

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الكيمياء



مذكرة مقدمة ضمن استكمال متطلبات نيل شهادة ماستر أكاديمي

في الكيمياء.

التخصص: كيمياء تحليلية

من إعداد: باسة منال ، سدراتي عزيزة

بعنوان

تحضير المواد المهجنة، توصيفها ودراسة فعاليتها.

Préparation, indentification et réactivité de matériaux hybrides.

نوقشت علنا يوم: 2018/08/07 أمام لجنة المناقشة

رئيسا	أستاذ محاضر بـ.	زاوي منال
مناقشا	أستاذ مساعد أـ.	بن نونة عبد العزيز
مقررا	أستاذ محاضر بـ.	زنخري الويزة

السنة الجامعية : 2017 / 2018

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿قَالُوا سُبْحَانَكَ لَا عِلْمَ لَنَا إِلَّا مَا عَلَّمْتَنَا إِنَّكَ

أَنْتَ الْعَلِيمُ الْحَكِيمُ﴾

صَدَقَ اللَّهُ الْعَظِيمُ

سُورَةُ الْبَقَرَةِ / 32

الإهداء

أهدي شهد هذا العمل إلى الروح الطيبة، إلى من كان من أعظم آيات الله التي رآتها
عيني، إلى من كان أرحم خلق الله بي، بعد رسول الله ﷺ إلى روح جدي والداي
"بن زاهي محمد"

أسأل المولى عز وجل أن يسكنه فسيح جناته مع النبيين والصدّيقين والشهداء الصالحين.

لكم تمنيت حضورك كي تعتز بحفيدتك، وتفتخر بما ربيت...

لكن القادر قدر أن تحضر في القلوب، فله الحمد على كل حال.

إلى من مسحت دمعتي عند الغناء و رسمت فرحتي يوم الهناء، إلى من كانت دعواتها

سر نجاحي إلى من حملت كرها ووضعت كرها، إلى من كانت الجنة تحت أقدامها، إلى

من أحببت بلا مقابل، وصية الله في الأرض، إلى من برها أعظم ما يقرب إلى الله،

حفظها الله أمي...

إلى من ضحى بالعمر، وتجرع كأس الشقاء والغناء، إلى من لا ترد له دعوة، إلى

بباب الجنة الثاني أبي...

أطال الله في عمرك ومتعك بالصحة والعافية وجزاك عنا كل خير.

إلى من بهم أعتز و أرتكز وعليهم أعتد، إلى القلوب الدافئة التي لم تزل تساندني، إلى شمعتي التي

تنير لي ظلمة حياتي، إلى من كانوا لي رمزا للصدّاقة والوفاء، إلى من عرفت معهم معنى الحياة

إخوتي... خير الدين، إسماعيل و أكرم .

إلى من كان صوتها يملأ البيت بالبهجة والسرور أختي يسرا...

وإلى كل الأهل و الأحباب، إلى كل يد امتدت لمساعدتي وأكف تضرعت بالدعاء لأجلي.

إلى التي تقاسمت معي متاعب هذا الجهد وتحملت معها شقائه إلى رفيقة دربي عزيزة...

إلى من لا يقوى قلبي على فراقهن ولا تجلو الحياة إلا بمعهن صديقاتي العزيزات وأخص

بالذكر: رميصاء ، حنان ، أسماء...

إلى دفعة الكيمياء 2018

إلى حملت راية العلم من عالم ومتعلم ...

وإلى كل محب للعلم وأهله...

إلى الأرواح التي ضحت من أجل هذا الوطن...

إلى كل من وسعه قلبي ولم يذكره لساني ولم تسعه أسطري وعباراتي ...

إلكم جميعاً أهدي عملي...

باسمة مشاه

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
وَمَا بِكُمْ مِنْ نِعْمَةٍ فَاذْكُرُوا

سورة النحل- الآية 53.

نحمد الله رب العالمين... والصلاة والسلام على سيد الخلق أجمعين الرسول محمد الأكرم وآله وصحبه الطيبين الطاهرين.

بالبدء نتقدم بالشكر الجزيل والإمتنان إلى الأستاذة الفاضلة **الدكتورة زنخري لويزة** لاقتراحها موضوع البحث ولما قدمته لنا من دعم علمي وتشجيع طول مدة البحث ولما بذلته من جهد ومثابرة متواصلين لإعداد هذا العمل، اسأل الله أن يمد بعمرها ويرزقها الخير.

فمع وضع اللمسات الأخيرة لعملنا اغتنمنا الفرصة لتوجه بهذه السطور التي تحمل في ثناياها أسمى عبارات الشكر والتقدير للجنة المناقشة ما عسانا إلا أن نقول شكرا لكم أيها الأساتذة الكرام **بن نونة عبد العزيز وزاوي منال** لقبولكم دعوة المناقشة.

أنجز هذا العمل في المخبر البيداغوجي للكيمياء العامة والكيمياء التحليلية لكلية علوم المادة بجامعة قاصدي مرباح ورقلة، نقدم الشكر الوافر والعرفان إلى كل العاملين في مخبر الكيمياء بكليتنا ونخص بالذكر السيد **مكاوي رمضان**.

بامتنان صادق نتقدم بالشكر الجزيل والعرفان إلى عمادة كلية علوم المادة المتمثلة بالأستاذ **الدكتور الوناس علي** عميد الكلية والسيد معاون العميد الإداري الأستاذ **الدكتور عطية سالم** ولرئيس قسم الكيمياء الأستاذ **الدكتور بالفار محمد الأخضر** لتهيئتهم فرصة الدراسة ولتقديمهم كافة التسهيلات الممكنة لإكمال متطلبات البحث.

نتقدم بالشكر الجزيل إلى الأستاذة **صولي إبتسام** لتوفيرها عنا عناء التنقل إلى فرنسا لإجراء التحاليل.

ولا يسعنا إلا العرفان بالجميل والشكر إلى السيد **كريستوف** على إجراءه تحليل طيف الأشعة السينية بمعهد العلوم الكيميائية بجامعة ران في فرنسا.

نتقدم بالشكر الوافر إلى السيد **لويك** على إجراءه تحاليل المجهر الإلكتروني الماسح في مركز التحاليل بالمجهر الإلكتروني الماسح في ران بفرنسا.

نشكر الأستاذة مسروق حورية على إجرائها تحاليل طيف الأشعة تحت الحمراء بمخبر
البيوجيولوجي للأوساط الصحراوية.

ولا يسعنا إلا العرفان بالجميل والشكر لجميع أساتذة القسم لدورهم الجاد في دعم مسيرتنا العلمية.
ويطيب لنا أن نتقدم بالشكر الوافر إلى كل منتسبي قسم الكيمياء وإلى جميع زملائنا طلبة تخصص
كيمياء التحليلية لما أبدوه من عون ومساعدة طوال مدة الدراسة راجين من المولى عز وجل أن يوفقهم
وأن يجعلنا ذخرا لهذه الأمة.

لكم جميعا شكرا، شكرا ثم شكرا...

منال وعزيزة

قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الرقم
9	تصنيف المواد المهجنة	1-I
14	المركبات المصنعة إنطلاقاً من Cu و Sq والأمين في المقالات العلمية	1- II
20	المواد الكيميائية (متفاعلات)	1-III
20	المذيبات المستخدمة في تحضير العينات	2-III
34	التحليل الكيميائي للعينة	1-IV
35	تحديد مختلف القمم الموجودة في طيف العينة $Cu(C_4O_4).2 H_2O$	2-IV
37	النتائج المتحصل عليها بعد عملية فهرسة طيف الأشعة السينية للمركب $Cu(C_4O_4).2H_2O$.	3-IV
38	المقارنة بين النتائج التي تم الحصول عليها من دراستنا ومقارنتها بالمرجع	4-IV
42	عمليات التناظر في المركب	5-IV
42	الشروط والنتائج التجريبية لإعداد العينات	6-IV
46	مراقبة فعالية المركب في المذيبات	7-IV
48	تحديد مختلف القمم الموجودة في طيف العينة $\{Al(III)(OH)(C_4O_4)2H_2O\}.2H_2O$	8-IV

الرقم	العنوان	الصفحة
1-I	خصائص المواد الصلبة المسامية	6
2-I	(أ) هيكل هجين عضوي لاعضوي، (ب) هيكل لاعضوي	7
3-I	طريقة إرتباط العقد المعدنية مع المرتبطات العضوية مكونة هيكل المادة الهجينة المعدنية العضوية	8
4-I	التغيرات البنيوية للإطار المعدني العضوي عند استضافة وتصريف الجزيئات	9
5-I	تغير حجم المسام لتسمح باستضافة الجزيئات	9
1-II	حمض السكواريك وأيوناته	16
1-III	مخطط توضيحي للبروتوكول التجريبي المتبع.	22
2-III	المجهر الإلكتروني الماسح	23
3-III	رسم تخطيطي لمبدأ عمل جهاز المجهر الإلكتروني الماسح	24
4-III	اختراق حزمة إلكترونات ذات طاقة عالية لعينة وملاحظة إشارات الانبعاث الإلكترونية	25
5-III	(أ) حامل العينة، (ب) جهاز الطلي المعدني للعينة	25
6-III	مطياف الأشعة تحت الحمراء.	26
7-III	تجسيد مبدأ عمل مطيافية تحت الحمراء	26
8-III	تجسيد تخطيطي لقانون براغ	27
9-III	جهاز حيود الأشعة السينية D8 Advence Bruker	28
10-III	تجسيد مبدأ عمل إنعراج الأشعة السينية على المسحوق	29
11-III	حامل العينة	29
1-IV	صورة توضيحية لقوام وشكل المادة ذات الصيغة الكيميائية $\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.	33
2-IV	صور العينة تحت المجهر الإلكتروني الماسح	34
3-IV	طيف الأشعة السينية للتركيب الكيفي والكمي للعينة.	34
4-IV	طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب $\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	35
5-IV	مخطط انعراج الأشعة السينية	36
6-IV	الوحدة الجزيئية الغير متناظرة.	39
7-IV	النموذج الجزيئي للمركب مع توضيح ثماني الوجوه الناتج عن تموضع ذرات الأكسجين حول ذرة النحاس	39
8-VI	الخلية الأولية للمركب $\text{CuC}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.	40
9-IV	إسقاط الخلية الأولية على طول المحور a	40
10-IV	إسقاط الخلية الأولية على طول المحور b	40
11-IV	إسقاط الخلية الأولية على طول المحور c	40
12-IV	تمثيل الروابط الهيدروجينية في الشبكة البلورية للمركب.	41
13-IV	طريقة تطور البناء الشبكي إستنادا على عمليات التناظر في المركب.	42
14-IV	العينات المحضرة قبل الترشيح	43

43	العينات بعد الترشيح	15-IV
44	مقارنة بين أطياف الأشعة تحت الحمراء للعينات	16-IV
46	دراسة فعالية المركبات في بعض المركبات	17-IV
46	أنبوب العينة التي تحتوي على البلورات الزرقاء	18-IV
47	طيف العينة بعد تنقيعها في حمض الاستيك	19-VI
47	النموذج الجزيئي للعينات مجسد ببرنامج HyperChem 08	20-VI
47	الكثافة الإلكترونية منظر ثنائي بعد	21-VI
47	الكثافة الإلكترونية منظر ثلاثي بعد	22-VI
48	طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب $\{Al(III)(OH)(C_4O_4)2H_2O\} \cdot 2H_2O$	23-VI
49	مقارنة طيف المركب $\{Al(III)(OH)(C_4O_4)2H_2O\} \cdot 2H_2O$ بطيف المنشورة العلمية	24-IV
50	المقارنة بين أطياف مختلف العينات	26-IV

الرمز	التسمية
MOF	الهياكل المعدنية العضوية
Sq	حمض السكواريك
Cusq	عينة النحاس والسكواريك
Cu	عنصر النحاس
Al	عنصر الألمنيوم
DpA	دي فينيل أمين
DMA	دي مثيل أمين
MBE	المجهر الإلكتروني الماسح
FTIR	مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فوري
RX	إنعراج الأشعة السينية
SBU _s	وحدات البناء الثانوية
d _{hkl}	المسافة البينية بين المستويات الشبكية
PMMA	بولي مثيل أمين ميتاك كسيلرات
Pdf_2	قاعدة البيانات
ICSD	قاعدة البيانات <i>International Society for Clinical Densitometry</i>
COD	قاعدة البيانات Crystallography open data base
O	زاوية دوران الرأس القنبيومتري
Cif	ملف المعطيات البلورية
Vs	قوية جدا
s	قوية

العلم بحر واسع وعجلة العلم في تقدم مستمر ولا تقف أبداً، لذلك نجد كل يوم ماهو جديد في المجالات العلمية المختلفة. ومما لا شك فيه أن المواد النانوية أضحت موضوع العلم الحديث ومحور اهتمامه، يكمن ذلك من خلال تحضيرها ودراسة خصائصها، وغدت في طليعة المجالات الأكثر أهمية في الفيزياء والكيمياء وغيره [1]. فضلا لخواصها الفيزيائية والكيميائية المميزة والمتعددة، والتي تزداد اهميتها بشكل متسارع وبشكل خاص في الدول المتقدمة والواعدة في المستقبل، حيث يتم من خلالها الحصول على مواد جديدة تسهم في تطوير الصناعات الحديثة كما لها دور بارز في تحقيق نجاحات علمية وأخرى تجارية [2].

في تسعينيات من القرن الماضي تمكن البروفيسور الأمريكي العربي الأصل "عمر ياغي" من تصنيع هذه المواد التي أطلق عليها إسم الهياكل المعدنية العضوية [3] MOF، فهي عبارة عن أنظمة يتواجد فيها كل من المادة العضوية وغير العضوية. اتسمت هذه الأخيرة بتطبيقاتها المتنوعة الناتجة من المزج بين خواص المواد العضوية واللاعضوية بالإضافة إلى مساميتها العالية.

برزت أهميتها من خلال العدد الهائل من المقالات العلمية التي تم نشرها، ومن الأمثلة على ذلك استخدام المواد المهجنة في مجالات مثل الإلكترونيات البصرية [4]، والأنظمة المحفزة [5]، والمجال الطبي والصيدلاني [6] وغيرها.

تعد عملية إعداد المركبات عند درجة حرارة الغرفة، من أهم عمليات تحضير وتطوير هذه المواد انطلاقاً من السلائف الجزيئية، في ظل ظروف ما يسمى بالكيمياء اللينة". فهي من أبسط الطرق بقدر ما أنها لا تتطلب درجات حرارة عالية. بفضل هذه الخاصية يتم تعزيز التوليف بين المكونات العضوية مع المكونات غير العضوية في وجود المذيب، وبالتالي يتم تركيب المواد الهجينة العضوية، في عملنا هذا تم اختيار هذا الأسلوب لتحضير عينات المواد المهجنة لأنها غير مكلفة.

قسم هذا العمل إلى أربعة فصول وخاتمة، مبدوء بمقدمة عامة تتضمن الجانب الاقتصادي والمنفعي والعلمي لتصنيع المواد المهجنة، كما تتضمن مبررات اختيار الموضوع والهدف من دراسته.

الفصل الأول "عموميات حول الكيمياء اللينة والمواد الصلبة المسامية والمواد المهجنة" تناولنا فيه دراسة نظرية للكيمياء اللينة، المواد المسامية، المواد المهجنة حيث تطرقنا إلى تصنيفها وتركيبها ومميزاتها وخاصة خصائصها وختمنا الفصل بتطبيقاتها.

الفصل الثاني "عموميات حول المواد المهجنة التي تستند على الأمين والعناصر الانتقالية وحمض السكواريك" تطرقنا فيه إلى تعريف العناصر الانتقالية وبالأخص المعادن التي تم استخدامها الأمين، الحمض والروابط الكيميائية التي تساهم في تكوين المركب.

الفصل الثالث "المواد والطرق التجريبية" عرجنا فيه إلى المواد، المراحل التجريبية المتبعة والطرق الطيفية المستعملة في الدراسة، ألا وهي المسح المجهر الإلكتروني، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء وحيود الأشعة السينية، موضحين في ذلك مبدأ عمل كل منهم إذ نجد أن هذه الطرق تسمح بتشخيص المادة المدروسة كميًا وكيفيًا.

الفصل الرابع "النتائج ومناقشتها" تم مناقشة وتحليل النتائج المتحصل عليها من خلال عرض المنحنيات الطيفية فتوصلنا إلى توصيف مركبين الأول ذي الصيغة الكيميائية $\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ، حيث تم بعد ذلك دراسة تأثير الوسائط التجريبية على نتيجة التجربة الأصلية، ودراسة فعالية المركب من خلال نغعه في مجموعة من المذيبات العضوية. كما تم نمذجة الجزيء ثم إجراء تحسين هندسي وحساب الطاقة وأطوال الروابط والزوايا قصد المقارنة بالنتائج التي تحصل عليها روبل وزميله، أما الثاني فقد تم توصيف وتحديد الصيغة الكيميائية له $\{\text{Al}(\text{III})(\text{OH})(\text{C}_4\text{O}_4)2\text{H}_2\text{O}\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

ختمنا كل ذلك بخلاصة أوجزنا فيها أهم النتائج التي تحصلنا عليها مع تقديم بعض الآفاق المستقبلية لمواصلة البحث في هذا الموضوع.

-أسأل الله التوفيق-

يتلخص الهدف من هذا العمل في النقاط التالية:

- تحضير أكبر عدد ممكن من عينات ذات نسب مولارية مختلفة من السلائف (المواد المهجنة المشتقة من تفاعل حمض السكواريك Sq وبعض أملاح العناصر انتقالية أو العناصر الفقيرة مثل Cu و Al، وفي بعض الحالات مع أحد مركبات الأمينية وهو $(C_{11}H_{12}N)$ بطريقة الكيمياء اللينة عند درجة حرارة الغرفة.
- تشخيص المواد المحضرة باستخدام التقنيات المتاحة وهي كل من تقنية المجهر الإلكتروني الماسح MEB، طيف الأشعة تحت الحمراء IR والأشعة السينية RX.
- وصف البنية البلورية للمركبات الناتجة ومحاولة استخلاص بعض خصائصها ودراسة النتائج المترتبة على خصائصها الفيزيائية والكيميائية على حد سواء، ثم العلاقة القائمة بين البنية ومورفولوجية المادة الناتجة عن كل ظرف تجريبي معين.
- المقارنة بين المركبات المحضرة من ناحية الخواص الفيزيائية والكيميائية والحصيلة (المردود)، النقاوة وسرعة التشكل ونوعية المذيب المستخدم.
- دراسة أثر بعض العوامل التجريبية على ناتج التفاعل.
- دراسة فعالية هذه المركبات.
- نمذجة المركب الأصلي.

الإشكالية:

تكمن إشكالية هذا البحث في صعوبة التحكم في التفاعل والتنبؤ بالنتيجة إذ تلعب عوامل التفاعل دورا كبيرا في هذا المجال بسبب كثرتها. كما أنه في غالب الأحيان صدقنا بقاء الجانب المعدني منحلا في الماء (لايشترك في التفاعل) مما يجعلنا نبرمج عدد كبير من التجارب، مع المراقبة المستمرة لبعض العوامل المؤثر في التجارب قصد بلوغ الهدف المنشود.

الجزء النظري



عموميات حول الكيمياء اللينة والمواد الصلبة المسامية

مقدمة

في السنوات الأخيرة، ازداد الاهتمام بتحضير ودراسة خصائص المواد النانومترية (النانوية) وذلك بسبب خواصها الكيميائية والفيزيائية المتميزة والمتعددة. ظهر هذا الاهتمام منذ أعمال عام 1850، حيث قدم طومسون (H.S.Thompson) ملاحظات حول خصائص التبادل الأيوني للزيوليتات الطبيعية [7]. تَلَتْهَا أعمال جورج فريدل سنة 1896، حيث بين أن المسامات الخالية والناجمة عن تجفيف المادة يمكن ملؤها بجزيئات أخرى مثل الأمونيا، ثاني أكسيد الكربون، كبريتيد الهيدروجين، الإيثانول، هاليدات السيليكون الخفيفة [8]، مما يمهد الطريق لتطبيقات متنوعة في الإمتزاز وتخزين الغازات.

كانت الزيوليتات الطبيعية محدودة العدد، فأصبح من الضروري استخدام الزيوليتات الاصطناعية. نفذت هنري سانت كلير ديفيل (1862) أول توليف لزيوليت اصطناعي، مكون من خليط من محلول سيليكات البوتاسيوم وألومينات الصوديوم في أنبوب زجاجي مغلق في 170 درجة مئوية [9]. ولقد تم اتخاذ خطوة حاسمة باستخدام بصمة من الجزيئات العضوية (مثل الأمينات) بدلا من الأيونات القلوية [10]. فظهرت أولى المواد الصلبة المسامية النانومترية ضمن أعمال Beck ورفقائه (1992)، حيث يمكن أن تصل أقطار مسامات هذه المواد إلى 500 \AA .

