



Al-Mustansiriyah

ISSN 1814 - 635X

Journal of Science

Vol. 21, No. 7, 2010



Issued by College of Science - Mustansiriyah University

Al- Mustansiriyah Journal of Science

Issued by College of Science- Al- Mustansiriya
University

Special Edition
Researchs of The 6th Conference College Of
Science Al-Mustansiriyah University
From 9-10 February

Head Editor

Prof. Dr. Redha I. AL-Bayati

General Editor

Asst. Prof. Dr. Ikbal khider Al- joofy

Editorial Board

Dr. Iman Tarik Al -Alawy	Member
Dr. Ramzy Rasheed Al-Ani	Member
Dr. Inaam Abdul-Rahman Hasan	Member
Dr. Awni Edwar Abdulahad	Member
Dr. Majid Mohammed Mahmood	Member
Dr. Saad Najm Bashikh	Member
Dr. Hussain Kareem Sulaiman	Member

Consultant Committee

Dr. Kadhim Hasan H. Al-Mossawi	Member
Dr. Tariq Salih Abdul-Razaq	Member
Dr. Mehdi Sadiq Abbas	Member
Dr. Abdulla Ahmad Rasheed	Member
Dr. Hussein Ismail Abdullah	Member
Dr. Muhaned Mohammed Nuri	Member
Dr. Monim Hakeem Kalaf	Member
Dr. Amir Sadiq Al-Malah	Member
Dr. Tariq Suhail Najim	Member
Dr. Yosif Kadhim Al-Haidari	Member

INSTRUCTION FOR AUTHORS

1. The journal accepts manuscripts in Arabic and English languages. Which had not been published before.
2. Author (s) has to introduce an application requesting publication of his manuscript in the journal. Four copies (one original) of the manuscript should be submitted. Should be printed by on the computer by laser printer and re produced on A4 white paper in three coppice with floppy disc should be also submitted.
3. The title of the manuscript together with the name and address of the author (s) should typed on a separate sheet in both Arabic and English. Only manuscripts title to be typed again with the manuscript.
4. For manuscripts written in English, full name (S) of author (s) and only first letters of the words (except prepositions and auxiliaries) forming title of the manuscript should be written in capital letters. Author (s) address (es) to be written in small letters.
5. Both Arabic and English abstracts are required for each manuscript. They should be typed on two separate sheets (not more then 250 words each).
6. References should be denoted by a number between two bracket on the same level of the line and directly at the end of the sentence. A list of references should be given on a separate sheet of paper, following the interactional style for names and abbreviations of journals.
7. Whenever possible, research papers should follow this pattem: INTRODUCTION, EXPERIMENTAL (MATERIALS AND METHODS), RESULTS, DISCUSSION and REFERENCES. All written in capital letters at the middle of the page. Without numbers or underneath lines.
8. The following pattern should be followed upon writing the references on the reference sheet: Sumame (s), initials of author (s), title of the paper, name or abbreviation of the journal, volume, number, pages and (Year). For books give the author(s) name(s), the title, edition, pages, publisher, place of publication and (Year).
9. A publication fees in the amount of ID. 25 thousand is charged upon a Receipt of the paper and 25 thousand upon the acceptance for publication for their ID. 50 thousand should be paid for the editorial board.

CONTENTS

ITEM	Page No.
Synthesis, Ab initio and PM3 studies of the 2-(5-Hydrazine-4H-1, 2, 4-Triazol-3-yl) Phenol and Some of Their Transition Metal Complexes Bahjat A. AL-Razak ¹ , Ramzie R. A. AL-Ani, Najat. J. ALObaidi and Taleb T. Al-Nahari	1-11
The Effect of Seasonal, Age, Smoking and Occupational exposure status on semen parameters in Iraqi Subjects Hayder A. L. Mossa	12-18
Approximation of Bounded Measurable Functions by Spline Functions in The L_p -Space Saheb k. Jassim Al-saidy and Abdul khaliq O. Mezaal	19-23
Simulation Annealing and Genetic Algorithms for the Single Machine Scheduling Problem Tariq S. Abdul-Razaq and Hussam A. Mohammed	24-33
On reverse *-Centralizer of Prime and Semiprime Ring with Involution Abd-Al-Rahman.H.Majeed and Ali.A.AL-Taay	34-41
Local Search Heuristic for Single Machine Scheduling with Batching to Minimize the Multi Objective Function Tariq Saleh Abdul-Razaq and Hind.Falih.Abdullah	42-53
Exact and Local Search Methods For Three Machine Flow Shop with Transportation Times Tariq.S.Abdul-Razaq and Hussain.J. Mutashar	54-85
Climatic prediction of the terrestrial and coastal areas in Iraq Salih Muhammad Awadh and Luma M. R. Ahmad	86-93
Sound Speed Propagation in the Atmosphere of International Baghdad Airport Monim H. Al-Jiboori	94-97
Prediction of Microwave Attenuation Due to Dust Storms over Iraq Bashair Abdul-Rahaman Mohammed	98-107
3D Image Denoising by Using 3D Multiwavelet Waleed A. Mahmoud and Afrah Loay Mohammed Rasheed	108-136

Synthesis, Ab initio and PM3 studies of the 2-(5-Hydrazine- 4H-1, 2, 4-Triazol-3-yl) Phenol and Some of Their Transition Metal Complexes

¹Bahjat A. AL-Razak¹,²Ramzie R. A. AL-Ani,²Najat. J. ALObaidi and ²Taleb T. Al-Nahari

¹ Department of Chemistry, College of Science, Baghdad University

²Department of Chemistry, College of Science, AL-Mustansiriya University

الخلاصة

في هذا البحث تم تحضير الليكاند 2-(5-Hydrazine- 4H-1, 2, 4-Triazol-3-yl) Phenol وتم تحضير معقدات الليكاند بتفاعلها مع بعض املاح العناصر الانتقالية التالية: (CrCl₃.6H₂O, MnCl₂.4H₂O, FeCl₃, CoCl₂.6H₂O, NiCl₂.6H₂O, CuCl₂.2H₂O and ZnCl₂.2H₂O) وتم تشخيص الليكاند ومعقداته باستخدام التقنيات التالية: التحليل الدقيق للعناصر، طيف الاشعة تحت الحمراء، الاشعة فوق البنفسجية والمرئية، الامتصاص الذري، الخواص المغناطيسية، طريقة المتغيرات المستمرة والتوصيل المولاري. تمت دراسة الليكاند ومعقداته نظرياً باستخدام طريقتي الحساب (PM3) Ab initio and Semi-empirical وذلك عن طريق دراسة طاقة هذه المركبات المحضرة (طاقة الجزيئة وطاقة الاواصر وكذلك حرارة التكوين عند الشكل الهندسي المتوازن). كما تم دراسة طول الاواصر لليكاند المحضر باستخدام (PM3) Ab initio, Semi-empirical وبالنسبة للمعقدات من استخدام طريقتي الحساب (PM3) Semi-empirical. تم دراسة الاطياف الالكترونية واطياف الاشعة تحت الحمراء (IR) لليكاند المحضر باستخدام (PM3) Ab initio, Semi-empirical وبالنسبة للمعقدات استخدم (PM3) Semi-empirical وكذلك الخواص المغناطيسية حيث تم مقارنة هذه النتائج العملية فكانت مقاربة الى حد كبير.

ABSTRACT

In this study the ligand 2-(5-Hydrazine- 4H-1, 2, 4-Triazol-3-yl) Phenol (H.T.P) with its complexes were prepared, by the reaction of the ligand with the transition element salts (CrCl₃.6H₂O, MnCl₂.4H₂O, FeCl₃, CoCl₂.6H₂O, NiCl₂.6H₂O, CuCl₂.2H₂O and ZnCl₂.2H₂O).

The ligand and its complexes were identified by the following techniques: elemental microanalysis, IR spectrophotometer, UV-Vis spectrophotometer, atomic absorption, magnetic susceptibility, continuous variation method and molar conductivity.

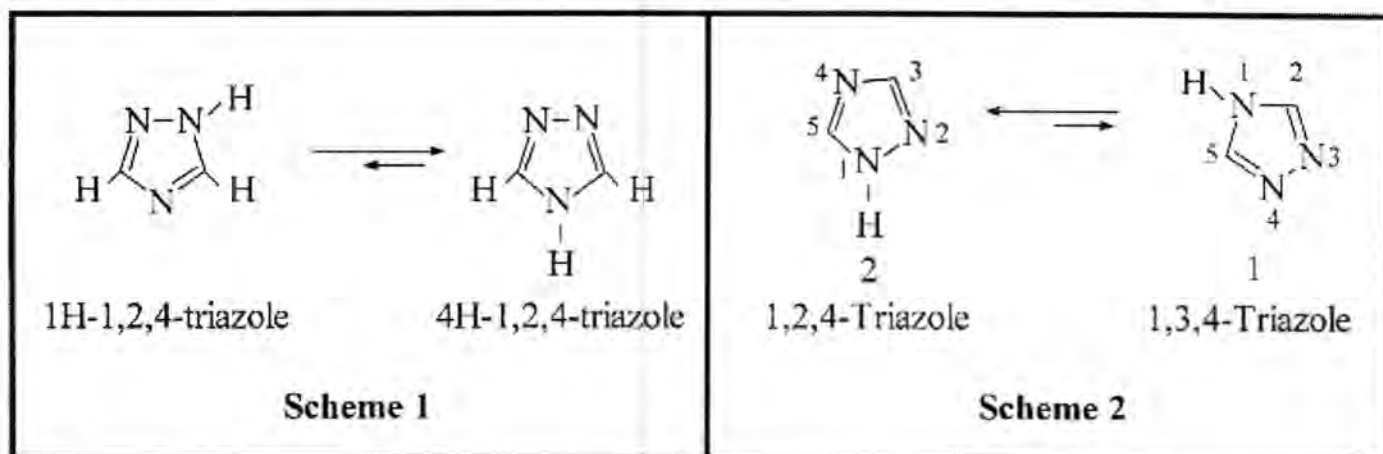
The ligand and its complexes were studied by using theoretical methods program, Ab initio and smi-empirical (PM3) by calculation the energy of prepared compounds as its minimize energy, bonds energy, heat of formation, and bond length.

The theoretical study of the UV-Visible spectra's and the IR spectra's for these compounds shows reasonable results comparing to the practical results.

INTRODUCTION

The first triazole⁽¹⁾ has been prepared in 1912 by the condensation of benzoyl isocyanate with phenyl hydrazine . Some triazole ⁽²⁾ compounds have been prepared by treatment of substituted thiosemicarbazide with ferric chloride . Triazole compounds were classified as five membered ring containing three nitrogen atoms, which exist mainly with different structure. 1,2,4- Triazoles are cyclic hydrazines⁽³⁾ or substituent on either the hydrazine nitrogen 1 or on the amide nitrogen . The parent 1,2,4- triazole (1H form) was in tautomeric

equilibrium with the 1,2,4- triazole (4H form) . The interconversion of the two tautomeric forms occurs rapidly and their separation was difficult . However , the 1,2,4- triazole tautomer 1 is preferred over the 1,3,4- triazole tautomer 2 (the



less symmetrical 1H form was favored over the symmetrical 4H form)⁽³⁾ , see schemes (1 and 2) . The (H.T.P) as a ligand was synthesis with its complexes and were studied practically and theoretically .

Ab initio molecular orbital methods were the most accurate and consistent methods because they provide the best mathematical approximation for the actual system. The term ab initio implies that the computations were based solely on the laws of quantum mechanics, the mass and charges of electrons , and atomic nuclei and the values of fundamental physical constants, such as the speed of light ($c = 2.998 \times 10^8$ m/s) or Planck's constant ($h = 6.626 \times 10^{-34}$ J.s), and contain no approximations ⁽⁴⁾. Semi-empirical methods increase the speed of computation by using approximations of Ab initio techniques (e.g., by limiting choices of molecular orbitals or considering only valence electrons), which have been fitted to experimental data (for instance, structures and energy of formation of organic molecules). Until recently, the size of many energetic molecules placed beyond the scope of Ab initio calculations. Theoretical studies were performed using Semi-empirical techniques. However, Semi-empirical methods have been calibrated to typical organic or biological systems and tend to be inaccurate for problems involving hydrogen bonding, chemical transitions or nitrated compounds ⁽⁵⁻⁷⁾.

MATERIALS AND METHODS

Materials: hydrazine (99%) (supplied by B.D.H. chemicals), ethanol (95%), dimethyl sulfoxide [(CH₃)₂SO], dimethyl formamide [HCON(CH₃)₂], hydrochloric acid, (supplied by Fluka).

IR spectra were recorded in the (4000-200) cm⁻¹ frequency range by using Hitachi-U2000 spectrophotometer, using KBr disc for the prepared ligands and CsI disc for the metal ion complexes.

Elemental analysis (C.H.N.) were performed by the micro-analytical unit using 1108 CHN-O elemental analyzer.

The percentages of the transition metals in the prepared complexes were determined by using Shimadzu A-A-670 flame spectrophotometer.

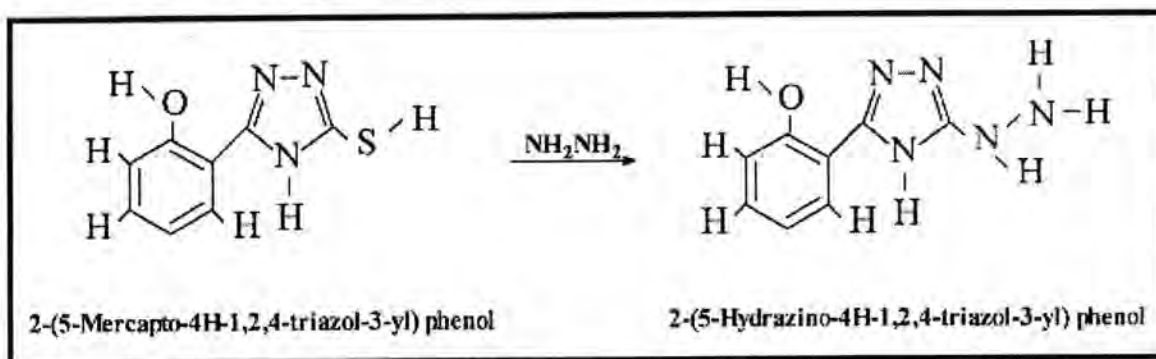
The electronic spectra of the prepared ligands and their metal complexes were recorded in the range of (200-800) nm using Shimadzu 2000.

The magnetic susceptibility was measured by using Balance Magnetic Susceptibility Model MSB-MKI work was carried out at room temperature by the Faraday method.

All the analyses were carried out at Jordanian University, Jordan.

Preparation of 2-(5-Hydrazino-4H-1,2,4-Triazol-3-yl) Phenol [H. T.P.]:

A mixture of 2-(5-mercapto-4H-1,2,4-triazol-3-yl) phenol of (6 gm, 0.03 mole) and hydrazine (99%) (25 ml) were refluxed in ethanol (40 ml) for (5 hours), then allowed to cool, the pale rose precipitate was filtered off and recrystallized from ethanol (4.82 gm, 81.14% yield), m.p. = 267-269 °C, as shown in scheme3 .



Scheme 3: Preparation of ligand

Preparation of ligand complexes :

A solution of (0.764 gm, 2 mmole) of 2-(5-hydrazino-4H-1,2,4-triazol-3-yl) phenol [H.T.P.] in ethanol (15 ml) was reacted with (1 mmole) of transition metal salts ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 , $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, and $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dissolved in hot ethanol (10 ml). The resulting mixture was refluxed for (1.5) hours and the solvent was evaporated in vacuum to half of the original volume and then cooled. The obtained precipitate was then filtered, recrystallization from ethanol afforded crystalline solid. The physical properties of the resulting complexes, colors, melting points and elemental analysis of prepared compounds were presented in table 1.

Table -1:Elemental analysis and some physical properties of [H.T.P.] and its metal complexes .

No.	Compound	color	M.p. °C	Λ_m^*	Yield %	M_{eff} (B.M)	C%		H%		N%		M%	
							Calc.	Found	Calc.	Found	Calc.	Found	Calc.	Found
L	H.T.P.	Pale rose	267- 269	--	81.14	--	50.26	49.85	4.71	4.50	36.65	36.50	--	--
1-	[Cr(L ₂) ₂ Cl ₂]Cl	Green	192- 194	90	83.50	3.72	35.52	36.14	3.33	3.24	12.95	12.34	9.62	9.45
2-	[Mn(L ₂) ₂ Cl ₂]	Brown	210- 212	26	55.68	5.81	37.80	38.08	3.54	3.60	27.56	27.12	10.82	18.70
3-	[Fe(L ₂) ₂ Cl ₂]Cl	Black	186- 188	95	60.15	6.07	37.73	37.56	3.54	3.45	27.51	27.33	10.98	10.76
4-	[Co(L ₂) ₂ Cl ₂]	Pale violet	241 d	30	75.65	4.14	37.51	37.30	3.52	3.23	27.35	27.15	11.51	11.35
5-	[Ni(L ₂) ₂ Cl ₂]Cl	Bright brown	215 d	150	80.36	D.M.	37.52	37.45	3.52	3.37	27.36	27.10	11.47	11.30
6-	[Cu(L ₂) ₂ Cl ₂]Cl	Yellow	221- 223	155	83.00	2.27	37.17	37.10	3.48	3.18	27.10	27.00	12.30	12.40
7-	[Zn(L ₂) ₂ Cl ₂]	White	198- 200	20	85.17	D.M	37.04	36.31	3.47	3.11	27.00	25.81	12.61	12.44

* $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mole}^{-1}$, D.M. = Diamagnetic

RESULTS AND DISCUSSION

The 2-(5-mercapto-4H-1,2,4-triazol-3-yl) phenol [H.T.P.] shows absorption bands at $(3420, 3350) \text{ cm}^{-1}$, $(3240, 3190) \text{ cm}^{-1}$, $(1620) \text{ cm}^{-1}$ and $(1265) \text{ cm}^{-1}$, they were assigned to (NH_2) , (N-H) , (C=N) and (N-N=C) bands respectively. Also, the stretching frequency of (O-H) , (OC) and (C-O) bands appeared at $(3450) \text{ cm}^{-1}$, $(1560) \text{ cm}^{-1}$ and $(1160) \text{ cm}^{-1}$ respectively⁽⁸⁻¹⁰⁾.

For metal complexes of [H.T.P.] the bands for the (C=N) band stretching, they were weakened and shifted to a lower frequency about $(10-25) \text{ cm}^{-1}$ and the bands for the (NH_2) stretching were weakened and shifted to a lower frequency about $(5-35) \text{ cm}^{-1}$ and the bands for the (O-H) and (C-H) bands stretching became weaker too, but with no shift in metal complexes.

New bands were formed for the coordinated (M-N) and (M-Cl) bands appeared on the region $(360-580) \text{ cm}^{-1}$ and $(240-370) \text{ cm}^{-1}$ respectively⁽¹¹⁻¹³⁾.

This indicates that the coordination occurred only through the nitrogen atom of (C=N) and nitrogen atom of (NH_2) groups of the [H.T.P.], as is shown in table 2.

The IR spectra of [H.T.P.] and its metal complexes were calculated by using the Ab initio and the Semi-empirical (PM3) methods, as is shown in table 2. The percentage of error between the experimental data and theoretical data were within the range of $(2.6-8.3\%)$.

Table -2: Comparison between the experimental and theoretical vibrational frequencies for [H.T.P.] and its metal complexes (vcm⁻¹)

No.	compound	ν_{NH_2}	ν_{NH}	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{N-N=C}}$	$\nu_{\text{M-N}}$	$\nu_{\text{M-Cl}}$
L	H.T.P.	3420,3350 (3418, 3379) p (3408,3279) a	3190 (3282) p (3242) a	1620 (1595) p (1545) a	1265 (1217) p (1213) a	- - -	- - -
1	[Cr(L ₂) ₂ Cl ₂]Cl	3390,3350 (3462,3419) p	3190 (3329) p	1600 (1450) p	1290 (1058) p	(579) p360	370 (393) p
2	[Mn(L ₂) ₂ Cl ₂]	3390,3345 (3464,3347)p	3185 (3310) p	1615 (1490) p	1280 (1250) p	405 (602) p	240 (452) p
3	[Fe(L ₂) ₂ Cl ₂]Cl	3395,3370 (3465,3321)p	3180 (3323) p	1610 (1510) p	1300 (1240) p	460 (533) p	290 (402) p
4	[Co(L ₂) ₂ Cl ₂]	3405,3360 (3467,3436)p	3180 (3334) p	1615 (1540) p	1290 (1123) p	480 (555) p	320 (340) p
5	[Ni(L ₂) ₂ Cl ₂]Cl	3400,3375 (3478,3441)p	3190 (3290) p	1610 (1571) p	1295 (1100) p	430 (521) p	- -
6	[Cu(L ₂) ₂ Cl ₂]Cl	3400,3350 (3485,3441)p	3175 (3309) p	1600 (1400) p	1280 (1247) p	450 (576) p	- -
7	[Zn(L ₂) ₂ Cl ₂]	3400,3325 (3455,3447)p	3180 (3222) p	1600 (1567) p	1285 (1200) p	395 (524) p	265 (385) p

P=Semi-empirical (PM3), a=Ab initio at high level (MP2/6-31G)**

The ultraviolet spectrum of the ligand showed bands in the region (230-385) nm, as is shown in table 3, assignable to $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, and $n \rightarrow \sigma^*$ transitions respectively⁽¹⁴⁾. The electronic spectrum of the ligand was calculated by using the Ab initio [Singly Excited (MP2/6-31G**)] at Geometry Optimization (0.01kcal/mole) were exhibited bands at (409-94) nm, which assignable to $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ and $\sigma \rightarrow \sigma^*$ respectively⁽¹⁴⁾, as is shown in table 3.

The effective magnetic moment of chromium (III) complex 1 ($\mu_{\text{eff}} = 3.72$ B.M.), suggested an octahedral (high spin) geometry, as shown in table 1. The electronic spectrum of chromium (III) complex 1, exhibited three bands at (658) nm, (460) nm and (360) nm, which are assignable to $A_{2g}^4(F) \rightarrow T_{2g}^4(F)$, $A_{2g}^4(F) \rightarrow T_{1g}^4(F)$ and $A_{2g}^4(F) \rightarrow T_{2g}^4(P)$ transitions respectively⁽¹⁵⁻¹⁷⁾.

$(V_2 / V_1)^R$ ratio is (1.32-1.42) in a range which is very close to the value of (1.42) obtained for pure octahedral of chromium (III) complex^(15,16,18), and the theoretical spectrum of the electronic of chromium (III) complex 1 was calculated by transition using the Semi-empirical (PM3) method, exhibited bands at (855-496) nm, see table 3.

The effective magnetic moment of manganese (II) complex 2 ($\mu_{\text{eff}} = 5.81$ B.M.), suggested an octahedral (high spin) geometry, as shown in table 1. The electronic spectrum of manganese (II) complex, showed weak absorption bands, which are not of any help in assigning the geometry⁽¹⁸⁾ and showed band

region (612-280) nm as is shown in table 3, which are assignable to $A^6_{2g} \rightarrow T^4_{2g}(G)$, $A^6_{1g}(G) \rightarrow E^4_g$, $A^4_{1g}(G)$, $A^6_{1g} \rightarrow T^4_{2g}(D)$ and $A^6_{1g} \rightarrow A^4_{2g}(F)$ transitions respectively ^(16,20) and the theoretical results of the electronic spectrum of manganese (II) complex 2 was calculated by using the Semi-empirical (PM3) method, exhibited bands at (719-287) nm, as is shown in table 3. The effective magnetic moment of Iron (III) complex 3 ($\mu_{eff.} = 6.07$ B.M.), suggested to be octahedral (high spin) geometry, as is shown in table 1. The electronic spectrum of Iron (III) complex 3, exhibited bands in the region (558-274) nm, which are assignable to $A^6_{1g} \rightarrow T^4_{2g}(G)$, $A^6_{1g} \rightarrow E^4_g$, $A^4_{1g}(G)$, $A^6_{1g} \rightarrow T^4_{2g}(D)$ and $A^6_{1g} \rightarrow A^4_{2g}(F)$ transitions respectively ⁽¹⁶⁻²⁰⁾. The theoretical results of the electronic spectrum of Iron (III) complex 3 was calculated by using the Semi-empirical (PM3) method, exhibited bands at (852-277) nm, as is shown in table 3.

The effective magnetic moment of cobalt (II) complex 4 ($\mu_{eff.} = 4.14$ B.M.), suggested an octahedral (high spin) geometry, the value of ($\mu_{eff.}$) was higher than the theoretical value due to orbital contribution. The electronic spectrum of cobalt (II) complex 4, exhibited bands at (755-350) nm, as shown in table 3, this can be attributed to transition. $T^4_{1g}(F) \rightarrow T^4_{2g}(F)$, $T^4_{1g}(P) \rightarrow T^4_{1g}(P)$ and $T^4_{1g}(F) \rightarrow A^4_{2g}(F)$ respectively ^(15, 21, 24).

The (V_2 / V_1) ratio was found in the range (1.81 -2), positions of the bands confirmed the octahedral geometry of cobalt (II) complex ^(5,29).

The theoretical spectrum of the electronic transition of cobalt (II) complex 4 was calculated by using the Semi-empirical (PM3) method, exhibited bands at (814-430)nm, see table 3.

The nickel (II) complex 5, found to be square planar ($\mu_{eff.} =$ Diamagnetic, low spin) geometry. The electronic spectrum of The nickel (II) complex 5 showed a band at (445) nm, as shown in table 3, which are observed in the diffuse reflectance spectrum of the complexes for the transition $A^1_{1g} \rightarrow A^1_{2g}$, $A^1_{1g} \rightarrow B^1_{1g}$ and $A^1_{1g} \rightarrow E^1_g$ respectively, ^(16, 25, 26). The theoretical spectrum of the electronic transition of nickel (II) complex 5 was calculated by using the Semi-empirical (PM3) method, exhibited bands at (486-286) nm, see table 3.

The effective magnetic moment of copper (II) complex 6 ($\mu_{eff.} = 2.27$ B.M.), the value of ($\mu_{eff.}$) was higher than the theoretical value due to orbital contribution suggested to be tetrahedral geometry. The electronic spectrum of copper (II) complex 6 did not show any bands for d-d transition, which are absorbed in lower than $(1000) \text{ cm}^{-1}$, suggesting a tetrahedral geometry ⁽¹⁹⁻²⁰⁾. The theoretical of the electronic spectrum of copper (II) complex 6 was calculated by using the Semi-empirical (PM3) method, exhibited bands at (395-191) nm, as is shown in table 3.

The electronic spectrum of zinc (II) complex 7 was calculated by using the Ab initio [Singly Excited (MP2/STO-3G)] for the zinc (II) complex, exhibited bands at (350)nm, (290) nm, (235) nm and (182) nm, as is shown in table 3, which are assignable to $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ and $\sigma \rightarrow \sigma^*$ respectively ⁽¹⁶⁾.

The comparison between of the experimental and theoretical data of the electronic spectra for [H.T.P.] and its metal complexes showed that the percentage of error was within the range of (2.34-8.04%), as is shown in table 3.

Table -3: Comparison between the experimental and theoretical electronic

No.	Band (I) (V ₁) λ_{\max} (nm)	Band (II) (V ₂) λ_{\max} (nm)	Band (III) (V ₃) λ_{\max} (nm)	Band (IV) (V ₄) λ_{\max} (nm)	Assignment (respectively)	Dq cm ⁻¹	V ₂ / V ₁
H.T.P	385 (409) a	300 (318) a	230 (214-210) a	- (200-94) a	$n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ and $\sigma \rightarrow \sigma^*$	-	-
1.	658 (855) p	460 (665) p	360 (496) p	256 (275) p	$A^4_{2g}(F) \rightarrow T^4_{2g}(F)$ $A^4_{2g}(F) \rightarrow T^4_{1g}(F)$ $A^4_{2g}(F) \rightarrow T^4_{2g}(P)$ And C.T.	1519.8	1.43
2.	612 (719) p	442 (525) p	355 (476) p	280 (360-278) p	$A^6_{2g} \rightarrow T^4_{2g}(G)$ $A^6_{1g}(G) \rightarrow E^4_g$, $A^4_{1g}(G)$, $A^6_{1g} \rightarrow T^4_{2g}(D)$ And $A^6_{1g} \rightarrow$ $A^4_{2g}(F)$	1634.0	1.38
3.	558 (852) p	457 (579) p	355 (486) p	274 (372-277) p	$A^6_{1g} \rightarrow T^4_{2g}(G)$ A^6_{1g} $\rightarrow E^4_g, A^4_{1g}(G)$ $A^6_{1g} \rightarrow T^4_{2g}(D)$ And A^6_{1g} $\rightarrow A^4_{2g}(F)$	1792.1	1.22
4.	755 (814) p	420 (514) p	350 (430) p	265 (338) p	$T^4_{1g}(F) \rightarrow T^4_{2g}(F)$ $T^4_{1g}(p) \rightarrow T^4_{1g}(p)$ $T^4_{1g}(F) \rightarrow A^4_{2g}(F)$ And C.T.	1526.7	1.80
5.	445 (486) p	- (378) p	- (348) p	280 (286) p	$A^1_{1g} \rightarrow A^1_{2g}$ $A^1_{1g} \rightarrow B^1_{1g}$ $A^1_{1g} \rightarrow E^1_g$ And C.T.	-	-
6.	- (395) p	- (342) p	273 (256) p	- (191) p	$n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, n $\rightarrow \sigma^*$ and $\sigma \rightarrow \sigma^*$	-	-
7.	337 (350) a	- (290) a	230 (235) a	- (182) a	$n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, n $\rightarrow \sigma^*$ and $\sigma \rightarrow \sigma^*$	-	-

spectra for [H.T.P.] and its metal complexes

C.T. = charge transfer , P = Smi- empirical , a = Ab initio

Bond length measurements:

The Gaussian suite of software was employed ⁽²⁸⁾ throughout this study optimizations were carried out for the model systems. The initial state for structure did not give bond lengths naturally, so that the Geometry Optimization

was used for correct bond lengths, calculation parameters were optimized of bond lengths for the free ligands and its metal complexes by using the Semi-empirical (PM3) at Geometry Optimization (0.001 kcal /mole) to give excellent agreement with the experimental data ^(28, 30) as shown in table 4.

Table (4) : Selected bond lengths (Å°) for [H.T.P.] and its metal complexes

No.	compound	NH ₂	NH – NH ₂	C=N	=N – N=	C- NH	NH ₂ - M	C=N- M	M- Cl
H.T.P.	C ₈ H ₉ N ₅ O	1.01	1.45	1.32	1.442	1.32	-	-	-
1-	[Cr(L ₂) ₂ Cl ₂]Cl	1.07	1.506	1.39	1.377	1.429	2.006	1.94	2.15
2-	[Mn(L ₂) ₂ Cl ₂]	1.07	1.505	1.48	1.441	1.31	1.93	1.918	2.16
3-	[Fe(L ₂) ₂ Cl ₂]Cl	1.07	1.507	1.49	1.438	1.312	1.93	1.916	2.16
4-	[Co(L ₂) ₂ Cl ₂]	1.00	1.69	1.40	1.37	1.369	1.92	1.877	2.22
5-	[Ni(L ₂) ₂ Cl ₂]Cl	1.07	1.44	1.37	1.366	1.41	1.865	1.88	-
6-	[Cu(L ₂) ₂ Cl ₂]Cl	0.99	1.51	1.37	1.358	1.44	1.88	1.86	-
7-	[Zn(L ₂) ₂ Cl ₂]	1.01	1.509	1.49	1.439	1.32	2.005	1.99	2.24

Optimized geometry and energies:

Calculation parameters were optimized to give excellent agreement with experiment and may serve well for more complex arrangements of these ions ⁽³⁷⁾. The conformations of the host and complexes obtained from MM calculations were fully re-optimized to estimate the binding energy and the enthalpies of formation for the complexes by using the PM3 Semi-empirical method. Since the binding energy and the enthalpy of formation are directly connected for the calculation of the complexation energy ^(31, 35).

$$\Delta E_{\text{Complexation}} = E_{\text{complex}} - (E_{\text{Ion}} + E_{\text{Ligand}})$$

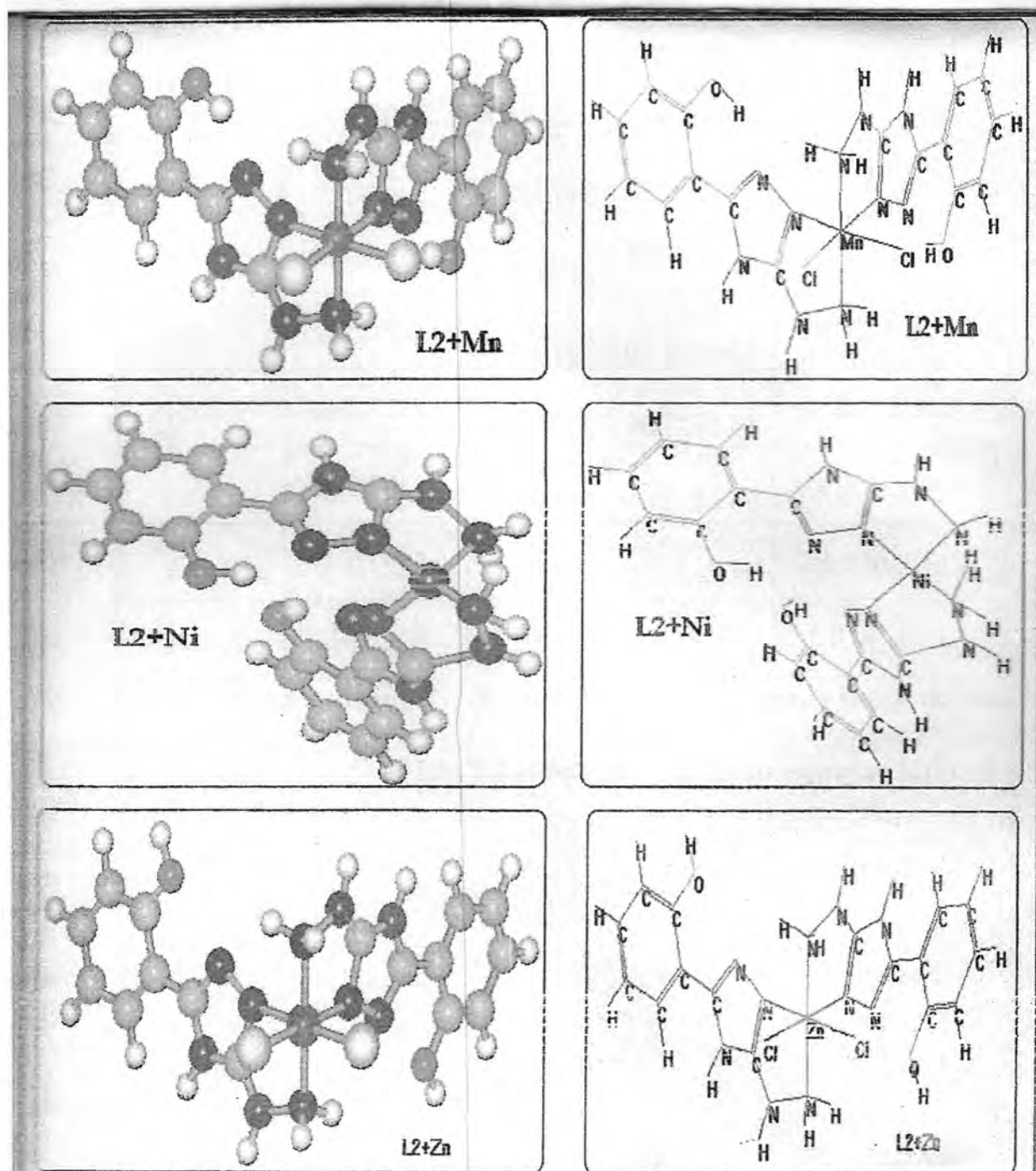
$$\Delta H_f^{\circ} = \Delta H_{\text{Complex}} - (\Delta H_{\text{Ion}} + \Delta H_{\text{Ligand}})$$

The heat of formation (ΔH_f°), complexation energy, ($\Delta E_{\text{Complexation}}$) and binding energy ($\Delta E_{\text{Binding}}$) were calculated by using the PM3 Semi-empirical method at a value of Geometry Optimization Constant (0.01 kcal /mole) for the free ligand and its metal complexes, as is shown in table 5 .

