

جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة كربلاء

كلية العلوم / قسم الكيمياء

١٤٢٢هـ - ٢٠٠٢م

دراسة حركية عقار الريفامبسين من بين طبقات مغنيسيوم / المنيوم الثنائية  
الهيدروكسيد

رسالة مقدمة الى

مجلس كلية العلوم - جامعة كربلاء

وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في الكيمياء

من قبل الطالب

سلام حسين عبد الله

بكالوريوس علوم كيمياء - كلية العلوم / جامعة الكوفة (٢٠٠٧)

بإشراف

أ. د. عباس مطرود باشي

أ. د. صالح مهدي حداوي

٢٠١٣ م

١٤٣٤ هـ

## بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

وَلَقَدْ خَلَقْنَا الْإِنْسَانَ مِنْ صَلْصَالٍ مِّنْ حَمَإٍ  
مَّسْنُونٍ (٢٦) وَالْجَانَّ خَلَقْنَاهُ مِنْ قَبْلُ مِنْ نَّارِ  
السَّمُومِ (٢٧) وَإِذْ قَالَ رَبُّكَ لِلْمَلَائِكَةِ إِنِّي خَالِقٌ  
بَشَرًا مِّنْ صَلْصَالٍ مِّنْ حَمَإٍ مَّسْنُونٍ (٢٨)

صدق الله العلي العظيم

سورة الحجر

الاية (٢٦ - ٢٨)

## أقرار المشرفين

نقر بأن هذه الرسالة قد جرى تحت إشرافنا في قسم الكيمياء/كلية العلوم /جامعة كربلاء و هي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في الكيمياء ( الكيمياء الفيزيائية ) .

التوقيع :

التوقيع :

المشرف : د. عباس مطرود باشي

المشرف : د. صالح مهدي حداوي

المرتبة العلمية : أستاذ

المرتبة العلمية : أستاذ

التاريخ : / / ٢٠١٣

التاريخ : / / ٢٠١٣

## أقرار رئيس لجنة الدراسات العليا و رئيس القسم

بناءً على التوصيات المتقدمة من المشرفين أشرح هذه الرسالة للمناقشة.

رئيس لجنة الدراسات العليا و رئيس القسم

التوقيع :

الاسم : د. باقر عبد الزهرة جودة

المرتبة العلمية : مدرس

التاريخ : / / ٢٠١٣

## أقرار المقوم اللغوي

أقر بأن رسالة الماجستير الموسومة :

دراسة حركية عقار الريفامبين من بين طبقات مغنيسيوم/

المنيوم الثنائية الهيدروكسيد

التي تقدم بها الطالب سلام حسين عبد الله قد جرى تقويمها لغوياً من قبلي وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في الكيمياء.

التوقيع :

الاسم : د . احمد صبيح الكعبي

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان : جامعة كربلاء / كلية التربية

التاريخ : / / ٢٠١٣

## أقرار المقوم العلمي

أقر بأن رسالة الماجستير الموسومة :

دراسة حركية عقار الريفامبسين من بين طبقات مغنيسيوم/

المنيوم الثنائية الهيدروكسيد

التي تقدم بها الطالب سلام حسين عبد الله قد جرى تقويمها  
علمياً من قبلي وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في الكيمياء.

التوقيع :

الاسم : د . موسى عمران كاظم

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان : جامعة الكوفة/كلية التربية للبنات

التاريخ : / / ٢٠١٣

## أقرار لجنة المناقشة

نحن أعضاء لجنة المناقشة الموقعين ادناه بعد أطلاعنا محتويات الرسالة المقدمة من قبل الطالب (سلام حسين عبد الله) وبعد مناقشتنا العلنية للطالب فيما يتعلق بمحتويات الرسالة وما حولها في تاريخ ١٠ / ٣ / ٢٠١٣ وجدنا أن الرسالة جديرة بالقبول بتقدير (جيد) لنيل درجة الماجستير في الكيمياء الفيزيائية .

### رئيس اللجنة

التوقيع

الاسم : د. فلاح حسن حسين

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : كلية العلوم / جامعة بابل

التاريخ : / / ٢٠١٣

### عضو اللجنة

التوقيع

الاسم : د. جعفر حسين علي

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : كلية العلوم / جامعة كربلاء

التاريخ : / / ٢٠١٣

### عضو اللجنة

التوقيع :

الاسم : صاحب علي مهدي

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : كلية الطب / جامعة كربلاء

التاريخ : / / ٢٠١٣

### عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع :

الاسم : صالح مهدي حداوي

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : كلية العلوم / جامعة كربلاء

التاريخ : / / ٢٠١٣

### عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع :

الاسم : عباس مطرود باشي

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : كلية العلوم الطبية التطبيقية /

جامعة كربلاء

التاريخ : / / ٢٠١٣

### مصادقة عمادة كلية العلوم

أصادق على ماجاء في أقرار لجنة المناقشة أعلاه

التوقيع :

الاسم : د. احمد محمود عبد اللطيف

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : كلية العلوم / جامعة كربلاء

التاريخ : / / ٢٠١٣

## الاهداء

الحمد لله رب العالمين

الى

سيد الكونين وشفيع المسلمين سيدنا ورسولنا محمد بن عبد الله (صلى

الله عليه واله وسلم)

يا من تعذبتما من أجلنا وشقيتما لمرضنا، يا من عملتما لراحتنا وسهرتما

علينا، يا من صبرتما في تربيتنا وواجهتما المتاعب من أجل ارضائنا، انتما زرعتما

الحب فينا وعلمتمونا القرآن وحسن الخلق. لا املك إلا الدعاء بطول العمر وحسن

العمل وبلوغ الجنان ..... امي وابي

الى

كل من علمني حرفاً ومهد لي للعلم طريقاً ..... أساتذتي

الى

سندي وعوني رفاق دربي ..... أخوتي وأخواتي

الى

كل القلوب المخلصة التي قدمت لي يد العون والمساعدة

سلام حسين

## الشكر والامتنان

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على سيدنا محمد واله الطيبين الطاهرين. لا يسعني وأنا انهي رسالتي هذه ألا أن احمد الله (عز وجل) على كرمه وفضله وإحسانه في إتمام هذا العمل، وأتقدم بجزيل شكري وتقديري لأساتذتي المشرفين على البحث الأستاذ الدكتور صالح مهدي حداوي والأستاذ الدكتور عباس مطرود باشي لاقتراحهما موضوع البحث ولأشرفهما على الرسالة ولأرائهما التي أغنت محتواها العلمي، اسأل الله أن يجزيهما عني خير جزاء مع تمنياتي لهما دوام الموفيقية والعطاء المستمر.

وأقدم بخالص الشكر والامتنان إلى عمادة كلية العلوم ورئاسة قسم الكيمياء وأقدم شكري إلى جميع أساتذة ومنتسبي قسم الكيمياء لما أبدوه لي من مساعدة واهتمام منهم بالذكر الاستاذ سعد ياسر والسيد ساجد مقصد وفقهم الله جميعاً.

وأقدم بفائق الشكر والامتنان إلى عمادة كلية التربية ورئاسة قسم الكيمياء واهتمام منهم بالذكر الدكتورة حميدة عيدان سليمان رئيس قسم الكيمياء والسيد مثنى ناهض مقرر قسم الكيمياء والسيد خضر الحسناوي وإلى كافة منتسبي قسم الكيمياء واهتمام منهم بالذكر الأستاذة زهراء حسن، اسأل الله أن يجزيهما عني خير جزاء لما قدموه من عون ومساعدة وتوفير الأجهزة الضرورية لإكمال البحث، وفقهم الله جميعاً.

وأقدم بالشكر والامتنان إلى البروفسور Dr. Didier Tichit في مدرسة الكيمياء العليا - جامعة مونبيليه في فرنسا لمساعدته في إجراء قياسات حيود الأشعة السينية.

وأقدم بالشكر إلى جميع زملائي طلبة الدراسات العليا وكل من ساندي وعلمي، وفقهم الله. وخالص الشكر والامتنان والوفاء إلى أسرتي وخاصة والدتي العزيزة ووالدي العزيز، لما أبدوه من مساعدة وعون طوال فترة الدراسة، وفقهم الله.

وفي الختام ما كان لهذا البحث ان يتم لولا عون الله سبحانه وتعالى فله الحمد والشكر أولاً وأخيراً.

سلام حسين

## الخلاصة

يستخدم مصطلح نانو لوصف المواد واحد او اكثر من المكونات التي تمتلك على الاقل بعد واحد بمدى (1 - 100) نانو متر . ان التركيب المميز لطبقات الهيدروكسيد الثنائية لفت نظر المتخصصين في الاستفادة منها وقابلية التبادل الايوني بين الطبقات لذا فإن الطبقات الهيدروكسيد الثنائية جلب انتباه الكثيرين في مجالات الطب الحيوي. وفي مراحل التطور العلمي اثبتت قابلية الذوبان لمثل هذا المركب ، انه يجب ان يأخذ جانب السلامة بنظر الاعتبار للحفاظ على ثبات الدواء كيميائياً وفيزيائياً بالإضافة الى فعالية الطريقة . بصورة عامة وإضافة لذلك استعملت هذه الطريقة لتحسين قابلية الذوبان وكذلك السيطرة على تحررية الدواء داخل الجسم ولتحديد التأثير السمي خلال مراحل التطور لتحسين ذوبان الدواء واختزال الجسيمات الى حجم نانوي.

يعتبر دواء الريفامبسين من المركبات ذات الأهمية الكبيرة والضرورية لمعالجة مرض السل الرئوي أو التدرن للمرضى المصابين بالتدرن، ونظراً لكونه غير مستقر ويحتوي على بعض المساوي مثل الذوبانية القليلة في الماء وكذلك الزيادة او النقص منه يسبب آثار سلبية على الجسم ولغرض الحد من هذه المساوي وجدت هذه الدراسة والتي تضمنت تحضير مجموعة من مركبات المغنسيوم/ ألنيوم- الريفامبسين النانوية الهجينة وبنسب مولية مختلفة (R= 2, 3, 4, 5) باستخدام الطريقة المباشرة وغير المباشرة وعند درجة حرارية (70 C°).

بينت دراسات حيود الاشعة السينية (XRD) بأنه افضل نسب مولية لتحضير المركبات (R= 5) لظهور قمة ذات شدة عالية والتي تشير الى ان البلورة اكثر انتظاماً. إضافة الى ذلك، بينت اطياف حيود الاشعة السينية اقحام الريفامبسين بين طبقات المغنسيوم/ المنيوم بنجاح من خلال المقارنة بين قيم سمك الطبقة بعد وقبل الاقحام. كذلك تم تشخيص المركبات النانوية الهجينة باستخدام اطياف الاشعة تحت الحمراء (FTIR). إضافة إلى ذلك، تم دراسة حركات التحرر للريفامبسين إلى أوساط مائية مختلفة مثل الفوسفات والكبريتات وبتراكيز مختلفة وكذلك أوساط مائية ذات دوال حامضية مختلفة مشابهة الى السائل الهضمي باستخدام معادلات الرتبة الصفرية، الأولى والثانية الكاذبة بالإضافة إلى استخدام معادلة

Bhaskar والتي تمثل انتشار الحامض من بين التجمعات الجزيئية وقد بينت هذه الدراسة بأن حركية التحرر تحكمها للرتبة الثانية الكاذبة.

اضافة الى ذلك، تم دراسة معادلات لتحليل انتشار الجزيئات او الايونات من بين تجمعات المركبات النانوية الهجينة ودراسة حركيات انتشار دواء الريفامبسين من بين هذه التجمعات خلال أوساط مائية مختلفة مثل ايونات الفوسفات والكبريتات وبتراكيز مختلفة وكذلك خلال أوساط مائية بدوال حامضية مختلفة.

تم تطبيق المعادلات المطورة للانتشار من الرتبة الثانية وقد ظهر ان المعادلة المطورة اكثر انطباقاً على التناؤذ الايوني من بين التجمعات الجزيئية للمركبات النانوية الهجينة مقارنة بمثيلاتها من المعادلات المستخدمة سابقاً.

## المحتويات

الصفحة	الموضوع	التسلسل
<b>الفصل الاول - المقدمة</b>		
١	مقدمة عامة	١-١
٢	المواد النانوية	٢-١
٣	التراكيب النانوية	٣-١
٤	المعادن الطينية	٤-١
٦	طبقات الهيدروكسيد الثنائية	٥-١
٩	طبيعة الايون	١-٥-١
١٠	تطبيقات الطبقات ثنائية الهيدروكسيد	٢-٥-١
١١	كيمياء النانو	٦-١
١٢	المضادات الحيوية	٧-١
١٢	دواء الريفامبين	٨-١
١٤	الدراسات والبحوث السابقة في تحضير الطبقات الهيدروكسيد الثنائية (LDHs)	٩-١
١٧	طرق دراسة وتشخيص المركبات النانوية	١٠-١
٢٠	الهدف من البحث	١١-١
<b>الفصل الثاني - الجزء العملي</b>		
٢١	الاجهزة	١-٢
٢٢	المواد الكيمياوية	٢-٢
٢٣	تحضير المركبات النانوية الهجينة	٣-٢
٢٣	تحضير المزيج النسب المولية من الملح [Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O]/[AL(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O] في وسط مائي	١-٣-٢
٢٤	تحضير محلول Rifampicin	٢-٣-٢
٢٤	طريقة تحضير المركبات النانوية الهجينة	٣-٣-٢
٢٦	تحضير المحاليل القياسية	٤-٢
٢٧	دراسة تحرر دواء Rifampicin	٥-٢
٢٧	الدراسات الحركية	٦-٢

٢٨	دراسة النسبة المئوية لتحرر Rifampicin من بين طبقات المركب النانوي الهجينى	٧-٢
٢٨	تشخيص المركبات	٨-٢
<b>الفصل الثالث - النتائج والمناقشة</b>		
٢٩	طيف حيود الاشعة السينية XRD	١-٣
٣٢	طيف الاشعة تحت الحمراء FTIR	٢-٣
٣٥	دراسة النسبة المئوية لتحرر الايون العضوي Rifampicin من بين طبقات المركب النانوي الهجينى Mg-AL-Rif-LDHs	٣-٣
٣٥	Determination of Calibration Curve تعيين منحنى المعايرة	٤-٣
٤٣	تأثير تغير الدالة الحامضية على النسبة المئوية للتحرر	٥-٣
٥٠	دراسة حركية التفاعل	6-3
<b>الفصل الرابع - الاستنتاجات والمصادر</b>		
٧٨	الاستنتاجات	١-٤
٨٠	المصادر	
a- b	الخلاصة باللغة الانكليزية	

## قائمة الجداول

الصفحة	عنوان الجدول	رقم الجدول
٢٢	المركبات الكيميائية المستعملة	١-٢
٤٠	قيم النسبة المئوية لتحرر الايون العضوي الريفامبسين المتحرر من المركب النانوي الهجينى LDHs - Rif - Al - Mg في الاوساط المائية المختلفة و (Mg/ Al= 2) بطريقة التبادل الأيوني المباشر	٢-٣
٤٠	قيم النسبة المئوية لتحرر الايون العضوي الريفامبسين المتحرر من المركب النانوي الهجينى LDHs - Rif - Al - Mg في الاوساط المائية المختلفة وبنسبة مولية (Mg/ Al= 3) بطريقة التبادل الأيوني المباشر	٣-٣
٤١	قيم النسبة المئوية لتحرر الايون العضوي الريفامبسين المتحرر من المركب النانوي الهجينى LDHs - Rif - Al - Mg في الاوساط المائية المختلفة وبنسبة مولية (Mg/ Al= 4) بطريقة التبادل الأيوني المباشر	٤-٣
٤١	قيم النسبة المئوية لتحرر الايون العضوي الريفامبسين المتحرر من المركب النانوي الهجينى LDHs - Rif - Al - Mg في الاوساط المائية المختلفة وبنسبة مولية (Mg/ Al= 5) بطريقة التبادل الأيوني المباشر	٥-٣
٤٢	قيم النسبة المئوية لتحرر الايون العضوي الريفامبسين المتحرر من المركب النانوي الهجينى LDHs - Rif - Al - Mg في الاوساط المائية المختلفة وبنسبة مولية (Mg/ Al= 4) بطريقة الترسيب المشترك (Co- Precipitation)	٦-٣
٤٢	قيم النسبة المئوية لتحرر الايون العضوي الريفامبسين المتحرر من المركب النانوي الهجينى LDHs - Rif - Al - Mg في الاوساط المائية المختلفة وبنسبة مولية (Mg/ Al= 5) بطريقة الترسيب المشترك (Co- Precipitation)	٧-٣
٤٦	قيم النسبة المئوية لتحرر الايون العضوي الريفامبسين من المركب	٨-٣

	<p>النانوي الهجينى Mg- Al- Rif- LDHS في المحاليل المائية ذات الدوال الحامضية المختلفة وبنسبة مولية (3, 2) (Mg/ Al) بطريقة التبادل الأيوني المباشر.</p>	
٤٧	<p>قيم النسبة المئوية لتحرر الايون العضوي الريفامبسين من المركب النانوي الهجينى Mg- Al- Rif- LDHS في المحاليل المائية ذات الدوال الحامضية المختلفة وبنسب مولية (5, 4) (Mg/ Al) بطريقة التبادل الأيوني المباشر.</p>	٩-٣
٤٨	<p>قيم النسبة المئوية لتحرر الايون العضوي الريفامبسين من المركب النانوي الهجينى Mg- Al- Rif- LDHS في المحاليل المائية ذات الدوال الحامضية المختلفة وبنسب مولية (5, 4) (Mg/Al) بطريقة الترسيب المشترك (Co- precipitation).</p>	١٠-٣
٦٥	<p>قيم ثابت السرعة (<math>K_2</math>)، عمر النصف (<math>t_{1/2}</math>)، قيمة (<math>r^2</math>) التي تحصل عليها من تحرر الايون العضوي الريفامبسين من المركب النانوي الهجينى Mg- Al- Rif- LDHS في المحاليل المائية المختلفة باستخدام معادلة (3-6) و(3-7) (<math>Mg/ Al= 2</math>) بطريقة التبادل الأيوني المباشر.</p>	١١-٣
٦٥	<p>قيم ثابت السرعة (<math>K_2</math>)، عمر النصف (<math>t_{1/2}</math>)، قيمة (<math>r^2</math>) التي تحصل عليها من تحرر الايون العضوي الريفامبسين من المركب النانوي الهجينى Mg- Al- Rif- LDHS في المحاليل المائية المختلفة باستخدام معادلة (3-6) و(3-7) (<math>Mg/ Al= 3</math>) بطريقة التبادل الأيوني غير المباشر.</p>	١٢-٣
٦٨	<p>قيم ثابت السرعة (<math>K_2</math>)، زمن عمر النصف (<math>t_{1/2}</math>)، وقيم (<math>r^2</math>) التي تحصل عليها من تحرر الايون العضوي الريفامبسين من المركب النانوي الهجينى Mg- Al- Rif- LDHS في المحاليل المائية المختلفة باستخدام معادلة (3-6) و(3-7)، (<math>Mg/ Al= 4</math>) بطريقة التبادل الأيوني (ion- exchange).</p>	١٣-٣

٦٨	قيم ثابت السرعة ( $K_2$ )، زمن عمر النصف ( $t_{1/2}$ )، وقيم ( $r^2$ ) التي تحصل عليها من تحرر الايون العضوي الريفامبسين من المركب النانوي الهجينى Mg- Al- Rif- LDHs في المحاليل المائية المختلفة باستخدام معادلة (6-3) و(7-3)، ( $Mg/ Al= 5$ ) بطريقة التبادل الايوني (ion- exchange).	١٤-٣
٧١	قيم ثابت السرعة ( $K_2$ )، زمن عمر النصف ( $t_{1/2}$ )، وقيم ( $r^2$ ) التي تحصل عليها من تحرر الايون العضوي الريفامبسين ، من المركب النانوي الهجينى Mg- Al- Rif- LDHs في المحاليل المائية المختلفة باستخدام معادلة (6-3) و(7-3)، ( $Mg/ Al= 4$ ) بطريقة الترسيب المشترك (Co- Precipitation).	١٥-٣
٧١	قيم ثابت السرعة ( $K_2$ )، زمن عمر النصف ( $t_{1/2}$ )، وقيم ( $r^2$ ) التي تحصل عليها من تحرر الايون العضوي الريفامبسين ، من المركب النانوي الهجينى Mg- Al- Rif- LDHs في المحاليل المائية المختلفة باستخدام معادلة (6-3) و(7-3)، ( $Mg/ Al= 5$ ) بطريقة الترسيب المشترك (Co- Precipitation).	١٦-٣
٧٦	قيم ثابت السرعة ( $K_2$ )، زمن عمر النصف ( $t_{1/2}$ )، وقيم ( $r^2$ ) التي تحصل عليها من تحرر الايون العضوي الريفامبسين ، من المركب النانوي الهجينى Mg- Al- Rif- LDHs في المحاليل المائية المختلفة باستخدام معادلة (6-3) و(7-3)، وبنسب مولية ( $R= 2, 3, 4, 5$ ) بطريقة التبادل الايوني (ion- exchange).	١٧-٣
٧٧	قيم ثابت السرعة ( $K_2$ )، زمن عمر النصف ( $t_{1/2}$ )، وقيم ( $r^2$ ) من تحرر الايون العضوي الريفامبسين ، من المركب النانوي الهجينى Mg- Al- Rif- LDHs في المحاليل المائية ذات الدوال الحامضية المختلفة باستخدام معادلة (6-3) و(7-3) وبنسب مولية ( $R= 4, 5$ ) بطريقة الترسيب المشترك (Co- Precipitation).	١٨-٣

## قائمة الأشكال

الصفحة	عنوان الشكل	رقم الشكل
٥	الهيدروتالسابت (Hydrotalcite) نوع الأطين Clays	١-١
٨	المقارنة بين (A) التركيب البلوري للبروسايت (brucite) و (B) طبقات الهيدروكسيد الثنائية	٢-١
٩	تركيب الطبقات الهيدروكسيد الثنائية	٣-١
١٣	التركيب الكيميائي للرايفامبسين	٤-١
١٨	معادلة براغ	٥-١
٣٠	طيف حيود الأشعة السينية (XRD) لطبقة ثنائية الهيدروكسيد- $Mg-Al-NO_3$ LDH	٦-٣
٣٠	طيف الحيود الأشعة السينية (XRD) للمركب $Mg-Al-Rif-LDHS$ و $R=2$	٧-٣
٣١	طيف الحيود الأشعة السينية (XRD) للمركب $Mg-Al-Rif-LDHS$ و $R=3$	٨-٣
٣١	طيف الحيود الأشعة السينية (XRD) للمركب $Mg-Al-Rif-LDHS$ و $R=4$	٩-٣
٣٢	طيف الحيود الأشعة السينية (XRD) للمركب $Mg-Al-Rif-LDHS$ و $R=5$	١٠-٣
٣٤	طيف (FTIR) للمركب $Mg-Al-NO_3-LDHS$ (c) والمركب العضوي (b) Rifampicin والمركب النانوي الهجين $Mg-Al-Rif-LDHS$ (a)	١١-٣
٣٥	منحنى المعايرة لمحلول عقار الرايفامبسين	١٢-٣
٣٦	طيف الأشعة فوق البنفسجية لعقار الرايفامبسين	١٣-٣
٣٧	النسبة المئوية لتحرر الأيون العضوي الرايفامبسين من طبقات المركب الهجين $Mg-Al-Rif-LDHS$ المتحرر عند الوسط المائي لفوسفات الصوديوم وكبريتات الصوديوم وبتراكيز مختلفة وعند ( $Mg/Al=2,3$ ) وبطريقة التبادل الأيوني غير المباشر (ion-exchange)	١٤-٣
٣٨	النسبة المئوية لتحرر الأيون العضوي الرايفامبسين من طبقات المركب الهجين $Mg-Al-Rif-LDHS$ المتحرر عند الوسط المائي لفوسفات الصوديوم	١٥-٣

	وكبريتات الصوديوم وبتراكيز مختلفة وعند (Mg/ Al= 4,5) وبطريقة التبادل الأيوني غير المباشر (ion- exchange)	
٣٩	النسبة المئوية لتحرر الايون العضوي الرايفامبسين من طبقات المركب الهجين Mg- Al- Rif- LDHs المتحرر عند الوسط المائي لفوسفات الصوديوم وكبريتات الصوديوم وبتراكيز مختلفة وعند (Mg/ Al=4, 5) وبطريقة التبادل الترسيب المشترك (co- precipitation).	١٦-٣
٤٤	النسبة المئوية لتحرر الايون العضوي الرايفامبسين من طبقات المركب النانوي الهجين Mg- Al- Rif- LDHs ، في المحاليل المائية ذات الدوال الحامضية المختلفة (pH= 13, 3).	١٧-٣
٤٥	النسبة المئوية لتحرر الايون العضوي الرايفامبسين من طبقات المركب النانوي الهجين Mg- Al- Rif- LDHs ، في المحاليل المائية ذات الدوال الحامضية المختلفة (pH= 1.7, 8).	١٨-٣
٥٢	معادلة الرتبة الصفرية، والاولى والثانية الكاذبة لبيان تحررية الايون العضوي الرايفامبسين من بين طبقات المركب النانوي الهجين Mg- Al- Rif- LDHs المحضر بطريقة التبادل الأيوني غير المباشر عند المحاليل المائية المختلفة وعند تراكيز مختلفة (Mg/ Al= 2, 3).	١٩-٣
٥٣	معادلة الرتبة الصفرية، والاولى والثانية الكاذبة لبيان تحررية الايون العضوي الرايفامبسين من بين طبقات المركب النانوي الهجين Mg- Al- Rif- LDHs المحضر بطريقة التبادل الأيوني غير المباشر عند المحاليل المائية المختلفة وعند تراكيز مختلفة (Mg/ Al= 4, 5).	٢٠-٣
٥٤	معادلة الرتبة الصفرية، والاولى والثانية الكاذبة لبيان تحررية الايون العضوي الرايفامبسين من بين طبقات المركب النانوي الهجين Mg- Al- Rif- LDHs المحضر بطريقة الترسيب المشترك (Co- Precipitation) عند المحاليل المائية المختلفة وعند تراكيز مختلفة (Mg/ Al= 4, 5).	٢١-٣
٥٥	معادلة الرتبة الصفرية، والاولى والثانية الكاذبة لبيان تحررية الايون العضوي الرايفامبسين من بين طبقات المركب النانوي الهجين Mg- Al- Rif- LDHs ، في المحاليل المائية ذات الدوال الحامضية المختلفة (pH= 1.7, 13).	٢٢-٣
٥٦	معادلة الرتبة الصفرية، والاولى والثانية الكاذبة لبيان تحررية الايون العضوي الرايفامبسين من بين طبقات المركب النانوي الهجين Mg- Al- Rif- LDHs ،	٢٣-٣

	في المحاليل المائية ذات الدوال الحامضية المختلفة (3, 8, pH).	
٥٧	معادلة (Bhaskar)، لبيان تحررية الايون العضوي الريفامبسين من بين طبقات المركب النانوي الهجين Mg- Al- Rif- LDHs عند الوسط المائي لفوسفات الصوديوم وكبريتات الصوديوم وبتراكيز مختلفة (3, 2, Mg/ Al) وبطريقة التبادل الأيوني غير المباشر (ion- exchange).	٢٤-٣
٥٨	معادلة (Bhaskar)، لبيان تحررية الايون العضوي الريفامبسين من بين طبقات المركب النانوي الهجين Mg- Al- Rif- LDHs عند الوسط المائي لفوسفات الصوديوم وكبريتات الصوديوم وبتراكيز مختلفة (5, 4, Mg/ Al) وبطريقة التبادل الأيوني المباشر (ion- exchange).	٢٥-٣
٥٩	معادلة (Bhaskar)، لبيان تحررية الايون العضوي الريفامبسين من بين طبقات المركب النانوي الهجين Mg- Al- Rif- LDHs عند الوسط المائي لفوسفات الصوديوم وكبريتات الصوديوم وبتراكيز مختلفة (5, 4, Mg/ Al) وبطريقة الترسيب المشترك Co- precipitation.	٢٦-٣
٦٠	معادلة (Bhaskar)، لبيان تحررية الايون العضوي الريفامبسين من بين طبقات المركب النانوي الهجين Mg- Al- Rif- LDHs ، في المحاليل المائية ذات الدوال الحامضية المختلفة (1.7, 13, pH)، وبنسب مولية مختلفة (R= 2, 3, 4, 5).	٢٧-٣
٦١	معادلة (Bhaskar)، لبيان تحررية الايون العضوي الريفامبسين من بين طبقات المركب النانوي الهجين Mg- Al- Rif- LDHs ، في المحاليل المائية ذات الدوال الحامضية المختلفة (3, 8, pH)، وبنسب مولية مختلفة (R= 2, 3, 4, 5).	٢٨-٣
٦٣	قيمة $\ln C_t / C_f^2 - C_t C_f$ مقابل $\ln (t)$ وللمركب النانوي الهجين Mg- Al- Rif- LDHs المتحرر في المحاليل المائية المختلفة وبتراكيز مختلفة عند النسب المولية (3, 2, Mg/ Al)، بطريقة التبادل الأيوني.	٢٩-٣
٦٤	قيمة $\ln C_t / C_f - C_t C_f$ مقابل $\ln (t)$ (3, 2, Mg/ Al)، بطريقة التبادل الأيوني المباشر.	٣٠-٣
٦٦	قيمة $\ln (C_t / (C_f - C_t) C_f)$ مقابل $\ln (t)$ وللمركب النانوي الهجين Mg- Al- Rif- LDHs ، لتحرر الايون العضوي في المحاليل المائية المختلفة وبتراكيز	٣١-٣

	مختلفة وعند (Mg/ Al= 4, 5)، المحضر بطريقة التبادل الايوني ( ion- exchange).	
٦٧	قيمة (t <sup>m</sup> /C <sub>t</sub> ) مقابل (t <sup>m</sup> ) (Mg/ Al= 2, 3)، بطريقة التبادل الايوني.	٣٢-٣
٦٩	قيمة (C <sub>t</sub> / (C <sub>f</sub> - C <sub>t</sub> )C <sub>f</sub> ) In (t) مقابل In (t) وللمركب النانوي الهجينى Mg- Al- Rif- LDHs ، لتحرر الايون العضوي في المحاليل المائية المختلفة وبتراكيز مختلفة وعند النسب المولية (Mg/ Al= 4, 5)، المحضر بطريقة الترسيب المشترك (Co- Precipitation).	٣٣-٣
٧٠	قيمة (t <sup>m</sup> /C <sub>t</sub> ) مقابل (t <sup>m</sup> ) (Mg/ Al= 4, 5)، بطريقة الترسيب المشترك (Co- Precipitation).	٣٤-٣
٧٢	قيمة (C <sub>t</sub> / (C <sub>f</sub> - C <sub>t</sub> )C <sub>f</sub> ) In (t) مقابل In (t) وللمركب النانوي الهجينى Mg- Al- Rif- LDHs ، لتحرر الايون العضوي الريفامبسين في المحاليل المائية ذات الدوال الحامضية المختلفة ونسب مولية مختلفة (R= 2, 3, 4, 5).	٣٥-٣
٧٣	قيمة (t <sup>m</sup> /C <sub>t</sub> ) مقابل (t <sup>m</sup> ) (Mg/ Al= 4, 5) عند (pH= 1.7, 13)	٣٦-٣
٧٤	رسم بياني بين قيمة (C <sub>t</sub> / (C <sub>f</sub> - C <sub>t</sub> )C <sub>f</sub> ) In (t) وللمركب النانوي الهجينى Mg- Al- Rif- LDHs (Rifampicin) ، لتحرر الايون العضوي في المحاليل المائية ذات الدوال الحامضية المختلفة ونسب مولية مختلفة (R= 2, 3, 4, 5).	37- 3
٧٥	قيمة (C <sub>t</sub> / (C <sub>f</sub> - C <sub>t</sub> )C <sub>f</sub> ) In (t) مقابل In (t) وللمركب النانوي الهجينى Mg- Al- Rif- LDHs ، لتحرر الايون العضوي الريفامبسين في المحاليل المائية ذات الدوال الحامضية المختلفة (R= 2, 3, 4, 5).	٣٨-٣

## قائمة الرموز

الرمز	التعريف
pH	الدالة الحامضية
$C_t$	التركيز المتحرر عند كل زمن
$C_f$	التركيز المتحرر عند الأتزان
$C_T$	التركيز المتحرر الكلي
$K_0$	ثابت سرعة التبادل الأيوني للرتبة الصفرية
$K_1$	ثابت سرعة التبادل الأيوني للرتبة الأولى الكاذبة
$K_2$	ثابت سرعة التبادل الأيوني للرتبة الثانية الكاذبة
t	زمن التفاعل
$K_d$	ثابت سرعة التنافذ
ppm	جزء بالمليون جزء
$M^{2+}$	الايون الموجب ثنائي التكافؤ
$M^{3+}$	الايون الموجب ثلاثي التكافؤ
$A^{n-}$	الايونات الحاملة للشحنة السالبة داخل الطبقات
$n^-$	تمثل رقم الشحنة للأيونات داخل الطبقة
x	الكسر المولي
Y	عدد جزيئات الماء
R	النسبة المولية
$\lambda_{max}$	الطول الموجي الأعظم للامتصاص
d	سمك الطبقة
hkl	أدلة ماييلير
n	عدد صحيح يمثل مرتبة الحيود
$\theta$	زاوية الحيود

اس الانتشار	m
نانومتر	nm
العدد الموجي	Wave number
معامل الارتباط	$R^2$

# الفصل الأول

## المقدمة

## CHAPTER ONE الفصل الاول

### المقدمة Introduction

#### ١ - ١ مقدمة عامة General Introduction

أصبحت تقنية النانو تكنولوجي ضرورة ملحة وتستخدم مصطلحات مختلفة لتدل عليها مثل استخدام بعض المصطلحات الحاوية على كلمة (Nano) مثل المقياس النانوي (Nano scale)، الدقيقة النانوي (Nano particle) و المواد النانوية (Nano materials) و الطور النانوي (Nano phase) و البلورة النانوية (Nano crystal) و الماكنة النانوية (Nano machine)،<sup>(١)</sup> حدثت قفزات متقدمة في تكنولوجيا النانو في السنوات القليلة الماضية وهذا المجال العلمي المتعدد العروض خضع لتطور هائل وتعتبر هذه التكنولوجيا المفتاح لهندسة الذرة والجزيئة الذي امكن من خلاله إن يمتلك القدرة لتقديم تغييرات فائقة تفوق ما تقدمه التقنيات التقليدية للمجتمع البشري<sup>(٢)</sup> هناك أكثر من ٦٠ دولة بدأت ببرامج تكنولوجيا النانو لاستكشاف طرق مبتكرة لخلق مواد مهندسة نانويا في مجالات متعددة مثل الصحة والهندسة والزراعة<sup>(٣)</sup> . وفقا للمبادرة الوطنية للولايات المتحدة لتكنولوجيا النانو يمكن تعريف هذه التكنولوجيا كعلم وهندسة يتضمن تصميم وصناعة وتشخيص وتطبيقات المواد والأدوات التي تمتلك اصغر تنظيم وظيفي والذي يكون على الأقل احد إبعاده يقترب من المقياس النانوي<sup>(٣،٤)</sup> . وهناك تعريفات أخرى تضمنت : (اولاً) بحث وتكنولوجيا على مستوى الذرة والجزيئة والجزيئات الكبيرة (المقياس الطولي اقل من ١٠٠ نانومتر) (ثانياً) خلق واستخدام التراكيب والأدوات والأنظمة بخواص ووظائف مبتكرة، (ثالثاً) إمكانية السيطرة والمعالجة على المستوى الذري لإنتاج تراكيب دقيقة بخصائص مبتكرة، تكنولوجيا النانو هو احد مجالات العلوم التطبيقية والتقنية، تغطي مدى واسع من المواضيع وتحيط بمجالات مختلفة مثل علوم الحياة والكيمياء والفيزياء والصيدلة والهندسة والطب.<sup>(٦،٧)</sup>

## ١-٢- Nano materiales المواد النانوية

يستخدم مصطلح المواد النانوية (Nano materials) لوصف المواد مع واحد أو أكثر من المكونات التي تمتلك على الأقل بعد واحد بمدى (١-١٠٠) نانو متر<sup>(٨)</sup>. البادئة نانو (Nano) مشتقة من أصل يوناني (dwarf) بمعنى القزم<sup>(٩,١٠)</sup>. يمكن تصنيف المواد النانوية الى الأجسام النانوية (nanoparticles) والبلورات النانوية (Nano crystalline) وتتكون المواد النانوية من مواد ذات كتل متعددة البلورات بأحجام حبيبية بمدى النانومتر وتمثل هذه البلورات جسيمات فائقة الدقة ذات أقطار دون ١٠٠ نانو متر<sup>(٩)</sup>.

المواد النانوية تختلف بصورة ملفتة عن المواد ذات الكتل الكبيرة بافتراض صغر حجمها بينما الخواص الفيزيائية والكيميائية والحيوية للمواد النانوية تختلف بشكل مهم وأساسي عن خواص الذرات والجزيئات الفردية أو المواد ذات الكتل الأكبر حجماً<sup>(١٠)</sup>.

في الحقيقة، خواص المواد ممكن أن تختلف بالمقياس النانوي لسببين رئيسيين :-

أولاً : المواد النانوية تمتلك مساحة سطحية أكبر نسبياً عندما تقارن مع نفس الكتلة من المادة بحجمها الكبير وفي حاله البلورات النانوية الصلبة فإن الجزء الأكبر من الذرات ٤٩٪ هي ذرات مقيده<sup>(١١)</sup> ويعزى ذلك الى تغير وضعية الروابط للذرات او الجزيئات المكونة للجسيم<sup>(١٢)</sup>.

