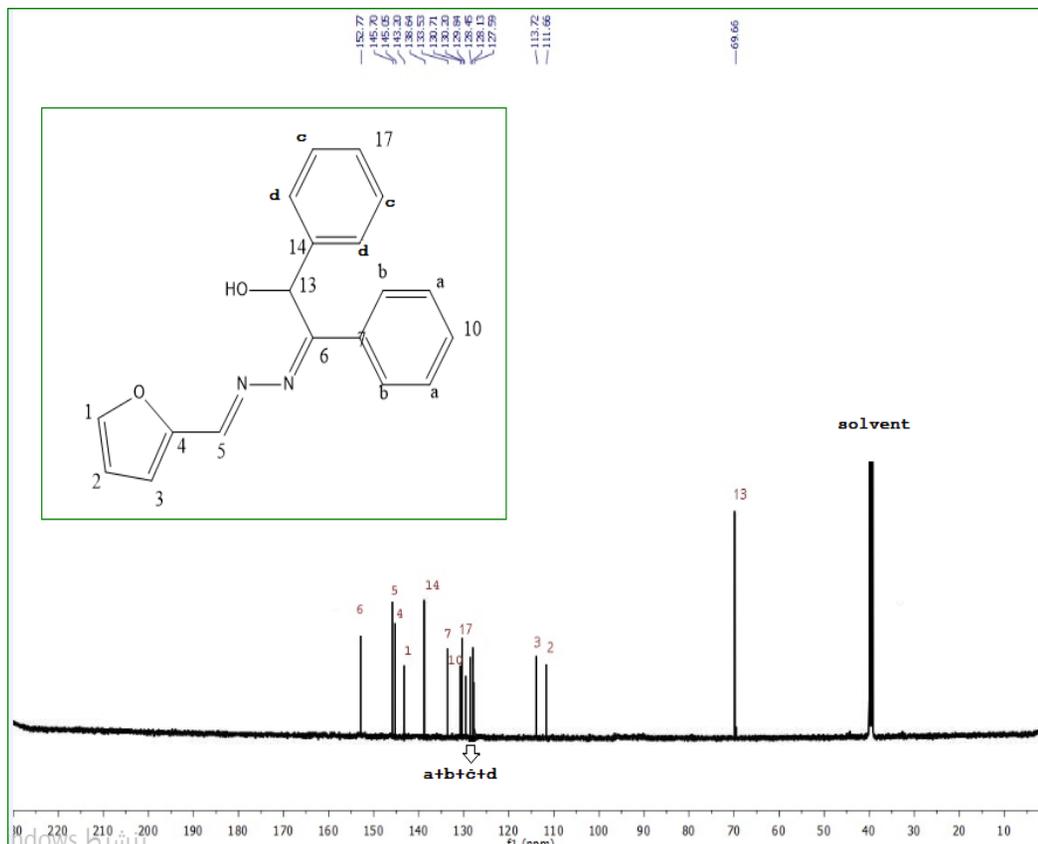
260 nm	$\pi \rightarrow \pi^*$
320 nm	$n \rightarrow \pi^*$

مطيافية الرنين المغناطيسي النووي:

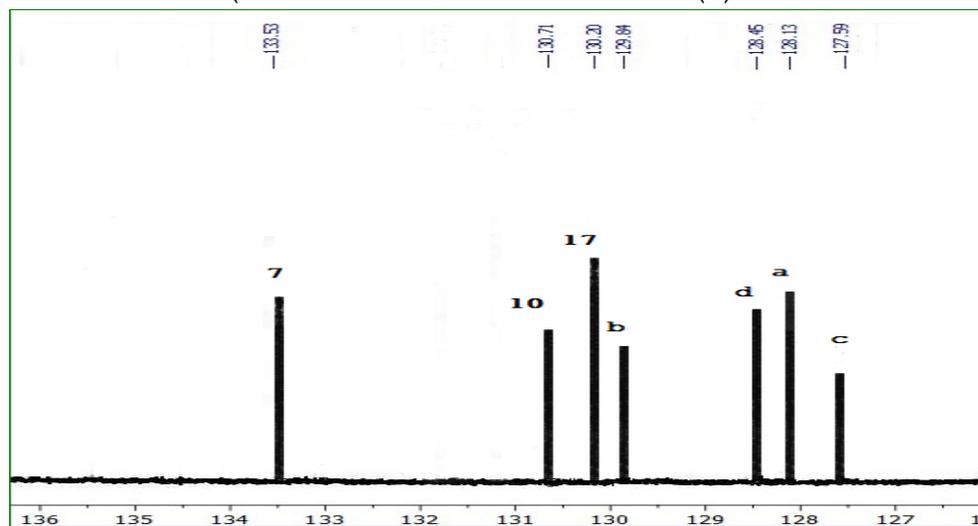
تم تسجيل أطيف الرنين المغناطيسي النووي $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$ للمرتبطة في الكلوروفورم المديتر و الموضحة في الأشكال (4)،(5) في حين توضح الجداول قيم الانزياح الكيماوي للإشارات الناتجة:

حيث يظهر طيف الطنين النووي المغناطيسي للكربون-13 ($^{13}\text{C NMR}$):
جدول رقم (5) قيم قمم طيف $^{13}\text{C-NMR}$ للمرتبطة (FMHDE)

C6	C5	C4	C1	C14	C7	C10	C17
152.77	145.70	145.05	143.20	138.64	133.53	130.71	130.20
C a	C b	C c	C d	C 3	C 2	C 13	
128.13	129.84	127.53	128.45	113.72	111.66	69.66	



الشكل (5) طيف ¹³C-NMR للمرتبطة (FMHDE)



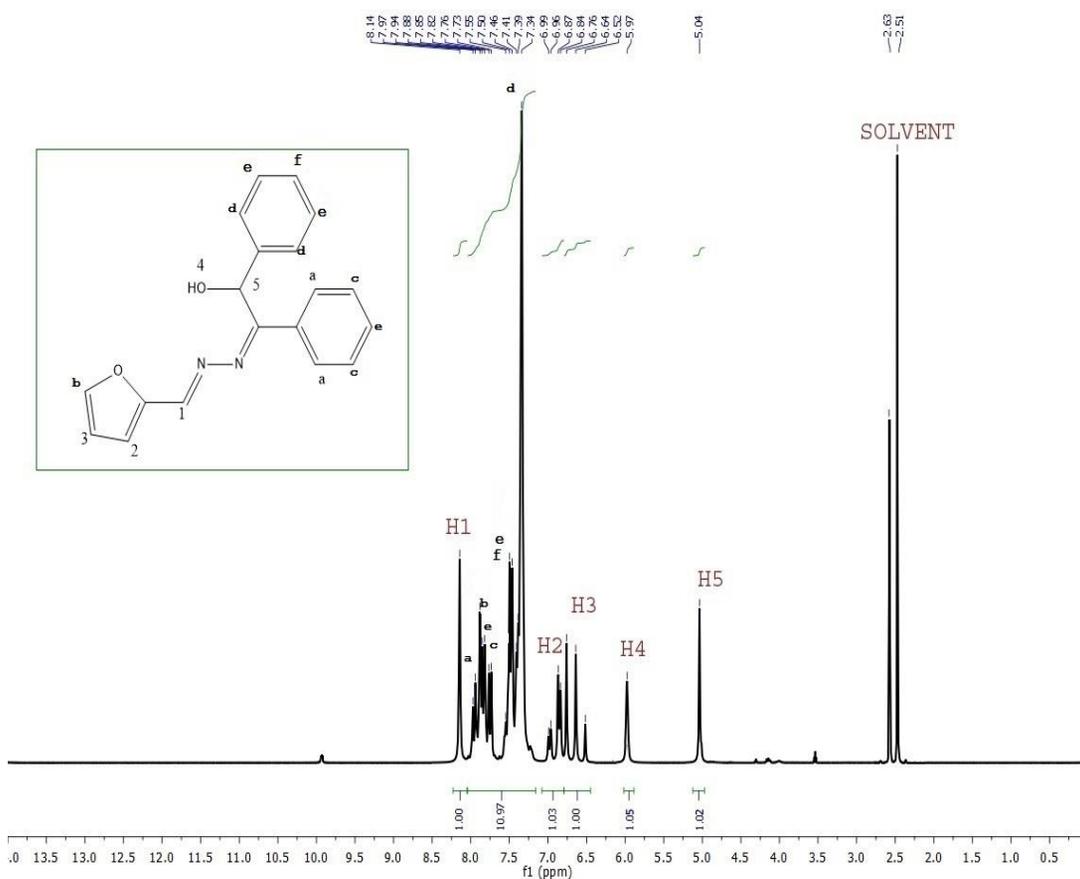
الشكل (6) توسعة المجال (127-136)ppm لطيف ¹³C-NMR للمرتبطة

(FMHDE)

اصطناع معقدات ثنائية النوى جديدة مشتقة من (1,2-Diphenylethane-1,2dione)

و من طيف الطنين النووي المغناطيسي للبروتون ($^1\text{H-NMR}$)
 الجدول رقم (6) قيم قم طيف $^1\text{H-NMR}$ للمرتبطة (FMHDE)

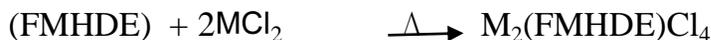
1	a.b.c.d.e.f	2	3	4	5
H-8.14	11 H(7.94- 7.34)	H(6.99- 6.96)	H-6.84	H-5.97	H-5.04



الشكل (7) طيف $^1\text{H-NMR}$ للمرتبطة (FMHDE)

تحضير المعقدات المعدنية باستخدام المرتبطة المصنعة (FMHDE):
بعد التأكد من بنية المرتبطة المحضرة (FMHDE) تم مفاعلها مع أملاح المعادن
 MCl_2

حيث : $M = Co, Ni, Cu, Zn$ وفق التفاعل الآتي:



تم قياس بعض الخصائص الفيزيائية لكل من المرتبطة (FMHDE) و معقداتها المعدنية كما هو مبين في الجدول المدرج أدناه.