No.	compound	Semi – empirical (PM3)			Symmetry	Geometry
		$\Delta E_{\text{Complexation}}$	ΔH_f°	$\Delta E_{\text{Binding}}$		
H.T.P.	$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_5\text{O}$	-10094.20	104.399	-4833.994	C_1	-
1-	$[\text{Cr}(\text{L}_2)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$	-120239.20	3622.898	-8642.852	C_1	Octahedral
2-	$[\text{Mn}(\text{L}_2)_2\text{Cl}_2]$	-13248.40	2173.533	-7193.579	C_1	Octahedral
3-	$[\text{Fe}(\text{L}_2)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$	-134233.20	3978.307	-8998.26	C_1	Octahedral
4-	$[\text{Co}(\text{L}_2)_2\text{Cl}_2]$	-132612.60	2357.762	-7377.742	C_1	Octahedral
5-	$[\text{Ni}(\text{L}_2)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$	-76745.201	2636.978	-7302.702	C_1	Square planar
6-	$[\text{Cu}(\text{L}_2)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$	-75188.803	1306.576	-5791.173	C_1	Tetrahedral
7-	$[\text{Zn}(\text{L}_2)_2\text{Cl}_2]$	-131627.00	1371.901	-6391.939	C_1	Octahedral

Table -5: Total energies (in J/mole) for [H.T.P.] and its metal complexes

*** The total energies of the free ligand [H.T.P.J]**



**Fig. -4 : Arepresentation of L2+Mn = Octahedral ,
L2+Ni = Square Planar and L2 + Zn = Octahedral**

REFERENCES

- 1.T.B.Johnson&L.H.Chernoff,J.Am.Chem.Soc.,34,164(1912),Chem. Abstr., 61156 (1912).
2. P. Erom, R, Kapeller and L.A. Wettarnik, Chem. Abstr.,2161,20(1926).
3. R.M. Yousef and M.J. Sean'ne, J. Org. Chem., 67, 26, 9340-9345 (2002).
4. H. Dorsett and A. White, DSTO-GD-0253, September :1-35 (2004).

- 5.D.B.Cook, "Handbook of Computational Quantum Chemistry", New York, Oxford University Press, 149 (1998).
- 6.H. Ostmark and G. Aqvist, *Thermochimica Acta.*, 213:165-175 (1993).
- 7.H.Bergman, H.Ostmark and A. Langlet, *Proceeding of the 10th Symposium (International) on Detonation*, VA: 862-869 (1993).
- 8.S. Osama and I.T. EL-Emary, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 23, 4:567-570 (2005).
- 9.E.D. Scott and D.A. Brian, *Organic Letters*, 3, 21, 3341-3344 (2001).
- 10.C.Carol, B. Vasile and B. Valentin, *J. Am. Arkivoc*, (II):133-141 (2002).
- 11.I.N.Eevine, A.Boston and Bacon, "Quantum Chemistry", Elsevier Publisher, (1983).
12. M.G. Makara and M. Laura, *Org. Lett.*, 4, 10, 1715-1754 (2002).
13. D.B. Enrique, G. Javier and T. Jaun, *Organometallics*, 22:541-547 (2003).
14. P.M. Effendy, P. Claudio and H.W. Allan, *Inorg. Chem.*, 42: 112-117 (2003).
15. D. Miao, B. Xian and G. Ya-Mei, *Inorg. Chem.*, 42, 2:552-559 (2003).
- 16.A.B.P.Lever, "Inorganic Electronic Spectroscopy", 2nd Ed., Elsevier Publishing Compay, Amsterdam: 507-537 (1984).
- 17.B.T.Thaker, A.Patel and P.Thaker, *J.Indian Chem.*, 35A:483-488 (1996).
18. R.L. Datta and A. Syamal, "Elements of Magneto Chemistry", Ed., Press, New Delhi (1993).
19. P. Venkates and V.J.Tyaga, *J. Indian Chem.*, 25A: 482-484 (1986).
20. N. David, "Complexes and First Row Transition Elements", Translated by W.I. Zeez, 240-248 (1984).
21. S. Sharma and V. Chowdhary, *J. Indian Chem.*, 28: 809-811 (1989).
- 22.V.J.Babar and V.M.Shinde, *J.Indian Chem.Soc.*, LVIII:970-972(1981) .
- 23.C.Papia, K.D.Harjit and K.D.Arun, *J.-Indian Chem.Soc.*, 66:550-557(1989) .
24. S.N. Dubey and K. Beena, *J. Indian Chem.*, 24A:950-953 (1985).
25. D. Kamalendu and N.K. Kartik, *J. Indian Chem.*, 35A: 766-770 (2005).
26. T. Sarojini and A. Ramacha, *J. Indian Chem.*, 25A: 940-945 (1996).
27. S. Balwan and M. Harhiar, *J. Indian Chem. Soc.*, LVIII, 692-694 (1986).
28. V.J. Babar and V.M. Shinde, *J. Indian Chem. Soc.*, LVIII: 970-974 (1989).
29. X. Jiang, M. Qiang and T. Wen-Xia, *Inorg. Chem.*, 42, 1:70-77 (2005).
30. C. Yue-Peng and K. Wolfgang, *Inorg. Chem.*, 42, 1:163-168 (2003).
31. L. Jia-Cheng and Y. Xiao-Zeng, *Inorg. Chem.*, 42, 1: 235-243 (2003).
32. J.A. Jeroen, O.K. Vadim and R. Jan, *Inorg. Chem.*, 36: 2433-2440 (1997).
33. T.T. Diem and F.C. John, *Inorg. Chem.*, 41, 22: 5693-5698 (2002).
34. Y. Bao-Hui and C. Xiao-Ming, *Inorg. Chem.*, 41, 24:4626-6431 (2002).
35. M. Carolina and C. David, *Organometallics*, 22, 1: 153-161 (2003).
36. H.B. John and C.B. Michael, *Organometallics*, 22, 1: 33-41 (2003).
37. J.A. Lily and E.B. John, *Organometallics*, 22, 1: 188-194 (2003).

The Effect of Seasonal, Age ,Smoking and Occupational exposure status on semen parameters in Iraqi Subjects

Hayder A. L. Mossa

Institute of Embryo Researches & Infertility Treatment ,Al-Nahrain University.

الخلاصة

تمت دراسة 60 شخصا حضروا لمعهد أبحاث الأجنة وعلاج العقم تتراوح أعمارهم ما بين 22-48 سنة للفترة ما بين حزيران 2008- وأيار 2009 , الدراسة كانت بطريقة وصفية. جمعت عينات السائل المنوي من الأشخاص المشمولين بالدراسة وفي مختلف فصول السنة عدا الأشخاص الذين لديهم عوامل ذات صلة باختلاف عوامل السائل المنوي حيث استثنوا من هذه الدراسة . بينت الدراسة التأثير الكبير للعوامل المناخية على عوامل السائل المنوي. أما تأثير عوامل التدخين ومخاطر المهنة ,حيث أظهرت الدراسة حدوث انخفاض في نسبة الحيوانات المنوية الطبيعية وحصول تشوهات في شكل الحيوانات المنوية لدى الأشخاص الذين يمتازون بوجود هذين العاملين في هذه الدراسة,في حين لم تظهر الدراسة علاقة تقدم العمر بعوامل السائل المنوي.

ABSTRACT

The present descriptive study of 60 male subjects involved in this study their age ranged between 22-48 years old through the period between June 2008 till June 2009. Semen Samples were collected from the subjects in Institute of Embryo Researches & Infertility Treatment-AL-Nahrain University –Baghdad in different seasons of the year depending on their attendance to the institute, in addition to other factors involved in this study as age ,smoking status and occupational exposure.

Except of the mentioned above all the factors that might be involved in the variation of the seminal fluid were excluded from this study.

The study showed that the seasonal variations have an impact on the male semen parameters, the smoking & occupational exposure status have some impacts on the male semen parameters, while it did not find any relationship between age and semen parameters .

INTRODUCTION

An estimated six percent of adult males are thought to be infertile(1).

Infertility is defined as the inability to achieve a pregnancy after one year of unprotected intercourse. The male factor infertility has been identified as the main or secondary cause in > 40% of infertile couples. The number of office visits each year for infertility in the United states has risen from 600,000 in 1968 to 2 million by the 1990's(2).

Conception is normally achieved within 12 months in 80-85 percent of couples using no contraceptive measures; thus an estimated 15 percent of couples attempting their first pregnancy will have difficulty conceiving, an estimated 40-90 percent of cases are due to deficient sperm production of unidentifiable origin(3).

Semen analysis is a central component in male infertility evaluation(4,5).

The seasonal variations in semen parameters have been reported in both fertile and infertile men(6,7,8,9).

Saint Pol et al. found a significant seasonal variation in sperm count, with highest sperm counts in late winter and early spring and lowest concentration in late summer(8). There are several studies that suggest that an increase in age is associated with a decline in semen parameters(9,10,11).

Paulson and coworkers identified an inverse association between age and total sperm count, but did not find an age related decrease in fertilization rate in the oocyte donation model(12).

There is a consistent association between cigarette smoking and fertility in women(13,14,15,16).However ,the data on cigarette smoking and measures of male fertility are less clear. Künzle et al. found an association between smoking and reduced semen quality(17) while others found no strong relationship(18).

The present study was designed to investigate the relationship of human semen parameters with season , age , smoking & occupational exposure status.

MATERIALS AND METHODS

Sixty subjects, their age ranged between 22-48 years old. The seminal fluid analysis was done for all subjects in different seasons depending on their attendance to the institute , the semen of each patient was obtained by masturbation and then incubated at 37C° until seminal liquefaction. The abstinence period was adjusted for all subjects ranged from 3 to 5 days.

Seminal fluid analysis includes; the macroscopic properties of the semen such as; volume, color, pH and liquefaction.

The microscopic tests includes : sperm concentration, sperm motility , sperm morphology and sperm grade activity(19).

In addition to other parameters taken from the subjects like the age, abstinence period, smoking status, occupational exposure or hazards, presence or absence of any male reproductive factor which contribute to infertility in the infertile subjects. Data of sperm parameters were statistically analyzed by using appropriate statistical tests(20).

RESULTS AND DISCUSSION

The total reported study cases during the period of the study was 60 cases, their mean age was (31.76 ± 6.54) years old, the male sperm function tests of the smokers & the occupational exposure subjects are mentioned in table1.

There were statistically significant relationships between some of semen parameters and smoking status, they have lower normal sperm morphology ($p < 0.05$)(table1).

Regarding occupational hazards as type of work or place of it like the work with pollutants & chemicals, they exhibited lower normal sperm morphology ($p < 0.05$)(table1).

In the study it showed that the sperm concentration in the spring was higher than in winter, summer & it was highly significant than sperm concentration in autumn ($p < 0.05$)(table2)(figure1).

There was suggestive evidence of higher sperm motility and percent of sperm with normal morphology in the spring than in the other seasons.

In this study there was not a statistically significant relationship between age and semen parameters.

Table-1: Mean and standard deviation of age and sperm function test parameters in all subjects & other categories

Category (Number)(percentage)	Age Mean± S.D.*	Sperm Function Parameters (Mean± S.D.)		
		Sperm Concentration (million/ml)	Sperm Motility(%)	Normal Sperm Morphology (%)
All Subjects (60)(100%)	31.76 ±6.54	54.45±12.61	52.90±16.62	53.40±14.11
Smokers (15)(25%)	29.93± 7.76	57.40±16.24	46.13±16.57	38.60±17.42**
Occupational type & place hazards to Fertility (12)(20%)	28.80±4.49	51.33±18.91	57.16±19.24	36.58±19.75**

*S.D. : Standard Deviation
($p < 0.05$)

** Lower with significant value

Table-2: Mean and standard deviation of sperm function test parameters in all different seasons.

Sperm Function Parameters (Mean± S.D.)	Spring	Summer	Autumn	Winter
Sperm Concentration(million/ml)	54.86±20.32#	44.50±22.52	26±16.85	39.73±16.46
Sperm Motility(%)	55.80±17.80	49.15±18.74	54.77±14.52	62.13±18.02
Normal Sperm Morphology(%)	38.60±21.97#	32.00±15.19	29.69±9.17	33.07±10.33

Higher with significant value in the spring than other seasons($p \leq 0.05$)

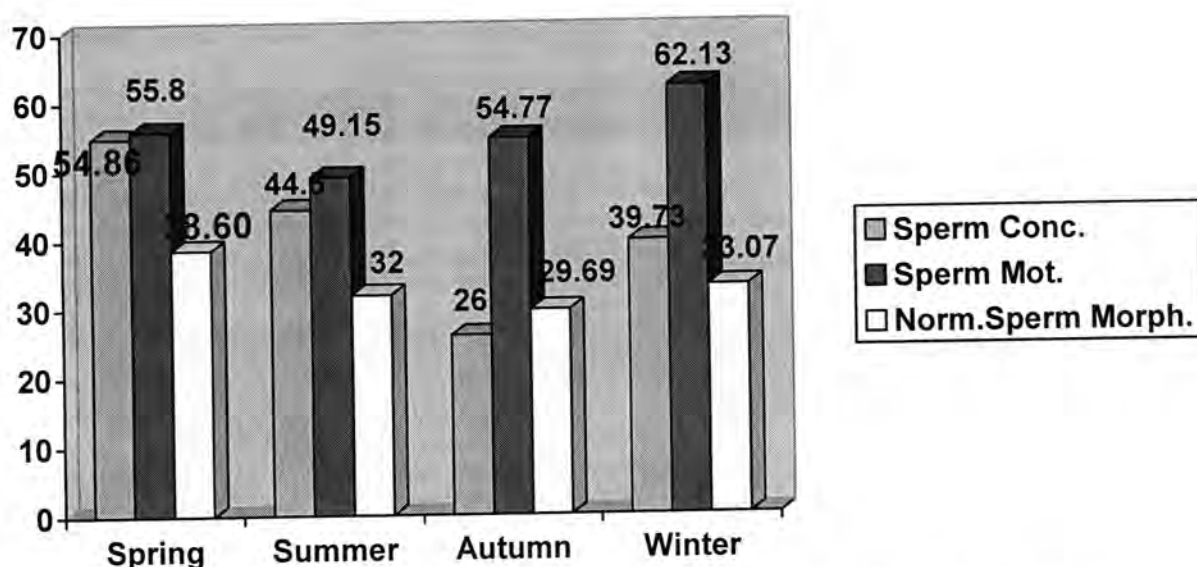


Figure-1: Sperm Function Parameters in different seasons through 2008-2009

Although there are numerous previously published studies investigating the relationship among semen parameters and season, age and smoking status, the data are not entirely consistent. To determine if these associations are robust, replication is required. It is the accumulation of consistent observations from epidemiological studies that provides confidence in the findings. Therefore, the present study adds to the literature since it provides replication of seasonal trends in semen parameters. In addition, the present study was conducted in men residing in Baghdad & its suburbs, an area with distinct seasons. This study has several strengths. The Institute selected as the site of this study (Institute of Embryo

Researches & Infertility Treatment-AL-Nahrain University-AL-Kadhimia) has a large and readily accessible population of men seeking infertility evaluation. Based in a large tertiary care facility, the Andrology Laboratory draws patients from diverse backgrounds throughout Baghdad & other Iraqi cities, receiving referrals from physicians in the community and the medical establishments.

This study also had potential limitations. Since it is known that there is within person variability in semen parameters, using a single sample to characterize an individual may introduce measurement error, likely to be random. Another potential limitation is that it is possible that if some men recently moved to other areas this may introduce bias. However, of the men in the study, nearly 90% of them lived in Baghdad for at least 3 months prior to their semen analysis, the period of sperm development. Therefore, the concern with recent immigration to the other areas would be minimal. In this study, It found that the higher sperm concentrations, motility and percent normal morphology were in the spring than in other seasons. This may partially explain seasonal patterns of births in United States, where there is a deficit of spring births(21)conceived in the summer. The data are in agreement with previous reports of seasonal variation in sperm concentration with spring having the highest concentration. Gyllenborg et al.(22) found high sperm counts in the spring as compared to the summer. Two other studies found peak sperm concentrations in the spring and winter(7,23).

Effects of temperature and hours of daylight may partially explain seasonal variations in semen quality. Sperm production in humans is known to decrease when testicular temperature is raised by experimental techniques(24). Normal spermatogenesis requires a temperature 2-3°C below rectal temperature(25). The temperature and photoperiod may play a role in seasonal variations in semen quality. To explore this further, we will need to conduct in the present a study collecting information on lifestyle factors, such as alcohol and drug use, environmental and personal factors such as stress. The information will allow us to further explore risk factors for altered semen quality.

Regarding the age factor there is not a relationship between age and semen parameters, there was little variability in age in our study population.

While other study suggested that increased age was associated with a decline in semen volume, sperm motility and sperm morphology but not with sperm concentration(11). Regardless of the small sample of smokers in this study ,the smokers exhibited lower normal sperm morphology, so the chronic smoking have a main role in the deformability of sperms.

Other studies have shown the unclear association between cigarette smoking and male infertility(14,18). The study(14) reported that there were no consistent effects on semen quality among male smokers. Similarly, a survey of more than 4,000 European couples attempting to become pregnant failed to find an effect of male smoking on fecundity(18).Although smoking status was not a significant predictor

of semen parameters, this may have been due to the small number of current smokers in the study.

The same with the occupational exposure as a type & place of work as the working with the chemicals & pollutants in this study, the percentage of these subjects is low, so in future it needs more information which allow to further explore this risk factor & others for altered male fertility.

I would like to represent my thanks and respects to Mrs.Wafaa Hamdan ,Mrs.Salwa Saeed & Mr.Alaa Kamel in the Institute of Embryo Researches & Infertility Treatment for their great efforts to support, assist, and encourage to accomplish this study.

REFERENCES

1. Purvis K, Christiansen E. Male infertility: Current concepts. *Ann Med*, 24:258-272 (1992).
2. Zuying C., Linda G. B., Isaac S. , Russ H.: Impact of seasonal variation, age and smoking status on human semen parameters: The Massachusetts General Hospital experience. *Journal of Experimental & Clinical Assisted Reproduction*, 1:2, (2004).
3. Griffin E. Wilson D. Disorders of the Testes. In : Isselbacher K, Braunwald E, Wilson J, Martin B, et al, eds. *Harrison's Principles of Internal Medicine*. 13th ed. New York, McGraw Hill: 2006-2017 (1994).
4. Jeyendran RS: Interpretation of semen analysis results. A practical guide Cambridge, UK: Cambridge University Press, (2000).
5. Seibel MM: Infertility: A Comprehensive Text. In Diagnostic evaluation of an infertile couple 2nd edition. Stamford, Connecticut: Appleton & Lange: 5, (1997).
6. Levine RJ, Bordson BL, Mathew RM, Brown MH, Stanley JM, Star TB: Deterioration of semen quality during summer in New Orleans. *Fertil Steril*, 49:900-907, (1988).
7. Levine RJ: Male factors contributing to the seasonality of human reproduction. *Ann N Y Acad Sci*, 709:29-45, (1994).
8. Saint Pol P, Beuscart R, Leroy-Martin B, Hermand E, Jablonski W: Circannual rhythms of sperm parameters of fertile men. *Fertil Steril*, 51:1030-1033, (1989).
9. Centola GM, Eberly S: Seasonal variations and age-related changes in human sperm count, motility, motion parameters, morphology, and white blood cell concentration. *Fertil Steril*, 72:803-808, (1999).
10. Haidl G, Jung A, Schill WB: Ageing and sperm function. *Hum Reprod*, 11:558-560 (1996).
11. Kidd SA, Eskenazi B, Wyrobek AJ: Effects of male age on semen quality and fertility: a review of the literature. *Fertil Steril*, 75:237-248 (2001).
12. Paulson RJ, Milligan RC, Sokol RZ: The lack of influence of age on male fertility. *Am J Obstet Gynecol*, 184:818-822, (2001).

13. Olsen J, Rachootin P, Schiødt AV, Damsbo N: Tobacco use, alcohol consumption and infertility. *Int J Epidemiol*, 12:179-184, (1983).
14. Hughes EG, Brennan BG: Does cigarette smoking impair natural or assisted fecundity *Fertil Steril*, 66:679-689, (1996).
15. Augood C, Duckitt K, Templeton AA: Smoking and female infertility: A systematic review and meta-analysis. *Hum Reprod*, 13:1532-1539, (1998).
16. Jensen TK, Henriksen TB, Hjollund NH, Sheike T, Kolsta H, Giwercman A, Ernst E, Bonde JP, Skakkebaek NE, Olsen J: Adult and prenatal exposures to tobacco smoke as risk indicators of fertility among 430 Danish couples. *Am J Epidemiol*, 148:992-997 (1998).
17. Künzle R, Mueller MD, Hänggi W, Birkhäuser MH, Drescher H, Bersinger NA: Semen quality of male smokers and non smokers in infertile couples. *Fertil Steril*, 79:287-291 (2003).
18. Bolumar F, Olsen J, Boldsen J: Smoking reduces fecundity : A European multicenter study on Infertility and Subfecundity. The European Study Group on Infertility and Subfecundity. *Am J Epidemiol*, 143:578-587, (1996).
19. Hinting, A.: Method of semen analysis. In : Assessment of human sperm fertilizing Ability. Ph.D. Thesis, University of Michigan State, USA, (1989).
20. Steel, R.C. and Torrie, J.H.: Principle and Procedures of Statistics. McGraw-Hill Book Co. Inc. New York, (1980).
21. Levine RJ: Seasonal variation of semen quality and fertility. *Scand J Work Environ Health*, 25(Suppl 1):34-37, (1999).
22. Gyllenberg J, Skakkebaek NE, Nielsen NC, Keiding N, Giwercman A: Secular and Seasonal changes in semen quality among young Danish men: A statistical analysis of semen samples from 1927 donor candidates during 1977-1995. *Int J Androl*, 22:28-36 (1999).
23. Politoff L, Birkhauser M, Almendral A, Zorr A: New data confirming circannual rhythm in spermatogenesis. *Fertil Steril*, 52:486-489, (1989).
24. Snyder PJ: Fewer sperm in the summer-it's not heat, it's. *N Engl J Med*, 323:54-56 (1990).
25. Hermo L, Clermont Y: How are germ cells produced and what factors control their production? In: Handbook of Andrology Edited by: Robaire B, Pryor J, Trasler J. Allen Press: Lawrence, KS, (1995).

Approximation of Bounded Measurable Functions by Spline Functions in The L_p -Space

Saheb k. Jassim Al-saidy and Abdul khaliq O. Mezaal

Al-Mustansiriya University – College of Science Mathematics Department

الخلاصة

قمنا في هذا البحث بدراسة تقريب الدوال المقيدة القابلة للقياس بواسطة متعددة حدود سبلاين في الفضاء L_p -sp.

ABSTRACT

In the present paper we want to study the best approximation of bounded measurable functions by spline polynomials in L_p -space.

INTRODUCTION

Let f be a bounded measurable function on $[a, b]$, we approximated f by piecewise polynomial of degree at most $n-1$, let $S_N(x_1, x_2, \dots, x_k) = \{ S \in C[a, b]; S \in \prod_{i=1}^k (X_{i-1}, X_i), i = 1, 2, \dots, k+1 \}$.

$S_N(x_1, x_2, \dots, x_k)$ is a space of spline with simple knots (x_1, x_2, \dots, x_k) , consider $a = x_0 < x_1, \dots, < x_k < x_{k+1} = b$ a partition on the interval $[a, b]$. For $k = 1, 2, \dots$. Let $S_k = S_N(x_1^k, x_2^k, \dots, x_k^k)$, for some k knot, such that end points [bounded], $a = x_0^k$ and $b = x_{k+1}^k$ for each (k) . The mesh length is denote by $m_k = \max_{i=0,1,2,\dots,k} (x_{i+1}^k - x_i^k)$. In this work we take the span (basis) of spline function be a B-spline, $(B_1^k, \dots, B_{n+k+1}^k)$

Now let us list some definitions, which will be used throughout our work

Some definitions are given to illustrate this work

Definition 1:- Let $X=[0,1]$. Then we denote by $L_\infty(X)$, the space of all bounded measurable functions f on X , for which:

$$\|f\|_\infty = \sup \{ |f(x)|, x \in X \}, < \infty \quad (2).$$

Definition 2:- For $X=[0,1]$, we denote by $L_p(X)$, $1 < p < \infty$ the space of all bounded measurable function f on X , for which :

$$\|f\|_p = \left(\int_p |f(x)|^p dx \right)^{1/p} < \infty \quad (2).$$

Definition 3:- Let $f \in C[a, b]$ Then the moduls of continuity of the function f with step size (distance) is denoted by $\omega(f, h) = \max_{|x-y| < h} |f(x) - f(y)|$ (2).

Definition 4:- For every function f we define the moduli of smoothness of the function f with k th difference with step size h

$$\Delta_h^k f(x) = \sum_{m=0}^k (-1)^{m+k} \binom{k}{m} f(x + mh), \Delta_h^1 f(x) = \Delta_h f(x)$$

where $\binom{k}{m} = \frac{k!}{m!(k-m)!}$, m, k are integers (2).

Definition 5:- The local modulus of smoothness of the function f of order k at a point $x \in [a, b]$ is the following functions for $\delta \in [0, b-a/k]$,

$$\omega_k(f, x, \delta) = \left\| \Delta_h^k f(t) \right\| : t, t + kh \in [x - \frac{ks}{2}, x + \frac{ks}{2}] \cap [a, b] \quad (2).$$

Definition 6:- The averaged modulus of smoothness of order k or (τ -modulus) of the function $f \in M[a, b]$ the following function for

$$\delta \in [0, a-b/k] : \tau_k(f, \delta) = \left\| \omega_k(f, \cdot, \delta) \right\|_p \quad (2).$$

Definition 7:- let X be a Banach space with real or complex scalars, let $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ be given vectors in X . Consider the polynomials of the form $y = \sum_{i=1}^n a_i x_i$ where a_i are scalars

, $x_i \in X$ then the degree of approximation of $x \in X$ is $E_n(x) = \inf \|x - y\|$. If the infimum is attained for some $y = y_0$, this y_0 is called a Linear combination of the best approximation or a polynomial of the best approximation to x (3).

Basis spline(4):-

In this work we give a definition for basis spline functions which are usually denoted by B-spline and we will also record various properties of the B-spline.

Definition 8:- Let $t = \{t_i\}$ be a non-decreasing sequence (which may be finite or infinite). The i th normalized B-spline in order k for the knot sequence t is denoted by $B_{i,k,t}$ and is defined by the rule:

$B_{i,k,t}(x) = (t_{i+k} - t_i) [t_i, t_{i+1}, \dots, t_{i+k}]^{-k-1}(x)$, $\forall x \in \mathbb{R}$ where $[t_i, t_{i+1}, \dots, t_j]$ is the divided difference of order $j-i$ at the points t_i, t_{i+1}, \dots, t_j for all i, j are integer (4).

Properties of B-splines(4):-

- 1- we notice that it is right a way that $B_{i,k,t}$ has small support , i.e.,
 $B_{i,k,t}(x) = 0$, for all $x \notin [t_i, t_{i+k}]$
- 2- We have : $\sum B_{i,k,t}(x) = 1$, for all $t_r < x < t_s$
- 3- $B_{i,k,t}(x) > 0$, for all $t_i < x < t_{i+k}$.

Main Results :- In this work we tend to establish a new two theorems to find best approximation for the rate of convergence of bounded measurable function by spline polynomial in terms of average modulus of smoothness in $L_p[0,1]$.

Theorem A[1]:- For each $f \in C[a,b]$, there exist $s_k \in S_k$ such that
 $\lim_{k \rightarrow \infty} \|f - s_k\|_{\infty} = 0$ if and only if $\lim_{k \rightarrow \infty} m_k = 0$

Now, we want to find same result ,but for all bounded measurable functions in the space L_p space $1 \leq p < \infty$.

Theorem 1: - Let f be a bounded measurable function on $[0,1]$, $s_k \in S_k$ then $E_n(f)_p \leq \|f - s_k\|_p \leq c_p \tau(f, \frac{1}{n})_p$

Proof :- Let f be a bounded measurable function on $[0,1]$,we divide the interval $[0,1]$ to n subdivided $0 \leq x_0 < x_1 < x_2 < \dots < x_n \leq 1$,such that

$$|x_i - x_{i+1}| = \frac{1}{n} \quad n \rightarrow \infty$$

$$\text{let } \omega(f, \delta) = \max_{|x-y| \leq \delta} |f(x) - f(y)| \quad 0 \leq \delta \leq \frac{1}{n} \quad \forall \delta \geq 0 .$$

Let $t_i^k \in B_i^k \cap [0,1]$, $i = 1, \dots, n+k+1$

Let s_k be Quasi operation denoted by

$$s_k(x) = \sum_{i=1}^{n+k+1} f(t_i^k) \cdot B_i^k(x), \text{ for each } j = 0, 1, \dots, k \quad x \in [x_j^k, x_{j+1}^k].$$

Then

$$E_n(f)_p \leq \|f - s_k\|_p = \left\{ \int_0^1 |f(x) - s_k(x)|^p dx \right\}^{\frac{1}{p}} = \left\{ \int_0^1 \left| f(x) - \sum_{i=1}^{n+k+1} f(t_i^k) \cdot B_i^k(x) \right|^p dx \right\}^{\frac{1}{p}} \dots \dots \dots 1$$

Now, we use new step .since $\sum_{i=1}^{n+k+1} B_i^k(x) = 1 \dots \dots \dots 2$

we multiply both side of equation (2) by $f(x)$

we get $\sum_{i=1}^n f(x) \cdot B_i^k(x) = f(x)$ 3

we substitute equation(3) in equation(1) , we get

$$E_n(f)_p = \left\{ \int_0^1 \left| f(x) - f(t_i^k) \right|^p B_{i,k}(x) dx \right\}^{\frac{1}{p}}$$

$$E_n(f)_p \leq \left\{ \int_0^1 \left| \Delta_{h,m}^k f(x) \right|^p dx \right\}^{\frac{1}{p}}$$

$$E_n(f)_p \leq \left\{ \int_0^1 \left| \omega(f; x; (n+2)_{mk}) \right|^p dx \right\}^{\frac{1}{p}}$$

$$E_n(f)_p = c_p \left\| \omega(f, x, (n+2)) \right\|_p$$

$$E_n(f)_p = c_p \tau_{[0,1]}(f, (n+2)_{mk})$$

Theorem 2 :- Let f be a bounded measurable function on $[0,1]$, $s_k \in S_k$
then $\lim_{k \rightarrow \infty} \|f - s_k\| = 0$ if and only if $\lim_{k \rightarrow \infty} m_k = 0$

Proof: - We first assume that $\lim_{k \rightarrow \infty} m_k = 0$ such that $|x_{i+1} - x_i| \rightarrow 0$

By theorem (1), $\|f - s_k\|_p \leq \tau_p(\delta, \frac{1}{n})_p$

since $\lim_{k \rightarrow \infty} m_k \rightarrow 0$ s.t. $|x_{i+1} - x_i| \rightarrow 0$

$$\tau(f, \delta)_p = \left\| \omega(f, x, \delta) \right\|_p = \left\| \sup_{|h| \leq \delta} \left\{ \Delta_{h,m}^k f(t) \right\} \right\|_p, \quad t, t+kh \in [x - \frac{ks}{2}, x + \frac{ks}{2}]$$

since $m_k \rightarrow 0$ implies that $\delta \rightarrow 0$

Then $\left| \Delta_{h,m}^k f(x) \right|$ tend to zero ($\Delta_h^k \rightarrow 0$)

There for $\tau(f, \delta)$ tend to zero ($\tau \rightarrow 0$)

since , $\|f - s_k\|_p \leq \tau_p(\delta, \frac{1}{n})_p$ by Th.1

we have that

$\|f - s_k\|_p$ tends to zero

Hence $\lim_{k \rightarrow \infty} \|f - s_k\| = 0$ as $k \rightarrow \infty$.

Conversely:- suppose that $\lim_{k \rightarrow \infty} \|f - s_k\| = 0$, If $\lim_{k \rightarrow \infty} m_k$ (does not tend to zero). So, there exist a subintervals , such that $d(x_k, x_{k+1})$ does not tend to zero. That is big intervals, so $s_k(x)$ does not converge to a function f in this subintervals. Then in this subinterval, we get that $\lim_{k \rightarrow \infty} \|f - s_k\| \geq c$

where c is constant, and this is contradictory

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \|f - S_k\| = 0, \text{ Hence}$$

$$\lim_{k \rightarrow \infty} m_k = 0$$

We can conclude The spline polynomial is introduced to find best approximation of a bounded measurable function in L_p -space a new theory were submitted to illustrate the given idea with good approximate result were achieved .we conclude that .

1- spline function with higher order very smoothing when the error equal to zero

REFERENCES

1. Allan pinkus ,(Density in approximation theory),survey in Approximation theory , 1:28 (2005).
2. B.sendov ,A.popov (The averaged modului of smooth ,Academy science ,New york,(1988).
3. De Boor, C., " A practical guide to splines " , Springer –Verlag ,New York , Inc., (1978).
4. G.G.Lorentz,(Approximation of function), c/o , Jusautor , sofia, (1988).

Simulation Annealing and Genetic Algorithms for the Single Machine Scheduling Problem

¹Tariq S. Abdul-Razaq and ²Hussam A. Mohammed

¹Department of Mathematics, College of Sciences, University of Mustansiriyah

²Department of Mathematics, College of Education, University of Kerbala

الخلاصة

تناولنا في هذا البحث مسألة جدولة n من الأعمال على ماكينة واحدة لتقليل التكلفة الكلية من تبكير، تأخير وإتمام الزمن (وبمعنى آخر: لتقليل دالة متعددة الأهداف عرفت كالآتي $(\sum_j (E_j + T_j + C_j))$).

مساهمتنا الرئيسية هي خوارزمية التفرع و التقيد (BAB) للحصول على الحل الأمثل. وقد تم استخدام قواعد الهيمنة وذلك لتقليل عدد تفرعات السلاسل التي يجب أن تؤخذ بنظر الاعتبار. كذلك قمنا ببرهنة بعض الحالات الخاصة لمسألتنا والتي تقودنا إلى الحل الأمثل. وحيث إن مسألتنا هي من النوع الصعب (NP-hard)، لذلك نقترح استخدام خوارزميات البحث الوراثة (Genetic algorithm GA) والمحلية ومحاكاة اللدائن (Annealing Simulated SA) لإيجاد حل كفوء للمسألة. وفي خوارزمية الوراثة لإيجاد مجتمع جديد تم عن طريق تقديم نوعين من عمليات الانتقال (Crossovers).