ثانياً : الأهمية النسبية للقوانين الفيزيائية والتأثيرات الكمية تبدأ لتصبح أكثر تميزاً خصوصاً للإحجام اقل من ٢٠ نانو متر وإذ تسلك المادة عند المقياس النانوي سلوكاً مختلفاً من الناحية

البصرية والكهربائية والمغناطيسية<sup>(١١)</sup> كون المادة بالمقياس النانوي هي كبر نسبة  $\frac{\text{مساحة السطح}}{\text{الحجم}}$

التي تظهرها هذه المواد تؤدي إلى سطح متفاعل كبير جداً مع السطوح المجاور وعمليات التحفيز وتطبيقات الحساسية والقدرة على تحسين خواصها الأساسية مثل المغناطيسية والخواص البصرية (اللون) نقطة الانصهار، الصلابة والخ ومقارنة بحجم المواد ذات الكتل الكبيرة، دون التغيير في تركيبها الكيميائي. نسبةً الى المواد الكبيرة بدون تغير في التركيب الكيميائي والتركيب بين

الطبقات سوف يلعب دور مهم في تحديد الخواص الفيزيائية والميكانيكية لبلورات المواد النانوية<sup>(١٣)</sup>. اصف إلى ذلك ، المواد النانوية تعتبر اللبنة الأساسية لبناء التكنولوجيا النانوية لما تحمله من خواص فيزيائية مثل التجمع الجسيمي وانبعث الفوتونات والكهربائية وزيادة القوى والذوبان وإيصال الحرارة والخواص الميكانيكية السطحية والخصائص الكيميائية<sup>(١٥،١٤)</sup>. مثل هكذا مواد ممكن إن تستخدم للتطبيقات الحديثة في مجالات مختلفة كتقنية الاتصالات والمعلومات وهندسة الطاقة والهندسة الصناعية وهندسة البيئة وفي الصناعة الكيماوية مثل (الالكترونيات والعوامل المساعدة والسيراميك وخرن بيانات المغناطيسية ومواد الأقطاب ذو التيار العالي لخلايا الوقود والبطاريات والعارضات الكهروكيميائية والماء والأطعمة وطلاءات بخواص سطحه جديدة وأغطية الشبائيك ذو التنظيف الذاتي وأنسجة مقاومة لتصبغ، الخ) بالإضافة الى ذلك هناك تطبيقات واعدته لتكنولوجيا النانو في المجال الطبي وخاصة في تشخيص الأمراض وإيصال الدواء لمكان محدد في الجسم والتصوير الجزيئي للتشخيص الدقيق لبعض الحالات السريرية<sup>(١٦،١٧)</sup>.

### ١-٣- التراكيب النانوية Nano composite

هذه المركبات ذات الطبقات الاحادية والثنائية والثلاثية، وتعتبر هذه التراكيب هي الجزء المتقدم النمو من تكنولوجيا النانو<sup>(١٨)</sup> كيميائيا فأن التركيب (composite) يعرف على انه المواد الحاوية على تركيبين أو أكثر من المكونات او الأطوار المميزة . هذه المكونات تمتلك خواص فيزيائية مختلفة وبذلك خواص التركيب الناتج (composite) يختلف بشكل ملحوظ عن خواص المكونات بصورتها المنفردة. عندما يكون هناك ترتيب فيزيائي لهذه المركبات ضمن المدى ١-١٠٠ نانو متر ويقال عن المادة بأنها تمتلك تركيب نانوي (Nano composite) . المادة المركبة هي مركب صلب متعدد الأطوار مكون من مادتين او أكثر بخواص فيزيائية وكيميائية مختلفة، احد هذه الأطوار تدعى بمادة القالب (matrix) أو الطور المستمر (بوليمر او المعدن او السيراميك، ..... الخ) الطور المنتشر يطلق عليه بالمادة الساندة مثل (ألياف الزجاجية وجزئيات الكربون ومسحوق السيلكون والمعادن الطينية والجزئيات الدوائية والنشطة كيميائياً، ..... الخ)<sup>(١٩،٢٠)</sup>.

وجود التداخل الطبيعي بين مجالين مختلفين من مجالات علم الكيمياء الا وهما الكيمياء العضوية والكيمياء الغير عضوية ممكن ان يدعو لتكوين مركبات هجينية. الهجائن نموذجياً هي إما أنظمة متجانسة مشتقة من وحدات أحادية (monomers) (عضويه ولا عضويه) أو أنظمة غير متجانسة (تراكيب نانوية) فيها على الأقل إحدى المكونات السائدة تمتلك أبعاد تتفاوت من ١٠ الأنكستروم الى عدة نانو مترات. المواد (العضوية- لا عضوية) الهجينة ليست مجرد مخاليط فيزيائية من أطراف عضوية ولا عضوية وإنما هي عبارة عن مركبات (عضوي- لا عضوي) على المستوى الجزيئي<sup>(٢١)</sup>. إقحام قطع العضوية في المضيف اللاعضوية سيقود الى طرق جديدة ومفيدة من المزج وعند مستوى النانو متر ، فإن كلا النوعين من المادة تنتج هجائن (عضويه- لا عضويه) مستحدثه<sup>(٢٢)</sup>. بصوره عامة ، هذه المواد تمتلك خواص كهربائية وميكانيكية وبصرية ومحفزات مختلفة أكثر من ذلك المكون المنفرد ويعود السبب في ذلك إلى ثلاثة عوامل :

أولاً: نصف قطر الجسيمات النانوية مقارنة مع نصف قطر بور (Bohr) للذرات وهذا يحدد

خواصها من الاتبعث الضوئي والأكسدة والاختزال والبصرية .

ثانياً: كونها صغيرة الحجم فإن تأثيرات الشد السطحي تزداد وهذا يجعل سطح الذرات فعال

جدا ويحدد اشتراكها في الخصائص الترموديناميكية للمواد الصلبة.

ثالثاً: احجام الجسيمات النانوية نفسها مقارنة لتلك الجزيئات . وهذه العوامل تجعل حركات

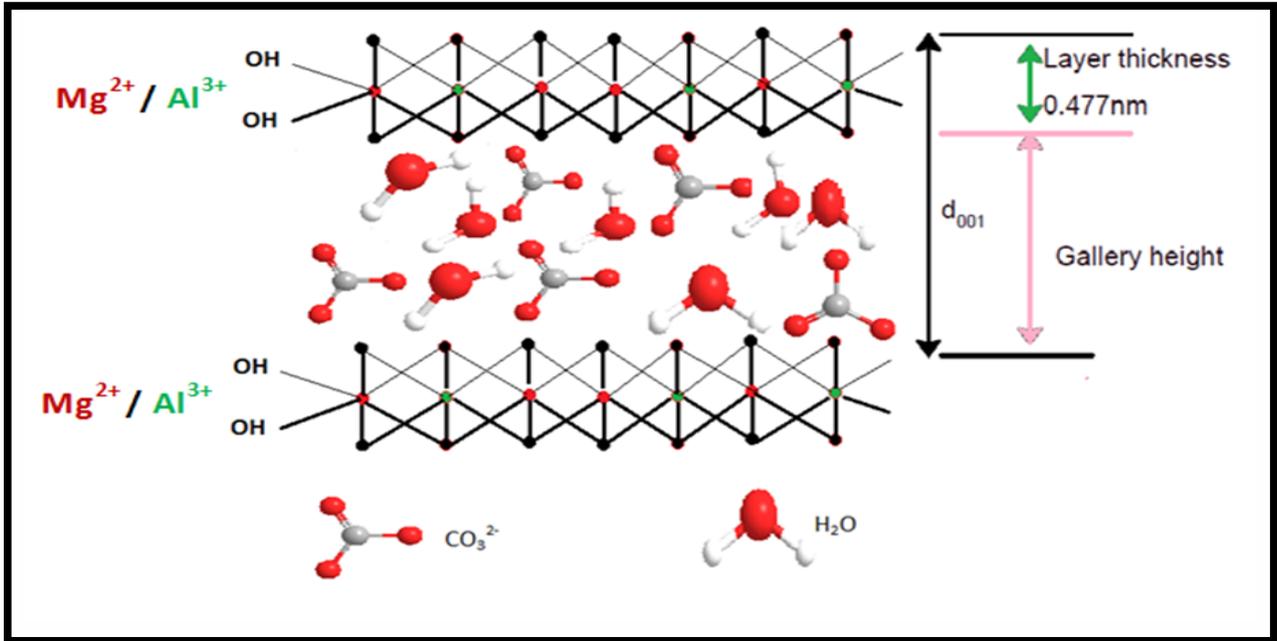
العمليات الكيميائية مع الجسيمات النانوية ذات خصوصية متميزة<sup>(٢٣)</sup>

## ١-٤ المعادن الطينية Clay minerals

حصلت المعادن الطينية على الحظ الأوفر من الاهتمام ومن الوهلة الأولى لاكتشاف علم النانو ويعود السبب في ذلك لتوفرها في الطبيعة وكونها غير مكتشفة والأطيان يمكن إن تقسم إلى مجموعتين واسعتين هما : الأطيان الموجبة (cationic clays) وهي واسعة الانتشار في الطبيعة، والأطيان السالبة (anionic clays) وهي نادرة في الطبيعة ولكنها بسيطة نسبياً ورخيصة للتصنيع<sup>(٢٤)</sup>. الأطيان السالبة ممكن أن تعتبر كمعكس للأطيان موجبة الايون ، بعبارة

## الفصل الاول ..... المقدمة

أخرى الطبقات أما مشحونة بشحنة سالبة أو موجبة (٢٥). المنطقة ما بين الطبقات الطينية تتكون من ايونات موجبة أو سالبة لتعويض شحنة الطبقة ، إما المناطق الحرة فتمتلك جزيئات ماء (٢٦). كلا نوعي الأتيان متعددة الاستعمالات وتملك عدة مزايا مثل الكلفة الواطئة والانتقائية ومعامل التمدد ومقاومة الالتهابات والخصائص الميكانيكية وقابلية التبادل الأيوني والمرونة والخواص التحفيزية ومدى واسع من طرق التحضير والتحويل بالإضافة الى خاصية التحرر العضوي للطين كلها تعمل على تغير الخاصية النافرة للماء الى ألفة للماء (ماصة للماء) (٢٤، ٢٧). الخواص التي تجعل المعادن الطينية مفيدة للتطبيقات الدوائية هي قابلية امتصاص عالية والمساحة السطحية الداخلية العالية وقابلية التبادل الأيوني الكبيرة والتفاعل بين الطبقات والتداخل الكيميائي والسمية القليلة او المعدومة. مؤخرا، صنف اكتشف حديثا من المركبات النانوية مثل طبقات الثنائية الهيدروكسيد (LDHs) ويعرف أيضا كأيون سالب أو الهيدروتالساييت (Hydrotalcite) . النوع الأكثر شيوعا من (LDHs) هو Hydrotalcite type ذو النوع (HT) والهيدروتالساييت هو معدن متميء يحتوي على مغنيسيوم ، ألومنيوم والكربونات بشكل عام كما مبين في الشكل رقم (١) (٢٨) والصيغة العامة ل (LDHs) هي  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$



شكل ١ : الهيدروتالساييت (Hydrotalcite) نوع الأتيان Clays

## 1- ه طبقات الثنائية الهيدروكسيد Layered Double Hydroxides

الطبقات الثنائية الهيدروكسيد (LDHs) تعرف أيضا بالأطيان السالبة وذلك لوجود الايون العضوي او اللاعضوي السالب الشحنة ما بين الطبقات أو الأطيان الشبيه بهيدروالتسيت وهناك العديد من الطبقات الثنائية الهيدروكسيد (LDHs) مثل الريفيسايت والهونيسايت والبايورايث والتاكوفايث والهيدروتلسايت لويات والكاربويدايت وهذه جميعها تحدث في الطبيعة أما أنواع (LDHs) الأخرى فهذه تحضر صناعيا في المختبرات (٢٩-٣٠). أول مادة اكتشف هو الهيدروتاليسيت (Hydrotalcite) الذي أعطى اسمه لأكبر مجموعة معدنية حاصلة في الطبيعة . LDHs

الاسم اشتق من التشابه الكبير بين المعدن والطين ومحتواه العالي من الماء . الطبقات الثنائية الهيدروكسيد (LDHs) هي صنف من مركبات طبقية تتألف من طبقات مضيئة موجبة الشحنة تشبه البروسايت وايونات سالبة متميئة قابلة للتبادل تحقيقا للتوازن الشحني تقع في المسامات ما بين الطبقات<sup>(٣١)</sup>. ان تركيب الطبقات الثنائية الهيدروكسيد (LDHs) مشتقة من المعادن الطبيعية ذات التراكيب المشابه لتركيب البروسايت (Mg(OH)<sub>2</sub>) والذي فيها ايونات الألمنيوم Al<sup>3+</sup> يعوض عن ايونات المغنيسيوم Mg<sup>2+</sup> . بصورة عامة ان ايون موجب ثنائي التكافؤ بإمكانه التعويض عن Mg<sup>2+</sup> بشرط أن لا يملك اختلاف كبير في نصف قطرة عن Mg<sup>2+</sup> في الطبقة الشبيهة بالبروسايت بالإضافة الى ذلك فإنه يمكن لأي ايون موجب ثلاثي التكافؤ مشابه بنصف القطر ان يعوض الألمنيوم في طبقة البروسايت<sup>(٣٢،٣٠)</sup>. الاستبدال المظهري بين جزء من ايونات الفلزات الثنائية التكافؤ بأخرى ثلاثية التكافؤ يخلق طبقة موجبة الشحنة في طبقات الهيدروكسيد ، والتي تكون معبأة بأيونات داخلية سالبة أو معقدات سالبة . هذه الشحنة السطحية تعتمد على درجة التعويض وقد افترض أن تكوين مراكز أساسية في الهيدروتالسايت تظهر في جسر أوكسجين بين ذرات المغنيسيوم. هذه المراكز الأساسية تظهر بسبب خلل ربط الأوكسجين إلى مغنيسيوم المتناسق بالكامل<sup>(٣٣)</sup> . أيضا يحتوي جزئيات ماء بين الطبقات التي تكون أواصر هيدروجينية مع مجموعة (OH<sup>-</sup>) على السطح طبقات الثنائية الهيدروكسيد أو مع الايونات

## الفصل الاول ..... المقدمة

السالبة الداخلية (٣٤) . طبقات الثنائية الهيدروكسيد تتمثل بالصيغة العامة :  $\{M^{2+}_1\}$



$M^{2+}$  ايون موجب ثنائي التكافؤ مثل  $Ni^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}$

$M^{3+}$  ايون موجب ثلاثي التكافؤ مثل  $Co^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Al^{3+}$

في مواقع ثماني السطوح ضمن الطبقات الهيدروكسيدية فإن:



$n =$  تمثل الشحنة السالبة إما  $m$  فهي عدد جزئيات الماء  $X$ ، نسبة الوزن الجزئي ويحسب كما

$$X = [M^{3+} / (M^{2+} + M^{3+})]$$
 يلي

نسبة الوزن الجزئي تكون قيمتها ما بين (0.5-0.1) ممكن ان يكون Hydrotalcite فقط

$0.2 \leq X \leq 0.33$  اذا قيمة  $x$  اقل من 0.33 ، الـ  $M^{3+}$  ثماني السطوح يكون غير متجاور

، اذا قيمة  $x$  اكثر يزداد عدد  $M^{3+}$  المتجاورة في brucite والتي تعمل كنواة التكوين  $M(OH)_2$

(١٩٠٢٤٠٢٦٠٣٥) وعند المقارنة فإن أطيان الايونات السالبة من نوع الهيدروتالساييت تمتلك تركيب

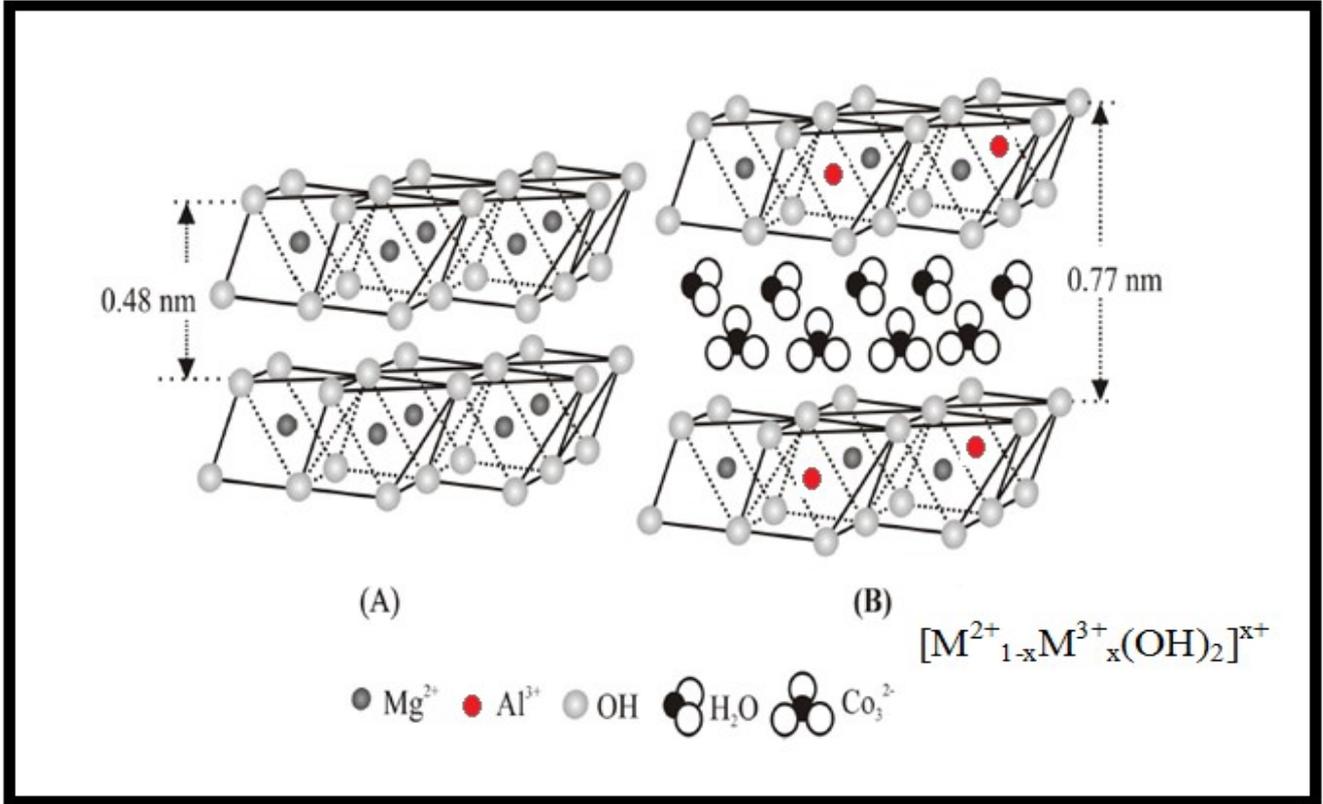
مشابه لتلك الموجودة في البروساييت و  $Mg(OH)_2$  آذ انه كل ايون  $Mg$  ثمانية يحاط بـ ٦ ايونات

$OH^-$  كما في الشكل (A٢)، هذه الوحدات الثمانية تكون الطبقات النهائية بأطراف مساهمة مع

ايونات  $OH^-$  والتي تستقر عموديا على مستوى الطبقات . تركيب الهيدروتالساييد

(Hydrotacite) يحصل عندما بعض ايونات المغنسيوم في طبقة البروساييت، تعوض بأيونات

موجبة ثلاثية التكافؤ بنفس نصف القطر كما في الشكل (2B)(٣٦).

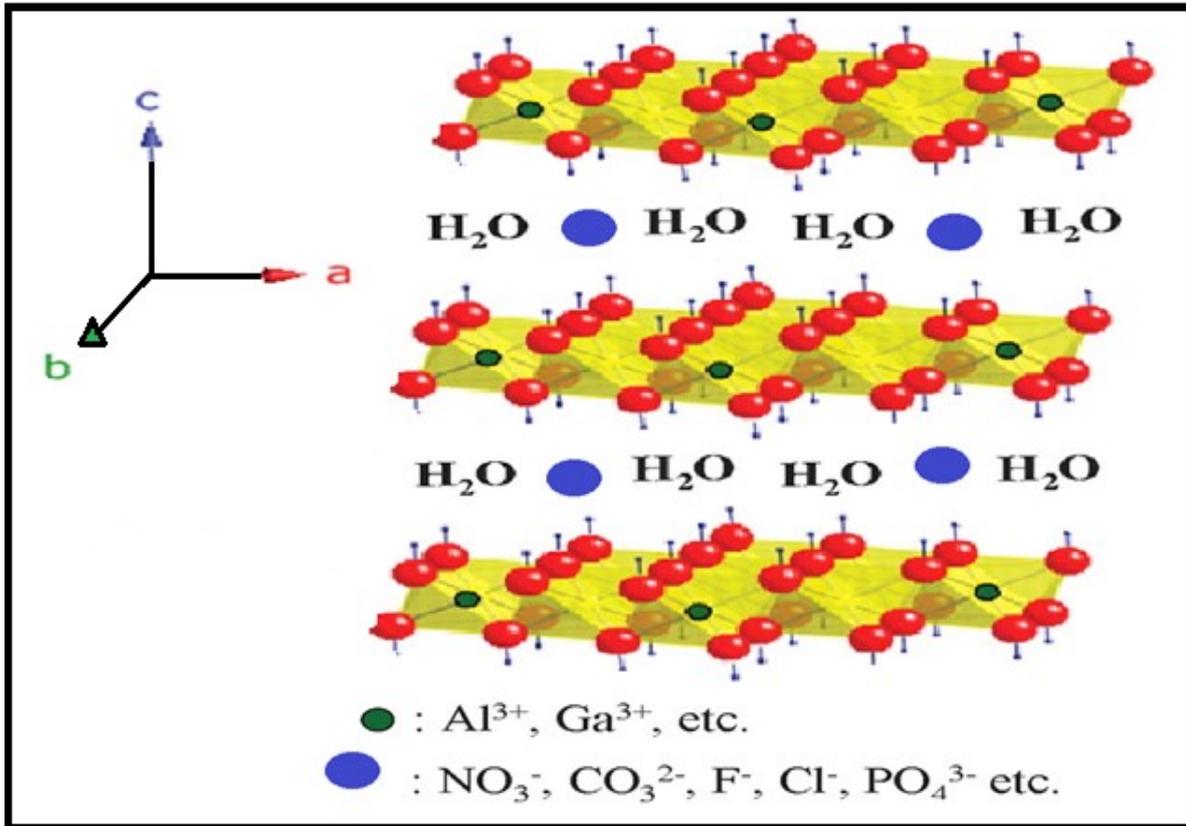


شكل 2 : المقارنة بين (A) التركيب البلوري للبروسايت (brucite) و (B) طبقات ثنائية الهيدروكسيد (LDHs).

ان الايونات الموجبة الثنائية والثلاثية التكافؤ في طبقة البروسايت تنتج شحنة موجبة نهائية تنتشر على طول طبقة الـ brucite ، وهذه الطبقات تبقى متعادلة كهربائيا بواسطة الايونات السالبة بين الطبقات آذ أن هذه الصفائح ترص فوق بعضها وترتبط معا بواسطة أوامر الهيدروجين لتكون تركيب بثلاثة أبعاد (٣٧،٣٨)

الطبقات الثنائية الهيدروكسيد (LDHs) تراكيب ببعدين تدعى صفائح نانوية (Nano sheets) تملك سمك ١ نانومتر وعرض ٢١٠ نانومتر تقريبا (٣٩-٤٠) المزايا الرئيسية لتركيب الهيدروتاليست

(HT) تحدد حسب طبيعة طبقه البروسايت **brucite** ، وبموقع الايونات السالبة وجزيئات الماء في منطقة البين الطبقات وكذلك بواسطة طريقة رص الطبقات البروسايت.



شكل 3 : تركيب الطبقات ثنائية الهيدروكسيد (LDHs)

### ١-٥-١ - طبيعة الايون An ion nature

من المؤكد انه ليس هناك حد في طبيعة الايون السالب الذي يعوض عن الشحنة الموجبة للصفحة المشابهة للبروسايت وهذا يؤكد انه لا يكون معقد مع الايونات الموجبة. (24، 26، 40) الايونات السالبة بين الطبقات  $A^{n-}$  قابلة للتبادل ويعطى فرصة لكيمياء الإقحام بقوة، القطع المستضيفة أما عضوية بسيطة أو معقدة وان إقحام الايون السالب الضيف ينفذ بواسطة التبادل الايوني او بواسطة إعادة ترتيب التركيب الطبقي اما الجزئيات المقحمة يمكن أن تكون فقط طبقة

أحادية أو ثنائية في الفضائات بين الطبقات للمواد الطبقية بغض النظر عن الحجم الجزيئي بسبب التفاعل بين صفيحة الطبقة المستضيفة والجزيئات المضافة<sup>(٤١)</sup> بالإضافة إلى المسافة الفارغة ما بين الطبقات وجزيئات الماء وهناك شبكه معقده من أواصر الهيدروجين بين طبقات مجموعه الهيدروكسيد السالبة وجزيئات الماء. الطبقات الداخلية واواصر الهيدروجين في وضعية مستمرة من التدفق لذلك الطبقة الدقيقة للطبقات البينية هي معقدة جدا<sup>(٤٢)</sup>. كل ايون سالب يجب أن يعادل الشحنات الموجبة الإضافية في كلا الطبقتين البينيتين من الطبقات الثمانية ، والتي كهربائيا توازن بواسطة الطبقتين المجاورتين وقد اقترح انه التعويض الشحنات في الطبقات الثنائية الهيدروكسيد تمتلك عدة خواص رنينية التأثير<sup>(٤٣)</sup>.

#### ١-٥-٢ - تطبيقات الطبقات الثنائية الهيدروكسيد Layered double hydroxide applications

الطبقات الثنائية الهيدروكسيد (LDHs) مادة مضيقة لصنع مادة نانوية هجينة عضوية - لا عضوية جديدة، وهذا ما جلب انتباه الكثيرين . الطبقات الثنائية الهيدروكسيد (LDHs) العضوي (المواد النانوية الهجينية) تم اكتشافها نتيجة لإقحام المركبات لتكوين تراكيب نانوية مبتكرة مع خصائص جديدة مثل المساحة السطحية جيدة ، قابلية تبادل ايوني جيد وثبات حراري جيد . هذه المواد تعطي عدة فوائد عبر المدى الواسع للتطبيقات الصناعية للطبقات الثنائية الهيدروكسيد (LDHs) درست لإمكانياتها التطبيقية في إزالة الاوكسيانينون مثل الارسنت/ الارسنات والبورات والسليكات/ السيلينيت والكرومات والنترات من المياه الملوثة.<sup>(٤٤-٥١)</sup>

ورجوعا لخاصية الإقحام للطبقات الثنائية الهيدروكسيد فأن عدد من مركبات (LDHs) التي أقحمت بأيونات سالبة عضوية مفيدة مثل الحامض النووي الرايبوسومي منقوص الاوكسجين<sup>(٥٤-٥٥)</sup> والاحماض الامينية<sup>(٥٥-٥٨)</sup> والفيتامينات<sup>(٥٩-٦١)</sup>، يمنح حفظ أمين للفعالية الحيوية للمضيف بدون أي تشوه في التركيب .

في المجالات الزراعية فإن هناك أشكال من المركبات النانوية للطبقات الثنائية الهيدروكسيد تسيطر على كفاءة مبيد الأعشاب لمبيدات الأعشاب الحامضي وكذلك تقلل خسائر مبيد حشرات النباتات<sup>(٦٦-٦٢)</sup> . بالإضافة إلى ذلك فإن الكثير من الطبقات الثنائية الهيدروكسيد لمنظمات نمو النباتات<sup>(٦٧)</sup> تم تحضيرها.

من جهة أخرى فإن توصيل العوامل (الكواشف) المفيدة مثل الأدوية الى جسم الإنسان وبشكل مسيطر على تحريره ، مؤخرًا جذب انتباه متزايد هذا بسبب ايجابيات المستحضر المسيطر على تحرره للدواء مقارنة بمثيلاتها كاستطالة فترة عمل الدواء للعامل الفعال وتقليل الإضرار الجانبية ومضاعفة كفاءته، وخواص تحضيره السهلة ، ثبوتية عالية للعامل الفعال في المستحضر لذلك في علم الادوية فإن المركبات النانوية الهجينة تحضر بطريقة بحيث تسيطر على كمية الدواء المتحرر في الامعاء لا يصله للجسم<sup>(٧٥-٦٨)</sup>.

بالإضافة إلى ذلك فإنها تعمل على :

- أ- تقليل كبير في عدد الجرعات وتحسين معانات المريض .
- ب-تقليل تقلب تركيز الدواء في الداخل وإبقاء تركيز الدواء ضمن مدى مرغوب .
- ت-تحديد موقع تسليم الدواء .
- ث-تقليل الأعراض الجانبية .

أثار هذا كله الانتباه نحو الهجائن النانوية العضوية - اللاعضوية لطبقات ثنائية الهيدروكسيد (LDHs)<sup>(٧٦)</sup> .

## ٦ -١ كيمياء النانو Nano Chemistry

هو فرع جديد من علم النانو يتضمن إنتاج وتفاعل الجزيئات النانوية ومركباتها حيث يهتم بالخواص الفريدة والمميزة والمرتبطة بمجاميع من الذرات او الجزيئات على المدى بين كتل البناء الصغيرة والمواد الكبيرة (من ١ الى ١٠٠) نانومتر<sup>(٧٧)</sup> وان التأثيرات الكمية تكون مهمة، والطرق

الجديدة لعمل التفاعلات الكيميائية أصبحت ممكنة<sup>(٧٨)</sup>. أن في علم الكيمياء النانو استخدمت منهجيات وأساسيات من فروع الكيمياء الصناعية وكيمياء المواد ليتم الحصول على مواد نانوية بحجوم وأشكال خاصة لها خواص السطح، حيث ان حجم الجزيئة يلعب دوراً هاماً في استعمالاتها<sup>(٧٩)</sup>. تطبيقات كيمياء النانو كثيرة ، ومنها لعمل أغطية شبه موصلة للأجهزة الإلكترونية والتي تستخدم في مجال الطب وكذلك اشباه الموصلات التي توصل التيار الكهربائي في ظروف واستعمالات معينة وهي اصغر بكثير من الموصلات الاعتيادية المستخدمة سابقاً ومن خلال تجارب ودراسات كثيرة وجد بعض الجزيئات والمواد النانوية مثل الفضة حيث تستخدم كمثبطات للفيروسات والبكتريا وكذلك تستخدم في بناء وعمل الدروع الحربية والأسلحة المتطورة .

#### ٧-١ المضادات الحيوية Antibiotics

وهي عبارة عن مادة أو مركب يقتل أو يمنع نمو البكتريا<sup>(٨٠)</sup>. تنتمي المضادات الحيوية إلى مجموعة واسعة من المركبات والمواد المضادة للميكروبات والتي تستخدم لمعالجة الالتهابات التي تسببها الكائنات الحية الدقيقة التي تهاجم الخلايا الحية بما في ذلك الفطريات، والطفيليات الأخرى.

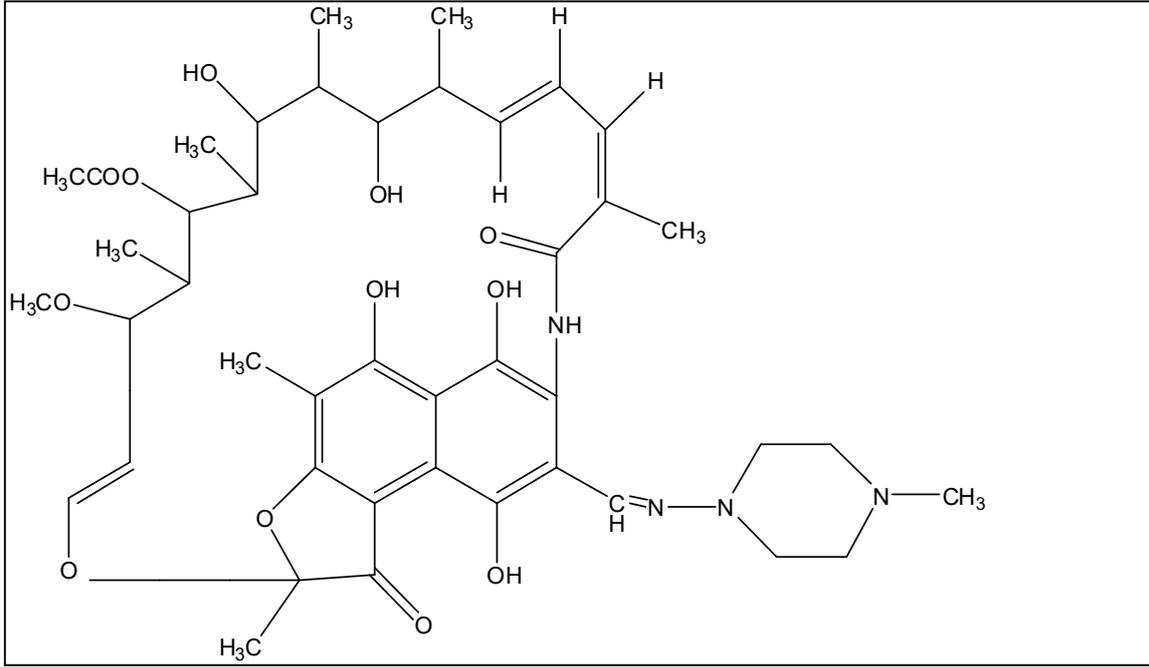
أن مصطلح المضادات الحيوية (Antibiotics) وصيغة من قبل واكسمان في عام (١٩٤٢م) لوصف أي مادة تنتج من قبل الكائنات الحية الدقيقة لمنع نمو الكائنات الدقيقة الأخرى في وسط مخفف جدا<sup>(٨١)</sup>. مع التقدم في الكيمياء الطبية فأن معظم المضادات الحيوية هي الآن شبه صناعية ومعدلة كيميائياً من مركبات أصلية موجودة في الطبيعة<sup>(٨٢)</sup>. مثل بيتا لاکتام (التي تمثل البنسلين التي تنتجها الفطريات من جنس البنسليوم، وغيرها) وبعض المضادات الحيوية لازال ينتج معزولاً عن الكائنات الحية، مثل امينوغلوكوزيد ، بالإضافة الى هذا التصنيف على أساس الأصل الطبيعي وشبه الصناعي والتركيبى فقد قسمت المضادات الى مجموعتين واسعتين وفقاً لتأثيرها على الكائنات الحية الدقيقة : تلك التي تقتل البكتريا وتدعى (Bactericidal agents) ، بينما تلك التي تعوق نمو البكتريا فقط وتدعى (Bacteriostatic agents).

## ٨-١ دواء الريفامبيسين Rifampicin

وهو احد المضادات الحيوية القاتلة للبكتريا بنوعها السالبة الغرام والبكتريا موجبة الغرام والاخيرة هي المسببة لمرض السل الرئوي أو التدرن<sup>(٨٧-٨٣)</sup>.

ويعمل دواء الريفامبيسين على تنشيط أنزيم RNA Polymerase التابع للحامض النووي DNA المتواجد داخل خلية البكتريا، وذلك عن طريق ارتباطه بوحدات بيتا في الأنزيم، وهذا يمنع عملية استنساخ RNA لإتمام عملية الترجمة لصنع البروتين والذي يحدث فقط في الخلايا البدائية النواة. أن الطبيعة الكاره للماء للريفامبيسين تجعله وسط جيد لمعالجة التهاب السل الرئوي ومرض السحايا حيث يتطلب توزيع وانتشار الدواء الى الجهاز العصبي المركزي واختراقه حاجز دماغ - دم وان الريفامبيسين مادة صلبة حمراء اللون تمتص بسهولة من قبل المنطقة المعوية ، حيث أن المجموعة الوظيفية الاسترية في تركيب الدواء الريفامبيسين تتحلل بسرعة في الصفراء وتحت عوامل مساعدة من الدالة الحامضية (pH) عالية أي وسط قاعدي وبوجود أنزيم يدعى الاستريز ويعد مرور (٦) ساعات من تناول الدواء الريفامبيسين غالبا ما تحدث له عملية إزالة مجموعته استليلد Deacetylated ورغم ذلك يبقى الدواء الريفامبيسين فعال كمضاد حيوي ولكن لايعاد امتصاصه من قبل الامعاء<sup>(٨٨)</sup>. والشكل (٤) يوضح التركيب الكيميائي للريفامبيسين

Rifampicin



شكل 4 : التركيب الكيميائي لـ Rifampicin

وهناك استخدامات أخرى لدواء الريفامبين مثل استخدامه في معالجة حكة الكولستاتك<sup>(٨٩)</sup> وهناك تأثير واضح للدواء ضد فايروس فاكسينا<sup>(٩٠-٩٤)</sup>

الصيغة التركيبية للريفامبين ( $C_{43}H_{58}N_4O_{12}$ )، وذات وزن الجزيئي للمركب 822.94 gm/mol وهو مسحوق صلب عديم الطعم ذات لون برتقالي ال الاحمر داكن عالي الذوبان في الكلورفورم والكحول وقليل الذوبان في الماء والايون وله نقطة انصهار (١٨٨-١٨٣ م).

٩-١ الدراسات والبحوث السابقة في تحضير الطبقات الهيدروكسيد الثنائية (LDHs)

قام الباحث Xue Duan وجماعته<sup>(٩٥)</sup> بتحضير مركبات نانوية هجينة بطريقه الترسيب المشترك ودراسة خواص المادة حراريا وفيزيائيا وقياس التحررية لقد حضر طبقات مغنيسيوم/ ألمنيوم ثنائيه الهيدروكسيد وأقم الايون السالب Captoprilcpl ( $CPL-LDH_2$ ) ودراسة الفعالية الصيدلانية للمركب النانوي الهجيني.

الباحث Xue duan<sup>(96)</sup> درس فعالية إيصال الدواء وتحريره الأيون السالب الفلبيوفين المقحم داخل الطبقات ثنائية الهيدروكسيد واستنتج أن طبقات ثنائية الهيدروكسيد (LDHs) تعمل كغطاء يحمي الأيون السالب المقحم من تأثيرات حوامض المعدة لحين وصول الدواء إلى المنطقة المعوية.

