مجلة جامعة البعث

سلسلة العلوم الأساسية

مجلة علمية محكمة دورية

المجلد 46 . العدد 9

1445 هـ - 2024 م

الأستاذ الدكتور عبد الباسط الخطيب

رئيس جامعة البعث

المدير المسؤول عن المجلة

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

مدير مكتب مجلة جامعة البعث

د. إبراهيم عبد الرحمن

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

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

رئيس تحرير مجلة جامعة البعث

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

. هاتف / فاكس : 2138071 31 963 ++

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

. البريد الالكتروني : magazine@ albaath-univ.edu.sy

ISSN: 1022-467X

شروط النشر في مجلة جامعة البعث

الأوراق المطلوبة:

- 2 نسخة ورقية من البحث بدون اسم الباحث / الكلية / الجامعة) + CD / word من البحث منسق حسب شروط المجلة.
- طابع بحث علمي + طابع نقابة معلمين.
- **اذا كان الباحث طالب دراسات عليا:**

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

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

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

- **اذا كان الباحث عضو هيئة تدريسية من خارج جامعة البعث :**

يجب إحضار كتاب من عمادة كليته تثبت أنه عضو بالهيئة التدريسية و على رأس عمله حتى تاريخه.

- **اذا كان الباحث عضواً في الهيئة الفنية :**

يجب إرفاق كتاب يحدد فيه مكان و زمان إجراء البحث ، وما يثبت صفته وأنه على رأس عمله.

- **يتم ترتيب البحث على النحو الآتي بالنسبة لكليات (العلوم الطبية والهندسية والأساسية والتطبيقية):**

عنوان البحث . . ملخص عربي و إنكليزي (كلمات مفتاحية في نهاية الملخصين).

1- مقدمة

2- هدف البحث

3- مواد وطرق البحث

4- النتائج ومناقشتها .

5- الاستنتاجات والتوصيات .

6- المراجع.

- **يتم ترتيب البحث على النحو الآتي 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 17.5×25 B5.

ب- هوامش الصفحة: أعلى 2.54- أسفل 2.54 – يمين 2.5- يسار 2.5 سم

ت- رأس الصفحة 1.6 / تذييل الصفحة 1.8

ث- نوع الخط وقياسه: العنوان . Monotype Koufi قياس 20

. كتابة النص Simplified Arabic قياس 13 عادي . العناوين الفرعية Simplified Arabic قياس 13 عريض.

ج . يجب مراعاة أن يكون قياس الصور والجداول المدرجة في البحث لا يتعدى 12سم.

8- في حال عدم إجراء البحث وفقاً لما ورد أعلاه من إشارات فإن البحث سيهمل ولا يرد البحث إلى صاحبه.

9- تقديم أي بحث للنشر في المجلة يدل ضمناً على عدم نشره في أي مكان آخر، وفي حال قبول البحث للنشر في مجلة جامعة البعث يجب عدم نشره في أي مجلة أخرى.

10- الناشر غير مسؤول عن محتوى ما ينشر من مادة الموضوعات التي تنشر في المجلة

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

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

آ . إذا كان المرجع أجنبياً:

الكنية بالأحرف الكبيرة . الحرف الأول من الاسم تتبعه فاصلة . سنة النشر . وتتبعها معترضة (–) عنوان الكتاب ويوضع تحته خط وتتبعه نقطة . دار النشر وتتبعها فاصلة . الطبعة (ثانية . ثالثة) . بلد النشر وتتبعها فاصلة . عدد صفحات الكتاب وتتبعها نقطة.

وفيما يلي مثال على ذلك:

–MAVRODEANUS, R1986– **Flame Spectroscopy**. Willy, New York, 373p.

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

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

مثال على ذلك:

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

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

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

رسوم النشر في مجلة جامعة البعث

1. **دفع رسم نشر (40000) ل.س أربعون ألف ليرة سورية عن كل بحث لكل باحث يريد نشره في مجلة جامعة البعث.**
2. **دفع رسم نشر (100000) ل.س مئة الف ليرة سورية عن كل بحث للباحثين من الجامعة الخاصة والافتراضية .**
3. **دفع رسم نشر (200) مئتا دولار أمريكي فقط للباحثين من خارج القطر العربي السوري .**
4. **دفع مبلغ (6000) ل.س ستة آلاف ليرة سورية رسم موافقة على النشر من كافة الباحثين.**

المحتوى

اسم البحث	اسم الباحث	الصفحة
اصطناع خمس مركبات عضوية جديدة تحوي حلقات غير متجانسة انطلاقاً من الكربازول ودراسة فعاليتها المضادة للأكسدة	ساهر العثمان د. عدنان ديب د. فاروق قنديل	42-11
تحديد الغليبوريد في المستحضرات الصيدلانية بالطريقة الفولت أمبيرومترية الحلقية في الوسطين المعتدل والقلوي على الكترود الذهب	منار الخوري أ. د ديب باكير د. يمن الهلال	62-43
تعميم طريقة Beltrami-Michell إلى الحالة التحركية الحرارية للجسم المرن دقيق الاستقطاب ومركزي التناظر	لبانه إبراهيم د. منتجب الحسن د. أحمد الجاعور	84-63
استمرارية هولدر لحل معادلة مونج ـ أمبير العقدية ذات طرف ثانٍ يتعلق بالتابع المجهول	د. محمد شراباتي	110-85
دراسة السلوك الكهركيميائي للمركب سيبروفلوكساسين على مسرى الكربون الزجاجي	رشا العجي ديب باكير شعيب الأحمد	138-111
دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية والضوئية لمركب أوكسي البنزن	إيناس غانم غالي أ.د. عدنان كودلا	164-138

اصطناع خمس مركبات عضوية جديدة تحوي حلقات غير متجانسة انطلاقاً من الكربازول ودراسة فعاليتها المضادة للأكسدة

ساهر العثمان[1] ، أ.د.عدنان ديب [2] ، أ.د.فاروق قنديل [3]

[1]طالب دكتوراه، جامعة دمشق، قسم الكيمياء،كيمياء عضوية،
(saher.othman@damacusuniversity.edu.sy)

[2] استاذ دكتور، جامعة دمشق، قسم الكيمياء،كيمياء عضوية،
(adnan.dib@damacusuniversity.edu.s)

[3] استاذ دكتور، جامعة دمشق، قسم الكيمياء،كيمياء عضوية،
(farouk.kandil1@damacusuniversity.edu.sy)

الملخص :

صُنعت عدة مشتقات كربازولية تحوي حلقات غير متجانسة انطلاقاً من تفاعل الكربازول مع حمض أحادي بروم الخل ليعطي مركب 1-(كاربازول-9-يل) حمض الخل(I) ، الذي يعطي بتفاعله مع مركب تيوسيمي كاربازيد وبوسط حمضي مركب يحوي على حلقة غير متجانسة (تياديازول) (II)، الذي يتفاعل مع الإيزاتين والفورفورال لتشكيل أسس شيف (III) ،(IV) على الترتيب، يتبعه تفاعل اصطناع حلقات غير متجانسة (حلقة اللاكتام ، حلقة تيازوليدين-4-ون) ، حيث صُنّعت مشتقات كاربازولية جديدة لحلقة اللاكتام بدءاً من تفاعل أساس شيف (IV) مع كلوريد كلور أستيل ليعطي

المركب (VI)، كما صُنّع مشتق كاربازولي جديد لحلقة التيازوليدين-4-ون بتفاعل أساس شيف (IV) مع حمض مركبتو الخل ليعطي المركب (V) . وُصفت المشتقات المحضرة بالتقانات الطيفية (FTIR,^{1}HNMR,LC-MS) ، تم تقييم الفعالية المضادة للتأكسد للمركبات المحضرة باستخدام طريقة DPPH، حيث أظهرت هذه المركبات قدرة مضادة للتأكسد بلغت لدى المركب (V) حتى 76.63% عند التركيز 300 ميكروغرام/مل وأعطى قيمة IC_{50}=188.5 ميكروغرام/مل مقارنة مع الشاهد حمض الاسكوربيك، الذي بلغت نسبتة المئوية المضادة للتأكسد 165.44% وأعطى قيمة IC_{50}=81.3 ميكروغرام/مل

الكلمات المفتاحية : الكربازول ، أسس شيف ، فورفورال ، حلقة تياديازول ، حلقة اللاكتام ، حلقة تيازوليدين-4-ون ، الفعالية المضادة للتأكسد، DPPH ، حمض الاسكوربيك

Synthesis of five new organic compounds containing heterocyclic rings based on carbazole and study of their antioxidant activity

Saher Othman[(1)] , Adnan Deeb[(2)] and Farouk.Kandil[(3)]

[(1)]PhD Student, Damascus University, Department of Chemistry, Organic Chemistry,* (saher.othman@damacusuniversity.edu.sy)
[(2)] Professor, Damascus University, Department of Chemistry, Organic Chemistry, (adnan53.dib@damacusuniversity.edu.s)
[(3)] Professor, Damascus University, Department of Chemistry, Organic Chemistry, (farouk.kandil1@damacusuniversity.edu.sy)

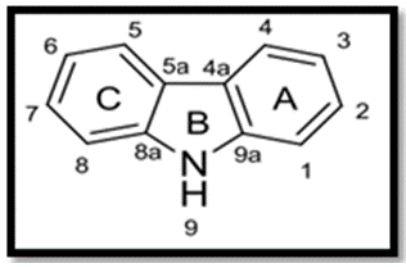
ABSTRACT

Several carbazole derivatives containing heterocyclic rings were synthesized based on the reaction of carbazole with bromoacetic acid to give the compound 1-(carbazole-9-yl)acetic acid (I), which was given by reacting with the compound thiosemicarbazide with medium compound containing the heterocyclic ring (thiadiazole) (II), which reacts with isatin and furfural to form Schiff bases (III) and (IV), respectively, followed by a heterocyclic ring synthesis reaction (lactam ring, thiazolidin-4-one ring), where new carbazole derivatives of the lactam ring were synthesized starting from the Schiff base reaction. (IV) with chloroacetyl chloride to give compound (VI). A new carbazole derivative of the thiazolidin-4-one ring was also synthesized by reacting Schiff base (IV) with mercaptoacetic acid to give compound (V). The prepared derivatives were described using spectroscopic techniques (FTIR, 1HNMR, LC-MS). The anti-oxidant activity of the prepared compounds was evaluated using the DPPH method. These compounds showed an anti-oxidant capacity of compound (V) of up to 76.63% at a concentration of 300 µg/ml and gave IC_{50} value = 188.5 µg/ml compared with the control ascorbic acid, which had an antioxidant percentage of 165.44% and gave an IC_{50} value = 81.3 µg/ml.

Keywords: Schiff bases, furfural, thiadiazole ring, lactam ring, thiazolidin-4-one ring, anti-oxidant activity , DPPH , ascorbic acid.

1- مقدمة:

الكربازول مركب كيميائي عضوي حلقي غير متجانس صيغته الجزيئية $C_{12}H_9N$ ، وزنه الجزيئي 167 وهو مركب صلب متبلور شفاف وهو يغلي في الدرجة 355 سلسيوس ودرجة انصهاره 248-246 C° سلسيوس ، يتألف هذا المركب من ثلاث حلقات (حلقتي بنزن طرفيتين) تتوسطهما حلقة خماسية غير متجانسة تحوي الزمرة NH (حلقة البيرول) و يتم الترقيم في صيغة هذا المركب بدءاً من الحلقة A ثم C ثم B [4]، كما هو مبين في الشكل(1) .



الشكل (1) الصيغة الكيميائية لمركب الكربازول

، لا ينحل مركب الكربازول في الماء ولكنه ينحل في المذيبات العضوية مثل الميتانول وثنائي ميتيل فورم أميد وثنائي ميتيل سلفوكسيد [1].

بفضل تطوير طريقة نزع الهيدروجين التحفيزية ، أصبحت طريقة بورش الصناعية هي المفضلة لاصطناع مركب الكربازول لأنها عملية بسيطة وفي ظروف معتدلة وتكلفة منخفضة ومردود مرتفع ، ولها قيمة إنتاج صناعية عالية.

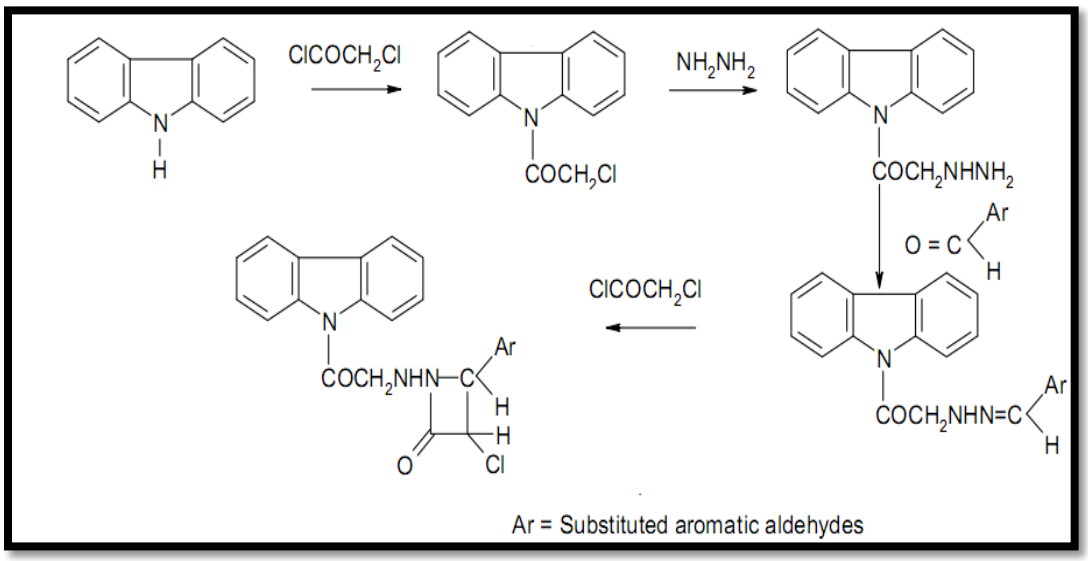
أثار مركب الكاربازول اهتماماً كبيراً بين الباحثين نظراً لبنيته الفريدة وخصائصه الفيزيائية والكيميائية ، في السنوات الأخيرة ، تم اكتشاف أن مشتقات الكربازول المستبدلة الأحادية والبولي منها تحتوي على أنشطة جيدة لمكافحة الأورام والتشنجات ، مما يدل على احتمالات تطبيقية واسعة [2] . في العقد الأخير من القرن العشرين تزايد الطلب على الكاربازول ومشتقاته ، فقد تم استخدام عدد كبير من المعادن الثمينة الجديدة ومحفزات

المعادن الانتقالية في اصطناع الكاربازول ومشتقاته ، مما أدى إلى إثراء الطرق الاصطناعية بشكل كبير ووضع الأساس لتصنيع مشتقات كاربازول الأكثر تعقيدًا، في الوقت الحاضر ، لا يتم تصنيع الكاربازول فقط ، بل يتم اصطناع العديد من مشتقات الكربازول بطرق اصناعية متنوعة ، وتستخدم على نطاق واسع في الصناعات الدوائية والأصبغة ، والموصلات الضوئية ، والمواد الحساسة للضوء ، ومبيدات الحشرات ، حيث يدخل في تحضير المواد العضوية غير الخطية للبصريات (NLO) ، ومواد التلألؤ الكهربائي العضوي (OEL) ، والمواد الانكسارية الضوئية ، والتي تحتوي على نظام ثنائي الوظيفة من كاربازول– كروموفور [3] .

2– الدراسات المرجعية:

شهدت العقود القليلة الماضية نمواً ملحوظا في كيمياء β–لاكتام وذلك لأن هذه المركبات الحلقية تمثل عنصراً هاماً في مجال العوامل المضادة للبكتريا [4]، تدخل بنية β–الاكتام في تركيب العديد من المضادات الحيوية مثل البنسلين واللاكتامات وغيرها ، وتستخدم هذه المضادات لمعالجة العدوى البكتيرية والأمراض المكروبية [5] ، بالإضافة إلى فعالية هذه المركبات كمضادات للخلايا السرطانية ، ولها كذلك تأثير على الجهاز العصبي المركزي ولها فعالية أيضاً في علاج مرض باركنسون وفيروس نقص المناعة المكتسبة HIV [6].

- من خلال الأهمية السابقة لحلقات β–اللاكتام قام Nema وآخرون في عام 2011 باصطناع مشتقات كاربازولية من N–[هيدرازينو أستيل–2–أوكسو–3–كلورو–4–مستبدل أريل آزيتيدين] الكاربازول وتمت دراسة فعاليتها كمضادات للبكتريا ومضادة للفطور حيث أعطت فعالية نشطة تجاه البكتريا والفطور[7] ، ويوضح المخطط التالي التفاعل :

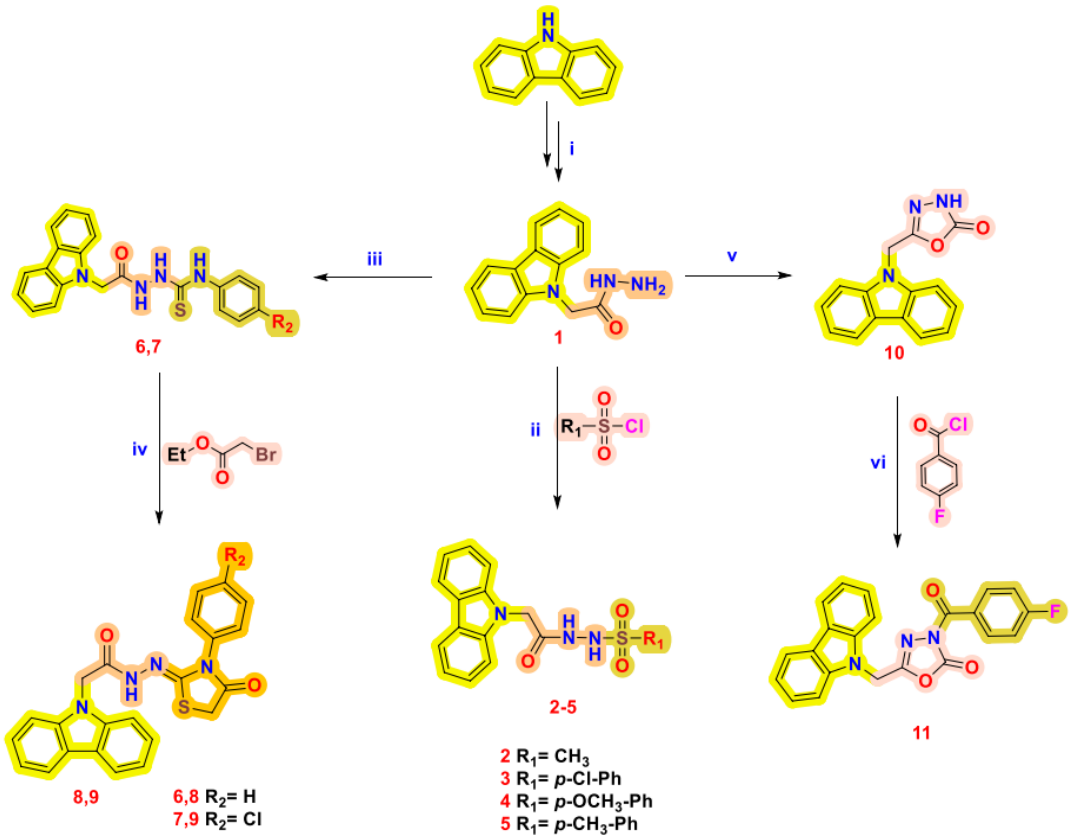


- تعد مركبات التيازوليدينون من أهم المركبات الحلقية الخماسية غير المتجانسة المشتقة من التيازوليدين (Thiazolidine) والحاوية على ذرات (N و O و S) حيث أثبتت العديد من الأبحاث الفعالية الحيوية لمشتقات تيازوليدينون-4 حيث تملك فعالية مضادة للإلتهابات والأورام والهيستامين ولفيروس HIV وللبكتريا وللإختلاج وللصرع ومضادة للفطور والحمى والسل وطاردة للديدان ومخدر موضعي ومضادة لمرض باركنسون [8] ، وتملك أيضاً أهمية في مجال الزراعة حيث تستعمل بعض مشتقاتها كمبيدات للحشرات والأعشاب الضارة وتستخدم في الصناعة كمثبتات للمواد البوليميرية [9].

من هذه الأهمية قام الباحث محمد هواش وزملائه في تركيا عام 2023 باصطناع عدد من مشتقات الكربازول من خلال تشكيل حلقات غير متجانسة (أوكساديازول ، تيازوليدين) وربطها مع مشتقات الكربازول ، وصفت المركبات المحضرة بالتقانات الطيفية (^{1}HNMR,^{13}CNMR,FTIR ,LC-MS) ، دُرست الفعالية الحيوية ضد

خطوط الخلايا السرطانية $HepG_2$ و HeLa وMCF_7 ، ودرست الفعالية المضادة للأكسدة من خلال اختبار DPPH ، ودراسة الالتحام الجزيئي Molecular Docking باستخدام تطبيق AutoDock Vina

أظهرت معظم مشتقات الكاربازول المُصنّعة تأثيرات بيولوجية واعدة مضادة للتكاثر ومضادة للأكسدة ومضادة لليف ، بينت النتائج أن المركبات 10 و11 الحاوية في بنيتها على حلقة الأوكساديازول لها تأثير مضاد للتكاثر أقوى من المركبات(2-5) ضد خطوط الخلايا السرطانية HepG2 و HeLa و MCF7. علاوة على ذلك، أظهر المركب 9 الذي يحوي في بنيته على حلقى تيازوليدين نشاطًا قوياً مضاداً للتكاثر ضد خطوط خلايا سرطان Hela ، أظهرت جميع المركبات المصنعة أنشطة معتدلة مضادة للتكاثر ضد CaCo-2 باستثناء المركب 5 . وتمت مقارنة كل هذه القيم مع عقار السيطرة الإيجابية المضاد للسرطان 5-فلوروبوراسيل (5-FU). بالإضافة إلى ذلك، أظهر المركب 9 أقوى مركب مضاد لليف ، كما أظهرت النتائج أن المركبات 4 و9 لها نشاط قوي أنشطة قوية مضادة للأكسدة ، [10] ويبين المخطط التالي مراحل التفاعل



3- أهمية البحث وأهدافه:

يعد مركب الكربازول من المركبات المهمة بيولوجياً ، حيث دخل في بنية مركبات عديدة تملك فعالية حيوية وبيولوجية كما ظهرت خواص عديدة لمشتقات الكربازول مثل (مضادات أكسدة ، مضادات فطريات ، مضادات سرطان ، مضادات الاختلاج ، عوامل محتملة للجهاز العصبي المركزي ، مضادات جراثيم ، خافضات ضغط الدم ، العوامل المضادة لمرض السكر والعوامل السامة للخلايا [12- 11].

يهدف هذا البحث إلى اصطناع مشتقات كاربازولية تحوي على حلقات غير متجانسة يمكن أن يكون لها فعالية كيميائية وحيوية واعدة وذلك بإدخال زمر وحلقات غير

متجانسة في بنية هذه المركبات ، و توصيف المنتجات النهائية باستعمال الطرائق المطيافية ^{1}H-NMR وLC- MS و FT-IR للتأكد من هويتها وتعيين بعض الثوابت الفيزيائية لها(Rf و درجة الانصهار) ، ودراسة فعاليتها المضادة للأكسدة.

4- مواد البحث والأجهزة :

تم الحصول على المواد المستخدمة في هذا البحث من شركة سيغما الدريش وهي:

الكربازول ، حمض أحادي بروم الخل ، ثنائي ميتيل فورم أميد ، تيوسيمي كاربازيد ، إيزاتين ، الفورفورال، حمض الخل الثلجي ، مركبتو حمض الخل ، DPPH، خلات الإتيل ، الإتانول ، الميتانول ، حلقي الهكسان ، هيدروكسيد الصوديوم.

وتم استعمال الأجهزة التالية :

1- سخان كهربائي مع محرك مغناطيسي نموذج (Nuova Stripate)، حمام زيتي سيليكوني.

2- ميزان حساس الكتروني ذو أربعة أرقام عشرية Sartorios basic.

3- جهاز مطيافية الامتصاص المرئي وما فوق البنفسجي من نوع (UV-VIS) نموذج JASCO-V-630-

4- جهاز مطيافية ما تحت الأحمر FTIR نموذج JASCO -4100 في مخابر الرقابة الدوائية -وزارة الصحة - دمشق

5- جهاز الكروماتوغرافيا السائلة المرتبط بكاشف طيف الكتلة LC-MS من شركة - Kratus جامعة حلب

6- مطياف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني ^{1}HNMR نوع Avance 400MHz من شركة (Bruker) الألمانية

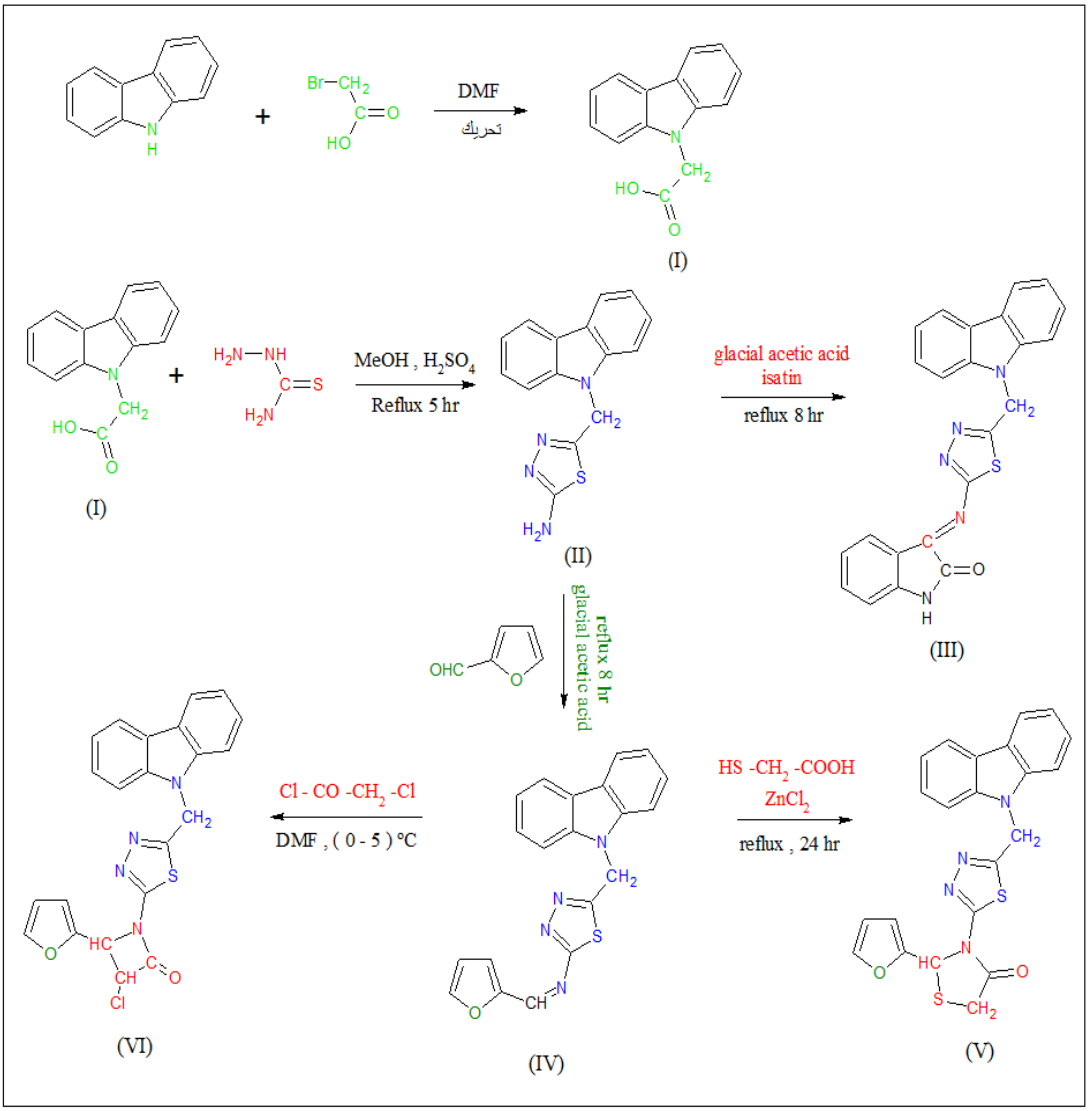
7- جهاز قياس درجة الإنصهار(Electrothermal) من إنتاج شركة(Stauart) الإنكليزية يقيس درجات الإنصهار حتى 300 °C

8- مجفف كهربائي من انتاج شركة(Memert) وحاضنة جرثومية من نوع(Memert) – مخبر علم النبات – جامعة دمشق

9- موصدة أوتوكلاف(صاد موصد) Autoclave من نوع (JSAC) - مخبر علم النبات – جامعة دمشق

5- الاصطناع العضوي :

تم وفق هذا المخطط اصطناع أسس شيف (III ، IV) واصطناع حلقات غير متجانسة (تياديازول ، حلقة اللاكتام ، حلقة تيازوليدين-4-ون) ،حيث صُنعت مشتقات كاربازولية جديدة لحلقة اللاكتام بدءاً من أساس شيف (IV) مع كلوريد كلوروأستيل ليعطي المركب (VI)، كما صنّع مشتق كاربازولي جديد لحلقة التيازوليدين-4-ون بتفاعل أساس شيف (IV) مع حمض مركبتو الخل فتشكل المركب (V) ، ويبين المخطط التالي مراحل الاصطناع العضوي



مخطط الاصطناع العضوي

5-1- اصطناع االمركب الأول (I): 1-(كاربازول-9-يل) حمض الخل:

يُحل 0.059 مول(10غ) من الكربازول مع 6.5 غ من هيدروكسيد الصوديوم في 20 مل من ثنائي ميتيل فورم أميد ، يغلى مزيج التفاعل إلى الدرجة 85 °س مع التحريك المستمر لمدة 30 دقيقة ، بعد ذلك يضاف إليه بالتنقيط 0.059 مول(8.3غ) من برومو حمض الخل ، يستمر تحريك مزيج التفاعل طوال الليل وبدرجة حرارة المخبر ثم يصب المزيج في وعاء حاو على 200 مل من الماء البارد ، يرشح الراسب المتشكل، ويغسل بالماء ثم تعاد البلورة بالكلوروفورم فينتج راسب أبيض . تم التأكد من نقاوة المركب المحضر بتقانة كروماتوغرافية TLC باستخدام المزيج (خلات الإتيل:حلقي الهكسان،8:2). [13]

5-2-اصطناع المركب الثاني(II):5-(H9-كاربازول-9-يل ميثيل)-1،3،4-ثياديازول-2-أمين:

يوضع في حوجلة مصنفرة سعة 50 مل مجهزة بمحرك مغناطيسي ومكثف مرتد 0.037 مول (8.5غ) من المركب (I) ويضاف اليها (0.037 مول ، 3.43 غ) تيو سيمي كاربازيد في 30 مل من الميتانول ثم يضاف 5.0 مل من حمض الكبريت المركز، يقطر مزيج التفاعل تقطيراً مرتداً مدة 5 ساعات، ثم يترك حتى يبرد . يرشح وتعاد بلورته من الإيتانول فتتشكل بلورات صفراء داكنة اللون معطية المركب (II) ، تم التأكد من نقاوة المركب المحضر بتقانة كروماتوغرافية TLC باستخدام المزيج (خلات الإتيل:حلقي الهكسان،8:2). [14]

5-3- اصطناع المركب الثالث أساس شيف(III): (E3)-3-{[5-(H9-كاربازول-9-يل ميثيل)-1،3،4-ثياديازول-2-يل]ايمينو}-1،3-ثنائي هيدرو-H2-اندول-2-أون

يُحل 0.01 مول (3.00غ) من المركب (II) في 10 مل من الميتانول ويضاف إليه بالتنقيط 0.01 مول (1.57غ) من الإيزاتين المنحل في 10 مل من الميتانول، ثم تضاف قطرتان من حمض الخل الثلجي إلى المزيج التفاعلي. يقطر المزيج مدة 8 ساعات تقطيراً مرتداً مع التحريك المستمر، وبعد انتهاء التفاعل يبرد مزيج التفاعل إلى درجة حرارة المخبر ثم يصب الخليط في ماء بارد فيتشكل راسب، يرشح المنتج ويغسل عدة مرات بالماء البارد ويجفف، وتعاد بلورته من الإيتانول فتتشكل بلوارت بنية اللون من المركب (III) تم التأكد من نقاوة المركب المحضر بتقانة كروماتوغرافية TLC باستخدام المزيج (خلات الإتيل:حلقي الهكسان،8:2). [15]

4-4 اصطناع المركب الرابع أساس شيف (IV) : (Z)-N-[5-(H9-كاربازول-9-يل ميثيل)-1،3،4-ثياديازول-2-يل]-1-(فوران-2-يل) ميثانيمين

يُحل 0.017 مول (5.00غ) من المركب (II) في 10 مل من الميتانول ويضاف إليه بالتنقيط 0.017 مول (1.5مل) من الفورفورال المنحل في 10 مل من الميتانول، ثم تضاف قطرتان من حمض الخل الثلجي إلى المزيج التفاعلي. يقطر المزيج مدة 8 ساعات تقطيراً مرتداً مع التحريك المستمر، وبعد انتهاء التفاعل يبرد مزيج التفاعل إلى درجة حرارة الغرفة ثم يصب الخليط في ماء بارد فيتشكل راسب، يرشح المنتج ويغسل عدة مرات بالماء البارد ويجفف، وتعاد بلورته من الإيتانول فتتشكل بلوارت بنية فاتحة اللون من المركب (IV) تم التأكد من نقاوة المركب المحضر بتقانة كروماتوغرافية TLC باستخدام المزيج (خلات الإتيل:حلقي الهكسان،8:2). [15]

5-5- اصطناع المركب الخامس (V) :3-[5-(H9-كاربازول-9-يل متيل)-4،3،1-ثياديازول -2-يل]-2-(فوران-2-يل)-1،3،1-ثيازوليدين-4-ون

يُحل 0.004 مول (1.5غ) من أساس شيف (III) في 10 مل من ثنائي متيل فورم أميد ويضاف له 0.004 مول (0.18 مل) من حمض مركبتو الخل بحضور(0.28غ) من $ZnCl_2$ اللامائي. يغلى مزيج التفاعل مع التقطير المرتد مدة 24 ساعة، ثم يبرد الناتج إلى درجة حرارة الغرفة و يصب بعد ذلك فوق الثلج المجروش فيتشكل لدينا راسب صلب، يرشح وتعاد بلورته من الإيتانول فتنتج بلوارت صفراء غامقة اللون. تم التأكد من نقاوة المركب المحضر بتقانة TLC باستخدام مزيج (خلات الإتيل:حلقي الهكسان،7:3). [16]

5-6- اصطناع المركب السادس (VI) :1-[5-(H9-كاربازول-9-يل متيل)-4،3،1-ثياديازول -2-يل]-3-كلورو-4-(فوران-2-يل)أزيتيدين-2-ون

يُحل 0.004 مول(1.5غ) من أساس شيف (III) في 10 مل من ثنائي متيل فورم أميد، ثم يضاف (0.2 مل) من ثلاثي إتيل أمين، يحرك مزيج التفاعل بشكل جيد ويضاف إليه قطرة فقطرة 0.004 مول (0.334 مل) من كلوريد كلوروأستيل في 5 مل من ثنائي متيل فورم أميد مع التحريك مدة 30 دقيقة، يستمر تحريك مزيج التفاعل مدة 5 ساعات في الدرجة(0-5 ^{0}س)، عندها يترك المزيج مدة يومين في الظلام وبدرجة حرارة الغرفة ، ثم يصب المزيج في وعاء حاو على ثلج مجروش، يرشح الراسب المتشكل و تعاد بلورته من الإيتانول المطلق ثم يغسل بالماء ويجفف فينتج راسب أبيض.تم التأكد من

نقاوة المركب المحضر بتقانة TLC باستخدام المزيج (خلات الإتيل:حلقي الهكسان،6:4). [17]

6- الدراسة الطيفية للمركبات المحضرة :

6-1- يتضمن الجدول التالي (1) شروط تفاعلات اصطناع المركبات ولون و درجات الانصهار وقيم R_F والمردود للمركبات المحضرة:

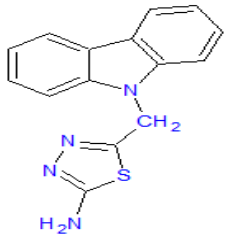
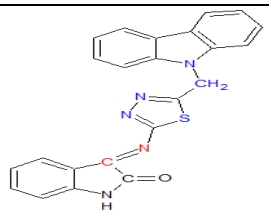
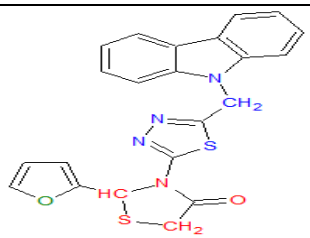
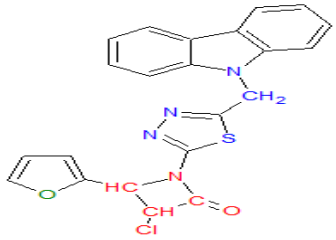
الجدول رقم (1) لون و درجات الانصهار وقيم R_F والمردود للمركبات المحضرة.