ظهرت المواد المسامية المهجنة التي تجمع في هياكلها الأجزاء العضوية وغير العضوية بروابط كيميائية قوية ضمن أبحاث روبسون في عام 1989 [11]، ومنذ ذلك الوقت انصَبَتْ جهود الباحثين في هذا الميدان، بتصنيع مواد جديدة وتوظيفها في شتى المجالات.

تصنف المواد الهجينة محل دراستنا ضمن هذا المحور من البحث العلمي، أي بناءً مكوّنًا من مادتين أو أكثر ذات مواصفات مختلفة ترتبط مع بعضها البعض بطريقة معينة لتعطي التراكيب المرغوب فيها، وتكون ذات خصائص أفضل من المواد الداخلة في تكوينها فيما لو استخدمت بشكل منفرد. [12] وتكون إما في شكل دقائق أو قضبان أو ألياف أو صفائح...إلخ، فهي بذلك تجمع خصائص مختلف المواد الداخلة في تركيبها علاوة على التخلص من العيوب الموجودة فيها لتكون أكثر ملائمة لاستعمالها في تطبيقات متعددة [13].

ونظرا لما تتمتع به المواد المهجنة من خفة الوزن والعزل الحراري والكهربائي الجيد فقد ازدادت الحاجة الماسة إلى استخدامها في العديد من الميادين، مما حفز الكثير من العاملين في هذا المجال إلى إجراء بعض التعديلات على خواصها وذلك بتدعيمها بمواد أخرى للوصول إلى الهدف المنشود من استخدامها في الكثير من التطبيقات [14].

1-I الكيمياء اللينة

تسمح الكيمياء اللينة (La chimie douce) بإعداد مواد بواسطة تفاعلات البلمرة غير العضوية في محلول من سلائف جزيئية. إن التوافق الموجود بين الكيمياء المعدنية والعضوية فتح مجال لتكوين المواد المهجنة. حيث يتم خلط المكونات العضوية والمعدنية على المستوى الجزيئي، يمكننا براعة هذا الأسلوب من الحصول على أشكال مختلفة للمواد (جزيئات نانومترية، مركبات، ألياف....) مع تركيبات متنوعة للغاية من أجل الوصول إلى الخصائص الجيدة للمواد المبتكرة الجديدة والمتعددة الوظائف [15]. تجرى هذه التفاعلات في درجات حرارة منخفضة (T) [16] [17].

2-I المواد النانوية

يمكن القول أن المواد النانوية هي تلك الفئة المتميزة من المواد المتقدمة التي يمكن إنتاجها بحيث تتراوح مقاييس أبعادها أو أبعاد حبيباتها بين 1 نانومتر و100 نانومتر وقد أدى صغر أبعاد هذه المواد إلى أن تختلف صفاتها عن المواد الأخرى أي أكبر من 100 نانومتر [1]. ويتم الحصول عليها في شكل متبلور (مسحوق أو أحادي بلورة).

3-I المواد الصلبة المسامية

المواد الصلبة المسامية عبارة عن مواد تتميز بوجود مسام أو قنوات في هيكلها، وتكون هذه المسام ذات أبعاد كافية تسمح باستضافة جزيئات أخرى وانتشارها عبرها. معظم المواد المسامية تتراوح مساميتها بين % 0.2-95 [18]. وقد جذبت هذه المواد الانتباه بسبب قابليتها للاستخدام على نطاق واسع في العديد من التطبيقات، مثل حساسات، مواد لفصل، لحجز الجزيئات المستضفة، التحفيز، التخزين....، ويمثل الشكل 1-I وصفا لأهم خصائص المواد الصلبة المسامية الهجينة.



الشكل 1-I: خصائص المواد الصلبة المسامية. [19]

ويوجد نوعان من الهياكل هجين ولاعضوي كما هو موضح في الشكل I-2



الشكل I-2: (أ) هيكل هجين عضوي لاعضوي، هيكل لاعضوي [19]

I-3-1 تصنيف المواد الصلبة المسامية:

يمكن تقسيم المواد الصلبة المسامية إلى صنفين:

- النوع الأول: المواد الصلبة المسامية الغير منتظمة (مثل البوليمرات العضوية)، تتصف بعشوائية هياكلها وتحتوي تجاويف وقنوات ذات أبعاد مختلفة. إن عدم وجود شكل أو هيكل محدد لهذه المواد يجعل توصيفها من أجل دراستها أمرا صعبا.
- النوع الثاني: يمثل المواد الصلبة المسامية ذات البنية المنتظمة، وهي تتميز عن السابقة بأن هياكلها لها معالم جد واضحة من الأبعاد والبنية بلورية محددة وهذا ما يعطي إمكانية توصيفها بشكل أيسر باستخدام تقنيات مخصصة لهذا المجال [18]. إذ تصنف المواد الهجينة العضوية-لاعضوية من ضمن فئة المواد الصلبة المسامية المنتظمة المؤلفة من شبكات تناسقية غنية بالمسام الشكل (I-2 (أ) [19].

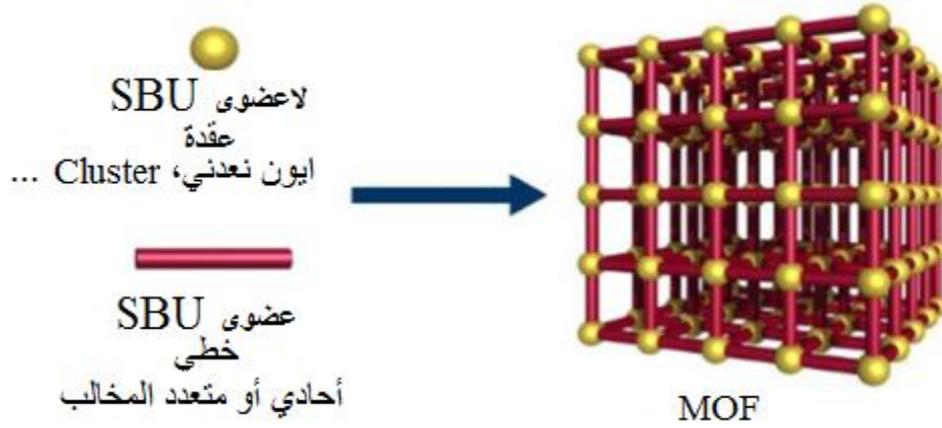
I-3-2 تركيبة المواد المسامية:

1. المرتبطات:

المرتبطات عبارة عن جزيئات مانحة للإلكترونات وهي عبارة عن سلاسل من الكربون والهيدروجين مرتبطة بالأوكسجين أو النيتروجين التي تشكل الكربوكسيلات أو الأمينات، والتي تعد بدورها الأذرع النهائية التي تربط بها المرتبطات العضوية مع الأيون المعدني الموجب.

2. الجزء المعدني:

ويمثل الجزء الثاني من الكتل البنائية لهذه المواد إذ تشكل الوحدات المعدنية (وحدات البناء الثانوية SBU_s) القمم أو العقد بين المرتبطات العضوية، وهي تتكون من موقع معدني أو أكثر مرتبط بالأوكسجين أو النيتروجين اللذان يشكلان صلة الوصل بينها وبين المرتبطات العضوية، وتربط المرتبطات العضوية بين وحدات الـ SBU_s منتجة هيكلًا بشكل إطار يعطي تكراره شبكات متناسقة من هذه المواد [3].



الشكل I-3: طريقة إرتباط العقد المعدنية مع المرتبطات العضوية مكونة هيكل المادة الهجينة المعدنية العضوية. [3]

4-I مميزات المواد المسامية عن بقية المواد الصلبة المسامية:

تتميز هذه المواد عن بقية المواد الصلبة المسامية بأن هيكل وأبعاد القنوات (المسامات) يمكن ضبطها أثناء الاصطناع عبر تعديل البنية الجزيئية للمرتبطات العضوية، كذلك يمكن تعديل خواص السطح المسامي من خلال إلحاق بدائل عضوية بالمرتبطات دون تغيير في البنية الهيكلية للمادة. بالإضافة إلى ذلك أنها تتميز عن غيرها من هذه المواد مثل الزيوليت الذي يعد أيضا من المواد الصلبة المسامية لكنه غير عضوي وهذا ما يفقده المرونة الاصطناعية على عكس المواد المهجنة التي أعطاها اجتماع الجزيئات العضوية واللاعضوية مرونة كبيرة [20].

من أجل دراسة إمكانية استخدام هياكل المواد العضوية المعدنية المهجنة كمواد واعدة للتطبيقات المختلفة، من المهم دراسة خواصها، ومن أهم هذه الخواص: المرونة البنيوية وظاهرة التنفس.

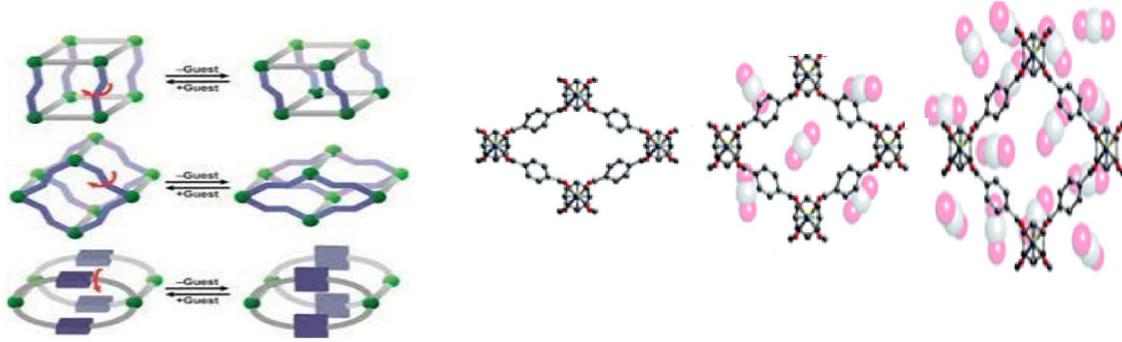
1-4-I المرونة البنيوية:

ويُعرف ذلك بأن في بعض بلورات، حيث يستطيع هيكل المادة المعدنية العضوية أن يُغير من بنيته البلورية بمرونة حينما يحتجز أو يحرر الجزيئات (الشكل I-4)، ويعد تنفس الهيكل المعدني العضوي أحد أبرز مظاهر المرونة البنيوية له.

2-4-I ظاهرة التنفس:

إن مصطلح التنفس عادة ما يرتبط بالوظائف الحيوية للكائنات الحية، ولكن لا شيء مستحيل في الكيمياء، فهذه الوظيفة الحيوية يمكن أن تكون أيضا عملية كيميائية عكسية، تحدث عند بعض المواد الصلبة المسامية نتيجة حدوث تحفيز قوي (ضغط، حرارة، ضوء، غاز، إمتزاز الجزيئات،...) فعلى عكس معظم المواد الكريستالية، تبدي الهياكل المعدنية العضوية مرونة عالية، حيث اكتشف الباحثون أن

إمتزاز الجزيئات المستضافة يؤدي إلى تغيرات قابلة للعكس في شكل الهيكل المعدني العضوي [21] (الشكل I-5).



الشكل (5): تغير حجم المسام لتسمح باستضافة

الشكل (4): التغيرات البنوية للإطار

المعدني العضوي عند استضافة وتصريف

الجزيئات [21]

الجزيئات [21]

5-I المواد المهجنة:

لم يظهر مفهوم المواد الهجينة العضوية وغير العضوية (MOF) إلا في الآونة الأخيرة مع ولادة الكيمياء اللينة [22] فهي عبارة عن نظام يتواجد فيه كل من المادة العضوية وغير العضوية وبأبعاد نانوية وبمسامات معتبرة. إضافة إلى ذلك فإن الطبيعة الهجينة لهذه المواد لا تمنحها فقط الخصائص الوسيطة بين المعدنية والعضوية بل تمنحها سلوكيات ومميزات جديدة [23].

1-5-I تصنيف المواد المهجنة:

يتم تصنيف هذه المواد بالأخذ بعين الاعتبار طبيعة التفاعل القائم بين كل من الطور المعدني واللامعدني للمادة. أين تم تقسيمها إلى صنفين كما هو موضح في الجدول (I-1) أدناه [24].

الجدول I-1: تصنيف المواد المهجنة [24].

القسم	التفاعل بين المادة العضوية واللاعضوية	البنية
الصنف 1	تفاعل إلكتروستاتيكي ضعيف.	المادة العضوية واللاعضوية متشابكتان .
الصنف 2	روابط تكافؤية قوية.	تموضع المادة العضوية على المادة اللاعضوية .

2-5-I خصائص المواد المهجنة

اهتمت العديد من الأعمال في المقالات العلمية، بدراسة خواص المواد المهجنة النانوية، من بين هذه الخواص نذكر منها كل من:

1. الخواص الميكانيكية:

تتميز بارتفاع قيم الصلابة للمواد الفلزية الداخلة في تركيبها وسبائكها، وكذلك تزيد مقاومتها لمواجهة الإجهادات والأحمال المختلفة الواقعة عليها وذلك من جراء صغر مقاييس حبيبات المادة والتحكم في ترتيب ذراتها [1].

2. درجة الانصهار:

تتميز بانخفاض قيم درجات حرارة انصهار المادة بفضل صغر مقاييس حبيباته [1].

3. الخواص المغناطيسية:

تعرف بقوة وشدة مغناطيسية عالية. لأن قوة المغناطيس تعتمد اعتمادا كليا على مقياس أبعاد حبيبات المادة المصنوع منها المغناطيس، وكلما صغر حجم الجسيمات النانوية وتزايدت مساحة أسطحها الخارجية ووجود الذرات على تلك الأسطح يؤدي إلى تحسين هذه الخاصية [1].

I-3-5 تطبيقات المواد المهجنة

تملك المركبات الهجينة العضوية وغير العضوية العديد من التطبيقات في مجالات مختلفة، نلاحظ انتشار واسع لعملية تسويق هذه المواد، كما أن البعض منها لا زال على مستوى تطوير النموذج الأولي. ومع ذلك يستمر عددها في النمو، سيتم ذكر بعض الأمثلة من بين الاستخدامات الكثيرة لها:

- أ- في مجالات الإمتزاز وتبادل الأيونات والمحفزات [25].
- ب- في مجال صناعة السيارات يتم دمج المركبات النانوية المهجنة (مثل السيليكا [26]) في الإطارات الخضراء (البيئي) لمقاومة التدهور وأنظمة الحماية والتعزيزات... الخ، مما يسمح بتحسين أداء الطاقة للسيارات وبالتالي تقليل استهلاكها [27].
- ت- على نطاق أوسع يتم استخدام المواد العضوية وغير العضوية الهجينة التي ترسبت في طبقات من رتبة الميكرون، نتيجة تفاعل ركائز من أنواع مختلفة (عضوية، معدنية....) كعلاجات مضادة للتآكل، مضادات للخدش وإنتاج النظارات [28].
- ث- كما اخترقت هذه المواد مجال المنسوجات والبناء والعزل الحراري والصوت.
- ج- وهناك أنواع هجينة أخرى آخذة في الظهور في مجال الطاقة في شكل مكونات للبطارية المرنة والخلايا الكهروضوئية الهجينة وأغشية خلايا الوقود [29].
- ح- أما بالنسبة للبيئة فقد تأثرت بالفعل بهذه المواد من خلال مجالات المتمثلة في المستشعرات وأجهزة الاستشعار البيولوجية، والأغشية الانتقائية والمتعددة الوظائف [29].

خ- في مجال التطبيقات الطبية يتم تطوير هذه المواد على شكل غرسات واسمنت الأسنان الاصطناعية، أما في مجال مستحضرات التجميل فكانت عبارة عن مواد للعناية بالجلد وحماية الشعر. بالإضافة إلى ذلك فإن معظم المواد الهجينة غير سامة ويمكن أن تستخدم كجسيمات تغليف لنقل مركبات الدواء إلى الكائن الحي [30].

وبهذا يمكننا أن نقول أن هذه العروض عبارة عن آفاق جيدة للتطبيقات الطبية بشكل خاص، كما توجت مجالات أخرى ببراءات الاختراع مثل: مجال التصوير الطبي [31]. وهكذا يبدو أن هذه المواد الجديدة يمكن أن توفر العديد من التطبيقات التي لا يستطيع الخيال البشري أن يتصورها.

I-4-5 تطبيقات المواد المهجنة النانوية في المستقبل

كما رأينا فيما سبق أن خواص المواد النانوية متميزة ورائعة، وبالاستعانة بهذه الأخيرة يمكننا الوصول إلى تطبيقات أكثر خدمة للبشرية وأكثر تسريعا وتسهيلا لحياتنا اليومية منها:

1- صناعة الملابس

يجرى العمل على تصنيع ملابس ستكون مقاومة للبقع والسوائل، وستحمي من مخاطر الأشعة فوق البنفسجية كما أنها ستكون قادرة على توفير الإتصال بالإنترنت، وإعادة شحن الأجهزة ومراقبة الحالة الصحية لمرتديها!! كما قامت شركة لونا ديزاين بتصميم نموذج لجاكيت مستقبلي يتحول إلى أي شكل وأي لون يريده المقتني كمل توجد محاولات لصنع ملابس تقيس النبض والتنفس وبيانات صحية وتنظف نفسها من الأوساخ والروائح.[1]

2- في مجال الزراعة

يُأمل في ذلك استخدام معدات نانوية لزيادة خصوبة التربة وزيادة الإنتاج الزراعي، مثل الزيوليتات ذات المسامات النانوية لإطلاق جرعات فعالة من الماء والمواد المخصبة للزرع وجرعات من الغذاء والدواء للمواشي [1].

3- في المجال العسكري

يقوم بعض الخبراء بتطوير دبور آلي بمحرك نانوي يصور أهدافا استخبارية ويطلق النار ويتسلل إلى العدو ويشوش أجهزة الإتصال. كما يستخدم الجيش الأمريكي ألياف نانوية لتطوير زي قتالي يسمح بدخول الهواء ويمنع دخول الغازات السامة [32].

4- في مجال الأغذية

ويتم حالياً إجراء تجارب على استخدام هذه المواد النانوية في إنتاج مستشعرات حيوية قادرة على إنتقاط البكتيريا الدقيقة التي تصيب الطعام وتتسبب في إفساده وبالتالي سيكون من السهل الحفاظ على صحة الإنسان، كما يجرى العمل على إنتاج شراب لا لون له ولا طعم يحتوي مواد نانوية وعند وضعه في الميكروويف على تردد معين يتحول إلى عصير الليمون وعلى تردد آخر يتحول إلى عصير التفاح مثلاً وهكذا...

كما أجرى بعض الباحثين بجامعة بنسلفانيا الأمريكية تجارب على تحقيق إخفاء بعض الأجسام أو تقديم ميزة الشفافية لأي جسم مهما كانت المادة المصنوع منها، حتى لو كان الجسم بشريا وذلك من خلال الاعتماد على تقنية النانو في كسر خطوط الضوء بزواوية معينة [33].

واليا يتم التفكير بتصنيع أجهزة نانوية ذات خصائص ميكانيكية وكهربائية تحل بديلاً عن خلايا الدم الأصلية وتقوم بجميع وظائفها، كما أن تقنية النانو تستطيع أن تقدم بديلاً لأعضاء والأجهزة البشرية تكون بكفاءة قريبة من الأصلية، حيث تجرى البحوث الآن بإستبدال بعض الأعضاء التي تؤدي وظائف حركية كالعظام والعضلات والمفاصل بأعضاء نانوية تقوم بنفس المهمة [34].

الخلاصة

في نهاية هذا الفصل نستنتج أن تقنيات تحضير المواد المهجنة هي من أهم التقنيات في يومنا هذا وفي المستقبل وأصبحت في طليعة المجالات الأكثر أهمية في كل مجالات العلم، لما لها أهمية في تحسين المنتجات وعلاج الأمراض وخدمة البشرية في مجالات الحياة جميعها، بالإضافة إلى أنها تعطي أملاً كبيراً للثورات العلمية في المستقبل في الفيزياء والكيمياء وعلم الأحياء وغيرها.

لذلك فإنه يجب العمل على الاستفادة من الخواص المتميزة للمواد المهجنة النانوية في إحداث ابتكارات واختراعات تفيد البشرية في مجال السلم وتسريع الحياة وتسهيلها بالإضافة إلى التخلص من الأمراض التي لم يصل العلم اليوم لعلاج جذري لها والكثير من الخدمات الأخرى.

وبما أن تحضير ودراسة خصائص المواد المهجنة هو محور اهتمام العلم اليوم لذلك نأمل أن يُهتم به في الجزائر، ويصبح بلدنا من بين الدول الأكثر سعياً في البحث في هذا المجال وجديده لنتمكن من اللحاق بالركب العلمي وإطلاق العنان للطاقات العلمية والعقول الموجودة في البلد لإثبات جدارتهم وكفاءتهم.