قام الباحثان M. Zobir H. و Zainal<sup>(97)</sup> بتحضير طبقات زنك/ألنيوم ثنائية الهيدروكسيد وإقحام الأيون السالب (4-CPA) داخل الطبقات بطريقة الترسيب المشترك المباشر لإنتاج مركبات نانوية هجينة . حضر الباحثان Feng Li و Lihong Zhag<sup>(98)</sup> طبقات مغنيسيوم/ألنيوم ثنائية الهيدروكسيد بطريقة الترسيب المشترك المباشر وإقحام الأيون السالب (GLY) (Glyphosateanions) داخل الطبقات (LDHs) والصيغة العامة للطبقات كالتالي :

(OH.3H<sub>2</sub>O) (Mg<sub>2</sub>Al(OH)<sub>8</sub>) بواسطة الطريقة غير المباشرة لعملية التبادل الأيوني السالب لإنتاج المركبات النانوية الهجينة . حضر الباحث Zhogliang Wang وجماعته<sup>(99)</sup> طبقات مغنيسيوم/ألنيوم ثنائية الهيدروكسيد بطريقة الترسيب المشترك وإقحام الأيون السالب (FU-5) لإنتاج المركب النانوي الهجيني .

حضر الباحث J. Theo وجماعته<sup>(100)</sup> طبقات زنك / ألنيوم ثنائية الهيدروكسيد (LDHs) بطريقة الترسيب المشترك المباشر مع زيادة قيم pH من (٦-١٤) ويظروف حرارة تصل إلى ٥٠م° وعدد ٧ أيام وكانت أفضل قيمة و pH لإنتاج المركب النانوي الهجين وأن الدرجة الحرارية (٥٠م°) تكون عندها الشكل السداسي البلوري للبنية البلوري للمركب النانوي الهجين. تمكن الباحث Rong Xiao وجماعته<sup>(101)</sup> من تحضير طبقات مغنيسيوم/ زنك/ ألنيوم ثنائية الهيدروكسيد بطريقة الترسيب المشترك وإقحام الأيون السالب الفوليك اسيد وان استخدام فلزات المغنيسيوم والزنك لتحضير الطبقات الهيدروكسيد الثنائية لأنها معادن لها فعالية حيوية في جسم الإنسان .

حضر الباحث Jun Waug وجماعته (١٠٢) طبقات زنك/ ألمنيوم ثنائي الهيدروكسيد بطريقة الترسيب المشترك والتبادل الأيوني غير المباشر وأقم الأيون السالب (Amoxilin) داخل الطبقات (LDHs) لإنتاج المركب النانوي الهجين .

قام الباحث M. Zobir وجماعته (١٠٣) من تحضير طبقات زنك/ألمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بطريقة الترسيب المشترك وإقام الأيون السالب (NAA) (Naphthalenacetate) وهو احد منظمات النمو النباتية لإنتاج المركب النانوي الهجيني .

حضر الباحث Sumio Asiawa وجماعته (١٠٤) طبقات مغنسيوم/ ألمنيوم وكذلك مغنسيوم/ حديد وزنك/ ألمنيوم ثنائي الهيدروكسيد وإقام الأيون السالب (ASA) بطريقه التبادل الأيوني غير المباشر وبطريقة الترسيب المشترك المباشر لإنتاج المركب النانوي الهجين وقد وجد ان الطريقة الفضلى للتحضير هي بطريقة التبادل الأيوني غير المباشر وان النسبة المثوية لتحربية الأيون السالب عالية عند هذه الطريقة وان الطبقات الهيدروكسيد الثنائية هي مضيف جيد للمواد وتبقى المادة المخزونة بداخل الطبقات محافظه على خواصها التركيبية كالفيتامينات وغيرها .

حضر الباحث M. Tshako وجماعته (١٠٥) مغنسيوم/ ألمنيوم الهيدروكسيد الثنائية بطريقة التبادل الأيوني وإقام الأيونات السالبة مثل الببتيدات والأحماض الأمية مثل CLY, ALA, SER, PRO, ASU داخل الطبقات الهيدروكسيد الثنائية وإنتاج المركب النانوي الهجين .

حضر الباحث Jin-Hochoy وجماعته (١٠٦) طبقات مغنسيوم/ألمنيوم ثنائية الهيدروكسيد وإقام الأيون السالب (DNA) بطريقة التبادل الأيوني غير المباشر لإنتاج المركب النانوي الهجين DNA-LDH-Nanohybrid وان جزيئات (DAN) ترتبط الكترولستاتيكيا داخل الطبقات (LDHs) وتكون ذات التواء معين وذلك لعدم انتظام الشحنات بين الأيون (DNA) والكايتون (LDHs) وبذلك أن الأيون السالب (DNA) لا يتأثر بالظروف الخارجية كالحامضية وغيرها .

حضر الباحث Fabio Marmottini وجماعته (١٠٧) طبقات زنك/ألمنيوم ثنائي الهيدروكسيد وإقحام الايون السالب (Acrylate anion) وكذلك الايون السالب (Methacrylate anion) بطريقة التبادل الأيوني المباشر وينسب موليه (5 - 3) لإنتاج المركب النانوي الهجيني .

حضر الباحث V. Rivs وجماعته (١٠٨) طبقات المغنسيوم/ألمنيوم ثنائية الهيدروكسيد وبنسبة مولية (R = 2) بطريقة الترسيب المشترك والتبادل الأيوني المباشر وإقحام الايون السالب ميفيناميك انيون وكذلك الايون السالب ميكروفيناميك اسيد انيون لإنتاج المركب النانوي الهجيني .

لقد حضر الباحث Eiichinarita وجماعته (١٠٩) طبقات زنك/ألمنيوم ومغنسيوم/ألمنيوم ثنائية الهيدروكسيد (LDHs) بطريقة التبادل الأيوني المباشر وإقحام الايون السالب الذي هو عبارة عن احد النيوكليوتيدات وهي (GMP, CMP, ATP, ADP, AMP, and UMP) لإنتاج المركب النانوي الهجين الفعال حياتنا.

حضر الباحث M. Adnan (١١٠) طبقات النيكل/ المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بطريقة التبادل الايوني واقحام الايون العضوي السالب (Folic acid) وينسب مولية مختلفة لانتاج المركب النانوي الهجيني.

حضر الباحث Y. Noory (١١١) طبقات زنك / المنيوم ثنائية الهيدروكسيد واقحام الايون السالب 4- chloro pHenoxy acetate وكذلك الايون السالب 2,4- Dichloro pHenoxy acetate بطريقة التبادل الايوني المباشر وذلك لانتاج المركبات النانوية الهجينة.

حضر الباحث M. Yeganeh (١١٢) طبقات زنك / المنيوم وكذلك مغنسيوم/ المنيوم ثنائية الهيدروكسيد واقحام الايون السالب D-Gluconate وكذلك الايون السالب Gallate anion باستخدام الطريقة المباشرة وغير المباشرة وذلك للحصول على المركب النانوي الهجيني.

## ١٠-١ طرق دراسة وتشخيص المركبات النانوية

## الفصل الاول ..... المقدمة

استخدمت طرق وتقنيات عديدة لتشخيص ودراسة المركبات النانوية واختلفت هذه التقنيات حسب مواصفات وخصائص المركبات النانوية المحضرة وكذلك حسب الغرض من تحضيرها وتطبيقاتها المختلفة ومن هذه التقنيات هي تقنية حيود الاشعة السينية وتقنية المجهر الالكتروني الماسح وتقنيات التحليل الحراري مثل DTG TG ومطيافية الاشعة تحت الحمراء FTIR وبالإضافة الى العديد من التقنيات المختلفة التي تشارك بشكل او بأخر في تشخيص هذه المركبات ودراستها لذلك سوف نتطرق بشيء من الايجاز لبعض هذه التقنيات لمعرفة كيفية الاستفادة منها في التشخيص.

تقنية حيود الاشعة السينية هي اشعة كهرومغناطيسية ذات طاقة فوتونية في مجال ١٠ إلكترون فولت الى ١٠٠ كيلو إلكترون فولت وفي تطبيقات حيود الاشعة السينية تستخدم فقط ذات الاطوال الموجية القصيرة في مجال بضعة انكسترومات الى ٠,١ انكستروم. ولان طول موجة الاشعة السينية يقارن مع حجم الذرات فانها نظرياً مناسبة لكي تفسر الترتيب البنوي للذرات والجزيئات في طيف واسع من المواد. فالاشعة السينية القوية يمكنها اختراق المواد عميقاً وتزويدنا بمعلومات عن بنية المادة.

تتفاعل الاشعة السينية بالدرجة الاولى مع الالكترونات في الذرة فعندما تصطدم الفوتونات في الاشعة السينية بالالكترونات، تحيد بعض فوتونات الحزمة الساقطة عن اتجاهات الاصلي فاذا لم يتغير طول موجة الاشعة السينية الساقطة تسمى العملية بالتبعثر المرن او بتبعثر طومسون حيث يتحول زخم الحركة فقط في عملية التبعثر. وهذه هي الاشعة السينية التي نقيسها في تجارب الحيود والتي تقدم لنا معلومات عن توزيع الالكترونات في المواد. ومن جهة اخرى، في عملية التبعثر غير المرن او تبعثر كومبتون تنقل الاشعة السينية بعض طاقتها الى الالكترونات فيكون للاشعة السينية المحاد طول موجة مختلف عن طول موجة الاشعة السينية الساقطة. (١١٣-

(١١٤)

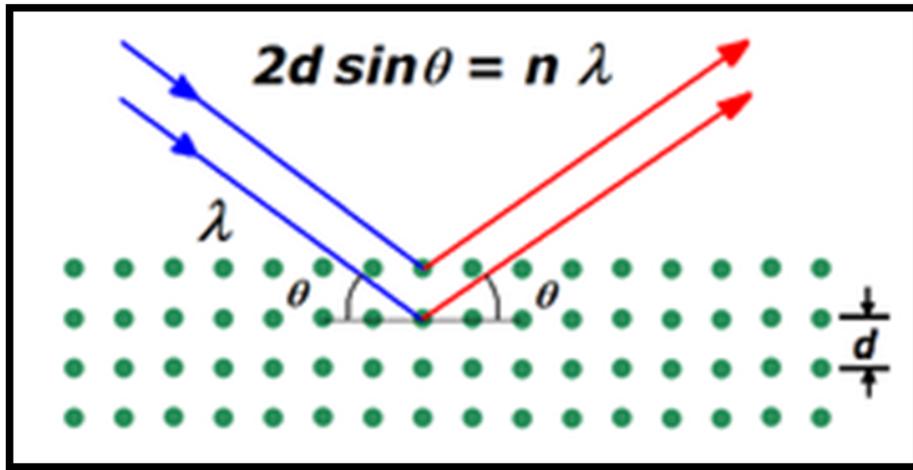
عند اجراء التشخيص يمكن حساب المسافة بين المستويات في البلورات والتي تميز معدن عن اخر وفقاً لمعادلة براغ  $n\lambda = 2d\sin\theta$  حيث ان :

n : درجة الانعكاس من المستويات المتوازية المختلفة في البلورة.

$\lambda$  : طول موجة الاشعة السينية

$\theta$  : زاوية التبعثر

d : المسافة بين مستويين متوازيين متجاورين في البلورة



شكل ٥ : معادلة براغ

تستخدم معادلة براغ عند تشخيص المركبات النانوية الهجينة وذلك من خلال ملاحظة قيمة سمك الطبقة (d) عندما تتغير وتزداد قيمتها قبل وبعد عملية الاقحام الايون السالب داخل الطبقات ثنائية الهيدروكسيد.

المجهر الالكتروني الماسح فيزودنا بصورة مجسمة مدهشة كالتى نراها في الصورة التالية. لا ضرورة لتقطيع العينة الى شرائح من اجل رؤيتها، انما يكفي رشها بطلاء معدني رقيق ترسل حزمة من الالكترونات فوق سطح العينة، مما يدفع بالطلاء المعدني الى اطلاق وابل من الالكترونات نحو شاشة فلورية او لوحة تصوير فوتوغرافي، فتعطي صورة لسطح الشيء

وتستطيع المجاهر الالكترونية تكبير الاشياء حتى ١٠٠,٠٠٠ مرة، انما لا يمكن استخدامها لمشاهدة العينات وهي حسية، كماهي الحال بالنسبة الى المجهر الالكتروني النافذ.<sup>(١١٥)</sup>

وتعني كلمة مجهر ماسح انه لا يقوم بتصوير العينة مرة واحدة، انما يقوم بتركيز شعاع الالكترونات على بضعة صغيرة من العينة ويلتقط صورتها ثم ينتقل الى نقطة مجاورة ويلتقطها وهكذا متتابعاً. فالمجهر لا يحصل على صورة العينة بأكملها، وانما يلتقطها نقطة تلو النقطة. بذلك يمكن تعديل الاضاءة او زيادة زمن التقاط نقطة ضعيفة الاضاءة وعن طريق برنامج حاسوبي سوفتوير تجمع النقاط المصورة لتكوين الصورة النهائية الكاملة للعينة على شاشة الحاسوب.

التحليل الحراري الوزني والتحليل الحراري الوزني التفاضلي للمركبات النانوية الهجينة لمعرفة التغيرات في وزن هذه المركبات عند تشخيصها لمدى معين من درجات الحرارة، ان يكون التغير في وزن المركب دالة لدرجة الحرارة، ومن ثم يمكن تحديد نوع المركبات المتكسرة بالحرارة، حيث عند تسليط درجة حرارة بمقدار ٨٧ C يسبب فقدان سريع في الوزن بسبب خروج جزيئات الماء الممتازة فيزيائياً على السطح وكذلك جزيئات الماء المرتبطة باواصر هيدروجينية مع سطح الطبقات ثنائية الهيدروكسيد اما عند الدرجات الحرارية العالية حيث تسبب خروج هيدروكسيد المعدن وتحول سطح الصلب الى الاوكسيدات الفلز وهي اكاسيد ثنائية التركيب الكيمياوي.<sup>(١١٦)</sup>

اما تقنية الاشعة تحت الحمراء FTIR حيث تتضمن هذه المنطقة اشعة تتراوح اطوالها الموجية ما بين (١٠٠٠ - ٠,٧٥ مايكرو متر)، ان امتصاص الاشعة في منطقة تحت الحمراء فأن العملية تتضمن انتقالات في المستويات التذبذبية والدورانية للجزيئة الماصة لطاقات هذه الاشعة، وهذه الانتقالات تتطلب طاقة اقل من الطاقة التي تتطلبها الانتقالات الالكترونية. ولكي تمتص الجزيئة طاقة شعاع تحت الحمراء يجب ان تعاني تغير في عزم ثنائي القطب بسبب حركتها التذبذبية والدورانية يتولد نتيجة مجال كهربائي يمتلك تردد مكافئ او مساوي لتردد المجال الكهربائي لشعاع تحت الحمراء المسلط، يستعمل التحليل الطيفي في هذه المنطقة من الطيف بشكل واسع لتشخيص المركبات العضوية وذلك لاحتواء اطياف امتصاصها على قمم امتصاص متعددة، حيث يمكن

استعمال هذه الاطياف الغنية بالقمم لاغراض المقارنة ولذلك تعتبر اطياف الاشعة تحت الحمراء ثروة من المعلومات حول تركيب الجزيئة العضوية. يتم تشخيص المركبات النانوية الهجينة من خلال هذه التقنية وذلك لمعرفة المجاميع الفعالة للمركبات النانوية قبل الاقحام وبعد الاقحام الايون العضوي. (١١٨-١١٧)

### ١١-١ الهدف من البحث The aim of the study

- ١- تحضير وتشخيص Mg/Al-Rif-LDHs بطريقتين مختلفتين التي هي طريقة الترسب المشترك وطريقة التبادل الأيوني.
- ٢- دراسة خاصية التحرير المسيطر باستعمال مساحه حركيه كيميائية مع الرتبة الصفرية Zero order والأولى والثانية الكاذبة (Pseudo first order) (Pseudo second order) بالإضافة الى معادلة باشكار (Bhaskar equation) .
- ٣- دراسة وتطبيق معادلات محورة من الرتبة الثانية الكاذبة ومقارنتها مع معادلة باشكار (Bhaskar equation) لتقييم انتشار العامل الفعال خلال جسيمات الطبقات الثنائية الهيدروكسيد (LDHs).

# الفصل الثاني

## الجزء العملي

## CHAPTER TWO الفصل الثاني

### Experimental Part الجزء العملي

#### 1 - 2 Instruments الأجهزة

المنشأ	الشركة المصنعة	الاجهزة	ت
Japan	Shimadzu XRD- 6000 powder diffract to meter	مطياف حيود الاشعة السينية	١
Japan	Perkin- Elmer 1725 X spectra pHoto meter	مطياف الاشعة تحت الحمراء	٢
Japan	Shimadzu uv visible spectra pHoto meter- 1800	مطياف الاشعة المرئية - فوق البنفسجية	٣
Germany	PH- Meter- WTW- 7LO-ioulub	جهاز قياس الدالة الحامضية	٤
Germany	Centrifuge, Megafuge 1.0, Herous sepatech	جهاز الطرد المركزي	٥
Germany	Themostated shaker Bath, GFL (D- 300 b)	حمام مائي مزود بهزاز ومحكم بدرجة الحرارة	٦
Germany	Electric sensitive Balance, Sartorius median, Lab. BL 2105	ميزان كهربائي حساس ذو اربع مراتب عشرية	٧

## ٢ - ٢ المواد الكيميائية Chemicals Materals

استعملت المواد الكيميائية المذكورة في الجدول (٢ - ١)

الجدول (٢ - ١): المركبات الكيميائية المستعملة

Source	Purity	Molecular weight g/ mol	Chemical formula	Substance
Iraq SDI	99%	823	$C_{43}H_{58}N_4O_{12}$	Rifampicin
BDH Chemicals Ltd, Pools England	89%	256.3	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Magnesium (II) nitrate hexa hydrate
BDH Chemicals Ltd, Pools England	89%	375	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Aluminum (III) nitrate nona hydrate
BDH Chemicals Ltd, Pools England	99%	142	$Na_2HPO_4$	Sodium pHospHate
BDH Chemicals Ltd, Pools England	99%	142	$Na_2SO_4$	Sodium sulphate
BDH Chemicals Ltd, Pools England	65%	63.01	$HNO_3$	Nitric acid
BDH Chemicals Ltd, Pools England	99%	40	$NaOH$	Sodium hydroxid

٢ - ٣ تحضير المركبات النانوية الهجينة:

٢ - ٣ - ١ تحضير مزيج النسب المولية من الملح  $[Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$  /

$[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$  في وسط مائي (deionize water)

١. تحضير محلول نترات المغنسيوم  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

تم تحضير محلول نترات المغنسيوم المائية من اذابة ١.٢٨١ غم من الملح في ٥٠ مل من الماء اللايوني. يبقى ثابتاً باختلاف النسب المولية.

٢. تحضير محلول نترات الالمنيوم عندما تكون مزيج النسبة المولية للملحين = ٢  
تم تحضير محلول نترات الالمنيوم المائية  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  من اذابة ٠.٩٣٧ غم من الملح في ٥٠ مل من الماء اللايوني. لتحضير محلول بتركيز 0.05 مولاري.

٣. تحضير محلول نترات الالمنيوم عندما تكون مزيج النسبة المولية للملحين = ٣  
تم تحضير محلول نترات الالمنيوم المائية  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  من اذابة ٠.٦١٨ غم من الملح في ٥٠ مل من الماء اللايوني وذلك لتحضير محلول بتركيز 0.033 مولاري.

٤. تحضير محلول نترات الالمنيوم عندما تكون مزيج النسبة المولية للملحين = ٤  
تم تحضير محلول نترات الالمنيوم المائية  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  من اذابة ٠.٤٦٨ غم من الملح في ٥٠ مل من الماء اللايوني. وذلك لتحضير محلول بتركيز 0.025 مولاري.

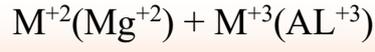
٥. تحضير محلول نترات الالمنيوم عندما تكون مزيج النسبة المولية للملحين = ٥  
تم تحضير محلول نترات الالمنيوم المائية  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  من اذابة ٠.٣٧٤ غم من الملح في ٥٠ مل من الماء اللايوني. وذلك لتحضير محلول بتركيز 0.020 مولاري.

٢ - ٣ - ٢ تحضير محلول Rifampicin .

تم تحضير هذا المحلول من إذابة 0.05 غم من دواء Rifampicin في 50 مل من الماء اللايوني. لتحضير محلول بتركيز 1000 ppm.

٢ - ٣ - ٣ طريقة تحضير المركبات النانوية الهجينة

تم تحضير هذه المركبات اولاً عن طريقة تحضير طبقات المغنسيوم الألمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بواسطة الترسيب المشترك co- precipitation ومن ثم اقحام الايون العضوي (Rifampicin) داخل الطبقات بواسطة عملية التبادل الايوني غير المباشر. وذلك بأضافة ٥٠ مل من محلول Rifampicin المحضر بتركيز 1000 ppm الى مزيج من نترات المغنسيوم ثانياً 0.1 مولاري بأختلاف النسب المولية للملحين (R = 2, 3, 4, 5) حيث يتم الترسيب عند PH = 10.5 وذلك بأضافة قطرات من هيدروكسيد الصوديوم NaOH بتركيز (٢ مولاري)، ثم وضع في حمام مائي مزود بهزاز وضبط عند 70 C° لمدة ٨ ساعة وبعد ذلك ثم فصل الراسب بواسطة جهاز الطرد المركزي ومن ثم غسل بالماء المقطر لعدد من مرات وبعدها جفف عند 70 C° وطحن وخرن.



(2 - 5) Ratio = Mg/ AL

+

Rifampicin (1000 PPM)

إضافة قطرات من محلول NaOH (2 مولاري)

PH = 10.5

حمام مائي هزاز، 70 C° ، ١٨ ساعة

جهاز الطرد المركزي ومن ثم غسل بالماء المقطر

مركب نانو (Mg- AL- Rif- LDHS)

جفف عند 70 C°

طحن وخرن

تشخيص المركبات بواسطة (X- Ray) و (FT- IR)

المخطط (١ - ٢) تحضير المركبات الثانوية الهجينة

أما في طريقة التبادل الأيوني المباشر (Ion- exchange method) فيتم تحضير الطبقات (LDH) بدون إضافة مادة الدواء (Rifampicin) وبنفس الخطوات السابقة نحصل الطبقات الثنائية الهيدروكسيد  $Mg-AL-NO_3-LDH_5$ ، وبأخذ مقدار ٣ غم من المادة النانوية (طبقات ثنائية الهيدروكسيد) في ١٠٠ مل من الماء اللايوني مع التحريك المستمر بالمحرك المغناطيسي، ومن ثم نضيف بالماصة تدريجياً الايون العضوي (Rifampicin)، ثم وضع في حمام مائي مزود بهزاز وضبط عند  $70\text{ C}^\circ$  لمدة ١٨ ساعة، وبعد ذلك يفصل الراسب بواسطة جهاز الطرد المركزي ومن ثم غسل الراسب بالماء اللايوني لعدة مرات وذلك لإزالة ايونات النترات المتراكمة مع الراسب والشوائب الأخرى، والنتاج راسب احمر داكن من (Mg- Al- Rifampicin- LDHS) وهي المادة النانوية الهجينة.

#### ٢-٤ تحضير المحاليل القياسية Preparation of Standard

#### Solutions

##### ١- تحضير محلول فوسفات الصوديوم $Na_2HPO_4$ :

تم تحضير المحلول القياسي لفوسفات الصوديوم بأذابة ٣.٥٥ غم من ملح  $Na_2HPO_4$  في كمية قليل من الماء الايوني ومن ثم اكماله الى ٥٠ مل وذلك لتحضير محلول بتركيز 0.5 مولاري ومن هذا المحلول المركز تم تحضير المحلول المخفف بتركيز ٠,٠٠٥ مولاري بأخذ الحجم المناسب من المحلول المركز ثم خفف الى ٥٠ مل من الماء اللايوني.

##### ٢- تحضير محلول كبريتات الصوديوم $Na_2SO_4$ :

تم تحضير المحلول القياسي لكبريتات الصوديوم بأذابة ٣,٥ غم من ملح  $Na_2SO_4$  في كمية قليلة من الماء اللايوني ومن ثم اكماله الى ٥٠ مل وذلك لتحضير محلول بتركيز 0.5 مولاري ومن هذا المحلول المركز تم تحضير المحلول المخفف بتركيز ٠,٠٠٥ مولاري بأخذ الحجم المناسب من المحلول المركز ثم خفف الى ٥٠ مل من الماء اللايوني.

٣- تحضير محلول حامض الهيدروكلوريك HCl :

تم تحضير محلول حامض الهيدروكلوريك بتركيز 2 مولاري بأخذ ٤.٢٠ مل من حامض الهيدروكلوريك المركز ١١.٩ مولاري ثم اكمال الحجم الى ٢٥ مل ١.

٤- تحضير محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH :

تم تحضير محلول هيدروكسيد الصوديوم بإذابة ٢ غم من NaOH في كمية قليلة من الماء اللايوني ومن ثم اكماله الى ٢٥ مل وذلك لتحضير محلول بتركيز ٢ مولاري.

٥- تحضير محلول حامض النتريك HNO<sub>3</sub> :

تم تحضير محلول حامض النتريك HNO<sub>3</sub> بتركيز ١ مولاري بأخذ ٣،١٣ مل من حامض النتريك المركز ١٥،٩٥ مولاري ثم اكمال الحجم الى ٥٠ مل من الماء اللايوني.

٢ - ٥ دراسة تحرر دواء الريفامبسين (Rifampicin)

تم تحرر دواء الريفامبسين (Rifampicin) من المضيف (طبقات المغنسيوم/ المنيوم ثنائية الهيدروكسيد) الى محاليل مختلفة التراكيز  $0.5 \text{ mol.L}^{-1}$  و  $0.005$  من  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  و  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  بطريقة التبادل الايوني غير المباشر وكذلك طريق الترسيب المشترك  $\text{CO}_3^{2-}$  precipitation. وعند قيم مختلفة للدوال الحامضية (1.7, 3, 8, 13.5) حيث ضبطت دالة الحموضة بإضافة قطرات من HCl بالنسبة للأوساط الحامضية أما للأوساط القاعدية فقد ضبطت دالة الحموضة بواسطة NaOH وقد استخدمت الماء الايوني كوسط الضبط الـ pH وبعد ذلك تم قياس تركيز المتحرر من الايون العضوي (C<sub>t</sub>) بواسطة مطياف الاشعة فوق البنفسجية عند الطول الموجي الاعظم.

٢ - ٦ الدراسات الحركية Kinetic Studies

تم دراسة حركية التحرر بواسطة مطياف الاشعة فوق البنفسجية للانيون العضوي الريفامبسين الى محاليل مختلفة التراكيز  $0.5 \text{ mol.L}^{-1}$  و  $0.005$  من  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  و  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ، وفي الدوال الحامضية المختلفة 1.7, 3, 8, 13.5 pH عند الطول الموجي

الاعظم ٣٣٤ نانومتر وذلك بأخذ ٣.٥ مل من على محلول ومن ثم إضافة ٠.٠٠١ غم من المركب النانوي الهجين وبعد ذلك تم قياس مقدار الامتصاص في ازمئة متعاقبة عند الطول الموجي الاعظم للانيون العضوي لمعرفة رتبة التفاعل وتحديد اعلى سرعة لتحرير الانيون العضوي باختلاف الاوساط والتراكيز لكل وسط.

٢ - ٧ دراسة النسبة المئوية لتحرر الانيون العضوي الريفامبسين من بين

### طبقات المركب النانوي الهجين

تم تتبع دراسة النسبة المئوية للتحرر بواسطة مطياف الاشعة فوق البنفسجية للانيون العضوي المتحرر وذلك بأخذ ٣.٥ مل من محلول HCl بتركيز 2 مولاري ومن ثم أضافه ٠.٠٠١ غم من المركب النانوي الهجين وبعد ذلك تم قياس مقدار الامتصاص عند الطول الموجي الأعظم للانيون العضوي لمعرفة التركيز الكلي للانيون السالب داخل الطبقة (C<sub>f</sub>), ويقسمة التركيز عند كل زمن (C<sub>t</sub>) المستخرجة في الفقرة أعلاه على التركيز الكلي وحسب المعادلة التالية يتم حساب النسبة المئوية للتحرر.

$$\text{Release \%} = \frac{C_t}{C_T} \times 100 \dots\dots (1)$$

### ٢ - ٨ تشخيص المركبات Identification composition

تم تشخيص المركبات النانوية الهجينة باستخدام طيف حيود الاشعة السينية ( X-Ray) والذي يوضح الاختلاف في سمك الطبقة قبل وبعد عملية الإقحام للانيون العضوي وذلك باستخدام معادلة براك  $n\lambda = 2d\sin\theta$  وذلك لأستخراج قيمة سمك الطبقة (d) قبل وبعد عملية الإقحام ، وكذلك تم تشخيص المركبات من خلال تقنية FT- IR وذلك لمعرفة المجاميع الفعالة للمركبات النانوية قبل الإقحام وبعد اقحام الانيون العضوي (الريفامبسين).

# الفصل الثالث

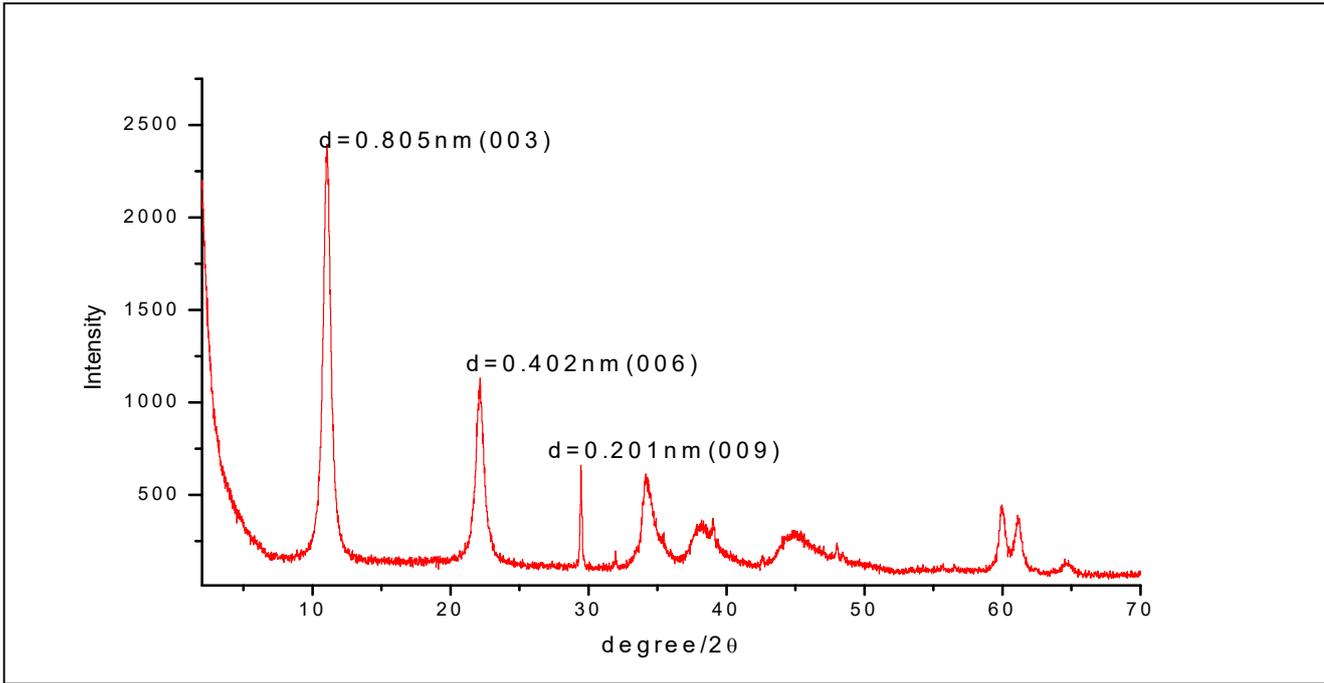
## النتائج والمناقشة

## CHAPTER THREE الفصل الثالث

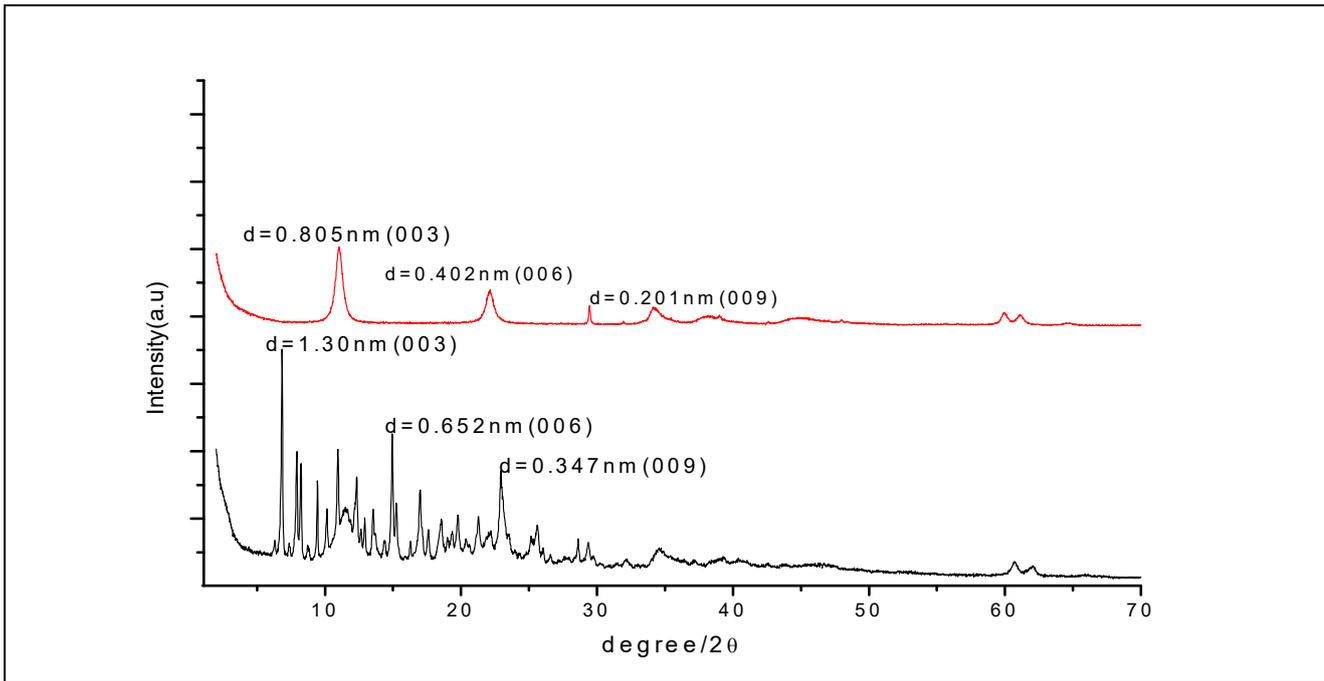
### Result and Discussion النتائج والمناقشة

#### 1-3 طيف حيود الأشعة السينية X-Ray diffraction

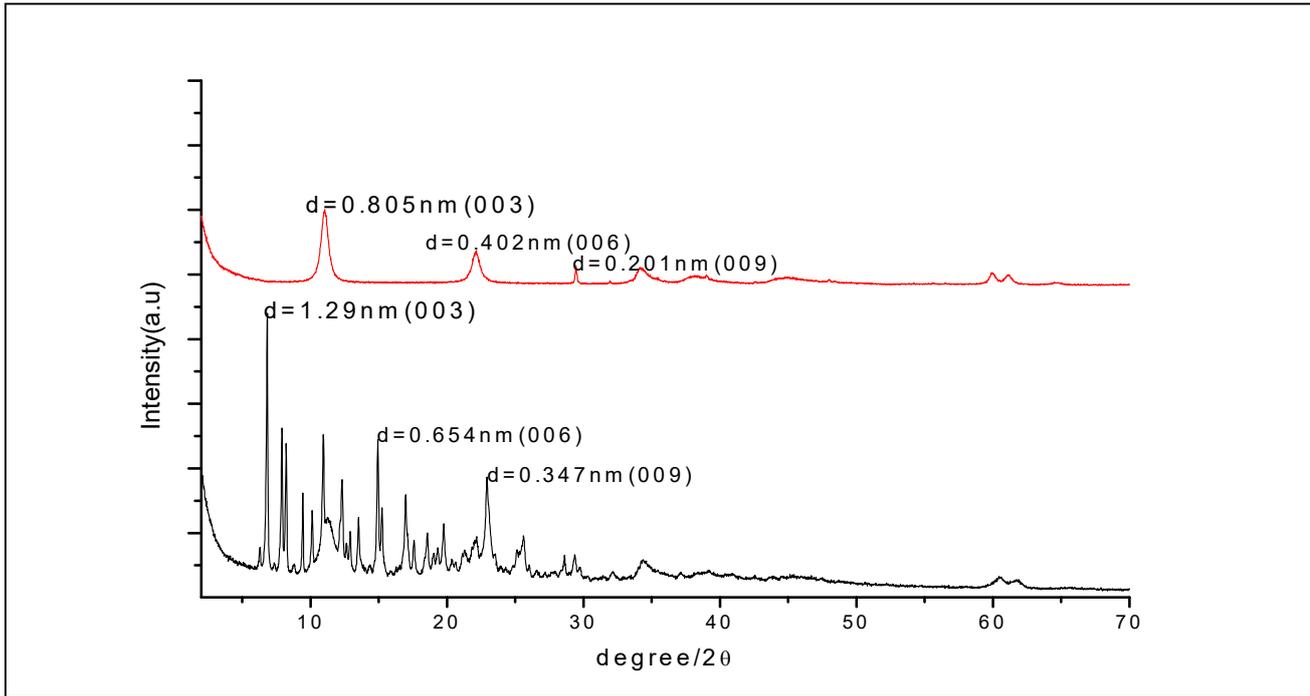
بعد الحصول على المركب النانوي الهجين المحضر عند درجة حرارة  $70C^{\circ}$  ، تم قياس طيف حيود الأشعة السينية للمركبات النانوية وللنسب المولية المختلفة ( $R=2,3,4,5$ ) ، قبل وبعد عملية الأحماء للاثيون العضوي الريفامبسين داخل الطبقات الثنائية الهيدروكسيد ، وكانت المستويات البلورية ( $hkl$ ) التي توضح المستويات (003) و(006) و(009) للمركب النانوي Mg-Al-NO<sub>3</sub>-LDH قبل الأحماء، فكانت قيم ( $d$ ) والتي تمثل سمك الطبقة للمستوي البلوري (003) 0.805nm والمستوي البلوري (006) 0.402nm أما المستوي البلوري (009) 0.201nm ، وبعد عملية الإحماء لللاثيون العضوي وعند النسب المولية المختلفة ، النسبة المولية ( $R=2$ ) كانت قيم ( $d$ ) للمستويات البلورية المتتابة على التوالي (003) 1.30nm و (006) 0.652nm و (009) 0.347nm ، النسبة المولية ( $R=3$ ) كانت قيم ( $d$ ) للمستويات البلورية المتتابة هي (003) 1.29nm و (006) 0.654nm و (009) 0.347nm ، النسبة المولية ( $R=4$ ) كانت قيم ( $d$ ) للمستويات البلورية المختلفة المتواليه (003) 1.29nm و (006) 0.657nm و (009) 0.387nm ، النسبة المولية ( $R=5$ ) كانت قيم ( $d$ ) للمستويات البلورية المتتابة على التوالي (003) 1.302nm و (006) 0.654nm و (009) 0.387nm ، ومن ملاحظة هذا التغير في قيمة ( $d$ ) بعد عملية الأحماء يتضح أن الأيون السالب يقع ما بين الطبقات بصورة عمودية وليست أفقية لوجود الأواصر الهيدروجينية التي تربط الأيون السالب بالطبقات الهيدروكسيد الثنائية (119,120,121). ومن ملاحظة قيم ( $d$ ) للنسب المولية المختلفة ، يتبين أن النسبة المولية ( $R = 5$ ) هي الفضلى حيث تملك أعلى قيم ( $d$ ) وخاصة عند المستوي البلوري (003) و(006) ومن خلال ماتقدم يتضح حصول عملية التبادل الأيوني وأحماء الأيون السالب وكما في الأشكال التالية.