المركب	اللون	Rf	درجة الانصهار Co	زمن التفاعل	المردود
I	أبيض	0.6	147-144	طول الليل	%65
II	أصفر غامق	0.7	204-203	5 ساعات	%70
III	بني	0.3	163-160	8 ساعات	%60
IV	بني فاتح	0.7	184-181	8 ساعات	%70
V	أصفر غامق	0.5	206-273	24 ساعة	%55
VI	أبيض	0.4	109-106	5 ساعات	%62

الطور المتحرك : (خلات الإيتيل،حلقي الهكسان)،

2-6- يتضمن الجدول (2) نتائج تحليل ^{1}H-NMR للمركبات المصنعة (II, III,IV,III):

الجدول (2) نتائج تحليل ^{1}H-NMR للمركبات المصنعة (III,IV,V,VII):

رقم المركب	^{1}H-NMR (δppm) in DMSO- d_6 solvent	صيغة المركب
II	4.75 (s ,2H ,N-C<u>H</u>$_2$) 6.72 (s ,2H , N<u>H</u>$_2$) 7.18-8.27 (m,8H, Ar-H)	
III	4.85 (s ,2H ,N-C<u>H</u>$_2$) 10.11 (s ,1H , N<u>H</u>) 7.22-8.33 (m,8H, Ar-H)	
V	4.27 (s ,2H ,C<u>H</u>$_2$ ethyl) 3.17 (s,2H,S-C<u>H</u>$_2$-CO$_{thiazolidenon}$) 5.18 (d,1H,N-C<u>H</u> $_{thiazolidenon}$) 6.17(m,3H $_{Furan}$) 7.31-8.43 (m ,8H ,Ar-H)	
VI	4.41(s ,2H ,C<u>H</u>$_2$ ethyl) 5.74 (d,1H,C<u>H</u>-Cl $_{lactam}$) 4.85(d,1H,N-C<u>H</u> $_{lactam}$) 6.14(m,3H $_{Furan}$) 7.22-8.13 (m ,8H ,Ar-H)	

*(s):قمة واحدة ، (d): قمتان ، (q) : أربعة قمم ، (m) متعددة القمم

أظهرت أطياف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني (^{1}H-NMR) انزياحات كيميائية متعددة للبروتونات المختلفة لجميع المركبات المصنعة وأكثرها تميزاً الأنزياحات الكيميائية للبروتونات العائدة لزمرة (N-C<u>H</u>) وزمرة (C<u>H</u>-Cl) في حلقة β–اللاكتام ، وكذلك الإنزياحات الكيميائية لبروتونات زمرة (C<u>H</u>$_2$-S) وزمرة (N-C<u>H</u>) في حلقة التيازوليدينون–4 التي تدل على تشكل المركبات الجديدة (VI وV) والموضحة بالجدول السابق (2)

6–3– يتضمن الجدول رقم (3): نتائج التحليل الطيفي لامتصاص الزمر الوظيفية في مطيافية FTIR

الجدول (3) نتائج التحليل الطيفي لامتصاص الزمر الوظيفية في مطيافية (FTIR) (سم$^{-1}$)

رقم المركب	قيم امتصاص الزمر الوظيفية في IR						
	N-H	C-H عطرية	C-H أليفاتية	C=O	C=N	C=C	روابط مختلفة
I	--	3033	2960	1721	-	1436	3321 vO-H
II	3247 3291	3039	2980	---	1627	1574	1210 vC-N
III	3415	3014	2872	1697	1663	1582	1231 vC-N Ester
IV	--	3031	2957	--	1645	1509	1244 vC-S
V	--	3032	2951	1728	1587	1551	1249 vC-O 1324
VI	--	3046	2981	1752	1687	1521	1327 vC-O 1324

- نلاحظ من الجدول السابق (3) اختفاء العصابة الحادة العائدة للمركب الأولي الكربازول وظهور عصابة امتصاص عريضة عند 3321 العائدة لزمرة OH الكربوكسيلية وظهور عصابة جديدة عند 1721 سم$^{-1}$ العائدة للزمرة الوظيفية C=O ممايدل على تشكل المركب الجديد (I) كما لوحظ وجود عصابتي امتصاص لدى المركب (II) عند 3247 و 3291 سم$^{-1}$ تعود للزمرة الوظيفية NH_2 ، وهي ماتسمى بالشوكة

- نلاحظ في المركبات (III وV وVI) وجود عصابة امتصاص قوية تعود لزمرة الكربونيل عند (1697 و 1728 و1752 سم$^{-1}$) على الترتيب وذلك بسبب التبدل الكبير في عزم ثنائي قطبها ، ونظراً لأن تواتر امتطاط C=O شديد الحساسية للذرات التي تتصل بها ، نلاحظ وجود فرق في امتصاص الزمرة C=O ، في المركب III نلاحظ قيمة امتطاط أقل من عصابة امتطاط المركب (VI وV) وذلك لأن الزمرة الوظيفية C=O في المركب (III) مجاورة لذرة آزوت التي تعمل على تخفيض تواتر الامتصاص بسبب كهرسلبية الآزوت حيث يكون أكثر ميلاً للتخلي عن الكترونيه الأحاديين كما يؤدي ترافق زمرة الكربونيل مع حلقة عطرية إلى انزياح عصابة الامتصاص إلى اليمين عند 1697 سم$^{-1}$.كما لوحظ أن أمتصاص الزمرة C=O العائدة للمركب (VI) كانت أقوى من امتصاص C=O العائدة للمركب (V) بسبب اجهاد الحلقة الرباعية يزيح الامتصاص إلى اليسار، كما يؤدي وجود ذرة الكلور في موقع الفا بالنسبة لزمرة الكربونيل إلى انزياح الامتصاص إلى اليسار عند1752 سم$^{-1}$.

6-4- يتضمن الجدول رقم (4): نتائج التحليل الطيفي LC- MS لبعض المركبات المحضرة (III ، IV ، VI)

الجدول رقم (4): نتائج التحليل الطيفي LC-MS لبعض المركبات المحضرة (III ، IV ، VI)

المركب	IV	V	VI
$(M_+H)^+$ m/z	359.4	433.5	435.8

- أظهرت أطياف الكتلة (MS) الكتل الجزيئية للمركبات الجديدة المصنعة (III ، IV ، VI) والموضحة بالجدول (4)، ويؤكد طيف الكتلة وجود قمة توافق الكتلة الجزيئية $(M+H)^+$ لكل مركب من المركبات المصنعة.

7-تقييم الفعالية المضادة للأكسدة :

تم تعيين القدرة على كبح الجذور الحرة باختبار الـ DPPH (2,2-ثنائي فنيل-1- بكريل هدرازيل) بطريقة Blois. والتي تتم بواسطة جذر حر وثابت له لون بنفسجي في الحالة الجذرية الحرة يتحول إلى اللون الأصفر في الحالة المعتدلة.

يحل 0.022 غ 2,2-Diphenyl-1-picryl hydrazyl (DPPH) ($C_{18}H_{12}N_5O_6$) في الميتانول المطلق حتى الحصول على تركيز 0.2 ميلي مول/لتر. ثم تحضر خمسة محاليل من المركبات المحضرة(II , III, VI, V,IV,) في الميتانول المطلق بتراكيز (50، 100 ، 150، 200 ، 250، 300) ميكروغرام/مل وهي تعادل(0.1 مول) من المركبات المحضرة . يوضع في أنبوب اختبار 1 مل من المحلول المراد اختباره ، ثم يضاف إليه 1 مل من محلول الـ DPPH. بعد التحريك توضع الأنابيب في مكان مظلم

في درجة حرارة الغرفة مدة 20 دقيقة تقاس الامتصاصية في جهاز الـUV عند طول موجة 517 نانومتر (المحل الشاهد يكون 1 مل من الميتانول المطلق + 1مل من الـDPPH) [18].

إن قدرة مضادات الجذور الحرة تحدد بعبارة كمية حسابية بدلالة تركيز المحلول للقضاء على50% من

الجذور الحرة، ويعبر عن النتيجة ب IC_{50} وهي معرفة بتركيز المحلول المعبر عنه بوحدة ميكروغرام/مل لمسح 50% من جذور DPPH وتحسب انطلاقا من منحنيات التغير في نسب التثبيط المئوي % بدلالة تركيز المحلول ، علماً أنه كلما كانت قيمة IC_{50} صغيرة كانت فعالية مضادات الأكسدة كبيرة .

تحسب نسبة كبح الجذور الحرة بالطريقة الحسابية التالية: [18]

$$\mathbf{DPPH\%} = \frac{\boldsymbol{A_1 - A_0}}{\boldsymbol{A_1}} \times \mathbf{100}$$

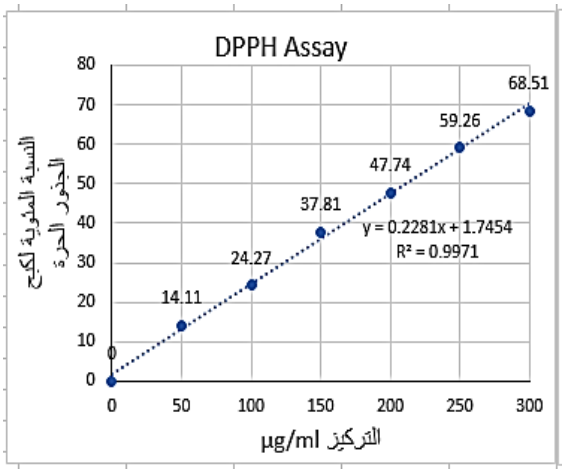
A_1 : امتصاصية العينة الشاهدة

A_0 : امتصاصية العينة.

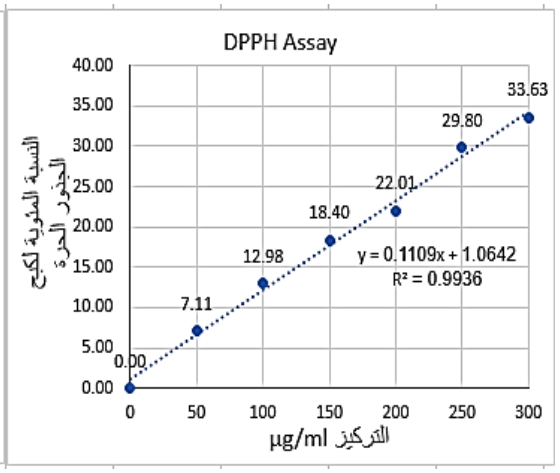
فحصلنا على النسب المئوية لكبح الجذور الحرة الموضحة بالجدول (5) والأشكال (2-8) ، ثم حسبت قيم $\mathbf{IC_{50}}$ انطلاقاً من منحنيات التغيير في نسب التثبيط المئوي بدلالة تركيز المحلول والموضحة بالجدول (5)

الجدول (5) نتائج اختبار الـ DPPH للمركبات (II، III ، IV، V ، VI)

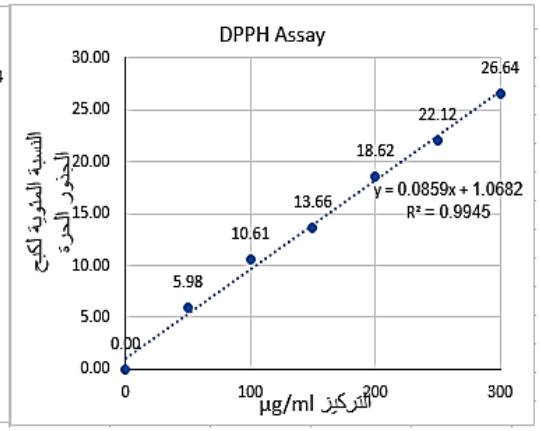
التركيز (ميكروغرام/مل) / المركب	0	50	100	150	200	250	300	قيم IC_{50}
المركبII	0	7.4	12.795	18.39	22.00	29.70	33.63	441.2
المركبIII	0	14.10	24.26	37.81	47.74	59.25	68.51	211.5
المركبIV	0	5.98	10.60	13.65	18.62	22.12	26.63	569.6
المركبV	0	17.26	27.31	41.08	54.08	64.89	76.63	188.5
المركب VI	0	10.72	19.41	29.70	37.47	45.54	53.83	273.7
حمض الاسكوربيك	0	37.12	60.07	92.13	114.75	140.50	165.44	81.3



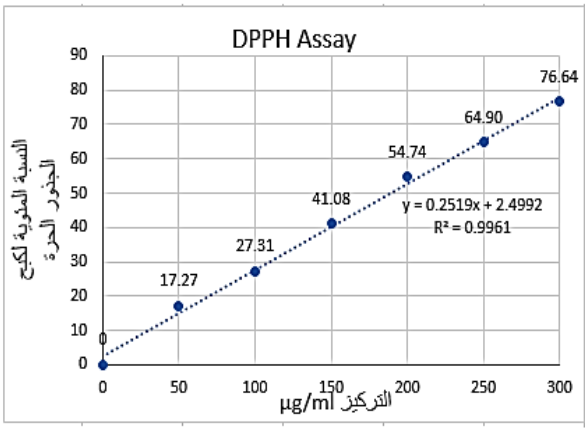
الشكل (3) نتائج اختبار DPPH % للمركبIII



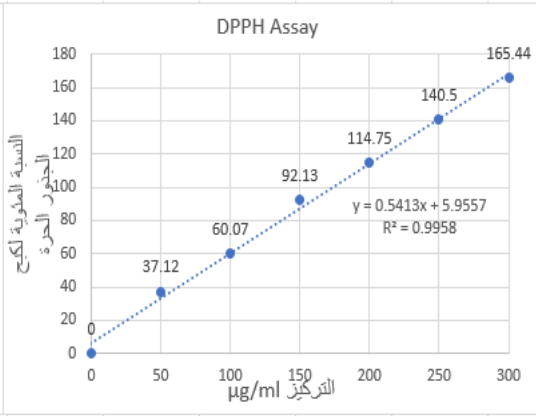
الشكل (2) نتائج اختبار DPPH %للمركب (II)



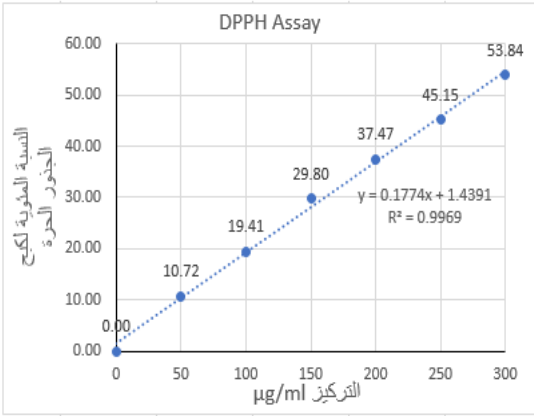
الشكل (4) نتائج اختبار DPPH %للمركب (IV)



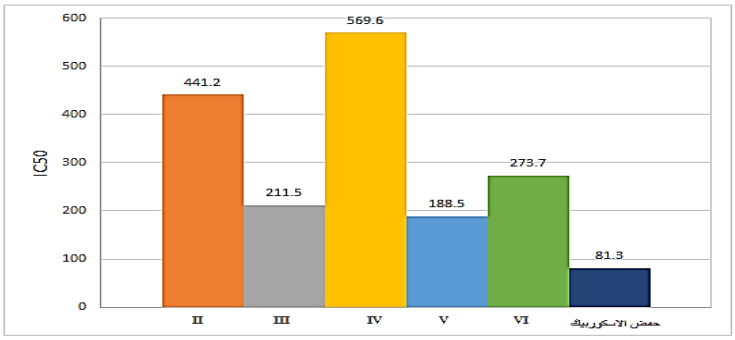
الشكل (5) نتائج اختبار DPPH %للمركب (V)



الشكل (7) نتائج اختبار DPPH % لمركب حمض الاسكوربيك



الشكل (6) نتائج اختبار DPPH % للمركب(VI)



الشكل (8) قيم IC_{50} للمركبات المدروسة

أظهرت نتائج اختبار الـ DPPH على المركبات المحضرة أن النسبة المئوية لكبح الجذور الحرة كانت متوسطة نسبياً مقارنة مع حمض الاسكوربيك الذي أعطى قيمة IC_{50}=81.3 ميكروغرام/مل، وصلت أعلى نسبة لدى المركب (V) حتى 76.63 % عند التركيز 300 ميكروغرام /مل وأعطى قيمة IC_{50}=188.5 ميكروغرام/مل وكانت أخفض من قيم المركبات الأخرى علماً أن هذه المركب يحتوي في بنيته على حلقات فعالة (تيازوليدين –4–ون ، فوران ، تياديازول) ، مقارنة مع المركب (VI) الذي يحوي على حلقات (ß–لاكتام ، فوران ، تياديازول) حيث أعطت قيمة IC_{50}=273.7 ميكروغرام /مل ، أما المركب (III) الذي يحتوي في بنيته على الإيزاتين مع حلقة تياديازول أعطى نسبة مئوية 68.51 % وأعطى قيمة IC_{50}=211.5 ميكروغرام /مل ، كما لوحظ انخفاض النسبة المئوية إلى 33.63 % عند التركز 300 ميكروغرام /مل وأعطى قيمة IC_{50}=441.2 ميكروغرام/مل لدى المركب (II) الحاوي في بنيته على حلقة تياديازول وزمرة مانحة للإلكترونات NH_2 ، في حين أن المركب (IV) أعطى فعالية أقل كمضاد أكسدة حيث كانت النسبة المئوية لكبح الجذور الحرة مساوية إلى 26.63 % عند التركيز 300 ميكروغرام /مل وأعطى قيمة IC_{50}=569.6

ميكروغرام/مل علماً أنه يحوي في بنيته على حلقة الفوران والتياديازول مع زمرة إيمين C=N ، وكان ترتيب فعالية المركبات المدروسة كمضادات أكسدة كالتالي:

$$IV < II < VI < III < V$$

8- الاستنتاجات

- صنعت خمس مشتقات كاربازولية جديدة لبعض الحلقات غير المتجانسة انطلاقاً من تفاعل الكربازول مع حمض أحادي بروم الخل لاصطناع مركب 1-(كاربازول-9-يل) حمض الخل(I) ، وحضرت مركبات تحوي على حلقات غير متجانسة (تياديازول ، حلقة اللاكتام ، حلقة تيازوليدين-4- ون)
- تم توصيف بعض المشتقات المحضرة بالتقانات الطيفية من طيف الأشعة تحت الحمراء IR وطيف الكتلة MS وطيف البروتوني النووي المغناطيسي ^{1}H-NMR لبعض من هذه المشتقات.
- قُيمت الفعالية المضادة للأكسدة لبعض المركبات المحضرة (II ،III ، IV ،V ، VI) ، أظهرت نتائج اختبار الـ DPPH على المركبات المحضرة أن النسبة المئوية لكبح الجذور الحرة كانت متوسطة نسبياً مقارنة مع حمض الاسكوربيك الذي أعطى قيمة IC_{50}=81.3 ميكروغرام/مل، حيث وصلت أعلى نسبة مئوية لدى المركب (V) حتى 76.63 % عند التركيز 300 ميكرو غرام /مل وأعطى قيمة IC_{50}=188.5 ميكروغرام /مل

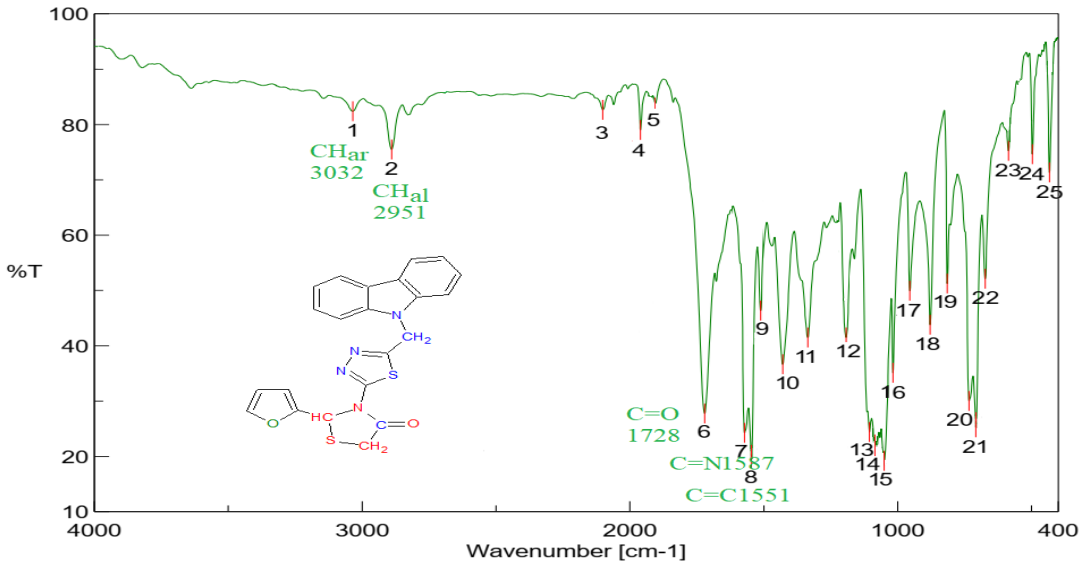
9-التوصيات :

- نتيجة للفعالية المتوسطة المضادة للأكسدة التي أبدتها مشتقات الكربازول المحضرة ننصح بمتابعة هذه الدراسة على مشتقات جديدة للكربازول من الناحية الصيدلانية والطبية.

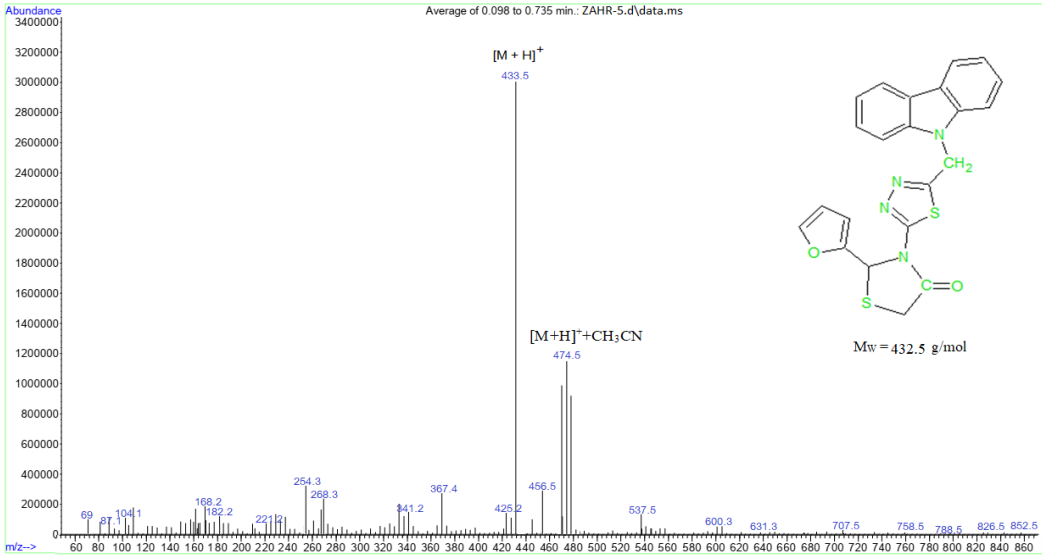
- ننصح المتابعة في استقصاء الفوائد المحتملة للمركبات الناتجة سواء في مجال الاصطناع العضوي لكونها تستخدم مركبات وسطية أو في مجال التطبيقات الصناعية كالأصبغة والبوليميرات وغيرها.[19-20]

الملاحق :

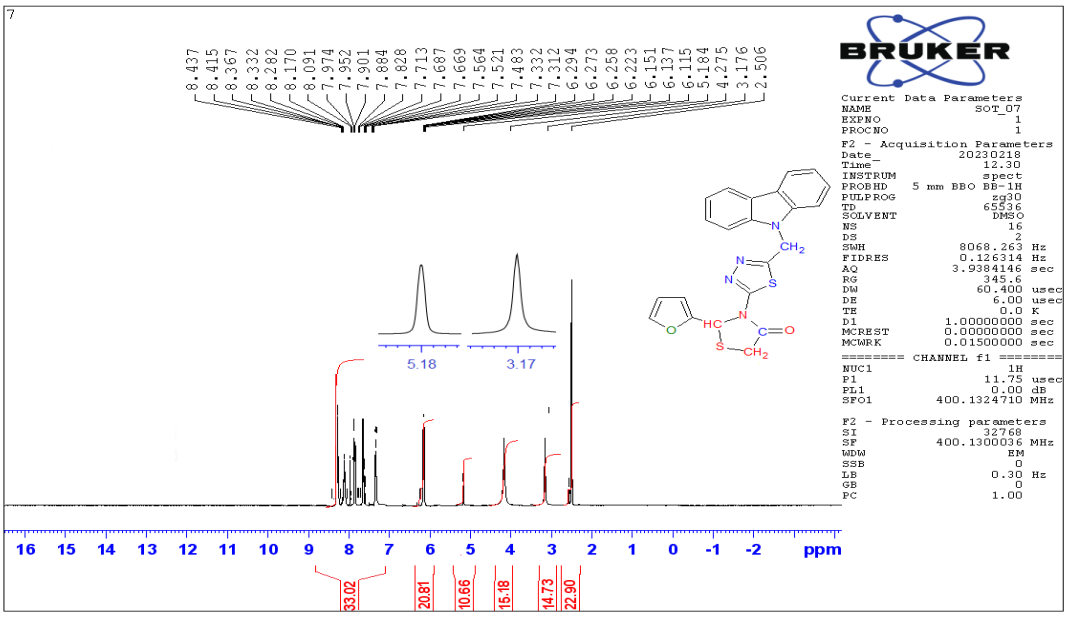
- نرفق الأشكال الطيفية للمركب (V) الذي أعطي فعالية جيدة



الشكل (16) طيف تحت الأحمر FT-IR للمركب (V)



الشكل (17) طيف LC-MS للمركب (V)



الشكل (18) طيف ^{1}H-NMR للمركب (V)

المراجع :

1) Ghazala Yaqub Abdul Hannan,Erum Akbar,(2013),synthesis ,antibacterial and antifungal activities of novel pyriidazino carbazoles, Journal Of Chemistry, Volume 2013, Article ID 818739, 7 pages , Pakistan.

https://doi.org/10.1155/2013/818739

2) Rashid Ali ,(2023),The Borsche–Drechsel (BD) cyclization: Synthesis of tetrahydrocarbazoles and carbazole alkaloids, Tetrahedron, Volume 148, 16 November 2023, 133692 , India, https://doi.org/10.1016/j.tet.2023.133692

3) K. Balakrishna1,2, R. Sampath1, T. Vishwam1, A. B. Samui2, M. P. Joshi3, S. Raj Mohan,(2020), Synthesis and Characterization of Carbazole Based DonorAcceptor-Donor Type Polymer for NLO Applications , Journal of Physics: Conference Series 1495 - 012026 , IOP Publishing, https://www.researchgate.net/publication/342122461.

4) Mohammed Hasan Mohammed AL-Dahlaki,(2022), The Synthesis, Identification, And Evaluation Of Some New Antioxidant Activities B-Lactam From Ncarbazole Derivatives,Earasian Chemical Communications, 4, 209-221, Iraq, DOI: 10.22034/ecc.2022.313207.1259

5) Brianna Viering, Taylor Cunningham, Ashley King, Meghan S. Blackledge, and Heather B. Miller, Brominated Carbazole with Antibiotic Adjuvant Activity Displays Pleiotropic

Effects in MRSA's Transcriptome, ACS Chem Biol.; 17(5): 1239–1248. doi: 10.1021/acschembio.2c00168

6) John E Kelsey , Caroline Neville,2014 , The effects of the β-lactam antibiotic, ceftriaxone, on forepaw stepping and L-DOPA-induced dyskinesia in a rodent model of Parkinson's disease, Psychopharmacology (Berl), (12):2405-15. doi: 10.1007/s00213-013-3400-6. Epub 2014 Jan 9.

7) S K Srivastava , A Nema ,(**2011)**, Conventional As Well As Microwave Assisted Synthesis Of Some New N-[Hydrazinoacetyl-(2-Oxo-3-Chloro-4-Substuted Aryl Azetidine)]-Carbazoles: A Ntifungal And Antibacterial Studies . https://nopr.niscpr.res.in/bitstream/123456789/1440/1/IJCB%2047B(4)%20%20606-612

8) B. Ashok Kumar1,5, Sardar Hussain, 2021, Synthesis Of Thiazolidine-Carbazole Linked 1,2,3- Triazole Hybrids And Their Anti-Cancer Evaluation, Rasayan J. Chem., 14(3), 1551-1557(2021) Http://Doi.Org/10.31788/ Rjc.2021.1436249

9) Pareek,D.Chaudhary,M,Pareek,P.K,Kant,R,Ojha,K.G,(**2011)** ,Synthesis And Biological Evaluation Of 4- Thiazolidinone Derivatives Incorporating Benzothiazole Moiety,Pelagia Research Library , 2(1),170-181. http://www.pelagiaresearchlibrary.com/

10) İrfan Çapan1,(2023) Mohammed Hawash, Design, synthesis, molecular docking and biological evaluation of new carbazole derivatives as anticancer, and antioxidant agents, Çapan et al. BMC Chemistry (2023) 17:60 https://doi.org/10.1186/s13065-023-00961-y

11) Goncagül Serdaroğlu , Nesimi Uludağ , Erol Ercag , (2021), Carbazole derivatives: Synthesis, spectroscopic characterization, antioxidant activity, molecular docking study, and the quantum chemical calculations, Journal of Molecular Liquids, Volume 330, 115651, https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115651

12) Babita Rawat1 , Sucheta1 , Shivali Rahi2,(2021) , Carbazole: An Updated Profile Of Biological Activities, International Journal Of Research In Pharmacy And Chemistry, Ijrpc, 11(3), 76-98 Arpana Rana Et Al Issn: 2231–2781 Doi: https://dx.doi.org/10.33289/IJRPC.09.7.2021.11(30)

13) H. E. Elkhidr, M. H. Awad And Khaled A. Hreeba, (2021) , Electrochemical Synthesis, And Electrochromic Properties Of Poly(2-(9h-Carbazol-9-Yl)Acetic Acid) Film, Asian Journal Of Applied Chemistry Research, 10(2): 41-52, 2021; Article No.Ajacr.82693 , Issn: 2582-0273 , DOI: 10.9734/AJACR/2021/v10i230234

14) Barbosa, G. A. D.; de Aguiar, A. P,(2019), Synthesis of 1,3,4-Thiadiazole Derivatives and Microbiological

Activities: A Review, Rev. Virtual Quim. |Vol 11| |No. 3| |806-848| , DOI: 10.21577/1984-6835.20190058

15) Rajaram Prakash Chinnasamy, Raja Sundararajan, And Saravanan Govindaraj,(2010), Synthesis, Characterization, And Analgesic Activity Of Novel Schiff Base Of Isatin Derivatives, J Adv Pharm Technol Res. 2010 Jul-Sep; 1(3): 342–347, Https://Doi.Org/10.4103%2f0110-5558.72428

16) Mohamed H. Hekal, Paula S. Farag, Magdy M. Hemdan,(2023) , New 1,3,4-Thiadiazoles As Potential Anticancer Agents: Pro-Apoptotic, Cell Cycle Arrest, Molecular Modelling, And Admet Profile, (Paper) *Rsc Adv.*, 2023, **13**, 15810-15825 Doi: 10.1039/D3ra02716c

17) Lidia Moreira Lima, Bianca Nascimento Monteiro da Silva, ,(2020), β -Lactam antibiotics: an overview from a medicinal chemistry perspective, Journal Pre-proof, PII: S0223-5234(20)30801-1 https://www.researchgate.net/publication/347280522

18) İrfan Çapan, Mohammed Hawash, Nidal Jaradat, Yusuf Sert,(2023), Design, synthesis, molecular docking and biological evaluation of new carbazole derivatives as anticancer, and antioxidant agents, BMC Chem ,2023 Jun 16;17(1):60.farance, https://doi.org/10.1186/s13065-023-00961-y

19) Ceylan Zafer a, Burak Gultekin , (2010) , Carbazole-based organic dye sensitizers for efficient molecular photovoltaics

Author links open overlay panel, Solar Energy Materials and Solar Cells , Volume 94, Issue 4, April 2010, Pages 655-661 , https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.11.014

20) Hongyu Wang , Hongyu Wang , (2023) , Novel Carbazole-Based Porous Organic Polymer for Efficient Iodine Capture and Rhodamine B Adsorption, American Chemical Society, 15, 11, 14846–14853 , https://doi.org/10.1021/acsami.3c00918

تحديد الغليبوريد في المستحضرات الصيدلانية بالطريقة الفولت أمبيرومترية الحلقية في الوسطين المعتدل والقلوي على الكترود الذهب

منار الخوري ([1]) أ.د ديب باكير ([2]) د.يمن الهلال([3])

الملخص

كان الهدف من هذا العمل هو دراسة الغليبوريد كمضاد لمرض السكري في شكله النقي والصيدلاني بواسطة طريقة

حساسة. تعتمد الطريقة المستخدمة على الخواص الكهركيميائية لغليبوريد التي تعود لعدد من الزمر الكهركيميائية

الموجودة في صيغته معتمدين الطريقة الفولتومترية الحلقية Cyclic Voltammetry (CV) في الوسطين القلوي والمعتدل. ظهرت قمة كاتودية واضحة غير عكوسة متضمنة نقل أربعة الكترونات على سطح مسرى الذهب بوجود مسرى مقارن Ag/AgCl.

اقترحنا الآلية للتفاعلات الحاصلة على سطح المسرى. درسنا العلاقة الخطية بين تيار الانتشار والتراكيز.

تم وصف القمة بأنها غير عكوسة وأن عملية الإرجاع في الوسطين المعتدل والقلوي تتم وفق الحركية الانتشارية. تم تطبيق هذه الطريقة بنجاح لتحديد الغليبوريد في المستحضرات الصيدلانية المتوفرة في الأسواق السورية بمردود يقع ضمن المجال النموذجي المسموح به وفق دستور الأدوية الأمريكيUSP، بالنظر إلى الوقت القصير للتحليل.

الكلمات المفتاحية: التحليل الفولتومترية الحلقية، غليبوريد، معامل النقل، الداء السكري، تفاعل الإرجاع.

([1]) طالبة دكتوراه – قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة البعث.

([2]) أستاذ دكتور – قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة البعث.

([3]) أستاذ مساعد– كلية الصيدلة – جامعة البعث.

Determination of Glyburide in Pharmaceutical Formulations by Cyclic Voltammetry Method in Moderate and Basic Medium at Gold Electrode

Manar Alkhoury [1]* Deeb Bakir [2] Yumen Hilal [3]

A b s t r a c t

The aim of this work was to the determination of glyburide as antidiabetic in its pure form and dosage forms by delicate method. The method proposed depends on the electrochemical properties of glyburide, which are due to some of the electrochemical groups in its formula using cyclic voltammetry method in moderate and basic medium. An irreversible cathodic peak appeared involving the transfer of ($4e^-$) four-electrons at the surface of the gold electrode versus Ag/AgCl. We proposed the mechanism for the reactions occurring on the surface of the electrode. The proposed method with the optimized parameters demonstrated a good linear relationship between the peak current and the glyburide concentration for a wide range of concentration. The peak was described as irreversible and that the reduction in moderate and basic medium occurs according to diffusional kinetics. This method was applied successfully to determine the content of glyburide in commercial pharmaceutical products according to USP. Looking at the short time of analysis.

Keywords: Cyclic voltammetric analysis, Glyburide, Transfer coefficient, Diabetes mellitus, Reduction.

[1] Doctor's student. in Electrical Chemistry- Faculty of Science at Al-Baath University, Homs, Syria.
[2]Prof. Dr. in Electrical Chemistry- Faculty of Science at Al-Baath University, Homs, Syria.
[3]Dr. in Pharmaceutical Analytical and Food Chemistry– Faculty of Pharmacy at Al-Baath University, Homs, Syria.

1-المقدمة:

طريقة التحليل الفولط أمبيرومتري الحلقي:

Cyclic Voltammetric Analysis

يعتبر التحليل الفولط أمبيرومتري الحلقي من أكثر التقنيات المستخدمة في التحليل النوعي والكمي والتي تعطي معلومات عن التفاعلات الكهركيميائية الحاصلة في الخلية. تعود أهمية هذا التحليل إلى قدرته على إعطاء معلومات هامة حول الحركيات المختلفة للانتقالات الالكترونية أثناء التفاعل[1-3]. ولهذا يمكن استعمالها لتحديد المواد الفعالة دوائياً في العينات التجارية الحاوية عليها. بما أن الطرائق الفولط أمبيرومترية تعتمد على إرجاع أو أكسدة المجموعات الفعالة كهركيميائياً. درسنا طريقة التحليل الفولط أمبيرومتري الحلقي التي تعطينا معلومات عن طبيعة العملية المسروية (مصعدية أو مهبطية) وطبقنا بعض القوانين المرجعية في اثبات الزمرة التي حصل عليها التفاعل الكهركيميائي، واقترحنا معادلة التفاعل التي تبين الحالة التي تتحول إليها المادة لدى اقترابها من سطح المسرى واستنتجنا أن للمركب خواص كهركيميائية مميزة له من خلال الزمر الوظيفية التي يمتلكها. طورنا الطرق لتحديد بعض مضادات السكري التالية: مثال

الغليبوريد:Glyburide

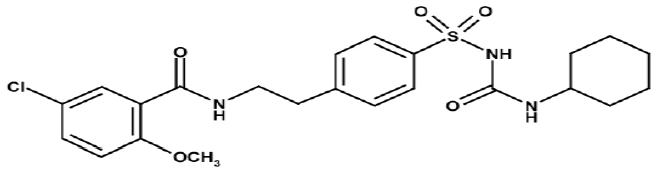
تعريفه

الغليبوريد، المعروف أيضاً باسم غليبينكلاميد Glybinclamide، هو دواء مضاد السكري في فئة من الأدوية التابعة لمجموعة السلفونيل يوريا، تم تطويره في عام (1966م)[4].

الخواص الكيميائية:

الغليبوريد عبارة عن مسحوق بلوري أبيض، انحلاليته في الماء حوالي ($4\mu g.mL^{-1}$) عند(pH=4)

و ($600\mu g.mL^{-1}$) عند (pH= 9) و ($3mg.mL^{-1}$) في الكحول، وثابت تشرده(pK_a= 6.8)، صيغته الكيميائية ($C_{23}H_{28}ClN_3O_5S$) ووزنه الجزيئي: $gr.mol^{-}$ (494.03^1)[5,6] وصيغته المنشورة موضحة في الشكل(1):



الشكل(1) الصيغة المنشورة للغليبوريد(Glyburide)

تمت دراسة الغليكلازيد والغليبينكلاميد على الكترود الكربون المعدل بمركب $ZnIn_2S_4$ باستخدام الطريقة الفولتومترية الحلقية في محلول موقي فوسفاتي (PBS) عند (pH=7). تم التحديد الكمي وتراوح المجال الخطي للغليكلازيد بين(0.75–500µM) و للغليبينكلاميد بين(1–800µM) وكان حد الكشف(0.8 µM – 0.12 µM) على التوالي. أظهرت النتائج وجود قمتين آنوديتين غير عكوستين تعود لكل من الغليكلازيد والغليبينكلاميد. طبقت الطريقة المطورة لتحديد المركبين في المستحضرات الدوائية والبول[7].