الجدول رقم (7) بعض الخصائص الفيزيائية للمرتبطة ومعقداتها المحضرة

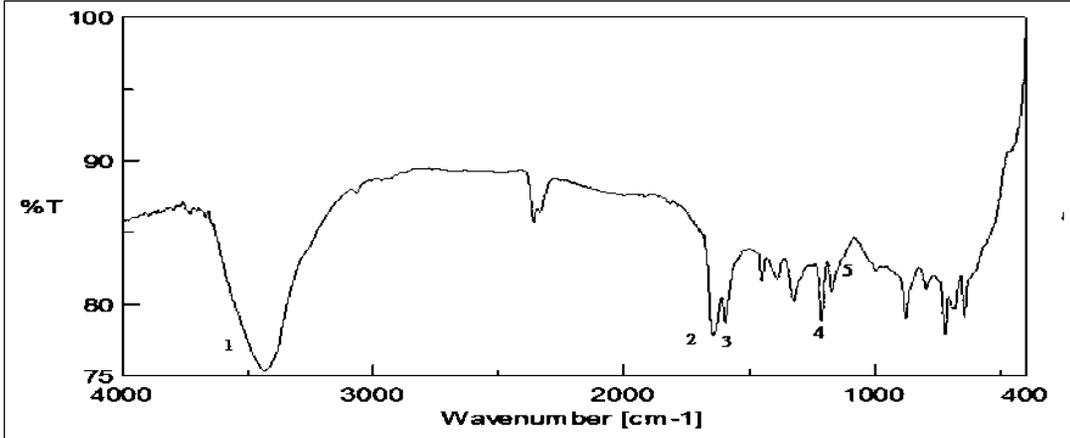
المركب	الكتلة الجزيئية g/mol	اللون) درجة (°C الانصهار	المردود
FMHDE	304.17	Yellow	208	87 %
$Ni_2(FMHDE)Cl_4$	563.35	Red	285	90 %
$Zn_2(FMHDE)Cl_4$	576.77	Yellow	265	95 %
$Cu_2(FMHDE)Cl_4$	573.06	Red	>300	89%
$Co_2(FMHDE)Cl_4$	563.83	Yellow	>300	91%

دُرست بنية المعقدات باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء و مطيافية الأشعة فوق البنفسجية.

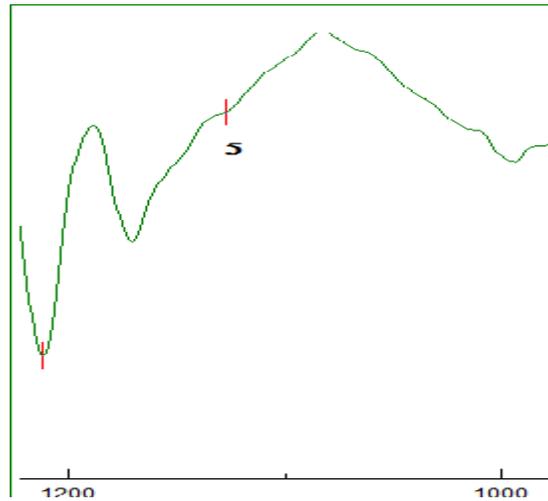
ففي مطيافية FT-IR تبين أن أهم الامتصاصات المميزة لإثبات بنية المرتبطة و معقداتها المعدنية هي عصابات الامتصاص الناتجة عن اهتزاز الروابط $(C=N)_2$ $(C=N)_1$, $(O-H)$, $(C-O-C)$ حيث توضح تلك الامتصاصات نوع و طبيعة تساند المرتبطة مع المعادن و مواضع الارتباط لتشكيل المعقدات ، و ذلك من خلال انزياح تلك

اصطناع معقدات ثنائية النوى جديدة مشتقة من (1,2-Diphenylethane-1,2dione)

الامتصاصات في المعقدات المحضرة نحو مواقع مختلفة مقارنة بطيف المرتبطة الحرة، نتيجة لتغير موقع و كثافة الغمامة الالكترونية.
فيما يلي أطياف FT-IR للمعقدات المحضرة :