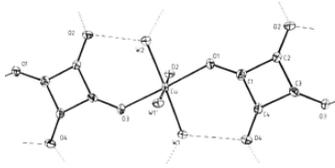
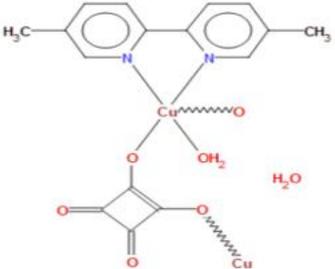
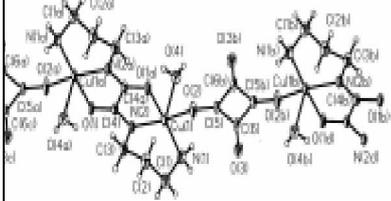
عموميات حول المواد المهجنة التي تسند على الأمين والعناصر

الانتقالية وحمض السكواريك

مقدمة

لأكثر من عشرين عاما أدى تطور المواد النانومترية الهجينة المحضرة بالكيمياء اللينة إلى اهتمام كبير جدا بسبب تطبيقاتها في مجالات متعددة [35] وخصائص المتمثلة في التبادل الأيوني، التحفيز والتخزين [7]. حاليا انصب الاهتمام حول تطبيقات تخزين الهيدروجين وذلك باستعمال عناصر انتقالية متنوعة مع مرتببات صامدة أروماتية، تم العثور على بعض من مثل هذه المركبات التي تستند على السكواريك في المقالات العلمية السابقة وحتى التي تحمل خصائص الزيوليت zeolite. فيما بحثنا وجدنا المركبات التالية المصنعة انطلاقا من Cu وSq والأمين :

الجدول 1-II: المركبات المصنعة انطلاقا من Cu وSq والأمين في المقالات العلمية.

المرجع	المركب
[36]	 <p>CuC₄O₄.2H₂O</p>
[37]	 <p>[Cu(C₄O₄)(C₁₂H₁₂N₂)(H₂O)]0.9H₂O</p>
[38]	 <p>[Cu₂(apox)(C₄O₄)(H₂O)₂]_n.n H₂O</p>

1-II مكونات المواد الهجينة العضوية-لاعضوية :

تتكون المواد المهجنة من شق عضوي (أحماض، أمينات) وشق لاعضوي (المعادن الانتقالية) تكمن الغاية في تحضيرها في تحقيق دمج كل من صفات المادة العضوية والمعدنية للحصول على مادة ذات خصائص جديدة.

2-II العناصر الانتقالية:

هي عناصر المجموعة d تسمى بالانتقالية نظرا لموقعها المتوسط في الجدول الدوري بين العناصر المجموعة (s) وعناصر المجموعة (p) [39] تحتوي الفلزات الانتقالية على طبقة إلكترونية فرعية d أو f مملوءة جزئيا، وجود هذه المستويات الغير مكتملة يكسبها العديد من الخصائص الفيزيائية (المغناطيسية، التوصيل،....) [40]. لأن هذه الأخيرة تعتبر إنتقالية بين العناصر المجموعة s ذات النشاط العالي والتي تُكون من مركبات الصنف الأيوني وبين عناصر المجموعة d والتي تكون غالبيتها تساهمية . وفي المجموعة d فإن الأغلفة الإلكترونية الداخلية تتمدد مما يؤدي إلى التنبؤ بأن كثير من خواصها الفيزيائية و الكيميائية تكون متشابهة وهكذا فإن جميع العناصر الانتقالية عبارة عن فلزات [41] نموذجيا فإن هذه العناصر توزيعها الإلكتروني ينتهي بـ $(n-1)d^l ns^m$ [42]:

المعادن المستعملة في هذا العمل هي كل من: الألمنيوم Al و النحاس Cu.

1- النحاس:

عنصر كيميائي يرمز له كيميائيا بالرمز Cu، وهو عبارة عن فلز محمر اللون يقع في المجموعة الحادية عشر و الدور الرابع والمستوى الفرعي d من الجدول الدوري للعناصر الكيميائية، رقمه الذري يساوي 29 موزع وفق التوزيع الإلكتروني الآتي: [أرغون] $3d^{10}4s^1$ ووزنه الذري حوالي 63.5 (غرام/المول). يتصف بشكل بلوري بحيث يتغير لونه وخصائصه عندما يتحد مع عناصر أخرى مشكلا مركبات مختلفة، يتواجد في الطبيعة في عدة صور إما منفردة أو متحدة منها على سبيل المثال أكاسيد، تقدر قيمة درجة غليانه بـ $2567\text{ }^{\circ}\text{C}$ بينما درجة إنصهاره بـ $1083.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ [43].

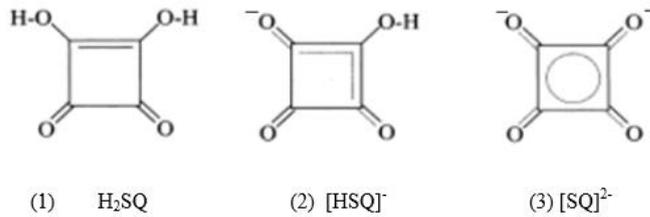
2- الألمنيوم:

الألمنيوم هو عنصر معدني (فلز) ذو اللون الأبيض الفضي وهو من المعادن الفقيرة، رمزه الكيميائي AL، عدده الذري 13 يقع في الفصيلة III-3 A من الجدول الدوري للعناصر، ووزنه الذري 26.9815 g/mol ، تكافؤه هو 3، ويكون أحادي التكافؤ في مركبات التي درجة حرارتها مرتفعة كأحادي كلور الألمنيوم $AlCl$ وهو أكثر المعادن وفرة في القشرة الأرضية إذ يمثل حوالي 8% منها وبالتالي هو في المرتبة الثالثة بعد الأكسجين والسيليكون. ولا يوجد حرا في الطبيعة، بل يكون عادة في

الصخور السيلكاتية. وهو عنصر غير دواب الماء في الشروط العادية، ودرجة انصهاره هي 66.36°C درجة [44].

3-II حمض السكواريك :

ينتمي حمض السكواريك إلى إحدى عائلات الحلقات العطرية ذات الصيغة العامة $\text{C}_n\text{O}_n^{-2}$ ، يصنف من الأحماض القوية [40]. تم تصنيع العديد من المواد المهجنة من خلال إدراج هذا الحمض في التفاعلات فضلا لهيكله الموصوفة في المقالات العلمية بأنها ذات احجام مختلفة [HSQ^{-} ، H_2SQ ، [SQ]^{-2}].



الشكل (1-II): حمض السكواريك وأيوناته [40].

لقد سبق دراسة البنية البلورية لـ 3,4-Dihydroxy-3-cyclobutène-1,2-dione 4,3-ديهيدروكسي-3-سيكلوبوتين -1,2-ديون. والمعروف بالاسم الشائع حمض السكواريك [45] من خلال الأعمال المشهورة للباحثين Niu et west [46] حول تحضير مركبات مهجنة. تم استخدام هذا الحمض في عدة دراسات حول المعقدات المتشكلة بأيون هذا الحمض $\text{C}_4\text{O}_4^{-2}$ [47] نذكر في سبيل المثال تشكل معقدات مختلفة في المحاليل والمدروسة من طرف Walten وزملائه [48]، المعقدات المتشكلة بالنيكل (Ni) والتي تمت دراستها من طرف Vannerberg و Alexandrsson [49]. من بين هؤلاء، نحن مهتمون كذلك في سياق موضوع عملنا باستخدام هذا الحمض خلال العمل التجريبي.

4-II الأمينات :

تعرف على أنها مجموعة من مركبات النيتروجين العضوية والتي تعتبر مشتقة من الأمونيا باستبدال ذرة هيدروجين أو أكثر [50].

خلال عملية التحضير استخدمنا أمينين مختلفين في الحجم والشكل. بهدف دراسة احتمالية تشكل مركبات مع الأمين هذا من جهة والزيادة في حجم مسامت العينة المصنعة من جهة أخرى [40].

الأمين 1: يرمز له بـ DPA فهو عبارة عن مركب عضوي ذي الصيغة العامة $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$ ، وهو مادة صلبة في شكل صفائح صغيرة جدا عديمة اللون، يذوب جيدا في المذيبات العضوية، له مجال واسع في إستعماله في التحضير الكيميائي.

الأمين 2: C_2H_7N يرمز له بـ DMA من المركبات العضوية ذي الصيغة العامة C_2H_7N عبارة عن مادة سائلة عديم اللون، يذوب بشكل جيد في المذيبات العضوية، له مجالات استعمال واسعة في التحضير الكيميائي.

5-II جزيئات الماء:

تلعب جزيئات الماء دورا هاما في تشكيل بنية العينات المقدمة في هذا العمل ويتجلى هذا في مساهمته في استقرار الشبكة البلورية بفضل الرابطة الهيدروجينية [40].

6-II الروابطة الكيميائية:

هي القوة التي تربط الذرات لتكوين جزيئات أقل طاقة وأكثر استقرارا [50].

1-6-II الروابط التساندية:

وتتجسد في شكل الرابطة بين ذرة الأكسجين التي تساهم بالكترونين غير رابطين في مدار الأخير والذرة المركزية Cu وذلك باعتبار التفسير حسب نظرية التتكاؤ.

الرابطة الهيدروجينية:

يعبر عنها بوجود صلة فيزيوإلكتروستاتيكية [51]، غير تساهمية، ذات النوع ثنائي _ القطب ثنائي القطب من شدة منخفضة. تنشأ عندما تتواجد ذرة الهيدروجين بين ذرتين لهما كهروسالبية عالية وتحمل أزواج إلكترونية غير رابطة (F،O،N) بشرط أن تكون مرتبطة مع إحداهما تساهميا . تنشأ قوة التجاذب القطبي بين ذرة الهيدروجين وأزواج الإلكترونات غير الرابطة التي تحملها الذرة الأخرى فمثلا الروابط الهيدروجينية في جزئ الماء تتكون بعد تهجين الأفلاك في ذرة الأكسجين وتكوين جزئ الماء حيث يبقى فلکان sp^3 الممثلان غير الرابطان على ذرة الأكسجين وهما المسؤولان على تكوين الرابطة الهيدروجينية [50]، يقدر طول الرابطة حوالي 2 Å أي، 0.02 نانومتر [40].

الخلاصة

حمض السكواريك هو عبارة عن جزي عضوي بسيط، كان له دور بارز في إلهام خيال الكيميائيين منذ أن تم إعداده لأول مرة في عام 1959 [52]. هناك العديد من الأدبيات الغنية بالدراسات القائمة على تحضير ودراسة المركبات المعدنية، التي تشكلت من اتحاد أيون السكواريك مع المعادن الإنتقالية. نذكر من بين تلك الدراسات أعمال L.Zenkhri ورفقائها [53][54][55][56][57].

مقارنة مع بعض القراءات الأدبية، وجدنا أن تحضير هذه مركبات ليس بالأمر السهل والهين، لأنه في بعض الأحيان من المستحيل تحسين هذه التفاعلات أو حدوثها من الأصل.

الجزء التجريبي



المواد والطرق التجريبية

مقدمة:

في هذا الفصل، سوف نقوم بسرد المتفاعلات والأدوات المخبرية ثم نصف التقنيات (FTIR، RX)، (MEB) التي تم استخدامها خلال هذا العمل والأجهزة المرتبطة بها. سَمَحَتْ لنا هذه التقنيات بملاحظة وتوصيف المواد قيد الدراسة وتفسير الخطوط الرئيسية التي تم استخدامها حتى نتمكن من تفسير النتائج. كما مكنتنا من التحليل الشكلي للمادة، وتحديد الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد الهجينة.

1-III المواد الكيميائية المستعملة:

في بحثنا هذا استخدمنا المواد الكيميائية المرتبة في الجدول أدناه كل حسب كتلته المولية والشركة المصنعة، ولقد استعملت هذه المواد كما تم الحصول عليها من مصادرها التجارية.

الجدول 1-III: المواد الكيميائية (متفاعلات).

الشركة المصنعة	M(g/mol)	المادة الكيميائية
		Al(NO ₃) ₃ .9 H ₂ O
MERCK	81,290	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O
PANREAC	47,297	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O
MERCK	60,241	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O
ALDRICH	06,114	H ₂ C ₄ O ₄
MERCK	23,169	C ₁₂ H ₁₁ N

إضافة إلى ذلك المذيبات التالية الإيثانول والماء، تم استعمالها في تحضير المركبات، وتتلخص خصائصها الفيزيائية والكيميائية في الجدول التالي:

الجدول 2-III: المذيبات المستعملة في تحضير العينات

المذيب	الإيثانول	الماء
درجة الغليان	78C°	100C°
الكثافة عند 25 C° (Kg/m ³)	0,78	999,97
الكتلة المولية (g/mol)	46	18,01
الصيغة الإجمالية	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O

أما المذيبات التالية: حمض الخل، ديكلوروميثان، طوليان، بنزان فقد استعملت لإختبار فعالية المركب في هذه الأوساط.

2-III الأدوات والأجهزة المستخدمة

بغية تحضير العينات وإجراء القياسات التحليلية الطيفية والتعرف على بعض الخواص الفيزيائية استعملنا الأدوات والأجهزة الآتية:



1-2-III الأدوات

- مجموعة من البياسر + أنبوب مدرج.
- ملعقة مخبرية.
- زجاجة ساعة.
- ورق ترشيح.
- قضيب مغناطيسي + جهاز رج مغناطيسي.

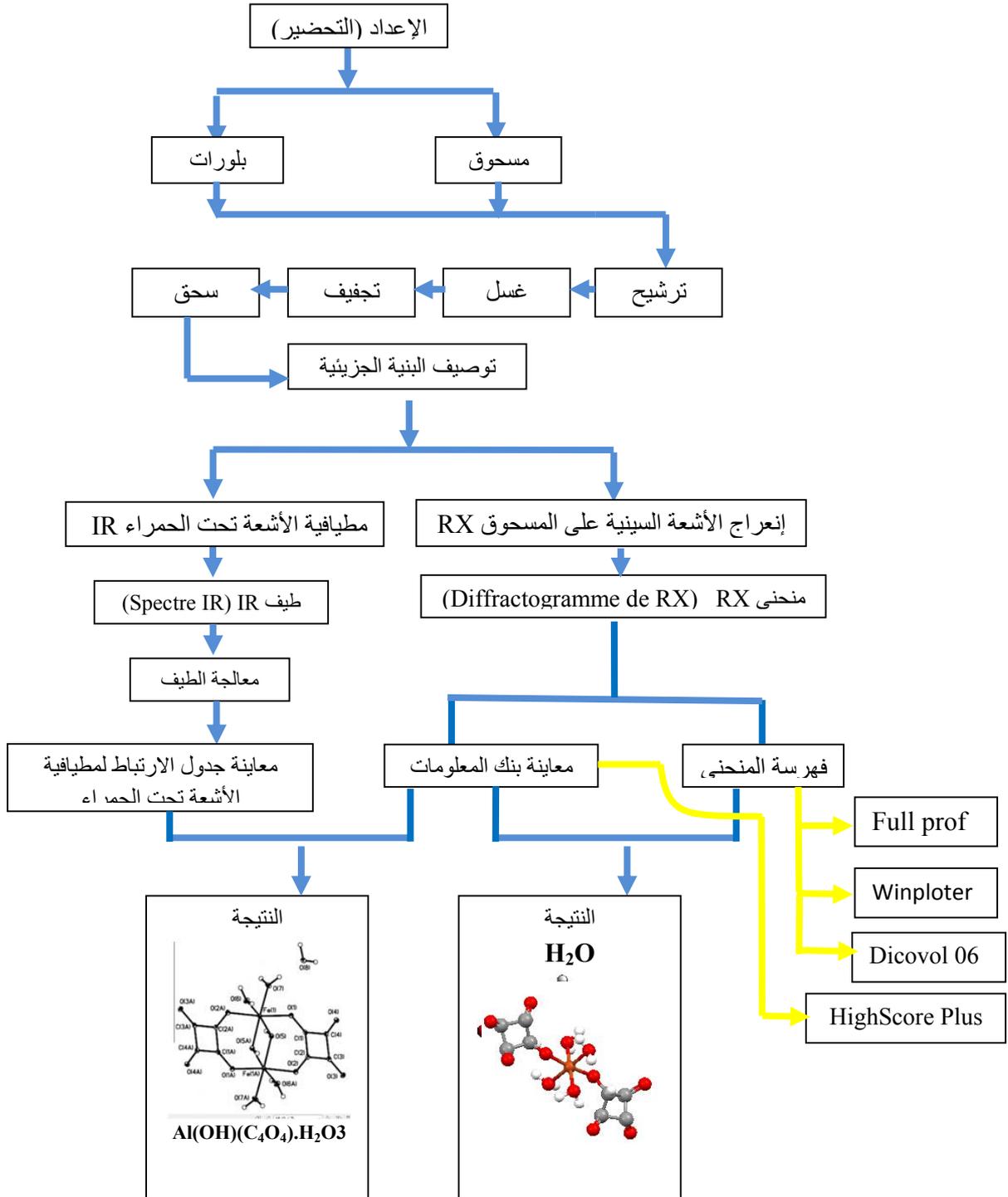
2-2-III الأجهزة

- ميزان حساس.
- جهاز قياس أطيف الأشعة تحت الحمراء.
- المجهر الإلكتروني الماسح.
- ميكروسكوب.
- PH-mètre.
- جهاز قياس الأشعة السينية.

3-III الإعداد

عادة ما يتم تكوين هياكل المواد المهجنة المعدنية العضوية بتحضير المرتبطات العضوية المناسبة أولاً بشكل منفصل ثم إضافة هذه المرتبطات مع أحد مركبات الأملاح الذي يضم المعدن المناسب إلى المذيب (غالباً ما يكون الماء) وتسخينها لبضع دقائق أو ساعات أو أيام، فخلال عملية التسخين يحدث الارتباط بين المواد العضوية وأيونات المعدن، إذ تتمتع هذه المواد بخاصية التجميع الذاتي، وتستقر في النهاية بصورة هيكل منتظم، ويمكن فيما بعد إزالة أي جزيئات إضافية بقيت من المذيب (الترشيح والغسل والتجفيف)، وتحضير هذه المواد يتطلب تحقيق شروط معينة مثل درجة الحرارة المناسبة وغيرها، وإلا سوف يكون عبارة عن خليط معقد دون الحصول على المسام اللازمة للتطبيقات المطلوبة [3]. في عملنا هذا، حضرنا عينات المواد المهجنة انطلاقاً من مواد كيميائية تجارية والمذكورة أعلاه، لتليها عملية التشخيص وفق المخطط المبين في الشكل III-1. تم تنفيذ هذه التفاعلات بتقنية الكيمياء اللينة عن طريق إجراء التفاعلات في المحلول بدرجات حرارة تتراوح من 25-80 درجة مئوية.

يعتمد تحضير العينات عند درجة حرارة المخبر، على إذابة كل متفاعل على حدى في حجم معين من المذيب. باستعمال الرج المغناطيسي، لتسهيل عملية ذوبان الحمض بتسخين حوالي 50°C ، ثم نسكب المحلول المعدني على المحلول الحمضي مع الرج قطرة بقطرة، وتتم هذه العملية فوق جهاز الرج المغناطيسي، ويترك المحلول حتى يتشكل الراسب ثم يرشح باستعمال ورق الترشيح أكثر التفاصيل موضحة في البروتوكول التجريبي (الجدول VI-6) (النتائج ومناقشتها)



4-III طرق التحليل الطيفي المستخدمة

لقد كان لطرق التحليل الطيفي فضلا في دفع عجلة العلوم خطوات إلى الأمام [57]. كونها تسمح لنا بجمع معلومات هامة ودقيقة حول بنية المواد وتراكيبها. بحيث تعتمد هذه الأخيرة على استجابة المواد بعد إثارتها بواسطة منبع إثارة، يقذف بحزمة إشعاعية.

1-4-III التحليل بالمجهر الإلكتروني الماسح MEB :

يمكننا وصف التحليل بالمجهر الإلكتروني الماسح كتقنية عالية الجودة لمراقبة التضاريس السطحية للعينة المراد تحليلها [58]. وذلك يعود إلى قدرته التكبيرية والتي تصل إلى أكثر من نصف مليون مرة، فبواسطته يمكن دراسة أسطح العينات، تزودنا بصور مجسمة مدهشة، تركيبها الدقيقة وكذلك معرفة مكوناتها [59].