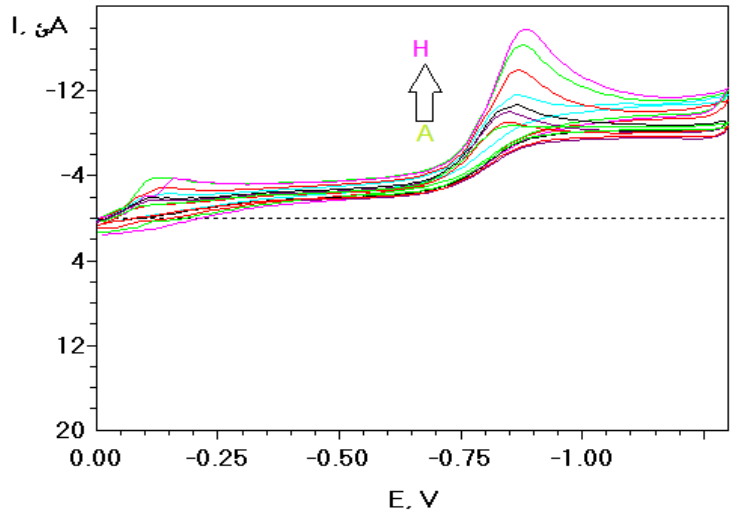
درس السلوك الكهركيميائي لكل من الغليكلازيد والغليبينكلاميد على الالكترود المعدل ($MoWS_2$/SPE) باستخدام تقنيات (DPV الفولت أمبيرومترية التفاضلية – الفولت أمبيومترية الحلقيةCV) في محلول موقي فوسفاتي (PBS) عند(pH=7). درست

الحركية التي تخضع لها عملية الأكسدة للمركبين عن طريق دراسة تأثير معدل المسح في عملية الأكسدة. طبقت هذه الطريقة بنجاح في تحديد المركبين كمياً في المستحضرات الصيدلانية والبول[8].

تم أيضاً تحديد الغليبوريد الداخل في علاج مرض السكري سواء النقية منها أو ضمن عينات حيوية مستخدمين عدة طرائق منها: التحليل الطيفي [9,10] والكروموتوغرافيا السائلة[11] التي تتطلب الكثير من الوقت والتكلفة.

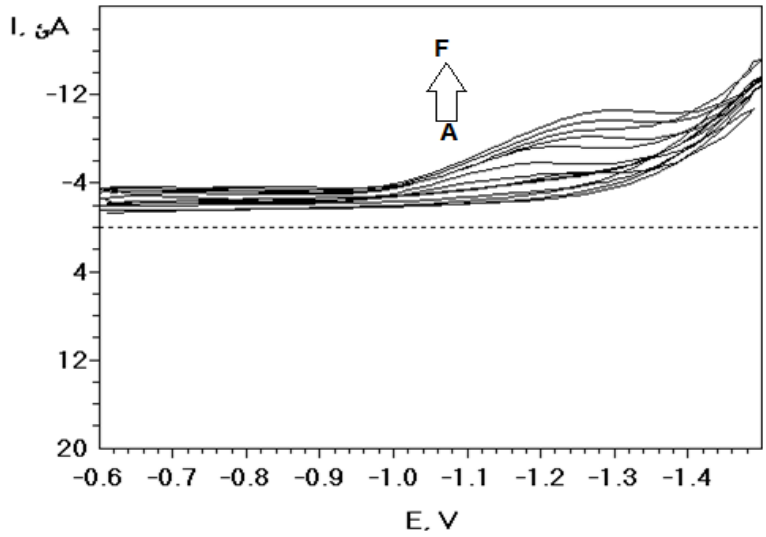
دراسة الإرجاع الكهركيميائي للغليبوريد في الوسطين المعتدل والقلوي على إلكترود الذهب:

دُرس الإرجاع الكهركيميائي للمركب الدوائي الغليبوريد في الوسطين المعتدل والقلوي على إلكترود الذهب باستخدام االطريقة الفولتومترية الحلقية ومن أجل ذلك حددنا كمون بداية الإرجاع(0.00 mv)، وكمون نهاية الإرجاع (1300mv−)، و معدل المسح (mv/s 50)، وتخلصنا من الأكسجين المنحل بقرقرة المحلول بغاز الأزوت النقي لمدة عشرين دقيقة فظهرت للمنحنيات الفولط أمبيرومترية الحلقية للغليبوريد قمة إرجاع واحدة لدى المسح الكموني نحو تزايد الكمون بالقيمة المطلقة ولا تظهر قمة في الاتجاه العكسي للمسح الكموني أي نحو تزايد الكمون في الاتجاه الموجب، مما يدل على أن العملية المسروية تخضع لنظام ثنائية لاعكوسة فحصلناعلى المنحنيات الموضحة في الأشكال(3)(2):



الشكل(2) المنحنيات الفولت أمبيرومترية الحلقية لتراكيز مختلفة لغليبورید

في (A: $7x10^{-6}$ –B: $1.5x10^{-5}$ –C: $2.4x10^{-5}$ –D: $4x10^{-5}$ – E: $6.3x10^{-5}$ –F:$1x10^{-4}$–G:$1.6x10^{-4}$–H:$2.5x10^{-4}$ M)
وسط معتدل من KCl(0.5M) على مسرى الذهب



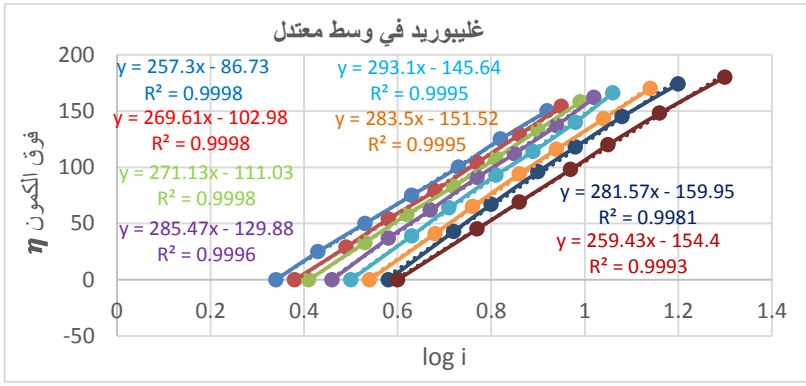
الشكل(3):المنحنيات الفولت أمبيرومترية الحلقية لتراكيز مختلفة لغليبورید

(A: $7x10^{-6}$ –B: $2.1x10^{-5}$ –C: $4.1x10^{-5}$ –D: $5.6x10^{-5}$ – E: $7.1x10^{-5}$– F:$9x10^{-5}$ M)
في وسط قلوي من NaOH(0.5M) على مسرى الذهب

تم تحديد العدد الإجمالي للإلكترونات المنتقلة خلال العملية المسروية :

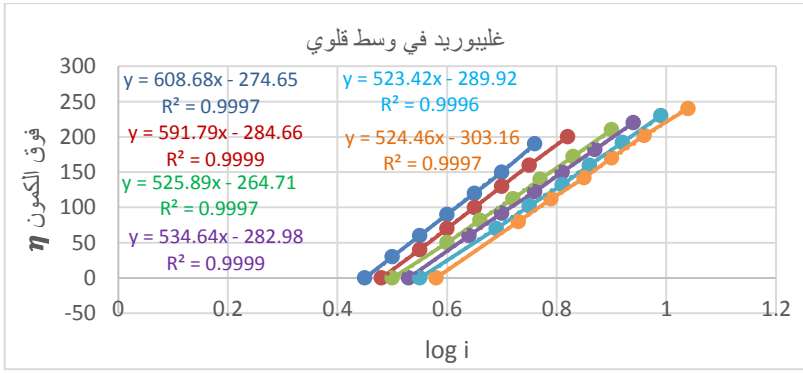
1-تحديد قيمة معامل النقل:

تم استنتاج قيمة تيار التبادل الموافقة لكل تركيزمن خلال دراسة تغير فوق الكمون η بدلالة (log i) وفق علاقة تافل من أجل تراكيز مختلفة للغليبورايد كما في الأشكال الآتية(5)(4):



الشكل(4): تغيرات فوق الكمون η بدلالة (log i) للغليبوريد في وسط معتدل عند

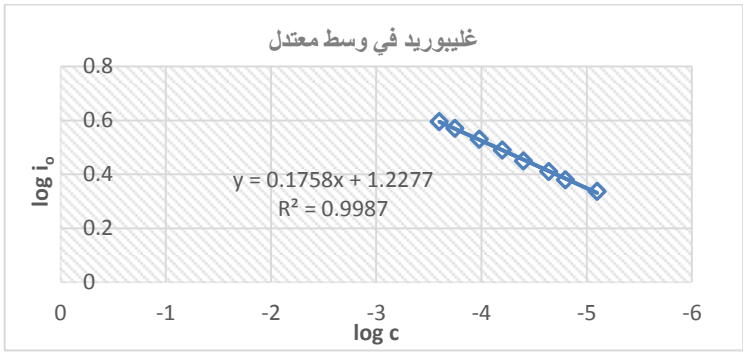
التراكيز (A: $7x10^{-6}$ –B: $1.5x10^{-5}$ –C: $2.4x10^{-5}$ –D: $4x10^{-5}$ – E: $6.3x10^{-5}$ –F:$1x10^{-4}$–G:$1.6x10^{-4}$–H:$2.5x10^{-4}$ M)



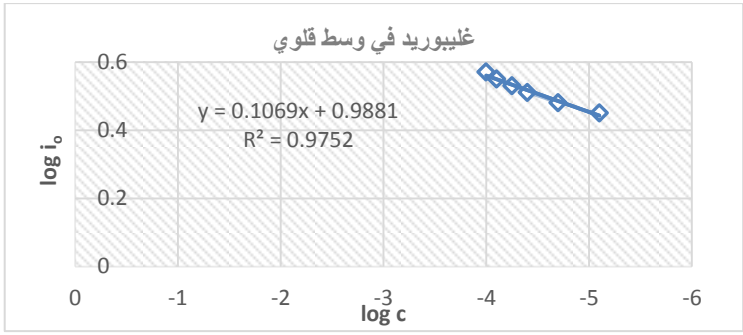
الشكل(5): تغيرات فوق الكمون η بدلالة (log i) للغليبوريد في وسط قلوي عند التراكيز :

(A: $7x10^{-6}$ –B: $2.1x10^{-5}$ –C:$4.1x10^{-5}$ –D: $5.6x10^{-5}$ – E: $7.1x10^{-5}$– F:$9x10^{-5}$ M)

ثم تم تحديد قيمة معامل النقل (α) بالاعتماد على علاقة تيار التبادل [12] كما في الأشكال(7)(6) :



الشكل(6):تغيرات قيم تيار التبادل (i_o)log بدلالة تغير التركيز (C) log في وسط معتدل

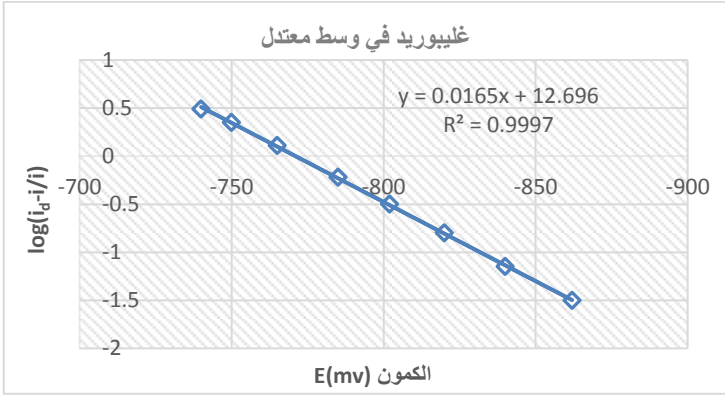


الشكل(7):تغيرات قيم تيار التبادل (i_o)log بدلالة تغير التركيز (C) log في وسط قلوي

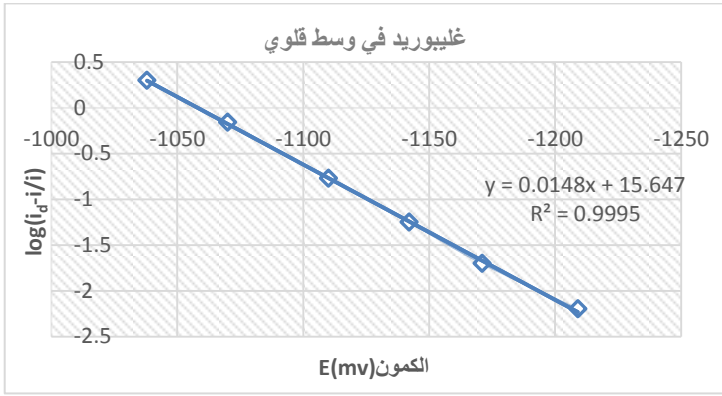
وفقاً لعلاقة تيار التبادل [12] تم إيجاد قيمة معامل النقل $\alpha = (0.8242)$ في الوسط المعتدل،

$\alpha = (0.8931)$ في الوسط القلوي.

وبعد استنتاج قيمة معامل النقل قمنا برسم تغير الكمون (E) بدلالة ($\log \frac{i_d - i}{i}$) في الأشكال (8)(9).



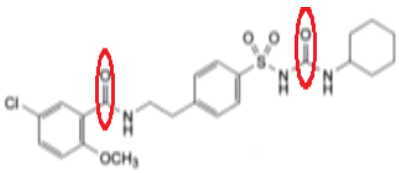
الشكل(8):تغير $\log(i_d-i/i)$ بدلالة الكمون E في وسط معتدل



الشكل(9):تغير $\log(i_d-i/i)$ بدلالة الكمون E في وسط قلوي

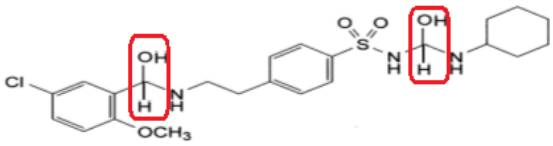
نلاحظ أن ميل هذه العلاقة الخطية في الوسطين المعتدل والقلوي هو(0.0165)، (0.0148)على التوالي وبتطبيق العلاقة نجد أن قيمة (n=4.3) وبالتالي عدد الالكترونات الكلي المتبادل هو أربعة إلكترونات($4e^-$). لدى دراسة مادة الغليبوريد والتي تنتمي لمجوعة السلفونيل يوريا، وجدنا أن للمادة خواص كهركيميائية تُعزى لوجود زمرتي الكربونيل فيها، وأثبتنا أن العملية المسروية مهبطية خاضعة لنظام لا عكوس. إن العملية المسروية للغليبوريد الحاصلة على مسرى الذهب هي عملية إرجاع لزمرتي الكربونيل،

المعادلة المقترحة لإرجاع الغليبوريد على مسرى الذهب بالتحليل الفولط أمبيرومتري الحلقي هي بالشكل:



$4e^-$

$+ 4H_2O+$

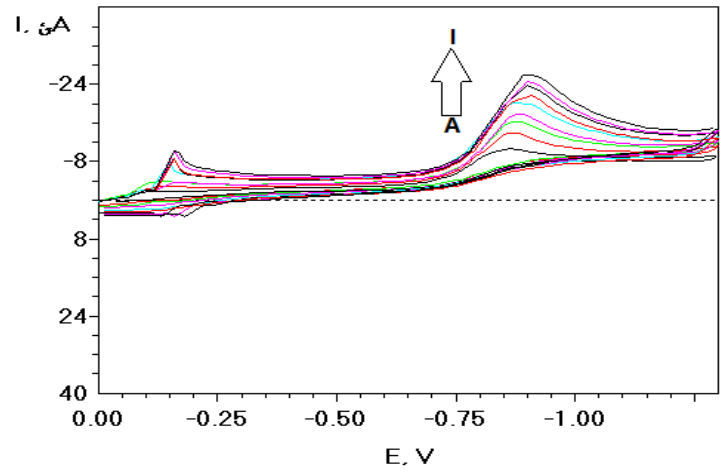


$+4OH^-$

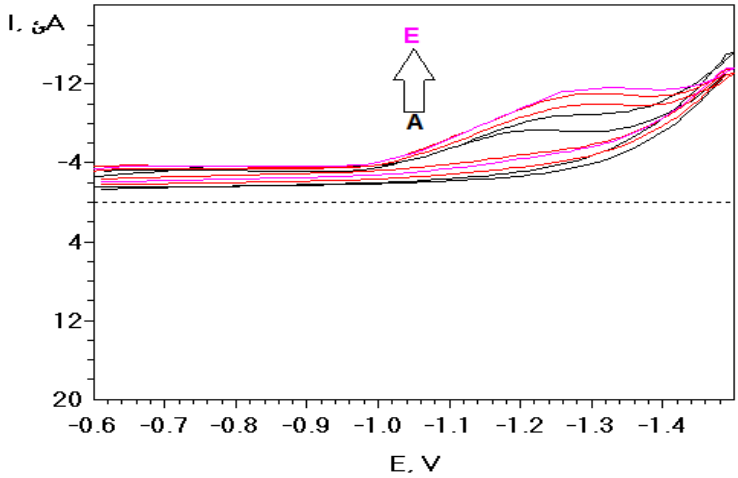
.....eq(1)

تأثير معدل المسح في الإرجاع الكهركيميائي للغليبوريد:

تم دراسة الإرجاع الكهركيميائي للغليبوريد عند معدلات مسح مختلفة بوجود وسط معتدل من كلوريد البوتاسيوم (KCl 0.5M)، وسط قلوي من هيدروكسيد الصوديوم NaOH (0.5M) ككهرليتات داعمة لتحديد آلية انتقال جزيئات الغليبوريد من عمق المحلول إلى سطح إلكترود الذهب باستخدام الطريقة الفولتومترية الحلقية، لتحديد فيما إذا كانت عملية الإرجاع الكهركيميائي على إلكترود الذهب خاضعة للحركية الانتشارية أو للحركية الكيميائية اعتماداً على دراسة تغيرات شدة تيار الذروة مع تغير معدلات المسح كما هو مبين في الأشكال (10)(11).

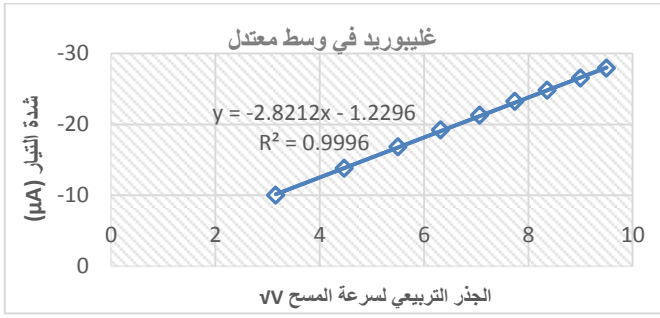


الشكل(10): المنحنيات الفولتامترية الحلقية لتأثير معدلات مسح مختلفة
(A)10 mV/s ،(B)20 ,(C)30 ،(D)40,(E)50, (F)60، (G(70)،H(80)،I(90)على الإرجاع
الكهركيميائي للغليبوريد (M)في وسط معتدل من KCl(0.5M) على مسرى الذهب



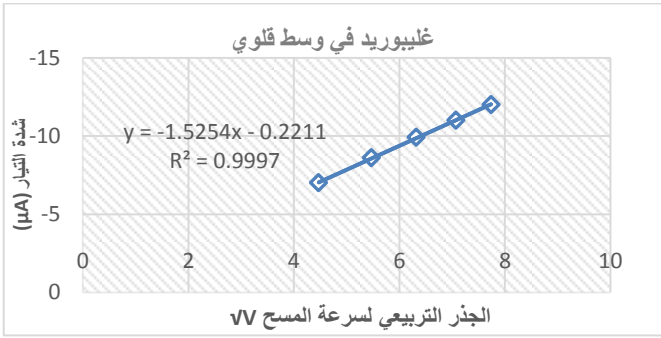
الشكل(11): المنحنيات الفولتامترية الحلقية لتأثير معدلات مسح مختلفة
(A)20 mV/s ،(B)30 ,(C)40، (D)50 ,(E)60 على الإرجاع
الكهركيميائي للغليبوريد في وسط قلوي من NaOH(0.5M) على مسرى الذهب

تبين الأشكال (12)(11) ظهور موجة كاتودية واضحة عند جميع معدلات المسح المطبقة ، ولتوضيح تابعية القيم الحدية للتيار لمعدلات المسح قمنا برسم المنحني الذي يمثل تغيرات شدة التيار الحدية مع الجذر التربيعي لمعدلات المسح المطبقة كما هو موضح في الأشكال (12)(13).



الشكل(12): تابعية القيم الحدية للتيار إلى الجذر التربيعي لسرعة المسح لإرجاع الغليبوريد

في وسط معتدل من KCl(0.5M)



الشكل(13): تابعية القيم الحدية للتيار إلى الجذر التربيعي لسرعة المسح لإرجاع الغليبوريد

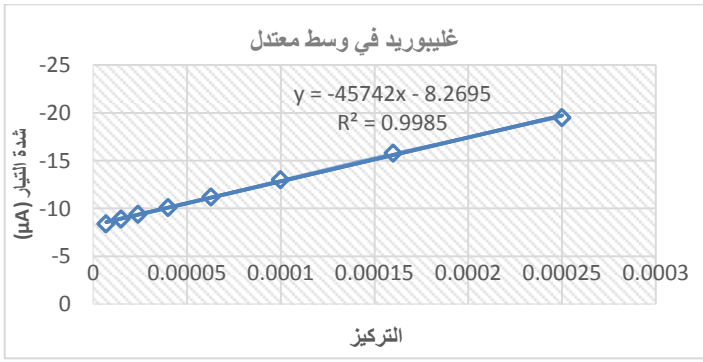
في وسط قلوي من NaOH(0.5M)

توضح الأشكال (12)(13) طبيعة العلاقة الخطية بين القيم الحدية للتيار والجذر التربيعي لمعدلات المسح المطبقة، ومن هنا يمكننا استنتاج أن عملية الإرجاع في

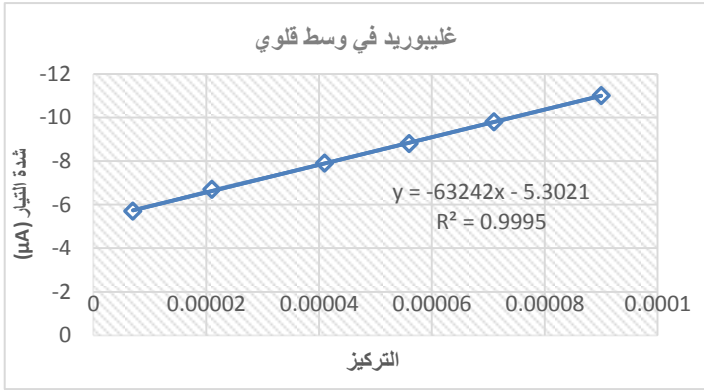
الأوساط القلوية والمعتدلة تتم وفق الحركية الانتشارية، أي أن الحركية المسيطرة على تفاعل الإرجاع هي حركية انتشارية.

دراسة تأثير تغير التركيز في الإرجاع الكهركيميائي لغليبوريد في الأوساط المختلفة على إلكترود الذهب :

تمت دراسة تأثير تغير التركيز في عملية الإرجاع في أوساط كهرليتية مختلفة على إلكترود الذهب، وذلك لتحديد المجال الخطي بين القيم الحدية للتيار والتركيز الأشكال (2)(3) اعتماداً على الطريقة الفولتومترية الحلقية، ومن أجل ذلك تم تحضير سلسلة عيارية من تراكيز مختلفة لغليبوريد نلاحظ من الأشكال السابقة أن زيادة التركيز تؤدي إلى زيادة التيار ولتحديد التابعية بين القيم الحدية والتركيز، تم رسم العلاقة بين القيم الحدية للتيار والتركيز:



الشكل(14) تابعية القيم الحدية للتيار إلى تراكيز مختلفة من غليبوريد في وسط معتدل

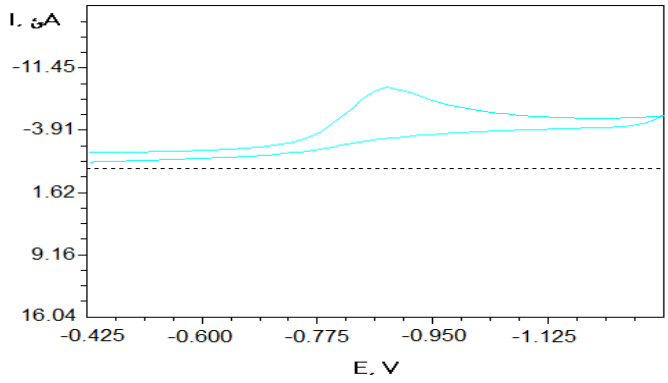


الشكل(15) تابعية القيم الحدية للتيار إلى تراكيز مختلفة من غليبوريد في وسط قلوي

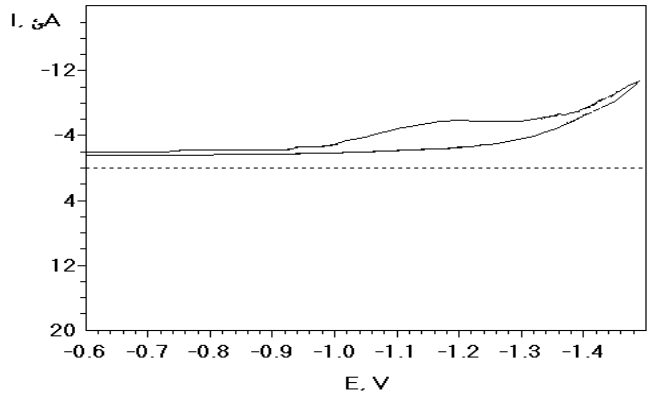
توضح الأشكال (14) (15) أن التابعية خطية ضمن هذا المجال من التراكيز سواء في الوسط المعتدل أو القلوي.

4.4.تحديد الغليبوريد كمياً في العينات التجارية:

تم تحليل عينة دوائية تجارية تحتوي على الغليبوريد (غلوستات 5mg) ، من أجل تحديد قابلية تطبيق الطريقة الكهركيميائية المقترحة في تحليل العينات الدوائية حيث تم أخذ عشرين حبة من الدواء طحنت إلى مسحوق ثم أخذت وزن حبة واحدة وحلت بقليل من الميتانول ، وأكمل الحجم حتى (100ml) باستخدام محاليل كهرليتية مختلفة ثم قمنا بتمديده، تم تسجيل المنحنيات الفولتامترية للعينة كما هو موضح في الأشكال (16)(17).



الشكل(16) المنحني الفولتامتري الحلقي للإرجاع الكهركيميائي لعينة غلوستات في وسط معتدل من KCl(0.5M) على مسرى الذهب بمعدل مسح (50mv/s)



الشكل(17) المنحني الفولتامتري الحلقي للإرجاع الكهركيميائي لعينة غلوستات في وسط قلوي من NaOH(0.5M) على مسرى الذهب بمعدل مسح (50mv/s)

تم تحديد نسبة المادة الفعالة في المستحضر الدوائي (غلوستات Glu-stat 5mg) بوجود وسطين المعتدل(98.9%) و القلوي (97.6%) (لتحديد الغليبوريد كمياً) و تقع أيضاً ضمن المجال النموذجي المسموح به وفق دستور الأدوية الأمريكي[13].

5-الاستنتاجات:

1- طورنا طريقة تحليلية فولط أمبيرومترية حلقية لتحديد الغليبوريد، تميزت هذه الطريقة بانتقائية ممتازة وحساسية كبيرة وتكلفة منخفضة وسرعة وسهولة في الاستخدام، بالمقارنة مع الطرائق المرجعية التي تحتاج إلى معالجة مسبقة للعينات بالاضافة إلى انها ذات تكلفة كبيرة.

2- لدى دراسة مركب الغليبوريد لاحظنا أن للمركب خواص كهركيميائية تعود لعدد من الزمر الكهركيميائية الموجودة في صيغتها والتي تمت دراستها بالطريقة الكهركيميائية الحلقية على مسرى الذهب، حيث وجدنا أن الغليبوريد يخضع لعملية مسروية مهبطية في وسط معتدل من (KCl) على مسرى الذهب و لاحظنا ظهور قمة واحدة للمادة أما في الوسط القلوي نلاحظ انزياح كمونات الإرجاع نحو القيم الأكثر سلبية.

3- اقترحنا الآلية للتفاعلات الحاصلة على سطح المسرى، حيث أن القمة تعود لارجاع زمرتي الكربونيل

(-CO-) في الصيغة الكيميائية للغليبوريد، وحسبنا عدد الالكترونات المتبادلة وفقاً للعلاقات الرياضية، ووجدنا أنها تساوي $4e^-$.

4- يخضع تفاعل الإرجاع الكهركيميائي للغليبوريد في الوسطين المعتدل والقلوي إلى الحركية الانتشارية (هي المرحلة المحددة لسرعة التفاعل).

5- قمنا بتطبيق الطريقة الفولط أمبيرومترية الحلقية لتحديد الغليبوريد في المستحضرات الصيدلانية المتوفرة في الأسواق السورية بمردود (98.9%) في الوسط المعتدل و(97.6%) بوجود الوسط القلوي.

6-التوصيات:

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

7-المراجع:

1. Nicholson R.S.and Shain I., 1964- Theory of stationary electrode polarography single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems, Anal. Chem., 36, 706.
2. Echegoyen L.and Echegoyen L.E., 1998- Electrochemistry of Fullerenes and Their Derivatives, Acc. Chem. Res., 31, 593.
3. Andrieux C.P., Hapiot P.and S aveant J.M., 1990- Ultramicroelectrodes for fast electrochemical kinetics, Electroanalysis, 2, 183.
4. Marble A., 1971- "Glibenclamide, a new sulphonylurea: whither oral hypoglycaemic agents?", Drugs, 1 (2), 109-15.
5. Hennessey J.V., Bustamante M.A. and Teter M.L.,1994- Bedtime dosing of glyburide and the treatment of type II diabetes mellitus, Am. J. Med. Sci., 308, 234.
6. Jaber L.A., Antal E.J. and Welshman I.R., 1996- Pharmacokinetics and pharmacodynamics of glyburide in young and elderly patients with NIDDM, Ann. Pharmacother., 30, 472.
7. Pourtaheri E., Taher M.A., Ali G.A.M., et al.,2019- Electrochemical detection of gliclazide and glibenclamide on

ZnIn2S4 nanoparticles-modified carbon ionic liquid electrode, Journal of Molecular Liquids, https://doi.org/10.1016/ j.molliq.2019.111141

8. Jahani P.M., Tajik S., Beitollahi H., Mohammadi S.and Aflatoonian M.R.,2019-Voltammetric detection of gliclazide and glibenclamide with graphite screen-printed electrode modified with nanopetal-structured MoWS2, Springer Nature B.V., https://doi.org/10.1007/s11164-019-03993-z.
9. Mahmood, R.M., Yassen, H.M., Darweesh, S.A. and Abdulla N.I. (2019). Extractive Spectrophotometric Method for the Determination of Glibenclamide by Ion-Pair Complex in Pure Form and Pharmaceutical Formulation. International Journal of Drug Delivery Technology, 39 (3): 61-66.
10. Radi A.E.and Eissa S.,2010-Voltammetric and spectrophotometric study on the complexation of glibenclamide with b-cyclodextrin, J Incl Phenom Macrocycl Chem (2010) 68:417–421., DOI 10.1007/s10847-010-9801-9.
11. Mir K.B, Abrol V, Wani T.U, Jan I.et al.,2023- Validation and development of RP-HPLC method for quantification of glibenclamide in rat plasma and its application to

pharmacokinetic studies in wistar rats. Heliyon,(9) e20876. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e20876.

12.بلال،عمران. باكير،ديب.الرحيل، صالح. 2022- الإرجاع الكهروكيميائي للزمرة الكربوكسيلية في مركب حمض البنزوئيك بالطريقة البولاروغرافية. مجلة جامعة البعث المجلد 44 العدد 5.

13.The United States Pharmacopeia and the National Formulary, USP 41-NF 36,2018.

تعميم طريقة Beltrami-Michell إلى الحالة التحركية الحرارية للجسم المرن دقيق الاستقطاب ومركزي التناظر

*لبانه إبراهيم بإشراف الدكتورين : **د. منتجب الحسن ***د. أحمد الجاعور

ملخص البحث:

في ميكانيك الأوساط المستمرة بشكل عام وفي مقاومة المواد بشكل خاص يطلب تعيين الاجهادات مباشرة بهدف تصميم المادة المرادة وهنا امامنا طريقين:
الطريق الأول غير المباشر عن طريق معادلات الازاحة وهو طريق صعب وشاق ولا يعطي النتيجة المرادة بسهولة ، الطريق الثاني المباشر عن طريق معادلات Beltrami–Michell التي تعطينا الاجهادات مباشرة عبر حل مسألة معادلات Beltrami–Michell(صياغة Beltrami–Michell) .

في هذا البحث تم أولاً عرض مسألة معادلات الإزاحة والدوران والحرارة للحالة التحريكية المرنة للجسم الصلب دقيق الاستقطاب متماثل المناحي والمتجانس والذي له 6 درجات حرية وَ 6 ثوابت مادية والمنسوب للباحثين Eringen وَNowacki [5] . بعدها سنقوم بتعميم طريقة Beltrami–Michell إلى التحريكية الحرارية المرنة للجسم المدروس . ثم سننهي البحث بعدد من المسائل للمناقشة .

الكلمات المفتاحية: صياغة Beltrami–Michell المعممة – الجسم المرن دقيق الاستقطاب ومركزي التناظر .

*طالبة ماجستير اختصاص رياضيات تطبيقية (ميكانيك رياضي) في قسم الرياضيات _ كلية العلوم _ جامعة البعث
** أستاذ مساعد في الرياضيات التطبيقية في قسم الرياضيات _ كلية العلوم _ جامعة البعث
***أستاذ مساعد في المعادلات التفاضلية في قسم الرياضيات _ كلية العلوم _ جامعة البعث

The generalization of the Beltrami-Michell Method to the Thermodynamical State of the Micropolar elastic and Centro-symmetric Body

***Lobana Ibrahem**
****Dr.Mountajab Al-Hasan**
*****Dr.Ahmad Al-Jaour**

Abstract:

In MOC (Mechanics of Continuous Media) in general and in material resistance in particular, we need to determine the stresses, in order to construct certain material of some properties. To do so we have two ways; the first one is indirect, by the displacement - rotation – temperature equations, but this way is very complex in determining the stresses; the other one is to determine the stresses directly from Beltrami-Michell formulas .

In this paper, we introduce the displacement - rotation – temperature initial – boundary value problem for the considerable linear homogeneous, isotropic micropolar thermoelastic body of 6 freedom degree and 6 material constants, discussed by Eringen and Nowacki . Then, we derive the Beltrami-Michell equations for the Naiver displacement-rotation-temperature model of the Thermodynamical state of the considerable micropolar body. Finally, we end the paper by introducing some problem for discussing.

Key world: The generalized Beltrami-Michell –The micropolar thermoelastic and centro-symmetric body.

***Mgr. Student in Applied Mathematics- Department of Mathematics-Faculty of Sciences-Al-Baath University.**
**** Professor in Department of Mathematics-Faculty of Sciences-Al-Baath University.**
***** Associate Professor in Department of Mathematics-Faculty of Sciences-Al-Baath University.**

1. المقدمة:

تعتبر صياغة Beltrami–Michell من أهم الطرائق التي تساعدنا في حل مسائل المرونة التقليدية [1] وفي عام 1973 قام الباحث بتعميم هذه الطريقة إلى الحالة الإيزوتيرمية (متساوية درجات الحرارة) للجسم الصلب دقيق الاستقطاب . في عام 2021 تمت استنتاج هذه الصياغة في أي نظام احداثي منحني لجسم Hook التحريكي الحراري وهو ابسط الاجسام المرنة.

2. هدف البحث :

في البحث سنقوم اولاً باستنتاج معادلات Beltrami–Michell لأجل نموذج نافير السكوني الحراري للجسم المرن دقيق الاستقطاب المعتبر . بعدها سنوجد صياغة Beltrami–Michell المعممة إلى الحالة الترموديناميكية المرنة للجسم الصلب دقيق الاستقطاب المتجانس والمتماثل المناحي والذي نرمز له اختصاراً بالرمز (E–N:6) ([8] , [2]) .

أما أهمية البحث تكمن بأن هذه الطريقة تمكننا من التحديد المباشر للإجهادات والحرارة ; الأمر الذي له أهمية كبيرة في ميكانيك المواد.

3. طرق وأدوات البحث:

يهدف البحث على صياغة Beltrami–Michell المطلوبة لأجل الحالتين السكونية الحرارية والتحريكية الحرارية للجسم المعتبر، سنستخدم طريقتين هما تعميم للطريقتين المستخدمتين في [3,4,5,7,9,10] .

من أجل متطلبات البحث يلزمنا فيما يلي عرض مسألة القيم الحدية والابتدائية بالازاحات والدورانات والحرارة للجسم الترموديناميكي دقيق الاستقطاب (E−N:6) ([2] , [8]) .

تتعين الحالة الترموديناميكية المرنة للجسم المدروس بواسطة الحقول التنسورية $(\mathbf{u},\boldsymbol{\varphi},\boldsymbol{\gamma},\boldsymbol{\kappa},\boldsymbol{\sigma},\boldsymbol{\mu},\theta)$التي تمثل على الترتيب: حقل الإزاحة المتجهي، وحقل التوجهات المتجهي ، حقل انفعالات القوة التنسوري ، حقل انفعالات العزم التنسوري ، وحقل إجهادات القوة التنسوري ، وحقل إجهادات العزم التنسوري ، إضافة إلى حقل درجات الحرارة.

إن الحقول التنسورية من المرتبة الثانية، المذكورة أعلاه غير متناظرة يمكن تمثيلها في $\Omega\times T$ وفي النظام العطالي الديكارتي $[O,(e_1,e_2,e_3)]$ على النحو الاتي:

(3-1)

$$\mathbf{u}=u_i\,\mathbf{e}_i \qquad , \qquad \boldsymbol{\varphi}=\varphi_i\,\mathbf{e}_i$$

(3-2)

$$\boldsymbol{\gamma}\equiv\gamma_{ij}\,\mathbf{e}_i\otimes\mathbf{e}_j \qquad , \qquad \boldsymbol{\kappa}\equiv\kappa_{ij}\,\mathbf{e}_i\otimes\mathbf{e}_j$$

(3−3)

$$\boldsymbol{\sigma}\equiv\sigma_{ij}\,\mathbf{e}_i\otimes\mathbf{e}_j \qquad , \qquad \boldsymbol{\mu}\equiv\mu_{ij}\,\mathbf{e}_i\otimes\mathbf{e}_j$$

$$\theta=\mathrm{T}-\mathrm{T}_0$$

بحيث : T هي درجة الحرارة المطلقة للجسم

T_0 هي درجة حرارة الحالة الطبيعية للجسم

كما أن الحقول السابقة مستقلة عن بعضها البعض لأجل الجسم المذكور ، وهنا نشير إلى أن Ω هي الحالة البدائية للجسم وهي تشكل منطقة بسيطة الترابط في الفضاء الإقليدي $\Re^3$ كما أن $T=[0,+\infty[$, $T^+=]0,+\infty[$:.