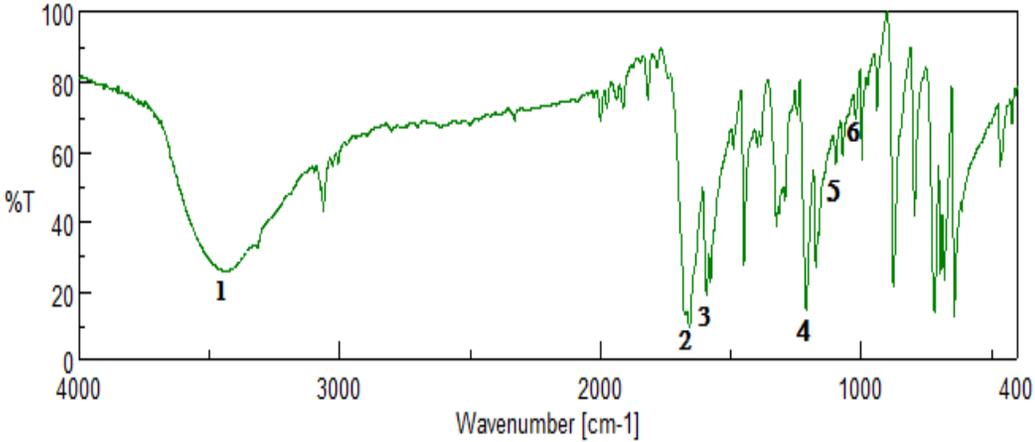


الشكل (8) طيف IR لمعقد الكوبالت



توسيع المجال بين $1000-1200 \text{ cm}^{-1}$ من اجل القمة رقم 5
نلاحظ من طيف معقد الكوبالت الشكل رقم (8) انزياح عصابة الامتصاص العائدة
لامتطاط الرابطة O-H من 3418 cm^{-1} في طيف المرتبطة الشكل رقم (3) إلى
 3431 cm^{-1} أيضاً انزياح عصابات الامتصاص العائدة لكل من $(\text{C}=\text{N})_1$ من 1622

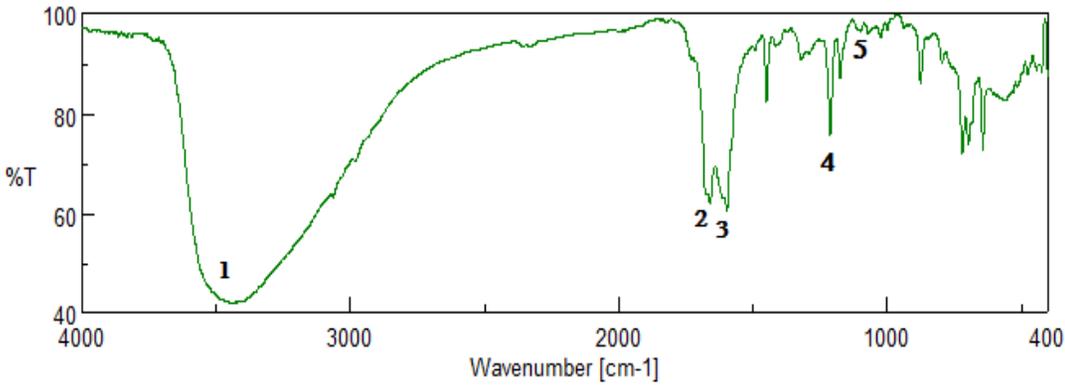
cm^{-1} في طيف المرتبطة إلى 1594 cm^{-1} و $2 (\text{C}=\text{N})$ من 1676 cm^{-1} في طيف المرتبطة إلى 1637 cm^{-1} و انزياح عصابة الامتصاص العائدة للمجموعة C-O-C من 1153 cm^{-1} في طيف المرتبطة إلى 1127 cm^{-1} وانزياح عصابة الامتصاص العائدة للرابطة C-O من 1233 cm^{-1} إلى 1212 cm^{-1} مما يؤكد حدوث التعقيد بين المعدن والمرتبطة المحضرة.



الشكل (9) طيف IR لمعقد النيكل

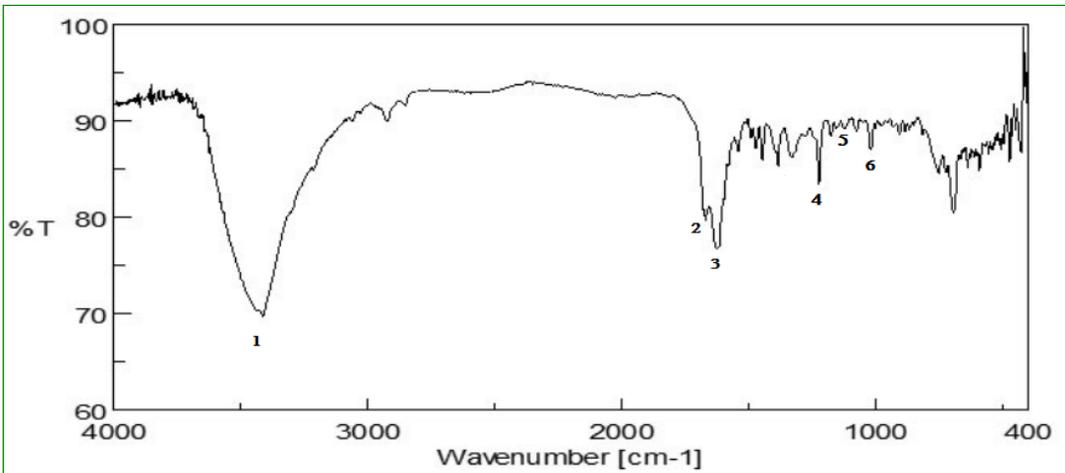
نلاحظ من طيف معقد النيكل الشكل رقم (9) انزياح عصابة الامتصاص العائدة لامتصاص الرابطة O-H من 3418 cm^{-1} في طيف المرتبطة الشكل رقم (3) إلى 3435 cm^{-1} أيضاً انزياح عصابات الامتصاص العائدة لكل من $1 (\text{C}=\text{N})$ من 1622 cm^{-1} في طيف المرتبطة إلى 1592 cm^{-1} و $2 (\text{C}=\text{N})$ من 1676 cm^{-1} في طيف المرتبطة إلى 1659 cm^{-1} و انزياح عصابة الامتصاص العائدة للمجموعة C-O-C من 1153 cm^{-1} في طيف المرتبطة إلى 1097 cm^{-1} وانزياح عصابة الامتصاص العائدة للرابطة C-O من 1233 cm^{-1} إلى 1211 cm^{-1} مما يؤكد حدوث التعقيد بين المعدن والمرتبطة المحضرة.