1- الجهاز المستخدم:

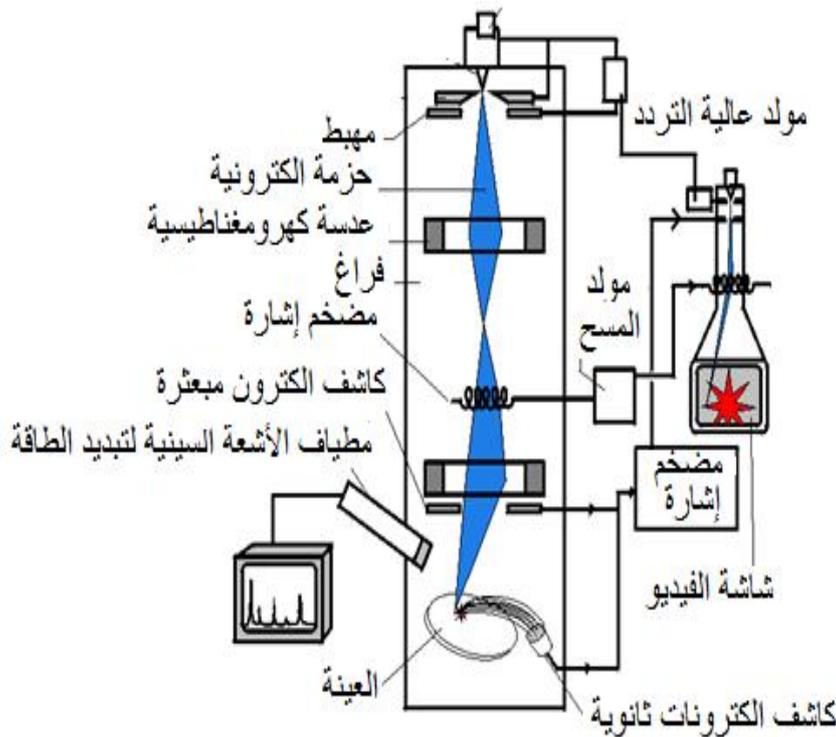
تم الكشف عن التركيب الكمي والنوعي لـ $\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ بواسطة الجهاز (JEOL JSM 7100 F) والموضح بالشكل 2-III. ذي الخصائص التقنية التالية: مصدر انبعاث الحقل (SEM FEG) نوع Schottky، تيار المستشعر م 1 pA إلى 600 nA، كاشف إلكترونات ثانوية من النوع Everhart-Thornley، كاشف إلكترونات المرتدة بزواوية منخفضة من النوع (SRBEI)، كاشف Oxford EDS SDD X-Max أجهزة AZtecEnergy وكاشف EBSD AZtec HKL Advanced Nordlys مزود بـ 4 كواشف FSD مع EDS.



الشكل 2-III: المجهر الإلكتروني الماسح.

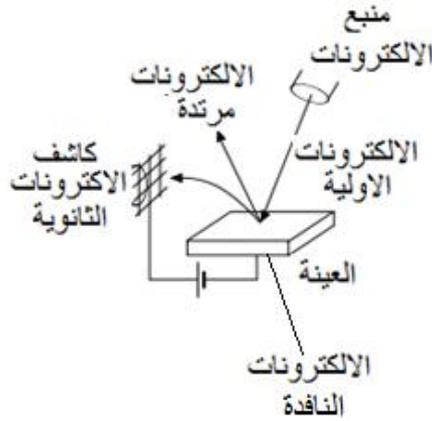
2- مبدأ عمل المجهر الإلكتروني الماسح MEB :

يعتمد المبدأ على إرسال حزمة من الإلكترونات لتسقط بشكل عمودي يخترق العينة عن طريق تعاقب التفاعلات مع الذرات في حجم يشبه إجاصة، مما يدفع الطلاء المعدني إلى إطلاق وابل من الإلكترونات نحو شاشة فلوري أو لوحة تصوير فوتوغرافي، فتعطي صورة مكبرة ثلاثية الأبعاد لسطح العينة على شاشة الحاسوب الموصول بالمجهر، وذلك اعتماداً على إشارات الإلكترونات الثانوية والمرتدة. كما تسمح هذه التقنية بتحليلٍ عنصري، عن طريق الكشف عن الخطوط المميزة للحزمة المرتدة من الأشعة السينية للعناصر الموجودة في العينة. وذلك بإجراء تحليل نوعي وكمي [60] الشكل III-3- يجسد مبدأ عمل هذا الجهاز.



الشكل III-3: رسم تخطيطي لمبدأ عمل جهاز المجهر الإلكتروني الماسح [61].

عندما تتفاعل حزمة الإلكترون مع العينة المراد تحليلها، تثار الذرات، فيتم إخراج إلكترونات المستويات الداخلية. إزالة الإثارة للذرة المتأينة يتم عن طريق انتقال إلكترون من مستوى خارجي إلى الفجوة. فيتم تحرير طاقة عن طريق انبعاث إما فوتون X أو إلكترون أوجير (Auger). حيث تتم مطابقة هذه النتوءات المميزة على طيف انبعاث الأشعة السينية. يأتي الانبعاث X من التفاعل في (حجم الإجاصة) عينة-الإلكترون [60]، كما يوضحه الشكل التالي:



الشكل III-4: اختراق حزمة إلكترونات ذات طاقة عالية لعينة وملاحظة كل من إشارات الانبعاث الإلكترونية. [62]

3- تحضير العينة:

عموما نقوم بوضع شريط الكربون اللاصق ذو الوجهين على حامل العينة (الشكل III-5 (أ))، ثم نضع العينة المراد تحليلها على الحامل، نثبتها جيدا على الشريط الكربوني المثبت على الحامل، ثم نتخلص بما هو فائض من العينة، لتأتي بعدها مرحلة تغطية العينة بطبقة رقيقة من الذهب بواسطة جهاز خاص (الشكل III-5 (ب)). وبهذه الحالة تكون العينة جاهزة للفحص تحت المجهر الإلكتروني الماسح.



الشكل III-5: (أ) حامل العينة، (ب) جهاز الطلي المعدني للعينة [62].

III-4-2 مطيافية الأشعة تحت الحمراء IR

يعتبر التحليل بتقنية المطيافية تحت الحمراء (IR) من أبسط أساليب التحليل الطيفي وأقلها تكلفة في دراسة المواد. تسمح هذه التقنية بتحديد الروابط الكيميائية الداخلة في تراكيب الجزئية للمواد العضوية- اللاعضوية البلورية والغير البلورية [63]، دون التأثير على خصائصها.

1- الجهاز المستخدم:

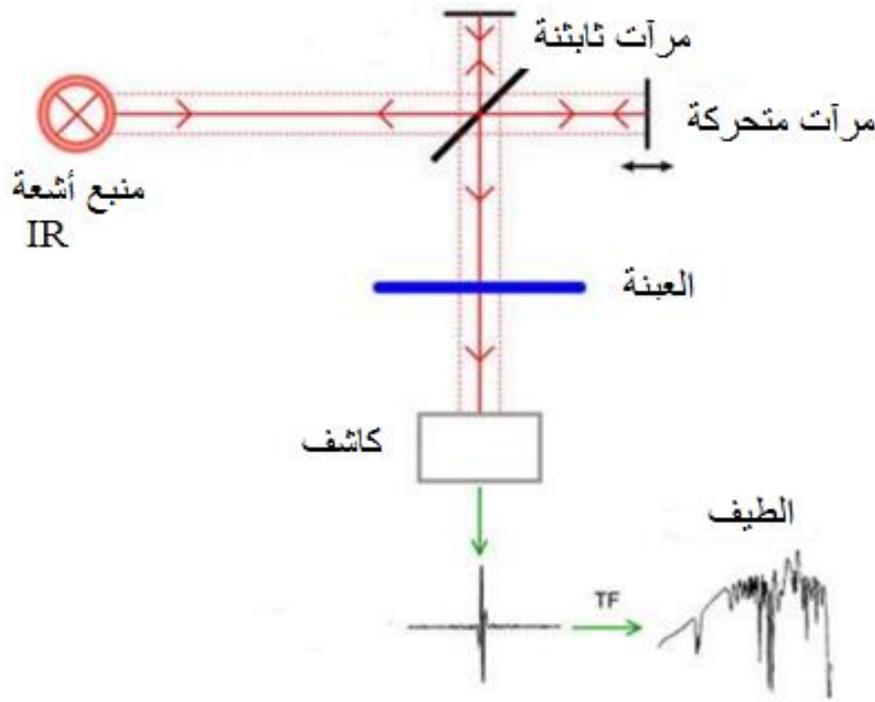
تم تسجيل أطياف أشعة تحت الأحمر المعروضة في هذا العمل باستخدام المطياف FTIR-8300 CH- HMADZU (الشكل III-6) بمخبر البيوجيولوجي للأوساط الصحراوية لجامعة قاصدي مرباح ورقلة.



الشكل III-6: مطياف الأشعة تحت الحمراء.

2- مبداء عمل الجهاز :

يعتمد مبدؤها على التداخل بين طيف هذه الأشعة والروابط الكيميائية للمواد. عندما تُعَرَضُ العينة لمجموعة من الإشعاع الكهرومغناطيسي (IR)، فإن البعض منها يُسببُ تغيرات في حالة الطاقة الاهتزازية للجزيء المدروس. في حالة التوافق بين ترددي هذين المجالين يحصل امتصاص ينقل الروابط الكيميائية من مستوى اهتزازي منخفض إلى مستوى اهتزازي أعلى تعود إلى مستويات الأكثر استقرار وتشتع الطاقة الممتصة. تُعالج الإشارة التي تم الحصول عليها حتى نتعرف على النطاقات (أو القمم) الامتصاص التي تتوافق مع الإشعاعات الممتصة، تلك التي تم تحويل طاقتها إلى طاقة دورانية اهتزازية [64]. نحصل على طيف الامتصاص يساعدنا على تحديد النطاقات التي تميز أنماط الاهتزازات.



الشكل III -7: تجسيد مبدأ عمل مطيافية تحت الحمراء [29].

3- تحضير العينة

حُضِرَت العينة على شكل قرص مضغوط، حيث تم طحن 1 ملي غرام من العينة الصلبة مع 5 غرام من مادة بروميد البوتاسيوم (KBr) في هاون خلطا متأنيا ومتجانسا، لنحصل على قرص شفاف (باستعمال مكبس) خالي من الأخداح ويوضع في المطياف للقياس.

III -3-4 الأشعة السينية

مند أن اكتشف رونتجن الأشعة السينية سنة 1895، أصبحت هذه المنطقة من الطيف الكهرومغناطيسي مصدر إسهام وإغناء في معرفة التركيب الذري. لقد تطور العمل في هذا المجال بشكل واسع وكبير حتى ازدادت طرق استخدام الأشعة السينية في أكثر من مجال. الأشعة السينية عبارة عن أمواج كهرومغناطيسية ذات طول موجي مساوي للمسافة بين الذرات في البلورات، تلعب الذرات دور مركز تبعثر للأشعة السينية [65].

III -1-3-4 قانون براغ

في عام 1913 تمكن وليام لورانس براغ من وضع الشروط الهندسية لحيود حزمة وحيدة الطول الموجي من الأشعة السينية، وتحديد البنية البلورية لبعض الجزيئات وذلك اعتمادا على فرضية أن الذرات في الجزيئة تتوزع بشكل منتظم ضمن الشبكة البلورية على شكل مستويات متوازية يفصل بينهما مسافة

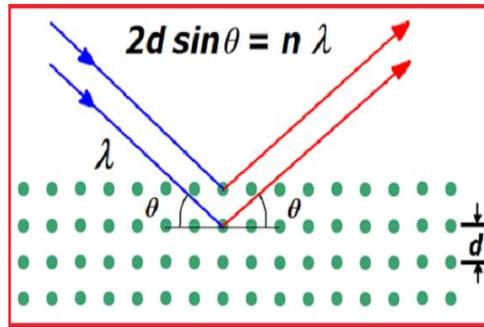
ثابتة تدعى بالبعد الشبكي البلوري (d)، ولاحظ أنه عندما تسقط حزمة من الأشعة السينية على أحدا الذرات في أي من مستويات البلورية فإنها تعاني من ظاهرة الانعراج وذلك اعتمادا على نظرية التداخل للأمواج وتوصل إلى معادلة سميت باسمه (شرط براغ في الإنعراج) [66] وتعطى بالشكل التالي:

$$2d \times \sin \theta = n \times \lambda$$

بحيث:

d: المسافة الفاصلة بين مستويين بلوريين متتالين، (البعد الشبكي البلوري).

n: عدد صحيح يمثل ترتيب المستوى البلوري حيث $n = 1, 2, 3, \dots$



الشكل III-8: تجسيد تخطيطي لقانون براغ [66].

III-4-3-2 حيود الأشعة السينية:

إن الغاية من استخدام تقنية حيود الأشعة السينية هو دراسة البنية الدقيقة للمادة ومعرفة التركيب البلوري لها، حيث يعتبر انعراج الأشعة السينية الطريقة الأنجع في تحديد بنية الأجسام المتبلورة. إن المادة عبارة عن جسيم متعدد البلورات مكونة من عدد كبير من الحبيبات كل منها يسمى بالبلورة الأحادية، فهو عبارة عن تراص منتظم من الذرات يمكن وصف هذا التراص بمجموعة من المستويات البلورية معرفة بمسافات شبكية d_{hkl} [67].

1- الجهاز المستخدم:

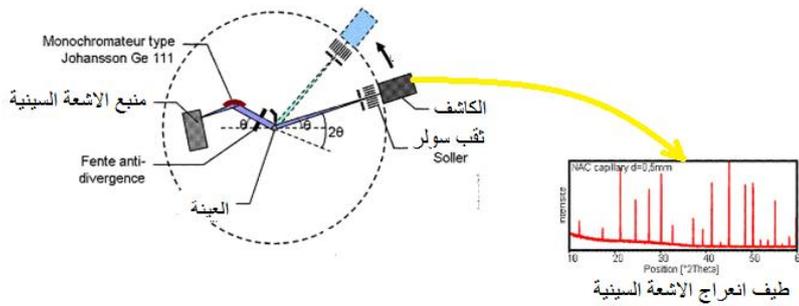
خلال هذا العمل، تم تسجيل طيف انعراج الأشعة السينية على المسحوق بالنسبة للعينة $\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ باستخدام جهاز انعراج الأشعة السينية من النوع D8 Advance Bruker لجامعة رين الذي يسمح بتسجيل أطياف على عينات مسحوقة، مع دقة ممتازة، ضرورية لتحديد البنى البلورية وتنقيتها بطريقة ريتفيلد. جُهِزَ هذا الجهاز بمهبط من النحاس ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) ورأس قنويوم تري 2θ ، وهو يعمل في وضع تكون فيه العينة في حركة دوارة.



الشكل III-9: جهاز حيود الأشعة السينية D8 Advance Bruker [68].

2- مبدأ عمل الجهاز RX

يتم قذف المادة بواسطة حزمة من الأشعة السينية أحادية الطول الموجي، متوازية وذات طول موجي معروف ينتجها مهبط نحاسي. يتم وضع العينة في مركز جزء من الجهاز دوار بالإضافة إلى دورانه حول المحور عمودي على مستواها. كل الحزم الواردة التي تنعرج من البنية البلورية للماد تتحقق قانون براغ [68]. كما يوضح الشكل (III-10):



الشكل III-10: تجسيد مبدأ عمل إنعراج الأشعة السينية على المسحوق [68].

3- انعراج الأشعة السينية على المسحوق

3-1 تحضير العينة

تستخدم في هذه الطريقة أشعة سينية أحادية الطاقة ذات طول موجي واحد تسلط على المادة البلورية بعد سحقها لتكون في شكل حبيبات صغيرة ووضعها فوق حامل عينة مصنوع من مادة الـ PMMA كما هو موضح في الشكل III-11، يتم تلميس السطح بواسطة صفيحة زجاجية.

حيث يعرف المسحوق في علم البلورات كعينة متعددة البلورات، تتكون بحكم التعريف من عدد كبير من البلورات الموجهة عشوائياً فيما بعضها البعض [69]. بينما أحادي بلورة تتكون من بلورة مفردة. البلورة عبارة عن جسيم متجانس لها تركيب كيميائي، تكون تحت ظروف مناسبة من الضغط ودرجة الحرارة، ويحددها خارجياً أسطح تسمى أوجه بلورية تعكس الترتيب الذري المنتظم.



الشكل III-11: حامل العينة [70]

والهدف من سحق المادة هو أن تكون سطوح البلورات الصغيرة للحبيبات موزعة توزيعاً عشوائياً في كل الاتجاهات وتكون المستويات الذرية المتوازية التي تتباعد بمسافة قدرها (d) والتي تسقط عليها الأشعة بحيث تكون الزاوية بينها والحزمة هي (θ) تكون عاكسة للأشعة في الاتجاه الذي يحدث التداخل البناء ويحقق قانون براج. تصدر الأشعة المنعكسة من حبيبات المسحوق في أشكال مخروطية متحدة المركز تحيط بمركز الأشعة الساقطة وتعادل زاوية فتحة المخروط (2θ)، وهذه الزاوية يمكن قياسها وبما أن الطول الموجي يمكن تعينه فيكون ممكناً إيجاد المسافة بين المستويات الذرية العاكسة ودراسة التركيب البلوري للمادة، وتعتبر هذه أكثر الطرق ملائمة عندما لا يكون الحصول على بلورة واحدة من المادة ممكناً.

تم تسجيل طيف روتيني في النطاق الزاوي θ من 5 إلى 45 درجة بخطوة مقدارها 0.02 درجة وزمن العد 300 ثانية لكل خطوة في درجة حرارة الغرفة. تتم معالجة هذه البيانات باستخدام برنامج HighScore Plus، الذي يتم من خلاله الوصول إلى قواعد البيانات، وتوصيف المركب، من أجل تجنب التحديد الجديد للبنية المعروفة. تعتبر العينات التي لم يتم تحديدها من خلال النهج الروتيني بـ (PDF-2، ICSD، COD، CDD، ...) مواداً جديدة تتميز بطريقة المسحوق أو البلورة المفردة في طبيعة العينة وذلك بعد عملية فهرسة الطيف حتى يتسنى للباحث التأكد من مدى مصداقية النتائج. تم حساب طيف حيود الأشعة السينية النظرية ووصف البنية باستخدام كل من برنامجين 3.8 Mercury وDiamond 04. وأخيراً، تمت نمذجة جزيئية باستخدام البرنامج HyperChem 08.

III-5 برنامج HighScore Plus:

لقد استخدمنا برنامج HighScore Plus لمعالجة بيانات انعراج الأشعة السينية الخاصة بالعينات المدروسة، وهو واحد من بين العديد من برامج الحاسوبية التي تعالج هذه البيانات اعتماداً على قواعد

بيانات تحوي معلومات عديدة عن مختلف التراكيب البلورية، بإمكان برنامج HighScore Plus المطابقة بين المعطيات المقدمة له من مخطط انعراج الأشعة السينية على العينة المدروسة وتلك التي لديه من قواعد البيانات، ومعطيات التراكيب البلورية الأكثر تطابقاً [71] والشكل في [الملحق 1] يظهر محيط البرنامج (HighScore Plus 2) .

III-6 فهرسة طيف الأشعة السينية:

هي إحدى الطرائق التي يمكن استعمالها لاستخلاص المعلومات وتحديد الوسائط الخطية والزاوية لخلية الوحدة وهي تساعد في تفسير نموذج طيف حيود الأشعة السينية وذلك من خلال استعمال برمجيات معدة لذلك.

تم فهرسة طيف الحيود للعينة باستعمال برنامج (Full prof) للفهرسة (Winploter) الذي يقوم بالتقاط الذروات وإجراء الحسابات اللازمة لعملية الفهرسة. مدخلات البرنامج عبارة عن البيانات المتحصل عليها من جهاز حيود الأشعة السينية على كل المدى الزاوي المفحوص، والذي يعتمد على تحليلات ريتفيلد لتصفية البنية البلورية والحصول على بيانات أكثر دقة لأبعاد الخلية الأساسية.

1- ملف المعطيات البلورية Cif

هو عبارة عن ملف يستخدم في أرشفة البيانات البلورية ونقلها من برنامج إلى آخر قصد استخدامها كمادة إضافية. إستخدمنا ملف المعطيات البلورية Cif الموافق للمركب الذي قمنا بتحضيره والذي يحمل الرقم 1152266.

2- برنامج Full prof وملحقاته

هو برنامج يقوم بتنفيذ تحليل بيانات حيود الأشعة السينية على مسحوق وأيضاً إجراء تحسينات للبلورة الأحادية أو بالاقتران مع بنيات المسحوق ويحتوي البرنامج على امكانية تحديد البنية باستخدام طريقة المحاكاة وللتحسين العالمي [72]. والشكل في [الملحق 2] يظهر محيط البرنامج.

3- برنامج Dcvol 06

هو برنامج لفهرسة المخطط الناتج عن انعراج الأشعة السينية على المسحوق. الغرض من الفهرسة هو تحديد الوسائط الشبكية والنظام البلوري التي تظهر كمخرجات في ملف ذي امتداد (*.ord) [73].

4- برنامج Mercury 3.8:

يحتوي هذا البرنامج على مجموعة من الأدوات لتصوير بنية بشكل ثلاثي أبعاد وتقديم صور عالية الجودة. فهو برنامج قادر على تحميل البيانات البنيوية من مجموعة متنوعة من أشكال الملفات ويقدم

مجموعة واسعة من الخيارات لتسهيل دراسة وتحليل البنية البلورية، مثل تحديد موقع الروابط الهيدروجينية وعرضها ، واتصالات قصيرة ، وأنواع اتصال محددة من قبل المستخدم [74].

5- برنامج Diamond 4.0

هو برنامج لتصوير هياكل بلورية على المستوى الذري، يقدم مجموعة واسعة من الخيارات انطلاقاً من بيانات بنية بلورية المحتواة في ملف ما (على سبيل المثال: CIF) حيث يقوم بإنشاء صور عالية الجودة للعرض أو النشر ويساعد في فهم مبادئ البناء الهيكلي للمركب. فهو أداة كاملة للكيميائي الجزيئية والصلبة وكذلك لعلماء الأسطح والمواد [75].