3-1 المسألة التقليدية للجسم المذكور :

إن الحقول السابقة تحقق في $\overline{\Omega}\times T$ مجموعة المعادلات والشروط الحدية والابتدائية والعلاقات الأساسية التالية :

ـ معادلة الحركة في $\Omega\times T^+$:

(3-4)

$$\sigma_{ji,j}+X_i=\rho\ddot{u}_i \quad , \quad \in_{ijk}\sigma_{jk}+\mu_{ji,j}+Y_i=J\ddot{\varphi}_i$$

حيث هنا : **Y**, **X** هما حقلان متجهيان معلومان ويمثلان على الترتيب حقل القوة الحجمية وحقل العزم الحجمي اللذان ، يمكن تمثيلهما في $\Omega\times T^+$ على النحو التالي :

$$\mathbf{X}=X_i\,\mathbf{e}_i \quad , \quad \mathbf{Y}=Y_i\,\mathbf{e}_i$$

ρ, J هما على الترتيب الكتلة الحجمية وعزم العطالة الدوراني للجسم المذكور وهما كميتان ثابتتان ، موجبان ومعلومتان في الجسم . الرموز $\in_{ijk}$ تمثل مناوب ليفي ـ تشيفيتي وهي نصف تنسور بالوزن $w=\frac{1}{2}$. استخدمنا هنا الطريقة التنسورية (رموز اينشتاين) في الكتابة ; حيث الأدلة اللاتينية تأخذ القيم 1,2,3 . اخيراً نشير إلى أن رمز النقطة يدل على المشتق الجزئي الأول و الرمز

نقطتين يدل على المشتق الجزئي الثاني بالنسبة للزمن كما أن الفاصلة الدليلية (،) تدل على الاشتقاق بالنسبة لإحداثيات الموضع.

- معادلة التوصيل الحراري المحققة في $\Omega\times T^{+}$:

$$\theta_{,ii}-\frac{1}{\kappa}\dot{\theta}-\eta_0\dot{u}_{j,j}=-\frac{Q}{\kappa} \qquad (3-5)$$

حيث : $\eta=\frac{\nu_T T_0}{\lambda_0}$, $\kappa=\frac{\lambda_0}{c_\varepsilon}$, $Q=\frac{\kappa W}{\lambda_0}$

كما ان Q هي دالة معلومة في $\Omega\times T^{+}$ وتمثل المصادر الحرارية في الجسم

W هي كمية الحرارة المولدة في وحدة الحجم ووحدة الزمن وهي أيضا دالة معلومة في $\Omega\times T^{+}$

λ_0معامل التوصيل الحراري وهو ثابت معلوم.

c_εهي الحرارة النوعية من أجل تشوه ثابت للجسم وهي أيضاً مقدار ثابت ،

- علاقات الاستمرار في الانفعالات الجهرية والمجهرية:

$$\begin{aligned}&\gamma_{ii,h}-\gamma_{hi,i}-\in_{khi}\kappa_{lk}+\in_{kli}\kappa_{hk}=0\\&\kappa_{li,h}-\kappa_{hi,l}=0\end{aligned} \qquad (3-6)$$

العلاقات الهندسية المحققة في $\Omega\times T^{+}$:

$$\kappa_{ji}=u_{i,j}-\in_{kji}\varphi_k \quad , \quad \kappa_{ji}=\varphi_{i,j} \qquad (3-7)$$

- العلاقات التأسيسية المحققة في $\Omega\times T$:

(3-8)

$$\sigma_{ji}=(\mu+\alpha)\gamma_{ji}+(\mu-\alpha)\gamma_{ij}+(\lambda\gamma_{kk}-\nu_T\theta)\delta_{ij}$$
$$\mu_{ji}=(\gamma+\varepsilon)\kappa_{ji}+(\gamma-\varepsilon)\kappa_{ij}+\beta\kappa_{kk}\delta_{ij}$$

حيث: $(\mu,\lambda,\alpha,\beta,\gamma,\varepsilon)$ هي مقادير ثابتة موجبة معلومة وتمثل الثوابت المادية للجسم، اما: $\nu_T=(2\mu+3\lambda)\alpha_t$

حيث α_t هو معامل التمدد الحراري الخطي للجسم،

- الشروط الحدية المحققة على $\partial\Omega\times T$:

(3-9)

$$\sigma_{ji}n_j=p_i \quad , \quad \mu_{ji}n_j=m_i \quad , \quad \theta=\vartheta$$

حيث التوابع $p_i,m_i,\theta:\partial\Omega\times T\to\Re$ معلومة. في الشروط السابقة $\partial\Omega$ تمثل الحدود الملساء لـ Ω وَ $\mathbf{n}=n_i\mathbf{e}_i$ يمثل متجه واحدة ناظم السطح $\partial\Omega$والموجه نحو خارج Ω،

- الشروط الابتدائية المحققة في $\Omega\times\{0\}$:

(3-10)

$$u_i=h_i \quad , \quad \varphi=k_i \quad , \quad \theta=l$$
$$\dot{u}_i=\psi_i \quad , \quad \dot{\varphi}_i=\chi_i$$

بحيث التوابع $h_i,k_i,l,\psi_i,\chi_i:\Omega\to\Re$ هي توابع معروفة .

إن الوسطاء $J,\rho,\nu_T,\eta_0,\kappa$ تحقق متراجحات الطاقة التالية :

(3-11)

$$J \succ 0 \quad , \quad \rho \succ 0 \quad ,$$

$$\kappa \succ 0 \quad , \quad \frac{\nu_T}{\eta_0} \succ 0$$

تعريف 1: نسمي مجموعة الحقول الفيزيائية $\left(u_i, \varphi_i, \gamma_{ji}, \kappa_{ji}, \sigma_{ji}, \mu_{ji}, \theta\right)$ المحققة للمسألة السابقة في $\bar{\Omega} \times T$ نسميها بالوصف الكلاسيكي للجسم المذكور.

3-2 مسألة الإزاحة والدوران والحرارة للجسم المذكور [1] :

تتألف هذه المسألة من المعادلات التفاضلية والشروط الحدية والابتدائية والعلاقات الأساسية التالية :

- معادلات الإزاحة والدوران والحرارة المحققة في $\Omega \times T^+$:

(3-12)

$$\left(\mu+\alpha\right)u_{i,jj} + \left(\lambda+\mu-\alpha\right)u_{j,ji} + 2\alpha \in_{ijk} \varphi_{kj} + x_i = \rho \ddot{u}_i + \nu_T \theta_{,i}$$

$$\left(\gamma+\varepsilon\right)\varphi_{i,jj} - 4\alpha\varphi_i + \left(\beta+\gamma-\varepsilon\right)\varphi_{j,ji} + 2\alpha \in_{ijk} u_{k,j} + Y_i = J\ddot{\varphi}_i$$

$$\theta_{,i\,i} - \frac{1}{\kappa}\dot{\theta} - \eta_0 \dot{u}_{j,j} = -\frac{Q}{\kappa}$$

- العلاقات الهندسية المحققة في $\Omega \times T^+$:

(3-13)

$$\gamma_{ji} = u_{i,j} - \in_{kji} \varphi_k \qquad , \qquad \kappa_{ji} = \varphi_{i,j}$$

- العلاقات التأسيسية المحققة في $\Omega\times T^{+}$:

(3−14)

$$\sigma_{ji}=(\mu+\alpha)u_{i,j}+(\mu-\alpha)u_{j,i}-2\alpha\in_{kji}\varphi_k+(\lambda u_{k,k}-\nu_T\theta)\delta_{ij}$$
$$\mu_{ji}=(\gamma+\varepsilon)\varphi_{i,j}+(\gamma-\varepsilon)\varphi_{j,i}+\beta\varphi_{k,k}\delta_{ij}$$

- الشروط الحدية المحققة على $\Omega\times T$:

(3−15)

$$[(\mu+\alpha)u_{i,j}+(\mu-\alpha)u_{j,i}-2\alpha\in_{kji}\varphi_k+(\lambda u_{k,k}-\nu_T\theta)\delta_{ij}]n_j=p_i$$
$$[(\gamma+\varepsilon)\varphi_{i,j}+(\gamma-\varepsilon)\varphi_{j,i}+\beta\varphi_{k,k}\delta_{ij}]n_j=m_i$$

- الشروط الابتدائية المحققة في $\Omega\times\{0\}$:

(3−16)

$$u_i=h_i\quad,\qquad \varphi_i=k_i\quad,\qquad \theta=l\quad,$$
$$\dot{u}_i=\psi_i\quad,\qquad \dot{\varphi}_i=\chi_i$$

تعريف 2 : ندعو مجموعة الحقول الفيزيائية $(u_i,\varphi_i,\gamma_{ji},\kappa_{ji},\sigma_{ji},\mu_{ji},\theta)$ المحققة للمسألة السابقة بحل المسألة الإزاحية الدورانية الحرارية .

بهدف الحصول على معادلات Beltrami−Michell التي تتعلق بنموذج نافير الرياضي السكوني الحراري للجسم المذكور يلزمنا فيما يلي عرض هذا النموذج (نافير) السكوني الحراري الذي نحصل عليه من خلال إهمال المشتقات الجزئية الزمنية والشروط الابتدائية في النموذج (E−N:6) الرياضي بحيث نحصل على :

3-3 نموذج نافير الرياضي السكوني الحراري للجسم المعتبر:

يتألف هذا النموذج من المعادلات التفاضلية والعلاقات الأساسية والشروط الحدية التالية:

- معادلة التوازن في Ω :

(3-17)

$$\sigma_{ji,j} + X_i = 0 \quad , \quad \in_{ijk} \sigma_{jk} + \mu_{ji,j} + Y_i = 0$$

- معادلة التوصيل الحراري المحققة في Ω :

$$\theta_{,i\,i} = -\frac{Q}{\kappa} \qquad (3-18)$$

- علاقات الاستمرار في الانفعالات الجهرية والمجهرية :

$$\begin{aligned} &\gamma_{ii,h} - \gamma_{hi,i} - \in_{khi} \kappa_{lk} + \in_{kli} \kappa_{hk} = 0 \\ &\kappa_{li,h} - \kappa_{hi,l} = 0 \end{aligned} \qquad)$$

(3-19

- العلاقات الهندسية المحققة في Ω :

$$\kappa_{ji} = u_{i,j} - \in_{kji} \varphi_k \quad , \quad \kappa_{ji} = \varphi_{i,j} \qquad (3-20)$$

- العلاقات التأسيسية المحققة في Ω :

(3-21)

$$\begin{aligned} \sigma_{ji} &= (\mu + \alpha)\gamma_{ji} + (\mu - \alpha)\gamma_{ij} + (\lambda\gamma_{kk} - \nu_T\theta)\delta_{ij} \\ \mu_{ji} &= (\gamma + \varepsilon)\kappa_{ji} + (\gamma - \varepsilon)\kappa_{ij} + \beta\kappa_{kk}\delta_{ij} \end{aligned}$$

- شروط الجر الحدية الترموسكونية المحققة على $\partial\Omega$:

(3-22)

$$\sigma_{ji}n_j = p_i \quad , \quad \mu_{ji}n_j = m_i \quad , \quad \theta = \vartheta$$

3-4 مسألة نافير للإزاحات و الدورانات والحرارة للجسم المذكور [11] :

تتألف هذه المسألة من المعادلات التفاضلية والشروط الحدية والابتدائية والعلاقات الأساسية التالية :

- معادلات الإزاحات والدورانات والحرارة المحققة في Ω :

(3-23)

$$(\mu+\alpha)u_{i,jj} + (\lambda+\mu-\alpha)u_{j,ji} + 2\alpha \in_{ijk} \varphi_{kj} + x_i = \nu_T \theta_{,i}$$
$$(\gamma+\varepsilon)\varphi_{i,jj} - 4\alpha\varphi_i + (\beta+\gamma-\varepsilon)\varphi_{j,ji} + 2\alpha \in_{ijk} u_{k,j} + Y_i = 0$$
$$\theta_{,ii} = -\frac{Q}{\kappa}$$

- العلاقات الهندسية المحققة في Ω :

(3-24)

$$\gamma_{ji} = u_{i,j} - \in_{kji} \varphi_k \quad , \quad \kappa_{ji} = \varphi_{i,j}$$

- العلاقات التأسيسية المحققة في Ω :

(3-25)

$$\sigma_{ji} = (\mu+\alpha)u_{i,j} + (\mu-\alpha)u_{j,i} - 2\alpha \in_{kji} \varphi_k + (\lambda u_{k,k} - \nu_T \theta)\delta_{ij}$$
$$\mu_{ji} = (\gamma+\varepsilon)\varphi_{i,j} + (\gamma-\varepsilon)\varphi_{j,i} + \beta\varphi_{k,k}\delta_{ij}$$

- الشروط الحدية المحققة على Ω :

$$[(\mu+\alpha)u_{i,j}+(\mu-\alpha)u_{j,i}-2\alpha\in_{kji}\varphi_k+(\lambda u_{k,k}-\nu_T\theta)\delta_{ij}]n_j=p_i \quad (3-26)$$
$$[(\gamma+\varepsilon)\varphi_{i,j}+(\gamma-\varepsilon)\varphi_{j,i}+\beta\varphi_{k,k}\delta_{ij}]n_j=m_i$$

4. النتائج والمناقشة :

4-1 معادلات Beltrami-Michell لنموذج نافير الترموسكوني للجسم (E-N:6):

بهدف الحصول على معادلات Beltrami-Michell لنموذج نافير المذكور تلزمنا التوطئة التالية :

توطئة 1 : إن العلاقات التأسيسية في نموذج نافير تكافئ في $\overline{\Omega}$ العلاقات التالية :

$$\gamma_{ji}=\frac{1}{2\mu}\sigma_{(ji)}+\frac{1}{2\alpha}\sigma_{[ji]}-\frac{1}{2\mu}(\lambda e-\nu_T\theta)\delta_{ij}$$
$$\kappa_{ji}=\frac{1}{2\gamma}\mu_{(ji)}+\frac{1}{2\varepsilon}\mu_{[ji]}-\frac{\beta}{2\gamma(2\gamma+3\beta)}\mu_{kk}\delta_{ij} \quad (4-1)$$

بحيث : $e=\frac{1}{2\mu+3\lambda}(\sigma_{kk}+3\nu_T\theta)$

كما أن الرمزان $\sigma_{[ji]},\sigma_{(ji)}$ يدلان على الجزء التناظري والجزء التناظري العكسي للمصفوفة σ_{ij}

$$\sigma_{(ji)} = \frac{1}{2}\left(\sigma_{ji} + \sigma_{ij}\right) \ ,$$
$$\sigma_{[ji]} = \frac{1}{2}\left(\sigma_{ji} - \sigma_{ij}\right) \ ,$$

للحصول على معادلات Beltrami–Michell لنموذج نافير الرياضي السكوني الحراري نعوض العلاقات السابقة في علاقات التوافق والانفعال فنحصل على :

(4–2)

$$\begin{aligned}
&\{\frac{1}{2\mu}\sigma_{(li)} + \frac{1}{2\alpha}\sigma_{[li]} - \frac{1}{2\mu}\left(\lambda e - \nu_T \theta\right)\delta_{il}\}_{,h} \\
&-\{\frac{1}{2\mu}\sigma_{(hi)} + \frac{1}{2\alpha}\sigma_{[hi]} - \frac{1}{2\mu}\left(\lambda e - \nu_T \theta\right)\delta_{ih}\}_{,l} \\
&-\in_{khi}\{\frac{1}{2\gamma}\mu_{(lk)} + \frac{1}{2\varepsilon}\mu_{[lk]} - \frac{\beta}{2\gamma\left(2\gamma+3\beta\right)}\mu_{ss}\delta_{lk}\} \\
&+\in_{kli}\{\frac{1}{2\gamma}\mu_{(hk)} + \frac{1}{2\varepsilon}\mu_{[hk]} - \frac{\beta}{2\gamma\left(2\gamma+3\beta\right)}\mu_{ss}\delta_{hk}\} \\
&= 0 \qquad ,
\end{aligned}$$

(4–3)

$$\begin{aligned}
&\{\frac{1}{2\gamma}\mu_{(li)} + \frac{1}{2\varepsilon}\mu_{[li]} - \frac{\beta}{2\gamma\left(2\gamma+3\beta\right)}\mu_{ss}\delta_{li}\}_{,h} \\
&-\{\frac{1}{2\gamma}\mu_{(hi)} + \frac{1}{2\varepsilon}\mu_{[hi]} - \frac{\beta}{2\gamma\left(2\gamma+3\beta\right)}\mu_{ss}\delta_{hi}\}_{,l} \\
&= 0
\end{aligned}$$

وهي معادلات عددها 12 معادلة من المرتبة الأولى.

حيث عدد المجاهيل الأصلي هو 19 تنقسم إلى 9 مجاهيل للإجهادات σ_{ji} و 9مجاهيل للإجهادات μ_{ji} أما المجهول الأخير هو الحرارة θ.

ولحل هذه المشكلة نضيف إلى المعادلة 12 السابقة معادلات نافير السكونية ومعادلة التوصيل الحراري فنحصل على جملة معادلات فيها عدد المعادلات يساوي عدد المجاهيل.

وللحصول على صورة أجمل لمعادلات Beltrami–Michell (4–2) (4–3) نشتق طرفي كلاً منهما بالنسبة لـ h فلا يتغير عدد المعادلات [11] حيث عدد المعادلات يبقى مساوياً لـ 12 حيث نحصل على

$$\begin{aligned}
&\Delta\{\frac{1}{2\mu}\sigma_{(li)}+\frac{1}{2\alpha}\sigma_{[li]}-\frac{1}{2\mu}(\lambda e-\nu_T\theta)\delta_{il}\}\\
&-\{\frac{1}{2\mu}\sigma_{(hi)}+\frac{1}{2\alpha}\sigma_{[hi]}-\frac{1}{2\mu}(\lambda e-\nu_T\theta)\delta_{ih}\}_{,lh}\\
&-\in_{khi}\{\frac{1}{2\gamma}\mu_{(lk)}+\frac{1}{2\varepsilon}\mu_{[lk]}-\frac{\beta}{2\gamma(2\gamma+3\beta)}\mu_{ss}\delta_{lk}\}_{,h}\\
&+\in_{kli}\{\frac{1}{2\gamma}\mu_{(hk)}+\frac{1}{2\varepsilon}\mu_{[hk]}-\frac{\beta}{2\gamma(2\gamma+3\beta)}\mu_{ss}\delta_{hk}\}_{,h}\\
&=0
\end{aligned}\qquad (4-4)$$

$$\begin{aligned}
&\Delta\{\frac{1}{2\gamma}\mu_{(li)}+\frac{1}{2\varepsilon}\mu_{[li]}-\frac{\beta}{2\gamma(2\gamma+3\beta)}\mu_{ss}\delta_{li}\}\\
&-\{\frac{1}{2\gamma}\mu_{(hi)}+\frac{1}{2\varepsilon}\mu_{[hi]}-\frac{\beta}{2\gamma(2\gamma+3\beta)}\mu_{ss}\delta_{hi}\}_{,l}\\
&=0
\end{aligned}\qquad (4-5)$$

أيضا يمكن الحصول على صورة أجمل لهذه المعادلات من خلال تعويض معادلات نافير السكونية ومعادلة التوصيل الحراري في المعادلات الـ 12 السابقة ، وإذا اعتمدنا الشكل السابق لمعادلات Beltrami–Michell فإن صياغة Beltrami–Michell لنموذج نافير السكوني الحراري للجسم يتألف من المعادلات السابقة ، ومعادلات نافير السكونية الحرارية ، معادلة التوصيل الحراري ، الشروط الجر الحدية الترموسكونية (22–3)، إضافة إلى العلاقات الهندسية العكسية (1–4) والعلاقات الهندسية (3–4) .

تكمن آلية صياغة Beltrami–Michell بحل معادلات Beltrami–Michell المزودة بمعادلات نافير ومعادلة التوصيل الحراري التي عددها 19 ضمن شروط الجر الحدية الترموسكونية (22–3) نحصل على الاجهادات σ_{ji} ، μ_{ji} ،بعدها بالتعويض في (1–4) نحصل على الانفعالات والحرارة θ , κ_{ji} , γ_{ji} بعدها بمكاملة (3–4) نحصل على φ_i , u_i وبهذا تكون قد تحددت كافة مجاهيل المسألة.

4– 2 : معادلات Beltrami–Michell المعممة إلى الحالة الترموديناميكية المرنة للنموذج الرياضي الترموديناميكي (E–N:6) [5]

بهدف الوصول إلى هذه المعادلات نتبع طريقة تمثل تعميماً لطريقة Ignaczak [6] آخذين بعين الاعتبار أن الحقل الحراري موجود فقط في الجزء التناظري لتنسور اجهادات القوة $\sigma_{(ij)}$ [5]

حيث نحصل على هذه المعادلات المذكورة بحذف الانفعالات γ_{ij}, κ_{ij} من العلاقات الهندسية (3–4) ومعادلات الحركة (1–3) والعلاقات التأسيسية (3–7) وشكلها العكسي (1–4) ومعادلة التوصيل الحراري وذلك بإتباع ما يلي :

ننطلق من المعادلات الإزاحية الدورانية والحرارية (9-3) بعد كتابتها بالشكل المؤثري التالي والمحققة في $\Omega\times T^{+}$:

$$\Box_2^2 u_i+\frac{\lambda+\mu-\alpha}{\mu+\alpha}u_{j,ji}+\frac{2\alpha}{\mu+\alpha}\in_{ijk}\varphi_{k,j}-\frac{\nu_T}{\mu+\alpha}\theta_{,i}+\frac{x_i}{\mu+\alpha}=0 \qquad (4-6)$$

$$\Box_4^2\varphi_i+\frac{\beta+\gamma-\varepsilon}{\gamma+\varepsilon}\varphi_{j,ji}+\frac{2\alpha}{\gamma+\varepsilon}\in_{ijk}u_{k,j}-\frac{Y_T}{\gamma+\varepsilon}=0 \qquad (4-7)$$

$$D\theta-\eta_0\dot{u}_{j,j}=-\frac{Q}{\kappa} \qquad (4-8)$$

في الخطوة الثانية لإيجاد معادلتي كلاً من θ , σ_{ij} نشتق المعادلة (4-6) بالنسبة لـ X_j فنحصل على :

$$\Box_2^2 u_{i,j}+\frac{(\lambda+\mu-\alpha)}{\lambda+\mu}u_{k,kij}+\frac{2\alpha}{\mu+\alpha}\in_{imn}u_{nm,j}-\frac{\nu_T}{\lambda+\mu}\theta_{,ij}+\frac{X_{i,j}}{\lambda+\mu}=0 \qquad (4-9)$$

وباستبدال كل $j\leftarrow i$, $i\leftarrow j$ نحصل على :

$$\nabla_2^2 u_{j,i} + \frac{(\lambda+\mu-\alpha)}{\lambda+\mu} u_{k,kji} + \frac{2\alpha}{\mu+\alpha} \in_{jmn} u_{nm,i} - \frac{\nu_T}{\lambda+\mu} \theta_{,ji} + \frac{X_{j,i}}{\lambda+\mu} = 0 \quad (4-10)$$

الآن ، بجمع المعادلتان السابقتان (4-9) وَ (4-10) ومن ثم القسمة على 2 نجد :

$$\nabla_2^2 \gamma_{(ij)} + \frac{(\lambda+\mu-\alpha)}{\lambda+\mu} \gamma_{kk,ij} + \frac{\alpha}{\mu+\alpha} \left[\in_{imn} u_{n,mj} + \in_{jmn} u_{n,mi} \right] - \frac{\nu_T}{\mu+\alpha} \theta_{,ij} + \frac{1}{2} \frac{1}{\mu+\alpha} \left(X_{i,j} + X_{j,i} \right) = 0 \quad (4-11)$$

وبالاستفادة من العلاقة الهندسية الثانية نجد :

$$\nabla_2^2 \gamma_{(ij)} + \frac{(\lambda+\mu-\alpha)}{\lambda+\mu} \gamma_{kk,ij} + \frac{\alpha}{\mu+\alpha} \left[\in_{imn} \kappa_{nm,j} + \in_{jmn} \kappa_{nm,i} \right] - \frac{\nu_T}{\mu+\alpha} \theta_{,ij} + \frac{1}{2} \frac{1}{\mu+\alpha} \left(X_{i,j} + X_{j,i} \right) = 0 \quad (4-12)$$

أو بالشكل :

$$\nabla_2^2 \gamma_{(ij)} + \frac{(\lambda+\mu-\alpha)}{\lambda+\mu} \gamma_{kk,ij} + \frac{\alpha}{\mu+\alpha} \left[\in_{imn} \kappa_{[mn],j} + \in_{jmn} \kappa_{[mn],i} \right] - \frac{\nu_T}{\mu+\alpha} \theta_{,ij} + \frac{1}{2} \frac{1}{\mu+\alpha} \left(X_{i,j} + X_{j,i} \right) = 0 \quad (4-13)$$

أما معادلة التوصيل الحراري فتأخذ الشكل :

$$D\theta - \eta_0 \dot{\gamma}_{jj} = -\frac{Q}{\kappa} \qquad (4-14)$$

وبالاستفادة من التوطئة 1 نجد أن:

$$\gamma_{(ij)} \frac{1}{2\mu}\sigma_{(ji)} - \frac{1}{2\mu}\left(\lambda e - \nu_T \theta\right)\delta_{ij} \qquad (4-15)$$
$$\gamma_{kk} = e$$

وبالاستفادة أيضا من العلاقتين السابقتين والعلاقة الثانية بتوطئة 1 نحصل على المعادلتان المعممتان التاليتان لـ Beltrami–Michell والتي تخص $\sigma_{(ji)}, \theta$:

$$\nabla_2^2\left[\frac{1}{2\mu}\sigma_{(ji)} - \frac{1}{2\mu}\left(\lambda e - \nu_T \theta\right)\delta_{ij}\right] + \frac{\left(\lambda + \mu - \alpha\right)}{\lambda + \mu} e_{,ij} +$$
$$\frac{1}{2\varepsilon}\frac{\alpha}{\mu + \alpha}\left[\in_{imn} \kappa_{[mn],j} + \in_{jmn} \kappa_{[mn],i}\right]$$
$$-\frac{\nu_T}{\mu + \alpha}\theta_{,ij} + \frac{1}{2}\frac{1}{\mu + \alpha}\left(X_{i,j} + X_{j,i}\right) = 0 \qquad (4-16)$$

$$D\theta - \eta_0 \dot{e} = -\frac{Q}{\kappa}$$

وبتبسيط للمعادلة الأولى نجد :

$$\nabla_2^2\sigma_{(ji)}-\frac{1}{1+\nu}\nabla_2^2\left(\lambda e-\nu_T\theta\right)\delta_{ij}+\frac{2\mu\left(\lambda+\mu-\alpha\right)}{\lambda+\mu}e_{,ij}+$$
$$\frac{\mu}{\varepsilon}\frac{\alpha}{\mu+\alpha}\left[\in_{imn}\kappa_{[mn],j}+\in_{jmn}\kappa_{[mn],i}\right] \qquad (4-17)$$
$$-\frac{2\mu\nu_T}{\mu+\alpha}\theta_{,ij}+\frac{\mu}{\mu+\alpha}\left(X_{i,j}+X_{j,i}\right)=0$$

أما المعادلة الثانية فتبقى على شكلها .

إن المعادلتان السابقتان تمثلان معادلتا Beltrami–Michell المعممتان إلى الحالة الترموديناميكية للجسم المعتبر واللتان تحكمان $\sigma_{(ji)}$, θ، أما المعادلات التي تخص الكميات التنسورية المجهولة $\mu_{(ji)}$, $\mu_{[ji]}$, $\sigma_{[ji]}$ فتبقى نفسها كما هو الحال في الحالة الديناميكية لنفس الجسم بحيث تأخذ الشكل التالي [5]:

(4-18)

$$\left(\nabla_2^2+\frac{4\alpha}{\vartheta}\frac{\rho}{\mu+\alpha}\right)\sigma_{[ij]}+\frac{2\alpha}{\mu+\alpha}\{\frac{\alpha}{\varepsilon}\varepsilon_{[i\,ab\,\mu_{ab},j]}-\frac{\rho}{\vartheta}\varepsilon_{sji}M_s\}+$$
$$\frac{\alpha}{\gamma}\varepsilon_{sji}\{\mu_{(ks),k}-\frac{\beta}{3\beta+2\gamma}\mu_{kk,s}+\frac{\gamma}{\varepsilon}\mu_{[ks],k}-\frac{2\gamma}{\mu+\alpha}\frac{\rho}{\vartheta}\mu_{ks,k}\}=0$$

(4-19)

$$\square_4^2 \mu_{(ij)} + \frac{2(\beta+\gamma-\varepsilon)}{3\beta+2\gamma}\frac{\gamma}{\gamma+\varepsilon}\mu_{ss,ij} + \left(\frac{1}{c_4^2}-\frac{1}{c_3^2}\right)\frac{\beta\delta_{ij}}{3\beta+2\gamma}\ddot{\mu}_{ss} + \frac{2\gamma}{\gamma+\varepsilon}\{\varepsilon_{[iab}\sigma_{ab,j]}M_{(i,j)}\} + \frac{\beta\delta_{ij}}{\beta+2\gamma}\{\varepsilon_{abc}\sigma_{bc,a}+M_{a,a}\}=0$$

$$\square_2^2 \mu_{[ij]} - \frac{2\varepsilon}{\gamma+\varepsilon}\{\varepsilon_{[iab}\sigma_{ab,j]}+M_{[i,j]}\}=0 \qquad (4-20)$$

5- الاستنتاجات و توصيات :

في هذا البحث تم استنتاج معادلات Beltrami-Michell السكونية الحرارية لنموذج نافير السكوني الحراري، بعدها تم تعميم ذلك إلى معادلات Beltrami-Michell الترموديناميكية للجسم الترموديناميكي دقيق الاستقطاب المعتبر.

التوصيات :

نوصي بمناقشة المسائل التالية :

1- معادلات Beltrami-Michell السكونية الحرارية للجسمين [A-K] , [K-M]

2- نوصي بمناقشة معادلات Beltrami-Michell الترموديناميكية المعممة للجسمين

.[K-M] , [A-K]

References:

[1]- Eringen A. C., Microcontinuum Field Theories : I: Foundations and Solids , 1999 , Springer Science + Business Media , LLC.

[2]- W. Nowocki , (1970), Theory of Elasticity , PWN Warsaw.

[3]- Hetnarski, R.B., and Ignaczak, J., (2011), The Mathematical Theory of Elasticity , Second Edition , CRC Press,Taylor & Francis Group,6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300,Boca Raton, FL 33487-2742.

[4]- Hetnarski, R.B., Ignaczak, J., Eslami, M.R., Noda, N., Sumi, N., and Tanigawa, Y., (2013), Theory of Elasticity and Thermal Stresses, Springer Science+

[5]- Ignaczak , J , 1971 - Tensorial equations of motion for elastic materials with microstructure , in : Trends of Elasticity and Thermoelasticity, Witold Nowacki Ann.Volume , Wolters-Noordhoff Groningen , 90 – 111;

[6]- Al-Hasan, M. and Saed, B. , (2015), The generalization of Beltrami – Michell equations of Hooke elastic body to its dynamic state in a curve coordinate system, Journal of Al-Baath University,Vol.37, Nr.2, p. 55-74.

[7]- Attiah, W. and Al-Hasan, M., (2020), The generalized thermodynamical Beltrami – Michell tensorial equations for the general thermodynamical state of the Hooke body, AJSRP - Journal of Nature, Life and Applied Sciences, Volume (4), Issue (1) : 30 Mars 2020, P: 60 – 71.

[8]-Nowacki w., Theory of Asymmetric Elasticity , Warszawa , PWN ,1986 .

[9]- Ignaczak , J., (1959), Direct determination of stresses from the stress equations of motion elasticity, Arch. Mech. Stos. 5, 9.

[10]- Ignaczak , J. , (1963), A completeness problem for stress equations of motion in the linear elasticity , Arch.Mech. 15 , 225-234 .

[11]- Dyszlewicz , J., (2004) , Micropolar Theory of Elasticity, in : Series Lectures. Notes in Applied and Computational Mechanics, Vol.15, 356 p, Springer .

استمرارية هولدر لحل معادلة مونج ـ أمبير العقدية ذات طرف ثانٍ يتعلق بالتابع المجهول

د. محمد شراباتي
كلية العلوم / جامعة البعث

الملخص

ندرس في هذا البحث معادلة مونج ـ أمبير العقدية في ساحة محدودة وذات طرف ثانٍ يتعلق بشكل أسي بالتابع المجهول ونحصل على حل مستمر لهذه المسألة و من ثم ندرس استمرارية هولدر قرب حدود الساحة عندما يكون تابع الكثافة محدوداً فقط.

علاوةً على ذلك ، نؤكد بأن الحل يكون مستمراً وفق هولدر على كامل الساحة إذا كان تابع الكثافة أيضاً يحقق شرط هولدر.

أخيراً ندرس حالة الحل القطري في كرة الواحدة ونثبت بأنّه يحقق شرط ليبشتز عندما يكون تابع الكثافة مستمراً.

الكلمات المفتاحية. معادلة مونج ـ أمبير العقدية ، استمرارية هولدر، التابع المتعدد تحت توافقي.

Hölder continuity of the solution to the complex Monge- Ampère equation with right hand side depending on the unknown function

Dr. Mohamad Charabati
Faculty of Science / Al-Baath University

Abstract

We study in this paper the complex Monge-Ampère equation in a bounded domain with right hand side depending exponentially on the unknown function and we obtain a continuous solution to this problem and then study Hölder continuity near the boundary when the density function is only bounded.

Moreover, we ensure that the solution will be Hölder continuous on the whole domain if the density function is also satisfying Hölder condition.

Finally, we study the radial solution on the unit ball and prove that it satisfies Lipschitz condition when the density function is continuous.

Key Words: Complex Monge-Ampère equation, Hölder continuity, plurisubharmonic function.

المقدمـة.

لتكن Ω من $\mathbb{C}^n$ساحة محدودة وليكن $\varphi \in C^{\alpha}(\partial\Omega)$ (تابع مستمر ويحقق شرط هولدر بالأس α) حيث $0 < \alpha \leq 1$ و $0 \leq f \in L^{\infty}(\overline{\Omega})$، ولنستعرض المسألة الآتية:

$$\begin{cases} u \in PSH(\Omega) \cap C(\overline{\Omega}) \\ (dd^c u)^n = e^{c.u} f(z)\, d\mu \quad in\ \Omega \\ u = \varphi \quad on\ \partial\Omega \end{cases} \qquad (1)$$

حيث c ثابت حقيقي موجب و $PSH(\Omega)$ تشير إلى مجموعة كل التوابع المتعددة تحت التوافقية على Ω و $(dd^c.)^n$ مؤثر مونج ـ أمبير العقدي.

تعد هذه المسألة من المسائل الهامة في التحليل العقدي والتي لا تزال تحظى باهتمام الباحثين ، لذلك نقدم هنا بعض النتائج التي تم إثباتها سابقاً وما سنقوم به في هذا البحث.

من أجل معادلة مونج ـ أمبير بطرف ثانٍ لا يتعلق بالتابع المجهول أي الثابت $c = 0$ في (1) ، فقد برهن كل من Bedford و Taylor في [1] على وجود الحل المستمر لمسألة ديرخليه (1)عندما يكون القياس في الطرف الثاني من الشكل $f\, d\mu$ حيث f تابع مستمر على $\overline{\Omega}$ و $d\mu$قياس ليبيغ في $\mathbb{C}^n$ ، و توصلا إلى أن الحل يحقق استمرارية هولدر في الساحة Ω عندما يكون التابعان f و φ يحققان شرط هولدر للاستمرار.

لاحقاً ، أثبت Kolodziej [13] أن المسألة تملك حلاً مستمراً وحيداً عندما $f \in L^p(\Omega)$ حيث $p > 1$ ، وفي 2008 قام Guedj و Kolodziej و Zeriahi بدراسة استمرارية هولدر للحل في البحث [8] عندما $f \in L^p(\Omega)$ شريطة أن يكون

محدوداً بقرب $\partial\Omega$ ، وقد تم تطوير هذه النتيجة والاستغناء عن شرط محدودية f بقرب $\partial\Omega$ في [3] .

كذلك تمت دراسة انتظام الحل في حالة قياس مغاير لقياس ليبيغ في المقالة [5] ، كما تمكننا حديثاً في [6] من دراسة مسألة الحل الجزئي أي الحصول على حل مستمر في حالة القياس μ يحقق الشرط $\mu \leq (dd^c w)^n$ حيث $w \in PSH(\Omega) \cap C(\overline{\Omega})$ وكذلك في البحث [7] من تحديد معامل استمرار الحل في هذه الحالة.

أما من أجل حالة الطرف الثاني من المعادلة يتعلق بالتابع المجهول u ، فقد تمت دراسة المسألة عندما يتعلق الطرف الثاني بالتابع المجهول من الشكل $(-u)^{-r}$ والتابع $f \in L^p(\Omega)$ في ساحة ذات حدود ملساء Ω وكما تم تحديد أس هولدر للحل لهذه الحالة في البحث [11].

الهدف من البحث.

يتركز بحثنا حول دراسة المسألة (1) من أجل الطرف الثاني يتعلق بالتابع المجهول بشكل أسي و من أجل تابع $f \in L^\infty(\overline{\Omega})$ في ساحة ذات حدود غير ملساء سيتم تعريفها لاحقاً، والقياس μ هو قياس ليبيغ ، لذلك بدايةً سنقوم بإثبات وجود الحل المستمر في الساحة Ω ودراسة إمكانية تحقيقه لشرط هولدر بالقرب من حدود الساحة ومن ثم استنتاج استمرارية هولدر للحل على كامل الساحة عند إضافة شرط استمرارية هولدر للتابع f .

بعض المفاهيم الأساسية.

تعريـــف.