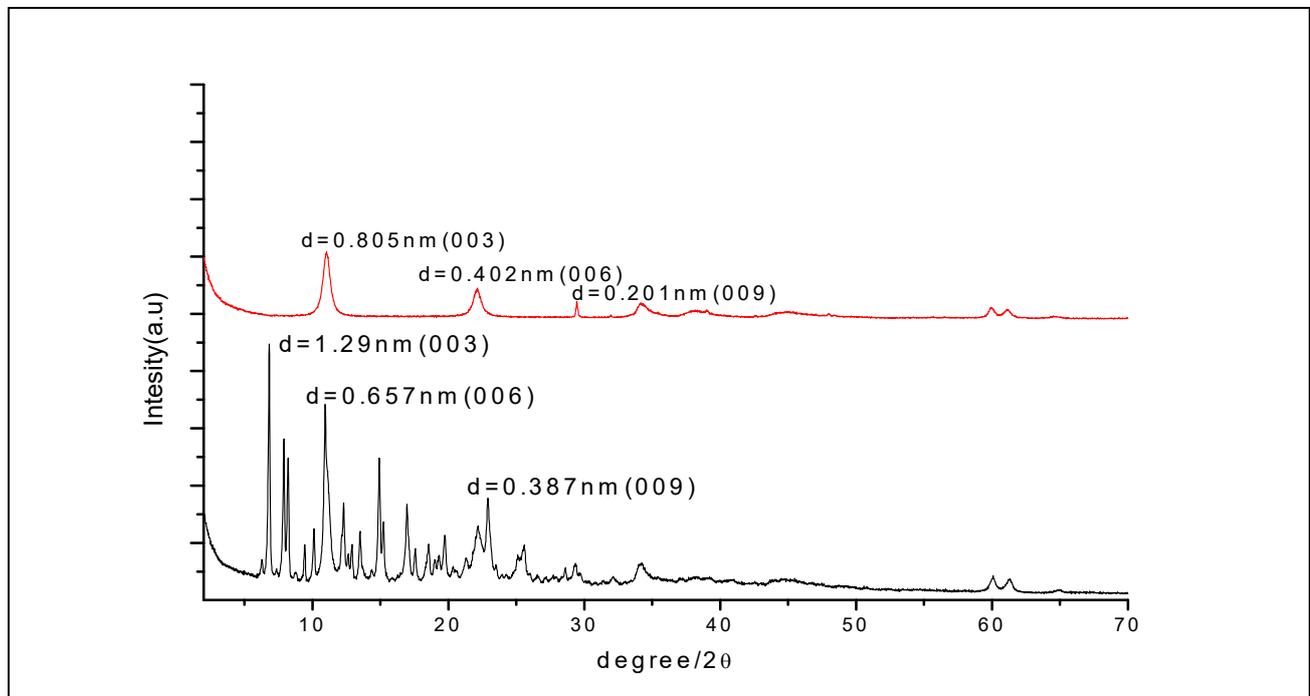
الشكل 6 : طيف حيود الأشعة السينية (XRD) لطبقة التناثية الهيدروكسيد Mg-Al-NO<sub>3</sub>-LDH



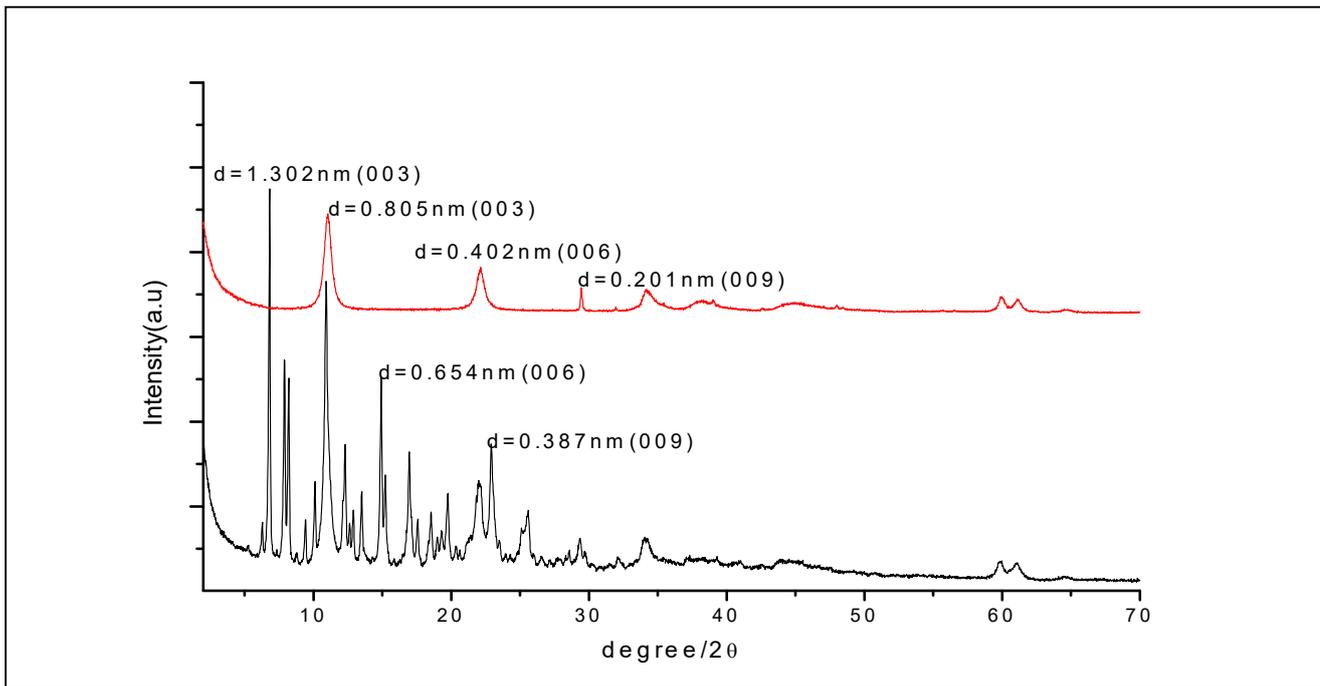
الشكل ٧ : طيف الحيود الاشعة السينية (XRD) للمركب Mg- AL- Rif- LDHS و R= 2



الشكل ٨ : طيف الحيود الاشعة السينية (XRD) للمركب Mg- AL- Rif- LDHS و R= 3



الشكل ٩ : طيف الحيود الاشعة السينية (XRD) للمركب Mg- AL- Rif- LDHS و R= 4



الشكل 10 : طيف الحيود الاشعة السينية (XRD) للمركب Mg- Al- Rif- LDHS و R= 5

### ٣ - ٢ طيف الاشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمركب العضوي Mg-Al-NO<sub>3</sub>-LDHS و Rifampicin والمركب النانوي الهجينى Mg- Al- Rif- LDHS

اظهر المركب العضوي الريفامبسين العديد من الحزم المميزة عند ترددات معينة، فقد ظهرت اهتزازات المط لمجموعة (C-H) التابعة لمجموعة (CH<sub>2</sub>) الأروماتية تظهر حزمة اهتزاز مط عند 2930 cm<sup>-1</sup>، اما امتصاص الانحناء لمجموعة (C-H) التابعة لمجموعة (CH<sub>2</sub>) الاروماتية تظهر عند (812 cm<sup>-1</sup>). اما الحزمة المميزة الظاهرة عند 1712 cm<sup>-1</sup> فأنها تعود الى مجموعة (C = O) الاسترية. اما الحزمة المميزة عند 1670 cm<sup>-1</sup> فأنها تعود الى امتصاص الانحناء لمجموعة (C - N =). أما بالنسبة لمجموعة (C=C) الاروماتية تظهر حزمة مميزة عند 1566 cm<sup>-1</sup>. أما اهتزازات المط الاثرية (C-O-C) غير المتناظرة والمتناظرة فأنها تظهر عند 1255 cm<sup>-1</sup> و 1020 cm<sup>-1</sup> على التوالي. اما الحزمة المميزة الظاهرة عند 3439 cm<sup>-1</sup> فأنها تعود الى مجموعة (OH) اهتزاز المط لمجموعة (OH). اما اهتزاز المط لمجموعة (- C - N -) تظهر عند 1400 cm<sup>-1</sup>. وكما هو موضح في الشكل. اما طبقات مغنسيوم/ المنيوم الثنائية الهيدروكسيد فقد اظهرت

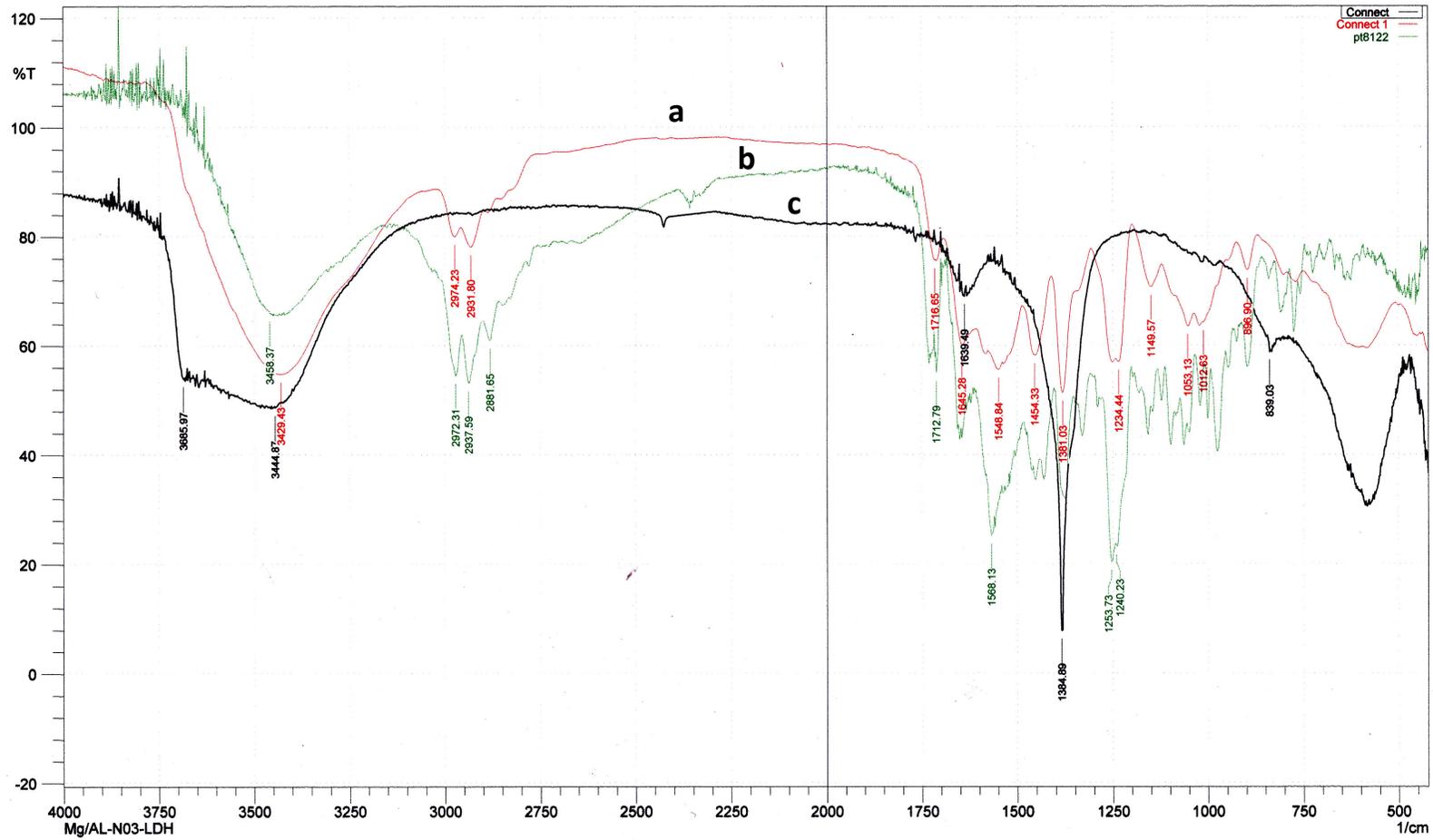
## النتائج والمناقشة ..... Result and Discussion

العديد من الحزم المميزة عند ترددات معينة، حيث ظهرت حزمة اهتزاز المط لمجموعة (O - H) عند  $3552 \text{ cm}^{-1}$ . اما الحزمة المميزة الظاهرة عند  $1384 \text{ cm}^{-1}$  فأنها تعود الى مجموعة (NO<sub>3</sub>) الموجودة بين الطبقات، كما تشير الحزمتان  $434 \text{ cm}^{-1}$  و  $657 \text{ cm}^{-1}$  الى اهتزازات الاصرة ( Mg - O ) و ( Al - O ) على التوالي<sup>(82-87)</sup>.

في الطبقات المغنسيوم/ المنيوم ثنائية الهيدروكسيد لقد اظهرت المركبات النانوية الهجينة العديد من الحزم المميزة الجديدة دالة على نجاح عملية اقحام الايون العضوي (Rif) بين طبقات مغنسيوم/ المنيوم ثنائية الهيدروكسيد مقارنة بالحزم المميزة للطبقات الثنائية الهيدروكسيد حيث لوحظ ان جميع الحزم في المركبات النانوية الهجينة بأختلاف النسب المولية (R= 2, 3, 4, 5) المحضرة منها تكون ثابتة تقريباً، حيث تشير القمة العريضة عند  $3429 \text{ cm}^{-1}$  الى اهتزاز المط المجموعة ( O - H ) بأختلاف النسب المولية<sup>(98)</sup>.

اما الحزمة عند  $2931 \text{ cm}^{-1}$  فتشير الى اهتزازات المط لمجموعة (C - H) التابعة لمجموعة (CH<sub>2</sub>) الاروماتية اما امتصاص الانحاء لمجموعة (C - H) التابعة لمجموعة (CH<sub>2</sub>) الاروماتية تظهر عند  $896 \text{ cm}^{-1}$ . اما الحزمة المميزة الظاهرة عند التردد  $1645 \text{ cm}^{-1}$  فأنها تعود الى مجموعة (C = O) الاسترية اما الحزمة المميزة الظاهرة عند  $1716 \text{ cm}^{-1}$  فأنها تعود الى مجموعة (C = O) الكيتونية. كما تشير الحزمة  $1454 \text{ cm}^{-1}$  الى مجموعة (C = C) الاروماتية. اما ظهور الحزمة المميزة عند التردد  $1389 \text{ cm}^{-1}$  فإنه يشير الى وجود مجموعة (NO<sub>3</sub>) يبين طبقات المركب النانوي الهجيني.

أما اهتزاز المط الايثري (C - O - C) فأنها تظهر عند التردد  $1250 \text{ cm}^{-1}$ . كما تشير الحزمتان  $434 \text{ cm}^{-1}$  و  $652 \text{ cm}^{-1}$  الى اهتزازات الاصرة (Mg - O) و (Al - O) على التوالي كما هو موضح في الشكل التالي.



الشكل ١١ : طيف (FTIR) للمركب (a) Mg- Al- Rif- LDHs والمركب العضوي Rifampicin (b) والمركب النانوي الهجينى Mg- Al- NO<sub>3</sub>- LDHs (c)

### ٣-٣ دراسة النسبة المئوية لتحرر الايون العضوي الريفامبسين بين طبقات المركب

#### الهجيني Mg/ Al- Rif- LDH

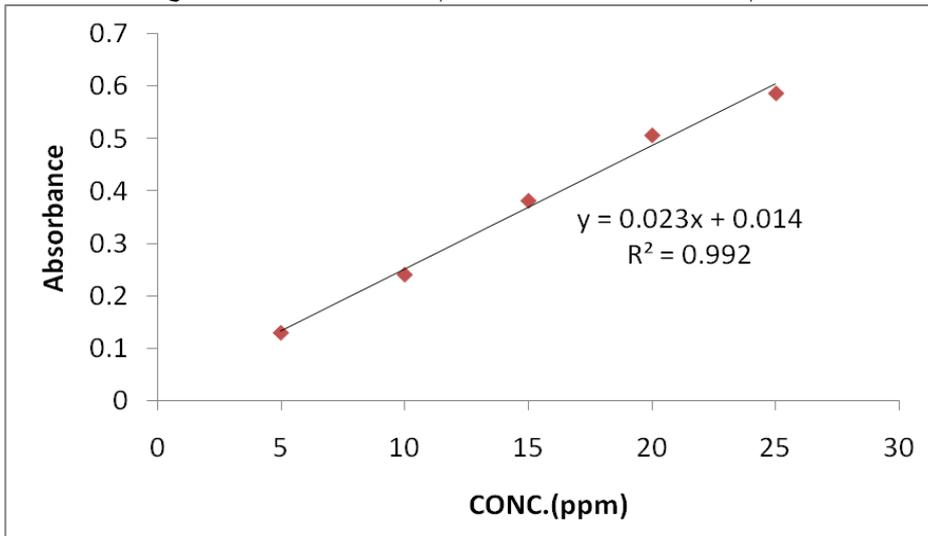
أجريت دراسة النسبة المئوية لتحرر الايون العضوي الريفامبسين من بين طبقات المركب المحضر في وسط مائي وعند كل نسبة مولية محضرة (R= 2, 3, 4, 5)، بطريقة التبادل الايوني وكذلك بطريقة الترسيب المشترك، خلال اوساط مختلفة ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) وبتركيز مختلفة لكل وسط ( $\text{Mol.L}^{-1}$  (0.005, 0.5)) باستخدام المعادلة الخطية التالية:

$$\text{Release \%} = C_t / C_T \times 100 \dots\dots (1- 3)$$

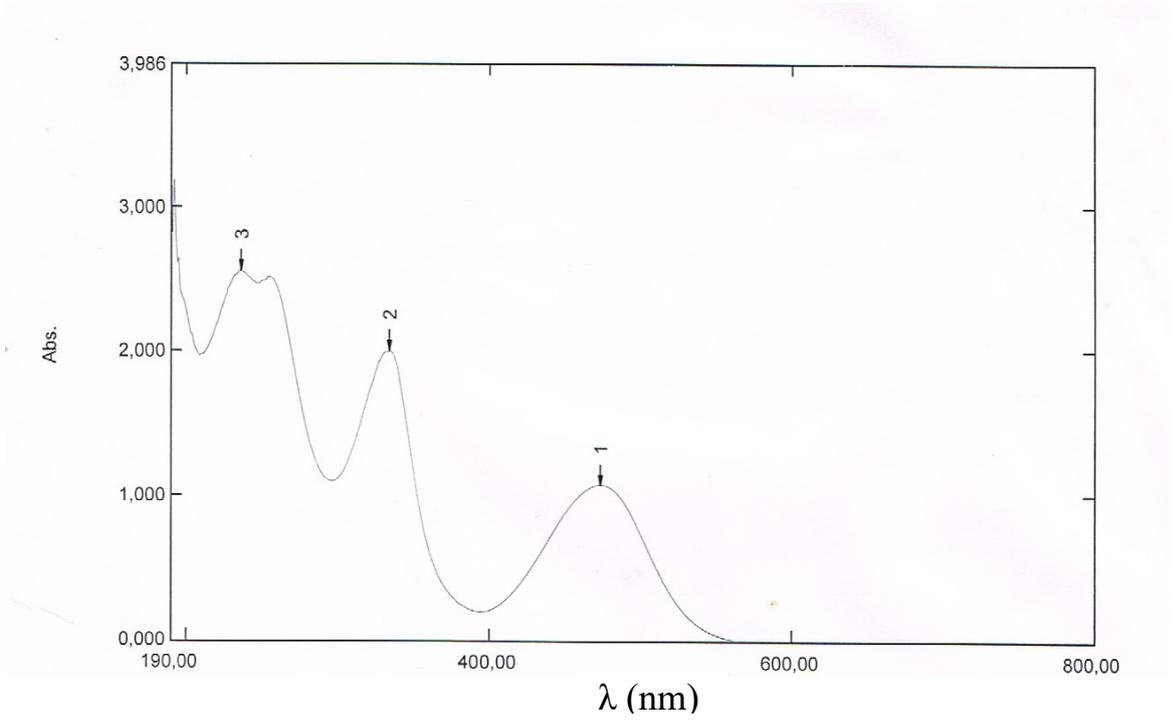
ومن طريق رسم قيم  $100 \times C_t / C_T$  مقابل الزمن (t) كما في الاشكال التالية، نستخرج قيم النسبة المئوية لتحرر الايون العضوي.

### ٣-٤ تعيين منحنى المعايرة Determination of Calibration Curve

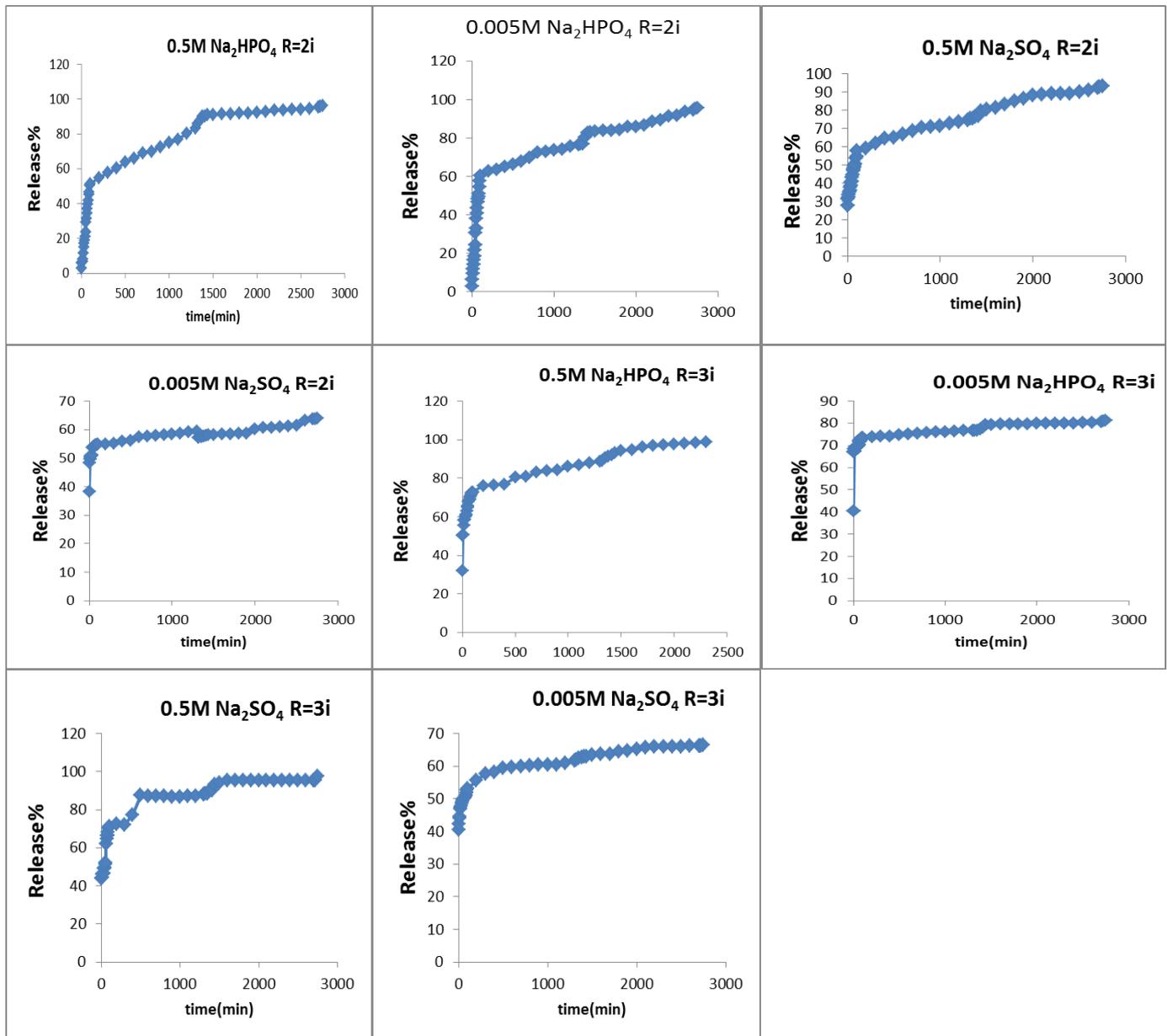
تم تعيين منحنى المعايرة الذي يمثل العلاقة بين الامتصاص والتركيز على طريق تحضير خمسة تراكيز متتابعة ضمن المدى (5- 25 ppm) من محلول الايون العضوي الريفامبسين المستخدم في الدراسة وتم قياس الامتصاص لهذه التراكيز عند الطول الموجي الأعظم ( $\lambda_{\text{max}}$ ) 334 nm للايون العضوي وبعدها رسم المنحنى القياسي بين الامتصاص والتركيز كما مبين في الشكل (٥) ومن معادلة الخط المستقيم التالية  $Y = mx + b$  يتم ايجاد قيمة التركيز مع مرور الزمن.



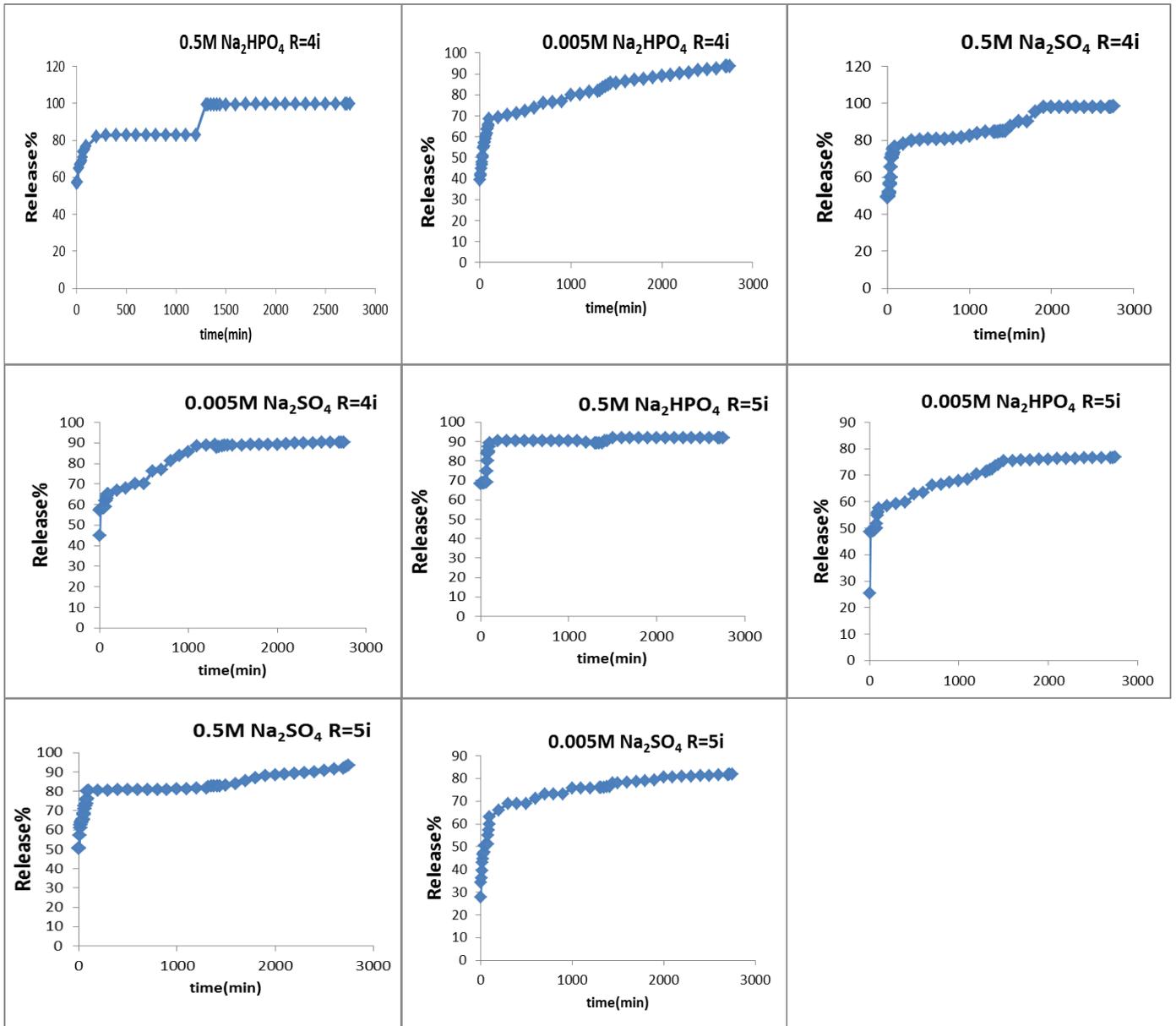
شكل ١٢ : منحنى المعايرة لمحلول عقار الريفامبسين



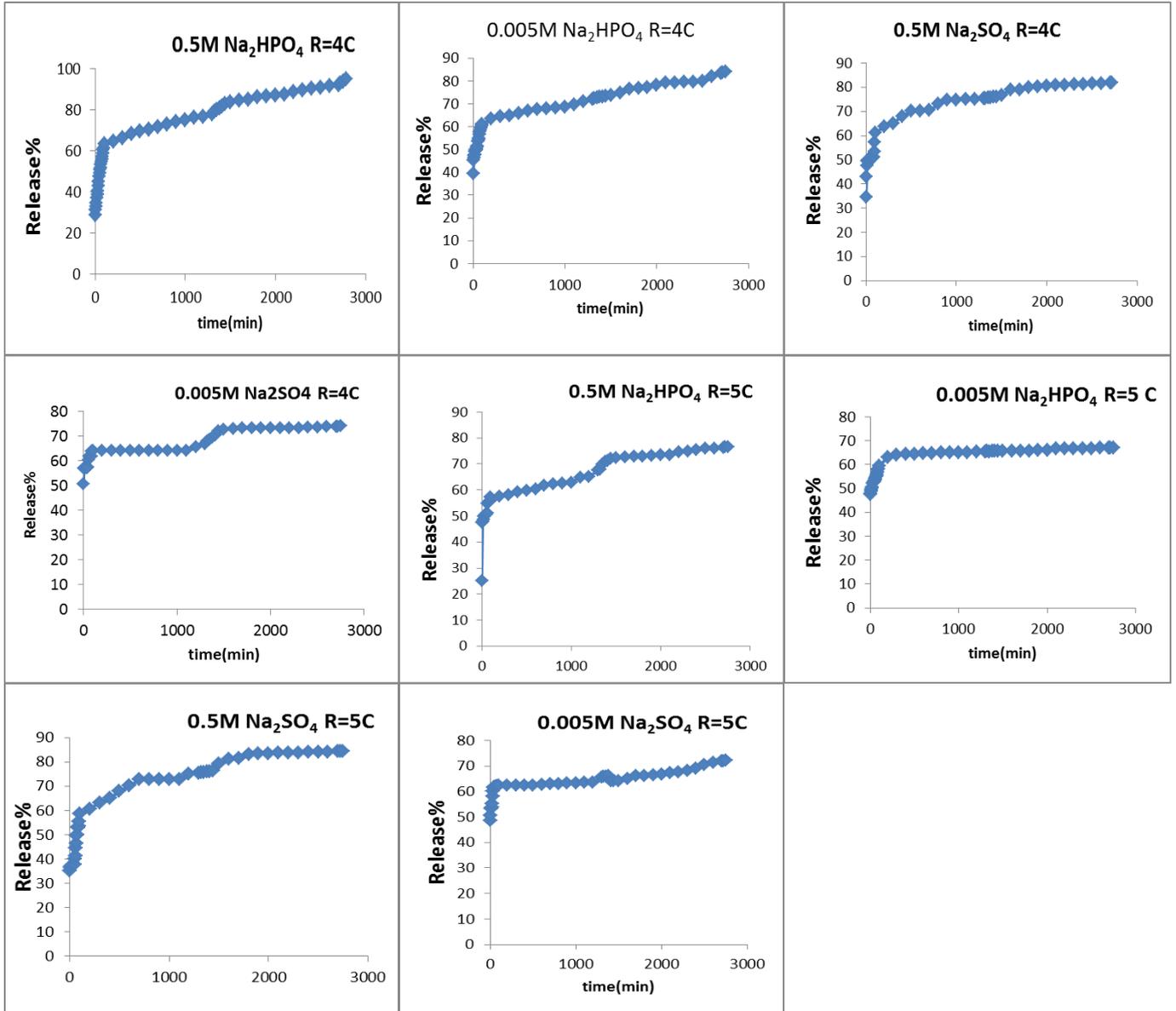
شكل ١٣ : طيف الاشعة فوق البنفسجية لعقار الريفامبين



شكل ١٤ : النسبة المئوية لتحرر الايون العضوي الريفامبسين من طبقات المركب الهجيني Mg- Al- Rif- LDHs المتحرر عند الوسط المائي لفوسفات الصوديوم وكبريتات الصوديوم وبتراييز مختلفة وعند النسب المولية (Mg/ Al= 2,3) وبطريقة التبادل الأيوني المباشر (ion- exchange)



شكل ١٥ : النسبة المئوية لتحرر الايون العضوي الريفامبسين من طبقات المركب الهجينى Mg- Al- Rif- LDHs المتحرر عند الوسط المائي لفوسفات الصوديوم وكبريتات الصوديوم وبتراكيز مختلفة وعند النسب المولية (Mg/ Al= 4,5) وبطريقة التبادل الأيوني المباشر ( ion- exchange)



شكل ١٦ : النسبة المئوية لتحرر الايون العضوي الريفامبسين من طبقات المركب الهجينى Mg- LDHs - Rif- Al المتحرر عند الوسط المائى لفوسفات الصوديوم وكبريتات الصوديوم وبتراكيز

## Result and Discussion ..... النتائج والمناقشة

مختلفة وعند النسب المولية (5, 4) (Mg/ Al) وبطريقة التبادل الترسيب المشترك (co-precipitation).