وقد اقترحنا طريقة SA والتي تسمح للبحث بالوصول إلى الحل الأمثل. وفي أغلب الأحيان تستخدم قاعدة احتمالية القبول في SA. وإن أي حركة أو تغيير أو تحسين في قيمة دالة الهدف أو ترك القيمة كما هي دون تغيير تكون مقبولة. ومن جهة أخرى أن الزيادة بقيمة دالة الهدف بواسطة Δ تكون أيضاً مقبولة مع احتمالية $e^{-\Delta/t}$ حيث t معامل الحرارة. كذلك اقترحنا GA التي تعمل مع مجتمع من الحلول حيث أن كل حل يمثل متتابعة. وإن جدولة هذه الحلول تكونت من المجتمع الحالي. الحلول المنتخبة من جدولة الحلول الكفاءة تمتلك كفاءة عالية. إن تطبيق عملية الانتقال وعملية الطفرة يكون مجتمع جديد. في هذا البحث ناقشنا وعدلنا الخوارزميات لإيجاد الحل الأمثل والحل القريب من الحل الأمثل في جدولة مسألتنا. اللوغاريتمات المضبوطة تنتج الحلول المثالية. ولكن ليس لها زمن محدد للحل من الأعلى بواسطة متعددة الحدود وبحجم المسألة التي تكون من نوع NP-hard. الخوارزميات التقريبية تعطي حلولاً بأقل زمن حسابي ولكن حلولها ليست مثالية. وقد أظهرت النتائج (في الحسابات والجدول) وجدت الخوارزميات التقريبية (GA and SA) وكانت قادرة على حل حالات للمسألة المقترحة.

ABSTRACT

In this paper we consider the problem of scheduling n jobs on a single machine to minimize the total cost of earliness, tardiness and completion time (i.e. to minimize the multiple objective function (MOF) defined by $\sum_j (E_j + T_j + C_j)$).

Our main contribution is a Branch and Bound (BAB) algorithm with optimal solution. The BAB procedure uses dominance properties to reduce the number of sequences that must be considered. Since our problem is NP-hard, we propose Simulation Annealing (SA) algorithm and a Genetic Algorithm (GA) to solve the problem efficiency. Also develop optimal procedures for the special cases of our problem.

We propose a SA procedure which allows the search to escape from local optima. In SA, a probabilistic acceptance rule is used. Any move that results in an improvement in the objective function value, or leaves the value unchanged, is accepted. On the other hand, a move that increases the objective function value by Δ is accepted with probability $e^{-\Delta/t}$, where t is a parameter known as the temperature. We also proposed a GA works with a population of solution, where each solution is represented as a sequence. A mating pool of solutions is formed from the current population. Solutions are chosen from the mating pool quality solutions are assigned a higher fitness. Applying crossover operator and mutation operator forms a new population.

In this paper we discuss and modify algorithms to find optimal and near optimal solutions to our scheduling problem. Exact algorithms produce optimal solutions, but their running time can not be bounded from above by a polynomial in the size of an instance for NP-hard problem. Approximation algorithms produce solutions in relatively little computation time, but their solutions need not be optimal. Results from computational show that how well the approximate algorithms (SA and GA) are able to solve instances of our problem.

INTRODUCTION

The interest in the just-in-time concept in manufacturing has prompted research on machine scheduling problems with earliness and tardiness penalties, for a survey see Baker and Scudder(2). Our scheduling problem can describe as follows:

A set of n jobs $N = \{1, 2, \dots, n\}$ are available for processing at time zero and each job j requires processing during an uninterrupted period of given length p_j , and ideally should be completed at its due-date d_j . Given a scheduling $(1, 2, \dots, n)$, then for each job j we calculate the completion time $C_j = \sum_{k=1}^j p_k$ such that no two jobs overlap in their execution, the earliness and tardiness of job j are defined by $E_j = \max\{d_j - C_j, 0\}$ and $T_j = \max\{C_j - d_j, 0\}$; correspond-ingly, a job is called early if it is completed before its due-date and tardy if it is completed after its due-date. If a job is completed exactly at its due-date, then it is called just-in-time. If schedule σ is given then the quality of σ is measured by the objective function $Z(\sigma) = \sum_{j \in \sigma} (E_j + T_j + C_j)$.

The problem is to find a schedule with minimum objective value. The general problem is *NP-hard* in the strong sense, since the special case the total tardiness $(\sum_j T_j)$ is *NP-hard* (3). The special case in which all due-date are equal, that is, $d_j = d$ for all j has received much attention. It is known as the common due-date problem, and it splits up into two variants, depending on whether d is large, i.e. $d \geq \sum_{j \in N} p_j$, or small (6). For d small the problem is already *NP-hard* in the ordinary sense (5). Our main contribution is a *BAB* algorithm based on a simple lower bound (*LB*). Because of the hardness of the problem made heuristic methods (methods that don't guarantee optimality) to find near optimal solution. In recent years, much attention has been devoted to a number of Local Search (*LS*) heuristics, which are widely used to obtain near optimal solution to machine scheduling problem [1]. Consequently, various types of approximation algorithm have been proposed. In this paper we concentrate on *LS* algorithms such as *SA* as well as *GA*.

This paper is organized as follows. In next section describes formulation of the problem and the derivation of a lower bound procedure. And give special cases in section 3. The implementation of the *BAB* algorithm is discussed in section 4. Section 5 presents a near optimal solution by *SA* method and *GA*. Computational results are presented in section 6.

PROBLEM FORMULATION AND DERIVATION OF LOWER BOUND:

To state our scheduling problem more precisely, we are given a set of n jobs are numbered $1, 2, \dots, n$. The objective is to find a processing order of jobs σ , which minimizes the multiple objective functions (*MOF*) defined by:

$$\begin{aligned}
 \text{Min } Z(\sigma) = \text{Min}_{\sigma \in S} & \left\{ \sum_{j=1}^n (E_{\sigma(j)} + T_{\sigma(j)} + C_{\sigma(j)}) \right\} \\
 \text{s.t.} & \\
 C_{\sigma(j)} \geq p_{\sigma(j)} & \quad j = 1, \dots, n \\
 C_{\sigma(j)} = C_{\sigma(j-1)} + p_{\sigma(j)} & \quad j = 2, \dots, n \\
 E_{\sigma(j)} \geq d_{\sigma(j)} - C_{\sigma(j)} & \quad j = 1, \dots, n \\
 E_{\sigma(j)} \geq 0 & \quad j = 1, \dots, n \\
 T_{\sigma(j)} \geq C_{\sigma(j)} - d_{\sigma(j)} & \quad j = 1, \dots, n \\
 T_{\sigma(j)} \geq 0 & \quad j = 1, \dots, n
 \end{aligned} \quad (GP)$$

Where S is the set of all feasible solution, σ is a schedule in S . The objective $Z(\sigma)$ can be written as:

$$\begin{aligned}
 Z(\sigma_{(j)}) &= \text{Min}_{\sigma \in S} \left\{ \sum_{j=1}^n (E_{\sigma(j)} + T_{\sigma(j)} + C_{\sigma(j)}) \right\} \\
 &= \text{Min}_{\sigma \in S} \sum_{j=1}^n \left\{ \text{Max} \left\{ d_{\sigma(j)} - C_{\sigma(j)}, 0 \right\} + \text{Max} \left\{ C_{\sigma(j)} - d_{\sigma(j)}, 0 \right\} + C_{\sigma(j)} \right\} \\
 &= \text{Min}_{\sigma \in S} \sum_{j=1}^n \left\{ \text{Max} \left\{ d_{\sigma(j)}, 2C_{\sigma(j)} - d_{\sigma(j)}, C_{\sigma(j)} \right\} \right\} \dots \dots \dots (1)
 \end{aligned}$$

Since the third term $C_{\sigma(j)}$ is between $d_{\sigma(j)}$ and $2C_{\sigma(j)} - d_{\sigma(j)}$ always, then we can write the objective function $Z(\sigma_{(j)})$ by the form:

$$\text{Min } Z(\sigma_{(j)}) = \text{Min}_{\sigma \in S} \sum_{j=1}^n \left\{ \text{Max} \left\{ d_{\sigma(j)}, 2C_{\sigma(j)} - d_{\sigma(j)} \right\} \right\} \dots \dots \dots (2)$$

This means that the cost of scheduling job $\sigma_{(j)}$ is $Z(\sigma_{(j)})$, given by:

$$Z(\sigma_{(j)}) = \begin{cases} d_{\sigma(j)} & \text{if } C_{\sigma(j)} \leq d_{\sigma(j)} \\ 2C_{\sigma(j)} - d_{\sigma(j)} & \text{otherwise} \end{cases}$$

i.e. $Z(\sigma_{(j)})$ is equal to $d_{\sigma(j)}$ if job j is early and $Z(\sigma_{(j)})$ is equal to $2C_{\sigma(j)} - d_{\sigma(j)}$ if job j is tardy.

Also, we can write the objective of the problem GP by the other form.

$$\begin{aligned}
 \text{Let } ER &= \left\{ j : j \in \sigma, C_j \leq d_j \right\} \text{ and } LT = \left\{ j : j \in \sigma, C_j > d_j \right\} \\
 \sum_{j \in \sigma} (E_j + T_j + C_j) &= \sum_{j \in ER} (E_j + C_j) + \sum_{j \in LT} (T_j + C_j) \\
 &= \sum_{j \in ER} d_j + \sum_{j \in LT} (T_j + C_j - d_j + d_j) \\
 &= \sum_{j \in ER} d_j + 2 \sum_{j \in LT} T_j + \sum_{j \in LT} d_j = \sum_{j \in \sigma} d_j + 2 \sum_{j \in LT} T_j \dots \dots \dots (3)
 \end{aligned}$$

It is clear from equation (1) a LB is obtained by sequencing the jobs by SPT rule. Hence; we can prove that:

$$\text{Min } Z(\sigma) \geq \text{Min}_{\sigma \in S} \left\{ \text{Max} \left\{ \sum_{j=1}^n d_{\sigma(j)}, \sum_{j=1}^n \text{Max} \left\{ 2C_{\sigma(j)} - d_{\sigma(j)}, C_{\sigma(j)} \right\} \right\} \right\}$$

It is a *LB* for our problem, since;

$$\text{Min}_{\sigma \in S} \sum_{j=1}^n \text{Max} \left\{ d_{\sigma(j)}, 2C_{\sigma(j)} - d_{\sigma(j)}, C_{\sigma(j)} \right\} \geq \text{Min}_{\sigma \in S} \left\{ \text{Max} \left\{ \sum_{j=1}^n d_{\sigma(j)}, \sum_{j=1}^n \text{Max} \left\{ 2C_{\sigma(j)} - d_{\sigma(j)}, C_{\sigma(j)} \right\} \right\} \right\}$$

$$\text{Put } x_{\sigma(j)} = \text{Max} \left\{ 2C_{\sigma(j)} - d_{\sigma(j)}, C_{\sigma(j)} \right\}$$

$$\text{To show } \text{Min}_{\sigma \in S} \sum_{j=1}^n \text{Max} \left\{ d_{\sigma(j)}, x_{\sigma(j)} \right\} \geq \text{Min}_{\sigma \in S} \left\{ \text{Max} \left\{ \sum_{j=1}^n d_{\sigma(j)}, \sum_{j=1}^n x_{\sigma(j)} \right\} \right\}$$

Since $d_{\sigma(j)}$ and $x_{\sigma(j)}$ are positive integers, hence it is clear that

$$\text{Min}_{\sigma \in S} \sum_{j=1}^n \text{Max} \left\{ d_{\sigma(j)}, 2C_{\sigma(j)} - d_{\sigma(j)}, C_{\sigma(j)} \right\} \geq \text{Min}_{\sigma \in S} \left\{ \text{Max} \left\{ \sum_{j=1}^n d_{\sigma(j)}, \sum_{j=1}^n \text{Max} \left\{ 2C_{\sigma(j)} - d_{\sigma(j)}, C_{\sigma(j)} \right\} \right\} \right\}$$

$$\therefore \text{LB} = \text{Min}_{\sigma \in S} \left\{ \text{Max} \left\{ \sum_{j=1}^n d_{\sigma(j)}, \sum_{j=1}^n \text{Max} \left\{ 2C_{\sigma(j)} - d_{\sigma(j)}, C_{\sigma(j)} \right\} \right\} \right\} \dots \dots \dots (4)$$

Hence a *LB* for our problem *GP* is used in *BAB* to find exact solution for our problem *GP*.

SPECIAL CASES

Finding a special case for scheduling problem means finding an optimal schedule directly without using *BAB* method or *DP* algorithm. A special case depends on satisfying some conditions in order to make the problem easily solved.

Case (1): For the problem *GP*, the *SPT* schedule is optimal if $d_j + p_j \leq C_{j+1}$, $j = 1, 2, \dots, n-1$.

Proof: Suppose we have *SPT* sequence $\sigma = (1, 2, \dots, n)$

Since $d_j + p_j \leq C_{j+1}$, $j = 1, 2, \dots, n-1$.

$$\Rightarrow d_j \leq \sum_{i=1}^{j+1} p_i - p_j, \text{ where } (C_{j+1} = \sum_{i=1}^{j+1} p_i)$$

$$C_j + p_{j+1} - p_j = \begin{cases} C_j & \text{if } p_j = p_{j+1} \quad j = 1, 2, \dots, n-1 \\ C_j + p & p = p_{j+1} - p_j \quad j = 1, 2, \dots, n-1 \end{cases} \dots \dots \dots (5)$$

Since, we use the *SPT* rule, we have:

a) Either $p_j = p_{j+1}$ and by (5) we have $d_j \leq C_j$ for $j = 1, 2, \dots, n-1$, and this means that job j is late.

Hence, $\sum_{j \in \sigma} E_j + T_j + C_j = \sum_{j \in \sigma} (2C_j - d_j)$, so the *SPT* schedule is optimal.

b) Or $p_j < p_{j+1}$ and by (5) we have:

$$d_j \leq C_j + p, \quad p > 0$$

$\Rightarrow d_j - C_j \leq p$ for $j = 1, 2, \dots, n-1$, and this means that job j is early.

Hence, $\sum_{j \in \sigma} E_j + T_j + C_j = \sum_{j \in \sigma} d_j$, also *SPT* rule is optimal.

Case (2): For the problem GP , the EDD schedule is optimal if $T_j \leq p_j$, $j = 1, 2, \dots, n$.

Proof: To show the EDD rule is optimal for $\sum_{j \in \sigma} (E_j + T_j + C_j)$, let the EDD sequence $\sigma = (1, 2, \dots, n)$.

And we have $T_j \leq p_j$, $\forall j$.

It is clear that T_{max} is min by EDD rule (7).

$$T_{max} = \max_j \left\{ T_j \right\} = \max_j \left\{ C_j - d_j, 0 \right\}$$

Since for each job j , $C_j - d_j \leq T_j \leq T_{max} = \sum_{j=1}^k p_j - d_k \leq p_k$

For some job k . Let EDD rule give the sequence $\sigma = (1, 2, \dots, n)$.

1. If $T_{max} = 0$, then $\sum_{j \in \sigma} (E_j + T_j + C_j) = \sum_{j \in \sigma} d_j$

then the EDD rule is optimal, since $\sum_{j \in \sigma} d_j$ is constant.

2. If $T_{max} > 0$, then $T_{max} = \max_j \left\{ T_j \right\} = \sum_{j=1}^k p_j - d_k \leq p_k$ for some job k .

Let $ER = \left\{ j : j \in \sigma, C_j \leq d_j \right\}$ and $LT = \left\{ j : j \in \sigma, C_j > d_j \right\}$

$$\sum_{j \in \sigma} (E_j + T_j + C_j) = \sum_{j \in ER} (E_j + C_j) + \sum_{j \in LT} (T_j + C_j) = \sum_{j \in \sigma} d_j + 2 \sum_{j \in LT} T_j$$

That is clear from section (2). Then the EDD rule is optimal since $\sum_{j \in \sigma} d_j$ is constant and $\sum_{j \in LT} T_j$ is minimized by EDD rule because $T_j \leq p_j$ for every job j (9).

Also we can write the condition $(T_j \leq p_j)$ in the other form $C_{j-1} \leq d_j$, $j = 2, 3, \dots, n$.

Case (3): For the problem GP , the SPT and EDD schedule are optimal if $d_i \leq d_j$ and $p_i \leq p_j$, $i, j \in N$.

Proof: From case (1) and case (2).

Case (4): For the problem GP , the SPT schedule is optimal if d is common due data i.e. $d_j = d$, $\forall j$.

Proof: From case (3).

Case (5): For the problem GP , the EDD schedule is optimal if p_j is constant i.e. $p_j = p$, $\forall j$.

Proof: It should be noted that case (5) is from case (3).

THE BRANCH AND BOUND METHOD (BABM):

To get an optimal solution for our problem GP , the $BABM$ is used. At the root node of the search tree a heuristic method is applied to provide an upper bound

(UB) on the cost of the optimal schedule. The heuristic method start with SPT rule to get a schedule $\sigma_1 \in S$, for this schedule we look for the jobs from last to first and we find the first early job (say job k), then reschedule the first k jobs, such that $Z(\sigma_1)$ as small as possible. The upper bound $UB = Z(\sigma_1)$.

Also at the root node of the search tree an initial LB on the cost of an optimal schedule is obtained from LB given in section (2). For all nodes, we can use the bounding procedure to calculate LB . If LB for any node is greater than or equal to the current UB already computed, then this node is discarded, otherwise it may be selected for next branching.

The $BABM$ uses a forward sequencing branching rule for which nodes at level k of the search tree correspond to initial partial sequences in which jobs are sequenced in the first k positions. An adjacent job interchange rule is applied at each node of the search tree, except those at the first level in which only one job is sequenced, in an attempt to eliminate nodes through the dominance theorem of dynamic programming. At the current node, the adjacent job interchange rule compares the cost of the last two jobs of the initial partial sequence with the corresponding cost when the jobs are interchange: if the former cost is larger, then the current node is eliminated, while if both costs are the same, some convention is used to decide whether the current node should be discarded.

The $BABM$ continues in a similar way by using forward branching procedure. Whenever a complete sequence is obtained, this sequence is evaluated and the UB is altered if the new value is less than the old one. The procedure is repeated until all nodes have been considered.

LOCAL SEARCH AND GENETIC TECHNIQUES:

LOCAL SEARCH (LS):

Local search algorithms have proved to be useful for finding good solutions to various hard optimization problems. Let S be the set of feasible solution. Local search is based on the idea that a given solution may be improved by making small changes; such a small change is called a move. The set of solutions that can be reached from a given solution by making one move is called its neighborhood (1). This means that for each feasible solution $s \in S$ a set $N(s) \subseteq S$ of feasible solutions, where $N: S \rightarrow S$. The set $N(s)$ is the neighborhood of the feasible solution S , and it is only possible to move from s to a new solution s' if $s' \in N(s)$.

SIMULATED ANNEALING (SA):

The well-known local search is simulated annealing algorithm. The SA has been widely used for optimization problems due to its high-quality results. In a standard SA procedure, improving and neutral moves are always accepted, while deteriorating moving are accepted according to a given probabilistic acceptance function. This means that a move that increases the objective function value by Δ is accepted with probability $e^{-\Delta/t}$, where t is a parameter known as the temperature. The value of t changes during the course of the search, typically t starts at a relatively high value and then gradually decreases. Simulated annealing has a

variant called threshold accepting in which a move is accepted if and only if $\Delta \leq T$, where T is a parameter that plays the same role as temperature in *SA* (4).

The *SA* algorithm for our problem *GP* can be stated as follows:

Step (1): Initialization

Choose an initial feasible solution by ordering the jobs according to *SPT* rule to obtain the current solution s and compute its objective function value.

Step (2): Neighborhood generation

The neighbor s' of the current solution s is generated by chosen randomly two jobs j, k , $(1 \leq j \leq n), (1 \leq k \leq n)$ and transposed their positions, and computes its objective value.

Step (3): Acceptance test

We calculate $\Delta = Z(s') - Z(s)$, if $\Delta \leq 0$, then the move is accepted and s' replaces s as the current solution. Otherwise (if $\Delta > 0$) the s' is accepted with $P(\Delta) = e^{(-\Delta/t)}$. Let m be the number of iteration, for each iteration j , $1 \leq j \leq m$, a temperature t_j is derived from [10].

$$t_j = t_{j-1} / (1 + B * t_{j-1}), \quad j = 2, \dots, m$$

where

$$B = (t_1 - 1) / (m * t_1), \quad t_1 = 1000, \quad m = 500$$

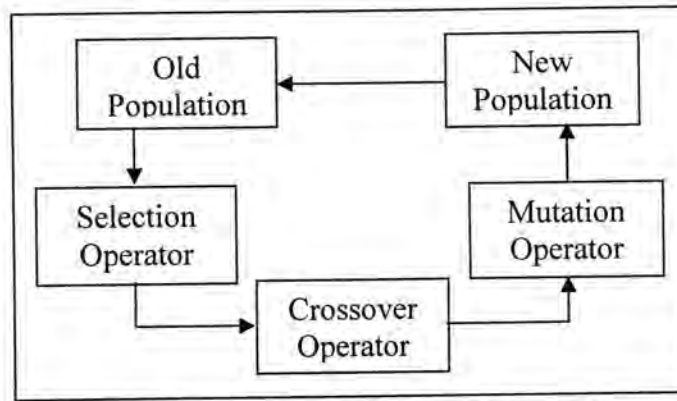
Step (4): Termination test

After five hundred iterations the algorithm is stopping at a near optimal solution.

GENETIC ALGORITHM (GA):

Genetic algorithm was firstly introduced by Holland as a highly robust search strategy. It may be viewed as population based algorithm that construct solution by combining other. In contract to the single current solution in neighborhood search, a *GA* works with a population of solutions, where each solution may not be selected, and others may appear several times. Solutions are chosen for the mating pool according to fitness values, where better quality solutions are assigned a higher fitness.

An initial population of solutions is randomly created and three types of operations are used to create a new population. First selects the best members from the population according to their fitness values. Second, certain pairs of solutions from the mating pool are selected to crossover. More precisely two parents are combined to produce two offspring. The aim is that one of the new solutions (offspring) will inherit the desirable features of both parents. Third, a mutation operation is applied to perturb some of these solutions and diversify in the new population. The process is repeated until some termination condition is satisfied(10). The basic concepts of *GA* are shown in figures (1).



Figures-1: Genetic Algorithm Cycle

The *GA* can be constructed for our problem *GP* as follows:

- Step (1):** Create an initial population and set it to be the current population and evaluate fitness value for each solution.
- Step (2):** Generate a new population from the current population by using the three genetic operators: selection, crossover and mutation.
- Step (3):** Evaluate the new population, set the current population to be the new population. If the termination criterion (number of generations) is not satisfied, then go to step (2).
- Step (4):** Stop with a near optimal solution.

MATERIALS AND METHODS

In this section, we report on computational experience with the *BABM*, *SA* and *GA*. A set of test problems was created to compare the performance of each method. The methods were coded in Fortran power station.

TEST PROBLEMS:

Our test problems were generated as follows:

For each job j ($j = 1, \dots, n$) an integer processing time p_j was generated from the uniform distribution (1, 10). Problem hardness is likely to depend on the values of due-dates relative to processing times. Having computed $T = \sum_{j \in N} p_j$ and having selected values α and β from the set $\{0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9\}$, where $\alpha < \beta$, an integer due date d_j was generated from the uniform $[\alpha T, \beta T]$ for each job j . One problem was generated for each of the 10 pairs of values of α and β to give 10 test problems for each value of n .

COMPUTATIONAL RESULTS:

The efficiency of *SA*, *GA*, comparing it with the optimal solution obtained by our *BABM* to each test problem with value of n ($n = 10, 20, 30, 40$) is given in table(1). Whenever a problem could not be solved within the time limit of (100) seconds, computation was abandoned for that problem. The optimal solutions values are used to assess the quality of the solutions generated by *SA* and *GA*.

The computational experiments are shown in tables (1) and (2) for 10 test problem for each of 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150 and 200 job problems.

Results comparing the performance of the exact and approximation algorithms are given in table (1).

Since for some of 40 job problems the optimal solutions are not available, hence for the 50, 100, 150 and 200 jobs problems the comparison only between *SA* and *GA*.

The results in tables (1) and (2) indicate that the *SA* and *GA* methods perform very well and difference between them are quite small for $n \leq 40$. Also it is clear from table (2) that *GA* method is more effective than *SA* method especially for the large problem instances.

Table-1: Comparative computational results for $n = 10$, $n = 20$, $n = 30$ and $n = 40$

	$n = 10$			$n = 20$			$n = 30$			$n = 40$		
	<i>BAB</i>	<i>GA</i>	<i>SA</i>	<i>BAB</i>	<i>GA</i>	<i>SA</i>	<i>BAB</i>	<i>GA</i>	<i>SA</i>	<i>BAB</i>	<i>GA</i>	<i>SA</i>
1	258	258*	258*	1723	1723*	1723*	2506	2506*	2506*	4268	4268*	4274
2	318	318*	318*	958	958*	962	2464	2466	2470	4912	4912*	4924
3	308	308*	308*	1103	1103*	1105	2914	2916	2922	4675	4679	4689
4	306	306*	306*	1500	1500*	1502	2546	2548	2550	6259	6271	6265
5	419	419*	419*	1058	1062	1062	2544	2546	2546	4862	4870	4874
6	291	291*	291*	1186	1186*	1186*	2367	2369	2373	****	3873	3879
7	214	214*	214*	1293	1293*	1293*	2523	2537	2539	****	5214	5220
8	246	246*	246*	733	733*	739	3478	3478*	3478	****	4821	4821
9	242	242*	242*	1101	1105	1105	3689	3691	3693	****	5268	5274
10	455	455*	455*	1315	1315*	1315*	3153	3153*	3153*	****	5640	5640

*: indicate that the problem is solved by *SA* and *GA*

****: indicate that the problem unsolved.

Table-2: Comparative computational results for $n = 50$, $n = 100$, $n = 150$ and $n = 200$

	$n = 50$		$n = 100$		$n = 150$		$n = 200$	
	<i>GA</i>	<i>SA</i>	<i>GA</i>	<i>SA</i>	<i>GA</i>	<i>SA</i>	<i>GA</i>	<i>SA</i>
1	7947	7951	33610	33614	74520	74580	133597	133601
2	9105	9111	31713	31755	67900	68072	124641	124907
3	8808	8826	35670	35698	68438	68784	122797	123471
4	6242	6298	35194	35354	82793	83133	132327	133513
5	8226	8238	35750	35762	71508	71558	139046	139084
6	10176	10208	37102	37218	77168	77420	125036	125254
7	8541	8575	32606	32674	69552	69954	133435	134011
8	8627	8629	28436	28470	74317	74431	132025	132217
9	8859	8879	32685	32763	66782	66950	114855	115171
10	6844	6848	33934	33970	63337	63451	119328	119336

We can conclude:

In this paper, we have developed exact and approximate solutions for the problem of scheduling n jobs on single machine to minimize the total cost of earliness, tardiness and completion time.

A branch and bound is used to solve to our problem for $n \leq 40$. Since our problem is *NP-hard*, we propose simulation annealing (SA) algorithm and a genetic algorithm (GA) to solve the problem efficiency for $n \leq 200$.

The main conclusion to be drawn from our computation results is that (GA) is effective method for our problem especially for the large problem instances.

REFERENCES

1. Anderson E.J., Class C.A. And Potts C.N., Machine scheduling, local search in combinatorial ptimization, Edited by E.H.L.Arts and J.K.Lenstra,Wiley-Interscience, New York:361-413 (1997).
2. Baker K., and Scudder G., Sequencing with earliness and tardiness penalties: a review, Operation Research, 38: 22-36(1990).
3. Brucker P., Scheduling algorithms, Springer Berlin Heidelberg New York, Fifth Edition (2007).
- 4.Chen, B., C.N.Potts,G.J.Woeginger, A review of machine scheduling: Complexity, algorithms and approximability. Handbook of Combinatorial Optimization ,3, Kluwer Academic Publisher, :21-171(1998).
5. Hall N.G., Kubiak W.E. and Sethi S., Earliness-tardiness scheduling problems II: Deviation of completion times about a common due-date. Operation Research 39, :847-856(1991).
6. Hoogeveen J. and Van de Velde S., Earliness-tardiness scheduling around almost equal due-date, Journal on Computing, 9, 1: 92-99 (1997).
7. Jackson, J.R., Scheduling a production line to minimize maximum tardiness, Research Report 43, Management Science Research Project, University of California, Los Angeles (1955).
- 8.Madureira, C. Ramos, S. C. Silva, A Genetic Approach to Dynamic Scheduling for Total Weighted Tardiness Problem, The 18th Workshop of the UK Planning and Scheduling Special Interest Group, UK, 1999.
- 9.Pinedo M. L., Scheduling: theory, algorithms and systems, Springer Science + Business Media, LLC, Third Edition (2008).
- 10.Potts C.N. and Van Wassenhove L.N., Single machine tardiness sequencing heuristic, IIE. Transactions 23: 346-354 (1991).

On reverse *-Centralizer of Prime and Semiprime Ring with Involution

Abd-Al-Rahman.H.Majeed and Ali.A.AL-Taay

University of Baghdad ,College of Science,Department of Mathematics,

الخلاصة

في هذا العمل تم تقديم دوال جمعية جديدة مثل تمرکزات *-جوردن وتمرکزات *-العكسية وبعض المفاهيم الجديدة التي ترتبط بهذه الدوال وأيضا سوف نعطي بعض الأمثلة الضرورية التي توضح هذه المفاهيم. كذلك تمت دراسة العلاقات بين هذه البنى الجبرية في الحلقات الأولية وشبه الأولية.

ABSTRACT

In this paper, new additive mappings are presented, such as Jordan *-centralizers, reverse *-centralizers, and some new concepts which concerning these new mappings. Also we will give some necessary examples that illustrate these concepts. And we will give a relation between Jordan *-centralizer and reverse *-centralizer and some results on reverse *-centralizers on prime and semiprime *-ring.

INTRODUCTION

Throughout, R will represent an associative ring with center $Z(R)$. A ring R is n -torsion free, if $nx = 0$, $x \in R$ implies $x = 0$, where n is a positive integer. Recall that R is prime if $aRb = (0)$ implies $a = 0$ or $b = 0$, and semiprime if $aRa = (0)$ implies $a = 0$. An additive mapping $x \rightarrow x^*$ on a ring R is called an involution if $(xy)^* = y^*x^*$ and $(x^{**}) = x$ for all $x, y \in R$. A ring equipped with an involution is called *-ring (1). For example of involution the first is a complex plan, and the second is taking the transpose in a matrix ring. An element x in a *-ring R is said to be hermitian if $x^* = x$ and skew-hermitian if $x^* = -x$. The sets of all hermitian and skew-hermitian elements of R will be denoted by $H(R)$ and $S(R)$, respectively. If R is 2-torsion free then every $x \in R$ can be uniquely represented in the form $2x = h + k$ where $h \in H(R)$ and $k \in S(R)$. An element $x \in R$ is called normal element if $xx^* = x^*x$, and if all the elements of R are normal then R is called a normal ring (2). As usual the commutator $xy - yx$ will be denoted by $[x, y]$. We shall use basic commutator identities $[xy, z] = [x, z]y + x[y, z]$ and $[x, yz] = [x, y]z + y[x, z]$ for all $x, y, z \in R$, also we write $xy + yx$ for all $x, y \in R$ (1). An additive mapping $d: R \rightarrow R$ is called a derivation if $d(xy) = d(x)y + xd(y)$ holds for all pairs $x, y \in R$, and is called a Jordan derivation in case $d(x^2) = d(x)x + xd(x)$ is fulfilled for all $x \in R$. Every derivation is a Jordan derivation, but the converse is in general not true. A classical result of Herstein (3) asserts that every Jordan derivation on a prime ring of characteristic different from 2 is a derivation. Cusack (4) generalized

Herstein's theorem to 2-torsion free semiprime ring (see (5) for an alternative proof). An additive mapping $d: R \rightarrow R$ is called a $*$ -derivation if $d(xy) = d(x)y^* + xd(y)$ holds for all pairs $x, y \in R$ and is called a Jordan $*$ -derivation in case $d(x^2) = d(x)x^* + xd(x)$ is fulfilled for all $x \in R$ (6). A left (right) centralizer of R is an additive mapping $T: R \rightarrow R$ which satisfies $T(xy) = T(x)y$ ($T(xy) = xT(y)$) for all $x, y \in R$. A centralizer of R is an additive mapping which is both left and right centralizer. A left (right) Jordan centralizer of R is an additive mapping $T: R \rightarrow R$ which satisfies $T(x^2) = T(x)x$ ($T(x^2) = xT(x)$) for all $x \in R$. A Jordan centralizer of R is an additive mapping which is both left and right Jordan centralizer. Every centralizer is a Jordan centralizer. B. Zalar (7) proved the converse when R is 2-torsion free semiprime ring. Some results concerning centralizers in prime and semiprime rings can be found in (8,9). Inspired by the above definition we define. A left (right) reverse $*$ -centralizer of a $*$ -ring R is an additive mapping $T: R \rightarrow R$ which satisfies $T(yx) = T(x)y^*$ ($T(yx) = x^*T(y)$) for all $x, y \in R$. A reverse $*$ -centralizer of R is an additive mapping which is both left and right reverse $*$ -centralizer. A left (right) Jordan $*$ -centralizer of R is an additive mapping $T: R \rightarrow R$ which satisfies $T(x^2) = T(x)x^*$ ($T(x^2) = x^*T(x)$) for all $x \in R$. A Jordan $*$ -centralizer of R is an additive mapping which is both left and right Jordan $*$ -centralizer. Every reverse $*$ -centralizer is a Jordan $*$ -centralizer. In this paper we prove the converse when R is a 2-torsion free semiprime $*$ -ring.

2. EXAMPLES

The following three example explore the relation between Jordan $*$ -centralizer and $*$ -centralizer.

Example (2.1) Let F be a field, and $M_2(F)$ be a set of all matrices of order 2, with respect to the usual operation of addition and multiplication, and transpose involution, then $M_2(F)$ is an associative $*$ -ring. Let $T_1, T_2: M_2(F) \rightarrow M_2(F)$ be additive mappings defined as

$$T_1 \left(\begin{bmatrix} x & y \\ z & w \end{bmatrix} \right) = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ y & w \end{bmatrix}, \text{ for all } x, y, z, w \in F.$$

Then T_1 is a left reverse $*$ -centralizer

$$T_2 \left(\begin{bmatrix} x & y \\ z & w \end{bmatrix} \right) = \begin{bmatrix} 0 & z \\ 0 & w \end{bmatrix}, \text{ for all } x, y, z, w \in F.$$

Then T_2 is a right a reverse $*$ -centralizer

Example (2.2) Let F be a field, with involution $*$, and $D_2(F)$ be a set of all diagonal matrices of order 2, with respect to the usual operation of addition and multiplication, and the involution $*^1$ on $D_2(F)$ defined by

$$*^1\left(\begin{bmatrix} x & 0 \\ 0 & y \end{bmatrix}\right) = \begin{bmatrix} x^* & 0 \\ 0 & y^* \end{bmatrix}, \text{ for all } x, y \in F.$$

Then $D_2(F)$ is a commutative $*^1$ -ring. Let $T: D_2(F) \rightarrow D_2(F)$ be an additive mappings defined as

$$T\left(\begin{bmatrix} x & 0 \\ 0 & y \end{bmatrix}\right) = \begin{bmatrix} x^* & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \text{ for all } x, y \in F.$$

Then T is a reverse $*$ -centralizer.

Example (2.3) Let F is a field of characteristic not equal 2, and R be F -algebra of triangular matrices of the form:

$$x = \begin{pmatrix} 0 & a & c & b \\ 0 & 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & 0 & -a \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{for all } a, b, c, d \in F.$$

With

$$x^* = \begin{pmatrix} 0 & a & c & -b \\ 0 & 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & 0 & -a \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{for all } a, b, c, d \in F.$$

It is easy to verify that $*$ is an involution on R . Define the mapping $T: R \rightarrow R$ as follows

$$T(x) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & b \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{for all } a, b, c, d \in F.$$

Then T is a Jordan $*$ -centralizer but not reverse $*$ -centralizer.