نقول عن التابع $u:\Omega \to \mathbb{R}\cup\{-\infty\}$ إنه متعدد تحت توافقي plurisubharmonic على Ω إذا كان هذا التابع تحت توافقي على تقاطع المجموعة Ω مع أي مستقيم عقدي من الشكل $\{a+b\xi\ ;\ \xi\in\mathbb{C}\}$ حيث $a,b\in\mathbb{C}^n$ ثوابت.

يمكن للقارئ العودة إلى المراجع [9,12] من أجل خصائص هذه التوابع .

ولتوضيح تعريف مؤثر مونج أمبير العقدي لا بد لنا من تعريف المؤثرين التفاضليين $d=\partial+\bar{\partial}$ و $d^c=i/4(\bar{\partial}-\partial)$ و يكون

$$dd^c=i/2\,\partial\,\bar{\partial}$$

ويُعطى قياس ليبيغ في $\mathbb{C}^n$ بالشكل:

$$d\mu=\left(\frac{i}{2}\right)^n dz_1\wedge d\bar{z}_1\wedge\ldots\wedge dz_n\wedge d\bar{z}_n$$

لقد تمكن بيدفورد وتايلور في بحثهما [1] من تعميم تعريف هذا المؤثر إلى توابع متعددة تحت توافقية محدودة محلياً (أي لتوابع ليست ملساء) وإثبات أن $(dd^cu)^n$ يشكل قياساً على المجموعة Ω .

إنّ المبرهنة التالية ، والتي تُعرف بمبدأ المقارنة ، تعبّر عن العلاقة بين تابعين متعددين تحت توافقيين عن طريق المقارنة بين قياسي مونج ـ أمبير لهما.

مبرهنة [12]

لـيكن $u, v \in PSH(\Omega)$ بحيـث $lim\ inf_{z\to\partial\Omega}\big(u(z)-v(z)\big) \geq 0$ ، وإذا كـان $(dd^c u)^n \leq (dd^c v)^n$ بمعنى القياس على Ω ، عندئذ فإن $u \leq v$ في Ω .

نذكر الآن تعريف الساحة ذات الحدود غير الملساء التي نتعامل معها في بحثنا هذا.

تعريـــف.

نقول عن الساحة المحدودة $\Omega \subset \mathbb{C}^n$ إنها ساحة ليبشتز فوق محدبة بقوة إذا وجدت مجموعة مفتوحة Ω' تحوي $\overline{\Omega}$ وتابع متعدد تحت توافقي يحقق شرط ليبشتز $\rho: \Omega' \to \mathbb{R}$ بحيث يكون:

- $\Omega = \{z \in \Omega';\ \rho(z) < 0\}$ و $\partial\Omega = \{z \in \Omega';\ \rho(z) = 0\}$.
- $dd^c\rho \geq \beta$ في Ω حيث $\beta = i/2 \sum_{j=1}^{n} dz_j \wedge d\overline{z_j}$.

مثال.

1. كل ساحة محدبة بقوة هي ساحة ليبشتز فوق محدبة بقوة، وذلك يعود لوجود تابع تعريف للساحة المحدبة بقوة ρ وهو تابع ليبشتز يحقق $\rho - c|z|^2$ محدب حيث c ثابت موجب.
2. كل ساحة شبه محدبة بقوة strictly psuedoconvex هي ساحة ليبشتز فوق محدبة بقوة.
3. تقاطع أي عدد منتهٍ من ساحات ليبشتز فوق محدبة بقوة هو أيضاً ساحة ليبشتز فوق محدبة بقوة.

بما أن مؤثر مونج ـ أمبير هو مؤثر غير خطي ، لذلك سيكون من المناسب تعريف مؤثر خطي يُساعدنا في الحسابات ويرتبط بمؤثر مونج ـ أمبير العقدي.

تعريـــف.

ليكن u تابع متعدد تحت توافقي في الساحة Ω ولنعرف المؤثر:

$$\Delta_H u := \sum_{j,k=1}^{n} \frac{\partial^2 u}{\partial z_k \partial \overline{z_j}} h_{jk}$$

من أجل أي مصفوفة هرميتية معرفة موجبة H.

التمهيدية التالية تُبين أن تحت الحل الناتج عن استخدام مؤثر مونج ـ أمبير يتطابق مع تحت الحل الناتج عن المؤثر Δ_H .

تمهيدية 1. [10]

ليكن $u \in PSH(\Omega) \cap C(\Omega)$ و $0 \leq f \in L^{\infty}(\Omega)$. عندئذٍ فإن الشرطين التاليين متكافئين:

1. $\Delta_H u \geq e^{\frac{c}{n}u} f^{\frac{1}{n}}(z)$ من أجل أي مصفوفة H هرميتية معرفة موجبة ومحددها n^{-n} .
2. $(dd^c u)^n \geq e^{cu} f(z)\, d\mu$.

النتائج ومناقشتها.

نريد بدايةً في هذا البحث إثبات وجود الحل المستمر للمسألة (1) عندما يكون تابع الكثافة f محدوداً وليس بالضرورة أن يكون مستمراً وتُعدّ هذه المبرهنة تعميماً للمبرهنة 3.2 في المقالة [3] .

مبرهنة 1.

لتكن Ω ساحة ليبشتز فوق محدبة بقوة محدودة في $\mathbb{C}^n$ وليكن $\varphi \in C(\partial\Omega)$ و $0 \leq f \in L^\infty(\overline{\Omega})$ و μ قياس ليبيغ ، عندئذٍ تملك المسألة (1) حلاً وحيداً مستمراً.

الإثبات.

نعتمد في الإثبات على الآلية المتّبعة في المقالة [2] ، لنجعل $f \equiv 0$ في $\overline{\Omega}$ ، عندئذ يوجد حل مستمر للمسألة (1) استناداً إلى المبرهنة 3.2 في [3] ولنرمز له بـ u_1، كذلك إذا كان الطرف الثاني للمعادلة هو $\max_{\overline{\Omega}} f \cdot e^{c \max |\varphi|}$ فإنّه يوجد حل مستمر للمسألة (1) كذلك استناداً إلى المبرهنة 3.2 في [3] ولنرمز له بـ u_2 .

لنعرف المجموعة:

$$A = \{v \in PSH(\Omega) \cap L^\infty(\overline{\Omega}); u_2 \leq v \leq u_1\}$$

إنّ هذه المجموعة محدبة ومتراصة وفق التبولوجيا الضعيفة أي أنه من أجل أي متتالية $\{v_j\}$ من A توجد متتالية جزئية $\{v_{j_k}\}$ من A متقاربة في $L^1_{loc}(\Omega)$ من تابع $v \in A$.

كما نعرّف المؤثر $G: A \to A$ بحيث يكون $G(v)$ هو الحل المستمر للمسألة

$$(dd^c w)^n = e^{cv} f(z)\, d\mu \quad in\ \Omega$$
$$w = \varphi \quad on\ \partial\Omega$$

إنّ هذا الحل موجود ومستمر بناءً على المبرهنة 3.3.2 في [4] .

لنثبت الآن أنّ هذا المؤثر مستمر وفق تبولوجيا-$L^1(\Omega)$ ، لتكن $v_j \in A$ تتقارب من التابع v في $L^1(\Omega)$ عندها يمكننا الحصول على متتالية جزئية متقاربة تقريباً في كل مكان من التابع v .

لنفرض $m_i(z) = \inf_{j\geq i} f(z)\, e^{c\, v_j}$ و $M_i(z) = \sup_{j\geq i} f(z)\, e^{c\, v_j}$. من الواضح أنّ $m_i(z) \leq e^{cv_i} f(z) \leq M_i(z)$ ، وليكن $\tilde{v}_i$ و $\hat{v}_i$ الحلين المستمرين لمعادلة مونج ـ أمبير العقدية والموافقين للتابعين m_i و M_i على الترتيب. وبالتالي نستنتج أن $\hat{v}_i \leq G(v_i) \leq \tilde{v}_i$ و كما نجد أن المتتالية $\{\tilde{v}_i\}$ متناقصة و المتتالية $\{\hat{v}_i\}$ متزايدة و بحسب خواص التوابع المتعددة تحت التوافقية يكون $\tilde{v} := \lim \tilde{v}_i$ و $\hat{v} = (\lim \hat{v}_i)^*$ تابعين متعددين تحت توافقيين ويكون

$$(dd^c\hat{v})^n = (dd^c\tilde{v})^n = e^{cv}\, f(z)\, d\mu$$

وبحسب مبدأ المقارنة يكون $\tilde{v} = \hat{v}$ في Ω وبالتالي $\lim G(v_i) = \tilde{v} = \hat{v} = G(v)$

تقريباً في كل مكان وبالنتيجة المؤثر G مستمر وفق التبولوجيا الضعيفة.

بحسب مبرهنة شاودر للنقطة الثابتة يوجد $u \in A$ بحيث $G(u) = u$ ، أي نكون قد حصلنا على تابع u محدود ومتعدد تحت توافقي ويحقق

$$(dd^c u)^n = e^{cu}\, f(z)\, d\mu \quad , \quad \lim_{z\to\xi} u(z) = \varphi(\xi), \forall \xi \in \partial\Omega$$

لنأخذ المسألة :

$$\begin{cases} w \in PSH(\Omega) \cap C(\overline{\Omega}) \\ (dd^c w)^n = e^{cu}\, f(z)\, d\mu \quad in\ \Omega \\ w = \varphi \quad on\ \partial\Omega \end{cases}$$

بما أن الطرف الثاني من المعادلة تابع محدود وبالتالي يكون للمسألة حلٌ وحيد مستمر بالاستفادة من المبرهنة 3.3.2 في [4] ، وبالتالي فإن حل هذه المسألة الوحيد هو u ويكون مستمراً أيضاً.

أخيراً لنثبت وحدانية الحل للمسألة (1) ، لنفرض جدلاً وجود حلين مختلفين u_1, u_2 بحيث تكون المجموعة $V = \{u_1 < u_2\}$ غير خالية. وبالتالي يتحقق في المجموعة V ، بنتيجة تزايد التابع الأسي ، مايلي :

$$e^{cu_1} f(z) \leq e^{cu_2} f(z)$$

أي أنّ:

$$(dd^c u_1)^n \leq (dd^c u_2)^n$$

وبحسب مبدأ المقارنة يكون $u_1 \geq u_2$ في V و هذا تناقض ، وبهذا يكون قد تمّ إثبات المبرهنة.

هدفنا الآن في المبرهنة الثانية هو دراسة استمرارية هولدر للحل والوصول إلى قيمة أس أمثلية قرب حدود الساحة بدون الحاجة لإضافة شرط استمرارية للتابع f في $\overline{\Omega}$.

مبرهنة2.

لتكن Ω ساحة ليبشتز فوق محدبة بقوة محدودة في $\mathbb{C}^n$ وليكن $\varphi \in C^{\alpha}(\partial\Omega)$ حيث $0 < \alpha \leq 1$ و $0 \leq f \in L^{\infty}(\overline{\Omega})$ و μ قياس ليبيغ ، عندئذٍ يحقق حل المسألة (1) شرط هولدر التالي في الساحة $\Omega \setminus \Omega_{\delta}$:

$$|u(z+\tau) - u(z)| \leq C_a |\tau|^{\frac{\alpha}{2}} \quad ; |\tau| = a.\delta; \;\; a \leq 1 \, , \delta \ll 1$$

حيث C_a ثابت موجب يتعلق بالساحة Ω و $\left\|f^{1/n}\right\|_{L^{\infty}(\overline{\Omega})}$ و $\|\varphi\|_{C^{\alpha}(\partial\Omega)}$ و بحيث

$$\Omega_{\delta} := \{z \in \Omega \, ; dist(z, \partial\Omega) > \delta\}$$

قبل البدء بإثبات هذه المبرهنة فإننا بحاجة إلى التمهيدية التالية والتي لها دور أساسي في تشكيل تحت حل للمسألة (1) .

تمهيدية2.

لتكن Ω ساحة ليبشتز فوق محدبة بقوة محدودة في $\mathbb{C}^n$ وليكن $\varphi \in C^{\alpha}(\partial\Omega)$ و من أجل أي نقطة $\theta \in \partial\Omega$ عندئذٍ يوجد v_θ تابع متعدد تحت توافقي ومستمر في $\overline{\Omega}$ بحيث

$$v_\theta \leq \varphi \ \ on \ \ \partial\Omega \ , \ \ v_\theta(\theta) = \varphi(\theta)$$

الإثبات.

بحسب تعريف الساحة Ω يمكننا إيجاد ثابت $B > 0$ كبير بقدرٍ كافٍ بحيث يكون

$$g(z) = B\rho(z) - |z-\theta|^2$$

هو تابع متعدد تحت توافقي في Ω . ولنعرّف التابع الآتي :

$$v(z) = -\big(-g(z)\big)^{\frac{\alpha}{2}} + \varphi(\theta)$$

المتعدد تحت توافقي والمستمر في $B(\theta,r) \cap \Omega$ وكما يحقق $v(\theta) = \varphi(\theta)$ و $v(z) \leq \varphi(z)$ في جوار صغير $B(\theta,r) \cap \partial\Omega$.

من أجل $x, y \in B(\theta,r) \cap \Omega$ بحيث $|x-y| \leq \delta$ فإنّ التابع v يحقق:

$$|v(x) - v(y)| \leq |g(x) - g(y)|^{\frac{\alpha}{2}}$$

لكن

$$|g(x) - g(y)| = \big|B\big(\rho(x) - \rho(y)\big) - |x-\theta|^2 + |y-\theta|^2\big|$$

وبما أن الساحة هي ساحة ليبشتز فإن ρ تابع تعريف الساحة يحقق شرط ليبشتز وبالتالي:

$$|g(x) - g(y)| \leq (B + 2r)|x - y|$$

ومنه نجد

$$|v(x) - v(y)| \leq C|x - y|^{\frac{\alpha}{2}}$$

لنختار عدد موجب γ_1 كبير بقدرٍ كافٍ بحيث يكون

$$\sup \varphi - \inf \varphi \leq \gamma_1(-B\rho(z) + |z - \theta|^2)^{\alpha/2}$$

من أجل $z \in \partial B(\theta, r) \cap \partial\Omega$ وبشكل أكثر دقة ، يمكن اختيار

$$\gamma_1 \geq \frac{\sup \varphi - \inf \varphi}{r^\alpha}$$

وبالتالي نجد:

$$\gamma_1 v(z) - (\gamma_1 - 1)\varphi(\theta) \leq \inf \varphi$$

من أجل $z \in \partial B(\theta, r) \cap \overline{\Omega}$.

وكذلك

$$\gamma_1 v(z) - (\gamma_1 - 1)\varphi(\theta) = -\gamma_1|z - \theta|^\alpha + \varphi(\theta) \leq \varphi(z)$$

من أجل $z \in B(\theta, r) \cap \partial\Omega$.

لنعرّف التابع:

$$v_\theta(z) = \begin{cases} \max\{\gamma_1 v(z) - (\gamma_1 - 1)\,\varphi(\theta), \inf \varphi\}\,; & z \in B(\theta, r) \cap \overline{\Omega} \\ \inf \varphi \quad ; & z \in \overline{\Omega} \setminus B(\theta, r) \end{cases}$$

المتعدد تحت توافقي في Ω و المستمر في $\overline{\Omega}$ و يحقق $v_\theta(z) \leq \varphi(z)$ على $\partial\Omega$.

ومما سبق نستنتج أن v_θ يحقق شرط هولدر وأس هولدر هو $\alpha/2$.

بعد تشكيل التابع v_θ سنقوم بالحصول على تحت حل للمعادلة وحساب أس هولدر له وذلك في إثبات المبرهنة 2.

إثبات المبرهنة 2.

لنأخذ $\theta \in \partial\Omega$ ولنوجد تحت حل h_θ للمسألة (1) أي $h_\theta \in PSH(\Omega) \cap C(\overline{\Omega})$ و $h_\theta \leq \varphi$ على $\partial\Omega$ و $\Delta_H h_\theta \geq e^{\frac{c}{n}h_\theta} f^{\frac{1}{n}}(z)$ و بالإضافة إلى $h_\theta(\theta) = \varphi(\theta)$.

لنضع $K_1 = \max_{\overline{\Omega}} f^{\frac{1}{n}} . e^{\frac{c}{n}\max |\varphi|}$ ولنأخذ $z_0 \in \Omega$ عندئذٍ يكون:

$$\Delta_H(K_1|z - z_0|^2) = K_1\Delta_H(|z - z_0|^2) \geq f^{\frac{1}{n}}(z) . e^{\frac{c}{n}\max|\varphi|}$$

لنعرف التابع φ_θ المستمر على $\partial\Omega$ بالشكل

$$\varphi_\theta\ (\mathrm{z}) = \varphi(z) - K_1|z - z_0|^2 + K_1|\theta - z_0|^2$$

عندئذٍ يوجد تابع v_θ يحقق شروط التمهيدية السابقة بالنسبة للتابع $\varphi_\theta\ (\mathrm{z})$ وبالتالي يكون تحت الحل المراد تشكيله يعطى بالعلاقة:

$$h_\theta(z) = v_\theta(z) + K_1|z - z_0|^2 - K_1|\theta - z_0|^2$$

واضح أن $h_\theta \in PSH(\Omega) \cap C(\overline{\Omega})$ ، كما أن $h_\theta(\theta) = \varphi(\theta)$ و $h_\theta \leq \varphi$ على حدود الساحة لأنّ:

$$v_\theta(z) \leq \varphi_\theta\ (\mathrm{z}) = \varphi(z) - K_1|z - z_0|^2 + K_1|\theta - z_0|^2$$

لدينا

$$\Delta_H h_\theta \geq \Delta_H v_\theta + K_1\Delta_H|z - z_0|^2 \geq \max_{\overline{\Omega}} f^{\frac{1}{n}} . e^{\frac{c}{n}\max|\varphi|} \geq f^{\frac{1}{n}}(z)e^{\frac{c}{n}h_\theta}$$

من أجل $x, y \in \Omega$ بحيث $|x - y| \leq \delta$ فإن التابع h_θ يحقق:

$$|h_\theta(x) - h_\theta(y)| = |v_\theta(x) - v_\theta(y) + K_1|x - z_0|^2 - K_1|y - z_0|^2|$$
$$\leq |x - y|^{\frac{\alpha}{2}} + 2dK_1|x - y| \leq C|x - y|^{\frac{\alpha}{2}}$$

حيث $C = 1 + 2dK_1$ و d قطر الساحة Ω .

نستنتج أن h_θ يحقق شرط هولدر وأس هولدر هو $\alpha/2$.

لنعرف التابع hالمطلوب إيجاده على أنه الحد الأعلى الأصغري لمجموعة التوابع h_θ من أجل أي $\theta \in \partial\Omega$ أي يكون:

$$h(z) = \sup\{h_\theta(z);\ \theta \in \partial\Omega\}$$

وبالنتيجة فإن h مستمر ويحقق شرط هولدر بالأس $\frac{\alpha}{2}$ و بما أنّ h مستمر و يمثل sup لتوابع متعددة تحت توافقية يكون h متعدد تحت توافقي في Ω وبالإضافة إلى ذلك نلاحظ $h(\theta) = \varphi(\theta)$ من أجل أي $\theta \in \partial\Omega$.

وبالاستفادة من تمهيدية Choquet [12] توجد أسرة قابلة للعد $(h_{\theta_j}(z))$ بحيث يكون

$$h^*(z) = \left(\sup(h_{\theta_j}(z))\right)^*$$

وبالتالي توجد متتالية متزايدة من التوابع h_j المتقاربة تقريباً في كل مكان من التابع h ومنه نستنتج أنّ:

$$\Delta_H h = \lim \Delta_H h_j \geq e^{\frac{c}{n}h} f^{\frac{1}{n}}(z)$$

حيث تم الانتقال إلى النهاية بالطرف الأيمن لنحصل على التابع h وذلك بنتيجة استمرارية التابع الأسي ولا حاجة هنا للاستمرارية للتابع f .

الآن ينتج من التمهيدية 1 ما يلي:

$$(dd^c h)^n \geq e^{c.h} f(z)\, d\mu$$

وبالتالي فإن h يمثل تحت حل للمسألة (1) وهذا يعني أن $h \leq u$ في $\overline{\Omega}$.

لنوجد الآن تابعاً g بحيث يكون $u \leq g$ في $\overline{\Omega}$ و $g = \varphi$ على $\partial\Omega$ ، لذلك يمكننا الاستفادة من طريقة التشكيل السابقة للتابع h. لنضع $\varphi_1 := -\varphi$ عندئذٍ باتباع نفس طريقة التشكيل السابقة نحصل على تابع h_1 متعدد تحت توافقي في Ω ويحقق $h_1(\theta) = \varphi_1(\theta)$ من أجل أي نقطة $\theta \in \partial\Omega$ بالإضافة إلى كونه مستمر ويحقق شرط هولدر بالأس $\alpha/2$. لذلك نعرف التابع $g := -h_1$ عندها يكون $u \leq g$ في $\overline{\Omega}$ وذلك لأن $u + h_1 = u - g$ تابع متعدد تحت توافقي ويساوي الصفر على $\partial\Omega$ وبالتالي بحسب مبدأ القيمة العظمى يكون

$$u + h_1 = u - g \leq 0 \quad on\, \overline{\Omega}$$

أصبح لدينا $h \leq u \leq g$ في $\overline{\Omega}$ و كذلك $h = u = g = \varphi$ على $\partial\Omega$.

وبالتالي من أجل أي نقطة $\theta \in \partial\Omega$ و $z \in \Omega$ نحصل على المتراجحة

$$-C|z-\theta|^{-\alpha/2} \leq h(z) - \varphi(\theta) \leq u(z) - \varphi(\theta) \leq g(z) - \varphi(\theta) \leq C|z-\theta|^{\alpha/2}$$

أي نستنتج أنّ

$$|u(z) - u(\theta)| \leq C|z-\theta|^{\frac{\alpha}{2}} \;;\; \theta \in \partial\Omega \;, z \in \Omega$$

لتكن $z_1, z_2 \in \Omega \setminus \Omega_\delta$ بحيث $|z_1 - z_2| \leq \delta$ ، عندها توجد نقطتان من حدود الساحة $\theta_1, \theta_2 \in \partial\Omega$ بحيث $|z_i - \theta_i| \leq \delta$ من أجل $i = 1,2$ وكذلك $|\theta_1 - \theta_2| \leq \delta$ وبالتالي نستطيع أن نكتب:

$$|u(z_1) - u(z_2)| \leq |u(z_1) - u(\theta_1)| + |\varphi(\theta_1) - \varphi(\theta_2)| +$$
$$+|u(\theta_2) - u(z_2)| \leq C|z-\theta|^{\frac{\alpha}{2}}$$

حيث C ثابت موجب يتعلق بـ $\|\varphi\|_{C^\alpha(\partial\Omega)}$ و $\left\|f^{1/n}\right\|_{L^\infty(\overline{\Omega})}$ والساحة Ω .

أخيراً ، لتكن $z \in \Omega \setminus \Omega_\delta$ و $\tau \in \mathbb{C}^n$ بحيث $|\tau| = a.\delta$ و $0 < a \leq 1$ نجد مما تقدّم أنّ

$$|u(z+\tau) - u(z)| \leq C_a |\tau|^{\frac{\alpha}{2}}$$

حيث C_a ثابت موجب يتعلق بالساحة Ω و $\left\|f^{1/n}\right\|_{L^\infty(\overline{\Omega})}$ و $\|\varphi\|_{C^\alpha(\partial\Omega)}$.

ينتج من المبرهنة 2 أن استمرارية هولدر للحل لا تتعلق باستمرارية تابع الكثافة f و لكن في المبرهنة التالية عند دراسة استمرارية هولدر للحل على كامل الساحة سنكون بحاجة إلى شروط إضافية كما يلي:

مبرهنة3.

لتكن Ω ساحة ليبشتز فوق محدبة بقوة محدودة في $\mathbb{C}^n$ وليكن $\varphi \in C^\alpha(\partial\Omega)$ و $f \in C^\beta(\overline{\Omega})$ حيث $0 < \alpha, \beta \leq 1$ ، عندئذٍ يكون حل المسألة (1) $u \in C^\gamma(\overline{\Omega})$ حيث $\gamma = \min\{\frac{\alpha}{2}, \frac{\beta}{n}\}$.

الإثبات.

لنأخذ نقطة $z_0 \in \Omega$ و أي متجه $\tau \in \mathbb{C}^n$ بحيث $|\tau| \ll 1$ ولنعرف التابع:

$$V(z,\tau) = \begin{cases} \max\{u(z), \psi(z)\} & ; \ z \in \overline{\Omega}, z+\tau \in \Omega \\ u(z) & ; \ z \in \overline{\Omega}, z+\tau \notin \Omega \end{cases}$$

حيث

$$\psi(z) = u(z+\tau) + C_1 |\tau|^\gamma (|z - z_0|^2 - d^2 - 1)$$

و d هو قطر الساحة Ω و $\gamma = \min\{\frac{\alpha}{2}, \frac{\beta}{n}\}$ كما أن الثابت C_1 يُعطى بالعلاقة

$$C_1 = \max\{C, \|\varphi\|_{C^\alpha(\partial\Omega)}, e^{\frac{c}{n}\max |\varphi|} \|f\|^{1/n}_{C^\beta(\overline{\Omega})}\} .$$

نلاحظ أولاً أنّ التابع ψ متعدد تحت توافقي ومستمر $\{z \in \mathbb{C}^n; z \in \Omega, z+\tau \in \Omega\}$، ومن أجل $z \in \Omega$ و $z+\tau \in \partial\Omega$ فإنّ:

$$\psi(z) - u(z) \leq C|\tau|^{\frac{\alpha}{2}} + C_1|\tau|^{\gamma}(|z-z_0|^2 - d^2 - 1) \leq 0$$

وبالتالي فإن $\psi(z) \leq u(z)$ حيث $z \in \Omega$ و $z+\tau \in \partial\Omega$.

وبالنتيجة بحسب خواص التوابع المتعددة تحت التوافقية يكون $V \in PSH(\Omega) \cap C(\overline{\Omega})$.

نريد أن نبيّن أنّ $V = \varphi$ على $\partial\Omega$ ، في الواقع إذا كان $z \in \partial\Omega$ ولنناقش الحالتين عندما $z+\tau \in \Omega$ و $z+\tau \notin \Omega$:

1. إذا كان $z+\tau \in \Omega$ و $z \in \partial\Omega$ فإنه ينتج من علاقة تعريف التابع V أنّ $V(z) = \max\{u(z), \psi(z)\} = u(z)$ وذلك لأن
$$\psi(z) - u(z) \leq C|\tau|^{\frac{\alpha}{2}} + C_1|\tau|^{\gamma}(|z-z_0|^2 - d^2 - 1) \leq 0$$
2. إذا كان $z+\tau \notin \Omega$ و $z \in \partial\Omega$ فإنّ $V(z) = u(z) = \varphi(z)$.

لنثبت أنّ $\Delta_H V \geq e^{\frac{c}{n}V} f^{\frac{1}{n}}(z)$ في Ω ، لدينا التابع u هو حل للمسألة وبالتالي $\Delta_H u \geq e^{\frac{c}{n}u} f^{\frac{1}{n}}(z)$ يبقى أن نثبت أنّ $\Delta_H \psi \geq e^{\frac{c}{n}\psi} f^{\frac{1}{n}}(z)$ ، لدينا:

$$\Delta_H \psi \geq e^{\frac{c}{n}u(z+\tau)} f^{\frac{1}{n}}(z+\tau) + C_1|\tau|^{\gamma}\Delta_H|z-z_0|^2$$

$$\geq e^{\frac{c}{n}u(z+\tau)} f^{\frac{1}{n}}(z+\tau) + C_1|\tau|^{\gamma}$$

$$\geq e^{\frac{c}{n}u(z+\tau)} f^{\frac{1}{n}}(z+\tau) + e^{\frac{c}{n}\max|\varphi|}\|f\|^{1/n}_{C^{\beta}(\overline{\Omega})}|\tau|^{\gamma}$$

$$\geq e^{\frac{c}{n}u(z+\tau)} f^{\frac{1}{n}}(z+\tau) + e^{\frac{c}{n}\max|\varphi|}\|f\|^{1/n}_{C^{\beta}(\overline{\Omega})}|\tau|^{\beta/n}$$

$$\geq e^{\frac{c}{n}u(z+\tau)}f^{\frac{1}{n}}(z+\tau)+e^{\frac{c}{n}\max|\varphi|}|f(z+\tau)-f(z)|^{1/n}$$

$$\geq e^{\frac{c}{n}u(z+\tau)}f^{\frac{1}{n}}(z+\tau)+e^{\frac{c}{n}u(z+\tau)}\left|f^{\frac{1}{n}}(z+\tau)-f^{\frac{1}{n}}(z)\right|$$

$$\geq e^{\frac{c}{n}u(z+\tau)}f^{\frac{1}{n}}(z)\geq e^{\frac{c}{n}\psi(z)}f^{\frac{1}{n}}(z)$$

وبحسب التمهيدية 1 يكون

$$(dd^c\psi)^n\geq e^{c\psi}\,f(z)\,d\mu$$

وهذا يعني أنّ V تحت حل للمسألة 1 وبالتالي $V\leq u$ في $\overline{\Omega}$. بالنتيجة إذا كان $z\in\Omega$

و $z+\tau\in\overline{\Omega}$ نجد:

$$u(z+\tau)+C_1|\tau|^{\gamma}(|z-z_0|^2-d^2-1)\leq u(z)$$

وبالتالي

$$u(z+\tau)-u(z)\leq C_1(d^2+1)|\tau|^{\gamma}-C_1\,|z-z_0|^2|\tau|^{\gamma}$$
$$\leq\ C_1(d^2+1)|\tau|^{\gamma}$$

وهذا ما يثبت أن التابع u يحقق شرط هولدر بالأس γ .

لا بدّ من الإشارة في المثال التالي إلى أنّ قيمة أس هولدر للحل ، في المبرهنتين السابقتين، أمثلية أي أنه في الحالة العامة لا يمكن أن تكون أفضل من نصف قيمة أس هولدر للتابع φ المعرف على حدود الساحة.

مثال:

لنأخذ التابع $\varphi(z)=-\left(\frac{1+Re\,z_1}{2}\right)^{1/2}$ المعرف على كرة الواحدة $\partial\mathbb{B}$ في $\mathbb{C}^n$.

واضح أن هذا التابع مستمر على $\partial\mathbb{B}$ ومن أجل أي نقطتين $z,t\in\partial\mathbb{B}$ فإنّ:

$$|\varphi(z)-\varphi(t)|=\left|\left(\frac{1+Re\ z_1}{2}\right)^{1/2}-\left(\frac{1+Re\ t_1}{2}\right)^{1/2}\right|$$

بما أن $z,t\in\partial\mathbb{B}$ فإن

$$Re\ z_1=-\sqrt{1-Im^2 z_1-|z'|^2}$$

$$Re\ t_1=-\sqrt{1-Im^2 t_1-|t'|^2}$$

وبالتالي

$$\left|\left(\frac{1+Re\ z_1}{2}\right)^{1/2}-\left(\frac{1+Re\ t_1}{2}\right)^{1/2}\right|\leq\frac{|z-t|}{\sqrt{2}}$$

وبالتالي $\varphi\in C^{0,1}(\partial\mathbb{B})$.

لنشكل التابع $u=\chi\circ v$ بحيث $\chi(t)=-\sqrt{-t}$ تابع متزايد محدب على المجال $[-1,0]$ و $v(z)=-(1+Re\ z_1)/2$ تابع متعدد تحت توافقي في $\mathbb{B}$ ومستمر على $\overline{\mathbb{B}}$ وبالتالي بحسب خواص مجموعة التوابع $PSH(\Omega)$ ينتمي التابع u إلى $PSH(\mathbb{B})\cap C(\overline{\mathbb{B}})$ و هو بالفعل حل المسألة التالية:

$$\begin{cases}u\in PSH(\mathbb{B})\cap C(\overline{\mathbb{B}})\\(dd^c u)^n=0\quad in\ \mathbb{B}\\u=\varphi\quad on\ \partial\mathbb{B}\end{cases}$$

وبحسب المبرهنتين 2 و3 سيكون التابع u محققاً لشرط هولدر وأسه يساوي $1/2$. لنبيّن الآن أنّ أس هولدر للحل لا يمكن أن يتجاوز هذه القيمة. لنأخذ النقطتين التاليتين من $\overline{\mathbb{B}}$

$$z_0=(-1,0,0,\dots,0)\quad,\quad z=(-1+2t,0,0,\dots,0)$$

حيث $0\leq t\leq 1$ ، نجد:

$$|u(z) - u(z_0)| = \sqrt{t} \ = \frac{1}{\sqrt{2}} \ |z - z_0|^{1/2}$$

أخيراً، سيكون من المفيد التطرّق إلى حالة خاصة يكون فيها الحل قطرياً بمعنى أنه يتعلق بنصف قطر الكرة و إثبات أنّ هذا الحل يحقق شرط ليبشتز.

مبرهنة4.

ليكن $0 \le f \in C(\overline{\mathbb{B}})$ تابع قطري أي $f(z) = f(|z|)$ ، عندئذٍ فإن حل مسألة ديرخليه

$$\begin{cases} u \in PSH(\mathbb{B}) \cap C(\overline{\mathbb{B}}) \\ (dd^c u)^n = f(z)\, d\mu \quad in \ \mathbb{B} \\ u = a \ on \ \partial\mathbb{B} \end{cases}$$

حيث a ثابت حقيقي ، يُعطى بالعلاقة:

$$u(r) = a - 2(2n)^{1/n} \int_r^1 \frac{1}{t} \left(\int_0^t \rho^{2n-1} \ f(\rho)\, d\rho \right)^{\frac{1}{n}} dt \, ; r = |z|,$$

علاوةً على ذلك، فإنّ هذا الحل يحقق شرط ليبشتز أي:

$$|u(r) - u(r')| \le C \ |r - r'|$$

حيث C ثابت يتعلق بـ $\left\| f^{1/n} \right\|_{L^\infty(\overline{\mathbb{B}})}$.

الإثبات.

بما أن f تابع قطري مستمر على $\overline{\mathbb{B}}$ عندها يمكن تمديده إلى تابع $\tilde{f}$ أيضاً مستمر وقطري في كرة B' تحوي $\overline{\mathbb{B}}$ ، لنأخذ الآن التابع:

$$f_k = \tilde{f} \ * \rho_k + 1/k$$

حيث ρ_k هي التوابع الملساء ذات الدعامة المتراصة وتكاملها يساوي الواحد .

وبالتالي فإن $0 < f_k \in C^\infty(B')$ ، كما أن $\{f_k\}$ تتقارب بانتظام إلى التابع $\widetilde{f}$ على أي مجموعة متراصة في B' أي تتقارب بانتظام في $\overline{\mathbb{B}}$ من التابع f.

بحسب [14] يوجد حل وحيد مستمر قطري u_k في $\overline{\mathbb{B}}$ يحقق :

$$(dd^c u_k)^n = f_k \, d\mu \quad , \qquad u_k = a$$

ويُعطى بالعلاقة:

$$u_k(r) = a - 2(2n)^{1/n} \int_r^1 \frac{1}{t} \left(\int_0^t \rho^{2n-1} \; f_k(\rho) \, d\rho \right)^{\frac{1}{n}} dt$$

إنّ المتتالية $\{u_k\}$ تتقارب بانتظام إلى التابع u المعرّف بالعلاقة:

$$u(r) = a - 2(2n)^{\frac{1}{n}} \int_r^1 \frac{1}{t} \left(\int_0^t \rho^{2n-1} \; f(\rho) \, d\rho \right)^{\frac{1}{n}} dt \; ; r = |z|$$

في الواقع، لدينا

$$|u_k(r) - u(r)| = \left| 2(2n)^{\frac{1}{n}} \int_r^1 \frac{1}{t} \left[\left(\int_0^t \rho^{2n-1} \; f_k(\rho) \, d\rho \right)^{\frac{1}{n}} - \left(\int_0^t \rho^{2n-1} \; f(\rho) \, d\rho \right)^{\frac{1}{n}} \right] dt \right|$$

$$\leq 2(2n)^{\frac{1}{n}} \int_r^1 \frac{1}{t} \left(\int_0^t \rho^{2n-1} \; |f_k(\rho) - f(\rho)| \, d\rho \right)^{\frac{1}{n}} dt$$

$$\leq 2(2n)^{\frac{1}{n}} \, \|f_k - f\|^{\frac{1}{n}}_{L^\infty(\overline{\mathbb{B}})} \int_r^1 \frac{1}{t} \left(\int_0^t \rho^{2n-1} \; d\rho \right)^{\frac{1}{n}} dt$$

$$= \; \|f_k - f\|^{\frac{1}{n}}_{L^\infty(\overline{\mathbb{B}})} (1 - r^2)$$

وبالتالي نحصل على حد أعلى لنظيم التابع $u_k - u$ في $L^\infty(\overline{\mathbb{B}})$، أي

$$\|u_k - u\|_{L^\infty(\overline{\mathbb{B}})} \leq \|f_k - f\|^{\frac{1}{n}}_{L^\infty(\overline{\mathbb{B}})} \xrightarrow[k\to\infty]{} 0$$

وهذا ما يؤكد التقارب بانتظام للمتتالية $\{u_k\}$ في $\overline{\mathbb{B}}$ وبالتالي نستنتج أن تابع النهاية $u \in PSH(\mathbb{B}) \cap C(\overline{\mathbb{B}})$ وكذلك $(dd^c u)^n = f(z)\, d\mu$ في كرة الواحدة $\mathbb{B}$ كما أنّ $u(1) = a$. لندرس الآن استمرارية هولدر للحل الناتج u ، ليكن $0 < r < r' \leq 1$ عندها يكون:

$$|u(r) - u(r')| = 2(2n)^{\frac{1}{n}} \int_r^{r'} \frac{1}{t}\left(\int_0^t \rho^{2n-1}\ f(\rho)\, d\rho\right)^{\frac{1}{n}} dt$$

$$\leq 2(2n)^{\frac{1}{n}} \|f\|^{\frac{1}{n}}_{L^\infty(\overline{\mathbb{B}})} \int_r^{r'} \frac{1}{t}\left(\int_0^t \rho^{2n-1}\ \ d\rho\right)^{\frac{1}{n}} dt$$

$$\leq \|f\|^{\frac{1}{n}}_{L^\infty(\overline{\mathbb{B}})}(r'^2 - r^2) \leq 2\,\|f\|^{\frac{1}{n}}_{L^\infty(\overline{\mathbb{B}})}\,(r' - r)$$

وبالتالي فإن التابع u يحقق شرط ليبشتز في $\overline{\mathbb{B}}$ ويكون

$$\|u\|_{C^{0,1}(\overline{\mathbb{B}})} \leq 2\,\|f\|^{\frac{1}{n}}_{L^\infty(\overline{\mathbb{B}})}$$

مثال:

ليكن لدينا التابع $f(z) = |z|$ المعرف والمستمر على $\overline{\mathbb{B}}$ ولتكن مسألة ديرخليه الآتية:

$$\begin{cases} u \in PSH(\mathbb{B}) \cap C(\overline{\mathbb{B}}) \\ (dd^c u)^n = |z|\, d\mu \quad in\ \mathbb{B} \\ u = 0\ \ on\ \partial\mathbb{B} \end{cases}$$

بحسب المبرهنة 4 فإنّ حل المسألة يُعطى بالعلاقة:

$$u(z) = -\left(\frac{2n}{2n+1}\right)^{1+1/n} (1 - |z|^{2+1/n})$$

المقترحات والتوصيات.