جدول ٢ : قيم النسبة المئوية لتحرر الايون العضوي الريفامبسين المتحرر من المركب النانوي الهجينى LDHs Rif- Al- Mg في الاوساط المائية المختلفة و (Mg/ Al= 2) بطريقة التبادل الأيوني المباشر

ثابت السرعة وزمن النصف للرتبة الثانية الكاذبة		الرتبة الثانية الكاذبة	معادلة باشكار	الرتبة الاولى	الرتبة الصفرية	اعلى زمن (min)	اعلى تحررية %	التراكيز (Mol.L <sup>-1</sup> )	المحاليل المائية
t <sub>1/2</sub> (min)	KX 10 <sup>-4</sup> (L.Mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>				اعلى زمن (min)	اعلى تحررية %	التراكيز (Mol.L <sup>-1</sup> )	المحاليل المائية
186	0.083	0.993	0.972	0.959	0.778				
142	0.082	0.99	0.933	0.937	0.729	2400	89	0.005	
118	0.099	0.988	0.945	0.973	0.87	2720	92	0.5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
106	0.258	0.997	0.813	0.75	0.685	2750	63	0.005	

جدول ٣ : قيم النسبة المئوية لتحرر الايون العضوي الريفامبسين المتحرر من المركب النانوي الهجينى LDHs Rif- Al- Mg في الاوساط المائية المختلفة وبنسبة مولية (Mg/ Al= 3) بطريقة التبادل الأيوني المباشر

ثابت السرعة وزمن النصف للرتبة الثانية الكاذبة		الرتبة الثانية الكاذبة	معادلة باشكار	الرتبة الاولى	الرتبة الصفرية	اعلى زمن (min)	اعلى تحررية %	التراكيز (Mol.L <sup>-1</sup> )	المحاليل المائية
t <sub>1/2</sub> (min)	KX 10 <sup>-4</sup> (L.Mg <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>				اعلى زمن (min)	اعلى تحررية %	التراكيز (Mol.L <sup>-1</sup> )	المحاليل المائية

Result and Discussion ..... النتائج والمناقشة

	$^1.\text{min}^{-1}$								
195	0.202	0.995	0.893	0.95	0.794	2300	98	0.5	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
72	0.825	0.999	0.801	0.711	0.511	2780	82	0.005	
176	0.14	0.998	0.958	0.91	0.728	2720	95	0.5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
160	0.368	0.998	0.961	0.85	0.809	2750	66	0.005	

جدول ٤ : قيم النسبة المئوية لتحرر الايون العضوي الريفامبسين المتحرر من المركب النانوي الهجينى Mg- Al- Rif- LDHs في الاوساط المائية المختلفة وبنسبة مولية (Mg/ Al= 4) بطريقة التبادل الأيوني المباشر

ثابت السرعة وزمن النصف للرتبة الثانية الكاذبة		الرتبة الثانية الكاذبة	معادلة باشكار	الرتبة الاولى	الرتبة الصفرية	اعلى زمن (min)	اعلى تحررية %	التركيز (Mol.L <sup>-1</sup> )	المحاليل المائية
$t_{1/2}$ (min)	$KX 10^{-4}$ (L.Mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>							
98	0.245	0.995	0.862	0.893	0.793	2720	99	0.5	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
82	0.0816	0.995	0.969	0.965	0.816	2750	93	0.005	
102	0.142	0.993	0.814	0.886	0.746	2720	97	0.5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
88	0.205	0.998	0.959	0.879	0.814	2400	89	0.005	

جدول ٥ : قيم النسبة المئوية لتحرر الايون العضوي الريفامبسين المتحرر من المركب النانوي الهجينى Mg- Al- Rif- LDHs في الاوساط المائية المختلفة وبنسبة مولية (Mg/ Al= 5) بطريقة التبادل الأيوني المباشر

ثابت السرعة وزمن النصف للرتبة الثانية الكاذبة	الرتبة الثانية الكاذبة	معادلة باشكار	الرتبة الاولى	الرتبة الصفرية	اعلى زمن (min)	اعلى تحررية %	(Mol.L <sup>-1</sup> ) التركيز	المحاليل المائية
---	------------------------	---------------	---------------	----------------	----------------	---------------	--------------------------------	------------------

Result and Discussion ..... النتائج والمناقشة

t <sub>1/2</sub> (min)	KX 10 <sup>-4</sup> (L.Mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>							
143	0.412	0.999	0.755	0.611	0.524	2750	92	0.5	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
318	0.087	0.998	0.966	0.886	0.802	2750	77	0.005	
279	0.183	0.996	0.861	0.846	0.676	2400	89	0.5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
237	0.249	0.998	0.954	0.84	0.723	2720	81	0.005	

جدول ٦ : قيم النسبة المئوية لتحرر الايون العضوي الريفامبسين المتحرر من المركب النانوي

الهجينى Mg- Al- Rif- LDHs في الاوساط المائية المختلفة وبنسبة مولية (Mg/ Al= 4)

بطريقة الترسيب المشترك (Co- Precipitation)

ثابت السرعة وزمن النصف للرتبة الثانية الكاذبة		الرتبة الثانية الكاذبة	معادلة باشكار	الرتبة الاولى	الرتبة الصفرية	اعلى زمن (min)	اعلى تحررية %	التركيز (Mol.L <sup>-1</sup> )	المحاليل المائية
t <sub>1/2</sub> (min)	KX 10 <sup>-4</sup> (L.Mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>				اعلى زمن (min)	اعلى تحررية %	التركيز (Mol.L <sup>-1</sup> )	المحاليل المائية
312	0.063	0.993	0.952	0.96	0.808				
273	0.148	0.994	0.964	0.941	0.859	2750	83	0.005	
125	0.316	0.998	0.978	0.894	0.807	2720	80	0.5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
89	0.389	0.997	0.897	0.872	0.837	2750	74	0.005	

جدول ٧ : قيم النسبة المئوية لتحرر الايون العضوي الريفامبسين المتحرر من المركب النانوي

الهجينى Mg- Al- Rif- LDHs في الاوساط المائية المختلفة وبنسبة مولية (Mg/ Al= 5)

بطريقة الترسيب المشترك (Co- Precipitation)

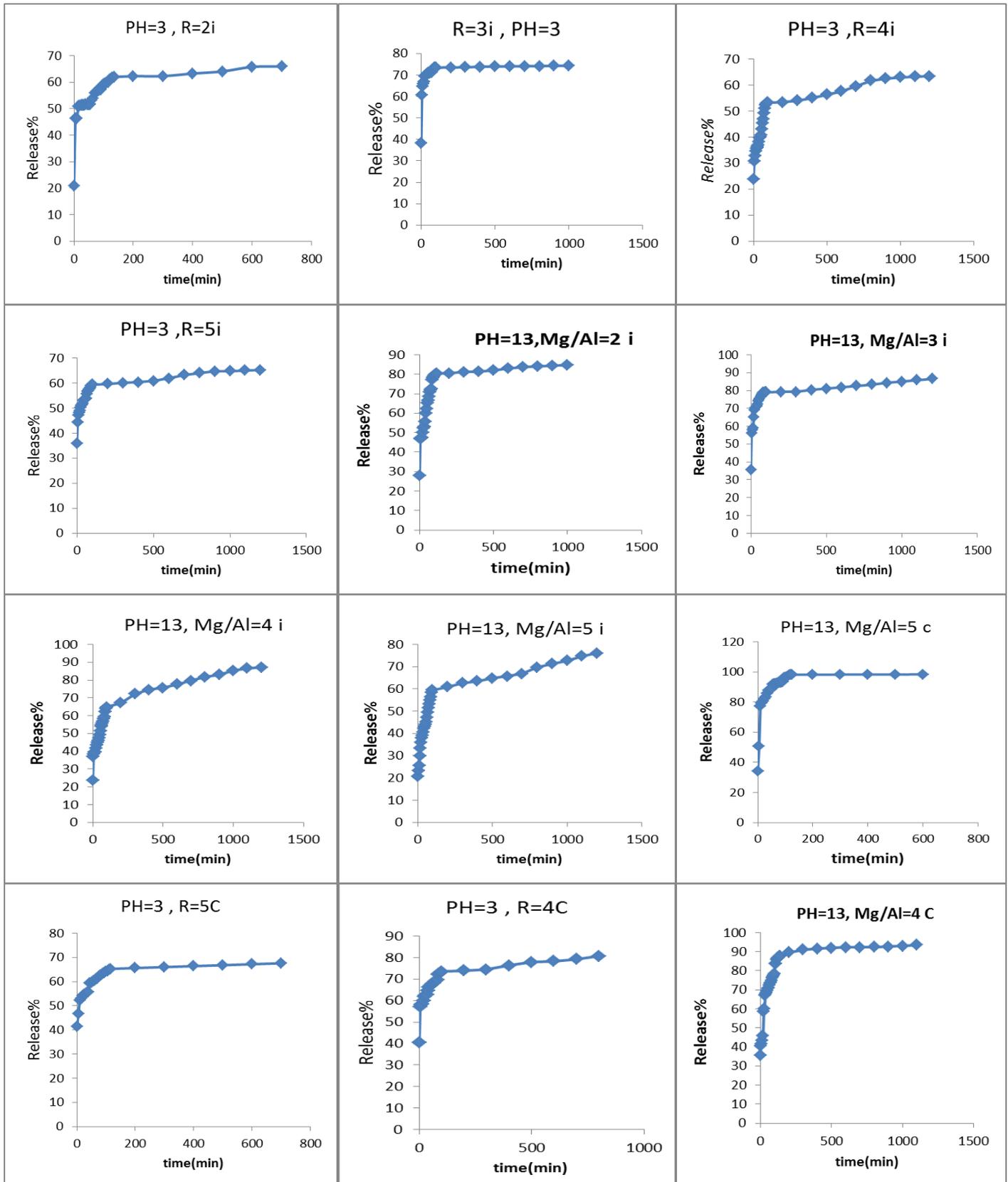
ثابت السرعة وزمن النصف للرتبة الثانية الكاذبة		الرتبة الثانية الكاذبة	معادلة باشكار	الرتبة الاولى	الرتبة الصفرية	اعلى زمن (min)	اعلى تحررية %	(Mol.L <sup>-1</sup> ) التركيز	المحاليل المائية
---	--	------------------------	---------------	---------------	----------------	----------------	---------------	--------------------------------	------------------

$t_{1/2}$ (min)	$KX 10^{-4}$ ( $L.Mg^{-1}.min^{-1}$ )	$R^2$							
100	0.146	0.995	0.95	0.914	0.82	2750	76	0.5	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
81	0.258	0.999	0.842	0.677	0.642	2750	67	0.005	
64	0.183	0.996	0.984	0.931	0.847	2300	83	0.5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
68	0.844	0.996	0.785	0.805	0.757	2720	72	0.005	

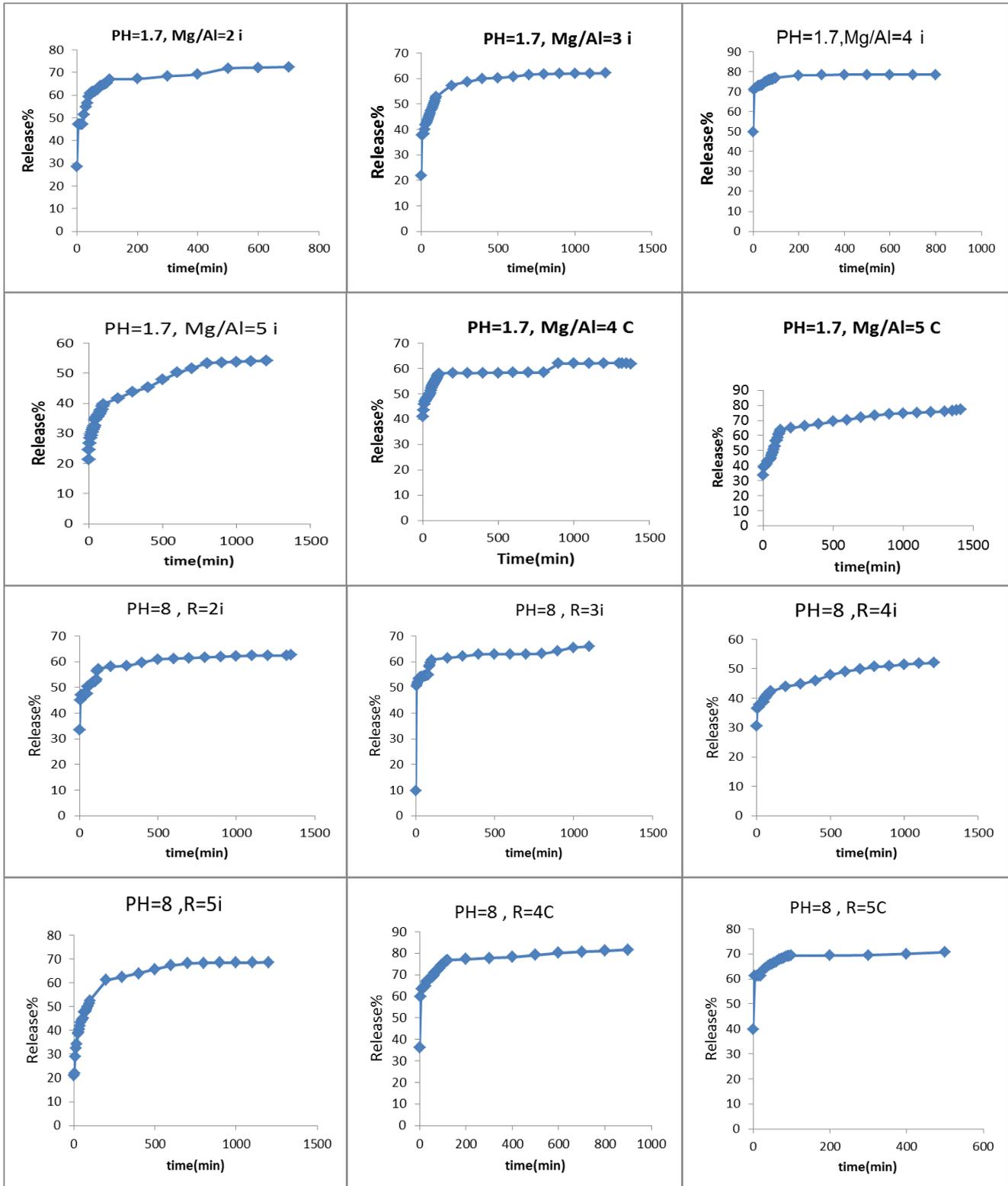
### ٣-٥ تأثير تغير الدالة الحامضية على النسبة المئوية للتححر:

تمت دراسة تأثير تغير الدالة الحامضية عند (pH= 1.7, 3, 8, 13) على تححر الاينيون العضوي الريفامبسين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي باختلاف النسب المولية (R= 2, 3, 4, 5)، باستخدام المعادلة (٣-١) وعن طريق رسم قيم  $C_t / C_f \times 100$  مقابل (t) ومن التححر كما في الاشكال التالية ثم استخراج قيم النسب المئوية وكذلك استخراج قيم ( $k_2$ ) وقيم ( $t_{1/2}$ ) وقيم ( $R^2$ ) وتطبيق معادلة الرتبة الثانية الكاذبة والاولى والصفيرية ومعادلة (Bhaskar equation) ومقارنتها، ومن خلال استخراج قيم معامل الارتباط ( $R^2$ ) نلاحظ ان معادلة الرتبة الثانية الكاذبة هي الاكثر انطباقاً من الاخرى ونلاحظ هنا ان الوسط هو مشابه لايوساط السائل المعدي والمعوي من حيث الدالة الحامضية حيث يتحرر الدواء الريفامبسين في الامعاء عند pH= 13 اما الوسط المعدي عند pH= 1.7.

Result and Discussion ..... النتائج والمناقشة



شكل ١٧ : النسبة المئوية لتحرر الايون العضوي الريفامبسين من طبقات المركب النانوي الهجيني Mg- Al- Rif- LDHs ، في المحاليل المائية ذات الدوال الحامضية المختلفة (3, 13). (pH= 13, 3).



شكل ١٨ : النسبة المئوية لتحرر الايون العضوي الريفامبسين من طبقات المركب النانوي الهجينى Mg- Al- Rif- LDHs ، في المحاليل المائية ذات الدوال الحامضية المختلفة (pH= 1.7, 8).

جدول ٨ : قيم النسبة المئوية لتحرر الايون العضوي الريفامبسين من المركب النانوي الهجينى Mg- Al- Rif- LDHs في المحاليل المائية ذات الدوال الحامضية المختلفة وبنسبة مولية (Mg/ Al= 2, 3 بطريقة التبادل الأيوني المباشر).

ثابت السرعة وزمن النصف للرتبة الثانية الكاذبة		الرتبة الثانية الكاذبة	معادلة باشكار	الرتبة الاولى	الرتبة الصفريية	اعلى زمن (min)	اعلى تحررية %	الدالة الحامضية	النسبة المولية
$t_{1/2}$ (min)	$KX \cdot 10^{-4} (L.Mg^{-1}.min^{-1})$	$R^2$							
3.4	174	0.999	0.86	0.725	0.581	2820	77	1.7	٢
0.52	115	0.999	0.784	0.635	0.513	2790	70	3	
1.12	524	0.998	0.926	0.825	0.76	2940	67	8	
6.3	92	0.996	0.866	0.854	0.596	2850	93	13	
30	6	0.994	0.917	0.832	0.741	2970	71	1.7	3
17	10	0.999	0.603	0.494	0.334	2870	77	3	
49	3	0.998	0.827	0.727	0.532	2200	70	8	
17	12	0.994	0.585	0.563	0.415	2880	94	13	

جدول ٩ : قيم النسبة المئوية لتحرر الايون العضوي الريفامبسين من المركب النانوي الهجينى  
 Mg- Al- Rif- LDHs في المحاليل المائية ذات الدوال الحامضية المختلفة وينسب مولية ( Mg/  
 بطريفة التبادل الايوني المباشر. (Al= 4, 5

ثابت السرعة وزمن النصف للرتبة الثانية الكاذبة		الرتبة الثانية الكاذبة	معادلة باشكار	الرتبة الاولى	الرتبة الصفريية	اعلى زمن (min)	اعلى تحررية %	الدالة الحامضية	النسبة المولية
$t_{1/2}$ (min)	$KX 10^{-4}$ (L.Mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$R^2$							
0.816	510	0.999	0.558	0.427	0.297	2810	80	1.7	٤
5.016	83	0.996	0.958	0.878	0.785	2880	74	3	
7.22	57	0.989	0.97	0.966	0.941	2880	64	8	
8.54	48	0.998	0.989	0.934	0.753	2850	95	13	
9.65	47	0.997	0.968	0.86	0.807	2850	61	1.7	٥
4.04	112	0.991	0.93	0.946	0.885	2880	80	3	
15	30	0.986	0.928	0.895	0.805	2880	73	8	
10.2	44	0.986	0.864	0.894	0.809	2880	97	13	

جدول ١٠ : قيم النسبة المئوية لتحرر الايون العضوي الريفامبسين من المركب النانوي الهجين LDHs - Rif - Al - Mg في المحاليل المائية ذات الدوال الحامضية المختلفة وبنسب مولية (Mg/Al=4, 5) بطريقة الترسيب المشترك (Co- precipitation).

ثابت السرعة وزمن النصف للرتبة الثانية الكاذبة		الرتبة الثانية الكاذبة	معادلة باسكار	الرتبة الاولى	الرتبة الصفرية	اعلى زمن (min)	اعلى تحررية %	الدالة الحامضية	النسبة المولية
$t_{1/2}$ (min)	$KX \cdot 10^{-4}$ (L.Mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$R^2$							
0.468	237	0.998	0.918	0.822	0.764	2970	70	1.7	٤
5.59	198	0.997	0.969	0.974	0.821	2100	82	3	
5.2	173	0.998	0.95	0.92	0.714	2820	88	8	
0.252	440	0.999	0.943	0.858	0.492	2730	90	13	
1.309	694	0.991	0.896	0.937	0.835	3120	89	1.7	٥
5.09	178	0.997	0.914	0.849	0.744	2850	77	3	
0.858	1059	0.999	0.638	0.498	0.371	1410	73	8	
0.242	3756	1	0.774	0.631	0.197	1800	91	13	

ومن خلال قيم النسبة المئوية للتحرر المدرجة في الجداول (١٠-٢) يلاحظ ما يلي:

اولاً: ان النسب المئوية لتحرر الايون العضوي الريفامبسين من بين الطبقات المركبات النانوية الهجينة LDHs - Rif - Al - Mg ، المحضر بطريقة التبادل الايوني هي اعلى تحررية من الايون العضوي (Rif) المتحرر من LDHs - Rif - Al - Mg ، المحضر بطريقة الترسيب المشترك Co- precipitation.

## Result and Discussion ..... النتائج والمناقشة

ثانياً: ان اعلى قيمة للنسب المئوية لتحرر الايون العضوي الريفامبسين في الوسط المائي بأختلاف الدوال الحامضية، عند  $R=2$  كانت تتبع الترتيب التالي  $8 > 3 > 1.7 > 13$  اما بالنسبة لـ  $R=3$  يتبع التسلسل التالي  $8 > 1.7 > 3 > 13$  اما بالنسب لـ  $R=4$  يتبع التسلسل التالي  $8 > 3 > 13$  من المركب النانوي الهجينى  $Mg-Al-Rif-LDHs$ ، المحضر بطريقة التبادل الأيوني المباشر.

ثالثاً: ان اعلى قيمة للنسبة المئوية لتحرر الايون العضوي الريفامبسين من المركب النانوي الهجينى المحضر بطريق الترسيب المشترك عند الاوساط المائية بأختلاف الدوال الحامضية، عند  $R=4$  كانت تتبع الترتيب التالي  $1.7 > 3 > 8 > 13$  اما بالنسبة الى  $R=5$  كانت تتبع الترتيب التالي  $1.7 > 3 > 13$ .

رابعاً: ان اعلى قيمة للنسب المئوية لتحرر الايون العضوي الريفامبسين هي عند النسب المولية ( $R=5$ ) من المركب النانوي الهجينى  $Mg-Al-Rif-LDHs$ ، المحضر بطريقة التبادل الايوني وهذا ما يؤكد طيف الاشعة السينية الذي اظهر اعلى بلورية للنظام.

خامساً: ان اعلى قيمة للنسب المئوية لتحرر الايون العضوي الريفامبسين من طبقات المركب النانوي الهجينى في الاوساط المائية عند الدالة الحامضية  $pH=13$  وفي جميع النسب المولية  $R=2, 3, 4, 5$  وذلك بسبب وجود ايونات ( $OH^-$ ) بنسبة كبيرة في المحلول ولصغر حجمها مما يسمح لها بالتبادل الايوني مع الايون العضوي داخل الطبقات ثنائية الهيدروكسيد  $Mg-Al-Rif-LDHs$  بشكل كبير وعدم وجود ايونات منافسة اخرى.

سادساً: ان المركب النانوي الهجينى  $Mg-Al-Rif-LDHs$  هو اكثر استقرار في الوسط الحامضى وهذا يعود الى القيم الواظنة للنسبة المئوية لتحرر الايون العضوي الريفامبسين، مقارنة بالوسط القاعدي الغير مستقر حيث ايونات ( $Al^{3+}$ ) تذوب بسهولة في الوسط القاعدي على شكل  $Al(OH)_4^-$  او بشكل اللامائي  $AIO_2^-$ ، لذلك ايونات ( $Al^{3+}$ ) في الطبقات من نوع البروسايت تترشح خارج وداخل المحلول وهذا يعرف بطبقات ثنائية الهيدروكسيد الفاقدة للاستقرارية بدون وجود الكايتون الثلاثي التكافؤ ( $Al^{3+}$ )<sup>(110)</sup>.

## Result and Discussion ..... النتائج والمناقشة

سابعاً: من ملاحظة قيم ( $R^2$ ) المدرجة في الجداول (١٠-٢) لكل رتبة على التوالي (الصفريّة والاولى والثانية الكاذبة) سوف يتضح ان قيم ( $R^2$ ) لمعادلة الرتبة الثانية الكاذبة هي الاكثر انطباقاً وهذا يدل على ان العملية تكون خاضعة للرتبة الثانية الكاذبة.

### ٣- 6 دراسة حركية التفاعل : Release kinetics

لدراسة حركية التبادل الايوني تم تطبيق معادلات الرتبة الصفريّة والاولى والثانية الكاذبة للانتشار كما في الاشكال (١٦-٢).

$$C_t = K_0 t \dots\dots\dots (2-3) \quad (\text{zero order})$$

$$- \text{Log} (1 - C_t / C_f) = K_1 t / 2.303 \dots\dots\dots (3-3) \quad (\text{first order})$$

$$t / C_t = 1 / K_2 C_f^2 + t / C_f \dots\dots\dots (4-3) \quad (\text{second order})$$

$$- \text{Log} (1 - C_t / C_f) = K_d t^{0.5} / 2.303 \dots\dots\dots (5-3) \quad (\text{Bhaskar equation})$$

وفقاً لمعادلة الرتبة الصفريّة اعلاه فقد تم رسم قيم ( $C_t$ ) مقابل الزمن ( $t$ ) وتم معرفة معامل الارتباط ( $R^2$ ) ولوحظ انحراف القيم عن الخط المستقيم مما يدل على عدم مطاوعة هذه العملية للرتبة الصفريّة و كما في الجداول (١٠-٢).

وكذلك يلاحظ من خلال رسوم الرتبة الاولى الكاذبة انحراف القيم عن الخط المستقيم مما يدل على عدم مطاوعة هذه العملية للرتبة الاولى الكاذبة، لذلك طبقت معادلة الرتبة الثانية الكاذبة ومعادلتها الخطية كما في اعلاه حيث تم رسم قيم  $t / C_t$  مقابل الزمن ( $t$ )، لنحصل على الخط المستقيم الذي ميله  $1 / C_f$  وقطعة  $1 / K_2 C_f^2$  بالتالي تمكنا من استخراج قيم ثابت السرعة للرتبة الثانية الكاذبة ( $K_2$ ) وقيم ( $R^2$ ) المدرجة في الجداول (١٠-٢).

ان الدراسات الحركية الكيميائية وضحت من خلال معادلات الرتب الصفريّة والاولى والثانية الكاذبة كما في الاشكال (17-21)، كذلك بينت معادلة (Bhaskar) سلوك تحررية الايون العضوي

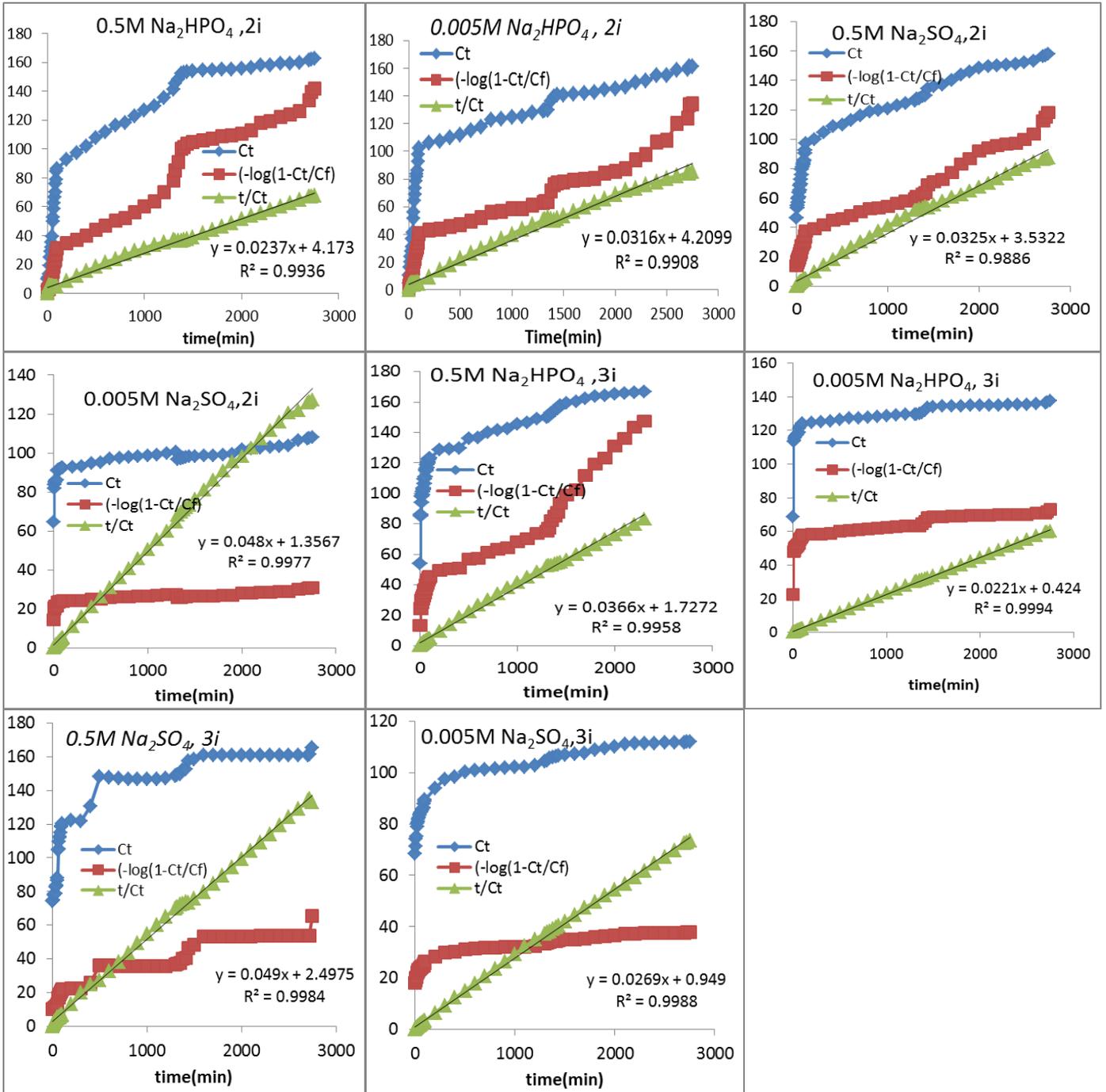
## Result and Discussion ..... النتائج والمناقشة

الرايفامبسين من بين طبقات المركب النانوي الهجين بالإضافة إلى معادلات الرتبة الثانية للانتشار الجديدة في الاشكال (26 - 22).

ان قيمة ثابت السرعة التفاعل الكيميائي ترتبط مع قيمة معامل الارتباط ( $R^2$ ) كما في الجداول (2 - 10). فعندما تزداد قيمة ( $R^2$ ) تزداد قيمة ( $K_2$ ) المطبقة في معادلة الرتبة الثانية الكاذبة للانتشار، المحلول المائي لايونات الفوسفات يملك اعلى قيمة ثابت السرعة للرتبة الثانية ( $K_2$ ) كما في الجدول رقم (3).

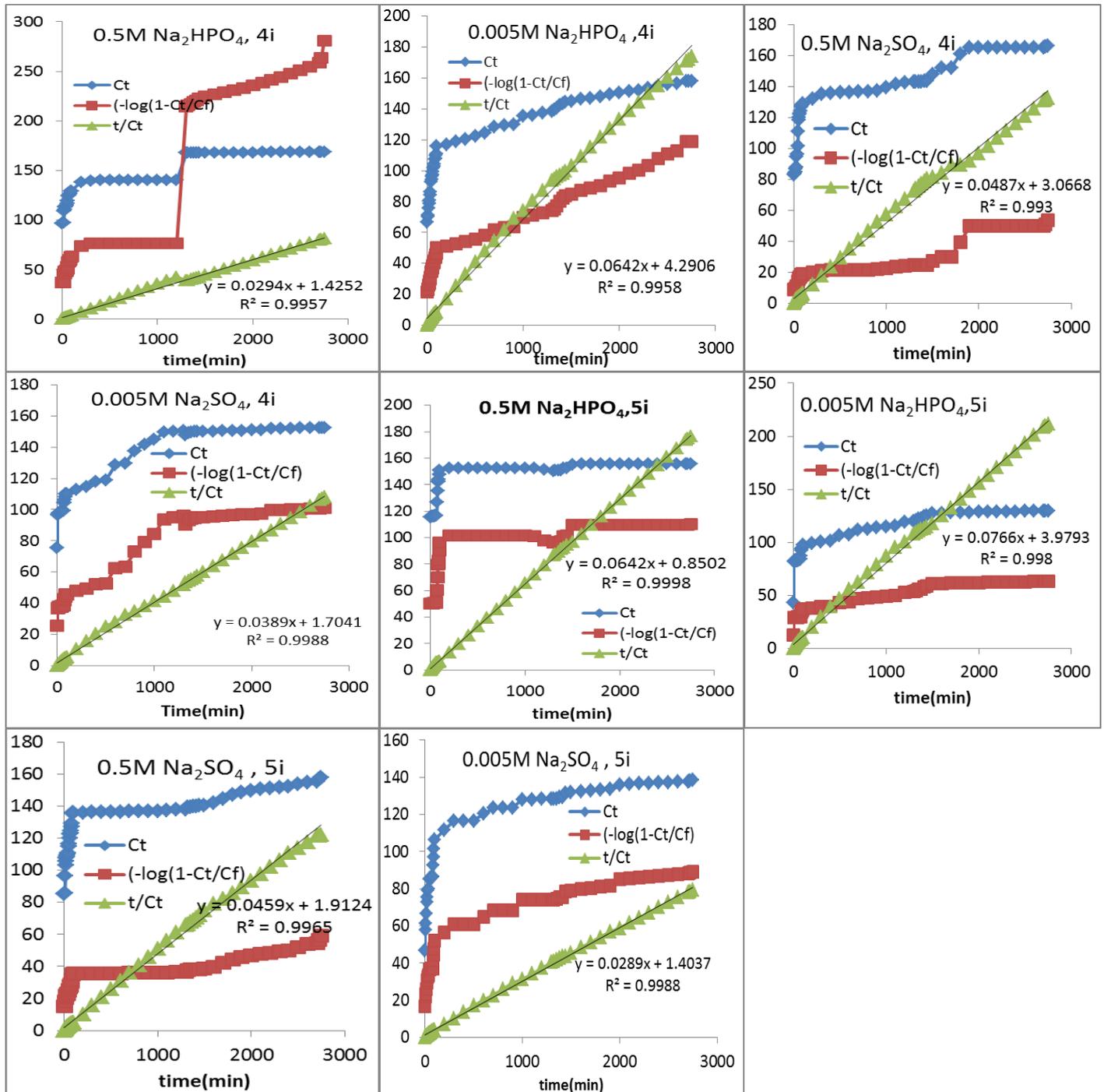
لذلك فان ثابت سرعة التفاعل وسرعة التحرر تعتمد على النسبة المولية (  $Mg/ Al= R= 2, 3, 4$  )، طبيعة المحلول المائي وتركيز المحلول المائي، بشكل عام وايونات الريفامبسين المتبادلة في وسط ايونات الفوسفات تملك اعلى قيم من ثابت سرعة التفاعل للرتبة الثانية، ان اعلى قيمة للنسبة المئوية للتحرر الايون العضوي في المحلول المائي لايونات الفوسفات والكريات من بين طبقات المركب النانوي الهجين تزداد بزيادة التراكيز الابتدائية، ان قيمة النسبة المئوية للتحرر عند المحلول المائي لايونات الفوسفات بتركيز 0.5 مولاري هي اعلى ما يمكن لذلك تكون 0.005 مولاري > 0.5 مولاري كما في الجدول رقم (2).

ان اعلى قيمة للنسبة المئوية للتحرر الايون العضوي الريفامبسين من بين طبقات المركب النانوي الهجين  $Mg- Al- Rif- LDHs$  في المحلول المائي لايونات الفوسفات وذلك لان ايونات الفوسفات تملك الفة قوية باتجاه الطبقات ثنائية الهيدروكسيد LDHs مقارنة بأيونات الكبريتات التي تكون اقل قيمة تحررية، بالإضافة الى ان ايونات الفوسفات لها اشكال رنينية تجعله انيون مستقر اكثر ويختزل الشحنة السالبة مما يجعله اقل حجماً وكذلك السالبة الكهربائية اعلى من ايونات الكبريتات فيكون دخوله بين طبقات ثنائية الهيدروكسيد اسرع واكبر. (110)

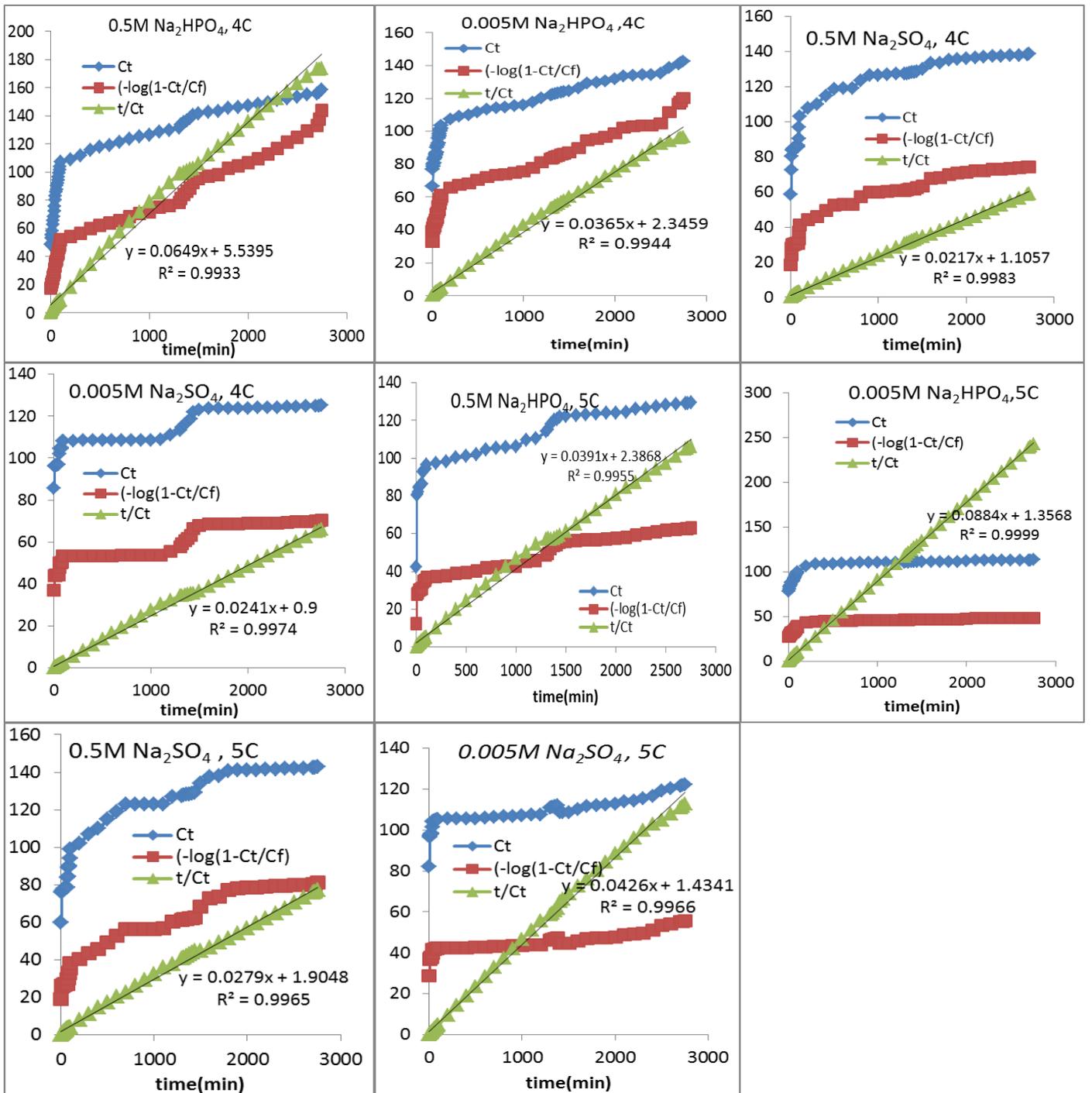


## Result and Discussion ..... النتائج والمناقشة

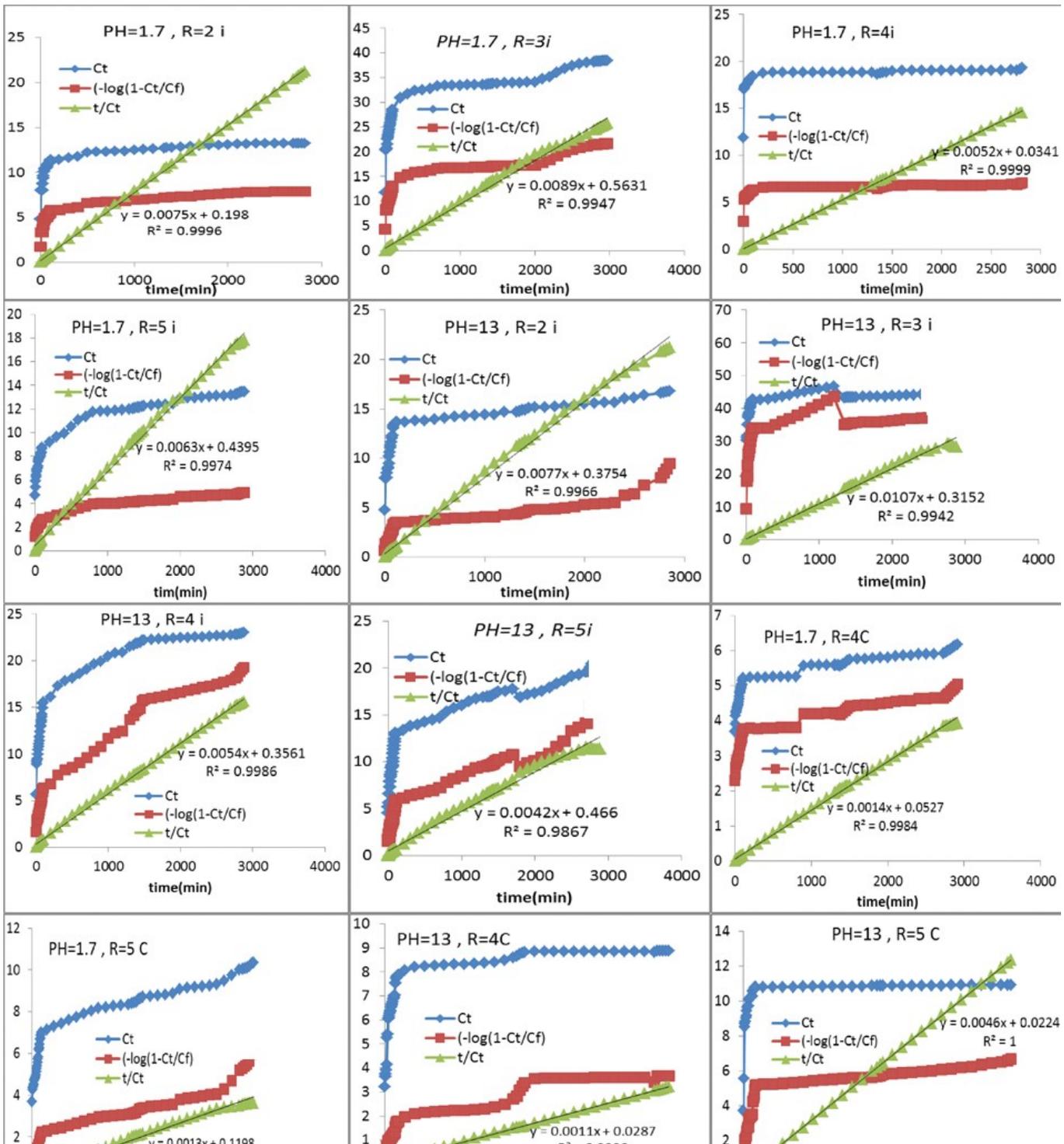
شكل ١٩ : معادلة الرتبة الصفرية، والاولى والثانية الكاذبة لبيان تحررية الايون العضوي الريفامبسين من بين طبقات المركب النانوي الهجين Mg- Al- Rif- LDHs المحضر بطريقة التبادل الأيوني غير المباشر عند المحاليل المائية المختلفة وعند تراكيز مختلفة وينسب مولية (Mg/ ) (Al= 2, 3).