3. MAIN RESULTS

In the following theorem we will prove every Jordan $*$ -centralizer is a reverse $*$ -centralizers on a 2-torsion free semiprime $*$ -ring.

Theorem (3.1) Let R be a 2-torsion free semiprime $*$ -ring, then every left (right) Jordan $*$ -centralizer is a left (right) reverse $*$ -centralizer.

To prove this theorem, we need the following lemmas.

Lemma (3.2):[7] Let R be a semiprime ring and $A, B: R \times R \rightarrow R$ biadditive mappings. If $A(x, y) w B(x, y) = 0$ for all $x, y, w \in R$, then $A(x, y) w B(u, v) = 0$ for all $x, y, u, v, w \in R$.

Lemma (3.3):[7] Let R be a semiprime ring. If $a, b \in R$ are such that $axb = 0$ for all $x \in R$, then $ab = ba = 0$.

Lemma (3.4):[7] Let R be a semiprime ring, and let a be an element in R , if $a[x, y] = 0$ for all $x, y \in R$, then there exists an ideal U of R such that $a \in U \subset Z(R)$.

Lemma (3.5) Let R be 2-torsion free semiprime $*$ -ring, and let $c \in Z(R)$, let $T: R \rightarrow R$ be a left Jordan $*$ -centralizer then

$$G(x, c) = G(c, x) = 0.$$

Where $G(x, y) = T(xy) - T(x)y^*$ for all $x, y \in R$.

Proof: We have the relation

$$T(x^2) = T(x)x^* \quad \text{for all } x \in R. \quad (1)$$

If we replace $x+y$ for x in (1) we get

$$T(xy+yx) = T(x)y^* + T(y)x^* \quad \text{for all } x, y \in R. \quad (2)$$

By replacing y with $xy + yx$ and using (2), we arrive at

$$T(x^2y+yx^2) + 2T(xyx) = T(x)x^*y^* + 2T(x)y^*x^* + T(y)x^{*2} \quad (3)$$

for all $x, y \in R$.
Now replace x by x^2 in (2) we get

$$T(x^2y+yx^2) = T(x)x^*y^* + T(y)x^{*2} \quad \text{for all } x, y \in R. \quad (4)$$

If we Comparing (3) and (4) we get

$$T(xyx) = T(x)y^*x^* \quad \text{for all } x, y \in R. \quad (5)$$

If we linearization (5), we get

$$T(xyz + zyx) = T(x)y^*z^* + T(z)y^*x^* \quad \text{for all } x, y, z \in R. \quad (6)$$

Now we compute

$$T(xcy+ycx)=T((xc)y+y(xc)). \quad (7)$$

In two different way by using (2) and (6) and comparing the tow results we arrive at

$$G(x,c)R G(x,c)=0 \quad \text{for all } x \in R. \quad (8)$$

Since R is a semiprime $*$ -ring, and $G(x,c)=-G(c,x)$, we get

$$G(x,c)=G(c,x)=0 \quad \text{for all } x \in R. \quad (9)$$

Proof of Theorem 3.1:

Now we shall compute $j = T(xzyzx + yxzxy)$ for all $x, y, z \in R$ in two different ways. Using (5) we have

$$j = T(x) y^* z^* y^* x^* + T(y) x^* z^* x^* y^*, \quad (10)$$

Using (6), we have

$$j = T(xy) z^* x^* y^* + T(yx) z^* y^* x^*, \quad (11)$$

Then comparing (10), (11) we have

$$B(y,x) (z^* y^* x^*) + B(x,y) (z^* x^* y^*) = 0 \quad \text{for all } x, y, z \in R. \quad (12)$$

Where $B(x,y)$ stands for $T(xy)-T(y)x^*$. Equality (2) can be rewritten in this notation as $B(x,y) = -B(y,x)$ for all $x, y \in R$. Using this fact and equality (12), we obtain

$$B(x,y) z^* [x^*, y^*] = 0 \quad \text{for all } x, y, z \in R, \quad (13)$$

Using Lemma 3.2, we have

$$B(x,y) z^* [u, v] = 0 \quad \text{for all } x, y, z, u, v \in R. \quad (14)$$

Using Lemma 3.3,

$$B(x,y) [u, v] = 0 \quad \text{for all } x, y, z, u, v \in R. \quad (15)$$

Using Lemma 3.4, we have $B(x,y) \in Z(R)$.

Now let $c \in Z(R)$. Then consider the quantity

$$B(x,y) c^* = T(xy) c^* - T(y) x^* c^* \quad \text{for all } x, y \in R. \quad (16)$$

Since $c \in Z(R)$ by Lemma 1.1.39, Lemma 1.1.40, and the relation (16) we arrive at

$$\begin{aligned} B(x,y) c^* &= T(xyc) - T(y) c^* x^* \\ &= T(xyc) - T(y) c x^* \\ &= T(xyc) - T(cy) x^* \\ &= T(xyc) - T(c) y^* x^* \\ &= T(xyc) - T(c) (xy)^* = T(xyc) - T(cxy) = 0. \end{aligned}$$

Therefore,

$$B(x,y) c^* = 0 \quad \text{for all } x,y \in R, \text{ and } c \in Z(R). \quad (17)$$

Since $B(x,y) \in Z(R)$ by using Lemma 3.5, we get

$$B(x,y) B(x,y) = 0. \quad \text{for all } x,y \in R, \quad (18)$$

Right multiplication the relation (18) by r we obtain

$$B(x,y) r B(x,y) = 0. \quad \text{for all } x,y,r \in R, \quad (19)$$

Since R is a semiprime ring then from the relation (19) we get

$$B(x,y) = 0. \quad \text{for all } x \in R, \quad (20)$$

If $T(x^2) = x^*T(x)$, we obtain the assertion of the theorem with similar approach as above, the proof is complete.

If R is prime ring, we get the following corollary,

Corollary (3.6) Let R be a 2-torsion free prime $*$ -ring, then every left (right) Jordan $*$ -centralizer is a left (right) reverse $*$ -centralizer.

B. Zalar in [7] proved that every additive mapping $T: R \rightarrow R$ which satisfies $T(xoy) = T(x)oy = xoT(y)$ for all $x,y \in R$, is a centralizer. In the following proposition we will give a result similar to the above proposition, but in case reverse $*$ -centralizers.

Proposition (3.7) Let R is a 2-torsion free semiprime $*$ -ring, and $S: R \rightarrow R$ an additive mapping which satisfies

$$S(xoy) = S(x)oy^* = x^*oS(y) \quad \text{for all } x, y \in R. \quad (21)$$

Then S is a reverse $*$ -centralizer of R .

To prove this proposition, we need the following lemmas

Lemma (3.8):[7] Let R be a semiprime ring and $D: R \rightarrow R$ be a derivation, and $a \in R$ be fixed element then we have:

(1) If $D(x) D(y) = 0$ for all $x,y \in R$. Then $D=0$.

(2) If $ax - xa \in Z(R)$ for all $x \in R$. Then $a \in Z(R)$.

Lemma (3.9) Let R be a semiprime $*$ -ring and let $a \in R$ be a fixed element, and let $S(x) = ax^* + x^*a$ is satisfy (21), then $a \in Z(R)$.

Proof: We have

$$S(xoy) = S(x)oy^* = S(y)ox^* \quad \text{for all } x, y \in R.$$

Gives us

$$\begin{aligned} a(xy+yx)^* + (xy+yx)^*a &= (ax^*+x^*a)y^* + y^*(ax^*+x^*a), \\ ay^*x^* + x^*y^*a - x^*ay^* - y^*ax^* &= 0 = (ay^*-y^*a)x^* - x^*(ay^*-y^*a). \end{aligned}$$

Then from second part of Lemma 3.8, we get $a \in Z(R)$.

Lemma (3.10) Let R be a semiprime $*$ -ring. Then every mappings T of R satisfy (21) maps $Z(R)$ into $Z(R)$.

Proof: Let $c \in Z(R)$, and let $a = T(c)$. Then

$$2T(cx) = T(cx+xc) = T(c)x^* + x^*T(c) = ax^* + x^*a.$$

Now we will show, $S(x) = 2T(cx)$, is satisfy the relation (21),

$$\begin{aligned} S(xy+yx) &= 2(T(c(xy+yx))), \\ &= 2T((cx)y+y(cx)) = 2T((cy)x+x(cy)), \\ &= S(x)y^* + y^*S(x) = S(y)x^* + x^*S(y), \end{aligned}$$

Hence by Lemma 3.9, we get $a \in Z(R)$.

Proof of Proposition 3,7: We have

$$S(xy+yx) = S(x)y^* + y^*S(x) = S(y)x^* + x^*S(y) \quad \text{for all } x, y \in R.$$

Replace y by xoy , we get

$$S(x) \circ (xoy)^* = (S(x) \circ y^*) \circ x^* \quad \text{for all } x, y \in R.$$

Now it follows that $[S(x), x^*]y^* = y^*[S(x), x^*]$ holds for all $x, y \in R$ and so we get $[S(x), x^*] \in Z(R)$. The next goal is to show that $[S(x), x^*] = 0$ holds. Take any $c \in Z(R)$.

$$2S(cx) = S(cx + xc) = S(c)x^* + x^*S(c) = 2S(x)c^*$$

Using Lemma 3.10 we get

$$S(cx) = S(x)c^* = S(c)x^*$$

Therefore,

$$[S(x), x^*]c^* = S(x)x^*c^* - x^*S(x)c^* = S(c)x^{*2} - x^*S(c)x^* = 0$$

Since $[S(x), x^*]$ itself is central element, our goal is achieved.

$$2S(x^2) = S(xx + xx) = S(x)x^* + x^*S(x) = 2S(x)x^* = 2x^*S(x)$$

Theorem 3.1, now concludes the proof.

REFERENCES

1. I. N. Herstein: Topics in ring theory, University of Chicago Press, (1969).
2. F. J. Dyson, Quaternion determinants, Helvetica Physica Acta, 45, :289-302(1972).
3. I. N. Herstein: Jordan derivations in prime rings, Proc. Amer. Math. Soc. 8, :1104-1110(1957).
4. J. Cusack: Jordan derivations on rings, Proc. Amer. Math. Soc. 53: 321-324(1975).
5. M. Brešar: Jordan derivations on semiprime rings. Proc. Amer. Math. Soc. 104 (4) :1003-1006(1988).
6. M. Brešar and J. Vukman: On some additive mappings in rings with involution, Aequationes Math. 38: 178-185(1989).
7. B. Zalar: On centralizers of semiprime rings, Comment. Math. Univ. Carolinae 32: 609-614(1991).
8. A.H.Majeed and H.A.Shaker: Some Results on Centralizers , Dirasat, Pure Sciences , 35, (1) : 23-26(2008).
9. J. Vukman: Centralizers in prime and semiprime rings, Comment. Math. Univ. Carolinae 38: 231-240(1997).

Local Search Heuristic for Single Machine Scheduling with Batching to Minimize the Multi Objective Function

¹ Tariq Saleh Abdul-Razaq and ²Hind.Falih.Abdullah

¹Department of Mathematics- College of Science - University of Al-Mustansiriyah

²Department of Mathematics-Ibn-Al-Haitham College of Education - University of Baghdad

الخلاصة

هناك عدة مسائل في الجدولة تمتلك الصيغة التوافقية وهذه المسائل يكون من الصعب جداً إيجاد الحل الأمثل لها خلال اوقات حسابية معقولة. وحينما يكون الحل القريب من الامثل مقبولا فإنه من المناسب استخدام الطرق التقريبية لإيجاد ذلك الحل. لقد تناولنا مسألة جدولة الإنتاجات على ماكينة واحدة لتصغير دالة الهدف المركبة وهي مجموع اوقات الاتمام واكبر تأخير لاسالب (The sum of completion time and maximum tardiness). لقد قسمت الإنتاجات الى F من العوائل وهناك وقت اعداد ضروري للماكينة عند جدولة اول نقاج وعند جدولة نتاج من عائلة تختلف عن عائلة النتاج الذي يسبقه. في بحثنا هذا قمنا بتطوير (تعديل) واستخدام بعض الطرق التقريبية (Heuristic Methods) المعروفة لتطبيقها على مسائلنا. ولقد تم تقييم كفاءة هذه الطرق على مجموعة كبيرة من مسائل اختبارية. كما قمنا بإيجاد طريقة تقريبية جديدة (CSHM) (Combining sub-batches heuristic method) وعند مقارنة النتائج لهذه الطريقة مع الطرق السابقة وجدت انها الافضل من حيث الكفاءة.

ABSTRACT

Many sequencing problems have a combinational nature and they are very difficult to solve to optimality within acceptable computation times. When a near optimal solution is acceptable, it is appropriate to use heuristic methods. We consider the problem of scheduling jobs on a single machine to minimize the multiple objective function, the sum of completion time and maximum tardiness. The jobs partitioned into families, and a set-up time is necessary for scheduling the first job and when there is a switch in processing jobs from one family to jobs of another family. In this research we modify and apply some known heuristic methods on our problem. We also propose a new heuristic method called combining sub-batches heuristic method (CSHM) and the results obtained by this method are compared with the previous methods, it seems that the performance of CSHM is the best.

INTRODUCTION

This study will be devoted to machine scheduling problems. In the single machine model of a scheduling problem which contains group of jobs and with a machine set-up times, is called scheduling problems with family set-up times. Most of these problem are NP-hard and thus are difficult to solve to optimality. Various scheduling problems in manufacturing and service organizations can be formulated as single facility problems with job classes. For example, the scheduling of jobs for a flexible manufacturing system that can produce several different types of product on the same machine but which requires a set-up to rearrange or retool workstations when there is a switch in product type (1).

Some of scheduling problems, specifically, scheduling problems with family set-up time are quite difficult to optimize, so there is good reason to look for heuristic procedures that will reliably produce good near optimal solutions and

quickly. The disadvantage of the heuristic methods is that they do not guarantee optimality and in some cases it may even be difficult to judge their effectiveness.

There are, however, some classes of problems which have resisted attempts to design a satisfactory solution procedure: enumerative algorithms may be unable to solve problems with more than a handful of jobs, and the solutions generated by simple heuristic methods may be far from the optimum. Such problems can be tackled by local search methods.

Therefore our main focus of attention is to develop heuristics which can generate reasonably good quality solutions using limited computational resources. However, several types of local search methods have developed: these include simulated annealing, tabu search, descent method and genetic algorithms etc. Gupta (1988) (2) proposes an SPT-based heuristic method for the problem with sequence dependent set-up times and unit weights to minimize total completion time. Another heuristic for the same problem is developed by Ahn and Hyun (3). Crauwels *et al.* (1996) (4) used many kinds of local search methods to minimize total number of late jobs. Also Crauwels *et al.* (1997) (5) tested a set of generic local search to minimize total weighted completion time. An important heuristic is simulated annealing is a method for obtaining good solutions to difficult optimization problems. In a simulated annealing method, improving and neutral moves are always accepted, while deteriorating moves are accepted according to a given probabilistic acceptance function. Many papers are devoted to both the theoretical and computational aspects of this approach, a review is provided by Eglese in 1990(6). In this paper we modify and apply some known heuristic methods to solve a single machine scheduling problem in which $N = \{1, \dots, n\}$ jobs are partitioned into F families, each family f , $1 \leq f \leq F$ contains n_f jobs, and set-up S_f ($f = 1, \dots, F$) is required whenever there is a switch in processing jobs from one family to jobs of another family and for processing the first job in the schedule. We assume that all the jobs i ($i=1, \dots, n_f$) are available at time zero, and that each job has a given processing time p_{if} and due date d_{if} . The objective is to find a schedule, which minimize the multiple objective function, the total completion time and maximum tardiness. We modify heuristic and local search procedures that are enhance our ability to find good solutions quickly. Computational tests show how well these procedures perform. Computationally, problem containing 20-25 jobs, are within reach of optimization algorithm of (7), using modest amounts of computer time. However, problems containing 30 jobs and more are impossible to find optimal solution of (7) in reasonable amount of time. Such problem size warrant the use of intelligent heuristics in order to find solutions.

Problem Formulation

The scheduling groups of jobs on a single machine problem can be described as follows: we are given N jobs that are divided into F families. Each family f , for $1 \leq f \leq F$, contains n_f jobs. We let p_{if} denote the processing time of job (I, f) , and d_{if} is its due date. A machine set-up time S_f is incurred whenever a job in family f is

processed immediately after a job in a different family. Also, a set-up time S_f is required for processing the first job in the schedule.

Given a processing order of the jobs, completion time C_{if} and tardiness $T_{if} = \max\{C_{if} - d_{if}, 0\}$ of job (i,f) can be computed. Our object is to find a sequence that minimizes the multiple objective function, the sum of completion time and maximum tardiness $(\sum C_i + T_{\max})$.

Basic Definitions and Properties

Definition (5)

It is convenient to regard a sequence S as a series of batches. A batch is maximal consecutive subsequence of jobs in S from the same family (and any preceding or succeeding job is from a different family). If there are r batches in S , which are labeled B_1, \dots, B_r , then $S = (B_1, \dots, B_r)$. Each batch B_k , for $1 \leq k \leq r$, can be viewed as a single composite job with processing time P_k and weight W_k . If batch B_k contains jobs $((\sigma(j), f), \dots, (\sigma(l), f))$, then P_k and W_k are defined by

$$P_k = S_f + \sum_{i=\sigma(j)}^{\sigma(l)} p_{if}, \quad W_k = \sum_{i=\sigma(j)}^{\sigma(l)} w_{if}, \quad \text{where } 1 \leq f \leq F.$$

From these we also define the weight processing time ratio of batch B_k as

$$WPT(B_k) = P_k / W_k \quad \dots(1)$$

Definition (8)

A heuristic is a technique which seek good (i.e. near optimal) solution at a reasonable computational cost without being able to guarantee either feasibility or optimality, or even in many cases to state how close to optimality a particular feasible solution is. This near optimal solution is used to provide an initial upper bound UB in BAB procedure.

Definition

Shortest weighted processing time (SWPT) rule, in which the job are sequenced in non-decreasing order of processing time to weight ratios.

Property (1) (Monma and Potts (9))

SWPT property for jobs within a family: job (i,f) precedes another job (j,f) if $p_{if} / w_{if} \leq p_{jf} / w_{jf}$.

Property (2) (Mason and Anderson (10))

SWPT property for batches: batch B_i precedes batch B_j if $WPT(B_i) \leq WPT(B_j)$.

Heuristic Methods

In this section, we modify and apply some known heuristic methods. Our aim is to develop methods which give a near optimal solution to minimize our multiple objective function the sum of the completion time and maximum tardiness ($\sum C_i + T_{\max}$).

Tree Type Heuristic Method (TTHM) (11)

Tree type heuristic forms one category of local search algorithms. We apply tree type heuristic by using a BAB procedure without backtracking. A BAB search of an elimination tree may take a very long time. But suppose instead that we use a forward branching and stop as soon as we reach a finally node representing a feasible schedule. We might hope that this find a fairly good schedule.

Combining Sub-Batches Heuristic Method (CSHM)

A new heuristic method is formed by neighborhood search technique, can be constructed as follows:

Step (1): Order the jobs in each family by SWPT property (property (1)).

Step (2): Construct a batch B_f for each family f , $1 \leq f \leq F$, if

$(S_f + \sum_{k=1}^i p_{kf}) / \sum_{k=1}^i W_{kf} \geq P_{i+1,f} / W_{i+1,f}$, then B_f contains the jobs $(1,f)$ to $(i+1,f)$, $(i=1, \dots, n_f - 1)$. The remaining jobs (i,f) , for $i = 1, \dots, n_f$ and $f = 1, \dots, F$ (jobs are not in any batch B_f), will represent batches (single batches) containing single job with processing time p_{if} and weight w_{if} .

Step (3): Order the batches by using (1) the weighted processing time (WPT) ratio of batches B_i ($i=1, \dots, r$), where r is the number of batches,

$$WPT(B_i) = \begin{cases} \frac{P_{Bf}}{W_{Bf}} & \text{if } B_i \text{ containing one or more than one job with set-up time,} \\ \frac{P_{if}}{W_{if}} & \text{if } B_i \text{ containing a single job with set-up time zero.} \end{cases}$$

Suppose we obtained the schedule $S = (B_1, \dots, B_r)$ where B_i ($i=1, \dots, r$) is a batch. For this schedule compute $UB = \sum C_i + T_{\max}$.

Step (4): To reduce the number of set-up, single batches are shifted forward or backward to batches which belong to the same family see Fig. 1 for example consider a schedule S of the form

$S = (\dots, (i,f), \dots, (k,g), (i+1,f), \dots, (j-1,f), (\ell,h), \dots, (j,f), \dots)$

if job (i,f) by itself forms a single batch, then this batch is shifted to the position just before $(i+1,f)$. This backward shift is attempted for all batches with only one job, so that the SWPT property is satisfied. For the remaining batches with one job, a forward shift is tried, for example, if job (j,f) forms a batch, then this job is shifted to the position just after $(j-1,f)$, so that the SWPT property still hold.

Hence a new schedule S' is obtained for each forward and backward shift and for this new schedule, compute.

$$UB' = \sum C_i + T_{\max}.$$

If $UB' < UB$, then set $UB = UB'$.

Repeat step (4) for all single batches and construct S' and compute UB' , then eventually UB is the minimum value for the combining sub-batches heuristic method (CSHM).

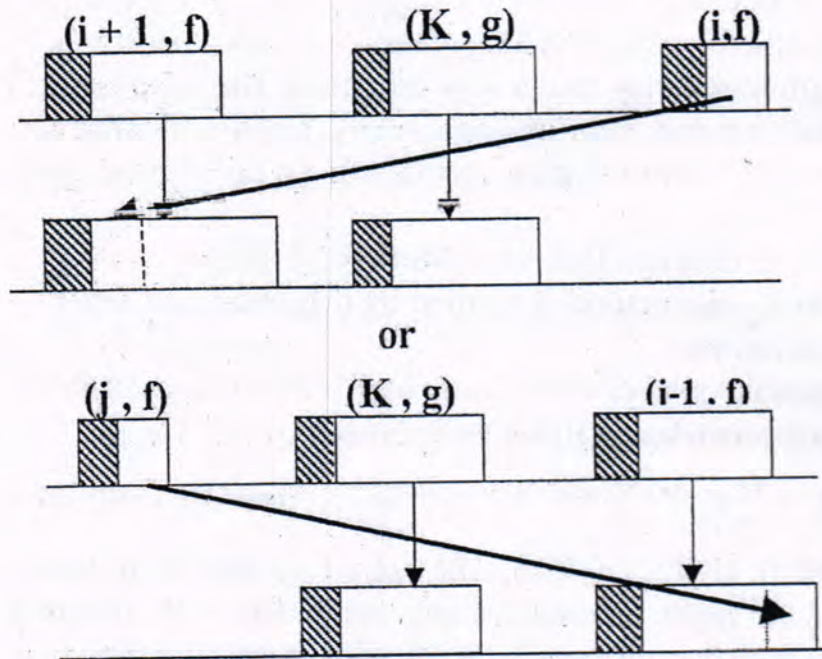


Fig.-Combining sub-batches $(i+1, f)$ and

Descent Method (DM)

This section describes one of many heuristic methods is the descent method (DM) to give a near optimal solution to our multiple objective function $(\sum C_i + T_{\max})$. This DM is obtained as follows:

Step (1): To reduce the number of batches by setting up just once for each family, using what is some times called the group Technology (GT) schedule. In the GT schedule, each family is scheduled as a single batch, and each

batch f has a ratio $R_f = \left(S_f + \sum_{j=1}^{n_f} p_{jf} \right) / \sum_{i=1}^{n_f} W_{if}$, and then by applying

property (2) (SWPT property for batches) to schedule the batches. Hence we get the sequence $\sigma = (\sigma(1), \dots, \sigma(n))$, for this sequence we calculate the sum of completion time and maximum tardiness and suppose its value UB is the current solution of DM, i.e. $UB = \sum C_i + T_{\max}$.

Step (2): Then in order to improve the sequence σ , one job $\sigma(i) \in g$, $(i=1, \dots, n)$, is temporarily shifted in position after the last job in each family $f \neq g$, so that the processing time of the shifted job is less than or equal to the

processing time of last job of the family f and its due date (of the shifted job) is less than the due date of the last job of the family f .

Hence a new schedule σ' is obtained, for this new schedule compute $UB1 = \sum C_i + T_{\max}$.

Step (3): If $\Delta \leq 0$, where $\Delta = UB1 - UB$ then set $UB = UB1$, i.e. if an improvement is made then job $\sigma(i)$ is left in its new position. On the other hand, no improvement can be made, the job $\sigma(i)$ is replaced in its original position.

Step (4): Repeat step (2) from the beginning (i.e. $i = 1$) and other possibilities are considered in a similar way. The DM terminates when all possibilities ($i = 1, \dots, n-1$) are considered without making any improvement. Fig. 2 describes the descent algorithm in pseudo-code.

Descent algorithm (6)

Select an initial solution $i \in S$;
Repeat
 Generate solution j , a neighbour of i ;
 Calculate $\Delta = f(j) - f(i)$;
 If $\Delta \leq 0$ then $i := j$;
until $f(j) \geq f(i)$ for all j in the neighbourhood of i ;

Fig 2 Descent algorithm in pseudo-code

It is clear that in descent method for each move that is accepted, there is a strict improvement in the objective value. Hence the search continues until no neighbour provides an improved objective function value, in which case the current solution UB is a local optimum.

Simulated Annealing Method (SAM)

In this section, the SA method can be constructed for our problem as follows:

Step (1): Using step (1) in DM to obtain a current solution (UB) and a sequence $\sigma = (\sigma(1), \dots, \sigma(n))$.

Step (2): Then in order to improve the sequence σ , one job $\sigma(i) \in g$, ($i=1, \dots, n$), is temporarily shifted in position after the last job in each family $f \neq g$.

Hence a new schedule σ' is obtained, for this new schedule compute $UB1 = \sum C_i + T_{\max}$.

Step (3): If $\Delta \leq 0$, where $\Delta = UB1 - UB$ then set $UB = UB1$, i.e. if an improvement is made then job $\sigma(i)$ is left in its new position. More precisely, σ' is accepted with probability $e^{-\Delta/T}$ if $\Delta > 0$, where T is a parameter called the temperature which changes during the course of the algorithm.

The scheme of SAM (12), a single iteration is performed at each of k temperatures T_1, \dots, T_k , which are related by
 $T_{i+1} = T_i / (1 + \alpha T_i)$, $i = 1, \dots, k - 1$, $k = n(F - 1)$,
 where α is a constant, which is expressed in terms of T_1 by
 $\alpha = (T_1 - 1) / (IT \cdot T_1)$,
 $IT = n$, $T_1 = 10$
 where IT is the number of iterations.

Step (4): Repeat step (2) from the beginning (i.e. $i = 1$) and other possibilities are considered in a similar way. The SAM terminates when all possibilities ($i = 1, \dots, n - 1$) are considered and k iterations are performed. Fig. 3 describes the SAM algorithm in pseudo-code.

Simulated Annealing algorithm (6)

```

Select an initial solution  $\sigma$ ;
Select an initial control parameter  $T > 0$ ;
  While not yet frozen do the following
    Perform the following loop  $F$  times
      Pick a random neighbour  $\sigma'$  of  $\sigma$ .
      Let  $\Delta = \text{cost}(\sigma') - \text{cost}(\sigma)$ ;
      If  $\Delta \leq 0$  (down hill move).
        then set  $\sigma := \sigma'$ ;
      If  $\Delta > 0$  (uphill move)
        Set  $\sigma := \sigma'$  with probability  $\exp(-\Delta / T)$ ;
       $T_{k+1} = T_k / (1 + \alpha T_k)$  (reduce control parameter).
    Return  $\sigma$ .
```

Fig 3 Simulated Annealing in pseudo-code

Computational Experience

The methods were coded in Pascal (Ver.7) and running them on a Pentium II at 300 MHZ, Ram 64MB computer.

Test Problems

In these experiments the test problems with 20,25,30,40, and 50 jobs, and with 4,6,8, and 10 families, these problems were generated as follows: for each job i p_i were generated from (1,10), due date d_i was generated as let $P = \sum_{i \in N} p_i$ select a_1, a_2 from the set $\{0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0\}$ and $a_1 < a_2$ then $d_i \in [a_1 P, a_2 P]$, for each job i , 2 problems were generated for each of the 10 pairs of the value of a_1 and $a_2 \Rightarrow 20$ test problems for each n and set-up time. Medium (M) set-up time in the test problems were randomly generated integers from uniform distribution defined on (1,10). Having generated an instance with medium set-up times $S_i (i = 1, \dots, F)$,

corresponding instance with small (S) set-up times $[S_f / 2]$ and large set-up times $2S_f$ were constructed. For each combination of n , F and set-up times, two test problems were generated for each of the contributions of a_1 and a_2 . 20 test problems were created with small, medium and large set-up times.

Initial Solution

Suppose that set-up times are quite, it makes sense to sequence the jobs so that the jobs in each family are produced in a single batch. Hence we constrain the schedule to have one batch for each family. THIS CALLED Group Technology (GT) assumption.

Any sequence that satisfies both the SWPT property for jobs within a family (batch) and the SWPT property for batches can be used as an initial solution for descent method (DM) and simulated annealing method (SAM). Also we used the batches as defined in (1) and the SWPT property for these batches can be used to get an initial solution for combining sub-batches heuristic method (CSHM). Lastly the initial solution for the type heuristic method (TTHM) is obtained by using the minimum of the above initial solutions.

If such constructive methods can produce initial solutions of sufficiently high quality, then the need for local search methods, with their heavier computational requirements, is reduced.

Comparison Between the Optimal solution and the Solution of Combining Sub-Batches Heuristic Method (CSHM)

The results are given in table (1). The first 20 test problems on $n = 20$, $F = 4$ and set-up time is medium while the other 20 test problems on $n = 25$, $F = 4$ and set-up time is small and the last 20 test problems on $n = 30$, $F = 6$ and set-up time is large. Also, table (1) indicates that 13 problem out of the 45 problem (which have optimal solution) have a CSHM value equal to the optimal value, which are marked with star (*). The maximum deviation of the above 60 problem solution is 62, for a test problem which belong to small set-up time class which is the hardest class. Also, table (1) shows that the maximum deviations for the medium and large set-up times are 37 and 21 respectively. It is also clear from table (1) that 19 problem have a deviation less than or equal to 3 for the 45 problem which have optimal solution out of the 60 test problems. Hence it is clear that from table (1) (CSHM) gives a good near optimal solution for a very difficult scheduling problem.

Table -1: Comparison of Values Obtained by BAB Method and the Combining Sub-Batches Heuristic Method (CSHM)

Number	Optimal	CSHM	Deviation	Number	Optimal	CSHM	Deviation
1	1170	1172	2	31	2158**	2182	-
2	1091	1095	4	32	1931**	1914	-
3	1053	1058	5	33	1434**	1902	-
4	1448	1461	13	34	1093	1097	4
5	1276	1278	2	35	1575	1592	17
6	1058	1061	3	36	1470**	1480	-
7	1242	1263	21	37	2066**	2114	-
8	1136	1137	1	38	1338**	1332	-
9	1275	1275*	0	39	1579**	1485	-
10	1122	1122*	0	40	1153	1155	2
11	1033	1038	5	41	2813	2813*	0
12	964	964*	0	42	3483	3490	7
13	922	922*	0	43	2756	2756*	0
14	1278	1278*	0	44	2296	2296*	0
15	1075	1078	12	45	2498	2506	8
16	1038	1066	28	46	2409	2418	9
17	1103	1140	37	47	2332	2340	8
18	1165	1174	9	48	3158**	3164	-
19	1307	1316	9	49	2894	2894*	0
20	1062	1065	3	50	2752**	2757	-
21	1287	1294	7	51	3834	3844	10
22	1950	2012	62	52	3790	3795	5
23	1250	1250*	0	53	3144**	3159	-
24	1122	1122*	0	54	2385**	2385	-
25	1210**	1245	-	55	3145	3145*	0
26	1215**	1260	-	56	2686	2707	21
27	1100	1117	17	57	3672	3688	16
28	1497**	1525	-	58	2904	2908	4
29	1441	1448	7	59	2841**	2846	-
30	1328	1339	11	60	2820	2820*	0

* : Indicates that the problem has an optimal solution equal to the combining sub-batches value.

** : A lower bound on the optimal because of unsolved problem.

CSHM: Combining sub-batches heuristic method.

RESULTS AND DISCUSSION

In this section, we report on computational experience with different heuristic methods. For the methods (tree type heuristic method (TTHM), combining sub-

batches heuristic method (CSHM), descent method (DM) and simulated annealing method (SAM), were described in previous sections respectively.

Table -2: Comparative Computational Results

S_f	n	F	TTHM			CSHM			DM			SAM		
			NO	MD	ACT	NO	MD	ACT	NO	MD	ACT	NO	MD	ACT
L	20	4	13	4	0.40	6	27	0.25	9	15	0.25	9	15	0.25
		6	6	23	0.40	6	15	0.30	2	139	0.25	2	139	0.25
		8	9	32	0.30	6	10	0.30	0	119	0.25	0	108	0.55
		10	10	10	0.40	7	16	0.30	7	19	1.70	7	19	0.55
	25	4	7	75	26.00	3	28	0.30	4	107	0.25	5	107	0.30
		6	4	65	3.95	2	33	0.30	3	74	0.30	4	71	0.55
		8	8	59	4.95	6	20	0.25	4	113	0.25	4	41	0.55
		10	3	103	1.55	4	25	0.30	0	336	0.30	0	336	0.80
	30	4	1	165	39.47	4	77	0.25	1	154	0.30	1	128	0.55
		6	7	43	25.43	6	16	0.25	7	63	0.25	7	843	0.55
		8	5	82	12.66	3	23	0.30	0	122	0.30	0	103	6.80
		10	8	41	9.69	5	45	0.25	6	45	0.30	6	45	0.85
	40	4	1	274	166.20	15	57	0.55	1	292	0.55	4	308	0.55
		6	0	51	18.05	13	152	0.55	2	305	0.55	8	242	0.80
		8	5	125	166.70	9	127	0.55	6	127	0.55	11	58	1.10
		10	5	130	17.05	1	138	0.55	10	138	0.55	15	80	1.10
	50	4	*	*	*	14	80	0.55	4	684	0.55	5	666	0.85
		6	*	*	*	17	87	0.55	2	373	0.55	1	286	1.10
		8	*	*	*	15	124	0.15	2	383	0.80	5	383	1.35
		10	*	*	*	5	223	0.30	8	223	0.80	15	125	1.60

S_f : Set-up times.

n : Number of job.

F : Number of families.

L : Large set-up times.

NO : The number of times out of 20 that an optimal solution (or best solution) is found.

MD : The maximum relative deviation.

ACT : The average computation time in seconds.

TTHM : Tree type heuristic method.

CSHM : Combining sub-batches heuristic method.

DM : Descent Method.

SAM : Simulated annealing method.

* : The branch and bound algorithm can not deal with 50 job problems.

The results in table (2) show that it is not easy to indicate which method is best. The difference between the methods is quite small. Generally, it can be

concluded from table (2) that the combining sub-batches heuristic method (CSHM) of all heuristic method performs very well. The CSHM has best NO and MD values for the most test problem. Also it is clear from table (2) that the CSHM is more effective than TTHM, MD and SAM especially for the large problem instances. SAM has the best NO value with respect to TTHM and DM especially for the large problem instances. As indicated in table (2) the CSHM get better results for an ACT value for all $n = 50$.

We can conclude:

In this paper, we have developed exact and approximate solution approaches for a fundamental batching and sequencing model involving family set-up times and job due dates to minimize a multiple objective function.