1. هل يمكن أن ينتمي الحل إلى الفضاء $C^{1,\alpha}$ أي هل يمكن أن يكون الحل قابلاً للاشتقاق ومشتقه يحقق شرط هولدر في حالات خاصة كأن يكون القياس μ هو قياس ليبيغ.
2. هل يمكن أن يكون الحل يحقق شرط هولدر في كامل الساحة في حالة كون القياس محدود بشكل أسي بدلالة استطاعة بيدفورد – تايلور أي

$$\mu(K) \leq A.e^{-cap(K,\Omega)^{-1/n}}$$

المراجـع العلميـة.

[1] – E. Bedford and B. A. Taylor, "The Dirichlet problem for a complex Monge-Ampere equation", Invent. Math. 37 (1976), 1-44.

[2] – U. Cegrell, "On the Dirichlet problem for the complex Monge-Ampère operator ", Math. Z. 185 (1984), no. 2 ,247-251.

[3] – M. Charabati, "Hölder regularity for solutions to complex Monge-Ampère equations ", Annales Polonici Mathematici 113 (2015), 109-127 .

[4] – M. Charabati, "The Dirichlet problem for Complex Monge-Ampère equations", PhD Thesis defended on January 14, 2016, http://www.theses.fr/19271614X

[5] – M. Charabati, "Regularity of solutions to the Dirichlet problem for Monge-Ampère equations", Indiana University Mathematics Journal 66 (2017), no.6, 2187-2204.

[6] – M. Charabati, "The existence of a continuous solution to the complex Monge- Ampère equation for a measure satisfying some conditions", Al-Baath University Journal 44 (2022), in Arabic.

[7] – M. Charabati, " Modulus of continuity of the solution to the Dirichlet problem for a complex Monge- Ampère equation", Al-Baath University Journal (2023), in Arabic.

[8] – V. Guedj, S. Kolodziej and A. Zeriahi, "Holder continuous solutions to Monge-Ampère equations", Bull. Lond. Math. Soc. 40 (2008), 1070-1080.

[9] – V. Guedj and A. Zeriahi, "Degenerate complex Monge-Ampère equations", EMS Tracts in mathematics 26, European Mathematical Society, (2017).

[10] – V. Guedj, C.H. Lu and A. Zeriahi, "Weak subsolutions to complex Monge-Ampère equations", J. Math. Japan 71(3) 727-738, (2019).

[11] – L.M. Hai and V. Van Quan, Hölder continuity for solutions of the complex Monge-Ampère type equation", Journal of Mathematical Analysis and Applications, 494 (2021) 124586.

[12] –M. Klimek, " Pluripotential theory", London mathematical Society Monographs,6, Clarendon Press, Oxford, (1991).

[13] – S. Kolodziej, "The complex Monge–Ampère equation", Acta Math. 180 (1998), 69–117.

[14] – D. Monn, "Regularity of the complex Monge–Ampère equation for radially symmetric functions of the unit ball ", Math. Ann. 275 (1986), no.3 , 501-511.

دراسة السلوك الكهركيميائي للمركب سيبروفلوكساسين على مسرى الكربون الزجاجي

رشا العجي* ديب باكير** شعيب الأحمد***

ملخص البحث

- تم في هذا البحث دراسة السلوك الكهركيميائي للمركب سيبروفلوكساسين على مسرى الكربون الزجاجي، بالاعتماد على الطريقة الفولتومترية الحلقية في أوساط كهرليتية مختلفة .
- تبيّن أن عملية إرجاع المركب المذكور تحدد بالحركية الانتشارية وأن قيمة تيار القمة تزداد خطياً مع زيادة تركيز المادة المتفاعلة .
- تبيّن أن آلية تفاعل الإرجاع الكهركيميائي للمركب سيبروفلوكساسين تتم بمرحلة واحدة في الوسط الحمضي بينما تتم على مرحلتين في الوسط القلوي.

الكلمات مفتاحية: السلوك الكهركيميائي، البولاروغرافيا، الإرجاع الكهركيميائي، مسرى الكربون الزجاجي، سيبروفلوكساسين.

*طالبة ماجستير كيمياء فيزيائية في قسم الكيمياء_كلية العلوم_جامعة البعث_حمص سوريا.

**أستاذ الكيمياء الفيزيائية في قسم الكيمياء–كلية العلوم–جامعة البعث–حمص–سوريا.

***مدس اختصاص مراقبة دوائية في كلية الصيدلة –الجامعة الوطنية الخاصة–حماه–سوريا.

Studing The Electrochemical Behavior Of Ciprofloxacin On Glassy Carbon Electrode

Rasha Alaje* , Deeb Bakir , Shuaib Alahmad *****

Abstract

- **In this research, The electrochemical behavior of Ciprofloxacin has been studied on a glassy carbon electrode, Based on the cyclic voltammetric method in several different electrolytes**
- **The results showed that the reduction process of Ciprofloxacine is controlled by diffusion kinetics, and the current value increasing linearly by increasing reactant material**
- **The reaction mechanism showed the electrochemical reduction process of ciprofloxacin occures in one stage in acidic and in two stages in alkaline medium.**

Keywords: Electrochemical Behavior, Polarography,Ciprofloxacine, Electrochemical reduction, Glassy carbon electrode.

*) Master's student in physical chemistry in the Department of Chemistry - College of Science - Al-Baath University - Homs - Syria

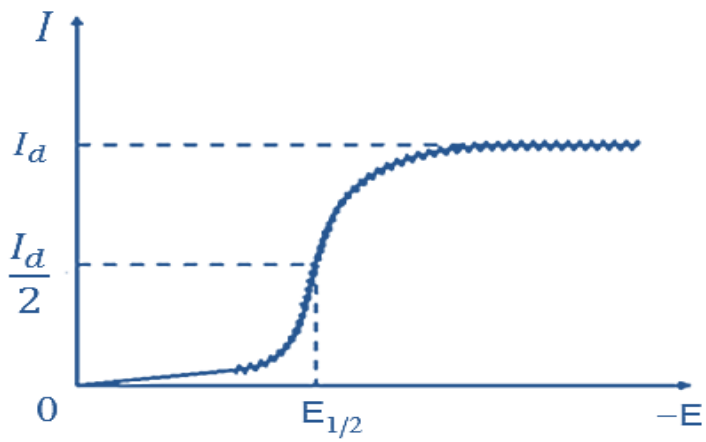
**) professor of Physical chemistry, Department of chemistry- Faculty of science AlBaath university -Homs-Syria

*****)** Instructor specializing in drug control at the College of Pharmacy - National Private University - Hama – Syria

1- مقدمة:

تشمل القياسات الفولت أمبيرو مترية على مجموعة من الطرائق التحليلية التي تمكننا من الحصول على معلومات كيفية وكمية عن المادة المراد دراستها، وذلك بقياس التيار كتابع للكمون المطبق تحت شروط تعزز استقطاب المسرى العامل (المشعر) وتدعى التقنية التي يقاس فيها التيار عند كمون ثابت ومتناسباً مع تركيز المادة المراد تحليلها بمقياسية الأمبير، وعموماً يتعزز الاستقطاب عندما تكون مساحة سطح المسرى العامل في مقياسية الفولت أمبير بضع ميلي مترات مربعة على الأكثر. تستخدم مقياسية الفولت أمبير بشكل واسع في الكيمياء والبيولوجيا لغايات مختلفة، وكذلك في الدراسات التي ترتكز على عمليات الأكسدة والإرجاع في أوساط مختلفة، وفي عمليات الامتزاز على السطوح وآليات انتقال الالكترون على سطوح المساري المعدلة تعديلاً كيميائياً [1].

تعتمد تقنية التحليل البولاروغرافي على أكسدة أو إرجاع المواد الفعالة كهركيميائياً على سطح المسرى العامل (electro active substance) حيث يقاس التيار الناتج بتغير الكمون المطبق عليها وتسجل العلاقة بين الكمون والتيار كما هو موضح في الشكل (1)



الشكل (1) الموجة البولاروغرافية

وبسبب تشابه المنحني الناتج مع الموجة اتفق على تسميته الموجة البولاروغرافية ونسمي التمثيل البياني E – $\bar{I}$ البولاروغرام [2].

الطريقة الفولتومترية الحلقية Cyclic Voltammetry :

تعد تقنية كهركيميائية مهمة شائعة الاستخدام ، على الرغم من أنها ليست طريقة للتحليل الكمي ولكنها وجدت تطبيقات واسعة في دراسة تفاعلات الأكسدة والإرجاع والكشف عن التفاعلات البينية ومتابعة النواتج المتشكلة عند المساري وفي دراسة حركية العمليات المسروية ، في هذه التقنية يمسح الكمون باتجاه واحد(باتجاه الكمونات الأكثر سلبية) أولاً ويدعى اصطلاحاً بالا تجاه الأمامي للمسح بعدها يمسح بالاتجاه الآخر(باتجاه الكمونات الأكثر إيجابية يدعى بالاتجاه المعاكس) حيث يقاس التيار أثناء المسح ويمكن أن تستخدم حلقة كاملة أو جزئية أو عدة حلقات، واعتماداً على أشكال المنحنيات الفولتومترية الحلقية يمكن معرفة إذا كانت الجملة عكوسة أو غير عكوسة ففي حال اختفاء إحدى القمتين تكون الجملة غير عكوسة وعندما تكون القمتين العلوية والسفلية متقابلتين تماماً تكون الجملة عكوسة [3].

طريقة حساب عدد الالكترونات المنتقلة خلال العملية المسروية:

إن شكل المنحنيات البولاروغرافية مرتبط مباشرة بسرعة انتقال الالكترون ومن شكل الموجة البولاروغرافية يمكن تحديد العدد الإجمالي للإلكترونات المنتقلة في العمليات المسروية وذلك من خلال استخدام المعادلة التالية:

$$E = E_{1/2} + \frac{0.059}{\alpha n} \quad \text{Log Id} - \text{I} / \text{I}$$

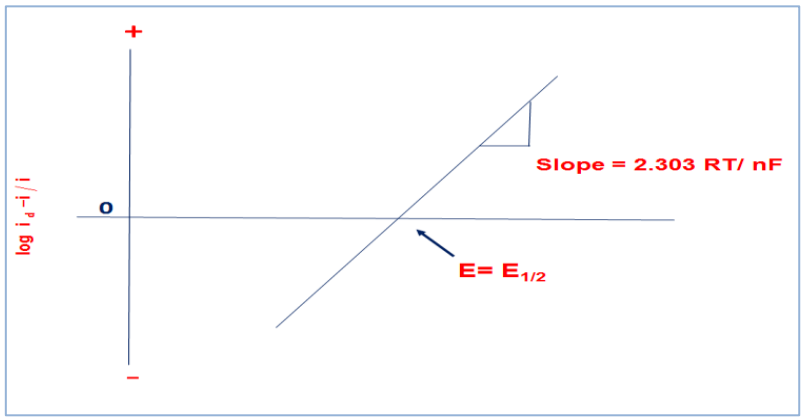
حيث تمثل E الكمونات المطبقة ، $E_{1/2}$ كمون نصف الموجة ، I التيار المقابل لكل قيمة من قيم الكمون المختارة ، I_d يمثل التيار الحدي ، n عدد الالكترونات المتبادلة أثناء جريان العملية المسروية المولدة للموجة البولاروغرافية .

إن العديد من عمليات البولاروغرافيا التي تجري عند سطوح المساري وبخاصة تلك التي لها علاقة بالمنظومات العضوية تكون عكوسة جزئياً أو كلياً وهذا يؤدي إلى نشوء موجات غير معرفة تماما وللحصول على وصف كمي لمثل هذه الموجات يلزم إضافة حد جديد للمعادلة وهو معامل التصحيح α :

$$E = E_{1/2} + \frac{0.059}{\alpha n} \quad \text{Log Id} - \text{I} / \text{I}$$

حيث $1 > \alpha > 0$ وفي حال $\alpha = 1$ تكون العملية عكوسة .

من خلال رسم العلاقة اللوغاريتمية $\text{Log} \frac{I_d - I}{I}$ بدلالة قيم الكمونات المطبقة نحصل على خط مستقيم ميله يساوي $\frac{0.059}{\alpha n}$ ومنه نحدد قيمة n كما هو موضح بالشكل رقم (2) [4]



الشكل (2): تغير $\text{Log}\ \frac{I_d - I}{I}$ **بدلالة الكمونات المطبقة لحساب عدد الالكترونات المتبادلة أثناء جريان العملية المسروية**

ويمكن حساب معامل التصحيح من خلال استخدام المعادة التالية:

$$\acute{\eta} = a + b\ log\ I$$

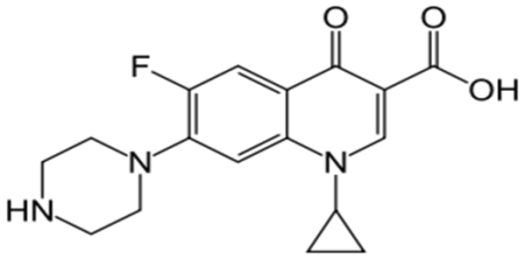
تعرف المعادلة السابقة بعلاقة تافل ، التي حصل عليها عام (1905) عند دراسته لتفاعل انطلاق الهيدروجين من المحاليل الحمضية .

يتم تسجيل المنحنيات البولاروغرافية باستخدام مساري مختلفة مثل الزئبق، الذهب، البلاتين، الفضة والفحم (الغرافيت)، ولكن لأسباب تاريخية فان كلمة البولاروغرافية تطلق على التقنية التي تعتمد استخدام مسرى الزئبق القطار كونه أول مسرى استخدم في هذه التقنية، بينما التقنيات التي تستخدم مساري مختلفة تتدرج تحت تسمية الطرائق الفولتومترية. [5][6]

لمحة عن المركب المدروس:

سيبروفلوكساسين: (CIP)

صيغته الكيميائية: $C_{17}H_{18}FN_3O_3$



الخصائص الفيزيائية : هو عبارة عن مسحوق بلوري ، لونه أبيض، طعمه مر ، قابل للذوبان في حمض الخل والماء والميتانول .

يعد سيبروفلوكساسين من أشهر الأدوية المضادة للالتهاب والبكتيرية ، يستخدم لمعالجة الالتهابات التنفسية والتهاب المسالك البولية ، يمكن أن يؤخذ عن طريق الفم أو بالحقن داخل الوريد ، تسبب الجرعة الزائدة منه إلى مشاكل صحية مثل تلف الكبد وفرط الحساسية ومشاكل في الأعصاب ، لذا فإن التحديد الدقيق لهذا الدواء مهم جداً ومن الضروري مراقبة تركيز هذه الأدوية في المستحضرات الصيدلانية ، لذا فقد شاع استخدامها بصورة كبيرة ومتكررة وهذا ما دفع العديد من الباحثين لدراسة خصائصها المختلفة وطرق تحليلها.[7]

لجأ الكيميائيين إلى تحديد سيبروفلوكساسين في العديد من المستحضرات الصيدلانية سواء كان لوحده أو ضمن عينات دوائية مستخدمين طرق عديدة مثل الطريقة الطيفية والكروماتوغرافية السائلة التي تتطلب الكثير من الوقت [8]، لذا توجهت الأنظار إلى

استخدام تقنيات التحليل الكهربائي التي تميزت بحساسيتها العالية بالإضافة إلى أنها لا تحتاج إلى زمن طويل وأقل كلفة مقارنةً بالطرق الأخرى [10][9].

دُرس سلوك الأكسدة الكهركيميائية لسيبروفلوكساسين باستخدام مسرى كربون زجاجي كمسرى عامل وباستخدام الطريقة الفولتومترية النبضية التفاضلية في محاليل مختلفة ضمن مجال pH(0.3–12) ، يتأكسد سيبروفلوكساسين ويشكل ذروة واحدة غير عكوسة عند كمونات إيجابية عالية وكانت عملية الإرجاع محكومة بالانتشار. [10]

كما دُرس سلوك الأكسدة الكهركيميائية لسيبروفلوكساسين (CIP) باستخدام الطريقة النبضية التفاضلية واستخدام مسرى الكربون الزجاجي (GC) والكربون المعدل بالحمض النووي DNA–GC، لوحظ وجود موجة آنودية واحدة غير عكوسة وأيضا لوحظ أن القطب الكهربائي المعدل يعطي شكل أفضل للموجة البولاروغرافية، كما أظهر انزياح موجة الاكسدة إلى كمونات أقل ايجابية، وبالتالي زيادة الحساسية مقارنة بالقطب غير المعدل [8].

2_ أهمية وهدف البحث:

اهتم هذا البحث باستخدام الطرق الكهركيميائية التي تعتبر أحد أهم الطرائق النظيفة و الصديقة للبيئة ، كما يهدف البحث إلى دراسة آلية وحركية عملية الإرجاع الكهركيميائي للمركب سيبروفلوكساسين في أوساط مختلفة باستخدام الطريقة الفولتوميترية الحلقية واستخدام مسرى الكربون الزجاجي كمسرى عامل .

3_ الجزء العملي:

3_1_ التجهيزات والأدوات المستخدمة:

استخدم في إنجاز هذا العمل محطة فولت أمبيرومترية (جهاز 433 AMELE) بالإضافة إلى مجموعة من المساري الخارجية الصلبة مثل مسرى الكربون الزجاجي والمسرى الكالوميلي المقارن ($Hg/Hg_2CL_2/KCL$).

ويمكن استخدام العديد من التطبيقات : Polarography,Voltammetry,Stripping بالإضافة إلى رسم المخطط البولاروغرافي الكلاسيكي(DC)، والنبضي العادي (NPP) ،والنبضي التفاضلي (DPP)، والطريقة الفولتومترية الحلقية Cyclic Voltammetry وذلك من خلال وضع البارومترات المختلفة مثل كمون بداية وكمون نهاية المنحني الفولت أمبيرومتري وسرعة المسح وزمن القرقرة ،إضافة إلى تحديد كمونات القمة المرافقة للعمليات المسروية وارتفاعاتها.

3_2_ المواد الكيميائية المستخدمة:

سيبروفلوكساسين نقاوته 99.9% من شركة Sigma Aldrich

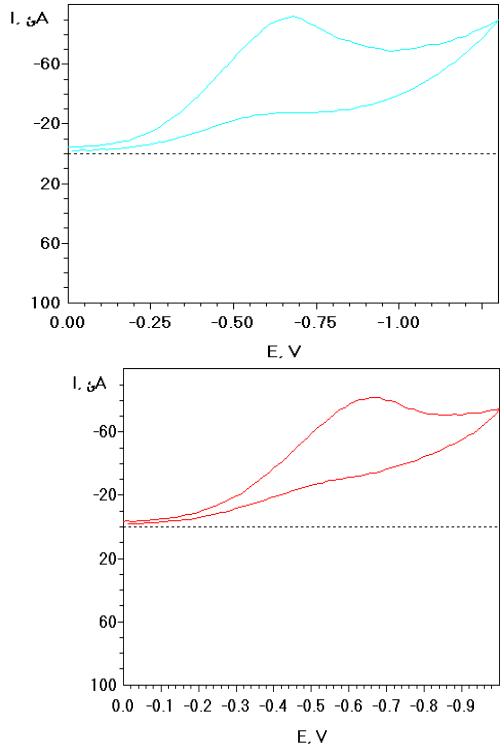
HCL نقاوته 99.9% من شركة BATCH

NaOH نقاوته 99.9% من شركة BATCH

3_3_ طريقة العمل:

أولاً:1) دراسة الإرجاع الكهركيميائي لسيبروفلوكساسين في الوسط الحمضي :

درسنا الإرجاع الكهركيميائي لسيبروفلوكساسين في الوسط الحمضي بوجود (0.5 M HCl) ككهرليت داعم ، واستخدام المحطة الفولت أمبيرومترية على مسرى الكربون الزجاجي معتمدين الطريقة الفولتومترية الحلقية، وحددت البارامترات التالية :كمون بداية الإرجاع (0.0 mv) وكمون نهاية الإرجاع (−1300 mv) وسرعة المسح (50 mv/s) وتخلصنا من الأكسجين المنحل عن طريق القرقرة بغاز الآزوت لمدة عشرين دقيقة وبعد تطبيق البرنامج المناسب ، تم الحصول على البولاروغرام الموضح بالشكل (3)



الشكل (3) المنحني الفولتامتري الحلقي لسيبروفلوكساسين على مسرى الكربون الزجاجي في الوسط الحمضي (0.5 M HCl)

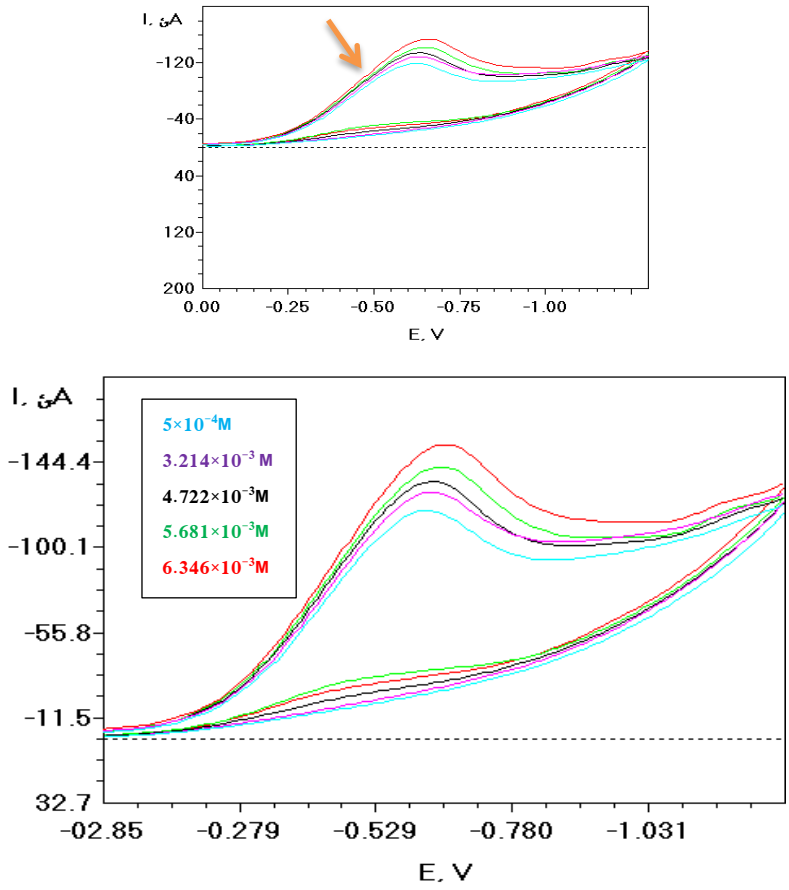
نلاحظ من الشكل ظهور موجة كاتودية واحدة عند المسح باتجاه الكمونات الأكثر سلبية بينما لم يلاحظ ظهور أية موجة عند عودة المسح باتجاه الكمونات الأكثر ايجابية مما يؤكد عدم عكوسية تفاعل الإرجاع الكهركيميائي كما نلاحظ من البولاروغرام السابق أن عملية الإرجاع تمت على مرحلة واحدة .

2) دراسة تأثير تغير التركيز في الإرجاع الكهركيميائي لسيبروفلوكساسين في الوسط الحمضي:

استكمالاً للجانب التحليلي لدراستنا قمنا بدراسة تأثير تغير التركيز في عملية الإرجاع الكهركيميائي لسيبروفلوكساسين في الوسط الحمضي على مسرى الكربون الزجاجي باستخدام الطريقة الفولتومترية الحلقية ومن أجل ذلك تم تحضير سلسلة عيارية بتراكيز مختلفة من السيبروفلوكساسين :

$(5\times10^{-4}M, 3.214\times10^{-3}M, 4.722\times10^{-3}M, 5.681\times10^{-3}M, 6.346\times10^{-3}M)$

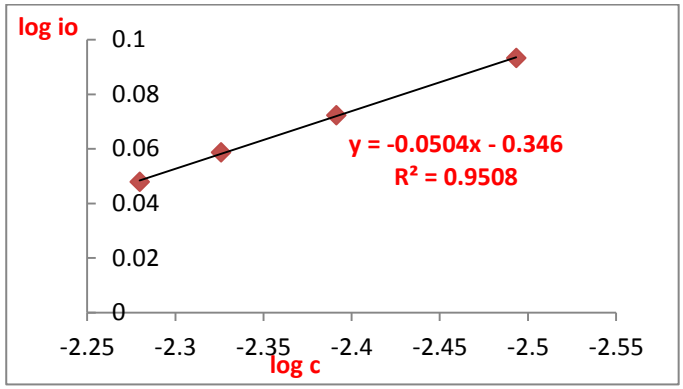
واستخدام (0.5 M HCl) حضرت العينات بدوارق حجمية سعة (25ml) وبعد تحديد البارومترات كمون بداية الإرجاع (0.0 mv) وكمون نهاية الإرجاع 1300- (mv) ومعدل المسح (50 mv/s) والتخلص من الأوكسجين المنحل بالمحلول عن طريق القرقرة بغاز الآزوت لمدة عشرين دقيقة، سجلنا البولاروغرام الناتج لكل تركيز كما هو موضح بالشكل(4).



الشكل(4) المنحنيات الفولتومترية الحلقية لسيبروفلوكساسين على مسرى الكربون الزجاجي بتراكيز مختلفة في الوسط الحمضي (0.5 M HCl)

نلاحظ من البولاروغرام السابق أن عملية الإرجاع تمت على مرحلة واحدة ، كما نلاحظ ارتفاع قيم التيار الحدي بزيادة تركيز سيبروفلوكساسين في العينة.

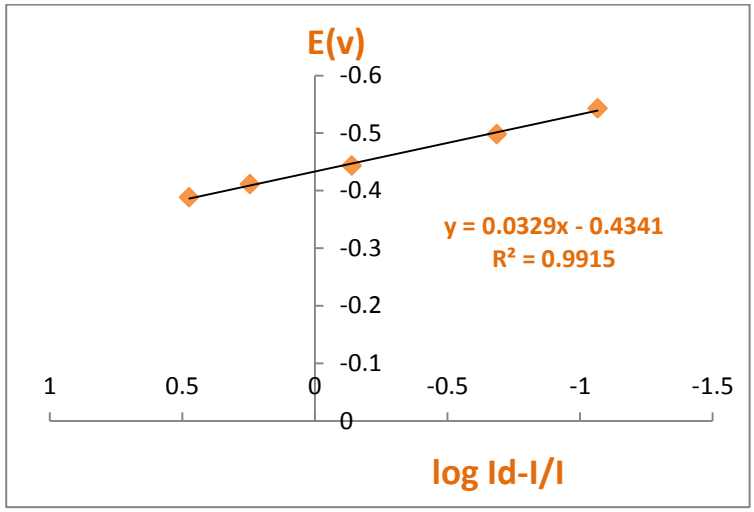
حساب عدد الالكترونات: نرسم العلاقة بين **log io** و **log c**



الشكل (5) العلاقة بين log c , log io لبولاروغرام إرجاع سيبروفلوكساسين باستخدام مسرى الكربون الزجاجي في الوسط الحمضي

وباستنتاج قيمة معامل النقل α نجد أن $\alpha = 0.9496$

ثم نرسم المنحني البياني بين E , log(Id−I/I) لأحد المنحنيات البولاروغرافية كما هو موضح بالشكل(6):



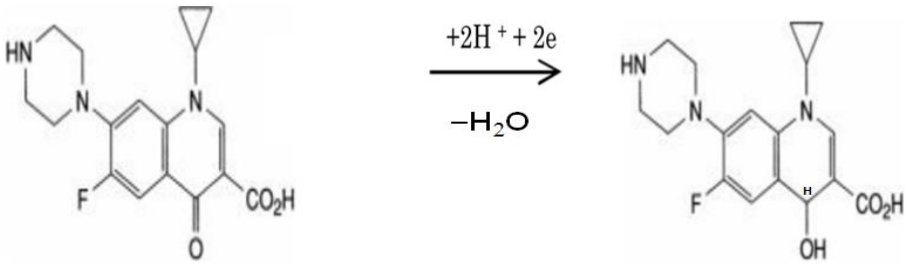
الشكل (6) العلاقة بين E, log(Id−I/I) لبولاروغرام إرجاع سيبروفلوكساسين على مسرى الكربون الزجاجي في الوسط الحمضي

نلاحظ أن ميل المستقيم m=0.0329 ، ويبلغ معامل الارتباط

R^2 =0.9915

وبالاعتماد على العلاقة m= 0.059/α.n نجد أن n=2

الآلية المقترحة للتفاعل:



وهي متوافقة مع المرجع [13]

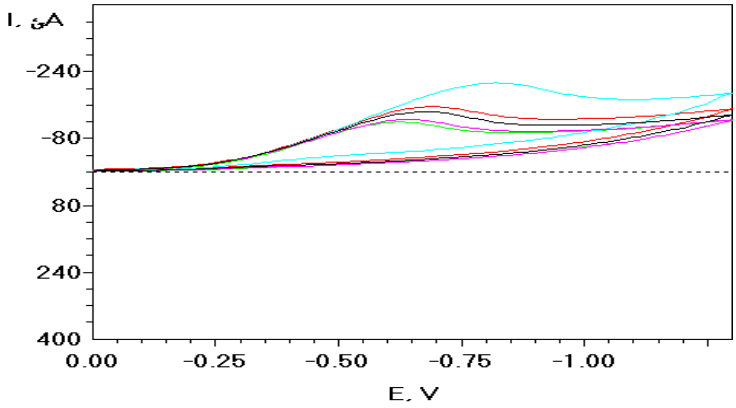
تفسير النتائج في الوسط الحمضي:

نلاحظ ظهور موجة كاتودية واحدة ناتجة عن إرجاع زمرة CO إلى الزمرة C−OH على مرحلة واحدة .

انزياح كمونات الإرجاع إلى القيم الأكثر إيجابية ، وذلك بسبب غنى الوسط بالبروتونات مما يسهل عملية الإرجاع للجذور المتكونة على الفور[12].

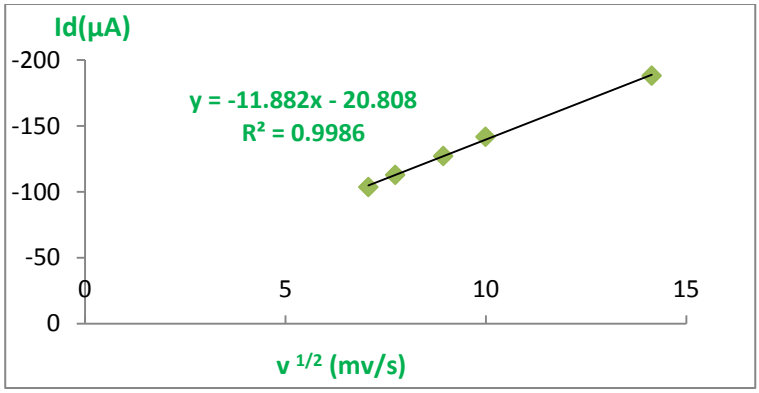
3) دراسة تأثير سرعة المسح في الإرجاع الكهركيميائي لسيبروفلوكساسين في الوسط الحمضي:

تم دراسة الإرجاع الكهركيميائي لسيبروفلوكساسين عند معدلات مسح مختلفة (50,60,80,100,200 mv/s) في وسط حمضي (0.5 M HCl) ككهرليت داعم لتحديد آلية انتقال جزيئات سيبروفلوكساسين من عمق المحلول إلى سطح مسرى الكربون الزجاجي باستخدام الطريقة الفولتومترية الحلقية ، لتحديد فيما إذا كانت عملية الإرجاع الكهركيميائي خاضعة للحركية الانتشارية ، اعتماداً على دراسة تغيرات شدة تيار الذروة مع تغير معدلات المسح المطبقة كما هو موضح بالشكل(7).



الشكل (7) تأثير سرعة المسح على عملية الإرجاع الكهركيميائي لسيبروفلوكساسين على مسرى الكربون الزجاجي في الوسط الحمضي

نلاحظ من الشكل ظهور موجة كاتودية واضحة عند جميع معدلات المسح المطبقة ، كما لوحظ ارتفاع قيمة التيار الحدي بزيادة سرعة مسح الكمون ولتوضيح طبيعة العلاقة بين تغير القيم الحدية للتيار مع تغير معدلات المسح المطبقة ، تم رسم العلاقة بين Id و الجذر التربيعي لمعدلات سرعة المسح المطبقة كما هو موضح بالشكل(8).

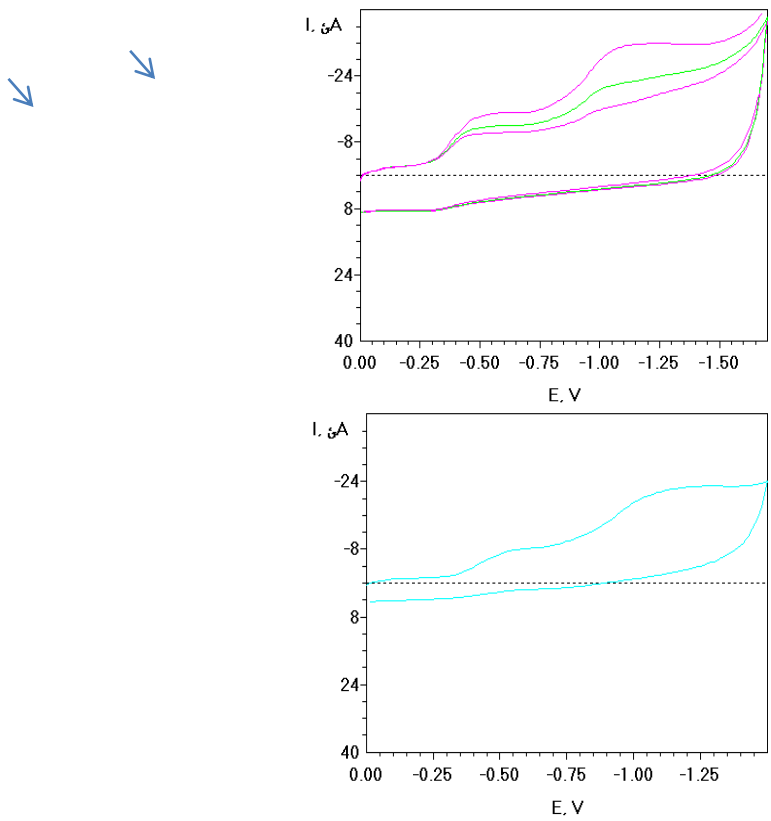


الشكل(8) العلاقة بين التيار الحدي والجذر التربيعي لسرعة المسح في عملية الارجاع الكهركيميائي للسيروفلوكساسين على مسرى الكربون الزجاجي في الوسط الحمضي

يوضح الشكل(8) أن التابعية بين القيم الحدية للتيار، والجذر التربيعي لمعدلات المسح المطبقة خطية ، ويبلغ معامل الارتباط R^2 =0.9986 وبذلك يمكننا الحكم بأن آلية انتقال جزيئات سيبروفلوكساسين في الوسط الحمضي من عمق المحلول إلى سطح مسرى الكربون الزجاجي تتم وفق الحركية الإنتشارية .

ثانياً : 1) دراسة الإرجاع الكهركيميائي لسيبروفلوكساسين في الوسط القلوي:

درسنا الإرجاع الكهركيميائي لسيبروفلوكساسين في الوسط القلوي بوجود (0.5 M NaOH ككهرليت داعم ، واستخدام المحطة الفولت أمبيرومترية على مسرى الكربون الزجاجي معتمدين الطريقة الفولتومترية الحلقية، وحددت البارامترات التالية :كمون بداية الإرجاع (0.0 mv) وكمون نهاية الإرجاع (−1500 mv) وسرعة المسح (50 mv/s) ، وتخلصنا من الأكسجين المنحل عن طريق القرقرة بغاز الآزوت لمدة عشرين دقيقة ،وبعد تطبيق البرنامج المناسب ، تم الحصول على البولاروغرام الموضح بالشكل (9).



الشكل(9) المنحني الفولتومتري الحلقي لسيبروفلوكساسين على مسرى الكربون الزجاجي في الوسط القلوي (0.5 M NaOH)

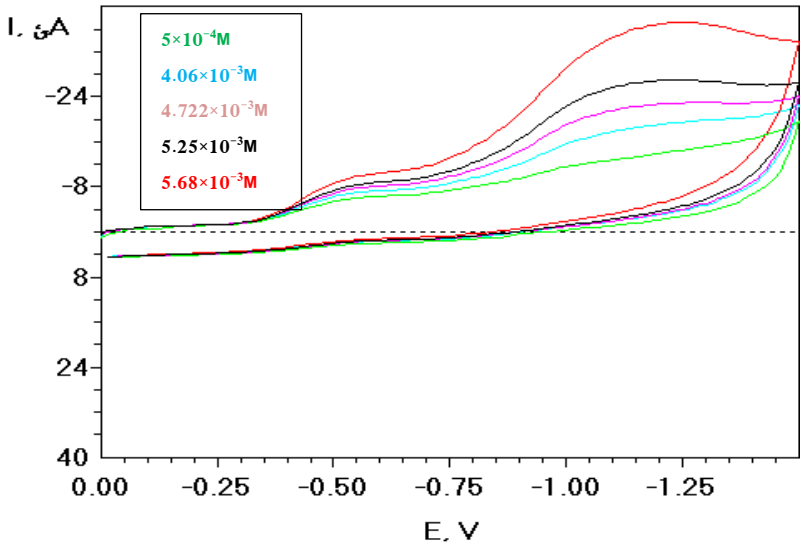
نلاحظ من الشكل السابق ظهور موجتين كاتوديتين عند المسح باتجاه الكمونات الأكثر سلبية ،بينما لم يلاحظ ظهور أية موجة عند عودة المسح باتجاه الكمونات الأكثر ايجابية .