اصطناع معقدات ثنائية النوى جديدة مشتقة من (1,2-Diphenylethane-1,2dione)



الشكل (10) طيف IR لمعقد النحاس

نلاحظ من طيف معقد النحاس الشكل رقم (10) انزياح عصابة الامتصاص العائدة لامتطاط الرابطة O-H من 3418 cm^{-1} في طيف المرتبطة الشكل رقم (3) إلى 3437 cm^{-1} أيضاً انزياح عصابات الامتصاص العائدة لكل من 1 (C=N) من 1622 cm^{-1} في طيف المرتبطة إلى 1596 cm^{-1} و 2 (C=N) من 1676 cm^{-1} في طيف المرتبطة إلى 1659 cm^{-1} و انزياح عصابة الامتصاص العائدة للمجموعة C-O-C من 1153 cm^{-1} في طيف المرتبطة إلى 1100 cm^{-1} وانزياح عصابة الامتصاص العائدة للرابطة C-O من 1233 cm^{-1} إلى 1212 cm^{-1} مما يؤكد حدوث التعقيد بين المعدن والمرتبطة المحضرة.



الشكل (11) طيف IR لمعقد الزنك

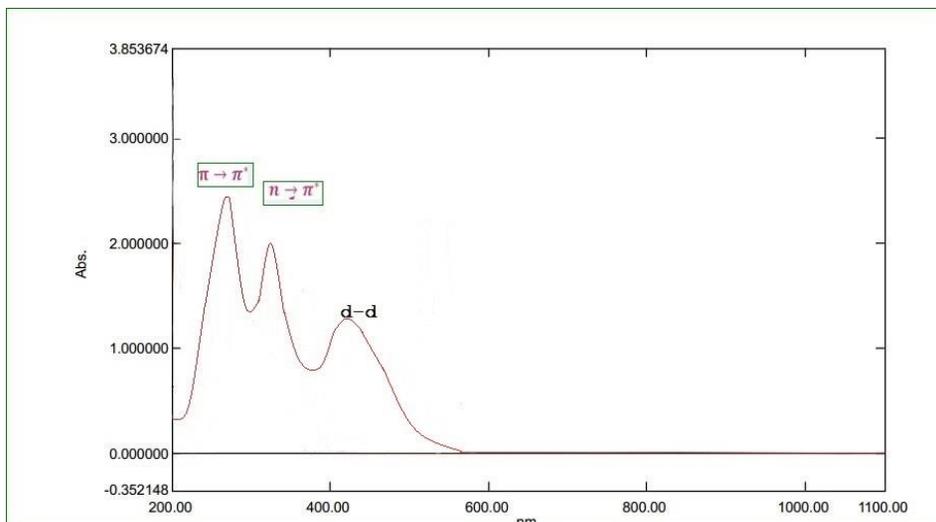
نلاحظ من طيف معقد الزنك الشكل رقم (11) انزياح عصابة الامتصاص العائدة لامتطاط الرابطة O-H من 3418 cm^{-1} في طيف المرتبطة الشكل رقم (3) إلى 3435 cm^{-1} أيضاً انزياح عصابات الامتصاص العائدة لكل من 1 (C=N) من 1622 cm^{-1} في طيف المرتبطة إلى 1610 cm^{-1} و 2 (C=N) من 1676 cm^{-1} في طيف المرتبطة إلى 1660 cm^{-1} و انزياح عصابة الامتصاص العائدة للمجموعة C-O-C من 1153 cm^{-1} في طيف المرتبطة إلى 1121 cm^{-1} وانزياح عصابة الامتصاص العائدة للرابطة C-O من 1233 cm^{-1} إلى 1213 cm^{-1} مما يؤكد حدوث التعقيد بين المعدن والمرتبطة المحضرة. تبين من خلال دراستنا لمطيافية الأشعة تحت الحمراء انزياح عصابات الامتصاص العائدة للمجموعات المذكورة سابقاً مما يؤكد ان الارتباط تم من خلال هذه المجموعات والجدول التالي يوضح قيم هذه الانزياحات:

الجدول رقم (8) يبين قيم انزياح عصابات الامتصاص

	1 cm^{-1}	2 cm^{-1}	3 cm^{-1}	4 cm^{-1}	5 cm^{-1}	6 cm^{-1}
	O-H	C=N ₂	C=N ₁	C-O	C-O-C	N-N
المرتبطة	3418	1676	1622	1233	1153	1019
معقد الكوبالت	3431	1637	1594	1212	1127	-
معقد النيكل	3435	1659	1592	1211	1097	1021
معقد النحاس	3437	1659	1596	1212	1100	-
معقد الزنك	3435	1660	1610	1233	1121	1019