Since our problem is NP-hard and it depends first on the problem size, as measured by the number of families and the number of jobs per family, and secondly on the set-up time and the relative due date range.

This paper report on the results of extensive computational tests for the following developed methods: Tree type heuristic (TTH), combining sub-batches heuristic (CSH), descent method (DM) and simulated annealing (SA). The main conclusion to be drawn from our comparison of computational results is that CSHM is more effective than TTHM, DM and SA especially for the large problem instances. The new combining sub-batches heuristic method proposed here has been shown to perform well when tested against three alternative heuristics.

REFERENCES

1. Williams,D.and Wirth,A."A New Heuristic for Single Machine Scheduling Problem with Set-Up Times"Jornal of the Ops.Res.Society47:175-180 (1996).
2. Gupta, J.N.D., "Single Facility Scheduling with Multiple Job Class", Eur. J.Op1 Res. 33: 42-45 (1988).
3. Ahn, B. and Hyun, J., "Single Facility Multi-Class Job Scheduling", Computers Ops., Research, 17:265-272 (1990).
4. Crauwels, H.A.J., Potts, C.N., and Van Wassenhove, L.N., "Local Search Heuristic for Single Machine Scheduling with Batching to Minimize the Number of Late Jobs", Eur.J.Op1., Res., 90: 200-213 (1996).
5. Crauwels, H.A.J.,Potts,C.N.,and Van Wassenhove,L.N., "Local Search Heuristic for Single Machine Scheduling with Batch Set-Up Times to Minimize total Weighted Completion Time",Annals of Ops.,Res.,70 :261-279 (1997).
6. Eglese, R.W., "Simulated Annealing:A Tool for Operational Research", Eur.J.of Ops. Res., 46:271-281 (1990).
7. Bayati, S.S., "Single Machine Scheduling with Set-Up Times to Minimize Multiple Objective Function", M.Sc. thesis, Univ. of Al-Mustansiriyah, College of Science, Dep. Of Mathematics, (2000).
8. Reeves, C.R., "Modern Heuristic Techniques for Combinatorial Problems", John Wiley and Sons. Inc., New York, (1993).

9. Monma, C.L., and Potts, C.N., "On the Complexity of Scheduling with Batch Set-Up Times", Operations Res., 37: 798-804, (1989).
10. Mason, A.J., and Anderson, E.J., "Minimizing Flow Time on a Single Machine with Job Classes and Set-Up Times", Naval Research Logistics, 38:333-350, (1991).
11. Abdul-Razaq, T.S., "Near Optimal Solution of Scheduling Problems Using Heuristic Methods", Basrah Researches, 10, Part 1, (1993).
12. زغير محمد كاظم: جدولة الماكينة الواحدة باستخدام خوارزميات التفرغ والتقييد، جامعة البصرة – كلية العلوم – قسم الرياضيات، رسالة ماجستير، (1990).

Exact and Local Search Methods For Three Machine Flow Shop with Transportation Times

Tariq.S.Abdul-Razaq and Hussain.J. Mutashar

Department of Mathematics ,College of Science, University of Mustansiriyah

الخلاصة

تناولنا في هذا البحث مسألة جدولة (n) من النتائج على ثلاث مكانين بوجود زمن للنقل بين تلك المكانين لتقليل اكبر وقت إتمام. نظرياً، تمكنا من اشتقاق اثان من النتائج للأمثلية كحالات خاصة للمسألة. هذه المسألة معروفة على أنها من النوع المعقد (NP-hard) وأقترحنا خوارزميات للتفرع والتقييد مع عدد من القيود الدنيا المقترحة في هذا البحث والتي حصلنا عليها بعد ارضاء شرط (سعة الماكينة). بعد اختبار هذه القيود على مجموعة من المسائل المولدة عشوائياً. إن استخدام خوارزميات الأمثلية تبدو بأنها غير ضامنة ولذلك قمنا بمعالجة المسألة بطرائق البحث المحلية. كذلك قمنا بتطوير ومقارنة واختبار مختلف طرائق البحث المحلية:

(Descent Method, Simulation Annealing, Threshold Accepting, Tabu Search, Genetic Algorithm, Ant colony algorithm).

عملياً ومن خلال الخبرة الحسابية وجد، بأن خوارزميات البحث المحلي تستطيع حل المسألة إلى (7000) نتاج بوقت معقول.

ABSTRACT

This paper considers the problem of scheduling 'n' jobs on three machine flow shop with transportation times between the machines to minimize the maximum completion time. This problem is known as NP-hard. Theoretically, results concerning optimality for two special cases of the problem are given. Special attention is also given to branch and bound (BAB) and local search methods. The BAB algorithms use the quickly computed but possibly rather weak lower bounds obtained from relaxation of machines capacity constraints. The (BAB) algorithms are then tested on a large set of test problems.

Also, we develop, compare and test different local search methods (Descent, Simulation Annealing, Threshold Accepting, Tabu Search, Genetic Algorithm, Ant Colony Algorithm) for the problem. Computational experience is found that these local search algorithms solve the problem to 7000 jobs with reasonable time.

INTRODUCTION

A flow shop schedule problem can be stated as follows: there is a set of (M) different machines these machines perform tasks of (n) jobs, each of (n) jobs is processed by (M) machines (M_1, M_2, \dots, M_m) in this order. There are some constraints on jobs and machines, each machine can handle one job at a time and each job can be performed by one machine at a time. The scheduling of manufacturing systems has been the subject of extensive research since the early 1950s'. Many of the applications in the operational research field involve this type of problems. One of the first developments in flow shop scheduling problem is Johnson's algorithm (1), which shows the problem of scheduling (n) jobs on two machines for minimizing the completion time is solved by a single rule (Johnson's Rule "J.R."). Conway et. al.(2), observed that: for the problems of scheduling (n) jobs on (m) machines there exist an optimal schedule with the same processing order on the first two machines i.e. machine (1 and 2), and the same processing order on the last two machines i.e. machine (m-1 and m). The no-wait flow shop problem was discussed by Piesler (1960) (3), Bonney and Gundry (1976) (4), King and Spachis(1980)(5), and Rajendran (1993) (6). In this problem jobs are held before machine

1 and launched only when they can be sequentially processed by all m machines with out delays at any of the machines. Johann Hurink (1998) (7), discusses $(F_2/L_i/C_{\max})$ problem, and found some solvable special cases, in this problem the jobs are scheduling on two machine with transportation time between the machines.

1.1 The aim of this paper

This study has two tasks: the first is to improve the (BAB) algorithm for the problem, this improvement is presented by introducing new two lower bounds. The second goal is to use the local search methods for solving the problem with large size (n), where "n" is the number of jobs.

2. $F_3/l_i, k_i/C_{\max}$ problem

This section describes the problem considered in our work, this problem is a particular case of hole permutation flow shop scheduling problems with transportation time, in which we follow the commonly used three-field notation ($\alpha/\beta/\gamma$) for machine scheduling problems. In the (α) field, will be used notation ' F_3 ' to denote a three machines flow shop problem, we use A, B and C instead of M_1, M_2 and M_3 respectively. In β field we use " l_i " and " k_i " to denote, the transportation times respectively, from machine A to machine B and then from machine B to machine C. We use the notations a_i, b_i and c_i to denote, (respectively), the processing time of job i on A, B and machine C.

In γ field, we use the objective function " C_{\max} " the total elapsed (completion) time "makespan". In this problem each job i process on machine A, B, and C in this order by processing time a_i, b_i and c_i , on machine A, B, and C, respectively. Hence, $F_3/l_i, k_i/C_{\max}$ represents the 3-machine flow shop makespan problem with (n) transporters.

3. Johnson's Rule for F_2/C_{\max} problem (J.R.)

An optimal sequence for F_2/C_{\max} problem was given by Johnson (1). It is determined by the following theorem:

Theorem (1): (8)

Suppose the set N of n jobs may be partitioned in to the following two sub-sets:

$$N^a = \{J \in N \mid a_j \leq b_j\}$$

$$N^b = \{J \in N \mid a_j > b_j\},$$

where $a_j = P_{1j}$ and $b_j = P_{2j} \quad \forall j$.

For a schedule in which all jobs in N^a precede each of those in N^b , then the Job in N^a are sequence in non-decreasing order of a_j , while the Jobs in N^b are sequence in non-increasing order of b_j , the resulting sequence is an optimal with minimum C_{\max} . \square

3.1 Extension of Johnson's Rule (J.R)

The two machine flow shop case is easy (1), similarly the case of three machines is polynomially solvable under very restrictive requirements on processing times of the intermediate machine (9). We can obtain a criterion by which an optimal sequence, that is, limited solution can be determined under the constraint that no processing time on the first machine M_1 is smaller than on second machine M_2 or no processing time on the third machine (last machine) M_3 is smaller than on second machine M_2 . This fact is stated in the next theorem .

Theorem (2) : (8)

In the three machines flow shop min-makespan problem, let the ordering be M_1, M_2, M_3 then if:

- a) $\min_i \{p_{i1}\} \geq \max_i \{p_{i2}\}$ or
 b) $\min_i \{p_{i3}\} \geq \max_i \{p_{i2}\}$

hold, the optimal sequence can be determined by the next rule : if

$$\text{Min}\{P_{i1} + P_{i2}, P_{j2} + P_{j3}\} \leq \text{Min}\{P_{j1} + P_{j2}, P_{i2} + P_{i3}\}$$

holds without equality, job (i) precedes job (j), otherwise either ordering is optimal. \square

This theorem means applied (J.R.) on the two artificial machine (α) and (β) with processing time ($P_{i1} + P_{i2}$) and ($P_{i2} + P_{i3}$) respectively, then calculate C_{\max} of the sequence, which we found on the original (data) problem. The above theorem also can be extend for problem with (m) machines, extended and enlarging upon (J.R) general conditions for optimality have been obtained for general (m) machine flow shop (10), this extension can be describe as follows:

In m machine flow shop min-makespan problem. Let the ordering be $M_1 \dots M_n$ then if :

- a. $\min_i \{p_{i1}\} \geq \max_{i,j} \{p_{ij}\}$ or
 b. $\min_i \{p_{im}\} \geq \max_{i,j} \{p_{ij}\}$ $J=2, \dots, m-1 \quad i=1, \dots, n$

hold the optimal sequence (δ) which can be determined by applying (J.R.) on the two artificial machines (α) and (β) with processing times $\left(\sum_{k=1}^{m-1} p_{ik}\right)$ and $\left(\sum_{k=2}^m p_{ik}\right)$ respectively, then calculate C_{\max} of (δ) on the original data problem.

4. Solutions of machine scheduling problem

Combinatorial optimization problems and also scheduling problems are concerned with the maximization or minimization of the value of an objective function, they consist of finding from among a finite set of alternatives one that optimizes the values of the objective function, and most of optimization problems are NP-hard (11).

The best-known methods of solution for machine schedule problems are generally divided into two types

The first one leads to an optimal solutions and is called "Exact Methods" which involve :

- Complete enumeration method.
- Dynamic programming (DP) method.
- Branch and Bound (BAB) method.

The BAB method will be used first, for solving $F_3/l_i, k_i/ C_{\max}$ problem. We must noted here that in our BAB method, we start from the schedule (renumber the job-numbers) according to Johnson's rule (J.R.) on the two artificial machine (α) and (β) with processing times $(a_i + l_i + b_i + k_i), (l_i + b_i + k_i + c_i)$ respectively.

The second one, that methods, which lead to near optimal solutions, it is called "Approximated methods" or "Heuristic Methods" which involve:

- Neighborhood search methods
 - a) Descent Method (DM).
 - b) Simulation Annealing (SA).
 - c) Threshold Accepting (TA).
 - d) Tabu Search (TS).
- Genetic Algorithm (GA).
- Ant Colony Optimization (ACO) Algorithm.

These methods will be described and used for solving $(F_3/l_i, k_i/C_{\max})$ problem.

Some analytical results for permutation three machines with transportation times flow shop scheduling problem are presented in the following sections (5, 6, 7).

5. Solvable special cases

The meaning of solvable special case for a machine schedule problem is that: if the data of this problem satisfies some conditions, then there is an optimal schedule for this problem, which can be found directly without using the exact methods such as (BAB, DP and complete enumeration method). Some special cases that are solvable in polynomially bounded computational effort can be identified.

Solvable special case 1

Let we have $(F_3/l_i, k_i/C_{\max})$ problem and one or both of the following condition is hold

- I) $\min \{a_i\} \geq \max \{l_i, b_i, k_i\}, i=1, \dots, n$
- II) $\min \{c_i\} \geq \max \{l_i, b_i, k_i\} i=1, \dots, n$

then we can find an optimal sequence (δ) for this problem by applying (J.R.) on the two artificial machine (α) and (β) with processing times:

$$\alpha_i = a_i + l_i + b_i + k_i \quad i=1, \dots, n$$

$$\beta_i = l_i + b_i + k_i + c_i \quad i=1, \dots, n$$

respectively. Then calculate makespan of this sequence (δ) for the original problem, which is equal to the optimal value (minimum completion time on the last machine).

Indeed these conditions (I) and (II) come from when we assumed the transportation times (l_i) and (k_i) as a processing times for (L) and (K) machines. (Clearly, these machines are always ready to perform the jobs i.e. without any waiting times). Then our problem becomes as $(F_5//C_{\max})$ and then by using the extension of theorem (2).

Solvable special case 2

We can transfer the $(F_3/l_i, k_i/C_{\max})$ into $(F_3 // C_{\max})$, by letting $(a'_i = a_i + l_i, b'_i = b_i + k_i, c'_i = c_i + l_i)$ as a processing times for the three artificial machines A', B' and C' respectively. Now by using the theorem (2) we have: if one or both of the following conditions are hold:

- I) $\min \{a'_i\} \geq \max \{b'_i\}$
i.e. $\min \{a_i + l_i\} \geq \max \{b_i + k_i\}$ (in origin)
- II) $\min \{c'_i\} \geq \max \{b'_i\}$
i.e. $\min \{c_i + l_i\} \geq \max \{b_i + k_i\}$ (in origin)

then we can find an optimal sequence (δ) for this problem by applying (J.R.) on the two artificial machine (α) and (β) with processing times:

$$\alpha_i = a_i + l_i + b_i + k_i \quad i = 1, \dots, n$$

$$\beta_i = l_i + b_i + k_i + c_i \quad i = 1, \dots, n$$

respectively, then calculate makespan $C_{\max}(\delta)$ of this sequence (δ) for the original problem.

6 Simple Heuristic algorithms

In this section, we propose heuristics methods, the best of them is applied at the root node of the BAB tree to find an upper bound (UB) on the minimum value of the problem $(F_3/l_i, k_i/C_{\max})$, which can be transfer it into $(F_3//C_{\max})$ problem.

For the first heuristic H1, let $(a'_i = a_i, b'_i = b_i + l_i, c'_i = c_i + k_i)$

For the second heuristic H2, let $(a'_i = a_i + l_i, b'_i = b_i, c'_i = c_i + k_i)$

For the third heuristic H3, let $(a'_i = a_i + l_i, b'_i = b_i + k_i, c'_i = c_i)$,

where $(a'_i, b'_i, \text{ and } c'_i)$ as a processing times for the three artificial machines A', B' and C' respectively. Now by using the theorem (2), even when its conditions are not satisfied, Then we can find a sequence (δ) , by applying (J.R.) on the two artificial machine (α) and (β) with processing times for each heuristic:

H1:

$$\alpha_i = a'_i + b'_i = a_i + l_i + b_i \quad i = 1, \dots, n$$

$$\beta_i = c'_i + b'_i = l_i + b_i + k_i + c_i \quad i = 1, \dots, n$$

H2:

$$\alpha_i = a'_i + b'_i = a_i + l_i + b_i \quad i = 1, \dots, n$$

$$\beta_i = c'_i + b'_i = b_i + k_i + c_i \quad i = 1, \dots, n$$

H3:

$$\alpha_i = a'_i + b'_i = a_i + l_i + b_i + k_i \quad i = 1, \dots, n$$

$$\beta_i = c'_i + b'_i = b_i + k_i + c_i \quad i = 1, \dots, n$$

respectively, then calculate makespan $C_{\max}(\delta)$ of this sequence (δ) for the original problem. Also, we can use the heuristic (H4), which is given in [12]. For this heuristic H4 a sequence (δ) is obtained, by applying (J.R.) on the two artificial machine (α) and (β) with processing times :

$$\alpha_i = a_i + l_i + b_i + k_i \quad i = 1, \dots, n$$

$$\beta_i = l_i + b_i + k_i + c_i \quad i = 1, \dots, n$$

respectively, then calculate makespan $C_{\max}(\delta)$ of this sequence (δ) for the original problem.

It is clear that heuristic H4 occasionally catch the optimal value if one of the conditions that had been given in solvable special cases sections is met.

In the following table, we list 10 examples with different number of jobs each one is solved by all heuristics:

N : number of jobs

EX : number of example

H_i = the value of heuristic i when $i=1,2,3,4$

$$h_i = \begin{cases} 1 & \text{if } H_i \text{ equal to the minimum value of current example} \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$$

where $i = 1,2,3,4$

Table -1: Comparison of heuristic methods

N	EX	H1	H2	H3	H4	h 1	h2	h3	h4
5	1	682	623	706	616	0	0	0	1
10	2	972	1020	1005	906	0	0	0	1
13	3	1609	1638	1686	1666	1	0	0	0
15	4	2011	1943	1943	2308	0	1	1	0
20	5	3748	3755	3799	3568	0	0	0	1
25	6	5125	5170	5116	4847	0	0	0	1
30	7	5859	5807	6011	5680	0	0	0	1
40	8	7684	7611	7691	7690	0	1	0	0
50	9	9018	8756	9007	8917	0	1	0	0
60	10	1008	9761	9656	9873	0	0	1	0
		9							
the sum of (h1, h2, h3, h4 respectively)						1	3	2	5

From the above table (1) we conclude that: heuristic 4 (H4) is the best one of the four heuristics.

7. Lower Bounds for ($F_3 / l_i, k_i / C_{max}$) problem

7.1. Single Machine Bound

Let ($F_3 / l_i, k_i / C_{max}$) problem with n jobs to process on machines A, B, and C respectively, and let (δ) denote the sequenced jobs and (S) be set of unsequence jobs. This lower bound is determined by considering successive processing times and transportation times of unsequence jobs on the machines A, B, and C respectively, it is expressed as below :

Let $C^A(\delta)$, $C^B(\delta)$, and $C^C(\delta)$ be the completion times of δ on machine A, B and C respectively.

Now consider the following relaxation:

Machine A : If we release the constraint that machines B and C can process only one job at a time

$$LB1 = C^A(\delta) + \sum_{i \in S} a_i + \min(l_i + b_i + k_i + c_i) \cdot$$

Machine B : If we ignore the processing times on machine A and the transportation time l_i , and we relax the constraint on machine C can process one job at a time

$$LB2 = C^B(\delta) + \sum_{i \in S} b_i + \min(k_i + c_i) \cdot$$

Machine C: If we ignore processing times on machines A, B and the transportation times

$$LB3 = C^C(\delta) + \sum_{i \in S} c_i .$$

Hence our first lower bound

$$LB = \max \{ LB1, LB2, LB3 \}$$

We show next that solution of the relaxed problem provides a lower bound on the solution of the original problem.

Theorem (3) :

$LB = \max \{LB1, LB2, LB3\}$ is a lower bound for $(F_3/l_i, k_i/C_{\max})$ problem.

proof :

Let δ the sequenced jobs and let S be the set of unsequenced jobs. We shall prove that $LB1, LB2$ and $LB3$ are lower bounds.

For LB1

Let $LB1(\delta)$ be the finishing time of the processing on machine C, when initially all jobs in (S) are processed continuously without idle time on machine (A), after the time $C^A(\delta)$. Then find a job (i_*) in (S) which have minimum sum of $(l_{i_*} + b_{i_*} + k_{i_*} + c_{i_*})$ that job (i_*) is processed on machines (B) and (C) without waiting time. Then for the original problem, since any sequence of all jobs in (S) may produce idle time on machines (B and C), after the time $C^A(\delta)$, also the last job (i) in this sequence may have a sum of $(l_i + b_i + k_i + c_i)$ which is not smaller than the sum of $(l_{i_*} + b_{i_*} + k_{i_*} + c_{i_*})$. Hence, $LB1$ is a lower bound.

For LB2

Let $LB2(\delta)$ be the finishing time of the processing on machine C, when initially all jobs in (S) are processed continuously without idle time on machine (B), after the time $C^B(\delta)$. Then find a job (i_*) in (S) which have minimum sum of $(k_{i_*} + c_{i_*})$ that job (i_*) is processed on machine (C) without waiting time. Then for the original problem, since any sequence of all jobs in (S) may produce idle time on machines (B and C), after the time $C^B(\delta)$, also the last job (i) in this sequence may have a sum of $(k_i + c_i)$ which is not smaller than the sum of $(k_{i_*} + c_{i_*})$, hence $LB2$ is a lower bound .

For LB3

Let $LB3(\delta)$ which is define as finishing time of the processing on machine C, when all jobs in (S) are processed continuously on machine (C), after the time $C^C(\delta)$, $LB3$ is a lower bound since usually the processing of jobs in (S) makes idle times on machines (B and C) .

Since $LB1, LB2, LB3$ are lower bounds then:

$LB = \max \{LB1, LB2, LB3\}$ is a Lower Bound for $(F_3/l_i, k_i/C_{\max})$ problem . \square

We will denote this lower bound by $(LB-I)$.

7.2. Lower Bound -II-

This lower bound is constructed by relaxation of the machine (B), i.e. we let the machine (B) always ready to perform the unsequence jobs without any waiting time. In this case the machine (B) becomes as transporter whose transportation time equal to the processing time of machine (B). Before starting this lower bound-II- some notes are required here: let (δ) be the sequenced jobs, and (S) be the set of unsequence jobs. In such a way that the new transportation time (t_i) will be the sum of $(l_i + b_i + k_i)$, i.e. sum of the original transportation times (l_i, k_i) and modified transportation time (b_i) , $t_i = l_i + b_i + k_i$, for each job $(i) \in (S)$. Our lower bound is found by order the jobs in (S) according to $(J.R.)$ on the two artificial machine (α) and (β) with processing time $(\alpha_i = a_i + l_i + b_i + k_i)$ and $(\beta_i = l_i + b_i + k_i + c_i)$ respectively. For the unsequence jobs (S) of relaxed problem, the completion times (C^{*A}) and (C^{*C}) are computed as follows :

Let (r) be the last job in (δ) and $(r+1)$ be the first job in (S) to be schedule

$$C^{*A}(1) = C^A(r) + a_{r+1}$$

$$T'(1) = C^{*A}(1) + t_{r+1}$$

$$C^{*C}(1) = T'(1) + c_{r+1}$$

Hence for any job $i \in S$, $i = 2 \dots k$, where (k) is the last job of (S)

$$C^{*A}(i) = C^{*A}(i-1) + a_i$$

$$T'(i) = C^{*A}(i) + t_i$$

$$C^{*C}(i) = \max \{ C^{*C}(i-1), T'(i) \} + c_i$$

Where

$C^{*A}(1)$ is the completion time on machine A of job (1) in S

$C^{*C}(1)$ is the completion time on machine C of job (1) in S

$C^{*A}(i)$ is the completion time on machine A of job (i) in S

$C^{*C}(i)$ is the completion time on machine C of job (i) in S

Assume that :

$$LB'1 = C^{*C}(k) \quad (k) \text{ is the last job of } (S)$$

$$LB'2 = C^C(\delta) + \sum_{i \in S} c_i$$

$$LB = \max \{ LB'1, LB'2 \},$$

Next, the solution of the relaxed problem, which provides a lower bound on the solution of the original problem $(F_3/l_i, k_i/C_{\max})$ is shown.

Theorem (4):

$LB = \max \{ LB'1, LB'2 \}$ is a lower bound for $(F_3/l_i, k_i/C_{\max})$ problem.

Proof :

Let δ be the sequenced jobs and let S be the set of unsequence jobs

For $LB'1$

Let $LB'1(\delta)$ be the completion time of the processing on machine C. When all jobs in (S) are ordered by $(J.R)$ on the two artificial machine (α) and (β) with processing time $(\alpha_i = a_i + l_i + b_i + k_i)$ and $(\beta_i = l_i + b_i + k_i + c_i)$ respectively, and processed without waiting time on machine (B), since the machine (B) is relaxed. Hence any sequence of all jobs in (S) may

produce waiting time on machines (B and C) (for the original problem). These waiting times (greater than or equal to zero) are ignored in LB'1. Hence, LB'1 less than or equal to the minimum value of C_{\max} .

i.e. $LB'1 \leq C_{\max}$; then LB'1 is a lower bound .

For LB'2

Let $LB'2(\delta)$ the completion time of the processing on machine C. When all jobs in (S) are ordered by (J.R) on the two artificial machine (α) and (β) with processing time ($\alpha_i = a_i + l_i + b_i + k_i$) and ($\beta_i = l_i + b_i + k_i + c_i$) respectively, and processed without idle time on machine (C), after the time $C^C(\delta)$. Since any sequence of all jobs in (S) may makes an idle time on machine (C). This idle time (greater than or equal to zero) is ignored in LB'2. Hence LB'2 less than or equal do the minimum value of C_{\max} , i.e. $LB'2 \leq C_{\max}$; then LB'2 is a lower bound.

Since LB'1 and LB'2 are lower bounds then:

$LB = \max \{LB'1, LB'2\}$ is a Lower Bound for $(F_3/l_i, k_i/C_{\max})$ problem. \square

We will refer to this lower bound by (LB-II).

8. Using (BAB) algorithm to solve $(F_3/l_i, k_i/C_{\max})$ problem

We now give the main feature of our branch and bound algorithms, which are used for solving the $(F_3/l_i, k_i/C_{\max})$ problem. The algorithms start by reorder (renumbered) the jobs according to (J.R.) on the two artificial machines (α) and (β) with processing times ($\alpha_i = a_i + l_i + b_i + k_i, \beta_i = l_i + b_i + k_i + c_i$) respectively. Prior to their application at the root node of search tree to obtain an upper bound (UB) by using the heuristics methods (H1, H2, H3, H4), introduced in section (6), and put $UB = \min \{H1, H2, H3, H4\}$. Also, at the root node of the search tree an initial lower bound (ILB) on the cost of an optimal schedule is obtained from $\{LB-I, LB-II\}$. The active new search procedure for flow shop scheduling problem is used to select a node, from which to branch.

8.1 Computational Experience with branch and bound algorithm

The branch and bund algorithms, were tested on $(F_3/l_i, k_i/C_{\max})$ problem, with $\{5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000, 4500, 5000\}$ jobs. Number of jobs refers to the problem size. Job i become available for processing at a time zero, requires integers processing times (a_i, b_i , and c_i), $i=1 \dots n$, were generated from the uniform distribution $[1,100]$, and requires transportation times (l_i, k_i) $i=1 \dots n$, were generated from the uniform distribution $[1,R]$, for R selected from $\{100, 250, 500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000\}$. For each value of (n) we have one problem for each value of (R). This yields (10) test problems, for each value of (n). This data is generated by Matlab language. We are coded (BAB) algorithms in Matlab language.

8.2 Comparison of the values of lower bounds(LB-I, LB-II)

Results comparing the two lower bounds. To make a comparison of the introduced lower bounds (LB-I, LB-II), we compute the optimal value, upper bound (UB), the lower bound

(LB), the number of generated nodes (nodes), the computational time (time), and the number of unsolved problems. To determine the number of unsolved problems, there are two criteria for stopping the (BAB) algorithm and say that this problem is unsolved or (this is big example). The first criteria is the number of generated nodes (i.e. terminate BAB algorithm after a fixed number of generated nodes). The second criteria which as follows: the (BAB) algorithm is stopped after a fixed period of time. For our comparison we chose the first criteria and our procedure will be stopped after generating (20,000,000) nodes. We solve (10) examples for each value of (n), where $n \in \{5, 7, 10, 13, 15\}$, in the following table we summarized the empirical results, where

n =number of jobs (problem size)

Av. nodes= average nodes for 10 examples of BAB algorithm with the assignment lower bound.

Av. time= average time by seconds for 10 examples of BAB algorithm with the assignment lower bound.

No. unsolved= the number of unsolved examples from 10 examples of BAB algorithm with the assignment lower bound.

Table -2: Comparison of branch and bound algorithms

n	Av.e nodes	Av. time	No. unsolved			
	LB-I	LB-II	LB-I	LB-II	LB-I	LB-II
5	85.5	36.3	0.03	0.03	0	0
7	1691.1	903	0.07	0.0431	0	0
10	510610.5	45155.8	15.69	0.9468	0	0
13	13198127	5757745	354.93	89.8684	6	2
15	17477547	12028590	460.48	197.7437	8	6

The above results of table(2) show that:

The mentioned results indicate the weakness of the lower bounds. The large number of unsolved problems for fairly small "n" ($n=15$) shows that introducing transportation times into a flow shop greatly increases the problem difficulty. An analysis of unsolved problems indicates that those with small "R" are relatively easy whereas those with large "R" are the hardest. The algorithm that uses lower bound-II- (LB-II), is the best one between the introduced algorithms since its computational time is the minimum of the other, and the number of generated nodes is the minimal one. Now for the algorithm that uses the lower bound (LB-I), the number of generated nodes for this algorithm is very large as compared to other algorithm, but the arithmetic process for its lower bound (LB-I) is very simple which makes the computational time associated with much smaller, in spite of above mentioned fact. The lower bound-I- (LB-I), is weaker than (LB-II), since the algorithm that uses the lower bound-I- (LB-I) which cannot solve some problems that are solved by the algorithm that use the lower bound (LB-II).

Hence, in the following sections if we refer to (BAB) algorithm we mean to the (BAB) algorithm that use the lower bound-II- (LB-II).

9. Local Search Heuristic Methods

It is clear to solve scheduling problems one tends to use (BAB) or (DP) to find optimal solutions, however, these approaches has two main disadvantages:

- It is mathematically complex and thus a lot of time to be invested
- When it concerns NP-hard problem, the computational time requirements are enormous for large sized problem.

To avoid these drawbacks we can appeal to heuristics methods. In the recent years, the improvement in heuristic methods has become under the name "local search methods" as well as there are Genetic Algorithm and Ant colony Algorithm. The following subsections describe various heuristic (approximate) methods for solving machine scheduling problems and discuss various parameters. That specifies the design of each heuristic, our discussion includes adaptations of known procedure as well as modification and extensions specifically suitable for the problem in this paper ($F_3/l_i, k_i/C_{\max}$).

9.1. Neighborhood search methods

In neighborhood search methods we start from initial solution p and put it as a current solution, a current solution (p) is transformed into a new solution p' according to some neighborhood structure, an acceptance rule decides whether the move from the current solution p to the transformed solution p' , if a move is accepted, then the transformed solution p' replaces the previous solution p and becomes the current solution; otherwise the move rejected and the current solution is retained. This process is repeated until some termination criterion is satisfied. The acceptance rule is usually dependent on the objective function value of the current solution and its neighbor (13). The choice of suitable neighborhood is of significant importance, we introduce some of well-known neighborhoods for a permutation problem, where the set of feasible solution is given by the set of permutation of n -jobs :

• **Insert neighborhood**; in a permutation $p = (p(1), p(2), \dots, p(n))$, select an arbitrary job $p(i)$ and shift it to position (J), when $J > i$ or $J < i$ this neighborhood some time referred to as a (shift neighborhood).

• **Swap neighborhood** ; in a permutation $p = (p(1), p(2), \dots, p(n))$, select two arbitrary jobs $p(i)$ and $p(j)$, ($i \neq j$) and interchange them, this neighborhood sometime referred to as (pairwise interchange).

Before starting the description of these heuristic methods we need to define the following two terms (initial solution and stopping criterion).

* Initial solution:

The initial solution is the point from which the local search procedure is started, this could be a solution obtained from a heuristic or generated randomly, since a random solution may not satisfy the minimum of objective function. For our problem, the objective

is the minimization of the makespan, so we can start from any of heuristics introduced in section (6). (H1, H2, H3, H4) since H4 is the best one as we were seen, thus the initial sequence is the sequence obtained by applying JR on the two artificial machine α and β with processing time $(a_i+l_i+b_i+k_i, l_i+b_i+k_i+c_i)$.

*** Stopping criterion: (14)**

The stopping criterion is the method used to terminate the search process; there are four common stopping criteria for local search algorithm:

- 1- A maximum number of iterations or solutions reached.
- 2- No improvement of the best solution for specified number of iterations.
- 3- Maximum C.P.U. time allowed for solving problem.
- 4- Fixed number of iterations.

The second criterion may be more efficient in speed, but since the number of iterations with no improvement will be effected by the complexity of solution space and problem size, so it is difficult to determine a number of iterations using (3) is partially captured in setting the maximum number of iterations i.e. $(3 \equiv 1)$, therefore, the first stopping criterion is chosen by some researchers. In our work, we will use stopping criterion number (4), since we need to enhance the comparability of different local search heuristics and chose a fixed number of iterations that will make us unbiased for any of the local search heuristic methods.

9.1.1. Descent method (DM):

The Descent method is a simple form of neighborhood search methods in which only improving moves are allowed.

A number of issues have to be dealt with when (DM) procedure implemented:

1. Initialization:

The search has to be initialized with an initial solution. This solution can be constructed by some heuristic method or it can be chosen at random, the choice of this starting solution may greatly influence the quality of the final outcome, there is no guarantee that a good initial solution will lead to a near-optimal final solution. However the computational results of Osman and Potts (15) indicated that descent is slightly erratic unless a good starting solution is used. In our problem $(F_3/l_i, k_i/C_{max})$ we start from heuristic4 (H4) which present is in section (6).

2. Generate of Neighborhood:

There are many methods to generate a neighborhood; the two basic neighborhoods are (insert and swap) each of them is illustrated in (9.1). For the problem $(F_3/l_i, k_i/C_{max})$ we will use (swap) neighborhood.

3. Stopping criterion:

In this issue, as we see, there are four ways, but we will use a fixed number of iteration in more precisely we put that number equal to (1000) for solving our problem.

Although good choices for the above mentioned three issues can improve the performance of the descent method algorithm. The resulting solution is a local optimum,

not necessarily a global optimum. A classical remedy for this draw-back is to perform multiple runs of the procedure starting from different initial solutions and to take the best sequence as final solution such an approach is called (multi-start descent) [16]. In order to keep our unbiased for any method, so that we do not use the last note about multi-start, and stile use single initial solution.

9.1.2. Simulated Annealing (SA) method

Simulated annealing (SA) has its origin in statistical physics, where the process of cooling solids slowly until they reach a low energy state is called annealing. It was originally proposed by Metropolis et al. (17) and was first applied to combinatorial optimization problems by Kirkpatrick et al. (18). In such an algorithm, the sequence of the objective function values does not necessarily monotonically decrease. Starting with an initial sequence p , a neighbor p' is generated (usually randomly) in a certain neighborhood. Then the difference $\Delta = F(p') - F(p)$, in the values of the objective function F is calculated. When $\Delta \leq 0$, sequence p' is accepted as the new starting solution for the next iteration. In the case of $\Delta > 0$, sequence p' is accepted as new starting solution with probability $\exp(-\Delta/T)$, where T is a parameter known as the temperature. Typically, in the initial stages, the temperature is rather high so that escaping from a local optimum in the first iterations is rather easy. After having generated a certain number of sequences, the temperature usually decreases. Often, this is done by a geometric cooling scheme which we will also apply. In this case, the new temperature T^{new} is chosen such that $T^{\text{new}} = \lambda T^{\text{old}}$, where $0 < \lambda < 1$ and T^{old} denotes the old temperature. A possible stopping criterion would then be a cycle of a final temperature, which is sufficiently close to zero.