النتائج ومناقشتها

مقدمة:

عُرِفَت طرق التحليل الطيفي التي تطورت في نهاية القرن التاسع عشر فوائد عظيمة في تحليل مركبات والكشف عن خواصها وقد تمكن الباحثون من وضع ملفات تحتوي على عدد هائل من مخططات المواد المختلفة، مكنتهم من تمييز التركيب الكيميائي للمواد، وتدعى بقواعد البيانات.

سنعرض في هذا الفصل تحضير وتوصيف المركب ذي الصيغة الكيميائية ($\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ونتائج مختلف القياسات الطيفية المنجزة والتي تما بها تشخيص; وهي بالتسلسل: التحليل العنصري باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح MEB، الأشعة السينية RX ومطيافية الأشعة تحت الحمراء IR.

1-IV المركب $\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

1-1-IV التحضير

نذيب 0.2416 g من $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ في 15 ml من الماء المقطر في بيشر، فنحصل على محلول لونه أزرق فاتح، ثم نذيب 0.05702 g من $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ في 15 ml من الماء المقطر في بيشر ثاني مع الرج والتسخين إلى 50°C حتى نسهل عملية ذوبان هذا الحمض. فوق جهاز الرج المغناطيسي نسكب المحلول المعدني على المحلول الحمضي عند درجة حرارة الغرفة، فسرعان ما يظهر محلول متجانس لونه أصفر بعد بضع دقائق بدى لنا أن محتوى البيشر مستحلب إلى أن ترسبت مادة خضراء مصفرة اللون بـ $\text{PH} = 0.87$ الشكل 1-IV.

قمنا بترشيح محتوى البيشر وغسل العينة المتحصل عليها جيدا بالماء وتم تجفيفها تلقائيا، حيث بلغت كتلتها بعد التجفيف 0.0799 g.



(1)

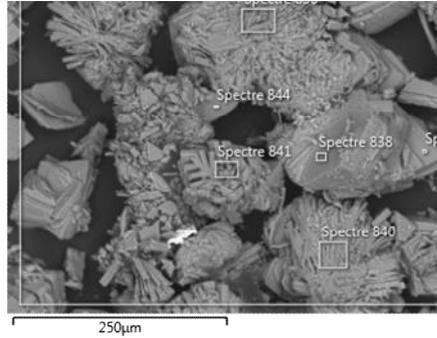
الشكل 1-IV: صورة توضيحية لقوام وشكل المادة ذات الصيغة الكيميائية $\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

2-1-IV توصيف المركب $\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

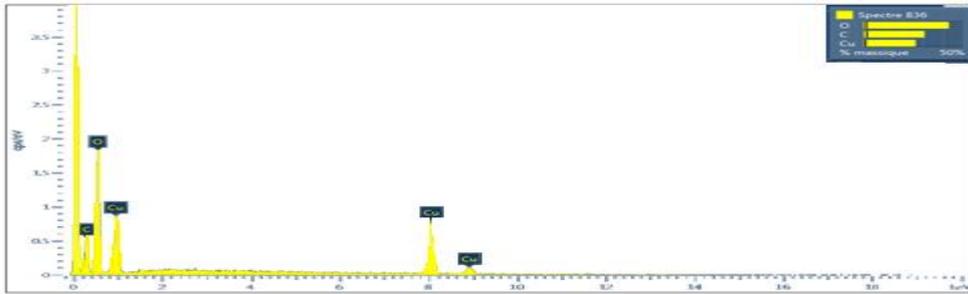
1-2-1-IV التحليل بتقنية المجهر الإلكتروني الماسح MEB

يمثل الشكل 2-IV الصورة التي تم التقاطها بالمجهر الإلكتروني الماسح. يتضح جليا من صورة أن البنية المورفولوجية للعينة عبارة عن طور واحد متجانس ويتمثل في صفائح صغيرة جدا خضراء

اللون متبلورة وأبعادها من الرتبة ما يقارب (125 إلى 150 μm) متماسكة عند أحد أطرافها لتشكل ما يشبه حزمة.



الشكل (2-IV) : صور العينة تحت المجهر الإلكتروني الماسح.



الشكل IV-3 : طيف الأشعة السينية للتركيب الكيفي والكمي للعينة.

يُظهر طيف الأشعة السينية الموضح في الشكل 3-IV أن العينة تتكون من ثلاثة عناصر أساسية وهي الكربون (C)، الأكسجين (O)، والنحاس (Cu)، وهذا ما تأكده النتائج الواردة في الجدول 3-IV مرفقا بالنسب الوزنية والذرية لها.

جدول 1-IV : التحليل الكيميائي للعينة.

العنصر الكيميائي	النسبة الوزنية (%)	النسبة الذرية (%)
C	30.69	45.14
O	43.08	47.57
Cu	26.23	7.29
المجموع	100.00	100.00

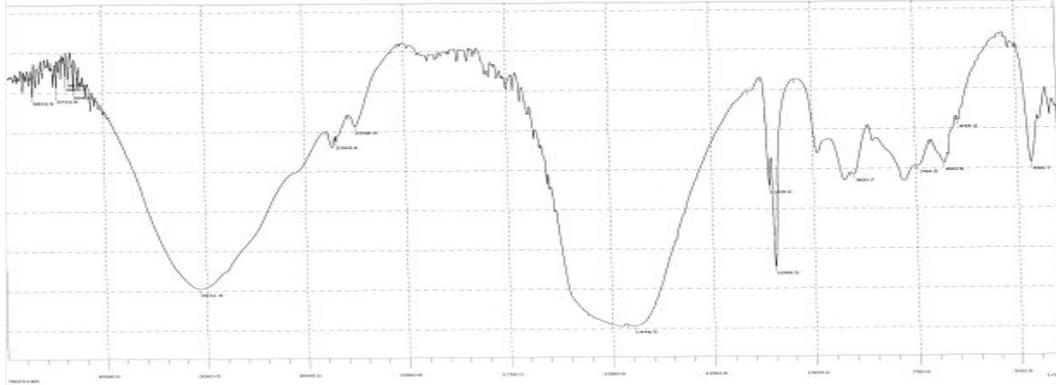
2-2-1-IV التحليل بتقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء

1- تحديد المعلومات النوعية والكمية من طيف الأشعة تحت الحمراء

سوف نقوم في هذا الجزء بوصف المجموعات الوظيفية المتواجدة في العينة التي تم تحضيرها ثم نتطرق إلى دراسة متابعة تطور نتيجة التفاعلات الكيميائية عندما نغير في الشروط التجريبية باستعمال نتائج التحليل FTIR.

يعتمد توصيف المجموعات الوظيفية على تحليل أطياف الأشعة تحت الحمراء التي تم تسجيلها وذلك بالرجوع إلى جداول بيانات الأشعة تحت الحمراء المستخدمة لتعيين الإمتصاصات لمختلف المجموعات الوظيفية الموجودة في المركب المراد توصيفه. فيما يتعلق بتحضير العينة تم إتباع الإجراء المذكور فيما سبق (طريقة تحضير العينة).

يمثل الشكل 4-IV طيف الأشعة تحت الحمراء الذي تم تسجيله للمركب $\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ في نطاق التردد من $4000-400 \text{ Cm}^{-1}$ في درجة حرارة الغرفة



الشكل 4-IV: طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب $\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

يظهر لنا الطيف بوضوح أن معظم القمم الرئيسية الملاحظة تقريبا ذات ذروات عريضة وكثيفة لا سيما تلك المقابلة لمجموعة OH. لتليها ذروة متوسطة وأخرى ضعيفة وأقل كثافة من سابقتها، وهي تمثل المجموعات الوظيفية الأخرى في العينة. في الجدول 2-IV تم سرد مجمل الأرقام الموجية للمجموعات الوظيفية بالـ (cm^{-1}) مرفقة بنوع الاهتزاز.

الجدول 2-IV: تحديد مختلف القمم الموجودة في طيف العينة $\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

المرجع	الوظيفة	رقم الموجي للمجموعة الوظيفية (cm^{-1}) في Sq] 76	رقم الموجي للمجموعة الوظيفية (Cm^{-1}) في هذا العمل	نوع الإهتزاز ν
	حلقة رباعية للـ	1516 vs	1095.5	$\nu\text{C-C}$
[77]	حلقة رباعية للـ Sq	1520	1446.5	$\nu\text{C-O}$
[77]	الرابطه الهيدروجينية لـ OH الماء	3462 s	3031.9	$\nu\text{O-H}$
[78]	حلقة رباعية للـ Sq	/	466.7	$\nu\text{Cu-O}$
	الماء	/	644.2	$\nu\text{Cu-O}$

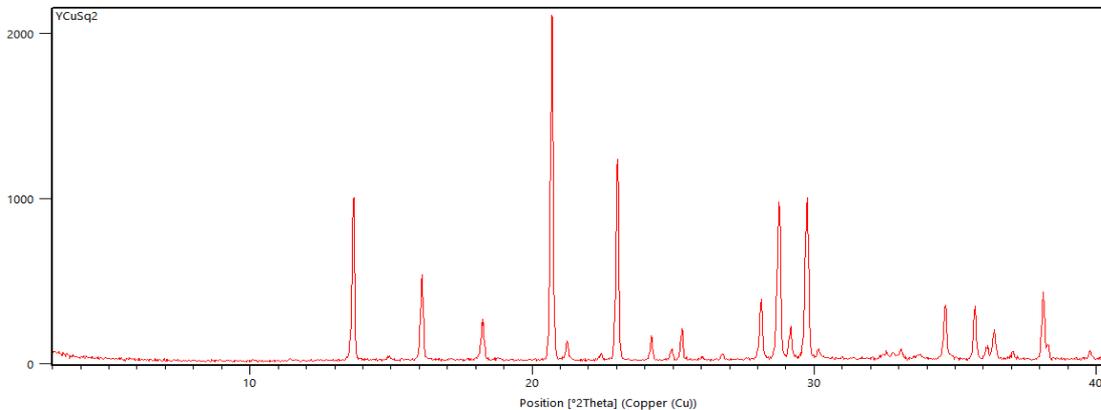
يُظهر الطيف قمة عند 1095.5 Cm^{-1} الملاحظة في تسجيل الطيف $\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ تتوافق مع إهتزازات الرابطة C-C في الحلقة الرباعية لحمض السكواريك، ذات دروة ضعيفة وأقل كثافة. بينما القمة (1446.5 Cm^{-1}) تمثل إهتزاز الرابطة C-O في نفس الحلقة الايونية، ذات دروة عريضة نسبيا وذات كثافة. لتمثل القمة 3031.7 Cm^{-1} إهتزاز الرابطة الهيدروجينية OH لجزيئات الماء. أما الرابطة معدن-أكسجين (Cu-O) فتعبر عنها القمة 466.7 Cm^{-1} تميزت بقمة ضعيفة جدا، والرابطة Cu-H₂O فتتمثلها القمة 644.2 Cm^{-1} . وهذا يوافق النتائج التي توصلت إليها الأبحاث السابقة [78].

تظهر هذه النتائج أن الجزء العضوي وفرة الحمض $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ في حين يتم توفير الجزء المعدني من الملح المعدني $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ، وتجدر الإشارة إلى أن الجزء العضوي الناشئ من الملح المعدني (NO_3) لا يساهم في الجزء العضوي من ناتج الخليط.

بمقارنة الأرقام الموجية للمجموعات الوظيفية في هذا العمل مع نظائرها للمتفاعلات التي أجريت بها التجربة فإن هذه النتائج تؤكد حدوث عملية بلورة عضوية-لاعضوية [الملحق 3]. وللتأكد من البنية الكيميائية لهذا المركب سوف ننتقل إلى دراسة التحليل باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية على المسحوق.

3-2-1-IV التحليل بتقنية انعراج الأشعة السينية على المسحوق

تم تحديد الصيغة الكيميائية للمركب باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية على المسحوق XR ، يوضح الشكل (5-IV) المنحنى الذي تم تسجيله بواسطة الجهاز diffractometre D8 Advence Bruker في المدى الزاوي المفحوص لـ 2θ من 5 إلى 40 وهو المجال الذي يحدد عادة بصمة العينة. إذ بإجراء الفهرسة في هذا المجال نستطيع أن نجزم ما إذا كانت العينة قد سبق توصيفها سابقا أو هي مادة جديدة. كما يمكن التوصيف في هذه المرحلة بمعاينة قواعد المعطيات.



الشكل (5-IV) : مخطط انعراج الأشعة السينية.

1-تحديد الصيغة الكيميائية للعينة

1-1 فهرسة المنحنى

لكي نحدد صيغة الكيميائية للعينة قمنا بفهرسة المنحنى الموضح في الشكل (IV-5) باستعمال برنامج (Fullprof) فحصلنا على النتائج الموضح في الجدول (IV-3).

الجدول (IV-3) : النتائج المتحصل عليها بعد عملية فهرسة طيف الأشعة السينية للمركب $Cu(C_4O_4).2H_2O$

النظام البلوري				أحادي الميل				
أبعاد الخلية				$a=6.2971$	$b=11.8307$	$c=7.8321$	$\beta=100.247$	$V=574.18$
H	K	L	D_{OBS}	D_{CAL}	$D_{OBS}-D_{CAL}$	$2TH_{.OB}$ S	$2TH_{.CAL}$	$DIF.2TH.$
1	1	0	6.48374	6.48444	-0.00070	13.646	13.645	0.001
0	1	1	5.50871	5.50848	0.00023	16.076	16.077	-0.001
1	1	-1	4.86255	4.86152	0.00103	18.230	18.234	-0.004
0	2	1	4.18191	4.29037	-0.00018	20.687	20.686	0.001
1	1	1	3.96459	4.18232	-0.00041	21.229	21.227	0.002
1	2	-1	3.86213	3.96252	0.00207	22.407	22.419	-0.012
2	0	0	3.67171	3.86296	-0.00084	23.010	23.005	0.005
2	1	0	3.56892	3.67256	-0.00085	24.220	24.215	0.006
1	2	1	3.51803	3.56793	0.00100	24.929	24.936	-0.007
1	3	0	3.51803	3.51843	-0.00040	25.296	25.293	0.003
1	3	-1	3.17284	3.51843	0.00001	28.101	28.101	0.000
0	0	2	3.10399	3.17282	0.00001	28.101	28.101	0.000
2	2	-1	3.06132	06204.	0.00072	29.147	29.140	0.007
0	1	2	3.00269	3.00283	0.00014	29.729	29.728	0.001
0	4	0	2.96287	2.96311	-0.00024	30.138	30.136	0.003
1	3	1	/	2.95903	0.00384	/	30.178	-0.040
1	4	-1	2.58815	2.58832	0.00017-	34.630	34.628	0.002
3	1	0	2.51498	2.51441	0.00056	35.671	35.679	-0.008
1	2	2	2.46897	2.46941	0.00044-	36.359	36.352	0.007
1	4	1	/	2.46822	0.00074	/	36.370	-0.011
NUMBER OF LINE LINES INPUT = 18 LINES INDEXED = 18 LINES CALCULATED = 48						<Q> = 0.2684E-04 FIGURES OF MERIT 1.- M(18) = 63.7 2.- F(18) = 92.5(0.0041, 48)		

سمحت لنا الدراسة المكتبية بالحصول منشورة علمية تحصل فيها الباحث كريستيان روبل ورفيقه [79] على نفس بصمة المركب الذي تحصلنا عليه أي نفس الصيغة الكيميائية للمركب، وعلى إثر ذلك قمنا بتحميل ملف المعطيات البلورية ذي الامتداد (cif.) (Fichier des données) (cristallographiques) بغرض إنجاز وصفا للبنية البلورية لهذا المركب.

ومن خلال هذه نتائج تبين أن المركب المركب الهجين على أساس أيون النحاس ذو الصيغة $\text{CuC}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ تبلور وفقا للوسائط الخطية التالية ($a= 6.2971$ $b=11.8307$ $c= 7.8321$)، و($V= 574.18$) يمثل حجمها. كما تظهر هذه النتائج أن بنية هذا المركب سوف تكون منمدجة في مجموعة فضائية مختلفة عما تم التوصل إليه في أعمال كريستيان روبل [79] وهذا لأن ترتيب الوسائط الخطية للخلية مختلف كما هو موضح في الجدول IV-4.

الجدول IV-4: المقارنة بين النتائج التي تم الحصول عليها من دراستنا ومقارنتها بالمرجع [79]

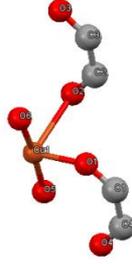
المرجع [79]	من دراستنا	
أحادي الميل	أحادي الميل	نظام البلوري
$P2_1/C$		لمجموعة الفضائية
7.818	6.2971	A
11.816	11.8307	B
6.295	7.8321	C
90	90	α
100.30	100.247	β
90	90	γ
572.45	574.18	V
4		Z
بلورة	مسحوق	شكل العينة

2- وصف البنية البلورية

تمت الدراسة الوصفية للبنية البلورية للمركب باستخدام البرامج **Diamond 4.0** و **Mercry 3.8** وذلك استنادا على معطيات نتائج انعراج الأشعة السينية على المسحوق المتحصل عليها من هذه الدراسة، اعتمادا على ملف المعطيات البلورية (cif.) لصاحبه [79](1986).

1-2 الوحدة الجزيئية الغير متناظرة

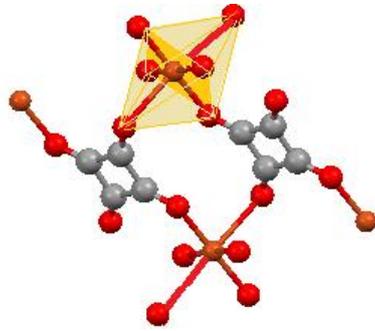
تتكون الوحدة الغير متناظرة من ذرة نحاس Cu، 4 ذرات كربون 6 ذرات أوكسجين و 4 ذرات هيدروجين، أو يمكننا القول أنه يتكون من نصفي أيون السكواريك $(\text{C}_4\text{O}_4^{2-})$ ، ذرة نحاس وجزيئين من الماء



الشكل IV-6: الوحدة الجزيئية الغير متناظرة.

2-2 الجزيئة (الوحدة الجزيئية)

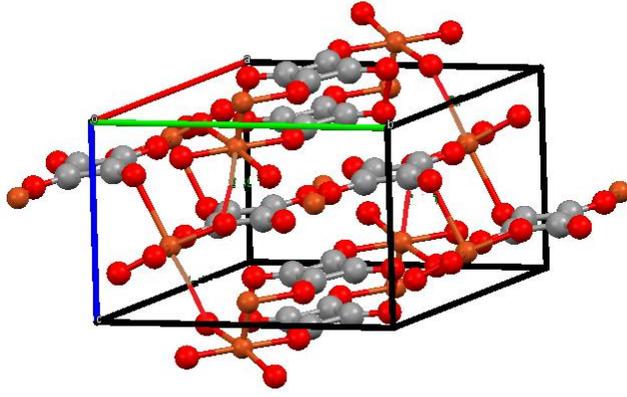
يبين الشكل (7-IV) نظام التوصيل البيني بين الوحدات الغير متناظرة في المركب $\text{CuC}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ لتشكيل الوحدات الجزيئية. نلاحظ في هذا المركب الجزء المعدني $\text{Cu}(d^9)$ محاط بست ذرات : أربع ذرات أكسجين آتية من أيون السكواريك مرتبطة وذرتين أكسجين آتية من الماء مما يؤدي إلى هندسة ثماني السطوح ، يتم ربط أيون النحاس لكل وحدة غير متناظرة بالوحدة المجاورة من خلال ذرة أكسجين من أيون الحمض ، لتشكل سلسلة خطية متوازية فيما بينها وتوازي الصف (100). تبلغ أطوال الروابط Cu-O والموجودة في نفس المستوي حوالي 1.960 \AA وطول الرابطة Cu-O العمودية على هذا المستوي تساوي 2.504 \AA ، هذه النتائج تم توضيحها في جدول [الملحق 4].



الشكل (IV-7): النموذج الجزيئي للمركب مع توضيح ثماني الوجوه الناتج عن تموضع ذرات الأكسجين حول ذرة النحاس.

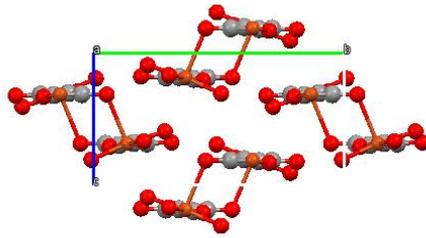
3-2 الخلية الأولية

تحتوي الخلية الأولية للمركب $\text{CuC}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ على أربع وحدات مزدوجة غير متناظرة، يؤدي تموضعها (تكديسها) على طول الإتجاهات الثلاثة إلى هندسة بنية ثلاثية الأبعاد غنية بالروابط الهيدروجينية المسؤولة عن تماسك البنية، تم حذف ذرات الهيدروجين من أجل وضوح الشكل.