مطيافية uv-vis للمعقدات المحضرة:

تم سحب طيوف الأشعة فوق البنفسجية للمعقدات وقورنت مع طيف المرتبطة الحرة وكانت النتائج كالتالي:

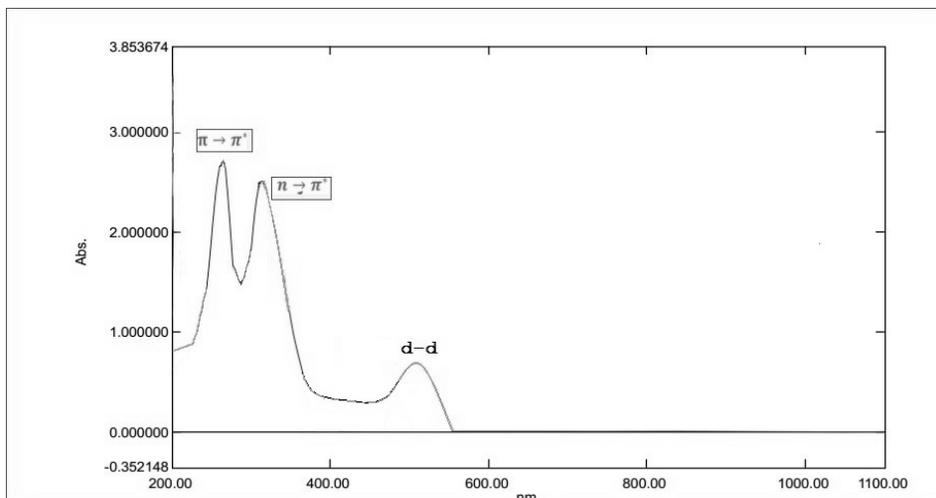


الشكل (12) طيف (UV-VIS) لمعقد الكوبالت

الجدول رقم (9) قيم (UV-VIS) لمعقد الكوبالت

284	$\pi \rightarrow \pi^*$
331	$n \rightarrow \pi^*$
438	d-d

بمقارنة طيف UV-VIS المرتبطة الشكل (4) مع طيف UV-VIS للمعقد الشكل رقم (12) حصول إزاحة باثو كرومية على القمم $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ وظهور قمة عائدة للانتقالات d-d في المعدن مما يؤكد ارتباط المعدن بالمرتبطة

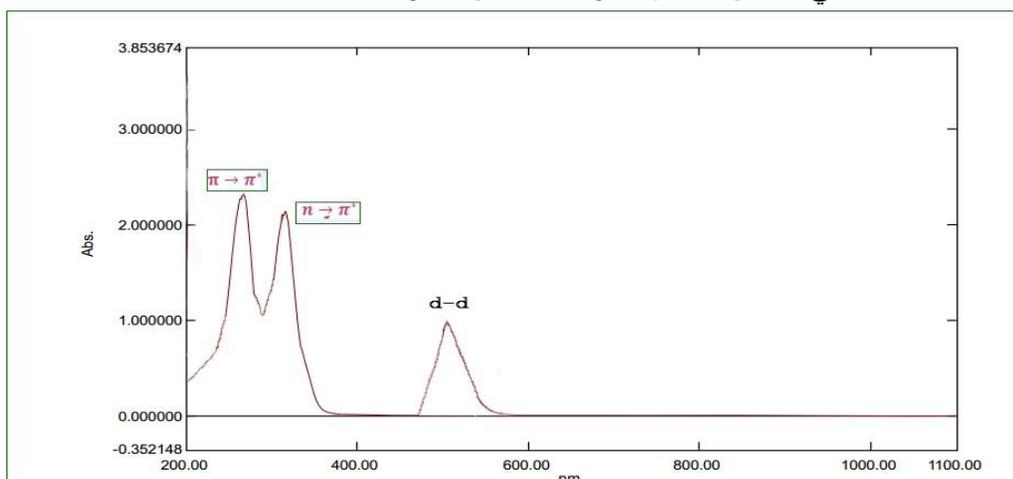


الشكل (13) طيف (UV-VIS) لمعقد النيكل

الجدول رقم (10) قيم (UV-VIS) لمعقد النيكل

273	$\pi \rightarrow \pi^*$
321	$n \rightarrow \pi^*$
522	d-d

بمقارنة طيف UV-VIS المرتبطة الشكل (4) مع طيف UV-VIS للمعقد الشكل رقم (13) حصول إزاحة باثوكرومية على القمم $n \rightarrow \pi^*$ و $\pi \rightarrow \pi^*$ وظهور قمة عائدة للانتقالات d-d في المعدن مما يؤكد ارتباط المعدن بالمرتبطة .