Determination (SA) algorithm parameters

To determine the parameters of (SA) for our problem ($F_3/l_i, k_i / C_{\max}$) we discuss the following issues:

- a) Initialization
- b) Neighborhood generation
- c) Accepting move
- d) Termination criterion

a) Initialization

- **initial solution**, we start from the sequence found by the heuristic (H4), which is described in section (6), to obtain the current solution (s) and compute the objective function value (makespan) of this sequence as a current value, although, theoretically there is no reason to start from a good initial solution. Due to the high probability to accept the deterioration in early stages, this good solution will be destroyed.
- **Initial temperature**, the second initial parameter we need to determine is the initial temperature value, basically the procedure start at (high) temperature where virtually all moves are accepted. Some researchers use a lower initial temperature because of using a good initial solution, another group of researchers used an abbreviated trial-annealing run in order to determine the initial temperature. In this paper we followed the last

group of researchers by choosing better temperature value from a list of values after testing each one on the same set of examples, finally we chose (40^0) as an initial temperature value for (SA) .

b) neighborhood generation

The second issue is the neighborhood structure, different types of structures have been described, but we use here as in (DM) the (swap) neighborhood.

c) accepting move

Osman and Potts (15), show that the random neighborhood search method is better with the metropolis scheme $P(\Delta, T) = \text{EXP}(-\Delta/T)$. The probability of accepting an increase of objective function value depends on the size of this increase, the probability is small for a large increase. In our work, it is accepted that the moves decrease the objective function value, but for the moves that increase the objective function value by (Δ), the move will be accepted if $P(\Delta, T) = \text{EXP}(-\Delta/T) \geq R$. Where ($0 < R < 1$), otherwise the move will be rejected, where (T) decrease gradually by geometric cooling scheme $T = \lambda T$, ($0 < \lambda < 1$), in particular we put $\lambda = 0.999$.

d) Termination criterion:

It is sufficient to choose a fixed number of iteration, as we determine for (DM), this fixed number is equal to (1000).

9.1.3. Threshold Accepting (TA) method

Threshold accepting (TA) was originally proposed by Dueck and Scheuer (19) which can be regarded as a deterministic variant of simulated annealing. The idea is to accept moves with a non improving objective function value not with a certain probability, but only if the increase in the objective function value of the neighbor does not exceed a given threshold value V . The threshold value is usually rather large in the initial stages to allow the search an adequate covering of the solution space, but then it is reduced as the algorithm progresses, Glass and Potts (20). In our test, we considered a linear reduction of the value of V . We chose the initial threshold value V^0 , after making a multiple run, (with a different threshold value V), on several examples, and then we chose the value (V^0), that gives maximum percent of decrease in the objective function of our problem. The solution in this method is based on the initial threshold value (V^0), and the number of iteration (14), we linearly reduced the threshold value such that the final cycle with constant V is performed for $V=0$. In addition to decreasing thresholds, there is an adjusted scheme which always starts with $V^0=0$. If during the last generated solutions no neighbor has been accepted, we increase the value $V=V+\Delta V$. If during the next generated solutions, again no neighbor has been accepted, we once more increase the value of V by ΔV . However, as soon as a neighbor has been accepted, we reset $V=0$. Such a refined scheme allows moves to solutions with worse objective function value only when it becomes difficult to find better neighbors and when the danger that the search stagnates in a local optimum increases.

Determination (TA) algorithm parameters

To determine the parameters of (TA) for our problem $(F_3/l_i, k_i/C_{\max})$. Each of the following issues is discussed:

a) Initialization

Determine the initial solution as the above mentioned methods i.e. we chose the sequence which is found by heuristic (H4) which is described in section (6), and for the initial value of V we put $(V=30)$, and the liner reduction $(v = v - 0.01 v)$, and if it becomes close to zero we will reset it to (30) .

b) Neighborhood generation

For the neighborhood we suggested the (swap) neighborhood as in previous methods.

c) Termination criterion

Stopping criterion for (TA) that chosen here is not differ from that use in the other local search methods i.e.(fixed number of iteration, which is equal to (1000)).

9.1.4.Tabu Search (TS) method

Tabu search's (TS) origin dates back to the 1960s and 1970s and was proposed in its present form by Glover in (1989), (14). The majority of the applications of TS started in late 1980s (21). One of the main ideas of TS, as its name depicts, is its use of a flexible memory (tabu list) to tabu certain moves for a period of time. In every iteration of TS, a move will be instantly assigned to the tabu list when the move is chosen to lead the search from the current solution to its neighbor solution. This move will then not be chosen for a number of immediately succeeding iterations. This number of iterations is denoted as tabu list size, and the size is limited to a certain length. When the list has reached its specified length, the move that was assigned to the list earliest is released from the list and the most current move is inserted. With an appropriate design of the tabu list, TS is able to prevent cycling of the search and guide the search to the solution regions which have not been examined and approach to good solutions in the solution space. However, design of the tabu list may also prohibit the search to appealing solution regions. Next, we discuss some parameters affecting the performance of TS. The neighborhood size represents the number of candidate solutions to be evaluated in each iteration of the search process. Tabu search uses two common types of neighborhood size. The first kind is to evaluate all possible neighbors and select the best non-tabued solution in each iteration. This kind of examination may be suitable if the cardinality of the neighborhood is not too large. The quality of the solution obtained by this neighborhood examination may be good but the diversification capability of TS may be affected. The second type is to evaluate only a fixed number (only one is used here) of neighbors in one iteration.

Determination (TS) algorithm parameters

To determine the parameters of (TS) for our problem $(F_3 / l_i, k_i / C_{\max})$ we discuss each of the following issues:

a) Initialization

Determine the initial solution as the above mentioned methods i.e. we chose the sequence, found by heuristic (H4).

b) Neighborhood generation,

For the neighborhood, we suggested the (swap) neighborhood as in previous methods.

c) Termination criterion

Stopping criterion for (TS) chosen here is the same as that use are in the previous local search methods i.e. (Fixed number of iteration, which equal to (1000)).

9.2. Genetic Algorithm (GA)

Genetic Algorithms (GA) were originally proposed by John H. Holland (22). They are search algorithms that explore a solution space and mimic the biological evolution process.

Genetic algorithms work with the population of solution each solution is represented as a string the (GA) technique based on the mechanism of evolution. The solution space is usually represented by a population. New structures are generated by applying simple genetic operators such as (select, cross-over, and mutation). The members with higher fitness values (i.e., better objective function values) in the current population will have higher probability of being selected as parents, which is similar to Darwin's concept of survival of the fittest. The initial population is randomly generated, which means that the optimality of the final solution would not be guaranteed. Therefore, in the initial population, at least one solution having the minimum makespan (objective function of our problem) is included applying (select, cross-over and mutation), to generate new population and save the best solution in every generation. The best one from saved solutions becomes GA solution (14), the fitness value of a solution is a vector representing the function values (makespan). A parent is generated by selecting the best solutions from the current population. Then, solutions with good fitness values in each population are selected and recombined in each generation to produce a new offspring after applying the genetic operators for each new offspring we get a new population. We note that the mutation operation (for example) is based on the pairwise interchange (swap) of two jobs in the corresponding sequence. There are several applications of Genetic Algorithms (GA) have been widely applied to various fields since 1975.

9.2.1 Basic Structure of Genetic Algorithm

The main components of a genetic algorithm are as follows (23) :

1) Solution Encoding

A chromosomal representation of solutions, (solution encoding). For the machine schedule problem, the natural permutation representation of a solution is a permutation of the integers $1, \dots, n$, which defines the processing order of n jobs. Each chromosome is represented by such a scheduling solution, i.e., the natural permutation representation of a solution.

2) Initial Population

The creation of an initial population of chromosomes, (initial population).

In order to approximate an optimal solution as near as possible, the initial population of chromosomes is created by scheduling heuristic dispatching rules (heuristics methods), combined with random methods.

3) Fitness (evaluation)

The measurement of chromosome fitness is based on the objective function (fitness). When a population is generated, each chromosome is evaluated and its fitness is calculated for each chromosome. Finally each chromosome is assigned its fitness value along of the population size.

4) Selection

Natural selection of some chromosomes, by selection methods (according fitness value usually), chromosomes (parents) are selected from the population for combining to produce new chromosomes (children), i.e., for applying genetic operators.

5) Genetic Operators

Genetic Operators (crossover and mutation) applied to the chromosomes whose role is to create new members, i.e., children, in the population by crossing the genes of two chromosomes (crossover operators) or by modifying the genes of one chromosome (mutation operators):

a) Crossover:

The role of a crossover operator is to combine elements from two parent chromosomes to generate one or more child chromosomes.

b) Mutation:

The role of a mutation operator is to provide and maintain diversity in a population so that other operators can continue to work.

6) Replacement

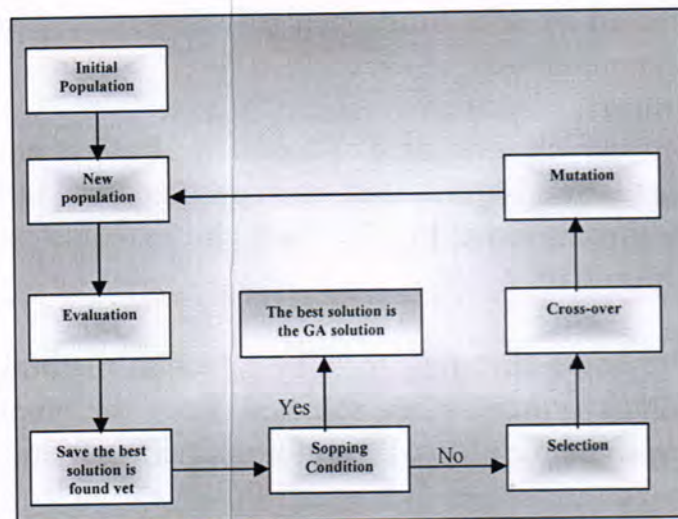
Natural selection of the members of the population, who will survive (replacement) is based on elitism. That is to keep the best chromosomes of the current population and their offspring. They will form a new population to survive into the next generation.

7) Parameter Selection

Natural convergence of the whole population that is globally improved at each step of the algorithm. For choosing suitable values of parameters such as population, size crossover and mutation.

The performance of a (GA) depends largely on the design of the above components and the choice of parameters such as population size, probabilities of genetic operators (i.e., crossover and mutation), and number of generations.

The following cycle give us the outline of (GA):



Genetic algorithm cycle

9.2.2. Genetic algorithm components

1) Initial population

The initial population can be generated at random or can be constructed by using problem-specific knowledge. Chen et al. (24) used specific construction heuristics for the flow shop problem to build their first population. They claim that a good initial population increases the efficiency of GA. Delia Croce et al. (25) select the solution for the initial population at random, but in order to speed up convergence, propose to choose an initial population partially produced with some quick heuristic. Inserting a high-fitness chromosome into the initial population is called (seeding) the success of the strategy is dependent on the availability of good starting solution; the large variation in the population size (m), used by different researches, ranging from a size of 20 Lee and Kim(26) to 300 Delia Croce et al. (25).

2) Selection

Selections to choose good candidate solutions from current population for the next generation i.e.(for generate the next population). The number of these candidate solutions (k) is controlled (determined) by the population size (m), which is selected in the initial steps of (GA).

3) Genetic Operators

a) Cross over

The crossover plays a role of exchanging information among chromosomes. It usually leads to an effective combination of partial solutions on other chromosomes, and accelerates the search procedure early in the generation. Partially matched crossover (PMX) is such an operator. Two crossover points are generated at random and the segments in between define a matching section. This matching is used to affect a cross

through position-by-position exchange operations. For example, with crossover points after the 3rd and 6th element:

Parents:	Exchanging:	Restoring:
P1 798 251 634	→ 798 483 634	→ 795 483 612 = Ch 1
P2 956 483 271	956 251 271	986 251 473 = Ch 2

In this example, the mapping is $2 \leftrightarrow 4$, $5 \leftrightarrow 8$ and $1 \leftrightarrow 3$. Between the two crossover points, the sections are exchanged. To restore feasibility in the first child, the elements 8, 3 and 4 outside the section are replaced according to the matching. In the second child, the elements 5, 2 and 1 are replaced. A lot of papers refer to (**PMX**), for example Chen et al. (24).

Delia Croce et al. (25) use linear order crossover (**LOX**) This operator chooses two random crossover points. The elements in the cross section of parent 1 are removed from parent2 leaving some "holes" (shown with '.'). The holes are slid from the extremities towards the center until they reach the cross section. The cross section is then substituted with that of parent 1. The other child is obtained analogously.

Parents	Holes	Sliding	Exchanging
P1 798 251 634	79. 251 6..	792 ... 516	792 483 516 Ch1
P2 956 483 271	9.6 483 .7.	964 ... 837	964 251 837 Ch2

LOX tends mainly to respect relative positions between the elements and also, as far as possible, the absolute positions in the string. For example, the ordering of the first cross section (2,5,1) is completely destroyed in the first offspring by PMX. In the first offspring produced by LOX, the relative order, 2 before 5 and 1 and 5 before 1, is preserved.

There is another cross over scheme: (homogeneous mixture crossover) **HMX** (11), which is given by the mixture of the two parents uniformly by making a set (m) from genes, the odd position from the first parent and the even position from the second parent. Then separating genes without the repetition of the gene, since we read the set (m) from the left, if the gene j does not exist in the first child ch1 then keep it and put (0) in (m), otherwise we keep gene j in the second child ch2 and put (1) in (m), until (m) genes are exhausted. This way also gives two new children.

Parent	Mixture	Child
P1= 798251634	7 9 9 5 8 6 2 4 5 8 1 3 6 2 3 7 4 1	ch1 = 795862413
P2= 956483271	0 0 1 0 0 0 0 0 1 1 0 0 1 1 1 1 1 1	ch2 = 958623741

The rationale for this crossover is that it preserves the absolute positions taken from one parent, and the relative positions of those from the other parent. However, after a number

of generations, the population has converged and crossover alone cannot improve the population anymore. A diversifying component is necessary which can be offered by mutation.

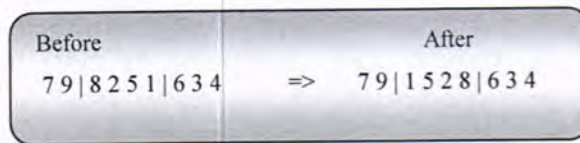
b) Mutation

Order-mutation: interchanges these two elements.

Position-mutation: places the second element before the first.

Order-mutation performs better than position-mutation. Other researches use the same techniques, but refer to them by more classical names, as that used in neighborhood search methods "swap" and "shifting".

Tate and Smith (27) use another form for mutation. They select two locations at random in a string and reverse the order of all elements within the substring bounded by the two selected elements.



4) Termination

Classically, the procedure stops when a fixed number of generations (or iterations) are executed. For example, Chen et al. (24) observe that the solutions become stable after twenty generations; therefore, they use 20 generations. Because of this fixed number of generations, it is possible that some generations at the end of the process are superfluous. To avoid this, the procedure can be terminated when the best solution in a population is not better than the previous population for a number of iterations. Lee and Kim (26) used this termination condition. There are other stopping criteria which terminate the procedure when the objective function values for the best and worst individuals in the population are equal (16). The algorithm of Lee and Kim (26) stops when the improvement of the average fitness value in one generation is less than 0.01% of the average fitness value in the preceding generation.

Determine the (GA) parameters

Initial population generation

We construct the initial population by using some individual solutions found by the four heuristics methods {H1, H2, H3, H4} which introduced in section (6) and the rest solutions are generated at a random. This technique was used by Reeves (28).

Selection

Selections to choose good solutions from current population. The number of this selected solutions (k) is controlled (determined) by the population size (m).

Genetic operator

• Cross over

Among the crossover rules that introduced here {PMX, LOX, HMX} we chose the last one (HMX) since it needs less computational time than the other rules which gives the same influence (play same role) of others rules.

• **Mutation**

We chose (swap mutation), or (Order-mutation) since it performs better than position-mutation, as we see after test them by multiple runs on several examples .

Population size and stopping condition

The efficiency of (GA) is dependent mainly on the (population size and stopping condition) parameters, since both of them are determine the speed of (GA) and the convergent to nearest optimal solution, so we should be determine them in more precisely. The most important question here is (how to determine these values?). We suggested that: the populating size (m) is chosen from the set $A = \{40, 84, 180, 312\}$, as we mention in section (9.2.2) ranging from a size of (20 to 300), and the number of iteration is chosen from the set $B = \{50, 100, 250, 500\}$. Then for each value of (A) solve same example along all values of (B), in this way we will have (4x4) values matrix and (4x4) times matrix for each example we solve it. From these examples and (other ones for different 'n') we get, the increase in the value of population size (m), often gives an enhance of the solutions, but the time associated with these values of ' m ' (rather) is very high. In addition, we can note that increasing the number of iteration does not always give an improvement of the solution; moreover, this increase leads to an increase of the computational time. So we chose for the population ($m = 180$), and for number of iteration we have a hesitation between (100 and 250) but for unbiased between all heuristics methods we shall chose (100) as a number of iteration for (GA) to solve our problem.

9.3 Ant Colony Optimization (ACO) Algorithm

The Ant Colony Optimization (ACO) algorithm, originally introduced by Dorigo et al.(29), is a cooperative heuristic searching algorithm inspired by the ethological study on the behavior of ants. It was observed that ants – who lack sophisticated vision – could manage to establish the optimal path between their colony and the food source within a very short period of time. This is done by an indirect communication via the chemical substance, or pheromone, left by the ants on the paths. Though any single ant moves essentially at random, it will make a decision on its direction based by the “strength” of the pheromone trails that lie before it, where a higher amount of pheromone hints a better path. As an ant traverses a path, it reinforces that path with its own pheromone, which in turn creates an even larger amount of pheromone on those short trails, which makes those short trails more likely to be chosen by future ants (30).

9.3.1 Basic definition of (ACO)

The Main idea of the (ACO) is to keep a population or colony of (n) artificial ants that iteratively builds solution by continually applying a probabilistic decision policy (n) times until a solution is found. Ants that found a good solution mark their path through the decision space by putting some amount of pheromone on the edges of the path. Ants of the next iteration are attracted to the pheromone resulting in a higher probability to follow the already traversed good paths. In addition to the pheromone values, the ants will usually be guided by some problem specific heuristic for evaluating possible decisions regarding which direction to take along the way. In ACO algorithm, ants have a memory that stores visited components of their current path.

Apart from the construction of solutions and depositing of pheromone, the ACO incorporates other methods, pheromone evaporation, it causes the amount of pheromone on each edge to decrease over time. The important property of evaporation is that it prevents premature convergence to a sub-optimal solution. In this manner, the ACO has the capability of "forgetting" bad solutions, which favors the exploration of the search space (31).

9.3.2 Ant colony optimization (ACO) algorithm

(ACO) was suggested as a new heuristic method to solve optimization problems by Dorigo and Gambardella (32). The form of algorithm and functions is shown as follows. Each ant generates a complete solution by choosing the nodes according to a probabilistic state transition rule. The state transition rule is given in (1) is called a pseudorandom-proportional rule:

$$P^k(i,j) = \frac{(t_{i,j})^\alpha (\eta_{i,j})^\beta}{\sum_{j \in N_i^k} (t_{i,j})^\alpha (\eta_{i,j})^\beta} \quad \dots (1)$$

Where t_{ij} is the amount of pheromone in edge ij , $\eta_{ij}=1/\delta_{ij}$ where δ_{ij} is the cost of edge ij , α and β are parameters that determine the relative importance of η versus t , and N_i^k is the remaining node set of ant k based on moving from node i to build a feasible solution [33]. The parameters α , β are user defined parameters that determine the degree to which the pheromone is used versus the heuristic distance in deciding where to move. Setting $\beta = 0$ will result in only the pheromone information being used whereas if $\alpha=0$, only the heuristic information will be used (31). In either case in ACO, only the globally best ant that has built the best solution deposits pheromone in the graph. At the end of an iteration of the algorithm, once all the ants have built a solution, pheromone is added to the arcs used by the ant that found the best tour from the beginning of the trial. This updating rule is called the global updating rule of pheromone:

$$t_{ij} = (1-p)t_{ij} + p \cdot \Delta t_{ij} \quad \dots (2)$$

where $0 < p < 1$ is a pheromone decay parameter and Δt_{ij} equals to

$$\Delta t_{ij} = \begin{cases} \frac{1}{\text{best cost}} & \text{if } (i,j) \in \text{best sequence} \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad \dots (3)$$

In ACO, ants perform step-by-step pheromone updates using local updating rule of pheromone. These updates are performed to favor the emergence of other solutions than the best so far. The updates result in step-by-step reduction of the pheromone level of the visiting edges by each ant.

The local updating rule of pheromone is performed by applying the rule :

$$t_{ij} = (1 - \zeta) \cdot t_{ij} + \zeta \cdot t_0 \quad \dots (4)$$

t_0 is a small fixed value and $0 < \zeta < 1$ is the local evaporation of pheromone (33).

The ACO structure is shown in the following procedure:

- 1 Set pheromone trails to be small constant
- 2 **While** (termination condition not met)
- 3 Place each ant on initial node (its index usually)
- 4 **Repeat**
- 5 **For** each ant do
- 6 Chose next node by Apply State Transition Rule
- 7 **End For**
- 8 **Until** "each ant build one a solution"
- 9 Chose the best solution
- 10 Apply Local Update pheromone
- 11 Apply Global Update
- 12 **End While**

ACO algorithm procedure

9.3.3.New modification of ACO

In contracts of the local search algorithms, the ACO algorithm does not start from initial solution as we see, this will make ACO algorithm occasionally weaker than the other local search algorithms. In this paper we modified the ACO algorithm by making it start from a good heuristic method, doing this modification for ACO algorithm (the new procedure) is as follows:

Updating (global updating) the path (solution), found by the considered heuristic before starting the ACO algorithm procedure (old procedure). Particularly for our problem ($F_3/I_i, k_i / C_{\max}$) problem, we use H4 heuristic as an initial solution. The following table (3) shows that the two solutions for each example found by both of the new and old procedure and also the number of best solution for each procedure, where

n = the number of jobs (problem size).

New pro. = the value of ACO that use the new procedure.

Old pro. = the value of ACO that use the old procedure.

No. best = number of best solution of examples with associated procedure.

Table -3: Comparison between new and old ACO algorithm

n ex	50		100		200		300	
	New pro.	Old pro.	New pro.	Old pro.	New pro.	Old pro.	New pro.	Old pro.
1	2908	3225	5270	5669	11153	11142	15266	15691
2	3034	3188	5777	6213	10486	11184	15769	16080
3	2819	3315	5945	6559	10739	11554	15215	16268
4	4265	4460	7101	7606	11809	13133	17096	18581
5	4969	5316	7285	8066	11724	14167	16717	19025
6	6189	6716	8370	8954	12359	14110	17494	19874
7	6747	7295	9181	9984	13643	14965	17794	20758
8	8114	8098	10167	11333	14085	16227	19220	21450
9	8917	9603	11027	12269	15814	17348	19139	22557
10	9670	9730	11872	13271	16883	18438	20600	22782
No. best	9	1	10	0	9	1	10	0

It is clear that the algorithm that uses new procedure (start from a good initial solution) is better than the algorithm that uses old procedure (with out initial solution). We will use the ACO algorithm that uses the new procedure i.e. the ACO algorithm that starts from a good initial solution.

9.3.4. Determination ACO parameters

At first, according to Dorigo and Gambardella (32) the initial values for parameters are set to the following values:

- (i) global evaporation coefficient of pheromone, $p=0.1$;
- (ii) local evaporation coefficient of pheromone, $\zeta=0.1$;
- (iii) Pheromone initial amount on edges, $t_{ij}=0.000005$ for all i and j ;
- (iv) The number of ants in the colony of the problem is considered as twice as the number of jobs i.e. $(2n)$.
- (v) The fixed initial value of t_0 is $t_0 = 0.012$.

Furthermore, by considering this fact that in the proposed algorithm, the length (cost) of arcs does not have a meaning therefore by supposing $\beta=0$, the length effect of edges is omitted in ACO.

In our problem, we consider the number of ants in the colony which is equal to $(4n)$ when (n) is the number of jobs. Then the best parameters values are experimentally adjusted. For this purpose, the parameters values based on the best parameters values previously found, the parameter values are iterated incrementally and then the algorithm runs ten times. After this step the best value was chosen and then the problem is solved with these best parameters.

- P parameter. The value of P is chosen from the set (A) where (A) is the set of all iterations from 0 to 1 by increments of 0.05, after ten runs on each element of (A) we determining the value of (P) , (that is supposed) as $P=0.25$.
- ζ parameter. Based on $P = 0.25$, the value of ζ also chosen from the set (A) , for determining ζ value, based on ten runs on each element of (A) . The most favorable value is supposed as $\zeta = 0.2$
- t_0 parameter Based on $P = 0.25$, and $\zeta = 0.2$, the value of t_0 is based on set of iterations from 0 to 0.0004 by steps of 0.00002. The best value equal $t_0 = 0$.

9.4 Computational results and comparison

9.4.1 Test problems for the local search algorithms

To discuss the comparative effectiveness of introduced local search algorithms, we generate two classes of test problems (examples) :

Class 1 : is the same as the one generated in section (8.1)

Class 2 : this class of examples had been constructed in special design such that these examples are satisfied the conditions given in section (5), as a solvable special cases, for this class of examples the optimal solution is known, and we use this class to compare the solutions of local search algorithms with the optimal solution, on problem of size " n " where $n \in \{25, 50, 100, 200, 300\}$, and for each value of " n " we generate (10) examples.

9.4.2 Computational results

All local search algorithms in this paper (Decent Method, Simulation Annealing, Threshold Accepting, Tabu Search, Genetic Algorithm, Ant Colony algorithm), are coded in Matlab language, and run on Pentium (IV). In our computational, we use the condition that: if the solution of an example with " n " jobs for any algorithm is not appear after (600) seconds, from its run; then this example is unsolved and this algorithm is active until the problem of size " n ". This criteria used by Stoppler and Bierwrith (34), their time out was (900) seconds.

9.4.3 Comparative effective of local search algorithms

Table (4), shows for each algorithm, how many it can catch the optimal value for each value of " n " (problem size). Where $n \in \{5, 7, 9, 12, 25, 50, 100, 200, 300\}$. The optimal solution for examples of small size $n \in \{5, 7, 9, 12\}$, was found by using BAB algorithm, and for problems of large size $n \in \{25, 50, 100, 200, 300\}$, we use class 2 of examples (i.e. the optimal solution was known for these examples).

Table (4), show for each algorithm, how many it can catch the optimal value for each value of " n " (problem size). Where $n \in \{5, 7, 9, 12, 25, 50, 100, 200, 300\}$.

Table (5) shows the average time of (10) examples for each algorithm and each (n), which is relative to table (4).

Table-4: show for each algorithm, how many it can catch the optimal value for each value of "n" (problem size) Where $n \in \{5, 7, 9, 12, 25, 50, 100, 200, 300\}$.

n	GA	ACO	TS	TA	SA	DM
5	10	8	10	10	10	10
7	10	4	9	10	10	10
9	10	4	10	7	10	8
10	10	1	9	8	8	8
12	9	2	8	6	7	10
25	10	2	5	4	4	6
50	9	0	3	0	5	5
100	9	0	0	0	0	0
200	9	0	2	0	0	1
300	7	0	0	0	0	0
sum	93/ 100	21/ 100	56/ 100	45/ 100	54/ 100	58/ 100

Table -5: shows the average time of (10) examples for each algorithm and each (n)

n	GA	ACO	TS	TA	SA	DM
5	2.1928	0.0088	0.1981	0.1855	0.1856	0.1853
7	2.7979	0.0073	0.2374	0.2063	0.2075	0.2057
9	3.5908	0.0116	0.3381	0.2497	0.2387	0.2254
10	3.7237	0.0145	0.292	0.2326	0.2307	0.2293
12	4.3437	0.0199	0.3319	0.2491	0.26	0.2486
25	9.0498	0.0893	0.7457	0.353	0.356	0.3511
50	20.9784	0.3931	1.3979	0.5869	0.5931	0.5809
100	55.7584	1.9353	2.7111	1.0338	1.0297	1.0285
200	159.7052	11.1326	5.5498	2.0098	2.0066	1.9969
300	322.4879	34.9933	9.1273	3.1579	3.1656	3.1601

Table-6:shows for each algorithm,how many it can catch the best value for each value of "n" (problem size)

n	GA	ACO	TS	TA	SA	DM
50	7	0	2	1	1	2
100	9	0	0	0	0	2
200	10	0	0	0	0	0
400	10	2	2	2	3	3
700	*	3	7	4	4	4
1000	*	*	7	7	6	8
1500	*	*	3	5	5	6
2000	*	*	8	7	8	8
2500	*	*	6	7	4	5

3000	*	*	8	8	9	8
sum	36/ 40	5/ 50	45/ 100	41/ 100	40/ 100	45/ 100

Table (6), shows for each algorithm, how many it can catch the best value for each value of "n" (problem size). Where $n \in \{50, 100, 200, 400, 700, 1000, 1500, 2000, 3000\}$.

* = refer to the unsolved examples.

Table (7) shows the average time of (10) examples for each algorithm and each (n), which is relative to table (6).

*= refer to the unsolved examples

Table -7: shows the average time of (10) examples for each algorithm and each (n), which is relative to table (6).

n	GA	ACO	TS	TA	SA	DM
50	20.6209	0.4054	0.7089	0.5507	0.5672	0.5658
100	53.8523	2.0715	1.3265	0.9987	0.9957	0.9987
200	158.8443	11.038	3.0125	1.9776	1.9745	1.9776
400	525.5447	80.9357	7.1421	4.2421	4.2233	4.2292
700	*	419.5833	17.2946	9.2349	9.299	9.2601
1000	*	*	30.3904	15.8181	15.8405	15.8059
1500	*	*	53.4493	27.6583	27.7519	27.4455
2000	*	*	83.7002	45.2615	43.6872	43.7598
2500	*	*	108.8085	59.7966	59.6727	59.7674
3000	*	*	141.2573	80.4619	80.7	80.0922

9.4.4. Efficiency of local search algorithms

The computational times of all algorithms for the $(F_3/l_i, k_i/C_{\max})$ problem, with our modifications on these algorithms, are approximately the same (except the Genetic algorithm and Ant colony algorithm), since the computational time of (GA) is very large as compared with the computational time of neighborhood search methods. Indeed this difference of time comes from the way that uses to generate the new sequence in each method, where the neighborhood search algorithms use swap neighborhood, which needs small time to perform its procedure. While, the Genetic algorithm use genetic operators (cross-over and mutation), which consume large time to perform its procedure; but the computational time of Ant colony algorithm is gradually increasing with the increase of problem size, since the procedure of (ACO), dependent on the accumulated pheromone on each node. According to the condition that had been given in section (9.4.2), we have the following table (8), which gives the activity of local search algorithms, (i.e. give the maximum number of jobs "n" that the local search algorithms can solve the $(F_3/l_i, k_i/C_{\max})$ problem with reasonable time:

Table -8:Activity of the Local Search Algorithms

Algorithm	active until (maximum no. of jobs)
GA	n = 400
ACO	n = 700
TS	n = 4500
TA	n = 7000
SA	n = 7000
DM	n = 7000

9.4.5 Summary of Experimental evaluation of local search algorithms

Now we summarize the finding empirical evaluation of introduced local search methods,

- Choice of good neighborhood significantly influences the quality of results, for the problem under consideration, in this paper we use both of swap and insert neighborhood schemes. From a comparative study of the difference type of neighborhood search methods, (Descent Method, Simulation Annealing, Threshold Accepting and Tabu Search), we found that for our problem ($F_3/l_i, k_i/C_{max}$), use of swap neighborhood scheme generally produced the best results, than the use of insert neighborhood scheme. Also for Genetic Algorithm we use swap neighborhood scheme and insert neighborhood scheme as a mutation operator; the use of swap neighborhood scheme leads to better results than the insert neighborhood scheme.
- For Descent method, multi-start descent method performed better than single start descent method.
- For Simulation annealing, the (SA) algorithm that start from high temperature value is worked best than the (SA) algorithm that start from low or random temperature value.
- For Threshold Accepting, the use of linear reduced scheme make the (TA) algorithm more efficient than the use of linear increase scheme, which start from zero as an initial threshold value, and then growth linearly.
- For Tabu Search, the (TS) algorithm that evaluate all possible neighborhood and select the best one in each iteration is worse than the (TA) algorithm that evaluate only one neighborhood in each iteration.
- In Genetic algorithm, Homogeneous cross-over (HMX), make the procedure of (GA) runs rather quickly, thereby requiring computational time less than the other cross-over schemes the Partially matched crossover (PMX), the linear order crossover (LOX).
- For Ant Colony Optimization, start from initial solution; will make the ACO worked best. And the use only the pheromone information is decrease the value of solution in ACO algorithm, by certain percentage; less than the solution value of ACO algorithm that use both of pheromone information and heuristic objective function value, or only heuristic objective function value.

- From comparative study of the introduced local search algorithms and precise vision of above all tables, we found that for the $(F_3/l_i, k_i/C_{\max})$ problem, the Genetic algorithm is obtained the best results. For the problem of size less than or equal (400) jobs, in this case, the recommended (GA) is that use (180) as a population size, and (100) as a cyclic iteration, with swap neighborhood scheme as a mutation operator. For the problem of size large than the (400) jobs, we found that the Descent method and Tabu search algorithm produced best results. Due to considerably the difference of computational time between the above two methods, we suggested that the (DM) is recommended. Indeed this difference of computational time comes since the (TS), lose too much time in creating and updating the Tabu list. In other hand the Simulation Annealing and Threshold Accepting algorithms, have the objective function values close to that found by (DM) and (TS) algorithms.

10. Conclusion

This paper, discusses the **Exact and Local search methods**. For the problem of scheduling 'n' jobs on three machines (A, B, and C) flow shop with transportation times between the machines, where the machine can process one job at a time. And each job 'i' is transported by l_i and k_i from A to B and from B to C respectively, the $(F_3/l_i, k_i/C_{\max})$ problem is known as NP-hard problem. Two results concerning optimality of two solvable special cases are presented. Also, we found a good four heuristic methods and used them as upper bounds (UB) for (BAB) algorithm. We introduced two lower bounds (LB-I- and LB-II-). We conclude that: the lower bound LB-II- is the best one for $(F_3/l_i, k_i/C_{\max})$ problem. This result is found by testing these lower bounds on large set of problems, which is generated randomly.

The paper, developed and tested various local search heuristic methods, designed experiments and analyzed the effects of various parameters used in the local search methods. Our experimental results indicated that: some of the local search heuristic algorithms can solve $(F_3/l_i, k_i/C_{\max})$ problem of size $\leq (7000)$ jobs in reasonable time. Also we found that the Genetic algorithm is the best algorithm for the $(F_3/l_i, k_i/C_{\max})$ problems of size less than or equal to (400) jobs. And for problem of large size the Descent Method was recommended.

11. Future work

Some suggestions for future research are described as follows:

First, the extension of the propose of the exact methods for $(F_3/l_i, k_i/C_{\max})$ problem by driving a good lower bound or using the dominances rule in branch and bound algorithms.

Second, using the local search heuristic should be explored for finding an improvement potential of various polynomially bounded scheduling heuristic.