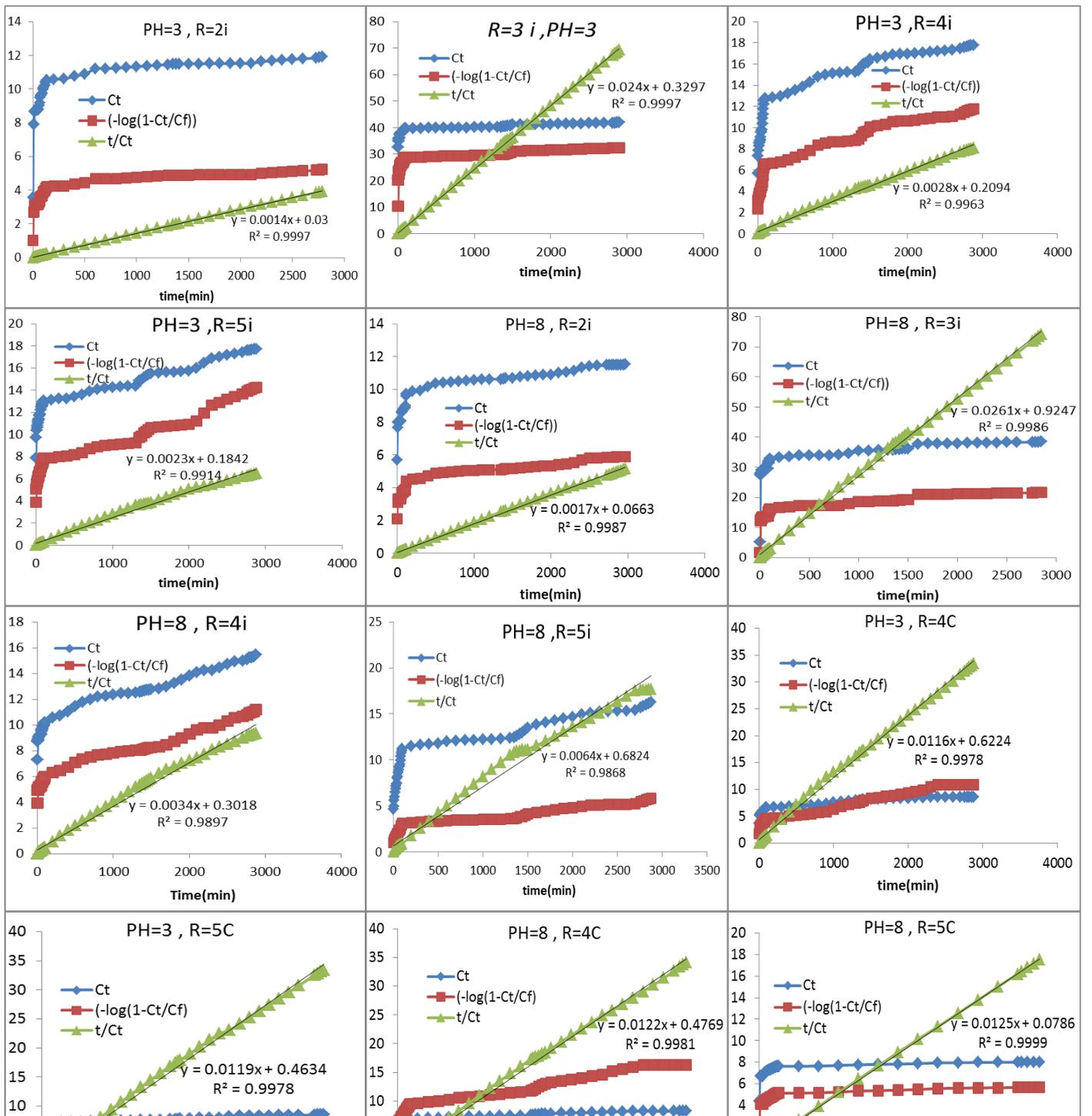
شكل ٢٠ : معادلة الرتبة الصفرية، والاولى والثانية الكاذبة لبيان تحررية الايون العضوي الريفامبسين من بين طبقات المركب النانوي الهجين Mg- Al- Rif- LDHs المحضر بطريقة التبادل الايوني غير المباشر عند المحاليل المائية المختلفة وعند تراكيز مختلفة وبنسب مولية (Mg/ ) (Al= 4, 5).



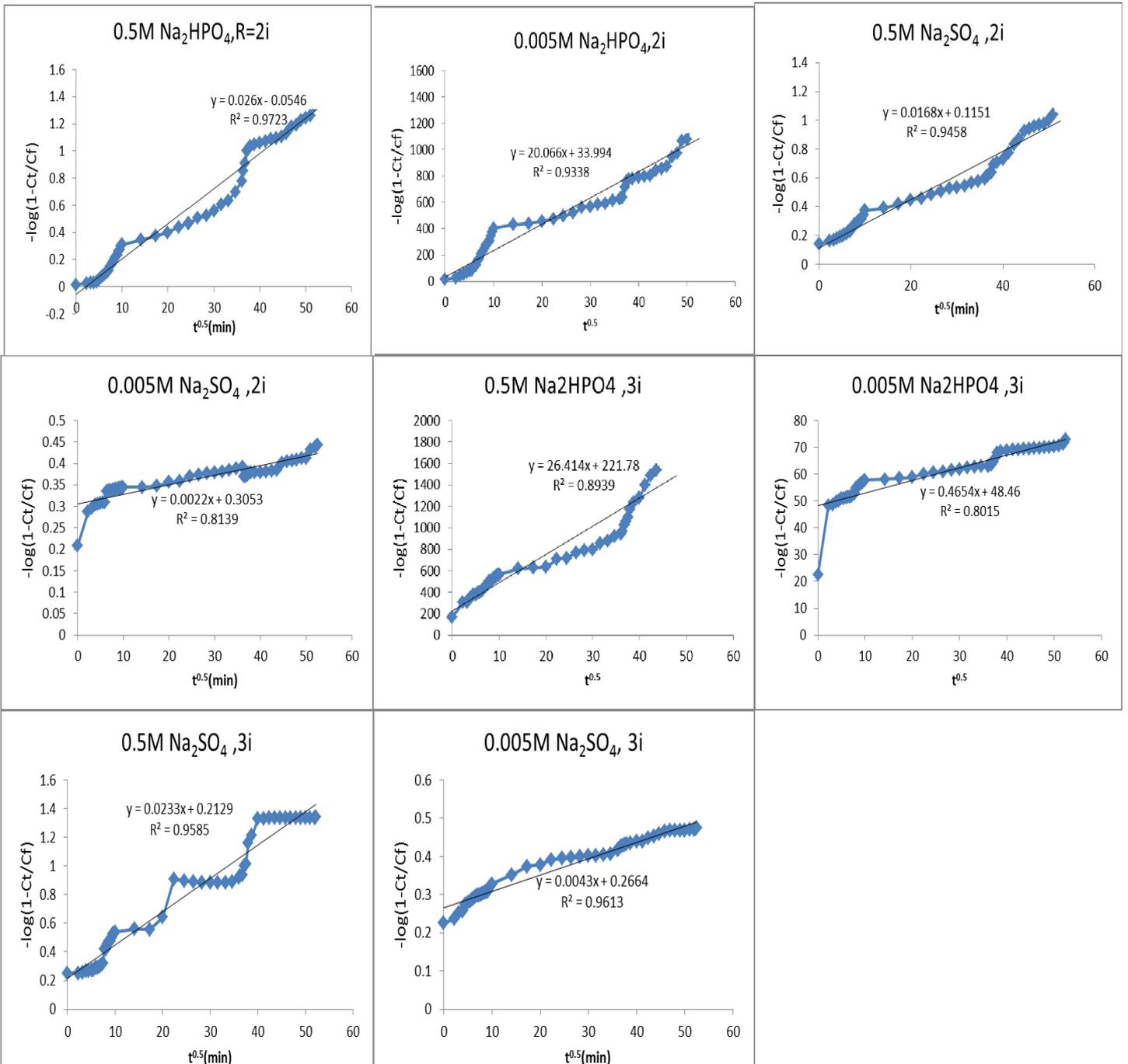
شكل ٢١ : معادلة الرتبة الصفرية، والاولى والثانية الكاذبة لبيان تحررية الايون العضوي الريفامبسين من بين طبقات المركب النانوي الهجين Mg- Al- Rif- LDHs المحضر بطريقة الترسيب المشترك (Co- Precipitation) عند المحاليل المائية المختلفة وعند تراكيز مختلفة وبنسب مولية (Mg/ Al= 4, 5).



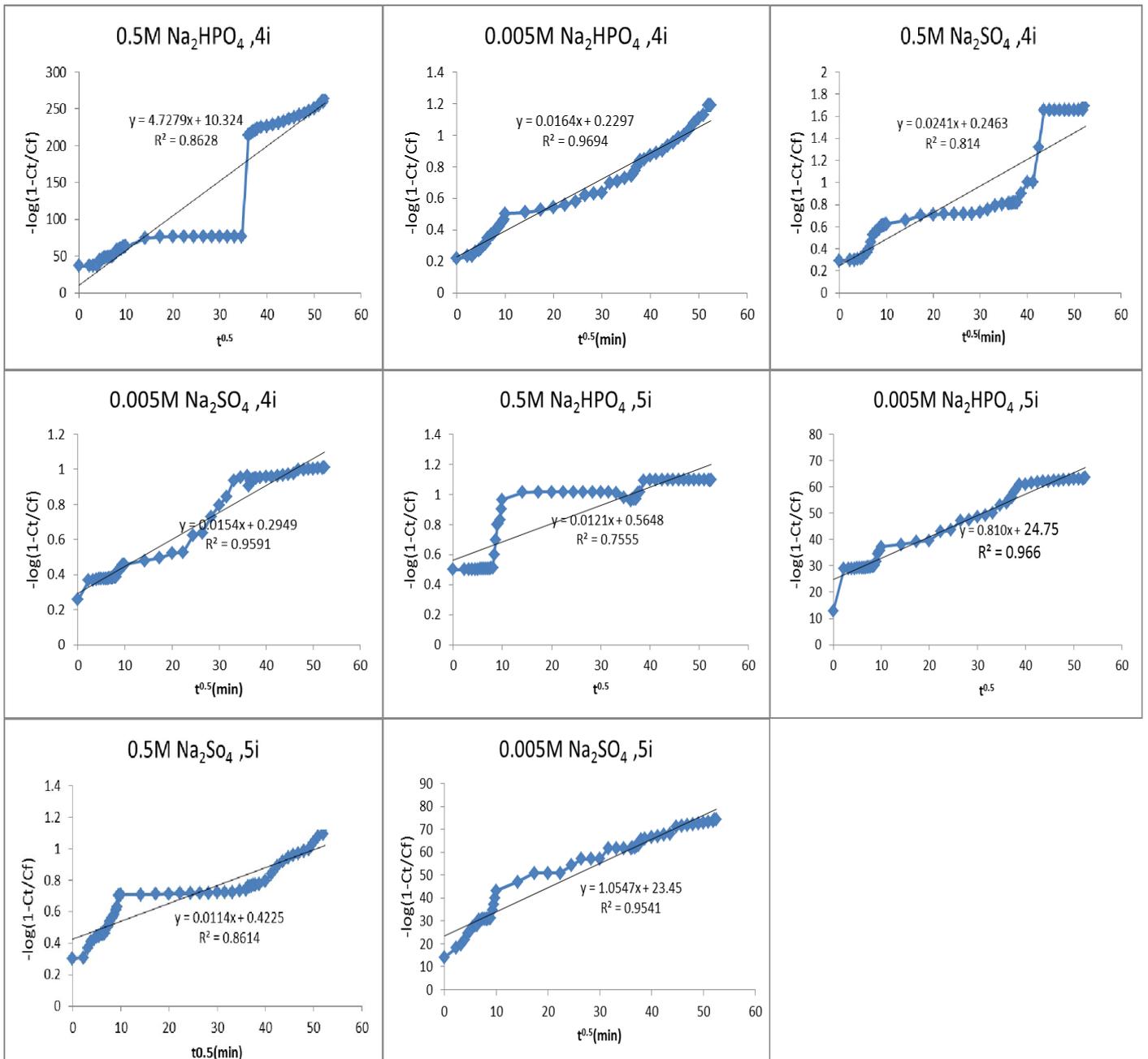
شكل ٢٢ : معادلة الرتبة الصفرية، والاولى والثانية الكاذبة لبيان تحررية الايون العضوي الريفامبسين من بين طبقات المركب النانوي الهجين Mg- Al- Rif- LDHs، في المحاليل المائية ذات الدوال الحامضية المختلفة (PH= 1.7, 13).



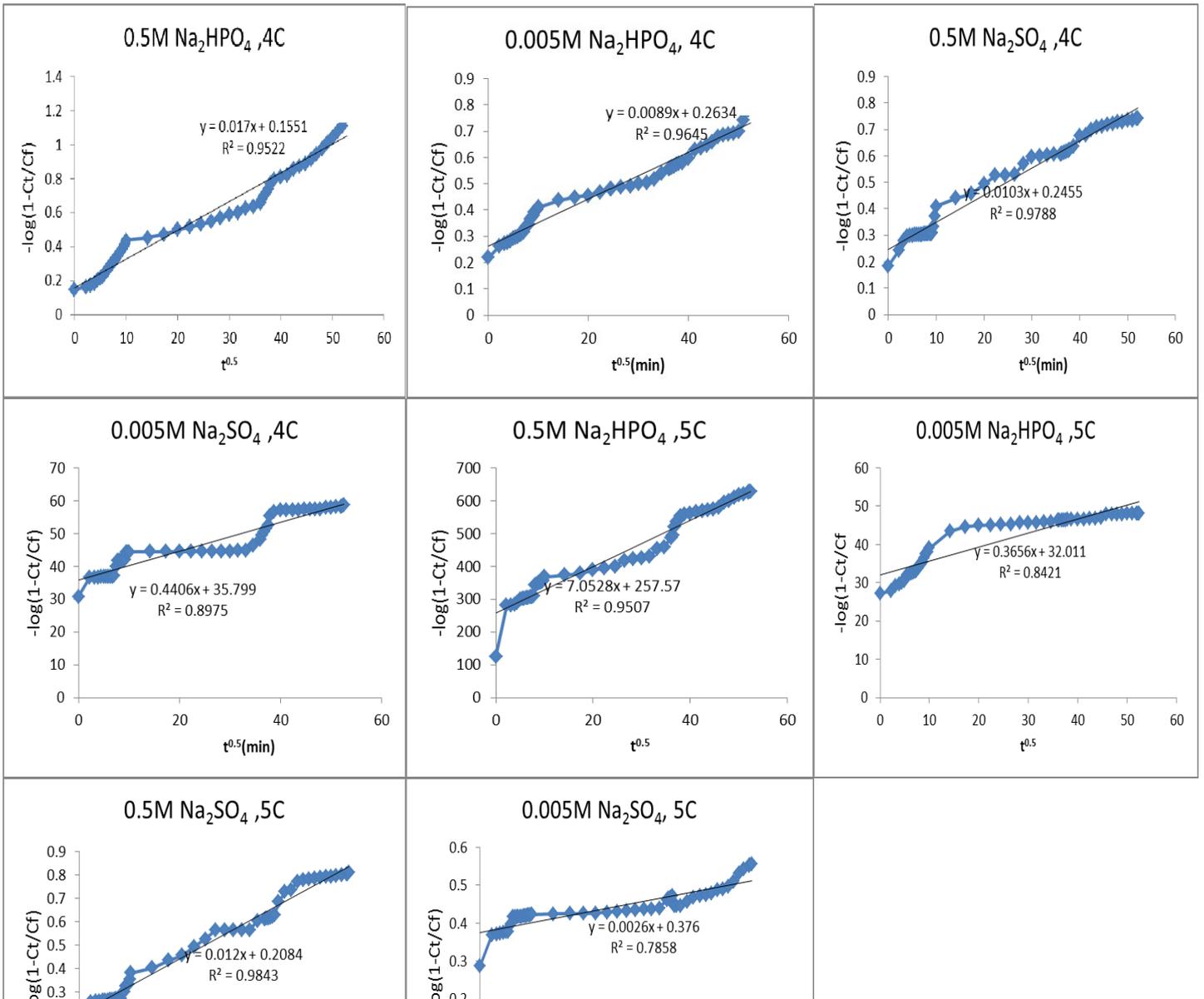
شكل ٢٣ : معادلة الرتبة الصفرية، والاولى والثانية الكاذبة لبيان تحررية الايون العضوي الريفامبسين من بين طبقات المركب النانوي الهجين Mg- Al- Rif- LDHs، في المحاليل المائية ذات الدوال الحامضية المختلفة (pH= 8, 3).



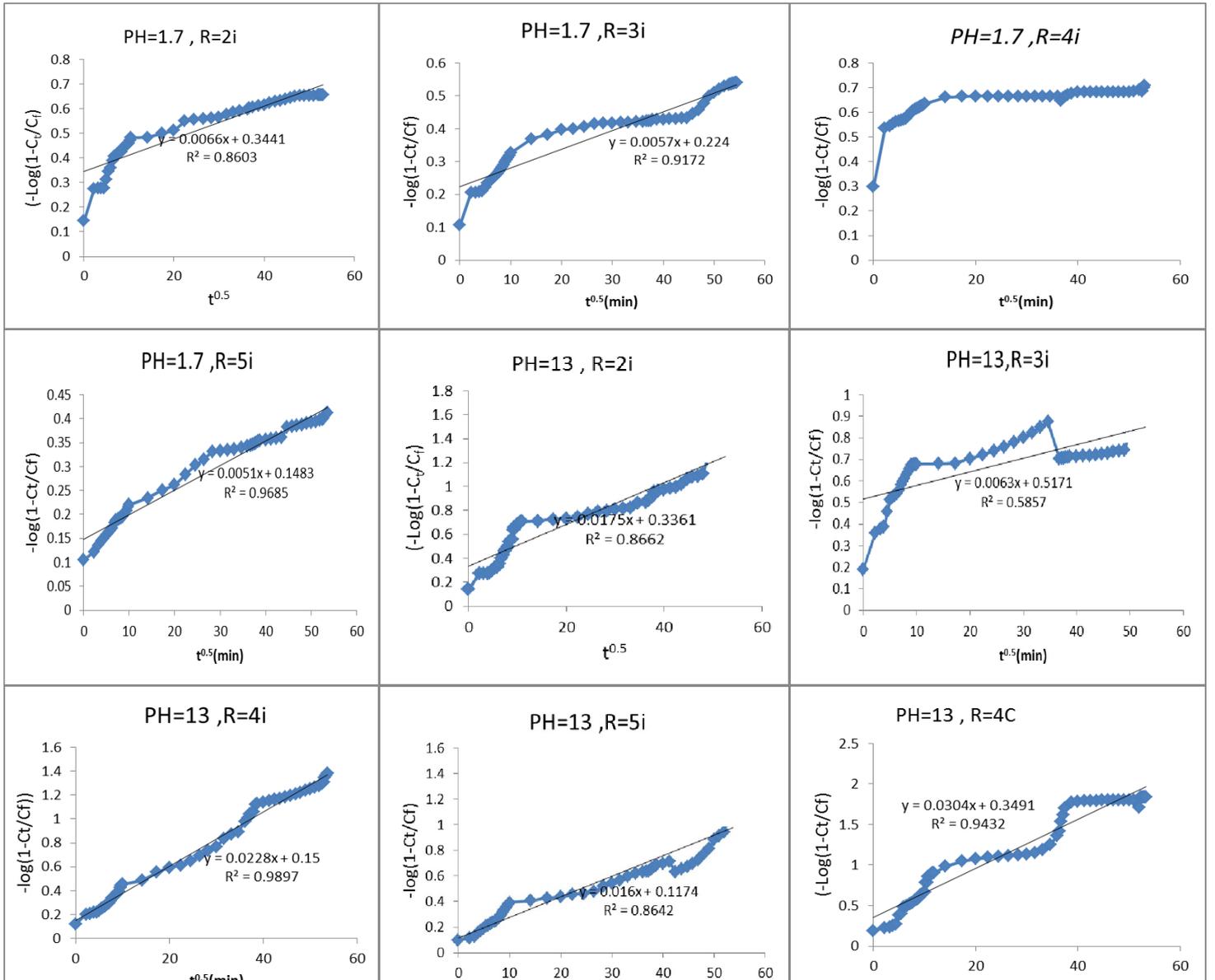
شكل ٢٤ : معادلة (Bhaskar)، لبيان تحررية الايون العضوي الريفامبسين من بين طبقات المركب النانوي الهجين Mg- Al- Rif- LDHs عند الوسط المائي لفوسفات الصوديوم وكبريتات الصوديوم وبتراكيز مختلفة وعند النسب المولية (Mg/ Al= 2, 3) وبطريقة التبادل الأيوني المباشر (ion- exchange).



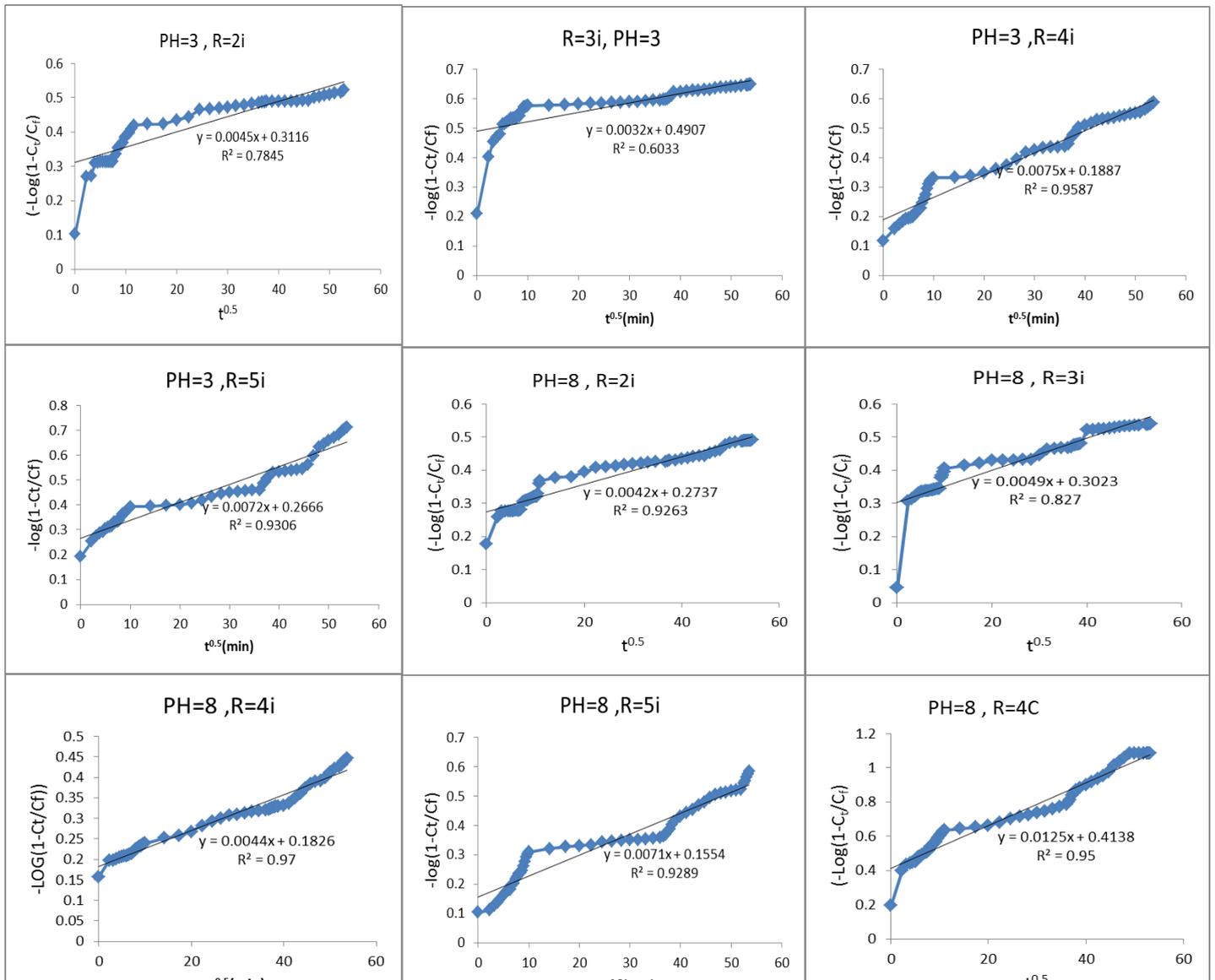
شكل ٢٥ : معادلة (Bhaskar)، لبيان تحررية الايون العضوي الريفامبسين من بين طبقات المركب النانوي الهجين Mg- Al- Rif- LDHs عند الوسط المائي لفوسفات الصوديوم وكبريتات الصوديوم وبتركيز مختلفة وعند النسب المولية (Mg/ Al= 4, 5) وبطريقة التبادل الايوني المباشر (ion- exchange).



شكل ٢٦ : معادلة (Bhaskar)، لبيان تحررية الايون العضوي الريفامبسين من بين طبقات المركب النانوي الهجين Mg- Al- Rif- LDHs عند الوسط المائي لفوسفات الصوديوم وكبريتات الصوديوم وبتراكيز مختلفة وعند (Mg/ Al= 4, 5) وبطريقة الترسيب المشترك Co-precipitation.



شكل ٢٧ : معادلة (Bhaskar)، لبيان تحررية الايون العضوي الريفامبسين من بين طبقات المركب النانوي الهجين LDHs- Rif- Al- Mg ، في المحاليل المائية ذات الدوال الحامضية المختلفة (pH= 1.7, 13)، وبنسب مولية مختلفة (R= 2, 3, 4, 5).



شكل ٢٨ : معادلة (Bhaskar)، لبيان تحررية الايون العضوي الريفامبسين من بين طبقات المركب النانوي الهجين Mg- Al- Rif- LDHs ، في المحاليل المائية ذات الدوال الحامضية المختلفة (pH= 3, 8)، وبنسب مولية مختلفة (R= 2, 3, 4, 5).

معادلة الرتبة الثانية الكاذبة المحورة:

ظاهرة الذوبان تحدث بواسطة عمليات التبادل الايوني بين الايون العضوي داخل الطبقات الثنائية الهيدروكسيد والايون القادم من المحلول مثل ايونات الفوسفات والكبريتات وغيرها، في المحلول المائي وتوصف العملية بواسطة حركات الرتبة الثانية الكاذبة للانتشار بسبب ميكانيكية التحرر، وتفسر على اساس عمليات التبادل الايوني بين الايون العضوي الريفامبسين المقحم داخل الطبقات الثنائية الهيدروكسيد وايونات الفوسفات او الكبريتات في المحلول المائي وهي تعتمد على الايونات الداخلة والخارجة، بالاضافة الى زمن الذوبان سوف يمثل الزمن الكلي لانقضاء الجزيئات الخارجة من الطبقات الثنائية الهيدروكسيد المضيفة لذلك سوف تمثل المعادلة الرئيسية الثانية الكاذبة الذوبان والانتشار، المعادلة التالية تمثل المعادلة المحورة لتقدير انتشار الجزيئات العضوية من خلال الطبقات الثنائية الهيدروكسيد الهجينة<sup>(١١٠)</sup>.

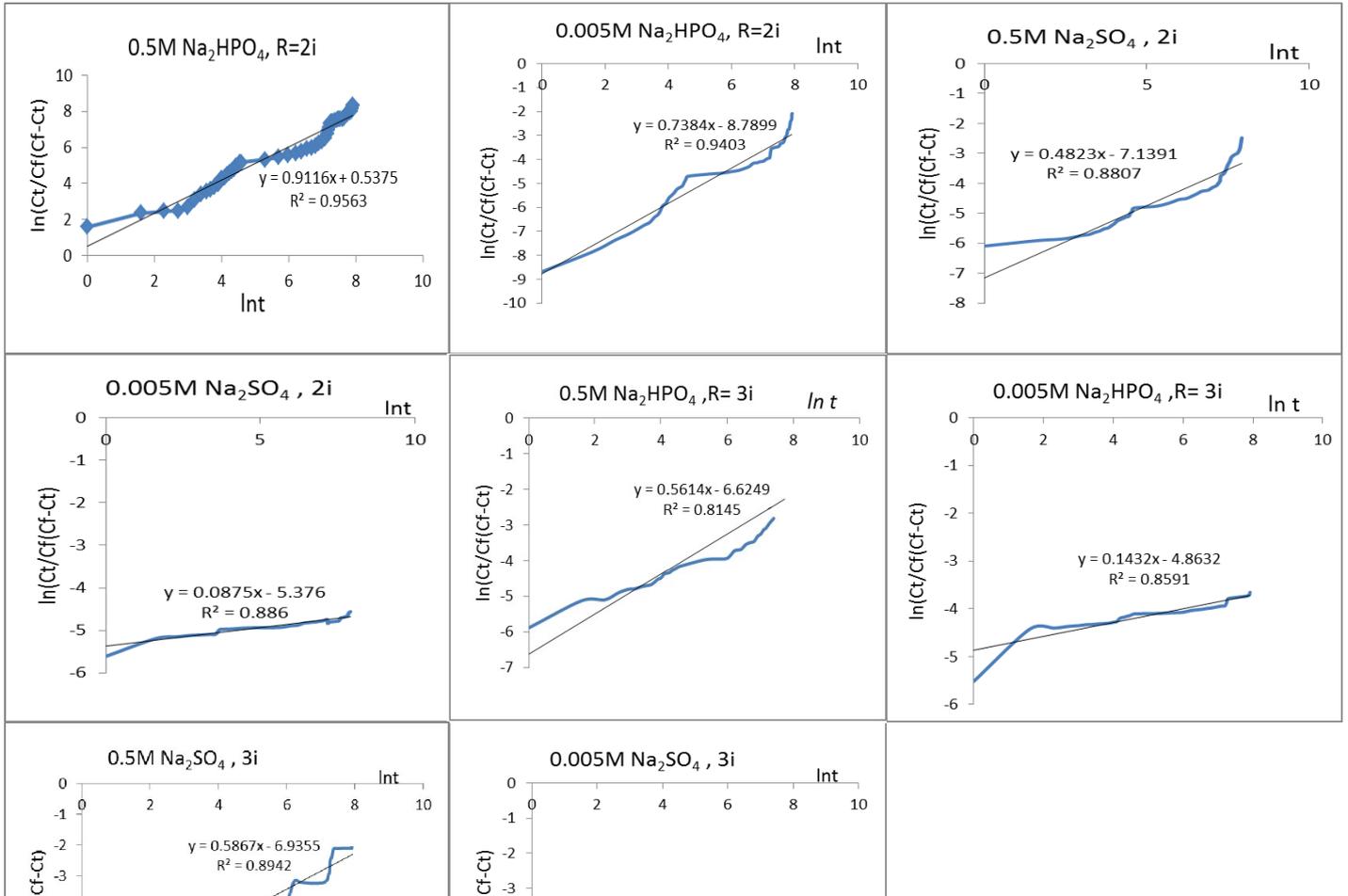
$$\ln C_t / C_f^2 - C_t C_f = \ln D / n-1 + (n-1) \ln t \dots\dots\dots(٦-3)$$

## Result and Discussion ..... النتائج والمناقشة

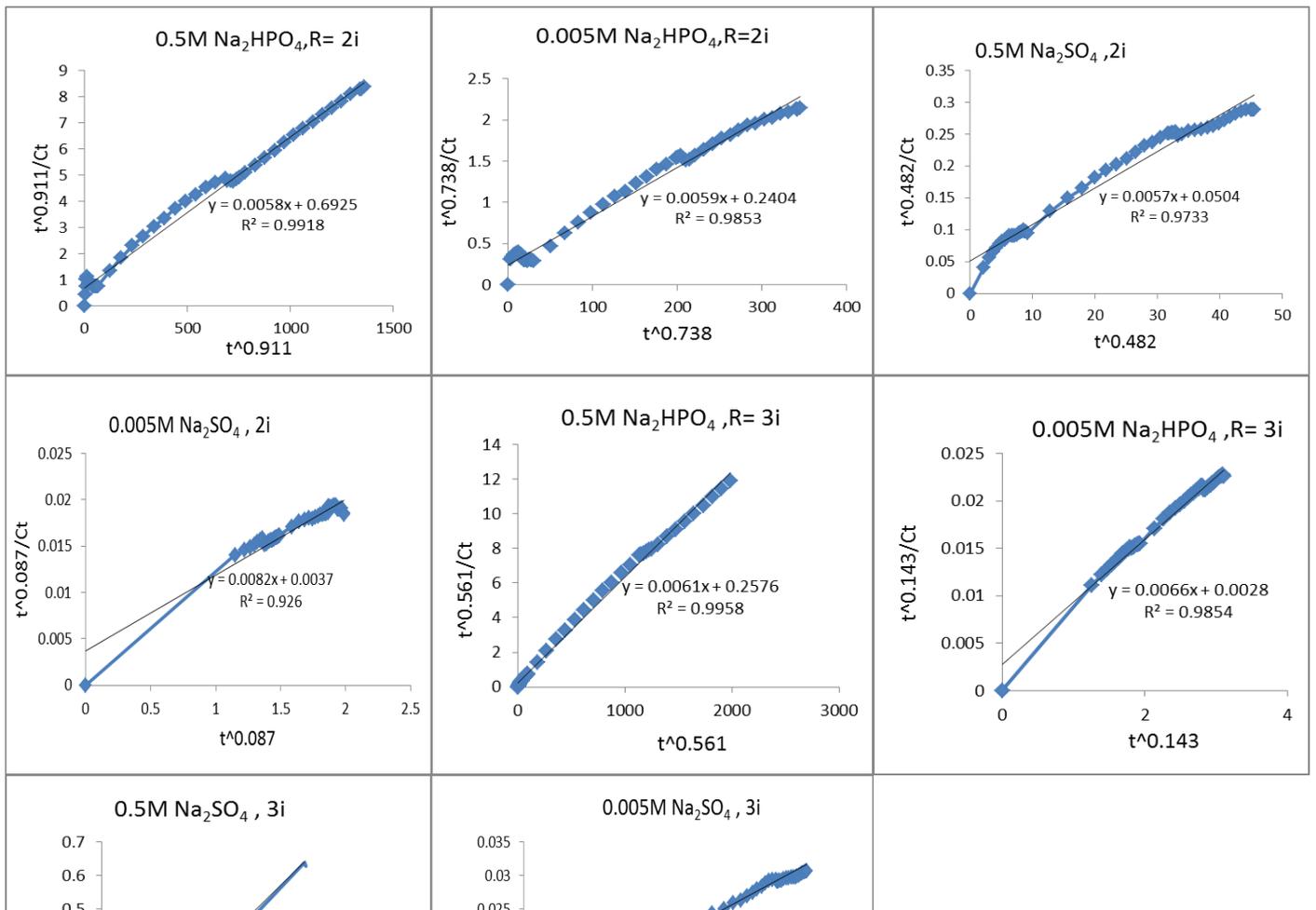
$$t^m / C_t = m / K_2 C_f^2 + t^m / C_f \dots\dots\dots (7-3)$$

من المعادلة رقم (٦-٣) نرسم قيم  $\ln C_t / C_f^2 - C_t C_f$  مقابل  $\ln t$  كما في الاشكال وذلك لاستخراج قيمة (m) التي تمثل قيمة الميل للخط المستقيم، وتكون دائماً قيمة m بين (0 < m < 1) والذي يمثل أس الانتشار (m).