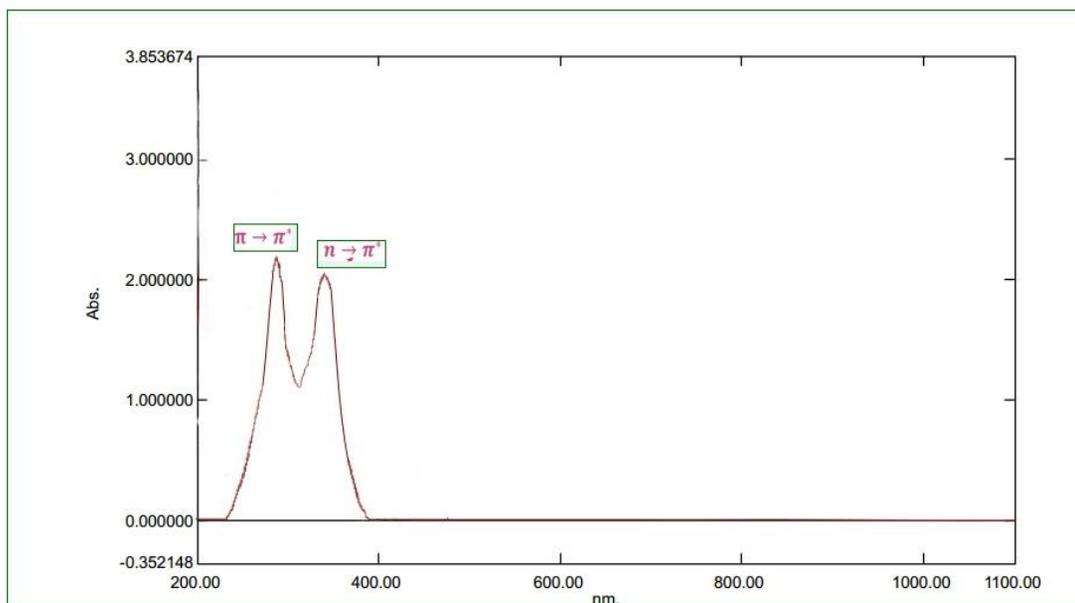


الشكل (14) طيف (UV-VIS) لمعقد النحاس

الجدول رقم (11) قيم (UV-VIS) لمعقد النحاس

268	$\pi \rightarrow \pi^*$
320	$n \rightarrow \pi^*$
510	d-d

بمقارنة طيف UV-VIS المرتبطة الشكل (4) مع طيف UV-VIS للمعقد الشكل رقم (14) حصول إزاحة bathochromic على القمم $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ وظهور قمة عائدة للانتقالات d-d في المعدن مما يؤكد ارتباط المعدن بالمرتبطة



الشكل (15) طيف (UV-VIS) لمعقد الزنك

الجدول رقم (12) قيم (UV-VIS) لمعدن الزنك

289	$\pi \rightarrow \pi^*$
342	$n \rightarrow \pi^*$

بمقارنة طيف UV-VIS المرتبطة الشكل (4) معطيف UV-VIS للمعدن الشكل رقم (15) حصول إزاحة باثوكرومية على القيم $n \rightarrow \pi^*$ و $\pi \rightarrow \pi^*$ مما يؤكد ارتباط المعدن بالمرتبطة.

من خلال طيوف الاشعة UV-Vis للمعدن مقارنة مع طيف المرتبطة لوحظ انزياح عصابات الامتصاص نحو الاطوال الموجية الأعلى وظهور عصابة امتصاص d-d لم تكن موجودة في طيف المرتبط يختلف موضعها من معدن لآخر كما أظهرت الجداول السابقة ما عدا الزنك مما يؤكد تساند ايون المعدن مع المرتبطة.

الناقلية الكهربائية:

أظهرت نتائج دراسة الناقلية الكهربائية للمعدن الناتجة أنها غير كهليليتية حيث كانت الناقلية الكهربائية المولية لكل من معقدي الكوبالت والنيكل والنحاس والزنك هي (32) (40 μs), (29 μs), (45 μs) على التوالي.

و للكشف عن شوارد الكلور في الكرة الداخلية للمعدن المصطنعة نضيف إلى (0.01 gr) من المعدن المعدني المحضر كمية مناسبة من حمض الأزوت المركز ونسخن المزيج حتى تمام الذوبان، ثم نضيف محلول نترات الفضة.

نلاحظ تشكل راسب أبيض كثيف مما يدل على وجود ذرات الكلور داخل كرة التساند للمعدن المعدني و ارتباطها مع أيون المعدن المركزي.

و من أجل الكشف عن المحتوى المعدني يُؤخذ وزنة من المعدن (0.3 gr) ، توضع في جفنة موزونة مسبقا ، يُضاف بضع نقاط من حمض الأزوت المركز لتخريب المعدن وتُنقل إلى المرمدة لمدة ساعة بدرجة حرارة (1000°C) بعد عملية الترميد توزن الجفنة الحاوية على أكسيد المعدن ومن ثم نطرح وزن الجفنة الأصلية لنحصل على وزن الأكسيد فقط.