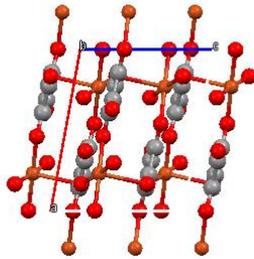


الشكل 8-VI : الخلية الأولية للمركب $CuC_4O_4 \cdot 2H_2O$.

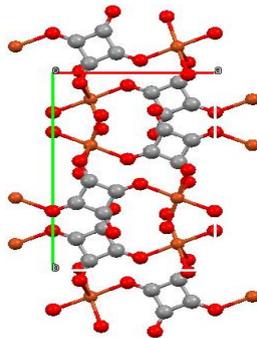
بينما تبين كل من الأشكال (9- IV) (10- IV) (11-IV) إسقاطات الخلية الأولية على طول المحاور الأساسية الثلاث .



الشكل 9-IV : إسقاط الخلية الأولية على طول المحور a.



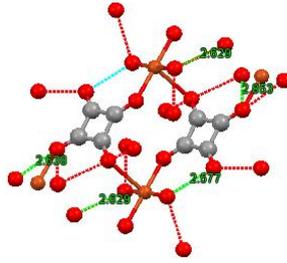
الشكل 10- IV : إسقاط الخلية الأولية على طول المحور b.



الشكل IV-11: إسقاط الخلية الأولية على طول المحور c.

4-2 دور الروابط الهيدروجينية

تلعب الروابط الهيدروجينية دورا فعال في تماسك الشبكة البلورية لهذا المركب، حيث أنها ذات طبيعة جزيئية بينية إذ نشأت بين كل من جزيئات الماء من جهة وأكسجين أيون السكواريك من جهة ثانية. يبلغ طول هذه الرابطة A-H..B حوالي (2.577\AA) كما هو موضح في الشكل IV-12.



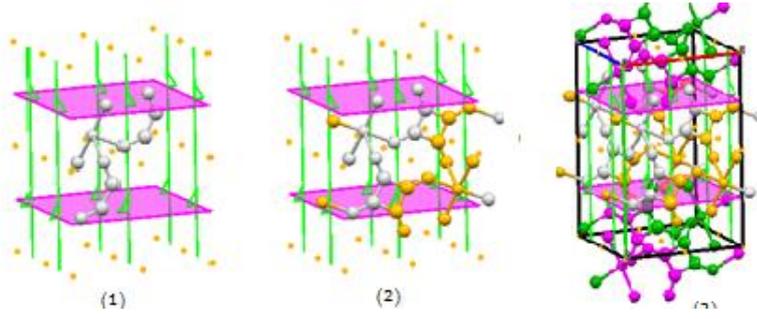
الشكل IV-12: تمثيل الروابط الهيدروجينية في الشبكة البلورية للمركب.

في الدراسات الأدبية صادفنا مجموعة من المتماكبات لمركبنا، فقمنا بتجميع المعلومات البلورية لكل متماكب في الجدول الممثل في [الملحق 5] حيث توضح نتائج هذا الجدول هذه المركبات تتبلور وفق ثلاث أنظمة بلورية مختلفة.

وفي الأخير يمكننا القول عن بنية هذا المركب أنها ثلاثية الأبعاد يظهر فيها سلسلة متعرجة الشكل IV-9 أحادية البعد مشكلة الوحدات البنوية الامعدنية SBU_5 (CuO_6) متصلا بأيونات السكواريك مشكلتة طبقات لانهاية في المستوي (ab)، متوازية فيما بينها وبالنسبة للمحور (b). تبلغ المسافة بين ذرتين متعاقبتين من النحاس $d(Cu-Cu)$ ب: 6.056\AA ، تفسر هذه النتيجة أن الجسر الأيوني في هذا المركب لا يبدو كبير بما فيه الكفاية لصالح التفاعلات المغناطيسية بين مركزين متتاليين لذرة النحاس.

5-2 الخواص التناظرية البلورية

توضح النماذج (1)، (2)، (3) في الشكل V-13 الطريقة التي تم بواسطتها ترابط الشبكة البلورية إذ بنيت على أساس عمليات التناظر الموضحة في الجدول IV-5.



الشكل IV-13: طريقة تطور البناء الشبكي إستنادا على عمليات التناظر في المركب.

الجدول IV-5: عمليات التناظر في المركب.

الرقم	إحداثيات عملية التناظر	وصف العملية
1	z, y, x	عملية الوحدة
2	$1/2-z, 1/2+y, -x$	محور دوران حلزوني من الدرجة الثانية
3	$-z, -y, -x$	مركز إنقلاب
4	$1/2+z, 1/2-y, x$	مرآة إنزلاقية

تكرر الوحدات البنوية في الخلية الأولية حسب عملية الدوران وفق محور من الدرجة الثانية في الإتجاه [010] عند الإحداثية $1/4, y, 0$ ، مركز إنقلاب عند [000] ومرآة إنزلاقية عمودية على [010].

IV-3-1-1 دراسة أثر تغير عوامل التفاعل على تشكل المركب

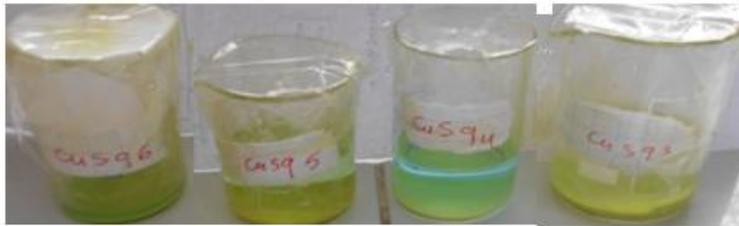
بغرض دراسة أثر تغير عوامل التفاعل على تشكل المركب قمنا بإجراء مجموعة من التجارب بحيث غيرنا في كل مرة أحد الشروط المرتبطة بالعوامل التجريبية من حالة إلى أخرى فحصلنا على النتائج المدونة، في الجدول (IV-6).

الجدول (IV-6): الشروط والنتائج التجريبية لإعداد العينات.

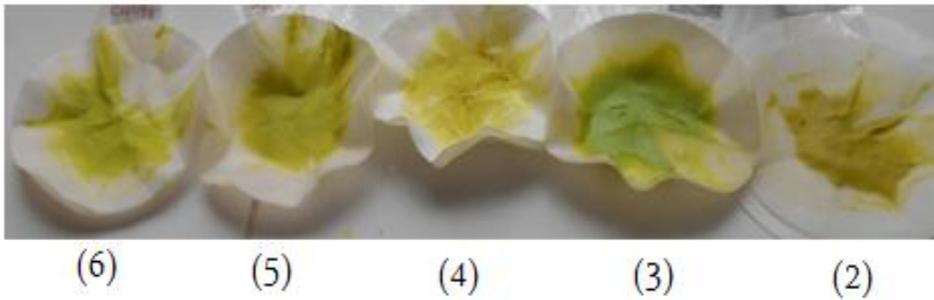
الرقم	المواد المستعملة	n(mol)	V= a:(H ₂ O) : b:(ml) eth	m(g)	PH	(C°) T	t(min)	الرج	m _{prod} uit (g)	نوع المادة الناتجة
1	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O H ₂ O H ₂ C ₄ O ₄	10 ⁻³ 10 ^{-4.5}	a:15 a: 15	2415.0 0 05702	87.0	T.A	بضع دقائق	نعم	0 0799	مسحوق أخضر مصفر
2	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O H ₂ C ₄ O ₄ NaOH	10 ⁻³ 5.10 ⁻⁴ 02.0	a:15 a:15 a:10	2415.0 0 05703 8.0	87.4	T.A	4 أيام	نعم	0 1539	مسحوق أخضر مصفر
3	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O H ₂ C ₄ O ₄ NaOH	10 ⁻³ 10 ^{-4.5} 02.0	a:15 a:15 a:15	2416.0 0 05701 8.0	11 04	T.A	خمسة أيام	نعم	0 104	مسحوق أخضر مصفر
4	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O H ₂ C ₄ O ₄	10 ⁻³ 10 ^{-4.5}	b:15 b:15	2416.0 0570.0	-	T.A	خمسة أيام	نعم	0 1094	مسحوق أخضر مصفر مستحلب
5	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O H ₂ C ₄ O ₄	10 ⁻³ 10 ^{-4.5}	a:15 a:15	2414.0 0571.0	31.1	80C° 17min	خمسة أيام	نعم	0 1042	مسحوق أخضر مصفر
6	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O H ₂ C ₄ O ₄	10 ⁻³ 10 ^{-4.5}	a:15 a:15	2416.0 0571.0	-	80C° 35min	بضع دقائق	نعم	0 0347	مسحوق أخضر مصفر

يمثل الشكل IV-14 مظهر المحاليل الناتجة عن تغيير كل من تأثير الPH، المذيب، درجة الحرارة ومدة التفاعل على الترتيب. حيث يبدو بوضوح اختلاف طفيف في لون المحلول المتبقي في البيشر بعد عملية ترسب المركب الناتج. يمكن أن ينبؤنا هذا الإختلاف في اللون على الاختلاف في طبيعة المادة التي ترسبت، بينما يظهر الشكل IV-15 تفاوت درجة التدرج اللوني للراسب الناتج بين الأخضر الفستقي القاتم إلى الأخضر الفستقي الفاتح. قد يدل هذا التباين في الألوان إلى إختلاف طبيعة الناتج (أي إختلاف البنية البلورية للمركب الناتج بافتراضه مركب نقي) أو احتواءه على طور ثاني (كون حبيبات الطور الثاني دقيقة فيمكنها اللعب في مظهر اللون). والجزم على طبيعة المادة الناتجة يفصل فيها التحليل الفيزيوكيميائي.

الشكل IV-14: العينات المحضرة قبل الترشيح.



الشكل IV-15: العينات بعد الترشيح.



IV-1-3-2 تحليل نتائج الجدول

1- تأثير درجة الحرارة

تم إعداد جل العينات في درجة حرارة الغرفة، لوحظ أن ارتفاع درجة الحرارة لا يؤثر على طبيعة الناتج النهائي بينما يبرز هذا الأثر في التدرج اللوني للناتج من عينة لأخرى.

2- تأثير درجة الحموضة

تجدر الإشارة إلى أنه إذا كان الرقم الهيدروجيني للوسط مختلف بالنسبة لنفس المواد الإبتدائية، فإن الناتج النهائي يختلف مقارنة مع بعض القراءات في المقالات العلمية.

3- تأثير المواد الابتدائية

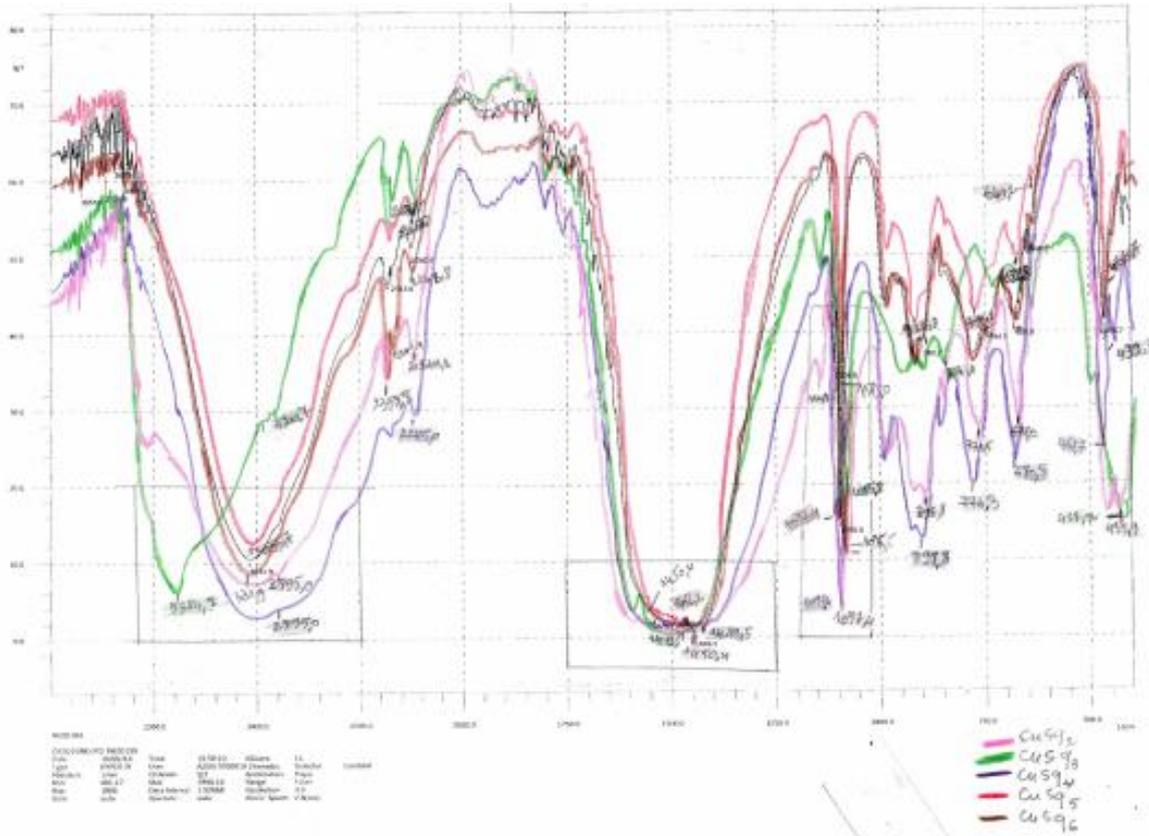
نلاحظ أن تفاعل نترات النحاس وحمض السكواريك في وجود القاعدة NaOH (PH=4.87)، يعزز تشكيل الناتج النهائي ذلك في حالة التجربة الثانية-بحيث كان مردود التفاعل أوفر مقارنة بالعينات الأخرى.

4- تأثير مدة التفاعل

نلاحظ أن المدة الزمنية للتفاعلات كانت قصيرة، فتحصلنا على العينات في جميع الحالات كمسحوق. (بينما استخلصنا من بعض المقالات العلمية أن المدة الطويلة للتفاعلات ناتجة عبارة عن بلورات).

وبغية تحديد أثر تغير معاملات التفاعل على الناتج التجريبي لسلسلة التفاعلات المشفرة $CuSq_i$ (i=1-5) السابقة الذكر أو تحديد بناها النهائية قمنا بتسجيل أطياف FTIR للعينات الخمسة المتبقية ثم مطابقتها مع طيف المركب $CuC_4O_4 \cdot 2H_2O$ لتسهيل عملية المقارنة، فكانت النتيجة أن الأطياف كلها متطابقة تقريبا من ناحية شكل الطيف إلا أنها تميزت بوجود إزاحات معتبرة من طيف لآخر ، ومع ذلك نشير إلى أن نفس المجموعة يمكن أن تؤدي إلى عدة أنواع من الإهتزازات وبالتالي إلى إمتصاص عند ترددات مختلفة ونفس هذا باختلاف الشروط التجريبية من عينة لأخرى.

الشكل 16-IV : مقارنة بين أطياف الأشعة تحت الحمراء للعينات.



IV-3-1-3 تحليل نتائج الأطياف

1- تأثير درجة الحرارة

لا يظهر أثر رفع درجة حرارة التفاعل من درجة حرارة الغرفة إلى $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ تغيراً على طبيعة الناتج النهائي بحيث برز تطابق كل من طيف العينة الأصلية والطيف العينة المشفرة بـ CuSq_5 و CuSq_6 مقارنة مع طيف CuSq_1 في الشكل IV-16.

2- تأثير تغير المذيب:

يظهر الطيف المشفر بـ CuSq_4 زيادة في عرض العصابة وفي شدتها مما يدل على ظهور شوائب في العينة وزيادة الوظيفة الكحولية (OH).

3- تأثير درجة الحموضة:

أجريء التفاعلين عند درجتى حموضة مختلفتين $\text{PH}=4.87$ و $\text{pH} = 11.04$ والمجسدين بالطيفين الظاهرين باللون الأخضر والوردي على الترتيب، في الحالة الأولى لوحظ زيادة عرض العصابة مع بقاء مواضعها مثل الحالة الأصلية. بينما في الحالة الثانية حدث تغير هيكل الطيف بالمقارنة مع الحالة الأصلية حيث سجلنا إزاحة معتبرة للوظيفة (OH) إلى 3384.83 cm^{-1} وظهور عصابة جديدة عند 1125 cm^{-1} . واختلاف كل العصابة في المجال من $500-1125\text{ cm}^{-1}$ بإستثناء تلك التي تعود إلى رابطة (Cu-O).

4- تأثير مدة التفاعل

نلاحظ أن المدة الزمنية للتفاعلات كانت قصيرة، فتحصلنا على العينات في جميع الحالات كمسحوق. (بينما استخلصنا من بعض المقالات العلمية أن المدة الطويلة للتفاعلات ناتجة عبارة عن بلورات). تلعب مدة التسخين دور في سرعة ظهور كمية ناتج المادة من التفاعل، فالعينة CuSq_6 تم تسخينها لمدة 35 min فظهر الراسب بعد بضع دقائق فقط وبكمية أقل بثلاث أضعاف (0.0347 غ)، في حين تم تسخين العينة CuSq_5 مدة 17 min فقط فظهر الناتج في غضون خمسة أيام.

IV-3-1-4 دراسة فعالية المركب

فيما ورد في دراسة كريستيان حول فعالية هذا المركب ورد أنه يتغير لونه تحت تأثير درجة الحرارة بحيث يكون بلون أخضر مصفر عند درجات حرارة منخفضة بينما يتحول إلى البني عند درجات حرارة مرتفعة ويمكنه الرجوع إلى لونه الأصلي عندما تنخفض درجة الحرارة.

في بحثنا هذا حاولنا دراسة جانب فعالية هذا المركب وذلك بإختبار إمكانية ذوبانه في بعض المذيبات، والغرض من ذلك هو دراسة إمكانية إستعماله كمتفاعل أو محفز لتفاعلات الأخرى. إختارنا لذلك

المذيبات التالية: الإيثانول C_2H_5OH ، حمض أستيك $C_2H_4O_2$ ، الطوليان C_7H_8 والبنزان C_6H_6 . قمنا بنقع كمية ضئيلة جدا من المركب فيها لمدة أسبوع كما هو موضح في الشكل IV-17 فكانت النتائج كما هو موضح في الجدول IV-7.

الشكل IV-17: دراسة فعالية المركبات في بعض المذيبات



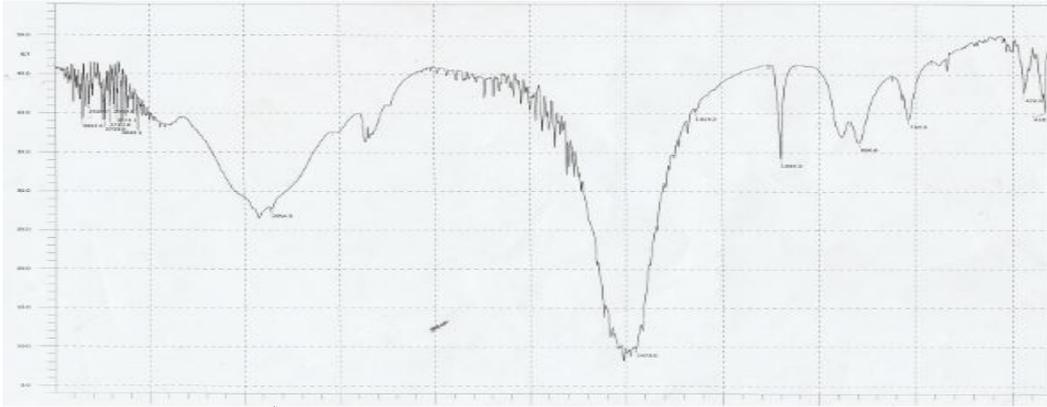
الجدول IV-7: مراقبة فعالية المركب في المذيبات.

المذيب	الفعالية
الإيثانول C_2H_5OH	لا يذوب
حمض أستيك $C_2H_4O_2$	يذوب
الطوليان C_7H_8	لا يذوب
البنزان C_6H_6 .	لا يذوب

حسب نتائج الجدول إتضح أن المركب $CuC_4O_4 \cdot 2H_2O$ فعال في حمض الأستيك فقط حيث ذابت نسبة قليلة من كمية الراسب وظهرت بلورات زرقاء اللون عالقة في الجدار الداخلي لأنبوب الإختبار الشكل IV-18. وللتأكد من حدوث التفاعل أجرينا تسجيل طيف FTIR للراسب المتبقي في الأنبوب، بينما إحتفظنا بالبلورات للكشف عنها لاحقا، فتبين نقصان جد معتبر لشدة العصابة المسجلة عند 2854.5 cm^{-1} مع إنزياحها نحو اليمين ونقصان في عرض العصابة المسجلة عند 1473.5 cm^{-1} الموافقة لإهتزاز الرابطة (C-O) كما نقصت شدة العصابة الموافقة لإهتزاز C-C كما هو موضح في الشكل IV-19. هذا يدل على نقصان في عدد الوظائف المبيبة في هذا المركب.