أما المعادلة رقم (٧-٣) نرسم بين قيم  $t^m$  ومقابل  $t^m / C_t$  وذلك لاستخراج قيمة ثابت سرعة الانتشار ( $K_2$ ) من المعادلة (٧-٣) حيث  $\text{intercept} = m / K_2 C_f^2$  ، ومن معرفة قيمة m والقطع نستخرج قيمة ( $K_2$ )، وكذلك نستخرج قيمة ( $t_{1/2}$ ) عمر النصف للتفاعل  $t_{1/2} = m / K_2 \times C_f$  ، وكما موضح في الجداول السابقة.



شكل ٢٩ : قيمة  $\ln C_t / C_f^2 - C_t C_f$  مقابل  $\ln(t)$  وللمركب النانوي الهجينى  $\text{Mg}-\text{Al}-\text{Rif}$  LDHs المتحرر في المحاليل المائية المختلفة وبتراكيز مختلفة عند النسب المولية (  $\text{Mg}/\text{Al}= 2$  )، بطريقة التبادل الايوني.



شكل ٣٠ : قيمة  $\ln C_t / C_f - C_t C_f$  مقابل  $\ln (t)$  (Mg/ Al= 2, 3)، بطريقة التبادل الأيوني المباشر.

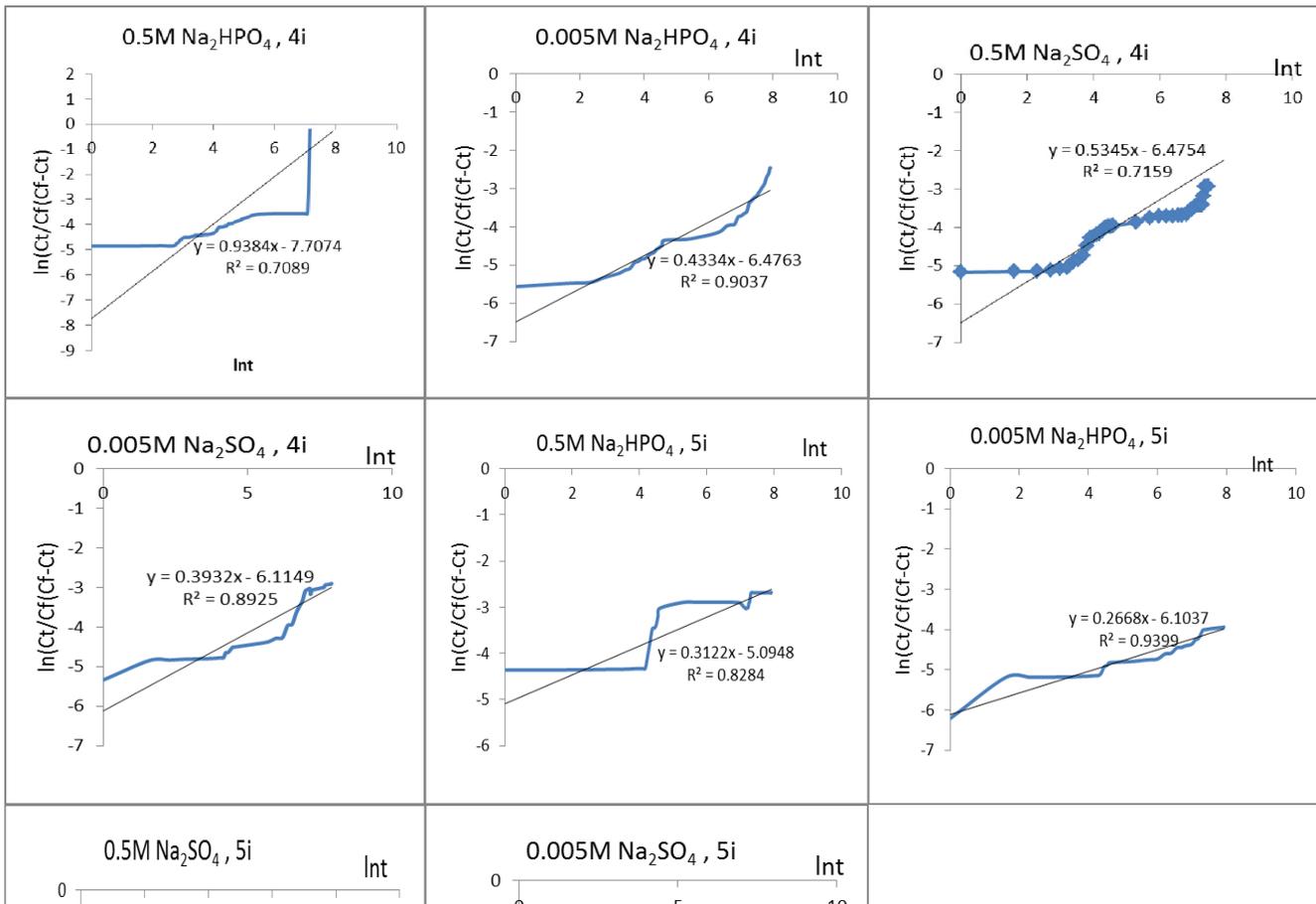
جدول ١١ : قيم ثابت السرعة ( $K_2$ )، عمر النصف ( $t_{1/2}$ )، قيمة ( $R^2$ ) التي تحصل عليها من تحرر الايون العضوي الريفامبيسين من المركب النانوي الهجينى Mg- Al- Rif- LDHs في المحاليل المائية المختلفة باستخدام معادلة (3-6) و(3-7) (Mg/ Al= 2) بطريقة التبادل الايوني المباشر.

المحاليل المائية	التركيز (mol.L <sup>-1</sup> )	$K \times 10^{-4}$ (L.mg <sup>-1</sup> . Min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)	قيمة m	$R^2$ للمعادلة (7- 3)
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0.5	0.46	116	0.911	0.991
	0.005	1.07	40	0.738	0.985
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.5	3.37	8.45	0.482	0.973
	0.005	10	0.507	0.087	0.926

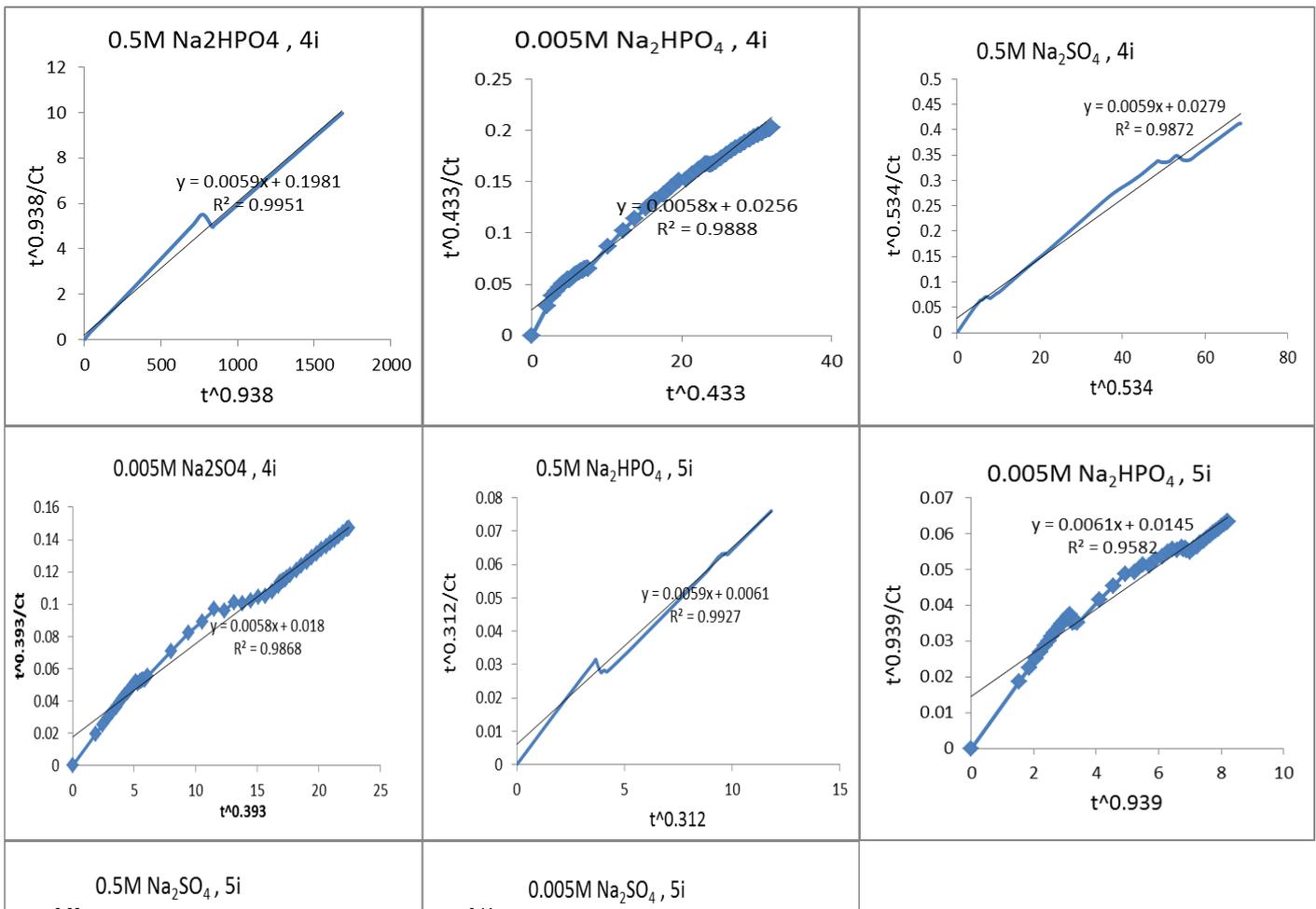
## Result and Discussion ..... النتائج والمناقشة

جدول ١٢ : قيم ثابت السرعة ( $K_2$ )، عمر النصف ( $t_{1/2}$ )، قيمة ( $R^2$ ) التي تحصل عليها من تحرر الايون العضوي الريفامبسين من المركب النانوي الهجينى Mg- Al- Rif- LDHs في المحاليل المائية المختلفة باستخدام معادلة (6-3) و(7-3) ( $Mg/ Al= 3$ ) بطريقة التبادل الايوني غير المباشر.

المحاليل المائية	التركيز ( $mol.L^{-1}$ )	$K \times 10^{-4}$ ( $L.mg^{-1}. Min^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (min)	قيمة m	$R^2$ للمعادلة (7- 3)
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0.5	0.76	43	0.561	0.995
	0.005	25	0.338	0.143	0.801
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.5	4.6	7.4	0.586	0.996
	0.005	6.8	1.35	0.156	0.924



شكل ٣١ : قيمة  $\ln (C_t / (C_f - C_t)C_f)$  مقابل  $\ln (t)$  وللمركب النانوي الهجينى Mg- Al- Rif- LDHs ، لتحرر الايون العضوي في المحاليل المائية المختلفة وبتراكيز مختلفة وعند ( Mg/ Al= 4, 5 )، المحضر بطريقة التبادل الايوني (ion- exchange).



شكل ٣٢ : قيمة  $(t^m/C_t)$  مقابل  $(t^m)$  (Mg/ Al= 2, 3)، بطريقة التبادل الايوني.

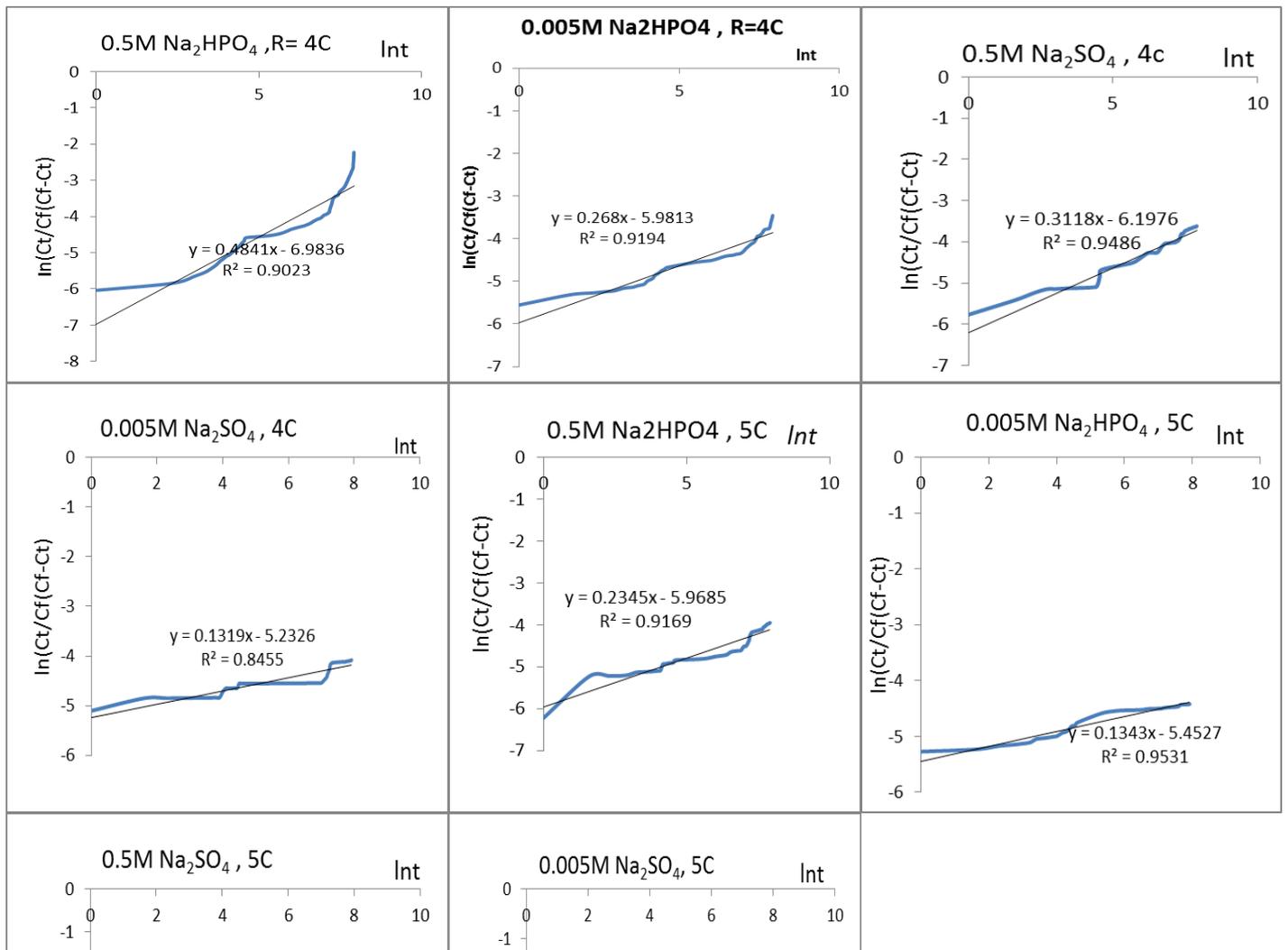
جدول ١٣ : قيم ثابت السرعة  $(K_2)$ ، زمن عمر النصف  $(t_{1/2})$ ، وقيم  $(R^2)$  التي تحصل عليها من تحرر الايون العضوي الريفامبسين من المركب النانوي الهجينى Mg- Al- Rif- LDHs في المحاليل المائية المختلفة باستخدام معادلة (6-3) و(7-3)، (Mg/ Al= 4) بطريقة التبادل الايوني (ion- exchange).

$R^2$ للمعادلة (7- 3)	قيمة m	$t_{1/2}$ (min)	$K \times 10^{-4}$ (L.mg <sup>-1</sup> . Min <sup>-1</sup> )	التركيز (mol.L <sup>-1</sup> )	المحاليل المائية
0.995	0.938	33	1.66	0.5	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
0.988	0.433	4.22	6	0.005	
0.987	0.534	4.5	6.9	0.5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
0.986	0.393	3.04	7.6	0.005	

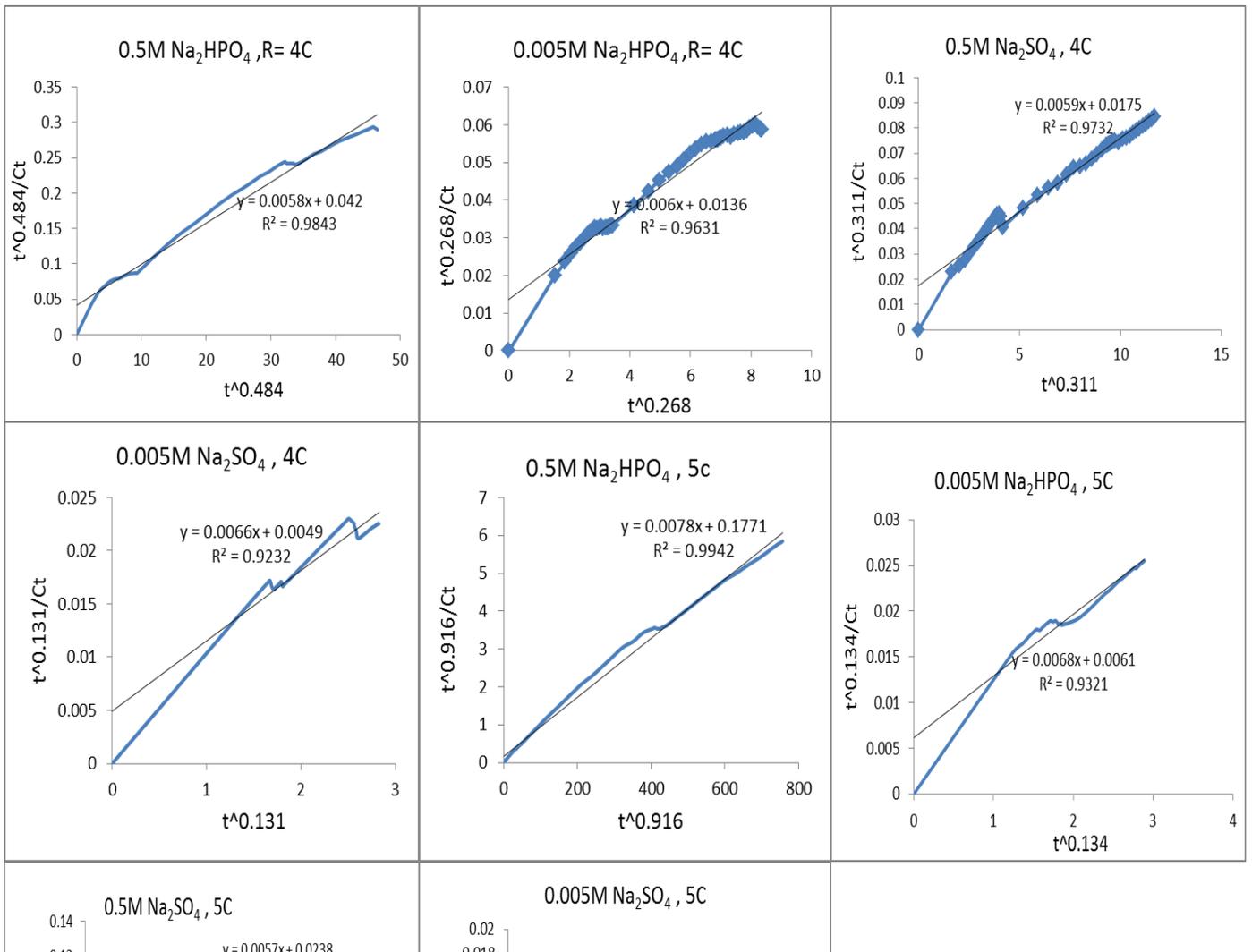
## Result and Discussion ..... النتائج والمناقشة

جدول ١٤ : قيم ثابت السرعة ( $K_2$ )، زمن عمر النصف ( $t_{1/2}$ )، وقيم ( $R^2$ ) التي تحصل عليها من تحرر الايون العضوي الريفامبسين من المركب النانوي الهجيني Mg- Al- Rif- LDHs في المحاليل المائية المختلفة باستخدام معادلة (3-6) و(3-7)، ( $Mg/ Al= 5$ ) بطريقة التبادل الايوني (ion-exchange).

$R^2$ للمعادلة (7-3)	قيمة m	$t_{1/2}$ (min)	$K \times 10^{-4}$ ( $L.mg^{-1}.Min^{-1}$ ) 1)	التركيز (mol.L <sup>-1</sup> )	المحاليل المائية
0.992	0.312	1.014	18	0.5	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
0.958	0.266	2.36	6.6	0.005	
0.986	0.297	1.18	14	0.5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
0.986	0.349	3.5	5.8	0.005	



شكل 3٣ : قيمة  $\ln (C_t / (C_f - C_t))C_f$  مقابل  $\ln (t)$  وللمركب النانوي الهجينى Mg- Al- Rif- LDHs ، لتحرر الايون العضوي في المحاليل المائية المختلفة وبتراكيز مختلفة وعند النسب المولية (Mg/ Al= 4, 5)، المحضر بطريقة الترسيب المشترك (Co- Precipitation).



شكل ٣٤ : قيمة  $(t^m/C_t)$  مقابل  $(t^m)$  (Mg/ Al= 4, 5)، بطريقة الترسيب المشترك (Co- Precipitation).

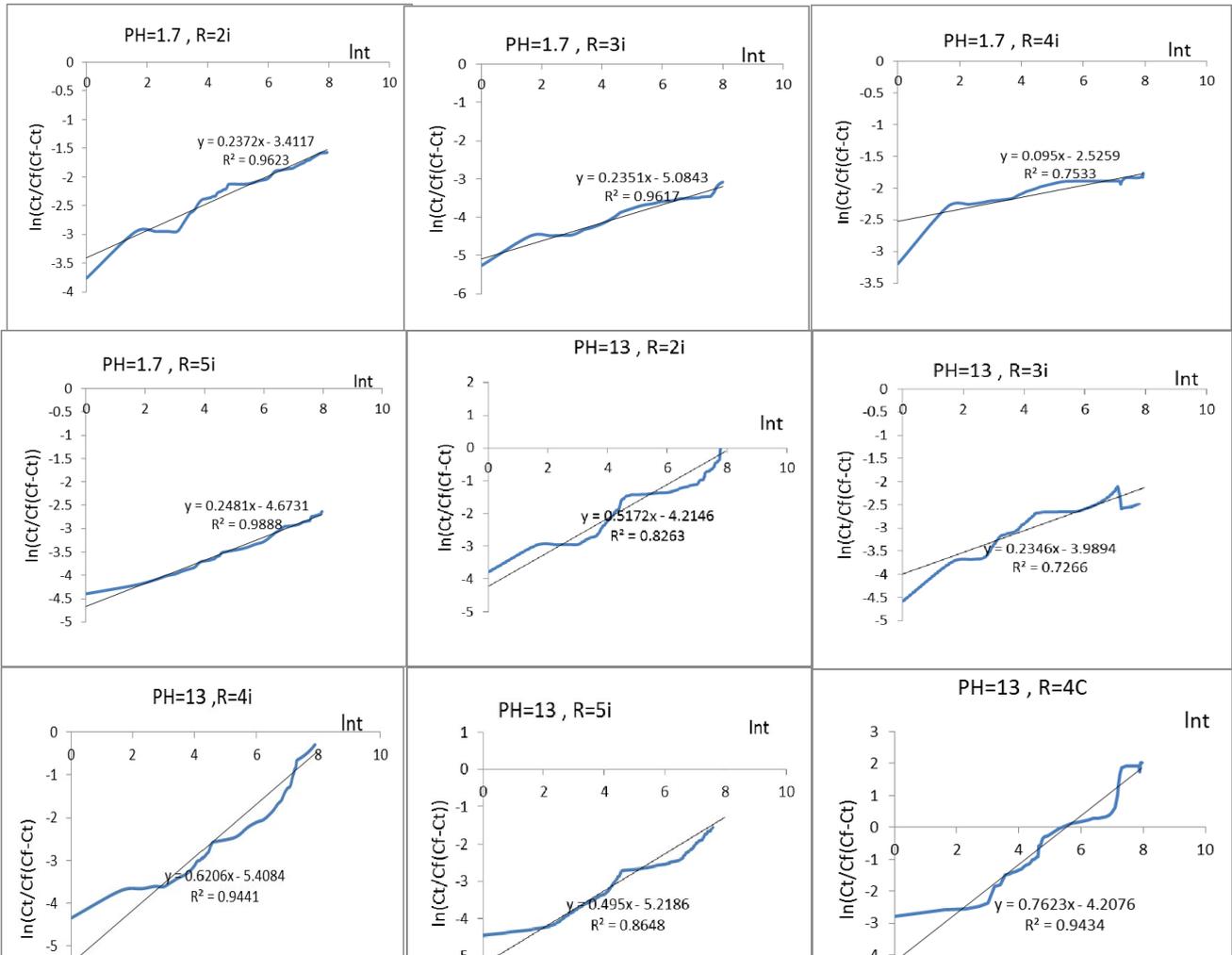
جدول ١٥ : قيم ثابت السرعة  $(K_2)$ ، زمن عمر النصف  $(t_{1/2})$ ، وقيم  $(R^2)$  التي تحصل عليها من تحرر الاينيون العضوي الريفامبيسين ، من المركب النانوي الهجينى Mg- Al- Rif- LDHs في المحاليل المائية المختلفة باستخدام معادلة (6-3) و(7-3)، (Mg/ Al= 4) بطريقة الترسيب المشترك (Co- Precipitation).

المحاليل المائية	التركيز (mol.L <sup>-1</sup> )	$K \times 10^{-4}$ (L.mg <sup>-1</sup> . Min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)	قيمة m	$R^2$ للمعادلة (7- 3)
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0.5	٤	٧	0.484	0.984
	0.005	٧.٢	٢.١٩٧	0.268	0.963
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.5	٦.٤	٢.٨٧	0.311	0.973
	0.005	١١.٤	١.٦٧٦	0.131	0.923

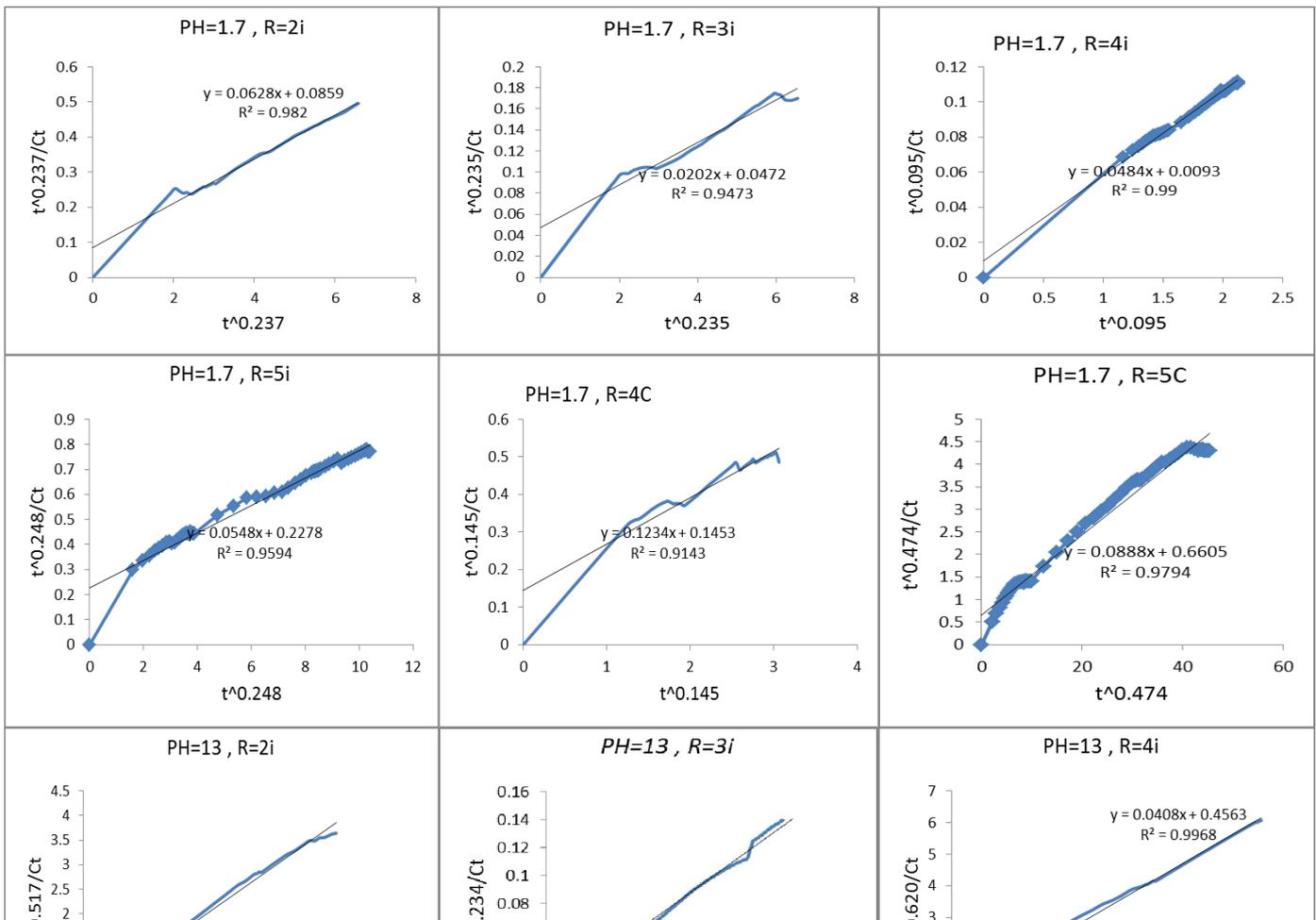
## Result and Discussion ..... النتائج والمناقشة

جدول ١٦ : قيم ثابت السرعة ( $K_2$ )، زمن عمر النصف ( $t_{1/2}$ )، وقيم ( $R^2$ ) التي تحصل عليها من تحرر الايون العضوي الريفامبسين ، من المركب النانوي الهجينى Mg- Al- Rif- LDHs في المحاليل المائية المختلفة باستخدام معادلة (6-3) و(7-3)، ( $Mg/ Al= 5$ ) بطريقة الترسيب المشترك (Co- Precipitation).

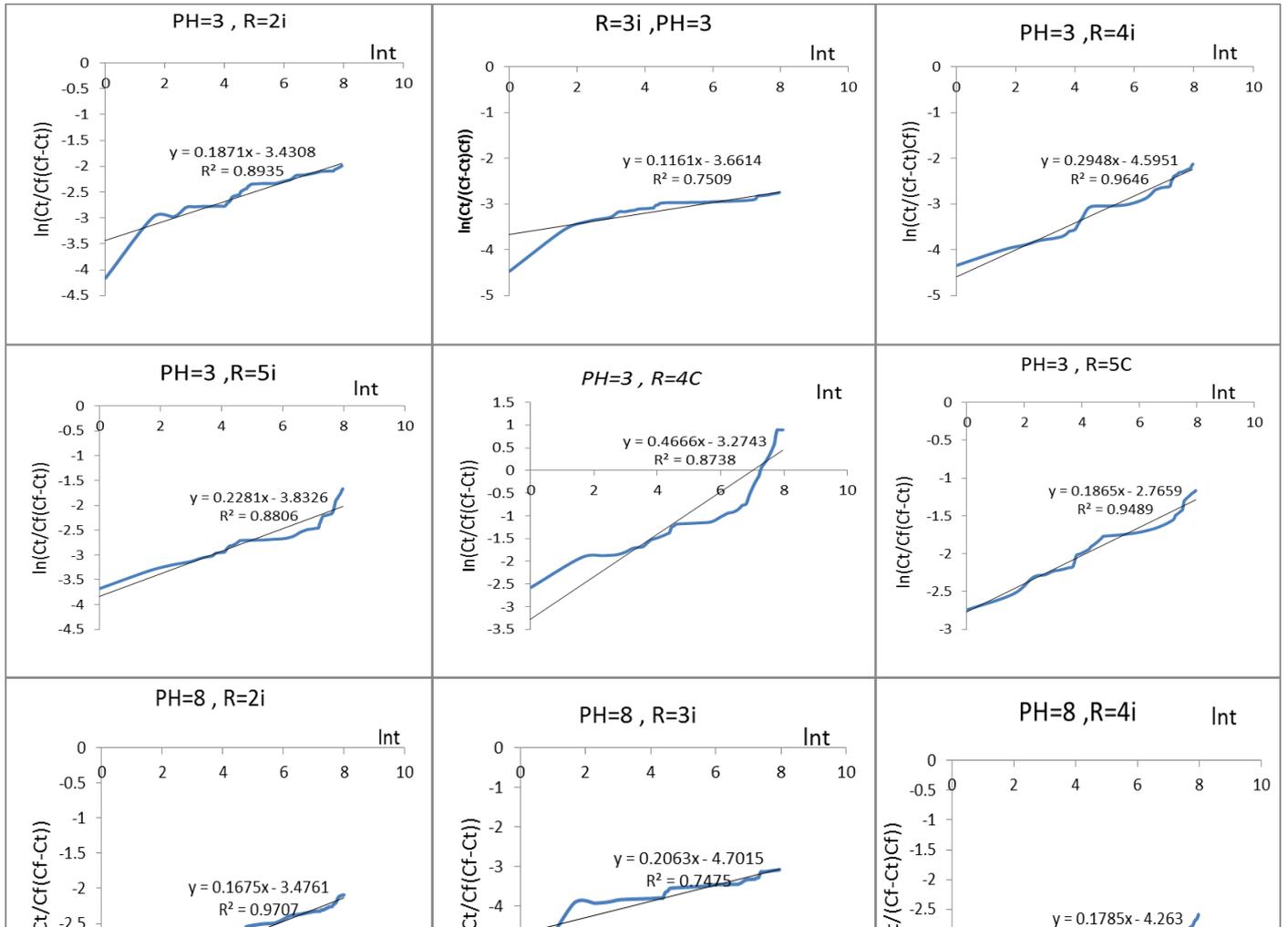
$R^2$ للمعادلة (7- 3)	قيمة m	$t_{1/2}$ (min)	$K \times 10^{-4}$ ( $L.mg^{-1}. Min^{-1}$ )	التركيز ( $mol.L^{-1}$ )	المحاليل المائية
0.994	0.234	29	0.46	0.5	$Na_2HPO_4$
0.932	0.134	1.014	7.8	0.005	
0.972	0.355	3.88	5.4	0.5	$Na_2SO_4$
0.93	0.082	0.338	14	0.005	



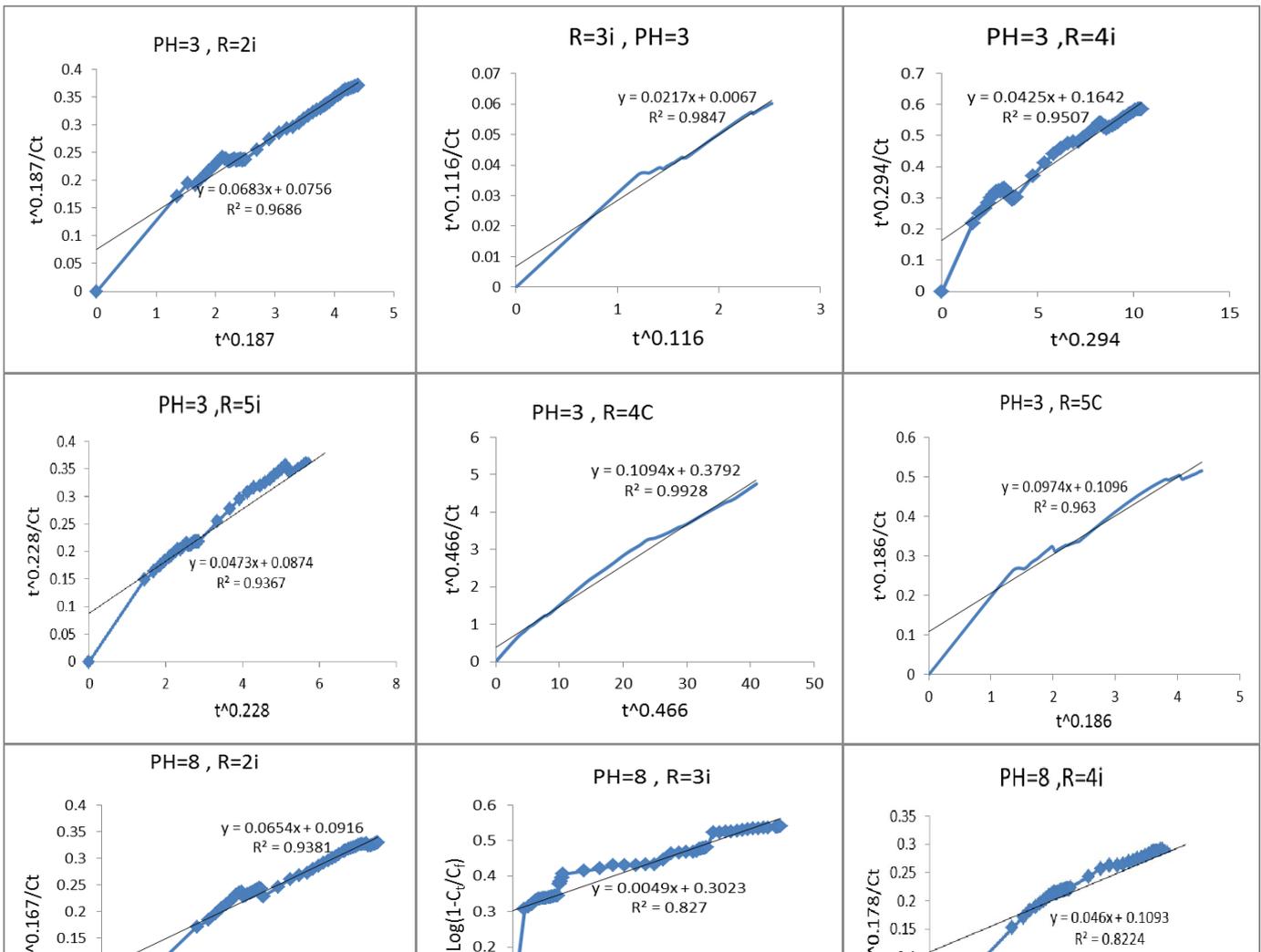
شكل ٣٥ : قيمة  $\ln(C_t / (C_f - C_t))C_f$  مقابل  $\ln(t)$  وللمركب النانوي الهجينى Mg- Al- Rif- LDHs ، لتحرر الانيون العضوي الريفامبسين في المحاليل المائية ذات الدوال الحامضية المختلفة ونسب مولية مختلفة (R= 2, 3, 4, 5).