فمن أجل معدن الكوبالت قمنا بالتالي:

اصطناع معقدات ثنائية النوى جديدة مشتقة من (1,2-Diphenylethane-1,2dione)



304.17 2*129.83 563.83 434.00

و من أجل حساب القيمة النظرية :

$\text{Co}_2(\text{FMHDE})\text{Cl}_4$	2 Co
563.83	2 * 58.93
0.3	Y=0.0627

$$X_{\text{نظري}} = (0.0627 \div 0.3) \cdot 100 = 20.90\%$$

أو:

$\text{Co}(\text{FMHDE})\text{Cl}_2$	Co
434.00	58.93
0.3	Y=0.0407

$$X_{\text{نظري}} = (0.0407 \div 0.3) \cdot 100 = 14.23\%$$

و من أجل حساب القيمة العملية :

CoO	Co
74.9325	58.9331
0.0757	Y=0.0595

$$X_{\text{العملي}} = (0.0595 \div 0.3) \cdot 100 = 19.85\%$$

ومن خلال مقارنة القيم النظرية التي حصلنا عليها والقيمة العملية نستنتج أن معقد الكوبالت ثنائي النوى.

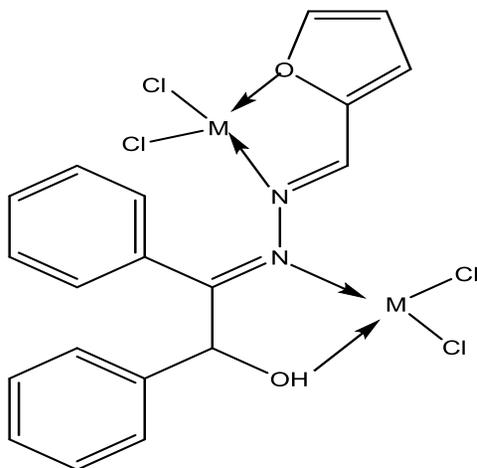
بالنسبة لمعقدات النيكل والنحاس والزنك تم العمل على حساب المحتوى المعدني بنفس الطريقة المتبعة في حساب المحتوى المعدني لمعقد الكوبالت المبينة أعلاه وكانت القيم كما في الجدول (13) التالي:

الجدول (13) نتائج عملية الترميد للمعقدات

المعقد	الكتلة الجزيئية للمعقد	الكتلة الجزيئية للأوكسيد	القيمة النظرية	القيمة العملية
[Co ₂ (FMHDE)Cl ₄]	563.83	0.0757	20.90%	19.85%
[Ni ₂ (FMHDE)Cl ₄]	563.35	0.0752	20.20%	19.90%
[Cu ₂ (FMHDE)Cl ₄]	573.06	0.0826	22.21%	22.01%
[Zn ₂ (FMHDE)Cl ₄]	576.77	0.0780	22.70%	21.40%

نتبين لنا أن المعقدات ثنائية النوى بسبب وجود تطابق بين القيم النظرية مع العملية .
الصيغة المنشورة المقترحة للمعقدات:

اصطناع معقدات ثنائية النوى جديدة مشتقة من (1,2-Diphenylethane-1,2dione)



M=Co.Ni.Cu.Zn

من خلال طيوف الاشعة فوق البنفسجية والاشعة تحت الحمراء للمرتبطة المحضرة والمعقدات المصطنعة منها ومن خلال الترميد والناقلية الكهربائية المولية تم الحصول على مرتبطة و اربعة معقدات ثنائية النوى جديدة لها الصيغة المجملة $[M_2LX_4]$, و رباعية التساند.

المراجع :

- 1-Shaikh SK, Kamble RR, Bayannavar PK, Kariduraganavar MY. . 2022- **Benzils: A Review on their Synthesis**. Asian Journal of Organic Chemistry Feb;11(2):e202100650.
- 2-Pearl IA, Dehn WM. 1938- **Reductions of Benzil**. Journal of the American Chemical Society Jan;60(1):57-9.
- 3-Abdioglu M. 2021- **Magnetic levitation force performance of benzil added bulk MgTi0, 06B2 superconductors**. Cryogenics. Jan 1;113:103189.
- 4- Reghioua A, Barkat D, Jawad AH, Abdulhameed AS, Al-Kahtani AA, AlOthman ZA. 2021- **Parametric optimization by Box–Behnken design for synthesis of magnetic chitosan-benzil/ZnO/Fe3O4 nanocomposite and textile dye removal**. Journal of Environmental Chemical Engineering. Jun 1;9(3):105166.
- 5- Das A, Thomas KJ. 2020- **Facile Thiol–Ene Click Protocol Using Benzil as Sensitizer and White LED as Light Source**. European Journal of Organic Chemistry. 2020 Dec 13; (46):7214-8.
- 6- Li Y, Peng Q, Li S, Yang C, He J, Hu Q, Li K. 2019- **Facile synthesis of a photoresponsive AIEgen used for monitoring UV light and photo-patterning**. Dyes and Pigments. Dec 1;171:107750
- 7- Yaylı, N., Kılıç, G., Kahrıman, N., Kanbolat, Ş., Bozdeveci, A., Karaoğlu, Ş.A., Aliyazıcıoğlu, R., Sellitepe, H.E., Doğan, İ.S., Aydın, A. and Tatar, G. 2021- **Synthesis, biological evaluation (antioxidant, antimicrobial, enzyme inhibition, and cytotoxic) and molecular docking study of hydroxy methoxy benzoin/benzil analogous**. *Bioorganic Chemistry.*, 115, p.105183.

اصطناع معقدات ثنائية النوى جديدة مشتقة من (1,2-Diphenylethane-1,2dione)