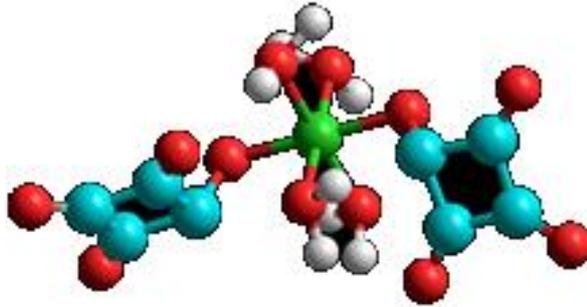
الشكل IV-18: أنبوب العينة التي تحتوي على البلورات الزرقاء



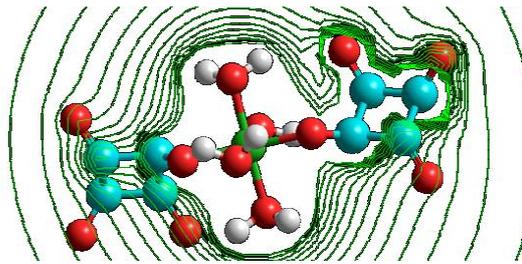
الشكل 19-VI : طيف العينة بعد تنقيعه في حمض الأستيك

IV-1-3-5 نموذج المركب

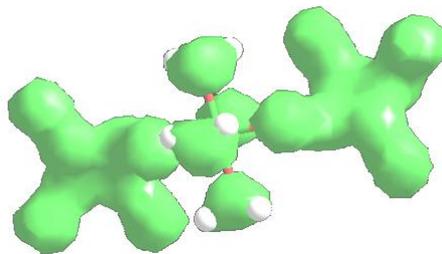
بعد عملية النمذجة تحصلنا على أطوال الروابط من التحسين الهندسي للجزيء، يمثل الشكل 22-VI الشكل المنمذج للجزيء



الشكل 20-VI: النموذج الجزيئي للعينة مجسد ببرنامج HyperChem 08



الشكل 21-VI: الكثافة الالكترونية منظر ثنائي بعد.



الشكل 22-VI: الكثافة الالكترونية منظر ثلاثي بعد.

2-VI المركب $\{Al(III)(OH)(C_4O_4)2H_2O\} \cdot 2H_2O$

1-2-VI تحضير عينة الألمنيوم $\{Al(III)(OH)(C_4O_4)2H_2O\} \cdot 2H_2O$

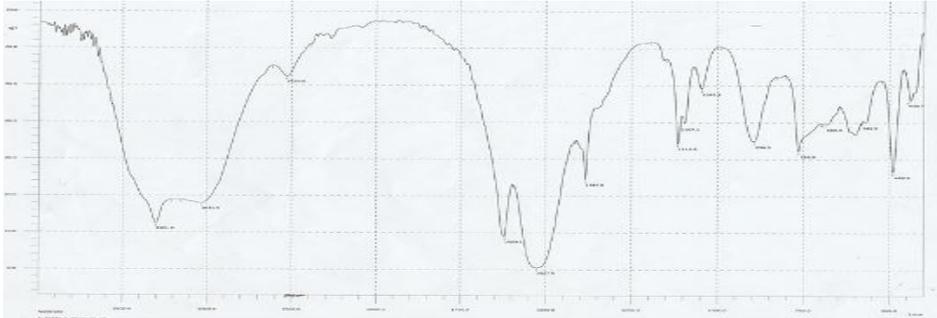
في بيشر تم إذابة g 0.3753 من $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ في 15ml من الماء المقطر فكان لون المحلول أبيض فاتح (شبه شفاف)، لتليها عملية إذابة كمية قدرها g 0.05700 من حمض $H_2C_4O_4$ في 15ml من الماء المقطر في بيشر آخر مع توفير عملية الرج والتسخين في درجة حرارة تقارب $50C^\circ$ لتسهيل وضمان الذوبان التام له. تتم عملية خلط المحلولين فوق جهاز الرج المغناطيسي بحيث نسكب المحلول المعدني على المحلول الحمضي كما أشرنا سابقا التفاعل يجرى في درجة حرارة الغرفة، فنلاحظ بعد سكب المحلول المعدني كله قطرة بقطرة نتج محلول شفاف اللون دون ظهور أي ترسب بـ $PH=0.62$. تركنا المحلول بعد عملية تغطيته جيدا مدة أسبوع فكانت النتيجة ترسب قليلة جدا من مسحوق ذو لون أبيض، رشنا محتوى البيشر وغسلنا العينة بالماء المقطر وتركت لتجف تلقائيا، فكانت كتلة الراسب الناتج بعد التجفيف g 0.0363.

2-2-VI توصيف المركب $\{Al(III)(OH)(C_4O_4)2H_2O\} \cdot 2H_2O$

1- التحليل بتقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء

2-1 تحديد المعلومات النوعية والكمية من طيف الأشعة تحت الحمراء

تم تسجيل طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب $\{Al(III)(OH)(C_4O_4)2H_2O\} \cdot 2H_2O$ في نطاق التردد من $4000-400\text{ Cm}^{-1}$ في درجة حرارة الغرفة.



الشكل 20-IV: طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب $\{Al(III)(OH)(C_4O_4)2H_2O\} \cdot 2H_2O$.

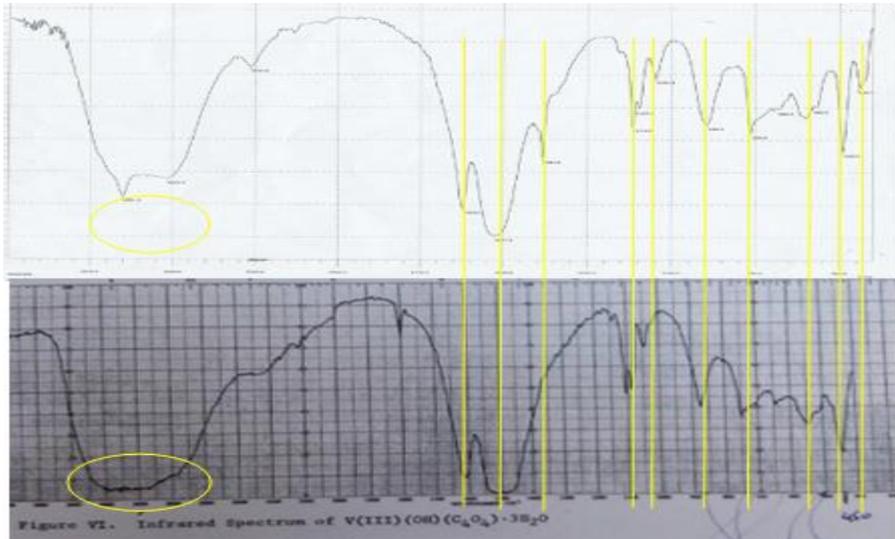
يظهر لنا الطيف بوضوح أن معظم القمم الرئيسية الملاحظة تقريبا ذات ذروات عريضة وكثيفة لا سيما تلك المقابلة لمجموعات OH. لتليها ذروة متوسطة تحتوي على ثلاث نتوءات وأخرى ضعيفة وأقل كثافة من سابقتها، وهي تمثل المجموعات الوظيفية الأخرى في العينة. في الجدول 8-IV تم تعيين مجمل الأرقام الموجية للمجموعات الوظيفية بالـ (cm^{-1}) مرفقة بنوع الاهتزاز.

نقترح إسناد الأطوال الموجية الملاحظة على الطيف المسجل إلى أنواع الاهتزازات المدونة في الجدول ,وهي معطيات قابلة للمناقشة.

الجدول 8-IV: تحديد مختلف القمم الموجودة في طيف العينة $\{Al(III)(OH)(C_4O_4)2H_2O\} \cdot 2H_2O$

المرجع	الوظيفة	رقم الموجي للمجموعة الوظيفية في هذا العمل (Cm^{-1})	نوع الإهتزاز ν
	حلقة رباعية للSq.	1527.5	$\nu C=C$
	الرابطه O-H للحمض الكربوكسيلي.	2526.6	$\nu O-H$
	الرابطه الهيدروجينية لـ OH الماء.	3031.9	
	أميد أولي.	3301.9	
	حلقة رباعية للSq.	1620.1	$\nu C=O$
	الماء.	439.7	$\nu AL-O$
		489.9	$\nu AL-O$

تأكد هذه المعطيات حدوث إندماج بين المواد الإبتدائية إذ ظهرت العصابات التي تميز كل وظيفة من كل متفاعل.وفيما وصلنا من التجارب المخبرية اعتمادا على تغيير وسائط التفاعل (أنواع المتفاعلات , المذيب) تمكنا من تحضير ثلاث عينات و تسجيل أطياف FTIR لكل منهما الشكل 21-IV .



الشكل 24-VI : مقارنة طيف المركب $\{Al(III)(OH)(C_4O_4)2H_2O\} \cdot 2H_2O$ بطيف المنشورة العلمية

بعد عملية تسجيل طيف العينة $\{Al(III)(OH)(C_4O_4)2H_2O\} \cdot 2H_2O$ ، تطرقنا إلى تحديد الصيغة الكيميائية وذلك بالبحث في مجموعة من المقالات العلمية. بالأخذ بعين الإعتبار المواد الإبتدائية المستعملة في التحضير الكيميائي، فوجدنا في عمل M.C. Condren طيف أحد المركبات يتطابق تطابق شبه تام لطيف العينة $\{Al(III)(OH)(C_4O_4)2H_2O\} \cdot 2H_2O$. ويمكن ذلك الإختلاف

الطيف بوجود عصابة إضافية عند $1384,8 \text{ cm}^{-1}$ وهذا يدل على وجود شوائب في عينتنا، سمحت لنا هذه المقارنة بتحديد الصيغة الكيميائية لنتائج التفاعل الذي قمنا به. إذ يصنف المركب الذي تحصلنا عليه من عائلة المركبات ذات الصيغة الكيميائية $\{\text{Al(III)(OH)(C}_4\text{O}_4\text{)} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ حيث $M=\text{Fe, Ga, V}$ [80] [81] [82]، لاحظنا ظهور هذا المركب في العديد من الأعمال في المقالات المنشورة بمجرد ما يتوفر في وسط التفاعل معدن ثلاثي التكافؤ مع حمض السكواريك، كما تبين أنه في معظم الحالات السابقة المركبات الأминية لا تدخل في التفاعل لأن تشكل هذا المركب يحدث بسرعة.



الشكل 25-VI : المقارنة بين أطياف مختلف العينات

خلاصة

في هذا الجزء من بحثنا كنا قد حضرنا ووصفنا مركبا كيميائيا ذي الصيغة $\text{CuC}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ وذلك باستعمال تقنيات التحليل الفيزيوكيميائية لتحديد تركيبه الكمي والكيفي وتعيين إهتزازات المجموعات الوظيفية في مجال الإشعاع تحت الحمراء وأخيرا التوصل إلى وصف البنية البلورية له باستعمال تقنية حيود الأشعة السينية على المسحوق.

وحضرنا كذلك المركب ذي الصيغة الكيميائية $\{Al(III)(OH)(C_4O_4)2H_2O\} \cdot 2H_2O$ ، وتم توصيفه بتحديد المعلومات النوعية والكمية باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء.

الخاتمة العامة:

خلال هذا العمل، قمنا بتحضير عينات لمركبين مهجنين بالصيغتين التاليتين $\text{CuC}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ و $\{\text{Al(III)(OH)(C}_4\text{O}_4\text{)}_2\text{H}_2\text{O}\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ لكل من النحاس والألمنيوم في ظل إختلاف الشروط التجريبية لكل عينة، بغية الحصول على مركبات مهجنة جديدة لم يسبق تحضيرها ودراستها من قبل. وذلك من خلال توصيفها وتشخيصها باستخدام تقنيات التحليل الطيفي: IR و RX ودراسة البنية المورفولوجية لسطح العينة عن طريق المجهر الإلكتروني المسح MEB.

من طريقة بلمرة المواد العضوية واللاعضوية في المحاليل، نجحنا في تحضير المركبين في ظل الظروف التجريبية للكيمياء اللينة "La chimie douce" بتفاعل الحمض مع أحد أملاح المعادن الانتقالية السالف ذكرها والأمين في بعض الحالات. إلا أنه ركزنا جهودنا على توصيف عينات مركب النحاس $\text{CuC}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ بغض النظر عن عينات مركب الألمنيوم AISq، مراعاة لبعض الظروف التي لم تسمح لنا بذلك.

في هذا السياق قمنا بتحضير 6 عينات مهجنة لمركب النحاس، إذ سمح لنا هذا العمل البحثي بمايلي:

- ✓ إبراز تركيب المركب $\text{CuC}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ إلا أنه تبين أن قد سبق تحضيره، من قبل الكيميائيين كريستيان روبل وأرمين ويس ولكن بعد الإطلاع على مقالتهما العلمية تبين أن هناك إختلاف بيننا وبينهما ويكمن هذا الأخير في المواد الإبتدائية المستعملة بغض النظر عن حمض السكورايك الذي كان النقطة المشتركة بيننا وأيضا في الطريقة المستعملة لوصفهما للمركب فيما إستعملنا نحن برامج حديثة.
- ✓ دراسة تأثير الشروط التجريبية على مردود ناتج التفاعل وعلى بنيته النهائية.
- ✓ تفسير أطيف الأشعة تحت الحمراء لهذه العينات والتي أثبت حدوث التفاعل بين الطور العضوي واللاعضوي .

الأفاق المستقبلية

يعتبر هذا البحث أولى خطواتنا للولوج في عالم تصنيع المواد النانوية والبحث في خصائصها كونها مواد واعدة للمستقبل. قمنا بتصنيع مواد سبق وأن وردت في الدراسات السابقة ثم وصفناها، نأمل مستقبلا خوض ميدان تصنيع مواد جديدة ثم تحديد منافعها إن أمكن. ونواصل فيما تبقى من بحثنا هذا وإجراء تجارب دقيقة لنبحث من خلالها على الظروف التي تسمح بإدراج الأمين في ناتج التفاعل.



الرقم	المرجع
[1]	علي يوسف, حسام قاسم, المركز الوطني للمتميزين, سوريا, 2015/2014.
[2]	أماني شيخاني, المركز الوطني للمتميزين, سوريا, 2016/2015.
[3]	Herm, Z, MOFiosos, published in 2012. http://berkeleysciencereview.com.24/9/2015 , 6:50 pm
[4]	O. Trindade; N. Brian; L. Pickett, Chem. Mater.13, 3843-3858, (2001).
[5]	A. N. Shipway, E. Kats, I. Willner, Chemphys. Chem. 1, 18-52, (2000).
[6]	M. C. Daniel, D. Astrue. Chem. Rev, 104, 293-346, (2004).
[7]	Thompson H.S., J.Royal Agric. Soc. Engl., (1850), 11, P. 68.
[8]	F.Georges., Bull. Soc. Fr. Minéral., (1896), 19, p. 94.
[9]	S.C. D. Henri., C. R. Acad. Sci. , (1862), 54, P. 524 .
[10]	Barre , R, M., Denny, P.J., J.Chem.Soc.,(1961) , p.971.
[11]	Robson R ., Hoskins BF ., J.Am. Chem.Soc.(1989),111,P.5962.
[12]	<ul style="list-style-type: none"> • W.D.Callister, Jown wiley& sons , Inc, (2003). • Hull.O & T.W.Clyne, Cambridge University Press , (1996).
[13]	<ul style="list-style-type: none"> • W.D.Callister, Jown wiley& sons , Inc, (2003). • Christophe Baley, Y. Perrot, Peter Davies, Journal of Applied Composite Materials , Vol. 13, No. 1, January, (2006), P.P.(1-22).
[14]	<ul style="list-style-type: none"> • Christophe Baley, Y. Perrot, Peter Davies, Journal of Applied Composite Materials , Vol. 13, No. 1, January, (2006), P.P.(1-22). • K. K. Chawla, springer-verlag , NewYork , Inc, (1987). • R. A. Higgins, Elsevier Ltd, (2006).
[15]	http://www.master.chimie.upmc.fr/fr/02_M2/05_M2_MAT/CONTENU/liste_UEs/5C607.php
[16]	Laura Bocher, Myriam H. Aguirre, Rosa Robert, Matthias Trottmann, Dmitry Logvinovich, PaulHug, Anke Weidenkaff*. science Direct,Thermochemica Acta457[11-19].2007.
[17]	Alla Abramova. Thèse de doctora. Université du Maine. France;2014.
[18]	Moqing Hu ,Worcester Polytechnic Institute, September 2, 2011 , page (12).

[19]	https://www.mysciencework.com/omniscience/la-chimie-du-xxie-siecle-sera-hybride-et-poreuse .
[20]	Philip L. Llewellyn, G.M., Thomas Devic, Sandra Loera-Serna, C.S. Nilton Rosenbach, Sandrine Bourrelly, Patricia Horcajada,, and a.G.r.F.r. Yaroslav Filinchuk,. 2008.
[21]	Henke. S, université Bochum. 2011.
[22]	M. Boissiere, thèse de doctorat.(2003).
[23]	J. Livage, M. Henry and C. Sanchez, p.259. 1988.
[24]	<ul style="list-style-type: none"> • Jérôme Proque, thèse de doctora, université Montpellier 2, 1998. • H. Schmidt, J. Non –cryst. Solides,73,1985.
[25]	H. Li, M. Eddaoudi, M.O'keeffe, and O. M. Yaghi. Nature, 402, 276-279, 1999.
[26]	Gacitna et Coll. Maderas Ciencia y tecnologia 7(3):159-178,2005.
[27]	Mori, Tomohiko; Suruk, Motofumi; Tokito, Shizuo; Taga, Yasumori, Proc. SPIE VOL.3797, P.367-374.
[28]	<ul style="list-style-type: none"> • B. Sahut, P. Roy, revue verre, vol 6 n°5, Octobre 2000. • Voevodin (N.N.), Grebash(N.T.), Soto(W.S.), Arnold(F.E.) et Donely(M.S.). 140,P .24,2001.
[29]	Ouisse Trabelsi. Thèse de doctora. Université de Reims. Ardenne; 2011.
[30]	Langer, R., Control J .release 1999, 62, 7-11;(b) Kokubo,T., Kushitani, H., Sakka, S., Kitsugi,T., Yamamuro, T.J., Biomed. Mater.Res.1990.24,721-734.
[31]	<ul style="list-style-type: none"> • Organic/inorganic hybride nanoparticules made form iron carboxylates. • http://www.sumobrain.com/patents/wipo/Hybrid-nanoparticulates-made-fromiron/WO2009077670.html
[32]	كتاب ما هي تقنية النانو (مقدمة مختصرة بشكل دروس مبسطة) لنهى علوي م وازرة الثقافة والإعلام في المملكة العربية 2111 هـ - 1432 - الحبشي السعودية.
[33]	http://dotmsr.com/ar/605/1/124913 .
[34]	http://nano.ksu.edu.sa/ar/nano_appl_1 .
[35]	P.M.Forster,A.K.CHeeTham,Top.Catal.24(2003)79.
[36]	C.Robl and A.Neiss; Z.Naturforsch (1986).
[37]	<u>Cui-Hong He^a</u> , <u>Tong-Fei Liu^a</u> , <u>Cui-Huan Jiao^a</u> & <u>Guang-Hua Cui^a</u> , pages 1305-1309 année : 2011, <u>Volume 41</u> , <u>Issue 10</u> , 2011.
[38]	<u>CASTRO Isabel</u> ; <u>CALATAYUD Maria Luisa</u> ; <u>SLETTEN Jorunn</u> ; <u>JULVE Miguel</u> ; <u>LLORET Francesc</u> ; Revue / Journal ISSN <u>1387-1609</u> , 2001, vol. 4, n°3, pp. 235-243 (49 ref.)