REFERENCES

1. Johnson S.M., "Optimal Two and Three Stage Production Schedule with Setup Time Included", *Nav.Res.Log.Quart.*1(1) (1954).
2. Conway R.W., Maxwell W.L., and Miller L.W. "Theory of Scheduling" Addison Wesley, Reading, MA. (1967).
3. S. REZAHEJAZI And S.SAGHAFIAN, " Flow shop-scheduling problems with makespan criterion:a review",*International Journal of Production Research*, 43, (14) 15July :2895–2929(2005).
4. Bonney, M.C.and Gundry, S.W., Solution to the constrained flowshop sequencing problem. *Operat.Res.Quart.*, 24:869–883(1976).
5. King,J.R. and Spachis,A.S., Heuristics for flow-shop scheduling. *Int. J.Prod.Res.*, 18, :345–357(1980).
6. Rajendran,C., "A heuristic for scheduling in flow shop and flow line-based manufacturing cell withmulti-criteria" . *Int.J. Prod.Res.*, 3: 2541–2558(1994).
7. Hurink J., Knust S. "Flow shop problems with transportation time and single robot", Osanbruck University, Osanbruck Reihp, April (1998).
8. Belman R., Eesogbue A.O., Nabeshima I., "Mathematical Aspects of Scheduling and Application", pergamon press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, (1982).
9. Baker, K.R "Introduction to Sequencing and Scheduling " Wiley New York, (1974).
10. Franch, S. "Sequencing and Scheduling an Introduction to Mathematics of Job Shop" , John Wiley & Sons, New York (1982).
11. Mohammed, H. A.A. "Using Genetic and local search algorithms as a tool for providing optimality for job scheduling", M.Sc. Thesis, College of Science, University of Al-Mustansiriyah, (2005).
12. Al-Maraashi, N. A.A. "Three machine flow shop problem with transportation time ". M.Sc. Thesis. College of Science, University of Al-Mustansiriyah (2006).
13. Graham R.L., Lawler E.L., Lenstra J.K., and Rinnooy Kan A.H.G. "Optimization and Approximation in Deterministic Sequence and Schedule: a Survey *Annals of Discrete Mathematics*, 5, (1979).
14. Gupta J.N.D., Hennig K., Werner F., "Local search heuristics for two-stage flow shop problems with secondary criterion " , Ball stat university, Muncie, IN43,306, USA. *Pergamon computer and operation research* 29, :123-149,(2002).
15. Osman I. H., and Potts C. N., "Simulated annealing for permutation flow shop scheduling " , *OMEGA* ,17:551-557 (1989).
16. Crauwels, H. "A comparative study of local search methods for one machine sequence problem". Ph.D. thesis Katholieke University, Heverlee. Belgium (1998).
17. Metropolis M., Rosenbluth A., Rosenbluth M., Teller A., Teller M., "Equation of state calculations by fast computing machine", *Journal of chemical physics* 21: 1087-92 (1953).
18. Kirkpatrick S., Gelatt Jr. CD., Vecchi MP., "Optimization by simulated annealing " , *Science* 220:671-80 (1983).
19. Dueck G, Scheuer T. "Threshold accepting: a general purpose optimization

- algorithm appearing superior to simulated annealing". *Journal of Computational Physics*; 90:161-75 (1990).
20. Glass C.A., Potts C.N. "A comparison of local search methods for flow shop scheduling". *Annals of Operations Research*; 63:489-509 (1996).
 21. Reeves CR. "Modern Heuristic Techniques for Combinatorial Problems". John Wiley and Sons, Inc, New York, (1993).
 22. Holland J. H. "Adaptation in Natural and Artificial Systems". Ann Arbor, University of Michigan Press, (1975).
 23. Liu N., Mohamed A. Abdelrahman, and Srinu Ramaswamy, "A Genetic Algorithm for the Single Machine Total Weighted Tardiness Problem", Tennessee Technological University, Cookeville, TN 38505, USA, (2003).
 24. Chen C.L., Vempati V.S., and Aljaber N. , " An application of genetic algorithms for flow shop problems" *European Journal of operation research*,80:389-396 (1995).
 25. Della Croce F., Tadi R. and Valta G., "A Genetic algorithm for job shop problems ". *computer and operation research*, 22 :15-40 (1995).
 26. Lee J.K. and Kim Y.D., "Search heuristic for resource constrained project scheduling", *Journal of the operation research society* 47, :678-689 (1996).
 27. Tate D.M., and Simth A.E., "A genetic approach to the quadratic assignment problem". *computer and operation. research*. 22:73-83 (1995).
 28. Reeves C.R.," A Genetic algorithm for flow shop sequencing"*computer and operation research*, 22: 5-13 (1995).
 29. Dorigo M., Maniezzo V., and Colorni A., "A positive feedback as a search strategy ", Milan, Italy. tech. Rep.: 91-016. (1991).
 30. Gang Wang, Wenrui Gong , Ryan Kastner, " Instruction Scheduling Using (MAX - MIN) Ant System Optimization", Department of Electrical and Computer Engineering, University of California at Santa Barbara, Chicago, Illinois, USA.:17-19, April (2005).
 31. Ventresca M., and Ombuki B.M.. "Ant Colony Optimization for Job Shop Scheduling Problem" , Brock university Canada, L2S, 3A1, (2004).
 32. Dorigo M., and Gambardlla, L.M., "Ant algorithms for discrete optimization", *Massachusetts Institute of technology, artificial life* 5: 137-172 (1999).
 33. Keivan G. and Fahimeh M., "ACS - TS: train scheduling using Ant Colony system", *Journal of applied mathematics and design sciences*. Article ID (95060) :1-28, (2006).
 34. Stöppler S. and Brierwirth C. " The Application of parallel Genetic algorithm to the $n/m/p/C_{\max}$ flow shop problem" , University of Bremen <C13,f@dhbrrz 41.bet.net>

Climatic prediction of the terrestrial and coastal areas in Iraq

¹Salih Muhammad Awadh and ²Luma M. R. Ahmad

¹ Earth Science Department, College of Science, University of Baghdad.

² Atmospheric Department, College of Science University of Al-Mustansiriya

الخلاصة

في هذه الدراسة، تم تطبيق المعلومات المناخية المستحصلة من اربع محطات ارساد جوية وهي الموصل وبغداد والبصرة والرطبة. حيث تم استعمال درجات الحرارة المسجلة منذ عام 1960 ولغاية 2007، التساقط المطري والتبخّر منذ عام 1960 ولغاية 2008 و 1970 على التوالي. بينت الدراسة وجود زيادة في درجات الحرارة حوالي 5 درجة لكل 47 سنة مصحوبة بزيادة معدل التبخر وتناقص معدل التساقط المطري، وهذه الحالة هي جزء من الاحتباس الحراري العالمي والتغيرات المناخية الواقعة تحت سيطرة ثاني اوكسيد الكربون في الغلاف الغازي.

بسبب وقوع البصرة قرب البحر، فان مناخها اعتبر مناخ ساحلي متأثر بالخليج العربي وقد تميز بسلوك مختلف عن مناخات الموصل وبغداد والرطبة التي اعتبرت مناخات قارية بعيدة عن البحر.

ABSTRACT

In this study, Climatic data of four meteorological stations which are Mosul, Baghdad, Basra and Rutba were obtained, the recorded temperature data since 1960 till 2007 and recorded data of rainfall and evaporation since 1960 till 2008, 1970 till 2008 respectively were applied. This study showed a presence of temperature increasing about 5°C/ 47 years associated with increasing the evaporation rate with decreasing the rainfall rate. This case is a part of the global warming and climatic changes which are positively controlled by carbon dioxide gas in the atmosphere.

Basra climate due to its situation, the nearest of the sea is expressed as a costal climate influenced by Arabian gulf and has a different behavior from Mosul, Baghdad and Rutba which are expressed as terrestrial climates.

INTRODUCTION

In the last 200 years, through increased utilization of the world's resources, humans have begun to influence the global climate system, primarily by increasing the Earth's natural greenhouse effect (Buchdahl J. 1999)(1). Between 1850 and 1990 the global-mean temperature at the surface of the Earth warmed by approximately 0.5°C (about 1°F) (Judith and David, 1996)(2). During the same period, the amount of carbon dioxide measured in the Earth's atmosphere increased by about 25%, as a consequence of our ever- increasing use of fossil fuels. This raises the possibility that the two trends are directly connected, and the climate system responses to human activities (Judith and David, 1996)(2)

Many major and minor types of gases compose the atmosphere, but carbon dioxide (CO₂), the most important of the minor gases in the atmosphere, is involved in a complex global cycle. It is released from the interior of the Earth via volcanic eruptions, and by respiration, soil processes, combustion of carbon compounds and oceanic evaporation. Conversely, it is dissolved in the oceans and consumed during plant photosynthesis. Currently, there are 359 parts per million by volume

(ppmv) of CO₂ in the atmosphere (Schimel *et al.*, 1995)(3), a concentration which is continuing to rise due to anthropogenic (man-made) emissions from the burning of fossil fuels and forests.

The Iraqi climate characterizes with hot- dry summers and cold- rainy winters. Roughly 90% of the annual rainfall occurs between November and April, most of it in the winter months from December through March. The remaining six months (From May to October), particularly the hottest ones are June, July, and August. The average temperatures in Iraq range from higher than 48°C (120 Fahrenheit) in July and August to below freezing in January. Of course, there is considerable difference in temperature between day and night. The day is hot, whereas the night is colder. Generally, the climate of Mesopotamia is semi-arid with maximum temperature up to 53°C in July- August and minimum Temperature of -7°C in January (Saad and Goff, 2006)(4). The annual precipitation is 150mm/year (monthly occurring from November to March), it falls to less than 1000 mm/year toward the desert in the SW causing semi desert to desert climatic condition. The prevailing wind is generally NW and dry for about 300 days of year turning to SE and humid for about 60 days (Saad and Goff, 2006)(4).

In this study, the CO₂ level that had been gotten from Carbon Dioxide Information Analyses Center (CDIAC) was used in comparison with temperatures of four meteorological stations in Iraq since 1960 till 2007 for evaluating the local climatic warming and predicting the future warming.

The studying area

Four representative meteorological stations were chosen in order to analyses the general climatic elements. Topography plays an essential role in climate. Generally, there are four topographic features in Iraq; they are: Mountain in the north, desert in the west, flood plain in the centre extends to the south, and flood plain contains marshes in the south which expresses a costal environment lies near delta of Arabian Gulf. Accordingly, Data were collected from four meteorological stations; they are, Mosul in the north represents the folded belt and foot hills, Rutba in the west represents the desert, Baghdad in the centre represents the Mesopotamia plain, and Basra in the south represents the coastal area (Figure.1)

Distribution of average temperature in Iraq since 1960 to 2007

Since 1960 to 2007, the highest of average temperature has been recorded in Basra throughout year except October that in which a higher temperature was found in Rutba (Figure.2). In the summer season (June, July and August) and September, the temperature in Baghdad and Basra tend to be concordant approximately for years of 1960 to 1970, 1969 to

1973, 1960 to 1975 and 1960 to 1965 respectively, whereas this concordant changed; it was showing Basra warmer than Baghdad for the remnant years (Figure.2). Generally, a tendency of dissimilarity of temperature among the four stations was found. However, there are high contrast between Rutba and Basra throughout year during period extending since 1960 to 2007, except two months, they are: October and November (Figure.2). Rutba appears to have highest temperature on October since 1971 to 2007 (Figure.2). The temperature similarity between Rutba and Mosul since 1960 to 2007 was detected throughout months of year except on October that on which, Rutba was colder than Mosul of about 8°C (Figure.2).

Annual rainfall and evaporation

The higher average rainfall in Iraq since 1960 till 2008 was recorded in Mosul, whereas the lower average rainfall was in Rutba (Figure.3). The relationship between rainfall and time seems to be negative in Mosul, Baghdad and Rutba, whereas it appeared constant approximately in Basra (Figure.3). Evaporation in Mosul and Baghdad is similar and displays a negative relationship (Figure.4). In Rutba, the climate has highly fluctuated evaporation, there is sudden decreasing in rate of evaporation duration 1990-1995 (Figure.4). In Basra the rate of evaporation is highly increased with time during 1970 till 2008.

Level and source of carbon dioxide in Iraq:

According to the data that had been gotten from Carbon Dioxide Information Analyses Center (CDIAC), Carbon dioxide emits from many sources; such as fossil fuel burning (solid, liquid and gas), flaring and cement industry. Since 1957 to 2007, the largest quantity of carbon dioxide emitted from burning of liquid fuel, whereas the lowest quantity of released CO₂ was from burning gas and cement plants (Figure.5). Flaring was the origin of large CO₂ quantity during the period that had extended from 1964 to 1993 which decreased sharply and reached low level since 1992 to 2007 (Figure.5). The war in March 2003 is responsible for at least 141 million metric tons of carbon dioxide equivalent (MMTCO₂e). Between March 2003 and October 2007, the US military in Iraq purchased more than 4 billion gallons of fuel from the Defense Energy Support Center (DESC). The agency is responsible for procuring and supplying petroleum products to the Department of Defense. Burning these fuels has directly produced nearly 39 million metric tons of CO₂ (Reisch N. and Kretzmann, 2008)(7). There is a strong correlation between carbon dioxide content in the atmosphere and temperature was mentioned by (Pelit and Jousel, 1999)(8). Generally, a considerable increasing of CO₂ level since 1950 to 2007 had been obviously detected.

Discussion and conclusions

The geosphere, consisting of the soils, the sediments and rocks of the earth's land masses, the continental and oceanic crust and ultimately the interior of the Earth itself represent the fifth of final component of the global climate system. Each part of the geosphere plays a role in the regulation and variation of global climate, to a greater or lesser extent, over varying time scales. (Buchdahl J. 1999)(1) and (Bridgman and Oliver, 2006)(5). Most desertification takes place far away from desert margins. It is a continuous process that results from the impact of various factors, like climatic variations and human activities. Increasing the temperature and high evaporation with sharp decreasing of rainfall quantity led to expand the desertification that eventually causes reduction of vegetative cover and species diversity, loss of soil structure, decrease in soil fertility, an altered hydrological cycle, and reduced crop yields and livestock production. (Buchdahl J. 1999)(1). In the atmosphere below 25km, the average content of carbon dioxide is 0.035%, also there are 359 parts per million by volume (ppmv) of CO₂ in the atmosphere (Schimel *et al.*, 1995)(3). In Iraq, the concentration of CO₂ is positively increased since 1953 till 2005 is essentially emitted from burning of liquid fuel, and from flaring, burning gas fuel and cement industry. (Figure. 5).

Figure.2 displays increasing of temperature during period extended between 1960 and 2007. This refers to that the CO₂ caused a climate warming. The linear regression relationship display that the temperature was increased 5°C approximately; this appears to be clear especially in Baghdad during period of April to November (Figure-2). During chemical weathering, carbon dioxide is extracted from the atmosphere to react with the decomposing rock minerals to form bicarbonates. These bicarbonates are soluble and can be transported via rivers and other fluvial channels. Then they are deposited on ocean floors as sediment. In essence, carbon dioxide, sequestered from the atmosphere is thereby decreasing the earth's natural greenhouse effect and causing further cooling (Ruddiman & Kutzbach, 1991)(8). The scarcity of rainfall decreased the chemical weathering which is eventually causing further heating. The influence of the Arabian Gulf on the climate of Iraq is very limited, but its effect on Basra climate appears to be clear. Near the gulf, the relative humidity is higher than in the other parts of the country.

This study differentiated many conclusions; these are:

- 1- Basra has warmer climate than Baghdad, Mosul and Rutba since 1960 till 2007 throughout months except October that in which Rutba appeared to be the colder. The behavior of Basra climate differs from others which is characterized by considerable increasing of temperature and evaporation rate with constant rainfall. The rainfall in

Basra looks constant during 38 years ago, while the evaporation increased with rate of 1600 mm/38 years.

- 2- Mosul and Rutba have similar climate throughout in 1960 to 2007 and they appear to be the colder except October that in which Mosul still colder, but Rutba is warmer.
- 3- Rainfall in Mosul is higher than all stations and similar in behavior of Baghdad. Rainfall in Mosul and Baghdad decreased of about 70 mm/48 years also the evaporation slightly decreased.
- 4- Rainfall in Rutba decreased in association with increasing the evaporation.
- 5- The war in 2003 is responsible for climatic warming and desertification because it directly participated in increasing the CO₂ in the Iraq atmosphere and deforestation.
- 6- All conclusions above refer to expand and the rapid growth of the desertification.

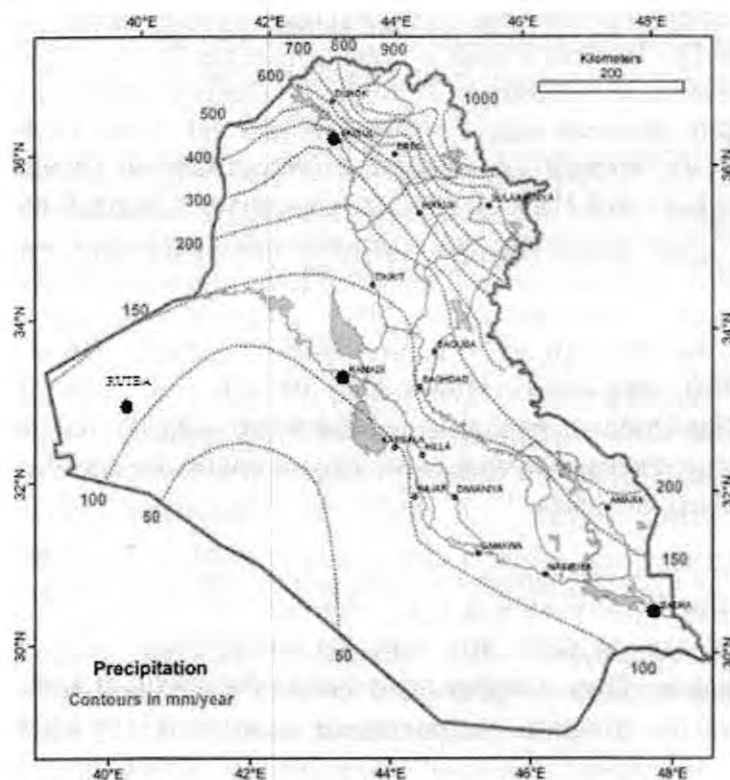


Figure-1: Precipitation map (After Alsam et al.1990 in Jassim and Goff,2006)(10) displaying the meteorological station as a solid circles.

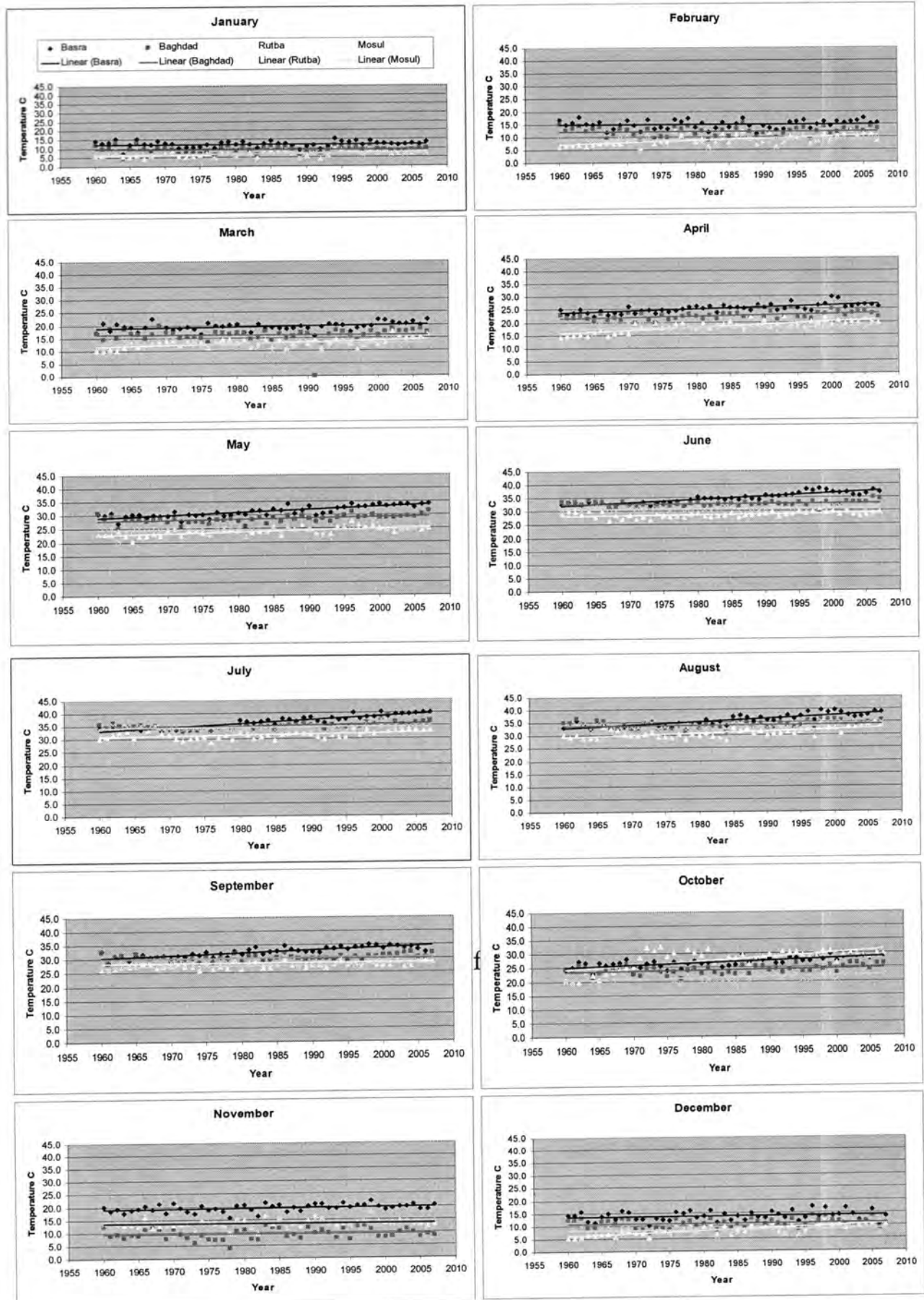


Figure-2: Average monthly temperature of Basra, Baghdad, Mousul and Rutba since 1960 till 2007.

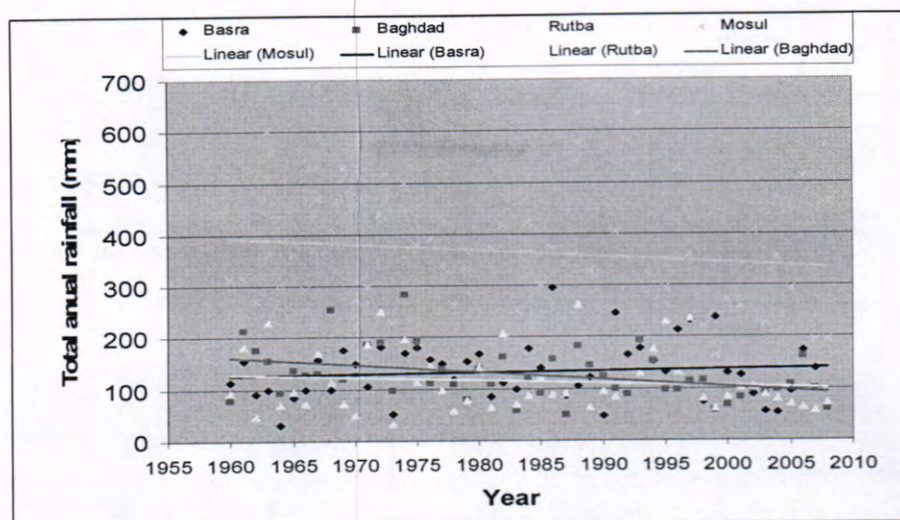


Figure.-3: Annual rainfall average of Mosul, Baghdad, Basra and Rutba since 1960 till 2008.

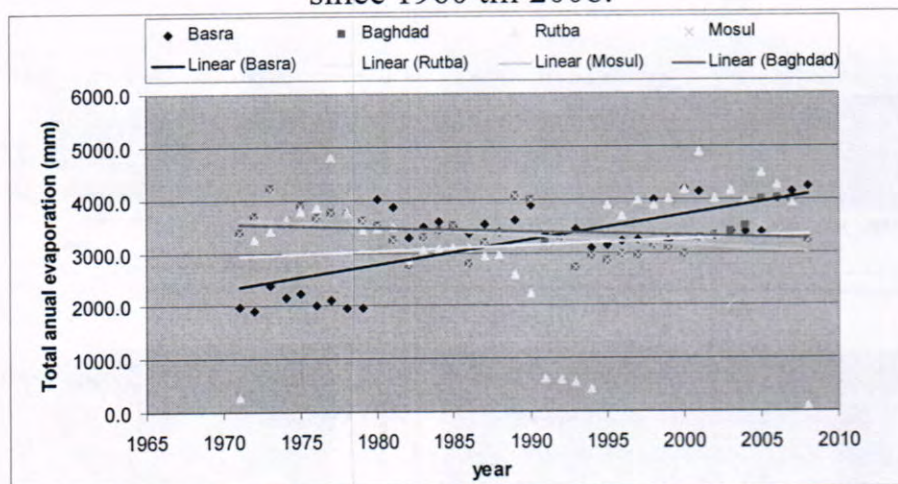


Figure.-4: Evaporation average of Mosul, Baghdad, Basra and Rutba since 1970 till 2008.

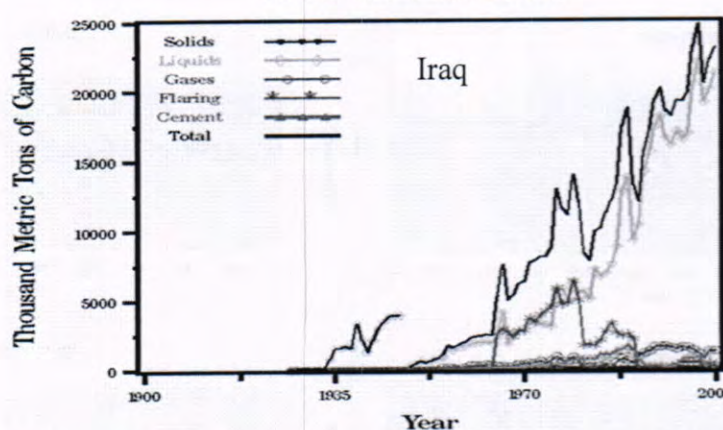


Figure.-5: Concentration of carbon dioxide gas in Iraq. (After Carbon Dioxide Information Analysis Center, <http://cdiac.ornl.gov>).

REFERENCES

1. Buchdahl J.; Climate Change. A review of contemporary and prehistoric global. :99,[Http://cdiac.org.gov](http://cdiac.org.gov)(1999).
2. Judith L. & David.,1;The Sun and climate.Consequences,2,(1) Winter (1996).
3. Schimel, D., Enting, I.G., Heimann, M, Wigley, T.M.L., Raynaud, D., Alves, D. & Siegenthaler, U.,; CO₂ and the carbon cycle. In: *Climate Change 1994: Radiative Forcing of Climate Change, and An Evaluation of the IPCC IS92 Emission Scenarios*, Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Houghton, J.T., Meira Filho, L.G., Bruce, J., Lee, H., Callander, B.A., Haites, E., Harris, N. & Maskell, K.(eds.). Cambridge University Press, Cambridge, : 35-71(1995).
4. Saad Z. J., and Goff, J. C.; *Geology Of Iraq*. First edition, Published by Dolin, Prague and Moravian Museum, Brno, printed in the Czech Republic. :341 (2006).
5. Bridgman H. A. and Oliver J. E.; *The Global Climate System*. Cambridge University press, :331(2006).
6. Reisch N. and Kretzmann S.; A Climate of War, The war in Iraq and global warming. Advance edition. Oil Change International. Report :21 (2008).
7. Petit, J.R. and Jouzel, J.;Climate and atmospheric history of the past 420 000 years from the Vostoc ice core, *Nature*, : 420- 436 (1999).
8. Ruddiman, W.F. & Kutzbach, J.E.,;Plateau uplift and climatic change. *Scientific American*, 264(3), : 42-50(1991).
9. Alsam S. I., Saad Z. J., and Hanna F.; Water balance of Iraq: Stage 2, geological and hydrological conditions. Manuscript report. Ministry of Irrigation. Iraq(1990).

Sound Speed Propagation in the Atmosphere of International Baghdad Airport

Monim H. Al-Jiboori

Department of Atmospheric Sciences, College of Sciences, Al-Mustansiriya university

Received / /2010 – Accepted / /2010

الخلاصة

تم حساب سرعة انتشار الصوت في جو مدينة بغداد الدولي لأوقات النهار والليل لمدة شهرين من سنة 1994. التسجيلات الطقسية مثل درجة الحرارة ودرجة نقطة الندى والضغط الجوي والرطوبة النسبية استخدمت لإنجاز هذا البحث. أظهرت النتائج أن سرعة انتشار الصوت في الأجواء الدافئة والجافة أعلى مما عليه في الأجواء الباردة والرطبة.

ABSTRACT

At the atmosphere of Baghdad airport, the sound speed propagation has been calculated at midday and midnight times for two months, January and April, 1994. Weather records such as air temperature, dew-point temperature, air pressure and relative humidity were came from Baghdad station are used to carried out this work. The results show that at warm and dry atmospheres the sound speed propagation is large, while it is low at cold and moist atmospheres.

INTRODUCTION

The propagation of sound in the atmosphere is a vital subject in the atmospheric boundary layer (ABL), because of increasing noise pollution. This noise is caused by the sounds created human or machine disrupts the activity or balance of human or animal life. The source of most noise is from transportation systems such as airplanes, motor vehicle traffic on roads, and electrical generators. Poor urban planning may also give rise to noise pollution, since side-by-side industrial and residential buildings can result in noise pollution in the residential area. Steady exposure to sounds higher than 80 dB has negative effects on human ears as hearing loss over a long period of time.

Arnolds and others prepared a technique to observe area-averaged air temperature and wind fields in their horizontal and temporal variability. This technique uses the dependence of sound speed on temperature and wind speed to derive the distribution of these quantities within the measuring area (1). In this paper propagation of sound speed will be determined at International Baghdad Airport and then examine its relation to air temperature and relative humidity. The selection of this place came from two reasons: first available measurements at meteorological Baghdad station, and second taking off or on airplanes working in the airport.

DETERMINATION OF SOUND SPEED PROPAGATION

The sound speed, C_d , can be determined in the dry atmosphere with the Laplace approximation:

$$C_d = \sqrt{\gamma_d \frac{p}{\rho}} \quad (1)$$

where $\gamma_d (= c_p/c_v = 1.4 [1])$ is the specific heat ratio with c_p specific heat under constant pressure and c_v specific heat under constant volume, P the air pressure and ρ the air density. From the application of the ideal gas equation, which requires that the sound pressure, $P_s \ll P$ and the frequency of the free molecule movement $f_s \ll 10^5$ kHz, and molecular weight ($\mu_d = 28.97 \text{ kg.kmol}^{-1}$), follows:

$$C_d = \sqrt{\gamma_d \frac{R_L T}{\mu_d}} \quad (2)$$

where R_L is the gas constant for humid air and T is the air temperature in °K. For moist air (2):

$$C_d = \sqrt{\frac{\gamma_d R_L T}{\mu_d} \left(1 + 0.28 \frac{e}{p}\right)} \quad (3)$$

where e is the partial pressure of water vapour. Substituting Eq. (2) in Eq. (3), it can be obtained the sound speed of moist air (C_m) in terms of the sound speed for dry air, as follows (2):

$$\left. \begin{aligned} C_m &= C_d \sqrt{1 + 0.28 \frac{e}{p}} \\ C_m &= C_d \left(1 + 0.14 \frac{e}{p}\right) \quad \text{for } T < 30^\circ\text{C}, \frac{e}{p} < 4\% \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

The partial pressure can be calculated by (3)

$$e = e^{1.81 + \frac{17.27 T_d}{237.2 + T_d}} \quad (5)$$

where T_d is the dew-point temperature in °C.

The surface meteorological observations such as air temperature, dew-point temperature and atmospheric pressure used in this work are obtained from Iraqi Meteorological Office (IMO) for weather Baghdad station (located at latitude $32^\circ 14''$ N, longitude $44^\circ 14''$ E and elevation 31.7 m above the mean sea level). These data are for two months: January and April, 1994, and for two significant times over a day which are at midday 12 and midnight 00 UTC. In the research of ABL, it is convenient to use the smaller scales of time, approximately smaller than one day, to describe any physical quantity. Therefore, the chosen months are sufficient to show the significant differences in the results of C_m .

RESULTS AND DISCUSSION

Daily variation of sound speed propagation

Before calculating C_m by Eq. 4, T_d data were used to determine the partial pressure of water vapour by use of Eq. 5. Daily time series for the C_m values for each time, i.e. 00 and 12 UTC, are presented in Figs. 1a and 1b, respectively. In general, values of C_m for April are larger than those for January, especially for 12 UTC. The difference between C_m values at time 12 UTC is almost larger than that for another time. During all days in

April, there is no significant increase in C_m which its mean values are about 342 ms^{-1} at day and 338 ms^{-1} at night but with large fluctuating. In contrast, the values of C_m gradually increase from the beginning of the months to their ends in January. The largest value of C_m (356 ms^{-1}) is at 12 UTC (Fig. 1a), while its value is 350 ms^{-1} at 00 UTC (Fig. 1b).

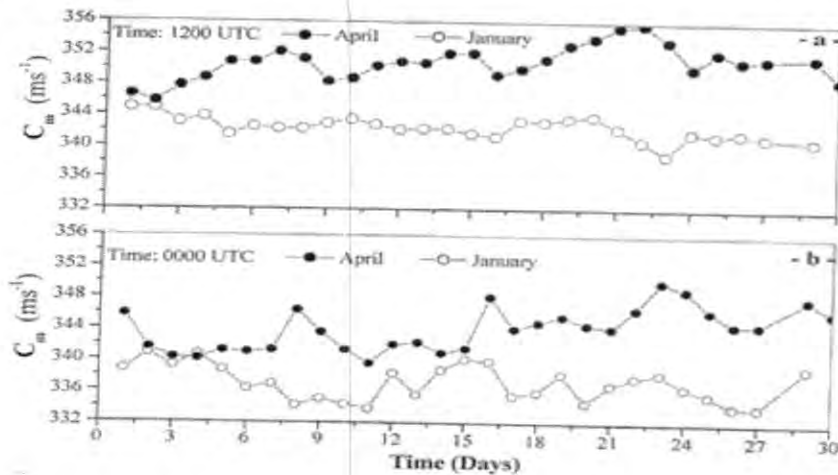


Fig-1: Daily variation of C_m at (a) time 12 and (b) 00 UTC for April and January, 1994.

Sound speed variation with some weather elements

In this section, the dependence of sound speed propagation on the independent variables such as air temperature, T , and relative humidity, RH , is presented in Figs. 2 and 3, respectively. In these figures all T and RH data for two times plotted against C_m , whereas C_m values at 00 UTC separate obviously from those at 12 UTC. The linear increase for C_m with lower scatter with increasing T is clear and then solid line drawn in Fig. 2 represents the best fit for these data given by:

$$332.3 + 0.57 T (^{\circ}\text{C}) \quad (6)$$

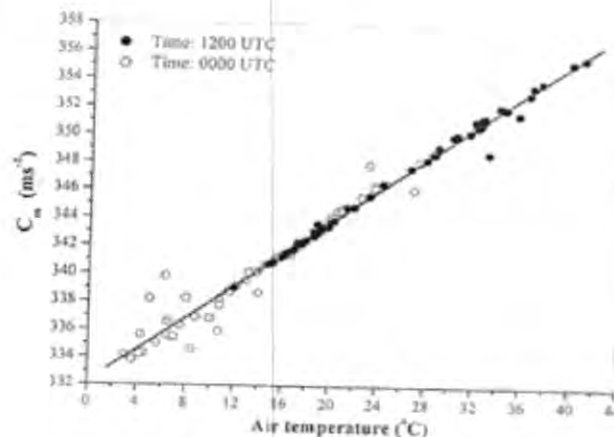


Fig- 2: Relation between C_m and air temperature for all data used in this paper.