2) دراسة تأثير تغير التركيز في الإرجاع الكهركيميائي لسيبروفلوكساسين في الوسط القلوي:

استكمالاً للجانب التحليلي لدراستنا ، قمنا بدراسة تأثير تغير التركيز في عملية الإرجاع الكهركيميائي لسيبروفلوكساسين في الوسط القلوي على مسرى الكربون الزجاجي باستخدام الطريقة الفولتومترية الحلقية ، ومن أجل ذلك تم تحضير سلسلة عيارية بتراكيز مختلفة من السيبروفلوكساسين :

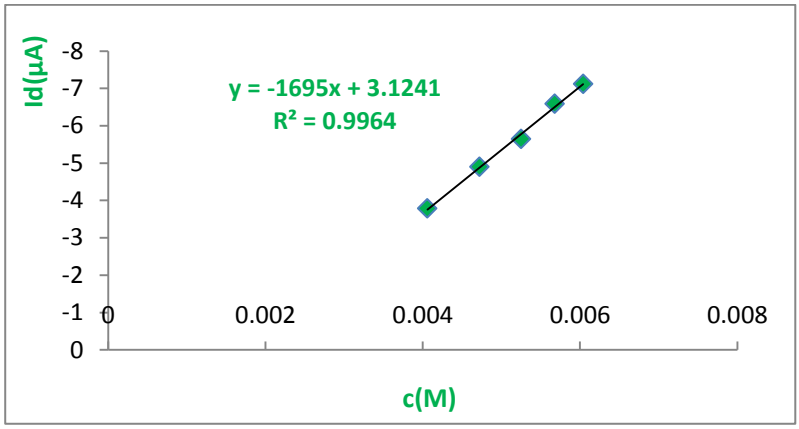
$(5\times10^{-4}M, 4.06\times10^{-3}M, 4.722\times10^{-3}M, 5.25\times10^{-3}M, 5.68\times10^{-3}M)$

واستخدام (0.5 M NaOH) حضرت العينات بدوارق حجمية سعة (25ml) وبعد تحديد البارومترات كمون بداية الإرجاع (0.0 mv) وكمون نهاية الإرجاع 1500 (−mv/s) ومعدل المسح (50 mv/s) والتخلص من الأوكسجين المنحل بالمحلول عن طريق القرقرة بغاز الآزوت لمدة عشرين دقيقة ، سجلنا البولاروغرام الناتج لكل تركيز كما هو موضح بالشكل(10).



الشكل(10) المنحنيات الفولتومترية الحلقية لسيبروفلوكساسين على مسرى الكربون الزجاجي بتراكيز مختلفة في الوسط القلوي (0.5 M NaOH)

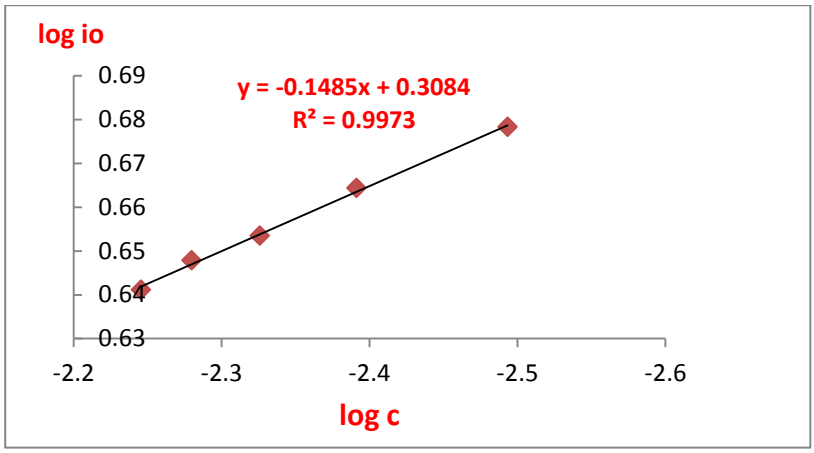
نلاحظ من الشكل السابق ارتفاع قيم التيار الحدي بزيادة تركيز السسيروفلوكساسين في العينة، ولمعرفة طبيعة العلاقة بين التيار الحدي والتركيز رسمنا العلاقة بين التيار الحدي والتركيز وحصلنا على الشكل(11).



الشكل (11) العلاقة بين شدة الموجة البولاروغرافية والتركيز

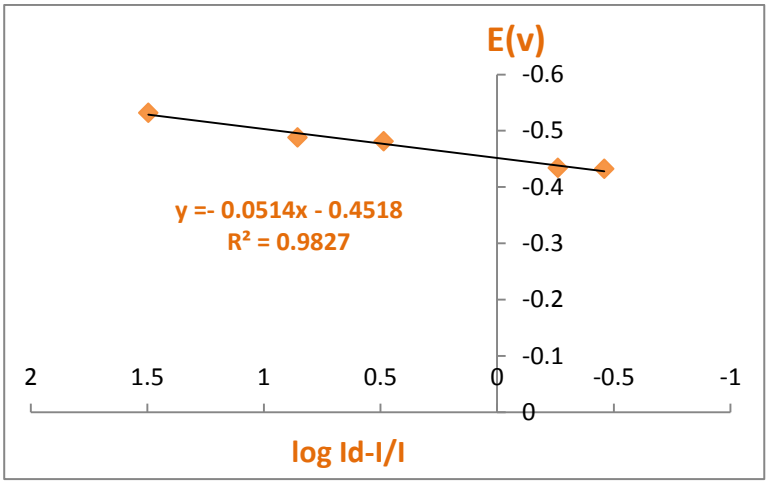
نلاحظ من الشكل (11) أن العلاقة خطية بين التركيز وشدة التيار الحدي ، حيث بلغ معامل الارتباط $R^2=0.9964$

لحساب عدد الالكترونات: نرسم العلاقة بين log c , log io



الشكل (12) العلاقة بين log c , log io لبولاروغرام إرجاع سيبروفلوكساسين باستخدام مسرى الكربون الزجاجي في الوسط القلوي

وبحساب قيمة α نجد أن α= 0.8515 ولحساب عدد الالكترونات نرسم المنحني البياني بين log(Id−I/I) , E لأحد المنحنيات البولاروغرافية نلاحظ الشكل(13).



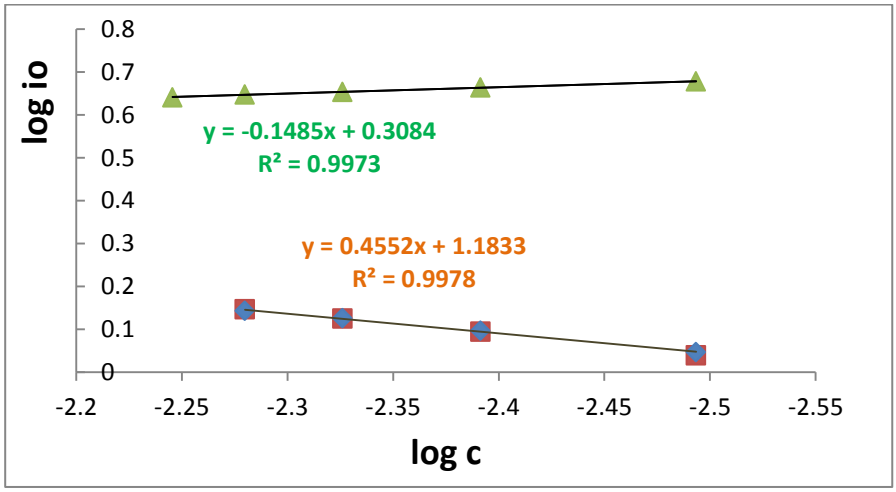
الشكل(13) العلاقة بين logId−I/I , E لبولاروغرام إرجاع سيبروفلوكساسين على مسرى الكربون الزجاجي في الوسط القلوي

نلاحظ أن ميل المستقيم m=−0.0514 ، ويبلغ معامل الارتباط R^2 =0.9827

وبالاعتماد على العلاقة m= 0.059/α.n نجد أن n=1

بطريقة ممائلة حسبنا عدد الالكترونات في الموجة الثانية:

رسمنا علاقة بين log c , log io



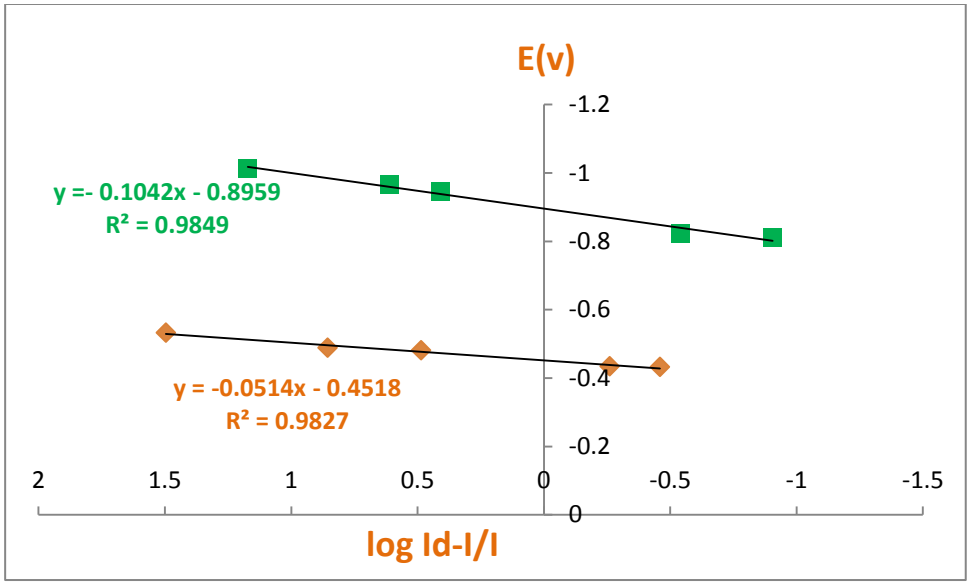
الشكل (14) العلاقة بين log c , log io لبولاروغرام إرجاع سيبروفلوكساسين باستخدام مسرى الكربون الزجاجي في الوسط القلوي للموجتين معاً

من خلال الميل قمنا بحساب معامل النقل α حيث أن: m=0.059 / α.n

(α =0.8516) للموجة الأولى ، (α =0.5448) للموجة الثانية.

حيث بلغ معامل الارتباط للموجة الاولى R^2= 0.9973، وللموجة الثانية 0.9978 R^2=

بعد ذلك رسمنا العلاقة بين E , log Id−I/I

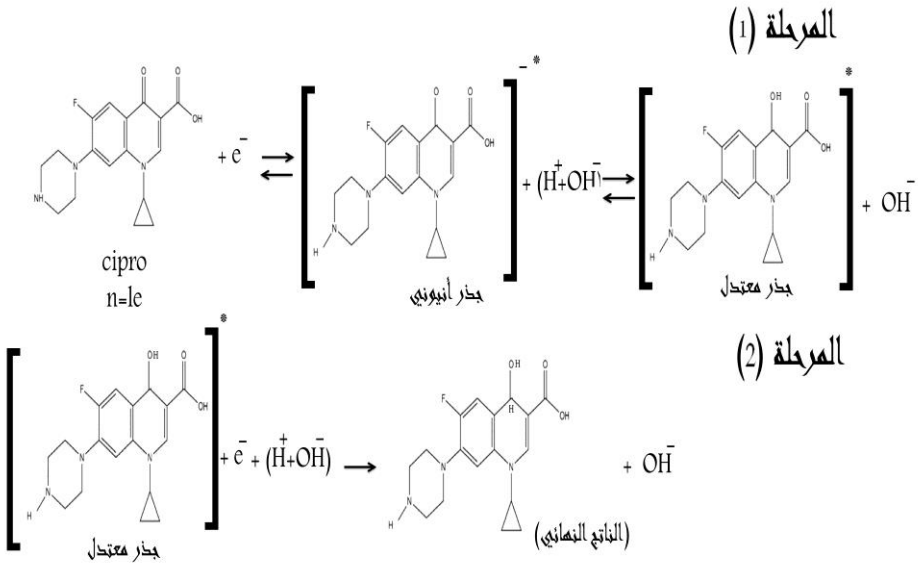


الشكل(15) العلاقة بين log Id−I/I, E لبولاروغرام إرجاع سيبروفلوكساسين على مسرى الكربون الزجاجي في الوسط القلوي للموجتين معاً

نلاحظ أن ميل المستقيم , m=− 0.0514 وبالاعتماد على العلاقة m=0.059/αn نجدأن n= 1 للموجة الأولى.

وميل المستقيم للموجة الثانية m=− 0.1042 وبالاعتماد على العلاقة m=0.059/αn نجدأن n= 1 للموجة الثانية.

اقتراح آلية التفاعل:



تفسير النتائج في الوسط القلوي:

- نلاحظ ظهور موجتين كاتوديتين ناتجتين عن إرجاع زمرة CO إلى الزمرة C–OHعلى مرحلتين تتضمن كل مرحلة نقل الكترون واحد.
- انزياح كمونات الإرجاع إلى القيم الأكثر سلبية، وذلك لأن عملية نقل البروتون تحدث في خطوة لاحقة لنقل الالكترون (الكترون_بروتون) على التوالي.[11]
- تتضمن آلية التفاعل انتقال (الكترون_بروتون)في الخطوة الأولى ، و(الكترون_بروتون) في الخطوة الثانية ، حيث نحصل في الخطوة الأولى على أنيون جذري يضم بروتون ليتحول إلى جذر معتدل ، ثم يُضاف في الخطوة الثانية (الكترون_بروتون) فنحصل على الناتج النهائي للتفاعل وبسبب قلوية

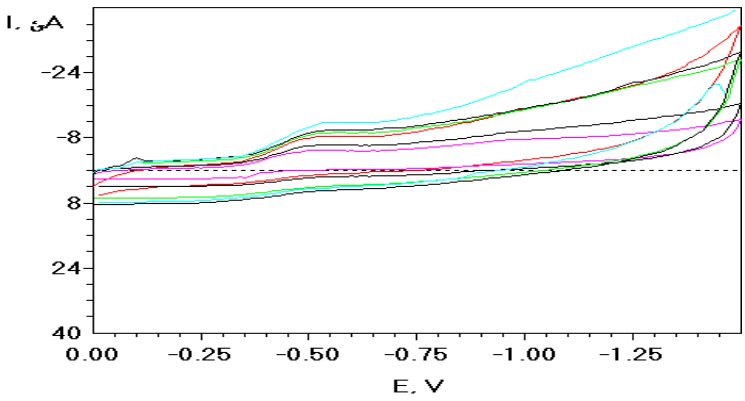
الوسط وفقره بالبروتونات تكون عملية البرتنة بطيئة لذا من السهل الحصول على الجذر الآنيوني في المرحلة الأولى.

جدول(1): يوضح مقارنة النتائج التي حصلنا عليها في الوسطين الحمضي والقلوي.

الوسط	E (mv)		pH	ملاحظات
الحمضي	−412.9		0.3	قمة واحدة
القلوي	−995.0	−444.5	13.7	قمتين

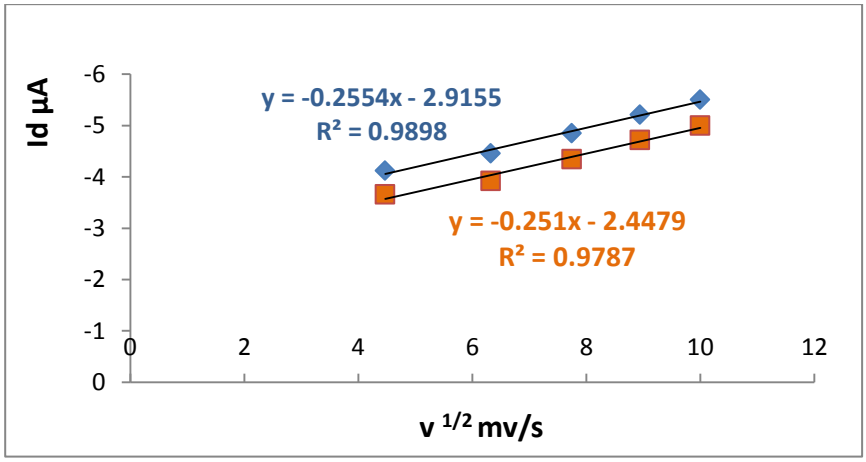
3) دراسة تأثير سرعة المسح في الإرجاع الكهركيميائي لسيبروفلوكساسين في الوسط القلوي:

تم دراسة الإرجاع الكهركيميائي لسيبروفلوكساسين عند معدلات مسح مختلفة (20,40,50,60,80,100 mv/s) بوجود وسط قلوي (0.5 M NaOH) ككهرليت داعم لتحديد آلية انتقال جزيئات سيبروفلوكساسين من عمق المحلول إلى سطح مسرى الكربون الزجاجي باستخدام الطريقة الفولتومترية الحلقية ، لتحديد فيما إذا كانت عملية الإرجاع الكهركيميائي خاضعة للحركية الانتشارية ، اعتماداً على دراسة تغيرات شدة تيار الذروة مع تغير معدلات المسح المطبقة كما هو موضح بالشكل(14).



الشكل (14) تأثير سرعة المسح على عملية الإرجاع الكهركيميائية للسيبروفلوكساسين على مسرى الكربون الزجاجي في الوسط القلوي

نلاحظ من الشكل ظهور موجتين كاتوديتين عند جميع معدلات المسح المطبقة ، كما نلاحظ ارتفاع القيم الحدية للتيار بزيادة سرعة مسح الكمون، ولتوضيح طبيعة العلاقة بين تغير القيم الحدية للتيار مع تغير معدلات المسح المطبقة تم رسم منحني العلاقة بين Id و الجذر التربيعي لمعدلات سرعة المسح المطبقة كما في الشكل:



الشكل (15)العلاقة بين التيار الحدي(Id)والجذر التربيعي لسرعة المسح ($v^{1/2}$) في عملية الارجاع الكهركيميائية لسيروفلوكساسين على مسرى الكربون الزجاجي في الوسط القلوي للموجتين معاً

يوضح الشكل أن التابعية بين القيم الحدية للتيار، والجذر التربيعي لمعدلات المسح المطبقة خطية ، ويبلغ معامل الارتباط R^2 =0.9898 للموجة الأولى، و R^2=0.9787 للموجة الثانية، وبذلك يمكننا الحكم بأن آلية انتقال جزيئات سيبروفلوكساسين في الوسط القلوي من عمق المحلول إلى سطح مسرى الكربون الزجاجي تتم وفق الحركية الإنتشارية .

4_ الخلاصة والاستنتاجات :

- تم في هذا البحث دراسة سلوك الإرجاع الكهركيميائي لسيبروفلوكساسين على مسرى الكربون الزجاجي في أوساط حمضية وقلوية حيث أن الدراسات السابقة ركزت على عملية الأكسدة فقط دون البحث في عملية الإرجاع .
- أعطت دراستنا نتائج حول الحركية المسيطرة على التفاعل وآلية التفاعلات التي تجري في الوسطين الحمضي والقلوي بمشاركة الكترونان فقط.
- تخضع عملية الإرجاع في كل من الأوساط المذكورة إلى الحركية الانتشارية.

5_المراجع:

1. عصام القلق ، جمال حمدو ، التحليل الآلي (1) ، منشورات جامعة دمشق ،2011-2012
2. Protti.P , (2001) , Introduction to modern voltammetric and Polarographic analysis techniques , Amel electrochemistry , pp.1-37
3. Krishnan .G , 2001 , cyclic voltammetry , Russ college of engineering and technology , pp.1-34.
4. Protti . P , 2001 , Introduction to Modern voltammetric and Polarographic analysis Techniques , IV edition
5. Ozkan S. Electroanalytical methods in pharmaceutical analysis and their validation. New York: HNB Pub; 2012.
6. ديب باكير ، سمير نقار ،حر كية التفاعالات الكيميائية ، منشورات جامعة البعث 2011 -2012
7. Usla B.,Bozal B.,Kuscu M., Anodic voltammetry of ciprofloxacin and its analytical applicatio The open chemical and biomedical methods journal 3: (2010) .,p 108-1014.
8. Diab N.,Abu shaqair I.,Salim R.,Alsubu M., The behavoir of ciprofloxacin at a DNA modified Glassy carbon electrodes . INT.J .electrochem .sci 9: (2014) .p1771-1783
9. Agnes,I bnu gholib,Abdul rohman.,Liquid chromatography with UV detection for simultaneous determination of

ciprofloxacin and metronidazole .,Journal technology science engineering 72:1(2015)p 45-47..

10. Kawas A.,Abdul aziz M.,Odewunmi N., Hassan V., Alsharaa A., Electroanalytical Determination of antibacterial ciprofloxacin in pure form and in drug formulations .Arab .j.sci eng 39: (2014) .p131-138

11. Kassab N.M.,Singh A.I.C.,Kedor –Hackmam E.R.M.,Santoro M.I.R.M., Quantitative determination of ciprofloxacin and norfloxacin in pharmaceutical preparations by high performance liquid chromatography .,Brazilian journal of pharmacetical sciences 41(4).,(2005)

.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

12 .Dang hoang V.,Thi yen N., Adsorptive cathodic stripping voltammetric determination of ciprofloxacin in bulk power .pharmaceutical dosage forms and urine . tropical journal of pharmaceutical Research 12(5): (2013) .,p783-790.

دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية والضوئية لمركب أوكسي البنزن

إيناس غانم غالي* أ.د. عدنان كودلأ **

ملخص البحث

تمّت دراسة تأثير الضوء على الخصائص البنيوية و الإلكترونية لمادة أوكسي البنزن في الحالة السائلة بوجود مذيب الأسيتون، بالاعتماد على نظرية تابعية الكثافة المستقلة عن الزمن (DFT) والمتعلقة بالزمن (TD-DFT) حيث تم استخدام طريقة (B3LYP) والمجموعة القاعدية الموسعة [6-311+g(d,p)] وذلك باستخدام برامج (GaussView6.0) و (Gaussian09). بعد تحديد البنى الهندسية الفضلى لهذا المركب في الحالة الأساسية (قبل التعريض للضوء) والحالة المثارة (بعد التعريض للضوء)، تمّ إيجاد الخصائص البنيوية وملاحظة التغيرات الحاصلة في أطوال الروابط والزوايا نتيجة التعريض للضوء، ثم تمّ حساب الخصائص الإلكترونية وتبَيَّن تأثر هذا المركب بالضوء وزيادة الفعالية الكيميائية له. كما تمت دراسة الخصائص الضوئية كطاقة الامتصاص والإصدار بالفلورة والفسفرة وطاقة التنشيط والمردود الكوانتي وذلك من أجل معرفة الحساسية الضوئية والنشاط الضوئي للمركب. وأخيراً تمّ حساب طيفي IR و UV-Vis للمركب كوانتياً وتسجيلهما تجريبياً.

الكلمات المفتاحية : أوكسي البنزن، نظرية تابعية الكثافة (DFT) & (TD-DFT) ، طاقة الامتصاص، الفلورة ، الفسفرة ، الخصائص الضوئية.

***طالبة ماجستير– كلية العلوم – جامعة البعث – حمص. سورية.**

****أستاذ في قسم الكيمياء– كلية العلوم – جامعة البعث– حمص. سورية.**

Studying the Structural, Electronic and Optical Properties of Oxybenzone

Abstract

In this work, the effect of light on structural and electronic properties of Oxybenzone was studied in liquid state in the presence of Acetone as a solvent using density functional theory (DFT) and Time Dependent - Density Functional Theory (TD-DFT) using B3LYP method and 6-311+ G (d, p) basis set, by Gaussian09 and GaussView6.0 programs.

Initially, the optimal structures were determined in the ground state (before exposure to light) and excited states (after exposure to light). By the studying of the structural properties was observed changes on bond lengths and bond angles due to effect of light. Then the electronic properties were calculated and its result was increase the activity of this compound after exposure to light. In addition, the optical properties such as absorption energy, fluorescence and phosphorescence emission, and quantum yield that were studied for knowing photosensitivity of Oxybenzone and their optical activity. In the end, IR and UV-Vis spectra were found.

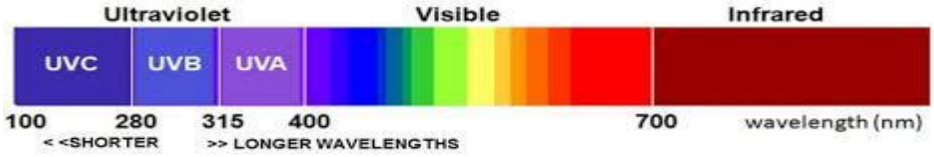
Key words: Oxybenzone**,** absorption energy, density functional theory (TD-DFT) & (DFT)**,** quantum yield**,** fluorescence**,** phosphorescence, optical properties.

1) المقدمة والدراسة المرجعية (Introduction and Reference study):

تم تصنيف علم الكيمياء الى فروع مختلفة ليسهل دراستها؛ فكانت الكيمياء الفيزيائية والعضوية والكمومية والضوئية والتحليلية واللاعضوية والحيوية ...الخ.

تُعد الكيمياء الضوئية من أهم فروع الكيمياء التي لا غنى عنها في الوقت الحاضر نظراً لدورها الأساسي في الحياة، حيث تُعد الشمس المصدر الأساسي للضوء وسبب لوجود واستمرار الحياة.

لقد استُخدم مصطلح الكيمياء الضوئية لوصف التفاعلات الكيميائية الناتجة عن امتصاص الأشعة فوق البنفسجية التي تتراوح أطوال أمواجها (100-400 nm) أو الضوء المرئي الذي تتراوح أطوال أمواجه (400-750 nm) أو الأشعة تحت الحمراء التي تتراوح أطوال أمواجها (750–4000 nm) كما هو موضح بالشكل (1):



الشكل (1): الاطوال الموجية للضوء المرئي وفوق البنفسجي.

التفاعل الكيميائي الضوئي هو تفاعل ناتج عن امتصاص الطاقة على شكل ضوء، حيث نتيجة امتصاص الجزيئات للضوء تُخلق حالات مثارة انتقالية تختلف خصائصها الفيزيائية والكيميائية بشكل كبير عن الجزيئات غير المُثارة.

إن استخدام الضوء لتحفيز التفاعلات الكيميائية هي واحدة من أكثر الطرائق فعالية وانتقائية، فعندما تمتص جزئية ما فوتوناً ضوئياً تتغير بنيتها الالكترونية، وتتفاعل بشكل مختلف مع الجزيئات المتفاعلة الأخرى. والطاقة التي تمتصها الجزيئة نتيجة تعرضها للضوء تسبب تغيرات ضوئية في الجزيئة أو في جزيئة مجاورة[1].

تم استخدام الكيمياء الضوئية في دراسة وصناعة الكثير من المواد والمركبات المستهلكة في العالم منها مواد التنظيف ومركبات العناية بالشعر وطلاء الأظافر ومستحضرات التجميل والمركبات الدوائية[2-4].

في الوقت الحاضر تشكل منتجات العناية بالبشرة أهمية جمالية وصحية للإنسان، ومن هذه المنتجات المركبات الواقية من الشمس، حيث دُرست بشكل موسع عالمياً لما لها من أهمية كونها تُستخدم على البشرة الخارجية وتتعرض للضوء المرئي والأشعة فوق البنفسجية المنبعثة من الشمس.

إن ارتباط أشعة الشمس بتلف الجلد معروف منذ العصور الوسطى، وقد تم استخدام أدوات واقية من الشمس منذ الحضارات القديمة للحد من التعرض لأشعة الشمس[5].

ووفقاً لموقعي "الموسوعة البريطانية" و"المكتبة البريطانية"، كان أول استخدام لمظلة واقية من الشمس قبل حوالي 4 آلاف عام في مصر وبلاد الرافدين واليونان والصين، واستخدم المصريون القدماء مظلات مصنوعة من تشكيلات بسيطة من أوراق النخيل والبردي والريش المثبتة على عصا، وسرعان ما تطورت إلى أداة يستخدمها النبلاء والزعماء الدينيون والملوك.

إن الأشعة فوق البنفسجية تؤثر بشكل مباشر على الجلد الذي هو خط دفاع الجسم الأول للتعرض الخارجي، حيث تظهر علامات الشيخوخة بشكل أكثر وضوحاً في الجلد، على الرغم من أن شيخوخة الجلد لا تشكل تهديداً لشخص ما، إلا أنها قد يكون لها تأثير ضار على نفسية الشخص، إذ تحدث معظم حالات سرطان الجلد في مناطق الجسم الأكثر تعرضاً للشمس مثل الوجه والرقبة والرأس واليدين[6]، حيث تُعد الواقيات الشمسية مكوناً متطوراً باستمرار في الأسلحة العلاجية لأخصائي الأمراض الجلدية.

إن الاستخدام الأساسي لواقيات الشمس هو حماية الجلد من تأثيرات قصيرة وطويلة الأمد للأشعة فوق البنفسجية[7]. يُعد ضوء الأشعة فوق البنفسجية جزءاً من الضوء ويمتد بطول موجة من (100-400 nm). وينقسم طيف الأشعة فوق البنفسجية الى ثلاثة أقسام:

1- UVC (100-290 nm): ليس له أهمية طبية بسبب ترشيحه بالكامل بوساطة طبقة الأوزون.

2- UVB (290-320 nm): تحفز الأشعة فوق البنفسجية المتوسطة UVB إنتاج صبغة الميلانين وتحفز خلايا الجلد لإنتاج بشرة أكثر سمكاً، مما يؤدي الى انتاج تان طويل الأمد (التان هو إسمرار البشرة نتيجة التعرض لأشعة الشمس)، كما أنها السبب الرئيسي لحروق الشمس.

3- UVA (320-400 nm): ينشط ضوء UVA الميلانين الموجود بالفعل على البشرة لإنتاج تان قصير الأمد. يخترق الجلد أعمق بكثير من الأشعة UVB ويمكن أن يسبب ضرراً طويل الأمد للجلد مثل شيخوخة الجلد وممكن أن يؤدي الى طفرات في الحمض النووي، والتي إذا لم يتم إصلاحها قد تؤدي إلى سرطان الجلد[5].

تتكون واقيات الشمس عادة من أكثر من مرشح للأشعة فوق البنفسجية مما يوفر نطاقاً واسعاً من الحماية، يتم حالياً استخدام نوعين من المرشحات:

المرشحات العضوية مثل: Oxybenzone – Octyl methoxycinnamate.

المرشحات غير العضوية مثل: Zinc oxide – Titanium dioxide [8].

عامل الوقاية الشمسي SPF (Sun Protection Factor):

إن قياس عامل الحماية من الشمس هو الطريقة المثلى لتحديد فعالية تركيبة واقي الشمس، تعتمد وظيفته على قدرته على امتصاص أو عكس أو تشتيت أشعة الشمس[9].

عادةً ما يتم التعبير عن فعالية الواقي الشمسي بوساطة عامل الحماية من أشعة الشمس (SPF) والذي يعرف بأنه طاقة الأشعة فوق البنفسجية المطلوبة لإنتاج الحد الأدنى من جرعة الحمامي (MED) للجلد المحمي مقسومة على طاقة الأشعة فوق البنفسجية المطلوبة لإنتاج (MED) على جلد غير محمي. يتم تعريف الحد الأدنى من الجرعة الحمامية (MED) "Minimal Erythema Dose" على أنها أقل فترة زمنية أو جرعة

من الأشعة فوق البنفسجية يكفي لإنتاج حد أدنى من احمرار الجلد غير المحمي[6]. إن أرقام معامل الحماية من الشمس هي تقدير للمدة التي يمكن للمرء أن يبقى فيها في الشمس قبل الاختراق مقارنة بعدم استخدام واقي الشمس[9]. كلما ازداد عامل الحماية من الشمس كان المنتج أكثر فعالية في منع حروق الشمس[6]. وهناك أربع فئات لعامل الحماية SPF حسب المفوضية الأوروبية[10]:

SPF (6-10): حماية منخفضة

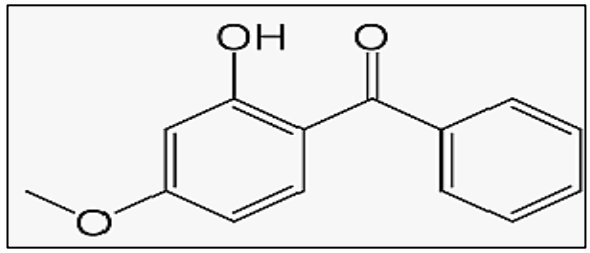
SPF (15-25): حماية متوسطة

SPF (30-50): حماية عالية

SPF (+50): حماية عالية جداً

المركب Oxybenzone:

يتم استخدامه كمرشح للأشعة فوق البنفسجية واسع النطاق نظراً لامتصاصه كلاً من UVB و UVA، ويُعرف أيضاً باسم Benzophenone-3، واسم 2-Hydroxy-4-Methoxybenzophenone [11] وهو يستخدم في واقيات الشمس بتركيز أقصى مسموح به بنسبة (6%) في الولايات المتحدة[12].



الشكل (2): الصيغة البنائية لمركب أوكسي البنزن

2) أهمية وأهداف البحث (Importance and Aims of the Research):

إن تحديد شروط سلامة مكونات الواقي الشمسي المعرض لأشعة الشمس (طول موجة الإشعاع ، تواتر الإشعاع)، يقلل من الآثار السلبية الناجمة عن تفكك بعض هذه المكونات والحفاظ على الواقي الشمسي لأطول فترة ممكنة مما يساهم في الحفاظ على جمال البشرة وسلامتها.

سيتم في هذا البحث:

- ✓ معرفة التغيّرات البنيوية والإلكترونية التي يسببها الضوء لبعض مكونات الواقي الشمسي.
- ✓ دراسة الخصائص الضوئية لهذا المركب.
- ✓ تحديد الحساسية الضوئية (طول موجة الامتصاص، تواتر الاشعاع) لهذا المركب.

3) أدوات البحث (Research Tools):

- ➢ **الطريقة الكوانتية (Quantum-chemical Method):**

تمّ في هذا العمل استخدام طريقة (DFT/B3LYP) وهي عبارة عن طريقة تابعية الكثافة المستقلة عن الزمن DFT المطورة من قبل بيكي[13](A.D.Becke) ولي–يانغ–بار [14](C.Lee,W.Yang ,R.G.Parr) ، وكذلك طريقة تابعية الكثافة المتعلقة بالزمن (TD-DFT) [15].

وهنا لابد من التأكيد على أن دراسات عديدة قد أثبتت أن تطبيق طريقة DFT/B3LYP على جملة ما (ذرة، جزيئة، أيون، ...) قد أعطى نتائج عالية الدقة، كما أنها تسمح بحساب الخصائص البنيوية والإلكترونية والضوئية للجمل المدروسة.

- ➢ **الحسابات (Calculations):**

باستخدام برنامجي Gaussian03 [16] و Gaussian09 [18,17] نفذت حسابات DFT/B3LYP/6-311+g(d,p) على الذرات (الهيدروجين والكربون والأكسجين) وعلى

الجزيئة (أوكسي البنزن) المكونة من الذرات السابقة. من أجل ذلك كان لابد من إدخال المعاملات الخاصة بالذرة أو المركب المدروس عبر واجهات بيانية صُممت لعمل برامج غاوصيان (Gaussian03W , Gaussian09W ... الخ) مثل (GaussView5.0[19] ، GaussView6.0[20] ، HyperChem[21] ، ... الخ) وهي عبارة عن برامج مستقلة. وهنا تم استخدام الواجهة البيانية GuassView6.0.