[39]	أ. الخير عاشور, مذكرة ماستر أكاديمي, كلية الرياضيات وعلوم المادة, جامعة قاصدي مرباح, ورقلة, 2015.
[40]	Louiza Zenkhri. Mémoire de magister. Université de Kasdi Merbah. Ouargla;2010.
[41]	محمد الأمين صابر, محمد بشير حسن, محمد محمود مصطفى. جامعة سبها, ليبيا قسم الكيمياء بجامعة التكنولوجيا, دار الكتب الوطنية. ص 376-373, بنغازي 2008/1995.
[42]	سليمان إدريس. مساهمة في دراسة طبقات رقيقة معدنية من التيتان مرسبة على مساند فولاذية. مذكرة ماجستير. جامعة ورقلة.
[43]	https://ar.wikipedia.org/wiki/نحاس .
[44]	https://WWW.arab.ency.com .
[45]	<ul style="list-style-type: none"> • D.semmingsen ,Acta Chem.Scand ,273961(1973) ;Acta Chem.scand,ser.A,29,470(1975). • E.J.Samuelsen and D.Semingsen, solid State Commun .,17 ,217 (1975). • D. semmingsen,F.J.Hollander,and T.F. Koetzle, J .Chem.phys.,66,4405(1975). • V.I.Zinenko, Phys.Status Solidi B,78,721(1976) ;D.B.Abraham and • O.J.Heilmann,J.Phys.C9,L393(1976). M.Iijima,Y.Udagawa,K.kaya,andM.Ito,chem phys.,9,229(1975) ;S.Nakashima and M.Bakanski,Solid State commun .,191225(1976).
[46]	R.W est and H.YNiu,J.Am.Chm.Soc,85,2589(1963).
[47]	mossbuer, 2702 Inorganic Chemistry, Vol.17 ;No.10,1978. J.long
[48]	D.T.Ireland andH.F.Wltom ,J.phys.Chem.,71,751 (1967) ;P.H. Tedesco and H.F.Waltom, Inorg.Chem,8 ,932 (1969).
[49]	D.Alexandersson and,N.Vannerberg,ActChim.,Scand.,27,3499 (1973) ; Act Chim.Scand.,Ser.A ;28,423 (1974).
[50]	وائل غالب محمد, وليد محمد السعيطي. أسس الكيمياء العضوية. دار الكتب الوطنية. بنغازي - ليبيا, 2008.
[51]	T. W. Martin & Zygmunt S. Derewenda, 6.403-406; 1999.
[52]	S. Cohen and S. G. Cohen, J. Am. Chem. Soc, 88, 1533-1536. 1966.
[53]	L.Zenkhri, A.Boutarfaia. Orient j chem, N°:03,vol.33,p[1433-1437],2017.
[54]	L.Zenkhri, A.Boutarfaia., Int. J. of Chem. and App. (IJCA),N°:01,Vol.9,p[1-8],2017.
[55]	L.Zenkhri,T.Bataille,N.Audebrand., Acta Cryst. (2011). E67, o1118
[56]	L. Zenkhri and A. Boutarfaia., Orient. J. Chem., Vol. 33(3), 1433-1437 (2017)
[57]	ن. محادي, أطروحة دكتوراه, كلية الرياضيات وعلوم المادة, جامعة قاصدي مرباح, ورقلة, 2017.

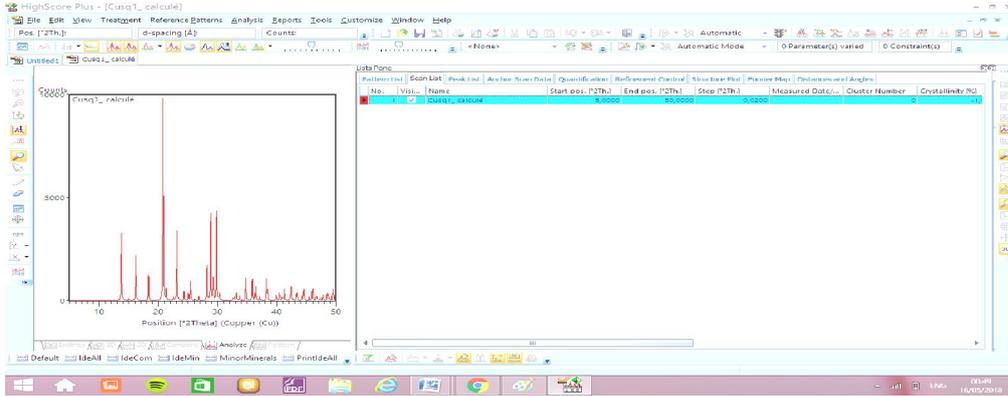
[58]	F. Roussel, Frédéric charlot, Florence Robaut. 4 ^{eme} journées Rμl-INRA NANCY-Lorraine; Nov2013.
[59]	م. ع. مشري وإسماعيل شيحي . حوليات العلوم والتكنولوجيا 4(2):69-79 كلية الرياضيات وعلوم المادة, جامعة قاصدي مرباح ورقلة, 2012.
[60]	J.Faerber, IPCMS,P[13-18], 2004.
[61]	https://www.google.com/search?biw=1350&bih=594&tbm=isch&sa=1&ei=qus7W_KbGIHA6QT-ro7wDg&q=microscope+electronique+a+balayage+principe&oq=microscope+electronique+a+balayage+principe&gs_l=img.3...11938.29726.0.30009.43.43.0.0.0.0.371.74.74.0j5j25j2.32.0...0...1c.1.64.img..11.28.6676...0j35i39k1j0i67k1j0i30k1j0i24k1.0.gkJFDbQUHzY#imgcr=VaARwT2pm4zjRM:
[62]	https://www.google.com/search?biw=1350&bih=594&tbm=isch&sa=1&ei=qus7W_KbGIHA6QT-ro7wDg&q=microscope+electronique+a+balayage+principe&oq=microscope+electronique+a+balayage+principe&gs_l=img.3...11938.29726.0.30009.43.43.0.0.0.0.371.74.74.0j5j25j2.32.0...0...1c.1.64.img..11.28.6676...0j35i39k1j0i67k1j0i30k1j0i24k1.0.gkJFDbQUHzY#imgcr=oJuoSV4pVCID2M:
[63]	Reig F. B., Adelantado J. V. G. and Moreno M. C. M. Talanta 58: 811-821; 2002.
[64]	Derrick M. R., Stulik D. and Landry J. M. the J. Paul Getty Trust, The Getty Conservation Institute; (1999).
[65]	س. بضياف، مذكرة ماستر أكاديمي كشف وبصريات إلكترونية, جامعة قاصدي مرباح, ورقلة, 2012.
[66]	File:///D:/93-medical-physics.pdf (theX-rays).
[67]	س. بضياف، أطروحة دكتوراه مطيافية المواد, جامعة قاصدي مرباح ورقلة, 2016.
[68]	https://www.google.com/search?biw=1350&bih=594&tbm=isch&sa=1&ei=y-s7W4G3DYSKmwXo0r6ADw&q=diffraction+RX+principe&oq=diffraction+RX+principe&gs_l=img.3...253919.297200.0.297740.14.14.0.0.0.0.274.2145.0j6j5.11.0...0...1c.1.64.img..5.3.625...0i19k1j0i7i30i19k1j0i24k1.0.qVdEubfNUo0#imgcr=h4LuENbdmW0nIM:
[69]	N. Benchiheb, thèse de magister, université de Constantine, 2001.
[70]	L. Zenkri., thèse doctorat, université Kasdi Merbah Ouargla, 2018.
[71]	http://www.eng.uc.edu/~beaucag/Classes/XRD/Labs/Xperthighscoreplus.pdf
[72]	Juan Rodríguez-Carvajal ; Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), CEA/Saclay, 91191 Gif sur Yvette Cedex, France.
[73]	Boultif, a. & loue, d. J. Appl. Cryst. (2004) 37, 724-731

	Louer, d. & louer, m. (1972). <i>J. Appl. Cryst.</i> 5, 271-275. Boultif, a. & louer, d. (1991). <i>J. Appl. Cryst.</i> 24, 987-993.
[74]	CCDC. Mercury. Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge, England. 2002.
[75]	G.M. Sheldrick, SAINT Version 8.37A, Bruker AXS Inc., Wisconsin, USA. 2013.
[76]	D.B. Mitzi, <i>J. chem. Soc., Dalton trans.</i> 1,(2001).
[77]	<ul style="list-style-type: none"> • L. G. BELLAMY. <i>The Infrared Spectra of Complex Molecules.</i> Chapman and Hall, 1975. • G. SOCRATES. <i>Infrared Characteristic Group Frequencies.</i> John Wiley & Sons Ltd., 1980. • B. SCHRADER. <i>Raman & Infrared Atlas of Organic Compounds.</i> VCH, 1989. • A. H. KUPTSOV and G. N. ZHIZHIN. <i>Handbook of Fourier Transform Raman and Infrared Spectra of Polymers.</i> Elsevier, 1998.
[78]	Touati Kenza, mémoire de master , université de Bejaïa .
[79]	Christian Robl and Armin Weiss* ; <i>Z. Naturforsch.</i> 41b, 1341-1345 .received May 28/July 15, 1986 Copper Squarate, Chain Structure; (1986).
[80]	R. West and H. Y. Niu, <i>J. Am. Chem. SOC.</i> 5, 2589. 1963.
[81]	J. T. Wroblewski and D. B. Brown., "Physical and Chemical Properties of Squarate Complexes., "Miissbauer Spectroscopy and Magnetic Susceptibility Studies of Several Dimeric and Trimeric Iron(III) Complexes Containing the Squarate Dianion" ., <i>Inorganica Chimica Acta</i> , 35 (1979) 109-118.
[83]	J. P. Chesick et F. Doany., "Chromium Squarate: $\text{Cr}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})_3 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ and $\text{Cr}(\text{C}_4\text{O}_4)_{3/2} \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$ " ., <i>Acta Cryst.</i> (1981). B37, 1076-1079.
	J. Carranza, J. Sletten, F. Lloret, M. Julve., "Iron (III), chromium (III) and cobalt(II) complexes with squarate: Synthesis, crystal structure and magnetic properties" ., <i>Inorg. Chim. Acta.</i> 371, 13-19. 2011



المركب	M-O _{sq}	M-O _w	O-C	C-C
الربطية	A°			

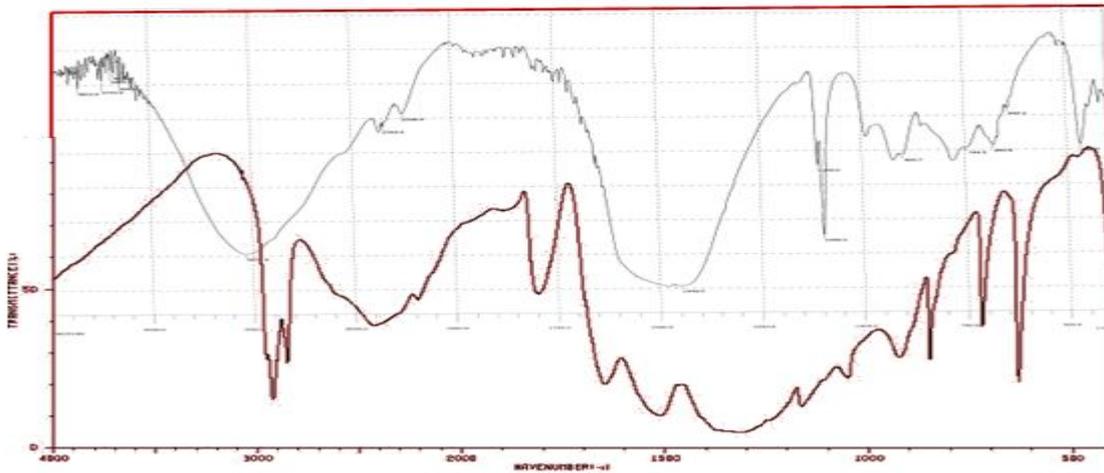
الملحق 1 : محیط برنامه HighScore Plus

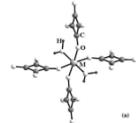


الملحق 2 : محیط Fullprof



الملحق 3: مقارنة طيف المتفاعلات والنواتج



$\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}$	$2)\text{Ni}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})$	$\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$	$\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{O}_4)$	$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{O}_4)$	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{O}_4)$	المركب
211.162	/	203.92	202.93	206.93	213.4	الكتلة المولية
وحيد الميل	وحيد الميل	سداسي الميل	ثلاثي الميل	المكعب	المكعبي	النظام البلوري
$P2_1/c$	$P2_1/c$	R-3	R-3	Pn-3n	Pn-3	الزمرة النقطية
7.812	7.5933(6)	11.4395(19)	11.607(11)	16.280(5)	16.256(3)	$a(\text{Å})$
11.816	14.168(1)	11.4395(19)	11.607(11)	16.280(5)	16.256(3)	$B(\text{Å})$
6.295	13.821(1)	14.504(3)	14.66(3)	16.280(5)	16.256(3)	$C(\text{Å})$
/	\	\	\	90	90	$\alpha(^{\circ})$
100.30	98.191(7)	\	\	90	90	$\beta(^{\circ})$
/	\	\	120	90	90	$\gamma(^{\circ})$
572.1	1471.7(2)	1643.4(3)	1711(4)	4315(2)	4295.6(15)	$V(\text{Å}^3)$
4	4	9	1.717	48	48	Z
¹	2	²	³	⁴	4	المرجع
						البنية الفراغية للمركب

\: القيمة غير مصرح بها في المقال العلمي.

¹ Cristian Robel et al

² NRCVAX LSTSQ (Gabe.charland.Lee& White.1989)

³ S.NEERAJ,M.L.NOY,C.N.R.Rao,A.K.Cheetham*Sodalie networks formed by metal squaratesSodalie state Sciences4(2002)1231-1236

⁴ Hakan Erer.okan zafer.N Inorg organomet (2010) 20:411_415

الفهرس

ص	المحتوى
	الإهداء
I	شكر و عرفان
III	قائمة الجداول
IV	قائمة الأشكال
VI	قائمة الرموز
1	المقدمة العامة
3	الهدف والإشكالية
الجانب النظري	
الفصل الأول	
عموميات حول الكيمياء اللينة والمواد الصلبة المسامية	
5	المقدمة
6	1-I الكيمياء اللينة
6	2-I المواد النانوية
6	3-I المواد الصلبة المسامية
7	1-3-I تصنيف المواد الصلبة المسامية
7	2-3-I تركيب المواد المسامية
7	1. المرتبطات
7	2. الجزء المعدني
8	4-I مميزات المواد المهجنة المسامية عن بقية المواد الصلبة المسامية:
8	1-4-I المرونة البنوية
8	2-4-I ظاهرة التنفس
9	5-I المواد المهجنة
9	1-5-I تصنيف المواد المهجنة

9	2-5-I خصائص المواد المهجنة
10	1. الخواص الميكانيكية
10	2. الخواص الكيميائية
10	3. الخواص المغناطيسية
10	3-5-I تطبيقات المواد المهجنة
11	4-5-I تطبيقات المواد المهجنة النانوية في المستقبل
12	الخلاصة

الفصل الثاني

عموميات حول المواد المهجنة التي تسند على الأمين والعناصر الإنتقالية وحمض السكواريك

14	مقدمة
15	1-II مكونات المواد الهجينة العضوية – لعضوية
15	2-II العناصر الإنتقالية
15	1. النحاس
15	2. لالمنيوم
16	3-II حمض السكواريك
16	4-II الأمينات
17	5-II جزيئات الماء
17	6-II الرابطة الكيميائية
17	1-6-II الرابطة التساندية
17	2-6-II الرابطة الهيدروجينية
17	خلاصة

الجزء التجريبي

الفصل الثالث

المواد والطرق التجريبية

20	1-III المواد الكيميائية المستعملة
21	2-III الأدوات والأجهزة المستخدمة
21	3-III الإعداد

23	4-III طرق التحليل الطيفي المستخدمة
23	1-4-III التحليل بالمجهر الإلكتروني الماسح MEB
230	1. الجهاز المستخدم
24	2. مبدأ عمل المجهر الإلكتروني الماسح
25	3. تحضير العينة
25	2-4-III مطيافية الأشعة تحت الأحمر IR
25	1. الجهاز المستخدم
26	2. مبدأ عمل الجهاز
27	3. تحضير العينة
27	5-III الأشعة السينية RX
27	1-5-III قانون براغ
28	2-5-III حيود الأشعة السينية
28	1. الجهاز المستخدم
28	2. مبدأ عمل أجهزة حيود الأشعة السينية RX
28	3. انعراج الأشعة السينية على المسحوق
29	1-3 تحضير العينة
30	6-III برنامج HighScore Plus
30	7- III فهرسة طيف الأشعة السينية
30	1. ملف المعطيات البلورية Cif
31	2. برنامج Full prof وملحقاته
31	3. برنامج Dicvol 06
31	4. برنامج Mercury 3.8
31	5. برنامج Diamond 4.0

الفصل الرابع

النتائج ومناقشتها

33

1-IV المركب $Cu(C_4O_4).2H_2O$

33

1-1-IV التحضير

33

2-1- IV توصيف المركب $Cu(C_4O_4).2H_2O$

34

1-2-1- IV التحليل بتقنية المجهر الالكتروني الماسح MEB

34

2-2-1- IV التحليل بتقنية مطيافية الاشعة تحت الحمراء

34

1- تحديد المعلومات النوعية والكمية من طيف الأشعة تحت الحمراء

36

3-2-1-IV التحليل بتقنية انعراج الأشعة السينية على المسحوق

37

1-تحديد الصيغة الكيميائية للعينة

37

1-1 فهرسة المنحنى

38

2- وصف البنية البلورية

38

1 - الوحدة الجزيئية الغير متناضرة

39

2- الجزيئة (الوحدة الجزيئية)

39

3-الخلية الأولية

41

4 - دور الروابط الهيدروجينية

41

5-الخواص التناظرية البلورية

42

IV 1-3-1- دراسة أثر تغير عوامل التفاعل على تشكل المركب

43

IV 2-3-1- تحليل نتائج الجدول

43

1-تأثير درجة الحرارة

43

2-تأثير درجة الحموضة

44

3-تأثير المواد الابتدائية

44

4-تأثير مدة التفاعل

45

IV 3-3-1- تحليل نتائج الأطياف

45

1-تأثير درجة الحرارة

45

2-تأثير تغير المذيب

45	3 - تأثير درجة الحموضة
45	4 - تأثير مدة التفاعل
45	IV - 1-3-4 دراسة فعالية المركب
47	IV - 1-3-5 نمذجة المركب
48	IV - 2 المركب $\{Al(III)(OH)(C_4O_4)2H_2O\} \cdot 2H_2O$
48	IV - 2-2 تحضير عينة الألمنيوم $\{Al(III)(OH)(C_4O_4)2H_2O\} \cdot 2H_2O$
48	IV - 2-3 توصيف المركب $\{Al(III)(OH)(C_4O_4)2H_2O\} \cdot 2H_2O$
48	IV - 2-4 التحليل بتقنية مطيافية الاشعة تحت الحمراء
51	الخاتمة العامة:

المراجع

الملاحق

المخلص

من خلال هذا العمل تم تحضير سلسلة من المركبات الكيميائية المهجنة المشتقة من تفاعل المادة العضوية وغير العضوية، إستنادا على حمض السكواريك والمعادن الانتقالية في وجود الأمين بهدف تكوين أطوار جديدة والحصول على نظام هجين جديد حيث تم التحضير بطريقة: *La chimie douce* فتوصلنا إلى توصيف المركبين الكيميائيين على $\text{CuC}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ و $\{\text{Al(III)(OH)(C}_4\text{O}_4\text{)}_2\text{H}_2\text{O}\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ تم تشخيص عينات المركبات الكيميائية المهجنة المحضرة باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح (MEB)، والدراسة المورفولوجية تمت ب انعراج الأشعة السينية (RX). لتأكيد النتائج ومقارنتها استعملنا طيف الأشعة تحت الحمراء (IR). لكشف عن تركيبها الكمي والنوعي وبنيتها البلورية. وأجري اختبارات لهذه العينات قصد التعرف على فعاليتها، كما تم مقارنة نتائج هذه الدراسة مع المقالة العلمية لنفس هذا العمل.

الكلمات الدالة: أشعة سينية 'RX' بنية بلورية، فعالية كيميائية، كيمياء لينة، مواد مهجنة.

Resumé

Par le présent travail, une série de composés chimiques hybrides dérivés des réactions entre des précurseurs organique et inorganique a été décrite. Ces produits ont été élaborés à base de l'acide squarique et de métaux de transition en présence de l'amine. Le but de cette investigation est la conception de nouvelles phases et obtenir de nouveaux systèmes hybride par le procédé de chimie douce. Nous avons réalisé la caractérisation de deux composés de formule chimique suivante : $\text{CuC}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\{\text{Al(III)(OH)(C}_4\text{O}_4\text{)}_2\text{H}_2\text{O}\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Cela a été fait à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB), pour étudier la morphologie et afin de révéler sa composition quantitative et qualitative, la diffraction des rayons X par la poudre a confirmé sa structure cristalline. Pour comparer les résultats nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge et les tests ont été effectués pour ces échantillons afin d'identifier leur réactivité, Les résultats de cette étude ont été comparé avec les études antérieur rencontré dans des articles l'article scientifique pour le même travail, ainsi que les résultats théoriques calculés par la modélisation moléculaires.

Mots- clés : Chimie douce, Matériaux hybrides, Rayon X, Structure cristalline, Réactivité chimique.

Abstract

By the present work, a series of hybrid chemical compounds derived from reactions between organic and inorganic precursors has been described. These products are based on squaric acid and transition metals in the presence of amine. The purpose of this investigation is the design of new phases and to obtain new hybrid systems by the process of soft chemistry. We carried out the characterization of two compounds of the following chemical formula: $\text{CuC}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\{\text{Al(III)(OH)(C}_4\text{O}_4\text{)}_2\text{H}_2\text{O}\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ This was done using scanning electron microscopy (SEM), to study the morphology and in order to reveal its quantitative and qualitative composition, the X-ray diffraction by the powder confirmed its crystalline structure. To compare the results we used infrared spectroscopy and the tests were performed for these samples to identify their reactivity, The results of this study were compared with previous studies encountered in scientific articles for the same work, as well as the theoretical results calculated by the molecular modeling.