شكل ٣٦ : قيمة  $(t^m/C_t)$  مقابل  $(t^m)$  عند  $(Mg/ Al= 4, 5)$  عند  $(pH= 1.7, 13)$



شكل ٣٧ : قيمة  $\ln(C_t / (C_f - C_t))C_f$  مقابل  $\ln(t)$  وللمركب النانوي الهجينى Mg- Al- Rif- LDHs ، لتحرر الايون العضوي الريفامبسين في المحاليل المائية ذات الدوال الحامضية المختلفة (R= 2, 3, 4, 5)



شكل ٣٨ : قيمة  $(t^m/C_t)$  مقابل  $(t^m)$  عند  $(Mg/ Al= 2, 3, 4, 5)$  عند  $(pH= 3, 8)$

جدول ١٧ : قيم ثابت السرعة  $(K_2)$ ، زمن عمر النصف  $(t_{1/2})$ ، وقيم  $(R^2)$  التي تحصل عليها من تحرر الايون العضوي الريفامبسين ، من المركب النانوي الهجينى  $Mg- Al- Rif- LDHs$  في المحاليل المائية المختلفة باستخدام معادلة (3-6) و(3-7)، وبنسب مولية  $(R= 2, 3, 4, 5)$  بطريقة التبادل الايوني (ion- exchange).

$R^2$ للمعادلة (7-3)	قيمة m	$t_{1/2}$ (min)	$K \times 10^{-4}$ (L.mg <sup>-1</sup> . Min <sup>-1</sup> )	الدالة الحامضية	النسبة المولية
0.982	0.237	1.44	96	1.7	2
0.968	0.187	1.27	86	3	
0.938	0.167	1.54	63	8	
0.994	0.517	4.18	72	13	
0.947	0.235	2.53	17	1.7	3

Result and Discussion ..... النتائج والمناقشة

0.984	0.116	0.324	66	3	
0.976	0.206	1.242	30	8	
0.978	0.234	0.702	61	13	
0.99	0.095	0.216	183	1.7	4
0.95	0.294	3.9	31	3	
0.822	0.178	2.6	28	8	
0.996	0.62	10.9	23	13	
0.959	0.294	4.9	26	1.7	5
0.936	0.228	1.914	54	3	
0.905	0.3	4.9	27	8	
0.976	0.495	8.9	25	13	

جدول ١٨ : قيم ثابت السرعة ( $K_2$ )، زمن عمر النصف ( $t_{1/2}$ )، وقيم ( $R^2$ ) من تحرر الايون العضوي الريفامبسين ، من المركب النانوي الهجينى Mg- Al- Rif- LDHs في المحاليل المائية ذات الدوال الحامضية المختلفة باستخدام معادلة (3-6) و(3-7) وبنسب مولية (R= 4, 5) بطريقة الترسيب المشترك (Co- Precipitation).

$R^2$ للمعادلة (7-3)	قيمة m	$t_{1/2}$ (min)	$K \times 10^{-4}$ (L.mg <sup>-1</sup> . Min <sup>-1</sup> )	الدالة الحامضية	النسبة المولية
0.914	0.145	1.3	123	1.7	4
0.992	0.466	3.4	151	3	
0.992	0.328	1.5	424	8	
0.999	0.762	8.5	99	13	
0.979	0.474	7.2	59	1.7	5
0.963	0.186	1.19	141	3	

**Result and Discussion** ..... النتائج والمناقشة

0.978	0.13	0.407	290	8	
1	0.682	1.33	465	13	

# الفصل الرابع

الاستنتاجات

و

التوصيات

## Conclusions

٤ - ١ : الاستنتاجات

- ١- من خلال تشخيص المركبات النانوية الهجينة، وجد أن المركب النانوي  $Mg-NO_3$  LDHs قبل عملية الإقحام، حصلت له عملية تكوين بلوري واضح عند درجة حرارة  $(70\text{ }^{\circ}\text{C})$ ، من خلال ملاحظة قمم الطيف (X-ray) ذات الشكل الحاد الشدة وكانت قيمة  $d= 0.805\text{ nm}$ .
- ٢- عملية إقحام الايون العضوي الريفامبسين أدت الى زيادة ملحوظة في المسافة ما بين الطبقات ثنائية الهيدروكسيد وكما مبين في القمم الحادة الشدة وكانت  $d= 1.302\text{ nm}$ .
- ٣- أن عملية إقحام الايون العضوي الريفامبسين ما بين الطبقات ثنائية الهيدروكسيد  $Mg-NO_3$  LDHs تمت بنجاح كما اثبت من خلال تشخيص (X-ray) و (FTIR).
- ٤- لوحظ ان النسبة المئوية لتحرر الايون العضوي الريفامبسين في المحلول المائي لفوسفات الصوديوم هي أعلى قيمة تحرر مقارنة بكبريتات الصوديوم.
- ٥- المركبات النانوية الهجينة هي أكثر استقرار في الوسط الحامضي، حيث القيم القليلة للنسبة المئوية للتحرر الايون العضوي الريفامبسين، مقارنة بالوسط القاعدي الذي تكون عنده النسب المئوية للتحرر الريفامبسين أعلى قيمة وكما لوحظ عند قيمة الدالة الحامضية  $pH= 13$ .
- ٦- أن أسرع تحرر للأيون العضوي الريفامبسين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي بطريقة التبادل الايوني غير المباشر وعند النسب المولية  $(Mg/ Al= 5)$ .
- ٧- يمكن استخدام طبقات المغنسيوم/ المنيوم ثنائية الهيدروكسيد كحامل للمواد الكيميائية العضوية والأدوية مثل الريفامبسين، والأنواع الأخرى، والسيطرة على تحررها في جسم الإنسان مثل الأمعاء وعند الوسط القاعدي  $pH= 13$  والذي يمثل أفضل وسط لتحرر الدواء دون أن تسبب أضرار جانبية على صحة الإنسان.

٨- تخضع حركية التبادل الأيوني للرتبة الثانية الكاذبة وأن أعلى سرعة لحركية التبادل الأيوني تكون عند الفوسفات ثم الكبريتات، حيث تزداد سرعة الحركية التبادل الأيوني بزيادة التراكيز الابتدائية للاوساط المختلفة.

٩- مقارنة قيم معامل الارتباط ( $r^2$ ) بين معادلة رقم (6) ومعادلة (Bhaskar)، وان اعلى قيم ( $r^2$ ) عند معادلة (6) وهي تمثل معادلة الرتبة الثانية للانتشار.

## Recommendation

٤ - ٢ : التوصيات

١- اجراء دراسات بشكل واسع حول الفعالية البايولوجية للمركب النانوي الهجينى -Mg LDHs - Rif - AI ومقارنتها بالدواء المستخدم الريفامبيسين.

٢- دراسة التركيب البلوري للمركب النانوي الهجينى Mg - AI - Rif - LDHs من اجل معرفة التغيرات السطحية والمساحة المسامية.

٣- دراسة التغيرات الفيزيائية مع درجات الحرارة وعلاقتها بالحجوم المسامية والمساحات السطحية.

٤- تحديد المدة الزمنية للخرن وتأثيرها على تركيب الدواء الناتج.

## References

---

### References

1. K. J. Klabunde, *Nanoscale materials in chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (2001), pp. 1- 285.
2. N. Islam and K. Miyazaki, *An empirical analysis of nanotechnology research domains*, *Technov.*, (2010), Vol. 30, pp. 229-237.
3. L. Jia and Y. Zhao, X. Liang, *Fast evolving nanotechnology and relevant programs and entities in China*, *Nano Today*, (2011), Vol. 6, pp. 6-11.
4. S. K. Sahoo, S. Parveen and J. J. Panda, *The present and future of nanotechnology in human health care*, *Nanomed. Nanotechnol. Biol. Med.*, (2007), Vol. 3, pp. 20-31.
5. M. Fiedler and I. M. Welp, *Antecedents of cooperative commercialisation strategies of nanotechnology firms*, *Research Policy*, (2010), Vol. 39, pp. 400–410.
6. C. O'Connor, H. Hayden, *Contextualising nanotechnology in chemistry education*, *Chem. Educ. Res. Pract.*, (2008), Vol. 9, pp. 35–42.
7. P. J. Borm, D. Robbins, S. Haubold, T. Kuhlbusch, H. Fissan, K. Donaldson, R. Schins, V. Stone, W. Kreyling, J. Lademann, J. Krutmann, D. Warheit and E. Oberdorster, *The potential risks of nanomaterials: a review carried out for ECETOC, Part. Fibre Toxicol.*, (2006), Vol. 3, pp. 11-46.
8. S. C. Tjong and H. Chen, *Nanocrystalline materials and coatings*, *Mater. Sci. Eng., R*, (2004), Vol. 45, pp. 1–88.
9. U. D. Sharma and M. Kumar, *Analysis of equation of state for nanomaterials*, *Physica. B*, (2011), Vol. 406, pp. 794–800.
10. M. Sharpe (Contributing News Editor), *Small wonders, big future: the development of environmental nanotechnology (focus)*, *J. Environ. Monit.*, (2006), Vol. 8, pp. 235–239.

## References

---

11. T. Yokoyama, Nanoparticle technology handbook, K. Nogi (Director), First edition, (2007), pp. 1-622.
12. B. I. Kharisov, O. V. Kharissova, J. J. R. Vald'es and V. M. J. P'erez, Coordination and organometallic nanomaterials: a microreview, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, (2010), Vol. 40, pp. 640-650.
13. P. Pandey, M. Datta and B. D. Malhotra, Prospects of nanomaterials in biosensors, *Anal. Lett.*, (2008), Vol. 41, pp. 159-209.
14. J. Xiao and Y. Huang, Towards nanomaterial design automation: hierarchical computational architecture development, *Comput. Aided Chem. Eng.*, (2009), Vol. 26, pp. 81-86.
15. S. Kaluza, J. k. Balderhaar, B. Orthen, B. f. A. Arbeitsmedizin, B. Honnert, E. Jankowska, P. Pietrowski, M. G. Rosell, C. Tanarro, J. Tejedor and A. Zugasti, Workplace exposure to nanoparticles, J. Kosk-Bienko (Editor), EU-OSHA, Literature Review, (2010), pp. 1-89.
16. Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties, The Royal Society and The Royal Academy of Engineering, report, (2004), pp. 1-116.
17. L. Williams and W. Adams, Nanotechnology demystified, McGraw-Hill Comp., (2007), pp. 1-343.
18. M. H. B. Abdul Razak, Synthesis of organic-inorganic hybrid nanocomposite material 9-Hydroxy-9-fluorenicarboxylic acid intercalated into zinc-aluminum layered double hydroxide, Universiti Teknologi MARA, 2009.
19. E. Ruiz-hitzky and A. V. Meerbeek, Handbook of clay science, , Chapter 10.3, F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly (Editors), Elsevier, *Dev. Clay Sci.*, (2006), Vol. 1, p. 584.
20. N. Hüsing and S. Hartmann, Hybrid nanocomposites for nanotechnology Electronic, Optical, Magnetic and Biomedical Applications, L. Merhari (Editor), Springer, (2009), p. 142.

## References

---

21. E. Ruiz-Hitzky, Functionalizing inorganic solids: towards organic-inorganic nanostructured materials for intelligent and bio-inspired systems. *Chem. Rec.*, (2003), Vol. 3, pp. 88–100.
22. A. D. Pomogailo and V. N. Kestelman, *Metallopolymer nanocomposites*, Springer, (2005), p. 3.
23. A. Vaccari, Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays, *Catal. Today*, (1998), Vol. 41, pp. 53-71.
24. M. Zammarano, S. Bellayer, J. W. Gilman, M. Franceschi, F. L. Beyer, R. H. Harris and S. Meriani, Delamination of organo-modified layered double hydroxides in polyamide 6 by melt processing, *Polym.*, (2006), Vol. 47, pp. 652–662.
25. F. Cavani, F. Trifirb and A. Vaccari, Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications, *Catal. Today*, (1991), Vol. 11, pp. 173-301.
26. J. Choy, S. Choi, J. Oh and T. Park, Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications, *Appl. Clay Sci.*, (2007), Vol. 36, pp. 122–132.
27. M. I. Carretero, Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A review, *Appl. Clay Sci.*, (2002), Vol. 21, pp. 155–163.
28. J. Bouzaid and R. L. Frost, Thermal decomposition of stichite, *J. Therm. Anal. Calorim.* (2007), Vol. 89, pp. 133–135.
29. R. L. Frost, S. J. Palmer and L. M. Grand, Synthesis and thermal analysis of indium-based hydrotalcites of formula  $Mg_6In_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ . *J. Therm. Anal. Calorim.*, (2010), Vol. 101, pp. 859–863.
30. S. Gago, M. Pilinger, T. M. Santos and I. S. Goncalves, Zn-Al Layered double hydroxide pillared by different dicarboxylate anions, *J. Ceram.-Silik.*, (2004), Vol. 4, pp. 155-158.

## References

---

31. K. H. Bakon, S. J. Palme and R. L. Frost, Thermal analysis of synthetic reevesite and cobalt substituted reevesite  $(\text{Ni,Co})_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , *J. Therm. Anal. Calorim.*, (2010), Vol. 100, pp.125–131.
32. T. Lopez, E. Ramos, P. Bosch, M. Asomoza and R. Gomez, DTA and TGA characterization of sol-gel hydrotalcites, *Mater. Lett.*, (1998), Vol. 30, pp. 279-282.
33. Z. Liu, R. Ma, M. Osada, N. Iye, Y. Ebina, K. Takada and T. Sasaki, Synthesis, anion exchange, and delamination of Co-Al layered double hydroxide: assembly of the exfoliated nanosheet/polyanion composite films and magneto-optical studies, *J. Am. Chem. Soc.*, (2006), Vol. 128, pp. 4872-4880.
34. A. Violante, M. Pucci, V. Cozzolino, J. Zhua and M. Pigna, Sorption/desorption of arsenate on/from Mg–Al layered double hydroxides: influence of phosphate, *J. Colloid Interface Sci.*, (2009), Vol. 333, pp. 63-70.
35. F. Costa, Mg-Al layered double hydroxide: a potential nanofiller and flame-retardant for polyethylene, *Von der Fakultät Maschinenwesen der Technischen Universität Dresden*, (2007).
36. L. Hickey, J. T. Kloprogge and R. L. Frost, The effects of various hydrothermal treatments on magnesium-aluminium hydrotalcites, *J. Mater. Sci.*, (2000), Vol. 35, pp. 4347-4355.
37. O. Altuntasoglu, Y. Matsuda, S. Ida and Y. Matsumoto, Syntheses of Zinc Oxide and Zinc Hydroxide Single Nanosheets, *Chem. Mater.*, (2010), Vol. 22, pp. 3158-3164.
38. F. Geng, R. Ma and T. Sasaki, Anion-exchangeable layered materials based on rare-earth phosphors: unique combination of rare-earth host and exchangeable anions, *Acc. Chem. Res.*, (2010), Vol. 43, pp. 1177-1185.
39. A. Bhattacharyya, D. B. Hall and T. J. Barnes, Novel oligovanadate-pillared hydrotalcites, *Appl. Clay Sci.*, (1995), Vol. 10, pp. 57-67.

## References

---

40. M. Baki, Molecular Simulation, Application, Synthesis and Characterization of Layered Double Hydroxide in search of anionic clays, University of Texas, 2008.
41. A. I. Khan and D. O'Hare, Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications, *J. Mater. Chem.*, (2002), Vol. 12, pp. 3191-3198.
42. X. Duan and D. G. Evans, *Layered Double Hydroxides*, Springer, (2005), p. 12.
43. K. Goh, T. Lim and Z. Dong, Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review, *Water Res.*, (2008), Vol. 42, pp. 1343-1368.
44. R. L. Goswamee, P. Sengupta, K. G. Bhattacharyya and D. K. Dutta., Adsorption of Cr(VI) in layered double hydroxides, *Appl. Clay Sci.*, (1998), Vol. 13, pp. 21-34.
45. Y. You, G. F. Vance and H. Zhao, Selenium adsorption on Mg–Al and Zn–Al layered double hydroxides, *App. Clay Sci.*, (2001), Vol. 20, pp. 13-25.
46. M. del Arco, S. Gutierrez, C. Martin, V. Rives and J. Rocha, Effect of the Mg:Al ratio on borate(or silicate)/nitrate exchange in hydrotalcite. *J. Sol. Stat. Chem.*, (2000), Vol. 151, pp. 272-280.
47. R. L. Frost and A. W. Musumeci, Nitrate adsorption through hydrotalcite reformation, *J. Coll. Int. Sci.*, (2006), Vol. 302, pp. 203-206.
48. N. N. Das, J. Konar, M. K. Mohanta and S. C. Srivastava, Adsorption of Cr(VI) and Se(IV) from their aqueous solutions onto Zr<sup>4+</sup>-substituted ZnAl/MgAl-layered double hydroxides: effect of Zr<sup>4+</sup> substitution in the layer. *J. Coll. Int. Sci.*, (2004), Vol. 270, pp. 1-8.
49. S. Wang, C. H. Liu, M. K. Wang, Y. H. Chuang and P. N. Chiang, Arsenate adsorption by Mg/Al–NO<sub>3</sub>layered double hydroxides with varying the Mg/Al ratio, *App. Clay Sci.*, (2009), Vol. 43, pp. 79-85.

## References

---

50. M. Islam and R. Patel, Nitrate sorption by thermally activated Mg/Al chloride hydrotalcite-like compound, *J. Haza. Mat.*, (2009), Vol. 169, pp. 524-531.
51. M. Thyveetil, P. V. Coveney, H. C. Greenwell and J. L. Suter, Computer Simulation Study of the Structural Stability and Materials Properties of DNA-Intercalated Layered Double Hydroxides, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, Vol. 130, pp. 4742–4756.
52. Z. P. Xu, T. L. Walker, K. Liu, H. M. Cooper, G. M. Lu and P. F. Bartlett, Layered double hydroxide nanoparticles as cellular delivery vectors of supercoiled plasmid DNA, *Int. J. Nanomed.*, (2007), Vol. 2, pp. 163–174.
53. J. Oh, S. Kwak and J. Choy, Intracrystalline structure of DNA molecules stabilized in the layered double hydroxide, *J. Phys. Chem. Sol.*, (2006), Vol. 67, pp. 1028–1031.
54. S. P. Newman, T. D. Cristina and P. V. Coveney, Molecular dynamics simulation of cationic and anionic clays containing amino acids, *Langmuir*, (2002), Vol. 18, pp. 2933–2939.
55. T. Hibino, Delamination of layered double hydroxides containing amino acids, *Chem. Mater.*, (2004), Vol. 16, pp. 5482–5488.
56. S. Aisawa, S. Takahashi, W. Ogasawara, Y. Umetsu and E. Narita, Direct intercalation of amino acids into layered double hydroxides by coprecipitation, *J. Sol. Stat. Chem.*, (2001), Vol. 162, pp. 52-62.
57. H. Nakayama, N. Wada and M. Tshako, Intercalation of amino acids and peptides into Mg–Al layered double hydroxide by reconstruction method, *Int. J. Pharm.*, (2004), Vol. 269, pp. 469–478.
58. S. Aisawa, N. Higashiyama, S. Takahashi, H. Hirahara, D. Ikematsu, H. Kondo, H. Nakayama and E. Narita, Intercalation behavior of L-ascorbic acid into layered double hydroxides, *Appl. Clay Sci.*, (2007), Vol. 35, pp. 146-154.

## References

---

59. M. S. Gasser, Inorganic layered double hydroxides as ascorbic acid (vitamin c) delivery system-Intercalation and their controlled release properties, *Colloids Surf., B*, (2009), Vol. 73, pp. 103-109.
60. N. Das and R. Das, Insertion of chromium(III) ascorbate complex into layered double hydroxide through reduction of intercalated chromate by ascorbic acid, *Appl. Clay Sci.*, (2008), Vol. 42, pp. 90-94.
61. C. Bolognesi, Genotoxicity of pesticides: a review of human biomonitoring studies, *Mutation Research*, (2003), Vol. 543, pp. 251-272.
62. J. Gong, L. Wang, D. Song, X. Zhu and L. Zhang, Stripping voltammetric analysis of organophosphate pesticides using Ni/Al layered double hydroxides as solid-phase extraction, *Biosens. Bioelectron.*, (2009), Vol. 25, pp. 493-496.
63. M. Z. Hussein, A. M. Jaafar, A.H. Yahaya and Z. Zainal, The effect of single, binary and ternary anions of chloride, carbonate and phosphate on the release of 2,4-Dichlorophenoxyacetate intercalation into the Zn-Al-layered double hydroxide nanohybrid, *Nanosc. Res. Lett.*, (2009), Vol. 4, pp. 1351-1357.
64. J. Gong, L. Wang, X. Miao, L. Zhang, Efficient stripping voltammetric detection of organophosphate pesticides using NanoPt intercalated Ni/Al layered double hydroxides as solid-phase extraction, *Electrochem. Commun.*, (2010), Vol. 12, pp. 1658–1661.
65. D. Chaara, I. Pavlovic, F. Bruna, M. A. Ulibarri, K. Draoui and C. Barriga, Removal of nitrophenol pesticides from aqueous solutions by layered double hydroxides and their calcined products, *Appl. Clay Sci.*, (2010), Vol. 50, pp. 292–298.
66. M. Z. Hussein, Z. Zainal, A. H. Yahaya and D. W. V. Foo, Controlled release of a plant growth regulator,  $\alpha$ -naphthaleneacetate from the lamella of Zn–Al-layered double hydroxide nanocomposite, *J. Controlled Release*, (2002), Vol. 82, pp.417–427.

## References

---

67. J. Wang, Q. Liu, G. Zhang, Z. Li, P. Yang, X. Jing, M. Zhang, T. Liu and Z. Jiang, Synthesis, sustained release properties of magnetically functionalized organic-inorganic materials: Amoxicillin anions intercalated magnetic layered double hydroxides via calcined precursors at room temperature, *J. Sol. State Sci.*, (2009), Vol. 11, pp. 1597-1601.
68. L. Qin, S. Wang, R. Zhang, R. Zhu, X. Sun and S. Yao, Two different approaches to synthesizing Mg–Al-layered double hydroxides as folic acid carriers, *J. Phys. Chem. Sol.*, (2008), Vol. 69, pp. 2779–2784.
69. H. Rachmawati, D. H. Rasaputri and S. Tarini, Preparation and characterization of folic acid-encapsulated solid lipid nanoparticle, *J. Nanosain. Nanotek.*, (2010), Vol. 3, pp.37-40.
70. Z. Zhu, L. Qu, Y. Guo, Y. Zeng, W. Sun and X. Huang, Electrochemical detection of dopamine on a Ni/Al layered double hydroxide modified carbon ionic liquid electrode, *Sens. Actuators, B*, (2010), Vol. 151, pp. 146-152.
71. L. Jiang, L. Gao and Y. Liu, Adsorption of salicylic acid, 5-sulfosalicylic acid and tiron at the alumina-water interface, *Colloids Surf., A*, (2002), Vol. 211, pp. 165-172.
72. J. Choy, J. Jung, J. Oh, M. Park, J. Jeong, Y. Kang and O. Han, Layered double hydroxide as an efficient drug reservoir for folate derivatives, *Biomater.*, (2004), Vol.25, pp. 3059-3064.
73. R. Xiao, W. Wang, L. Pan, R. Zhu, Y. Yu, H. Li, H. Liu and S. Wang, A sustained folic acid release system based on ternary magnesium/zinc/aluminum layered double hydroxides, *J. Mater. Sci.*, (2011), Vol. 46, pp. 2635-2643.
74. M. R. Wright, *An introduction to chemical kinetics*, John Wiley and Sons, Ltd., England, (2004), p. 2.
75. E. T. Denisov, O. M. Sarkisov and G. I. Likhtenshtein, *Chemical kinetics Fundamentals and new developments*, Elsevier, (2003), p. 1-3.

## References

---

76. L. Arnaut, S. Formosinho and H. Burrows, Chemical kinetics, from molecular structure to chemical reactivity, Elsevier, (2006), p. xvii, xviii.
77. D. L. Sparks, New frontiers in elucidating the kinetics and mechanisms of metal and oxyanion sorption at the soil mineral/water interface, *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, (2000), Vol. 163, pp. 563- 570.
78. A. Sosnik, M. A. Moretton, R. J. Glisoni, Molecular implications in the nanoencapsulation of the anti-tuberculosis drug rifampicin within flower-like polymeric micelles, *colloids and surfaces B: Biointerfaces* 79 (2010) 467-479.
79. I. Tassaduq , S. Ahmad Butt, S. ttamid, protective effect of ascorbic acid on Rifampicin induced hepatotoxicity in mice , *J. of rawalpindi medical college* , (2011) 15(2): 102-103.
80. J. seetharamappa and B. pkamat, Mechanism of intercalation of vincristine sulphate and Rifampicin with bovine serum albumin: Aspectroscopic study, *J. chem. sci*, vol.117,No., November (2005), pp.649-655.
81. K. Murakami, A. Elizabeth, N. Korzhera, Alex Goldfarb, Structural mechanism for Rifampicin inhibition of bacterial RNA polymerase , *cell*, vol.104, 901- 912, march 23, (2001).
82. Yu-Jen chen, the solubility Enhancement and the stability assessment of Rifampicin, isoniazid and pyrazin amide in aqueous media , A thesis submitted in fulfillment of the requirement for the degree of master (2000).
83. R. Ruslami , J. E. Stalenhoef , Hanneke M. J., E. J. Nelwan and R. E. Aarnoutse, Exposure to Rifampicin Is strongly reduced in patients with tuberculosis and type z diabetes, *clinical infectious diseases* (2006) , vol. 43: 848- 54.
84. K. Christopher, Anne M.B. , Rifampicin and Rifabutin drug interactions, *ARCH intern MED*, (2002) vol. 162, May 13.
85. A. Sanofi, Elzear Blvd , Rifadin , version4.0 dated July 23, (2010), submission control NO:1338653.

## References

---

86. C. Becker, J. B. Dressman, H. E. jun GinGer and K. K. Midha, Biowaiver monographs for Immediate release solid oral dosage forms: Rifampicin, published online 21J(2009).
87. G. Curci, A. ninni and A. Daleccio(1969) *Alti Tavola rotunda Rifampicina* , Taormina, page 19.Edizioni rassegna medica, Lepetit, Milano.
88. W. James and Long, (1991). *Essential Guide to drescription drugs* (1992). New York. Harper Collins publishers. pp. 925- 929.
89. Rifampicin and treatment of cholestatic pruritus, *Gut* (2002), 50: 436- 9.
90. J. Chaity, Katz E. and Moss B. (March 2007), Amino acid substitutions at multiple sites within the vaccinia virus D13 scaffold protein confer resistance to Rifampicin , *virology* (2006), 359(1): 227- 32.
91. B. Sodeik, G. Griffiths, Moss B. and Domsrw(february1994). Assembly of vaccinia virus: effects of Rifampicin on the intercellular distribution of viral protein p65, *virol* 68(2):1103-14 pmc 236549.
92. Davey PG (2000) , *Anti-microbial chemotherapy*, In ledingham JGG. Warrellda. *Concise oxford .text book of medicine*. Oxford university press. pp. 1475.
93. SA. Waksman(1947), what is an antibiotic or antibiotic substance *mycologia* 39(5): 565-569.
94. Von N. F. etal (2006) , *Medicinal chemistry of autibacterial natural products-exodus or Revival* , *Angew. chem. Int. Ed.* 45(31): 5072- 5129.
95. X. Duan, H. zhang , Z. Kang and Sh. Guo, Nanostructural drug- inorganic clay composites : structure , thermal property and in vitro release of captopril- intercalacted Mg-Al-layered double hydroxides , *J. of solid state chem.* Vol. 179(2006), pp: 1792-1807.
96. B. Xin Li, Ling He , David G. Evans and X. Duan , Enteric- coated layered double hydroxides as a controlled release drug delivery system , *I. J. of pharm.* Vol. 287 (2004). Pp: 89- 95.

## References

---

97. M. zobir, H. sarijo , A. Hj yahaya and Z. zainal , The effect of PH on the formation of host – guest type materials: Zinc-alluminium –layered double hydroxide-4-chlorophenoxy acetate nanocomposite , published online 7 february (2007).
98. L. Feng, Z. Lihong , G. Evans , C. Farano and Xue Duan ,“structure and thermal evolution of Mg-Al-layered double hydroxides containing interlayer organic glyphosate anions , *thermochimia Acta*. Vol. 424 (2004), pp: 15- 23.
99. Z. wang , W. Enbo, L. Gao and X. Lin ,“Synthesis and properties of Mg/Al layered double hydroxides containing 5- fluorouracil ,” *J. of solid state chem*. Vol. 178 (2005), pp: 736- 741.
100. J. theo , L. Hickey and L. Ray, “the effects of synthesis PH and hydrothermal treatment on the formation of zinc- aluminium hydrotalcites”, *J. of solid state chem*. 177(2004)4047-4057.
101. X. Rong, W. wenrui, L. pan , R. zhu and Y. yongchun,“ Asustained Folic acid release system based on ternary magnesium / zinc / aluminium Layered double hydroxides ,”*J. mater Sci*(2011), vol. 46, p: 2635- 2643.
102. J. wang, Q. Liu, G. Zhang, P. yang and M. zhang, synthesis sustained release properties of magnetically functionalized organic- inorganic materials: Amoxicillin anions intercalated magnetic layered double hydroxides via calcined pre cursors , *solid state sciences*. Vol. 11 (2009) , p: 1597- 1601.
103. M. Zobir, Z. Zainal and A. Hj Yahaya, controlled release of a plant growth regulator,  $\alpha$ - naphthalene acetate from the lamella of Zn- Al- Layered double hydroxides nano composite, *J. of controlled release*, vol. 82. (2002), pp: 417- 427.
104. S. Aisawa, H.Norihito, T. Satoshi, H. Hirahara and Hajime Kondo, intercalation behavior of L- ascorbic acid into Layered double hydroxides, *Applied clay science*, vol. 35. (2007), pp: 146- 154.

## References

---

105. M. Tsuhako , N. wada and N. Hirokazu , “Intercalation of amino acids and peptides in to Mg- Al- Layered double hydroxide by reconstruction method , I. J. of pharm. Vol. 269 (2004), pp: 469 - 478.
106. J. Hochony, J. minoh and K. Seo-young , “Intracrystalline structure of DNA molecules stabilized in the layered double hydroxide ,” J. of phys. And chem. . of solids, vol. 67(2006), pp: 1028- 1031.
107. F. Marmottini , A. aguzzi , A. Valeria and C. umberto , “Intercalation of acrylate anions in to the galleries of Zn-Al layered double hydroxide ,” J. of phys. And chem. Of solids, vol. 68 (2007), pp: 808- 812.
108. V. Rives , M. del Arco and A. Fernandez ,” Intercalation of mefenamic and meclofenamic acid anions in hydrotalcite- like matrexes , Applied clay science, vol. 36(2007), pp:133- 140.
109. A. Sumio, E. chinarita , Y. ohnuma, K. H irose and T. Satoshi, Intercalation of nucleotides in to layered double hydroxides by ion – exchange reaction , Applied clay science, vol. 28(2005), pp: 137- 145.
110. M. Adnan, A thesis “prepration and characterization of Ni/Al nanohybrid with folic acid and suggestion equation to evaluate the diffusion of the active agent,” university of kerbala /college of science , (2012).
111. Y. Noory, A thesis "synthesis and characterization of nanohybrid compounds and kinetic controlled release study of 2, 4- **Dichloro phenoxy acetate and 4-chloro phenoxy acetate** from Zinc\ Aluminum Layered double hydroxide by direct ion exchange method", college of science- University of Karbala (2011).
112. M. Ghotbi, A thesis “synthesis modification and characterization of Layered double hydroxide and magnetite and their nanohybrids with D- gluconate and gallate anions”, University Putra Malaysia, (2009).

## References

---

113. B. Palosz , E. Grzanka, S. Gierlotka, S. Stelmakh, R. Pelaszek, W. Lojkowski and U. Bismayer, application of X- Ray powder diffraction to Nano- materials- determination of the atomic structure of Nano crystal with relaxed and strained surfaces, phase transitions, vol. 76, (2003), Nos. 1-2, PP: 171- 185.
114. B. R Rehani , P. B Joshi and A. Pratap , crystallite size estimation of elemental and composite silver Nano- powder using XRD principles, Indian Journal of pure and applied physics , vol. 44, (2006), PP: 157- 161.
115. D. McMullan, scanning electron microscopy, Cavendish laboratory , University of Cambridge , uk, (1993), vol. 823, PP: 391- 399.
116. A. Matrod Bashi, M. Zobir, Z. Zainal , M. rahmani and D. tichit , simultaneous intercalation and release of 2,4- dichloro and 4- chloro- phenoxy acetate in to Zn/ Al layered double hydroxid, Arabian journal of chemistry (2012), vol. 99, PP: 82- 164.
117. B. Zumreoglu and A. Nedim Ay, " Layered double hydroxides- multifunctional Nano materials", chemical papers (2012), vol. 66. PP: 1- 10.
118. M. Gabrovska, E. Rumeana, C. Dorel, T. Peter, M. Shopska and I. Shtereva, " Ni- Al Layered double hydroxides as catalyst precursors for CO<sub>2</sub> removal by methanation", reac kinet mech cat (2012), vol. 105. PP: 79- 99.
119. J. Inacio , C. Taviot –Gueho, C. forano and J. Besse ,“Adsorption of MePA Pesticide by MgAl-layered double hydroxides”, Applied clay science, vol. 18 (2001), pp: 255- 264.
120. M. Del Arco, E. cebadera , S. Gutierrez , C. martin, M. Montero, V. Rives and J. Rocha,“ Mg, Al Layered double hydroxides with intercalated indomethacin : synthesis , characterization , and pharmacological study ,” R. 24 July (2003) , revised 15 December , university of Aveiro , pp: 3810- 193.

## References

---

121. F. Millange, I. Walton and O. Dermot, “ Time-resolved in situ x- ray diffraction study of the liquid – phase reconstruction of Mg-Al-Carbonate hydrotalcite –like compounds ”, published on the web 24 th May (2000).

Republic of Iraq

Ministry of Higher Education & Scientific Research

University of Kerbala

College of Science/ Department of Chemistry

المجلس  
التعليمي  
العلمي

٢٠١٣ - ٢٠١٤

# **The study of kinetic of Rifampicin drug from Magnesium/ Aluminum layered double hydroxide**

**A Thesis**

**Submitted to the council of the college of science- university of kerbala as partial  
fulfillment of the requirements of the master degree of science in chemistry**

**By**

**Salam Hussain Abdallah**

**B.SC. in Chemistry 2007 University of Kerbala**

**Supervised by**

**Prof. Dr. Salih Mahdi Haddawi**

**Prof. Dr. Abass Matrood Bashi**

**1434 A.H.**

**2013 A.D.**

## summary

The term 'Nano' is used to describe one or more of the components of a material that have at least one dimension ranging from 1-100 nano-meter. The significant composition of the layers double hydroxide drew the attention of the experts to make use of it, as well as the ion exchange ability between the layers. Therefore, the layers of the double Hydroxide composition attracted many of the Biomedicine specialists. And, throughout the scientific development the solubility of such composition proved the safety must be taken into consideration to maintain the stability of the medicine chemically and physically in addition to its efficiency. Also, this method was used to improve the solubility, to control the medicine release in the human body, and to determine the level of toxicity during the first levels of its development to improve the medicine and reducing the particles to a nano-size particles.

The Rifampicin is considered one of the most important medicines in the treatment of Tuberculosis. And considering the fact that it is unstable and contains some demerits like the low rate of solubility in water. Also, having too much or too little of it might does harm to the body. So, in order to limit the shortcomings of this medicine, this study was performed, including the preparation of some Mg/Al- Rifampicin-layered double hydroxide compositions of different Molar ratios ( $R= 2,3,4,5$ ) using the direct and indirect methods and at  $70\text{ C}^\circ$ .

The studies of the X-rays diffractions (XRD) showed the best Molar ratio to prepare the compounds is ( $R=5$ ) because it shows peak of high intensity which indicates that the crystal is more stable. In addition, the XRD showed that putting the Rifampicin in between the Magnesium/Aluminium layers was done successfully comparing the thickness rates of the layer before and after putting the Rifampicin. Also, the Hybrid Nano

compounds were diagnosed using (FTIR) Spectroscopy. And, the release mechanisms of the Rifampicin to a variety of aquatic environments such as Phosphate and Sulphate in different concentrations, and other more acidic aquatic environments similar to those of the digestive acid using the different acidic equations along with Bashkar's, they were all studied and the study showed that the release ratio and mechanism are all controlled by the second pseudo order.

In addition to what preceded, equations regarding the analysis of the particles and ions diffusion among the hybrid Nano compounds groups have been studied, as well as studying the mechanisms of the Rifampicin distribution from among such groups in different aquatic environment such as the Phosphate ions and the those of Sulphate as well in the different concentrations of those compounds, and also in the different aquatic environment of higher levels of acidity.

The developed equations of second diffusion has been applied and proved to be more applicable regarding the ionic transparency from among the molecular groups of the hybrid Nano compounds than the former equations.