يتم حساب طاقة التفكك D_e (Dissociation energy) للجزيئة M كما يأتي:

$$\mathbf{D_{e\,(M)} = \sum_{A=1}^{N} E_i\,(A) - E_i\,(M)} \qquad \mathbf{(1a)}$$

حيث:

$\mathbf{E_i\,(A)}$: الطاقة الكلية الإلكترونية للذرة A (total electronic energy)

$\mathbf{E_i\,(M)}$: الطاقة الكلية الإلكترونية للجزيئة M (total electronic energy)

ويُمكن أن تُضاف إليها طاقة النقطة الصفرية كحد تصحيح:

$$\mathbf{D_{e\,(M)} = \sum_{A=1}^{N} E_i\,(A) - \left(E_i\,(M) + \varepsilon_{ZPE}\,(M)\right)} \qquad \mathbf{(1b)}$$

حيث:

$\mathbf{\varepsilon_{ZPE}\,(M)}$: طاقة النقطة الصفرية للجزيئة M (Zero-point vibrational energy)

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

$$\mathbf{E_{gap} = |\varepsilon_{HOMO} - \varepsilon_{LUMO}|} \qquad \mathbf{(2)}$$

حيث:

$\mathbf{\varepsilon_{HOMO}}$: طاقة أعلى مدار جزيئي مشغول بالإلكترونات:
(Energy of highest occupied molecular orbital)

$\mathbf{\varepsilon_{LUMO}}$: طاقة أخفض مدار جزيئي غير مشغول بالإلكترونات:
(Energy of lowest unoccupied molecular orbital)

تتم دراسة الخصائص الطيفية لبعض مكونات الواقي الشمسي باستخدام الطريقتين DFT/B3LYP(6-311+g(d,p)) و TD-DFT/B3LYP(6-311+g(d,p)) من خلال:

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

$$\mathbf{D = \mu_p^2 = const_2 \times \frac{f}{\bar{\nu}}} \qquad \mathbf{(3)}$$

حيث D مربع عزم ثنائي الأقطاب واحدته ($esu^2 . cm^2$) وعزم ثنائي الأقطاب واحدته (C. m) أو (Debye). علماً أن:

$$\mathbf{const_2 = \frac{3\hbar e^2}{4\pi m_e c} = 0.213\times10^{-29}\ cm\,.esu^2}$$

– تحديد طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis spectrum) كوانتياً من خلال حساب تغيرات شدة الهزاز (الامتصاصية) بدلالة تغيّر طول الموجة وفق العلاقة الآتية:

$$\mathbf{f = const_1 \times \int_{band} \varepsilon(\lambda)\, d\lambda} \qquad \mathbf{(4)}$$

حيث $\boldsymbol{\varepsilon(\lambda)}$ معامل الامتصاص الجزيئي واحدته ($L.mol^{-1} . cm^{-1}$) ويرتبط بمعامل التخامد الجزيئي بالعلاقة الآتية:

$$\boldsymbol{\alpha(\lambda) = 2.303 \times C \times \varepsilon(\lambda)} \qquad \mathbf{(5)}$$

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

علماً أن:

$$\mathbf{ln10 = 2.303}$$

$$\mathbf{const_1 = \frac{2303\ m_e\ c^2}{\pi\ e^2\ N_A} = 4.319\times10^{-9}}$$

كما تتم دراسة الخصائص الضوئية لبعض مكونات الواقي الشمسي باستخدام الطريقة TD-DFT/B3LYP(6-311+g(d,p)) من خلال:

- حساب طاقة الامتصاص من خلال حساب الفرق بين الطاقة الإلكترونية الكلية للجزيئة في الحالة الأساسية (قبل التعريض للضوء) والطاقة الإلكترونية الكلية للجزيئة في الحالة المُثارة (بعد التعريض للضوء) وفق العلاقة الآتية:

$$\mathbf{\varepsilon_{Absorption} = (optimized\ ground\ state) - (excited\ states)} \qquad \mathbf{(6)}$$

وطول موجة الضوء الممتص (أي اللازم لإثارة الجزيئة)، فيُحسب كما يأتي:

$$\mathbf{\varepsilon_{absorpion} = h\nu_{absorpion} = h\frac{c}{\lambda_{absorpion}}} \qquad \mathbf{(7)}$$

$$\mathbf{\Rightarrow \quad \lambda_{absorpion} = \frac{h\,c}{\varepsilon_{absorpion}}}$$

حيث: h : ثابت بلانك

$$\mathbf{h = 6.626\times10^{-27}\ erg\times s\ = 4.1346\times10^{-15}\ eV\times s}$$

c : سرعة الضوء

$$\mathbf{c = 3\times10^{10}\ cm\times s^{-1} = 3\times10^{17}\ nm\times s^{-1}}$$

- حساب طاقة الإصدار بالفلورة من خلال تحديد طاقة الحالة المُثارة الأُحادية الأولى:

$$\mathbf{\varepsilon^F_{emission} = E_i\ (optimized\ ground\ state) - E_i\ (optimized\ first\ excited\ singlet\ state)} \qquad \mathbf{(8)}$$

وطول موجة الضوء الصادر بالفلورة، فيُحسب كما يأتي:

$$\lambda^{F}_{emission} = \frac{h\,c}{\varepsilon^{F}_{emission}} \qquad (9)$$

– أما طاقة الإصدار بالفسفرة فتُحسب من خلال تحديد طاقة الحالة المُثارة الثلاثية الأولى:

$$\varepsilon^{Ph}_{emission} = E_i\ (\text{optimized ground state}) - E_i\ (\text{optimized first excited triplet state}) \qquad (10)$$

وطول موجة الضوء الصادر بالفسفرة من العلاقة:

$$\lambda^{Ph}_{emission} = \frac{h\,c}{\varepsilon^{Ph}_{emission}} \qquad (11)$$

وتحسب الطاقة التي امتصتها الجزيئة والتي استخدمت في التنشيط (تغيير البنية الإلكترونية والهندسية للجزيئة وبالتالي حدوث التفاعل) من العلاقة:

$$\varepsilon_{activation} = \varepsilon_{absorption} - \varepsilon^{F}_{adiabatic} \qquad (12)$$

ويتم حساب المردود الكوانتي من العلاقة:

$$\phi = \frac{\varepsilon_{activation}}{\varepsilon_{absorption}} \qquad (13)$$

ومردودي الفلورة والفسفرة من العلاقتين:

$$\phi^{F} = \frac{\varepsilon^{F}_{emision}}{\varepsilon_{absorption}} \qquad (14)$$

$$\phi^{Ph} = \frac{\varepsilon^{Ph}_{emision}}{\varepsilon_{absorption}} \qquad (15)$$

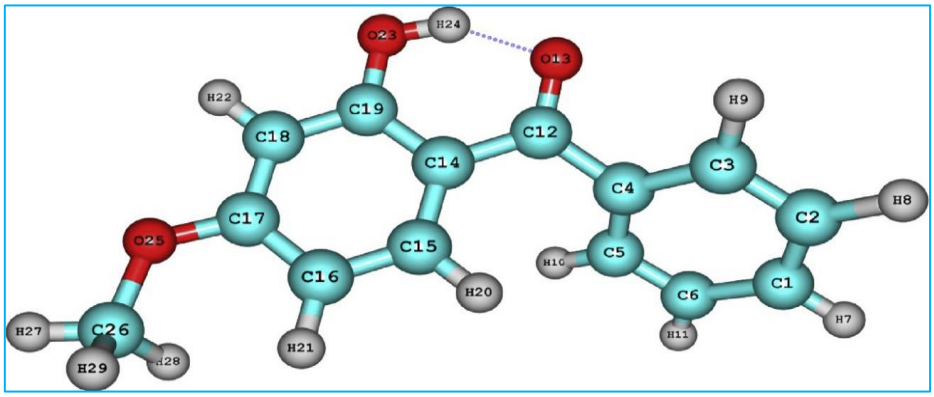
- رسم مخطط جابلونسكي من أجل المركب المدروس.

4) النتائج والمناقشة (Results and Discussion):

تمّت دراسة تأثير الضوء على الخصائص البنيوية والإلكترونية لمادة أوكسي البنزن في الحالة السائلة بوجود مذيب الأسيتون بالاعتماد على نظرية تابعية الكثافة المستقلة عن الزمن (DFT) والمتعلقة بالزمن (TD-DFT).

ولكي يتم اعتماد الطريقة الكوانتية والتأكد من صحتها تم حساب الثوابت البنيوية (أطوال الروابط ، الزوايا) لأوكسي البنزن في الحالة الأساسية ومن ثم مقارنة القيم المحسوبة في هذا العمل مع نتائج مرجعية[22].

ويتضمن الجدول **(1)** أهم الثوابت البنيوية المحسوبة لأوكسي البنزن (في الأسيتون) مع القيم المرجعية الموافقة (في الماء) في الحالة الأساسية، حيث وجد توافق جيد جداً، لذلك تم اعتماد هذه الطريقة (أي طريقة B3LYP/6-311+g(d,p)) من أجل تنفيذ الحسابات اللاحقة. ويُبيّن الشكل **(2)** ترقيم الذرات في مركب أوكسي البنزن المستخدمة في الجدول **(1)**.



الشكل (3): ترقيم الذرات في مركب أوكسي البنزن.

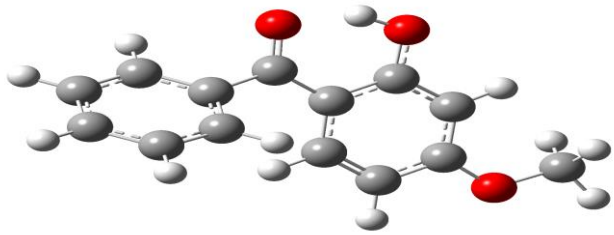
الجدول (1): الخصائص البنيوية لأوكسي البنزن في الحالة الأساسية (قبل التعريض للضوء)

Bond Lengths(Å)	كوانتياً	مرجعياً*	Bond Angles(°)	كوانتياً	مرجعياً*
C1-C2	1.39	1.39	C2-C1-C6	119.9	119.9
C3-C4	1.4	1.4	C1-C2-C3	120.07	120.1
C5-C6	1.39	1.39	C4-C5-C6	120.1	120.2
C1-H7	1.08	1.08	C1-C6-C5	120.1	120.1
C6-H11	1.08	1.08	C6-C1-H7	120	120
C4-C12	1.49	1.49	C3-C2-H8	119.8	119.8
C12-C14	1.46	1.46	C4-C5-H10	120.1	120
C12-O13	1.24	1.24	C4-C12-O13	117.5	117.7
C14-C15	1.41	1.4	C12-C14-C15	123.2	123.1
C16-C17	1.41	1.4	C12-C14-C19	119.4	119.4
C18-C19	1.39	1.39	C16-C15-H20	118.7	118.6
C15-H20	1.08	1.08	C16-C17-O25	115.6	115.6
C16-H21	1.08	1.08	C18-C17-O25	124	124
C19-O23	1.34	1.33	C18-C19-O23	117.4	117.8
O23-H24	0.99	0.98	C19-O23-H24	105.99	106.8
C17-O25	1.34	1.35	O25-C26-H27	105.5	105.6

*taken from Ref.[22]

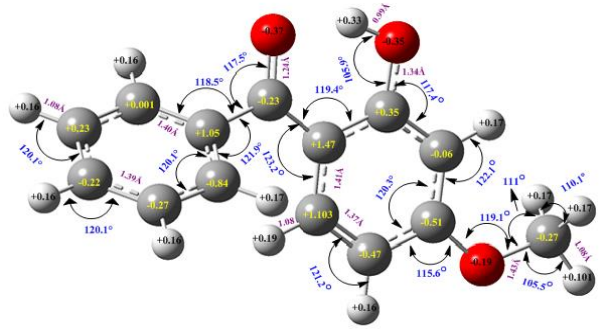
1. تأثير الضوء على الخصائص البنيوية والإلكترونية:

كخطوة أولى تمّت دراسة تأثير الضوء على الخصائص البنيوية لأوكسي البنزن في الحالة السائلة بوجود مذيب الأسيتون، حيث يُظهر الشكل **(4)** البنية الهندسية الفُضلى لأوكسي البنزن:

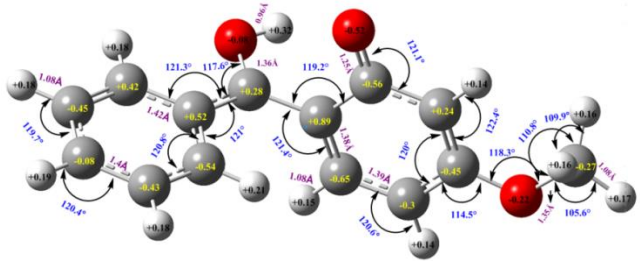


الشكل (4): البنية الهندسية الفُضلى لأوكسي البنزن

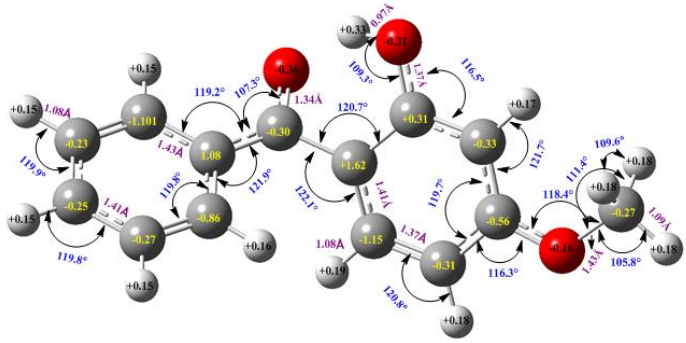
تم إيجاد البنية الهندسية الفضلى لجزيئة أوكسي البنزن في الحالة الأساسية وكذلك في الحالة المثارة الأحادية والثلاثية، يُظهر الشكل **(5)** هذه البنى الفراغية مع توزع الشحنات الجزئية Q مقدرة بالإلكترون وأطوال الروابط بالأنغستروم والزوايا بالدرجات.



(5-a)



(5-b)



(5-c)

الشكل (5): البنى الهندسية الفراغية لأوكسي البنزن

(5-a): البنية الهندسية لأوكسي البنزن قبل التعريض للضوء في الحالة الأساسية.

(5-b): البنية الهندسية لأوكسي البنزن بعد التعريض للضوء في الحالة المُثارة الأحادية.

(5-c): البنية الهندسية لأوكسي البنزن بعد التعريض للضوء في الحالة المُثارة الثلاثية.

وبعد إيجاد البنى الهندسية ومعرفة أطوال الروابط والزوايا تم حساب الخصائص الطاقية و الإلكترونية (طاقة التفكك– عزم ثنائي الأقطاب– طاقتي هومو ولومو– طاقة عرض فجوة الطاقة) في الحالة السائلة بوجود الاسيتون كمذيب قبل التعريض للضوء وبعده، كما يظهر في الجدول **(2)**.

الجدول (2): الخصائص الطاقية والإلكترونية لأوكسي البنزن في الحالة السائلة بوجود الاسيتون كمذيب قبل التعريض للضوء وبعده:

الخاصية	قبل التعريض للضوء (في الحالة الأساسية)	بعد التعريض للضوء		نسبة التغيير			
		في الحالة المثارة الأحادية	في الحالة المثارة الثلاثية	(Erel)		(Erel%)	
D_e (M) (ev)	144.83	142.38	141.37	-2.452	-3.466	-1.692	-2.392
μ_p (Debye)	4.2757	9.8634	8.7338	5.5877	4.4581	130.68	104.26
E_{LUMO} (eV)	-0.074	-0.134	-0.034	-0.059	0.0401	79.49	-53.91
E_{HOMO} (eV)	-0.234	-0.182	-0.124	0.0526	0.1108	-22.44	-47.28
E_{gap} (ev)	0.1599	0.0481	0.0892	-0.112	-0.071	-69.91	-44.2

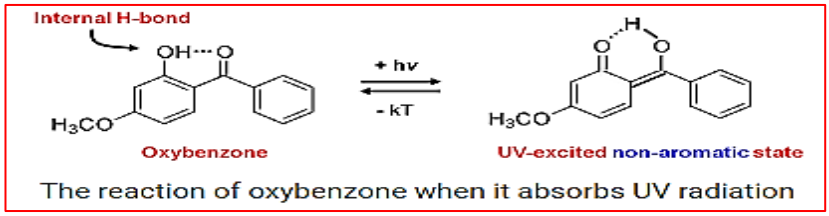
بملاحظة الشكل **(5)** وباستقراء القيم في الجدول **(2)** نلاحظ أن تعريض أوكسي البنزن للضوء أدى إلى:

1. تغير صغير في أطوال الروابط والزوايا، وكذلك تغير في الطبيعة الإلكترونية لبعض أنواع الروابط.
2. حدوث تفاعل فوتودايمر **(Photodimerization)** بعد إثارة الجزيئة ضوئياً، حيث يتغير مكان الرابطة المزدوجة لذرة الأوكسجين.
3. تناقص طاقة تفكك الرابطة بعد تعريض المركب للضوء، مما يعني أن المركب يصبح أقل ارتباطاً ويتفكك بصورة أسرع.
4. تزايد عزم ثنائي الأقطاب في الحالة المثارة الأحادية والحالة المثارة الثلاثية مما يشير إلى تزايد في استقطابية أوكسي البنزن وهذا يؤكد على أن المركب يملك قدرة أكبر على تشتيت الأشعة فوق البنفسجية الضارة.

5. انخفاض طاقة المدار **LUMO** في الحالة المثارة الأحادية مما يدل على فعالية المركب وميوله لاكتساب إلكترونات (خاصية أكسدة).
6. ارتفاع طاقة المدار **HOMO** نتيجة تعريض المركب للضوء، مما يدل أن المركب يصبح أقل استقراراً عند تعريضه للضوء، أي أنه أكثر فعالية.
7. تناقص في عرض فجوة الطاقة أي أن الضوء أدى إلى تقليص عرض المجال المحظور بمقدار (**69.91**%) بالنسبة للحالة المثارة الأحادية و (**44.21%**) بالنسبة للحالة المُثارة الثلاثية، أي أدى إلى زيادة تفاعلية أوكسي البنزن.

نلاحظ من الشكل **(5-b)** حدوث تغيير في توزيع الكثافة الإلكترونية وترتيب الروابط الكيميائية بسبب حدوث تفاعل فوتودايمر **(Photodimerization)** في مركب أوكسي البنزن عند تعريضه للأشعة فوق البنفسجية، هذا التغيير يمكن أن يؤثر على مكان الرابطة المزدوجة للأوكسجين في الهيكل الجزيئي لمركب أوكسي البنزن[23].

حيث أن مركب أوكسي البنزن عندما يمتص الإشعاع فوق البنفسجي يعيد ترتيب نفسه للانتقال الى حالة غير عطرية مُثارة بالأشعة فوق البنفسجية، ويعود السبب الى أن الرابطة الهيدروجينية في أوكسي البنزن توفر آلية فعالة لتفريق الأشعة فوق البنفسجية الممتصة وتُمتص في نطاق **(300-400 nm)** [22].



الشكل (6): تفاعل الفوتودايمر الذي يحدث في أوكسي البنزن نتيجة التعريض للأشعة فوق البنفسجية[24]

2. الخصائص الضوئية ومخطط جابلونسكي:

في الخطوة الثانية تمت دراسة الخصائص الضوئية لأوكسي البنزن بوجود الأسيتون كمذيب مثل طاقات الامتصاص ($\varepsilon_{Absorption}$) والإصدار بالفلورة ($\varepsilon^{F}_{emission}$) والإصدار بالفسفرة ($\varepsilon^{Ph}_{emission}$) والمردود الكوانتي ϕ والعبور بين الانظمة كما هو واضح في الجدول **(4)** الآتي.

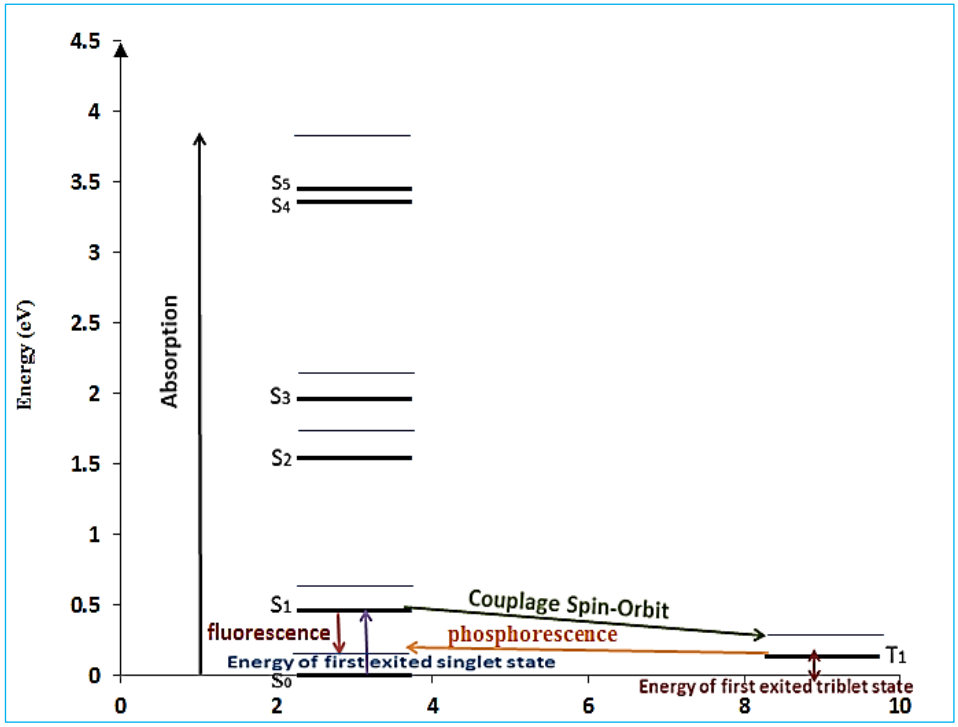
الجدول (4): الخصائص الضوئية لأوكسي البنزن

الخاصية الضوئية	المقادير الفيزيائية	أوكسي البنزن
الامتصاص	$\varepsilon_{Absorption}$ (eV)	3.681
	$\lambda_{Absorption}$ (nm)	336.82
الإصدار بالفلورة	$\varepsilon^{F}_{emission}$ (eV)	0.306
	$\lambda^{F}_{emission}$ (nm)	4054.5
الإصدار بالفسفرة	$\varepsilon^{Ph}_{emission}$ (eV)	0.1285
	$\lambda^{Ph}_{emission}$ (nm)	9655.09
طاقة التنشيط	$\varepsilon_{Activation}$ (eV)	3.218
طاقة العبور بين الأنظمة	$\varepsilon_{Intersystem\ crossing}$ (eV)	0.178
مردود الفلورة	ϕ^{F}	0.083
مردود الفسفرة	ϕ^{Ph}	0.034
المردود الكوانتي	Φ	0.874

نلاحظ من الجدول **(4)** أن قيمة طاقة التنشيط كبيرة، وبالتالي فإن معظم طاقة الامتصاص تُستهلك كطاقة لتنشيط المركب، ويُمكن ملاحظة ذلك من قيمة المردود الكوانتي حيث أن 87% من الضوء الممتص يتحول الى طاقة تُستخدم في تحفيز المركب والمتبقي يُستهلك على شكل حرارة نتيجة الاسترخاءات الاهتزازية، يعود ذلك الى

أن المركب يقوم بتفاعل فوتودايمر عند إثارته بالأشعة. نلاحظ أيضاً أن أطوال موجات الإصدار بالفلورة والفسفرة كبيرة وبالتالي الطاقة منخفضة، يشير ذلك لعدم تمتع المركب بخاصتي الفلورة والفسفرة.

تمّ توصيف مخطط جابلونسكي لأوكسي البنزن، حيث تتم الإثارة نتيجة الانتقالات الإلكترونية من الحالة الأساسية إلى الحالات المُثارة، كما يُبيّن هذا المخطط في الشكل **(7)** عملية الفلورة والعبور بين الأنظمة والفسفرة في الجزيئة.



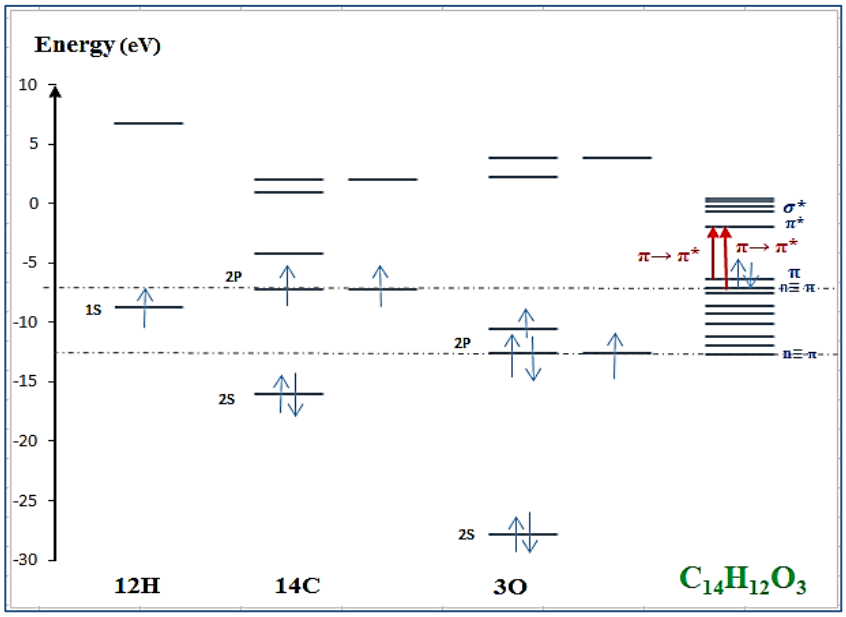
الشكل (7) : مخطط جابلونسكي لأوكسي البنزن

3. الخصائص الطيفية:

كخطوة ثالثة تمت دراسة امتصاصية أوكسي البنزن للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis) والأشعة تحت الحمراء (IR).

❖ طيف الـ UV-Vis:

تمّت دراسة الانتقالات الإلكترونية بالاعتماد على نظرية تابعية الكثافة المتعلقة بالزمن (TD-DFT) باستخدام طريقة (B3LYP) والمجموعة القاعدية الموسعة [6-311+g(d,p)]. يبيّن الشكل **(8)** المخطط الطاقي للمدارات الجزيئية لمركب أوكسي البنزن ويُوضح الانتقالات الإلكترونية:

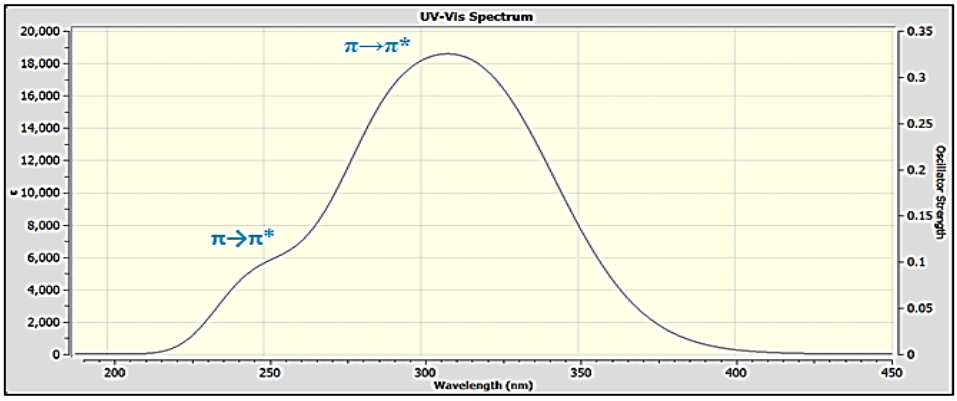


الشكل (8): المخطط الطاقي للمدارات الجزيئية لمركب أوكسي البنزن

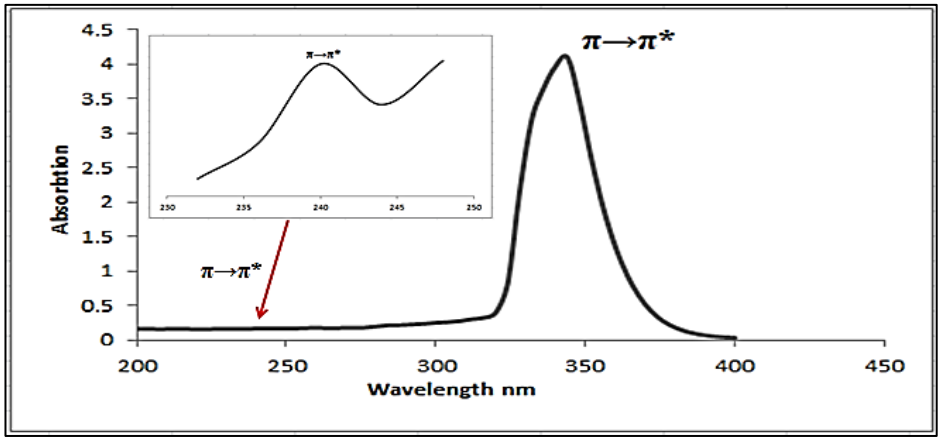
نلاحظ من الشكل **(8)** السابق أن احتمالية الانتقالات الإلكترونية في مركب أوكسي البنزن انتقالين من النوع **(π→ π*)** ، ويمكن مقارنة احتمالية هذه الانتقالات مع طيف (UV-Vis) لذلك تمت دراسة امتصاصية أوكسي البنزن للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis) كوانتياً وتجريبياً، ويُلاحظ ما يأتي:

في الطيف الكوانتي في الشكل **(9)** يُلاحظ وجود قمة امتصاص ذات شدة كبيرة عند القيمة (325 nm) ناتجة عن الانتقال **($\pi \rightarrow \pi^*$)**، وقمة امتصاص ذات شدة صغيرة ناتجة أيضاً عن انتقال من النوع **($\pi \rightarrow \pi^*$)** تظهر عند القيمة (245 nm).

في الطيف التجريبي في الشكل **(10)** يُلاحظ قمتان، تظهر قمة الامتصاص ذات الشدة الكبيرة عند القيمة (350 nm) وقمة الامتصاص ذات الشدة الصغيرة عند القيمة (240 nm) وكلتاهما ناتجتان عن انتقالٍ من النوع **($\pi \rightarrow \pi^*$)**.



الشكل (9): طيف **UV-Vis** لمركب أوكسي البنزن المنحل بالأسيتون المحسوب كوانتياً



الشكل (10): طيف **UV-Vis** لمركب أوكسي البنزن المنحل بالأسيتون المسجل تجريبياً

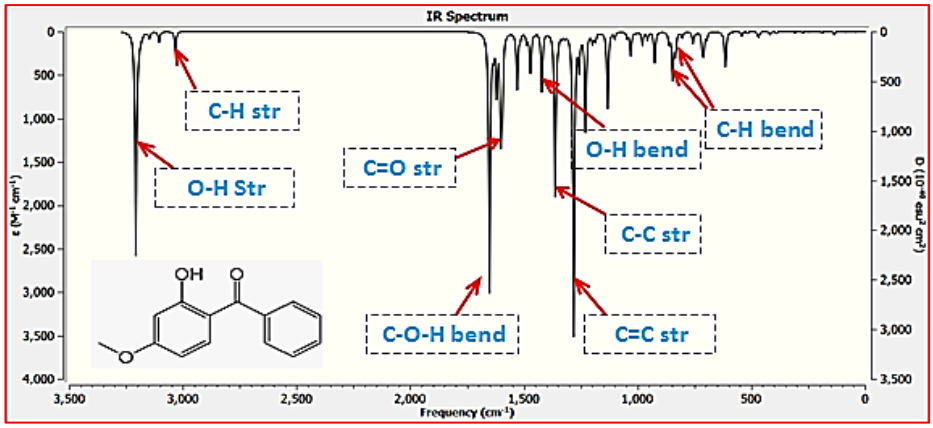
يمكن إدراج نتائج استقراء الأشكال **(9-10)** لأطياف UV-Vis لأوكسي البنزن كوانتياً وتجريبياً كما في الجدول **(5)**.

الجدول (5): قيم الانتقالات الإلكترونية لأوكسي البنزن

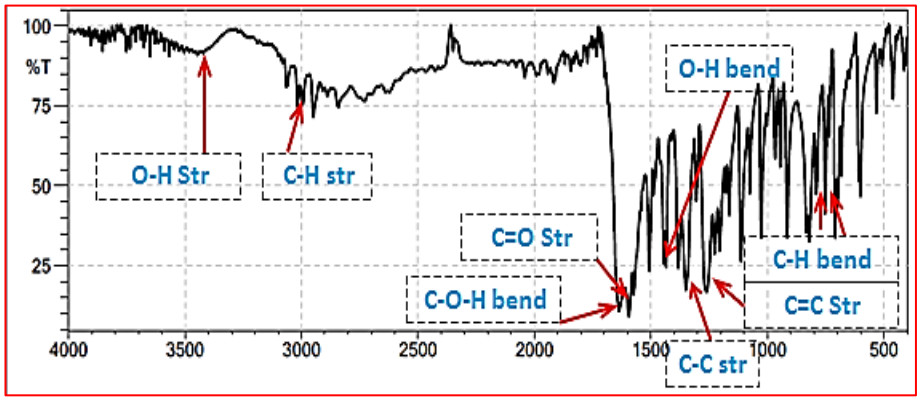
No.	Electronic transitions	Wavelength (nm)	
		Computational	Experimental
λ_{MAX}	$\pi \rightarrow \pi^*$	325	350
λ	$\pi \rightarrow \pi^*$	245	240

❖ **طيف الـ IR:**

يُظهر الشكل **(11)** طيف الأشعة تحت الحمراء لأوكسي البنزن المنحل بالأسيتون المحسوب كوانتياً، ضمن مجال العدد الموجي ($500\text{-}3500cm^{-1}$)، وفيه تلاحظ عصابات امتصاص تعود إلى اهتزازات الامتطاط للرابطة O-H عند ($3206.8\ cm^{-1}$)، كما تلاحظ عصابة امتصاص عند ($1651.5\ cm^{-1}$) تعود لحني للمجموعة C-O-H، وعصابة امتصاص تعود لامتطاط الرابطة C-C عند ($1362.7\ cm^{-1}$)، وعصابة اهتزاز لامتطاط الرابطة C=C عند ($1281.4\ cm^{-1}$) ومن ثم تمت مقارنته مع طيف تجريبي في الشكل **(12)**:



الشكل (11): طيف **IR** لأوكسي البنزن المنحل بالأسيتون المحسوب كوانتياً



الشكل (12): طيف **IR** لأوكسي البنزن في الحالة الصلبة المسجل تجريبياً

ويبين الجدول **(6)** قيم تواترات الاهتزازات لبعض الزمر الوظيفية الموجودة في مركب أوكسي البنزن بناءً على أطياف **IR** الكوانتية والتجريبية.

الجدول **(6)**: قيم تواترات الاهتزاز للزمر الوظيفية لأوكسي البنزن

Functional Group	Wave number (cm^{-1})	
	Computational	Experimental
O-H stretch	3206.8	3400
C-O-H bend	1651.5	1650
C-C stretch	1362.7	1350
C=C stretch	1281.4	1260

5) الخلاصة والاستنتاجات (Summary and Conclusions):

تمت دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية والطيفية والضوئية المميزة لمركب أوكسي البنزن من خلال:

- إيجاد الخصائص البنيوية لأوكسي البنزن ومقارنتها مع القيم المرجعية المتوفرة للتأكد من دقة الطريقة المستخدمة وكانت النتائج متقاربة.

- إيجاد البنى الهندسية المستقرة للمركب المدروس قبل وبعد التعريض للضوء (الحالة المثارة الأحادية والحالة المثارة الثلاثية) حيث لوحظ حدوث تغيير بسيط في أطوال الروابط والزوايا، وتغير في الطبيعة الإلكترونية لبعض الروابط، ولوحظ حدوث تفاعل فوتودايمر **(Photodimerization)** في مركب أوكسي البنزن بعد إثارته ضوئياً.

- حساب بعض الخصائص الإلكترونية مثل طاقة التفكك وعرض فجوة الطاقة وعزم ثنائي الأقطاب ومقارنة هذه القيم في الحالة الأساسية مع القيم في الحالة المثارة حيث يُلاحظ تناقصهم وهذا ما يشير لتأثر المركب بالضوء.

- إيجاد طاقة الامتصاص وطاقة التنشيط لأوكسي البنزن، حيث تبيّن مدى تأثر هذا المركب بالضوء ونشاطه الضوئي.

- تحديد الحساسية الضوئية للمركب السابق من خلال إيجاد تواتر الإشعاع والطول الموجي للضوء الذي تمتصه الجزيئة.

- توصيف مخطط جابلونسكي لأوكسي البنزن اعتماداً على القيم الطاقية.

****

المراجع

References

1. Jaber N._K., **Quantum chemical study of the structural, electronic, spectroscopic and optical properties of doped gold clusters ,** Doctoral-Thesis , 2022 , Albaath-University-Syria.
2. L. Idrees, A. Kodlaa, A. Alali. **Study of the spectroscopic and photochemical properties of several nail polishes using the Quantum-Chemical and experimental methods**. Alley-science.ru. NO.5 (44) (2010) P.21-29.
3. رنيم خانكان، أ.د. عدنان كودلأ. **دراسة تأثير الضوء في الخصائص البنيوية والإلكترونية لحمضي السيتريك والأسكوربيك المستخدمان في منتجات العناية بالشعر**. سلسلة العلوم الأساسية. 44 (18) (2022) ص (147-117).
4. عالية الجندلي الرفاعي، أ.د. عدنان كودلأ. **دراسة تأثير الضوء والخصائص البنيوية والإلكترونية للفينول وبعض مشتقاته.** سلسلة العلوم الأساسية. 44 (15) (2022) ص (18-11).
5. Geoffrey K, Mwangi AN, Maru SM. **Sunscreen products: Rationale for use, formulation development and regulatory considerations**. Saudi Pharmaceutical Journal. 2019 Nov 1;27(7):1009-18.
6. Mbanga L, Mulenga M, Mpiana PT, Bokolo K, Mumbwa M, Mvingu K. **Determination of sun protection factor (SPF) of some body creams and lotions marketed in Kinshasa by ultraviolet spectrophotometry**. Int. J. Adv. Res. Chem. Sci. 2014 Oct;1(8):7-13.
7. Kaimal S, Abraham A. **Sunscreens**. Indian Journal of Dermatology, Venereology and Leprology. 2011 Mar 1;77:238.
8. Ruszkiewicz JA, Pinkas A, Ferrer B, Peres TV, Tsatsakis A, Aschner M. **Neurotoxic effect of active ingredients in**

sunscreen products, a contemporary review. Toxicology reports. 2017 Jan 1;4:245-59.

9. Sayre RM, Agin PP, LeVee GJ, Marlowe E. **A comparison of in vivo and in vitro testing of sunscreening formulas**. Photochemistry and Photobiology. 1979 Mar;29(3):559-66.
10. Osterwalder U, Herzog BS. **Sun protection factors: world wide confusion**. British Journal of Dermatology. 2009 Nov 1;161(s3):13-24.
11. Joseph L, Sajan D, Chaitanya K, Suthan T, Rajesh NP, Isac J.**Molecular structure, NBO analysis, electronic absorption and vibrational spectral analysis of 2-Hydroxy-4-Methoxybenzophenone: Reassignment of fundamental modes**. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2014 Feb 24;120:216-27.
12. Krause M, Klit A, Blomberg Jensen M, Søeborg T, Frederiksen H, Schlumpf M, Lichtensteiger W, Skakkebaek NE, Drzewiecki KT. **Sunscreens: are they beneficial for health? An overview of endocrine disrupting properties of UV-filters**. International journal of andrology. 2012 Jun;35(3):424-36.
13. Becke AD. **Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior**. Physical review A. 1988 Sep 1;38(6):3098.
14. Le C. , Yang W. , Parr R.G., **Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density**, Phys. Rev. B37 (1988) p.785.
15. Runge E. , Gross E.K.U., **Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems**, Phys. Rev. Lett. 52 (1984) p. 997.
16. Frisch M.J. , et. al: **GAUSSIAN 03, Revision B.05**, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, (2003).
17. Frisch M. J. , et.al : **GAUSSIAN 09, Revision A.02**, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009).

18. Frisch M. J. , et.al : **GAUSSIAN 09, Revision D.01**، Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2013).
19. Roy D. Dennington II, Todd A. Keith and John M. Millam, **GaussView 5.0.8**, Semichem, Inc. 2000-2008
20. Roy D. Dennington II, Todd A. Keith and John M. Millam, **GaussView 6.0.16**, Semichem, Inc. 2000-2016.
21. HyperChem Professional Release 8.0.7, **Molecular Modeling System**, Hypercube.Inc.(1995-2009) .
22. Joseph L, Sajan D, Chaitanya K, Suthan T, Rajesh NP, Isac J.**Molecular structure, NBO analysis, electronic absorption and vibrational spectral analysis of 2-Hydroxy-4-Methoxybenzophenone: Reassignment of fundamental modes**. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2014 Feb 24;120:216-27.
23. Dr. William Reusch. **Photochemistry**. America, Michigan State University, 5/5/2013.
24. Rohm and Haas. **The Chemistry of Skin Protection: Sunscreen Lotions**. (November24,2012). Available at: https://chem-is-you.blogspot.com/2012/11/the-chemistry-of-skin-protection.html .

****