In contrast, the C_m values decrease inversely with increasing RH, whereas large scatter is observed. It can be seen that higher C_m values occur at low RH, while lower C_m data concentrate at high RH, as shown in Fig. 3. However, the following expression is expressed the best line passing through the data points:

$$C_m = 318.3 + 38.4 e^{-RH/127} \quad (7)$$

From the two above paragraphs, it can be concluded that at warm atmospheres with low humidity, the sound velocity propagation is faster than in cold atmospheres with high humidity.

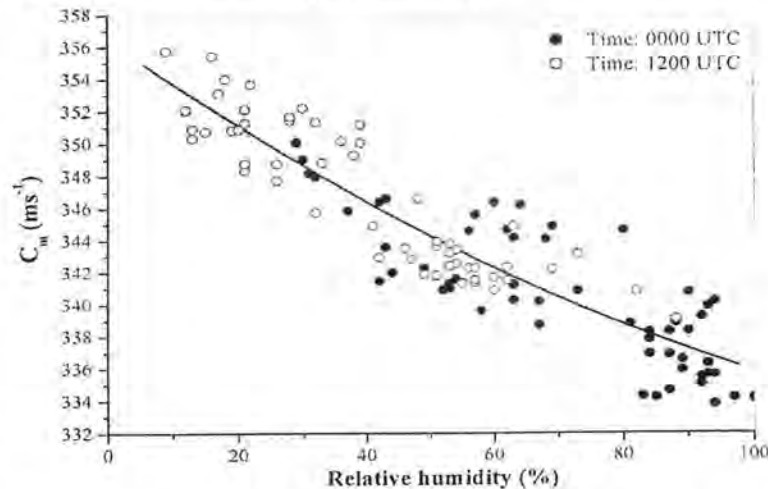


Fig- 3: Variation of C_m with relative humidity for all data used in this paper.

We can conclude:

Based on the recorders for air temperature and relative humidity, the propagation of sound velocity has been calculated in the atmosphere of Baghdad airport. These records were at midday and midnight times for two months: January and April. It can be concluded that for both times at April the propagation velocity of sound is higher than that at January. Also it was found that C_m increases linearly with increasing T , while it decreases inversely with increasing RH.

The author would like to thank graduate student Zhraha M. Al-Zhra for her help in achieving some calculations.

REFERENCES

1. Aronld, K., Raabe, A. and Spindler, G., "acoustic tomography and conventional meteorological measurements over heterogeneous surface, Meteorological and Atmospheric Physics" 85:175-186(2004).
2. Foken, T., Micrometeorology, Springer, Beuth-Verlag, Berlin:237-239 (2008).
3. Curry, J. A. and Webster, P. J., "Thermodynamics of atmospheres and Oceans" Academic press, : 493(2005).

Prediction of Microwave Attenuation Due to Dust Storms over Iraq

Bashair Abdul-Rahaman Mohammed
College of Science-University of Baghdad

الخلاصة

في هذا البحث تم تبيان تأثير العواصف الغبارية الشديدة التي يقل مدى الرؤية فيها عن 1 كم على وصلات الموجات الدقيقة وخاصة ما تسببه من توهين واستقطاب لهذه الموجات عند التردد (12GHz). تم استخدام البيانات الانوائية المسجلة في هيئة الأنواء الجوية لمدينة بغداد على مدى ثلاثين عاما للفترة من (1959) ولغاية (1988) وكذلك لأربع محطات أخرى هي الناصرية والبصرة والرطبة والموصل وعلى مدى عشر سنوات للفترة من (1978) ولغاية (1988) لإغراض هذا التنبؤ. لقد أوضحت النتائج بان الوصلات المايكرويه الواقعة في مناطق الجنوب خاصة المحاذية للمناطق الصحراوية تتأثر بنسبة قد تصل إلى أكثر من سبعة إضعاف مثيلاتها في المناطق الأخرى. إن عمليات التحليل والحسابات التي أجريت لساعات الليل والنهار وللأشهر وللصول على مدى السنوات المسجلة بينت إن هذه التأثيرات تزداد نهارا أكثر منها ليلا وصيفا أكثر من الأشهر الأخرى فيما لوحظت دورة متكررة كل 4.5 سنة. وقد تشكل هذه التأثيرات خطرا على إدامة الاتصالات في هذه المناطق.

ABSTRACT

In this work the effect of severe dust storms with visibility less than 1 km on some aspect of microwave propagation especially attenuation and depolarization at 12 GHz are presented. Meteorological data were collected by the Iraqi meteorological organization for 30 years in Baghdad (1958-1988) and 10 years (1978-1988) for other four stations, Nasiriyah, Basrah, Rutbah and Mousl are used in this predication. The results shows that the microwave links located at the south close to the desert affected as much as 7 times more than other regions. The analysis were conducted for the days, nights, months, seasons and years shows that these effects are significant during days more than nights and at the summer more than the other seasons, while a cycle of 4.5 year was observed. These effects could represent great danger to the microwave links in this region.

INTRODUCTION

It is well known that the presence of particles in propagating media has the effects of attenuating the propagating wave due to scattering and absorption as well as depolarization (*Van De Hulst 1957*)(1). The suspended soiled matters in the atmosphere commonly described as a dust/sand are usually driven up by the wind in every country, the desert regions and areas close to desert suffer from this problem for a major part of the year, and it has fallen, some times in orange colored mud rain (*Prodi et al. 1979*)(2).

There are some unusual situations where different kinds of sources can cause prevalence of dust in the atmosphere especially when tactical communication is most desired. Such situations include a conventional war scenario or a nuclear explosion when radar and microwave communication ranges will be severely restricted. This subject has attracted the attention of several scientists who tried to quantify these effects on microwave networks performance at higher frequencies.

(Ghobrial 1980)(3), (Chu 1980)(4) and (Ahmed et al 1976)(5) examined the attenuation of the uniform sandstorms. (Ansari and Bashir 1982)(6) analyzed the depolarization effects of non-uniform sand and dust storms and the effects of moisture contents. (Goldhirsh 1982)(7) presented an assessment of attenuation and back scattered properties associated with the dust storm. (8) and (Salman et al 1985)(9) described the theoretical bases of non-spherical particles alignments and its effects. A further papers by (Haddad et al 1983, 1985)(10,11), (Alhafid et al. 1979) (12) and (Salman et al 1989)(13) reported some experimental and measured results obtained in Iraq, the results showed that experimental measured values of attenuation are much higher than that predicted by theoretical calculations.

In this work we attempt to place bonds on the effects of dust storms particularly attenuation and depolarization at microwave frequencies. The calculations based on meteorological data collected for 30 years at Baghdad and for 10 years at other four stations covering Iraq. Significant attenuation can result in humid storms with visibilities less than 100 m that represent a potential danger to the systems reliability in southern part of Iraq.



ATTENUATION:

Rayleigh gives the total attenuation caused by scattering and absorption in the form:

$$A_{tt} = \int_r^{r+dr} C_{ext} N(r) dr \quad (1)$$

Where $N(r)$ is the particle size distribution for particle of radii in the range r to $r+dr$, C_{ext} is the extinction cross section defined by the sum of scattering and absorption cross-sections.

$$C_{ext} = C_{scat} + C_{abs} \quad (2)$$

For randomly oriented spheroids: (10)

$$C_{scat} = \left(- \right)^4 \left(- \right) \left(\left| \infty \right|^2 + 2 \left| \infty' \right|^2 \right) \quad (3)$$

$$= \left(- \right) \frac{V^2}{\lambda^4} (L^2 + L'^2) \quad (4)$$

$$C_{abs} = \left(- \right) \frac{8\pi^2}{3\lambda} \text{Im} \left(-\infty - 2\infty' \right) \quad (5)$$

$$= \left(- \right) \frac{2\pi V}{\lambda} (L \sin \psi + 2L' \sin \psi') \quad (6)$$

The factors (∞, ∞') represent the polarizabilities given as:

$$\infty = \frac{V(m^2-1)}{4\pi+(m^2-1)P_e} = \frac{3V}{4\pi} L e^{-j\psi} \quad (7)$$

$$\infty' = \frac{V(m^2-1)}{4\pi+(m^2-1)P_e'} = \frac{3V}{4\pi} L' e^{-j\psi'} \quad (8)$$

λ is the wavelength, V is the particle volume, m is the refractive index of the particles and P_e, P_e' define the geometrical depolarization factors along the figure axis and the other perpendicular axis respectively. For an oblate spheroids P_e is given as:

$$P_e = \frac{4\pi}{e^2} \left(1 - \sqrt{1 - e^2} \sin^{-1} e \right) \quad (9)$$

and for prolate spheroids:

$$P_e = 4\pi \left(\frac{1-e^2}{e} \ln \left(\frac{1}{1-e^2} \right) - 1 \right) \quad (10)$$



In addition, the depolarization factor along the two perpendicular axes given as:

$$P_e' = (4\pi - P_e)/2 \quad (11)$$

The eccentricity (e) given as:

$$e = \sqrt{1 - A^2} \quad (12)$$

Where (A) is the axial ratio. Using these equations, the attenuation due to absorption and scattering could be calculated for a chosen dust sample.

CROSS POLARIZATION:

To increase channel capacity without increasing bandwidth, orthogonal polarizations (linear or circular) may be used independently for transmission at the same frequency over the same path. However, (frequency re-use) may be impaired by the possibility that in propagating through the atmosphere, some of the energy transmitted in one polarization state can be transferred to the orthogonal polarization state, thus causing interference between the two channels. When two orthogonal polarizations are transmitted at the same level, the ratio of the co-polarized signal from one channel to the cross-polarized signal in that channel is known as the cross-polarization isolation, and this is of prime importance in systems engineering. Propagation experiments on the other hand, usually measure cross-polarization discrimination, which is the ratio of the co-polarized signal from one channel to the cross-polarized received signal. Both the cross-polarization isolation (XPI) and cross-polarization discrimination (XPD) are normally expressed in decibels.

For randomly oriented particles the direction cosines are averaged and expressions written for the scattered radiation as (*Salman et al. 1985*)(9):

$$C_x = C^2/30 (L^2 - 2LL'\cos(\psi - \psi') + L') \quad (13)$$

$$C_p = C^2/30 (3L^2 - 2LL'\cos(\psi - \psi') + 8L') \quad (14)$$

Where C is the physical cross section, C_x is the cross-polarized component, C_p the parallel component of the scattered radiation. For the case of precipitation of the particle settling down after the storm, it is expected that particles will assume preferred orientation determined by gravity and aerodynamics, for this case more complicated model could be used to determine the polarization components.

PARTICLE SIZE DISTRIBUTION (PSD) AND VISIBILITY:

Atmospheric aerosols, both natural and manmade, have a statistical distribution of particle size.

The number of particles between radii r_i and r_{i+1} obtained using the probability of weight and equivalent particle radii (r_e)

$$r'_i = \sqrt{(r_i * r_{i+1})} \quad (15)$$

$$r'_e = \frac{\sum p_i r_i^3}{\sum p_i r_i^2} \quad (16)$$

Where p_i as the probability of finding particles in the range r_i and r_{i+1} .

$$p_i = \frac{\Delta n}{N_T} \quad (17)$$

Δn number of particles between r_i and r_{i+1} , N_T total number of particles. Visibility has been recognized since quite some time as a measure of the particle concentration (Middleton *etal* 1952)(14). This may be expressed as:

$$\infty'_o V = \ln \left| \frac{1}{K} \right| \quad (18)$$

Where ∞'_o is the optical extinction in *Nepers /m* and V is the visibility in kilometer. K is the threshold contrast defined on the percentage difference in the luminance between a mark and a reference background. In an experiment (Middleton 1952)(14) found the value of K to be approximately (0.031) substituting this value in the above equation.

$$V \approx 15/\infty_o \quad (19)$$

Where ∞_o is the optical attenuation in dB/km. (Chu 1980)(4) gave the expression for the particle concentration N as:

$$N = 3.67 \times 10^{-5} \infty_o / r_e'^2 \quad (20)$$

Where r'_e is the mean radius of particles in meters. Substituting the value of ∞_o and modify for PSD then.

$$V' = 5.51 \times 10^{-4} / N_T \sum p_i r_i^2 \quad (21)$$

However, (Middleton *etal* 1952)(14) reported that the determination of the threshold contrast K is in part subjective and therefore it should be considered only as a rough estimate. It is interesting to examine the mass of dust particles per meter:

$$w = (-\pi N_T \rho_o) \sum_3^4 p_i r_i^3 \quad (22)$$

Where ρ_o is the particle density (gm/cm^3).

The distribution of dust particles in the atmosphere can have several forms, the simplest one may assumed as a homogeneous distribution of equi-spherical particles. If this is the case a simple mathematical model given by (Chu 1980)(4), may be enough to describe the field and particles interaction, where no polarization analysis are needed. This representation fits other types of aerosols like fog, smoke, haze or gases rather than dust. Because dust particles have different sizes and shapes varying according to place, height, and wind speed, it is necessary to find an approximation model to represent the real samples taken during the storm activity. Spheroids (oblates and prolates) with PSD given by (Hadad et al. 1985)(11) is used in this work to describe the particles sizes and shapes.

METEOROLOGICAL DATA:

The meteorological data were collected for five stations distributed around Iraq, two at the south (Basrah and Nasiriyah), one at the west (Rutbah), one at the middle (Baghdad) and one at the north (Mousl). The data covers 30 years period for Baghdad (1959-1988) and 10 years (1978-1988) for the other four stations were analyzed and used to predict the effect of dust storms on microwave propagation. Visibility and humidity are the most required elements for the desired prediction. The data were collected every one hour for sever storms of less than 1 km visibility are characterized for day and night, summer and winter as well as the humidity. The particle size distribution and the refractive index for different moisture contents which were analyzed and measured by (Salman et al. 1985)(9) are used in this work.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The calculations of attenuation are made for different cases at 12 GHz and plotted in (Figure 1). It is showed that attenuation of more than 3 dB (half of the power) could be result for standard terrestrial links covered with sever dust storm, while the attenuation inversely proportional with the visibility and linearly with the moisture content. The spheroid particles attenuate the waves more than its equivolumic spheres and oblates attenuate 20% more than its equivolumic prolates. On the other hand, the attenuation increases linearly with the frequency. An increase of 16% was noticed when the frequency increased from 12 GHz to 14 GHz. The cross polarization caused by the prolates between two identical orthogonal waves are calculated, showing that it is

increased as the eccentricity increased and the cross talk effects from one channel to the other in the order of -16 dB for the worst cases (Figure 2). Meteorological data for Baghdad and the other stations (Mohammed 1990)(15) used to investigate the effect of dust around the country. It is shown that 50% of the severe stormy hours (less than 1 km visibility) occurred at Baghdad, Basrah and Nasiriyah have visibilities less than 500 m, while it is unusual to find severe storms at Mousl and Rutbah. The comparison for the five stations are plotted in (Figures 3,4), showing that the effect of dust increases in the southern part of Iraq especially in Nasiriyah, where the number of stormy hours increased to 8% of the cumulative annual mean number of hours. It is also noted that the number of hours at Nasiriyah at the order of 7 to 70 times the number of hours at the other stations, while the lowest effects were recorded in the north away from the desert. The distribution of day and night number of hours exceed 1 dB attenuation for the period 1959-1987 for Baghdad is plotted in (Figure 5), showing that the number of hours at day time are twice the number of hours at night. It is also noted that, an active cycle of severe dust storms repeated every 4.5 years (this may be due to the sunspots cycle activity). The distribution for the other stations shows that the number of hours exceeds 1dB attenuation at Nasiriyah at the order of 5 to 20 times the number of hours of the other stations for the whole period as in (Figure 6). The monthly distribution of number of hours exceed 1 db attenuation is plotted in (Figures.7,8), showing that these number of hours increased at summer time. The distribution discrepancy between the day and night, summer and winter are due to the discrepancy of the temperature and pressure accordingly.

The calculated values of attenuation are much lower than the independently measured values given by (AL Haffid et al 1979)(12) and (Haddad et al. 1985)(11) were they measured separately the attenuation for 45 km link south of Iraq. They reported that the attenuation values in order of 14 dB at 11 GHz for 6-10 km visibility, and 1 dB at 6 GHz for 1 km visibility respectively. This discrepancy was reported previously and may be explained by the effect of the refraction of the beam especially when these storms combine with rain.

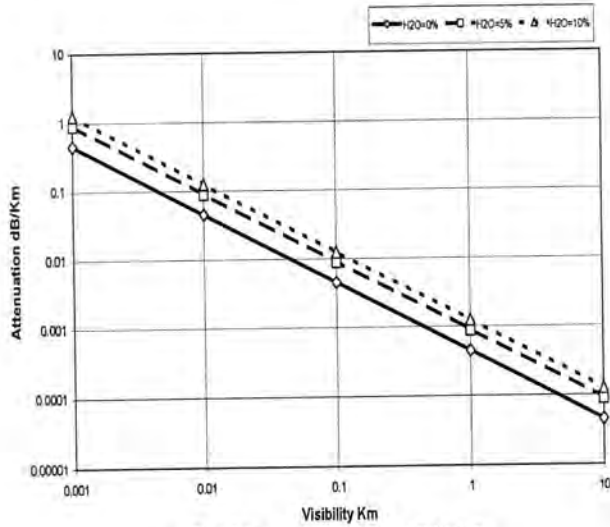


Fig.1 Attenuation Caused by Dust at 12 GHz

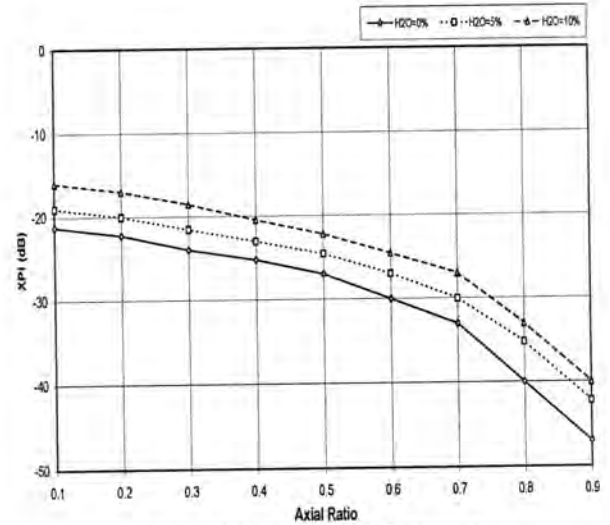


Fig.2 Cross-Polarization Isolation for Prolate particles

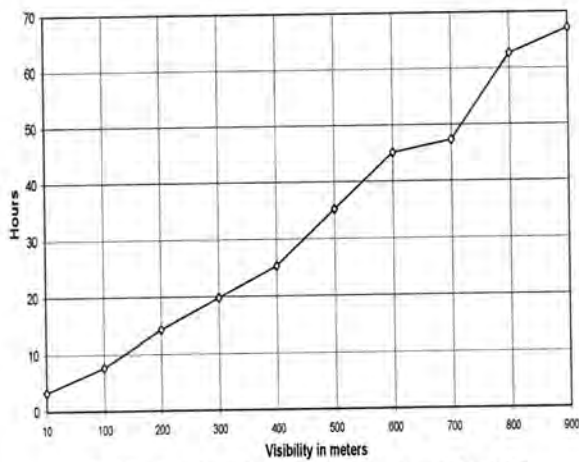


Fig.3 Cumulative Annual Mean No. of Duststorm Hours at Baghdad (1959-1988)

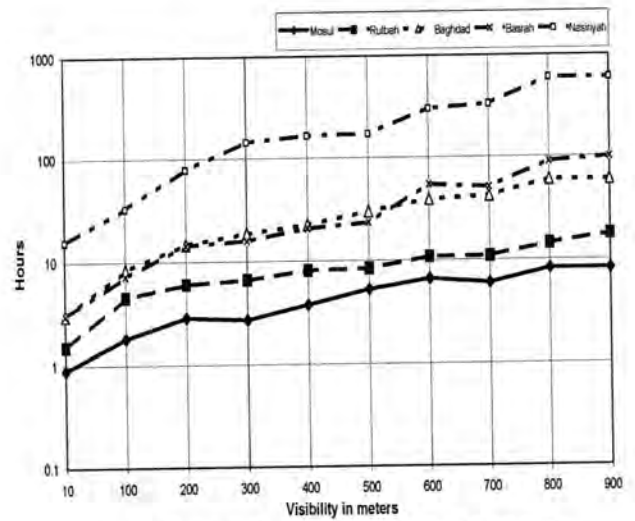


Fig.4 Cumulative Annual Mean No. of Dust Storm Hours in Iraq

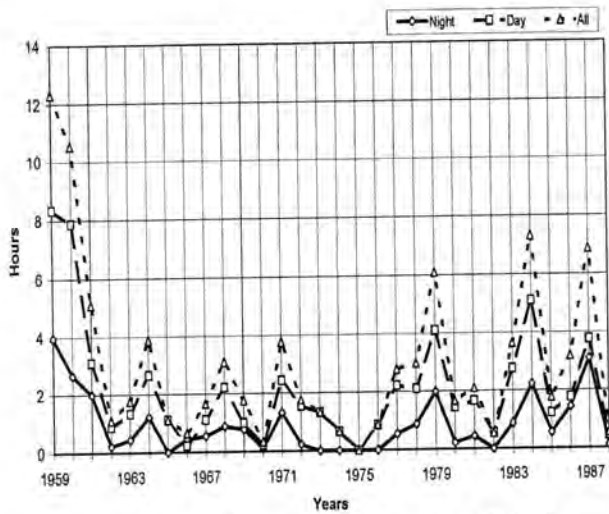


Fig.5 Number of Hours Exceed 1 db Attenuation at Baghdad

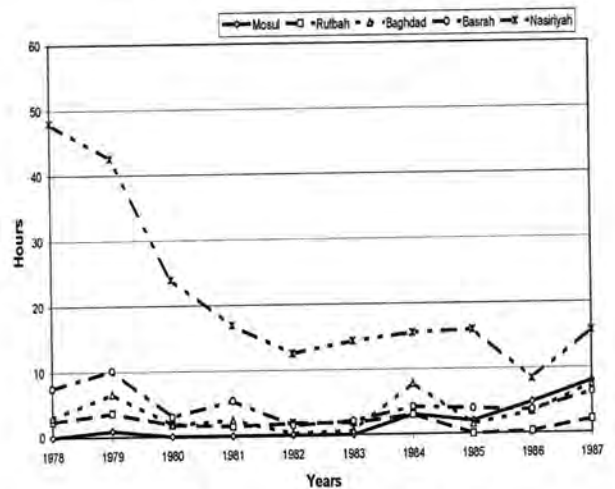


Fig.6 Annual Number of Hours Exceed 1db Attenuation

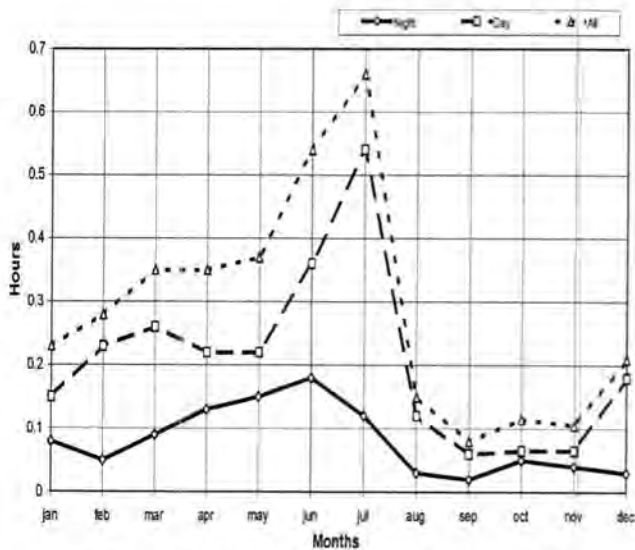


Fig.7 Monthly Distribution No. of Hours Exceed 1 db Attenuation at Baghdad (1959-1988)

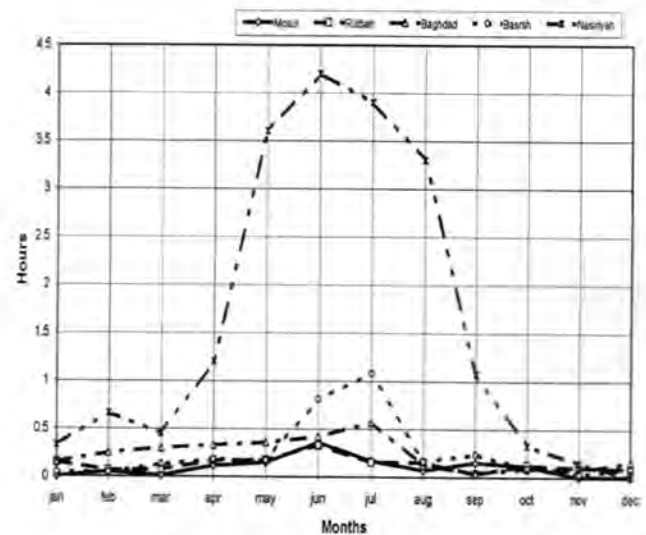


Fig.8 Monthly Distribution Number of Hours Exceed 1db Attenuation

We can conclude:

The problems of attenuation and polarization due to dust storms in Iraq are presented using data collected from several meteorological stations. It has been found that the attenuation exceed 1 dB for several hours while the cross polarization is in the order of -16 dB in the worst cases. In addition, the meteorological data analysis shows that the southern parts are affected much more than the other areas around the country. Comparing with available experimental measurements on line of sight it has been found that the measured values are much higher than the predicted values. This discrepancy may be explained probably due to multi-path phenomena during the measurements, which are common in those areas and due to inaccuracies of the visibility measurement during the storms.

REFERENCES

1. Van De Hulst "Light scattering by small particles" John Willey Publication. (1957).
2. Prodi F. and Fea G. "The chemical composition of dust transported in red rains" Journal Geophysical. Research. (1979).
3. Ghobrial S. "The effect of sand storms on microwave propagation" IEEE National Telecommunication Conference. Hustan (1980).
4. Chu T. "Effects of sand storms on microwave propagation" Bell System Technical Journal. 58 : 549-555 (1980).
5. Ahmed Y.& Auchterlonie T. "Microwave measurements on dust, using an open resonator" Electronic Letter. 12(12):455-446 Aug. (1976).

6. Ansari A. and Evans B. "Microwave propagation in sand and dust storms" IEE Proc. Radar and Signal Process. 129(5):315-322. (1982).
7. Goldhirsh J. " A parameter review and assessment of attenuation and back scatter properties associated with dust storms over desert regions in frequency range of 1 to 10 GHz" IEEE Trans. AP.30 : 1121-1127 (1982).
8. Mc Ewan N. and Bashir S. "Microwave propagation in sand and dust storms: the theoretical basis of particle alignments" Third International Conference on antenna and propagation IEE Publication. (219): 40-44 (1983).
9. Salman M.J., Haddad S. and Abdulla S. "Microwave attenuation and depolarization due to non spherical dust particles" International Electrical and Electronic Engineering Conference Jordan (1985).
10. Haddad S., Salman M. J. and Jha R. " Effect of sand/dust storms on some aspects of microwave propagation" URSI Commission F Belgium (1983).
11. Haddad S., Salman M. J. and Jha R. " Microwave propagation in sand and dust storms" International Symposium on antennas and propagation. 111 Japan (1985).
12. Al-Hafid H., Gupta S., and Al-Mashhadani M. "Study of microwave propagation under adverse dust storm conditions" Third world telecommunication Forum ;2.3.7.113. Geneva (1979).
13. Salman M J., Abdulla S. and Hassan M. "Microwave measurements in dust storms" Proceedings 5th Scientific Conference .SRC.7: 7-11 October. (1989).
14. Middleton W., Vision through the atmosphere Canada University of Toronto press (1952).
15. Mohammed B. "Study of dust storms in Iraq" Msc. Thesis University of Mustansyriah Collage of Science (1990).

3D Image Denoising by Using 3D Multiwavelet

Waleed A. Mahmoud and Afrah Loay Mohammed Rasheed

University Of Baghdad, College Of Engineering, Electrical Engineering Departement
Ministry Of Science and Technology, Directorate Of Aeronautics and Space Technology
Satellite Technology Center

الخلاصة

بالنسبة الى الحقل الجديد في متعدد الموجيات (multiwavelet) تم توفير دقة في ازالة بعض التحديدات الموجودة في تحويلات اخرى ، فان متعدد الموجيات يوفر خيارات تصميمية اكثر وايضا يمكن دمج مع العديد من خصائص التحويلات المستخدمة الاخرى .
ان اختيار التحويل المناسب هو من الادوات المهمة في ازالة الضوضاء من الصورة ، تم اقتراح وتنفيذ الخطوات المطلوبة لحساب الخطوات الكاملة لحساب متعدد الموجيات ثلاثي الابعاد بالاضافة الى ذلك الخطوات الكاملة العكسية لهذه التحويلات ثلاثية الابعاد المذكورة سابقا .
كل من هذه الخوارزميات تم اختبارها على مجموعة من الامثلة ، حيث تم تطويرها بالنسبة الى ازالة الضوضاء من الصور الحقيقية باستخدام التحويلة متعدد الموجيات ثلاثية الابعاد (3D multiwavelet) والتي طبقت على شرائح الصورة المشوشة المرتبة في الهيكل ثلاثية الابعاد ، حيث شوهد انها بسيطة ، دقيقة وسريعة مقارنة مع الطرق التقليدية السابقة وتعطي قياسات عملية احسن من حيث SNR و PSNR وكذلك احسن قياسات نظرية من حيث الشكل وخصوصا الحافات مع انه تستخدم نفس انواع حد العتبة السابقة المستخدمة في الصور ثنائية البعد .
تم مقارنة جودة ودقة هذه التحويلة مع الطرق التقليدية السابقة. هذه البرامج تم حسابها وتنفيذها باستخدام برنامج حاسوب متوافق مع المختبر الرياضي MATLAB نسخة 7.0 وعلى حاسبة Pentium بسرعة 2.4 GHz وذاكرة 128 Mbyte .

ABSATRACT

The relatively new field of Multiwavelets shows promise in removing some of the limitations of other transforms. Multiwavelets offer more design options and hence can combine most desirable transform features.

The choice of the transform is an important tool in image denoising. In this paper an algorithm is adapted for image denoising. The required procedure for computing this transform is proposed and implemented.

A complete procedure for computing 3D multiwavelet is given. In addition a complete procedure for computing the inverse of the forementioned transform for three Dimensional cases is verified. All of these algorithms are verified using examples.

An approach is developed for image denoising in the natural framework using 3D multiwavelete transform. This is achieved using new schemes for the noisy image slices that are arranged in 3D structure. It was shown that this approach is simple, accurate and faster than those previously proposed conventionally it gives better objective measure SNR and better subjective measure (visual show especially edge). As well as, it uses the same types of thresholding in the 2D image denoising.

This approach is utilized and organized to be implemented in a computer package, the package is written in MATLAB VER 7.0 and it is developed on Pentium 4, 2.4 GHZ, and 128 Mbyte RAM computer.

INTRODUCTION

Image processing is one of the fastest growing areas of computer science. The concern of most researchers in this area has been to improve the quality of the images and/or to compute some semantic information contained in them with the aim of understanding their contents. Image processing in some of its application needs a transformation process to solve problems.

In 1994, "Ideal spatial adaptation via wavelet shrinkage", Donoho and Jonstone (1) presented thresholding-based wavelet shrinkage methods for noise reduction. Soft thresholding de-noising is explored further by Donoho.

In 1995, "Exact Risk Analysis of Wavelet Regression", Marrou et al (2) used a non-linear algorithm to suppress the noise in the empirical wavelet coefficients. The main idea is based on two properties, energy compaction and decorrelation. If the wavelet transforms which has high energy compaction and decorrelation properties is used, then most of the energy of the original signal will be compacted into a few large magnitude coefficients. If the input data is corrupted by additive white noise, components which correspond to noise will be distributed evenly into a large number of small magnitude high frequency coefficients ("pure noise" coefficients), using non-linear operation will remove most of the noise components.

In 1999, "Wavelet Filters with Application in Image Denoising", Mustafa (3) studied the performance of wavelet transform in image denoising applications. Many methods are studied including "Robust Median Estimator" with and without removing bands. The performance of all methods has been tested by computer simulation using the language of the (MATLAB 5.1). Many images are used and the quality of reconstructed the denoising image is evaluated for different noise ratios. On the other hand, the results of this thesis indicate that using wavelet transform in image denoising application provides a good quality as well as provides other advantages which make it more suitable for some applications such as a split of frequencies and denoising the image in the real time.

In 2005, "A proposed Walidlet Transform with its Application in Image Enhancement", Jassim (4) studied the application of walidelet transform for image denoising and image enhancement.

In 2006, "Image denoising in local transform domain", Dabov (5) develops two novel image-denoising methods based on locally adaptive transforms. The basic idea is to denoise local patches of the image by shrinking (e.g. hard-thresholding, Wiener filtering) the coefficients of a local transform applied to these patches. The local transform aims at decorrelating the true signal so that its energy is compacted in few high-magnitude coefficients that are preserved or only slightly modified by the shrinkage. The rest of the coefficients, which are mainly due to noise, are substantially attenuated or discarded. An inverse transform reconstructs local estimates of the signal within the local patches. Because local estimates that correspond to neighboring points are, in general, overlapping, they form an over complete representation of the signal. Hence, the final estimate of an image was computed as a weighted average of the local ones where they overlap.

The work aims to propose and implement a 3D image denoising by using 3D MWT.

1- 3D Transformation

3D Multiwavelet transform(3DMWT) is applied on the 3D image , For a 2D MWT, the algorithm is applied in x -direction first, and then in y -direction. Similarly, in 3D multiwavelet transformation the structures are defined in 3D and the transformation algorithm is applied in x -, y - and z -direction successively. One *cycle* for an n -dimensional data set is defined as the completion of the algorithm for all n directions.

To compute the 3DMWT, Let's take a general 3D signal, for example any $N \times N \times M$ matrix, and apply the following steps (6):

1. Let X be the input 3D signal,

$$X = \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline x_{0,0} & x_{0,1} & x_{0,2} & x_{0,3} \\ \hline x_{1,0} & x_{1,1} & x_{1,2} & x_{1,3} \\ \hline x_{2,0} & x_{2,1} & x_{2,2} & x_{2,3} \\ \hline x_{3,0} & x_{3,1} & x_{3,2} & x_{3,3} \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline x_{0,0} & x_{0,1} & x_{0,2} & x_{0,3} \\ \hline x_{1,0} & x_{1,1} & x_{1,2} & x_{1,3} \\ \hline x_{2,0} & x_{2,1} & x_{2,2} & x_{2,3} \\ \hline x_{3,0} & x_{3,1} & x_{3,2} & x_{3,3} \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline x_{0,0} & x_{0,1} & x_{0,2} & x_{0,3} \\ \hline x_{1,0} & x_{1,1} & x_{1,2} & x_{1,3} \\ \hline x_{2,0} & x_{2,1} & x_{2,2} & x_{2,3} \\ \hline x_{3,0} & x_{3,1} & x_{3,2} & x_{3,3} \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline x_{0,0} & x_{0,1} & x_{0,2} & x_{0,3} \\ \hline x_{1,0} & x_{1,1} & x_{1,2} & x_{1,3} \\ \hline x_{2,0} & x_{2,1} & x_{2,2} & x_{2,3} \\ \hline x_{3,0} & x_{3,1} & x_{3,2} & x_{3,3} \\ \hline \end{array}$$

2. Apply 2D FDMWT algorithm to each $N \times N$ input matrix, which result in
a Y matrix ($2N \times 2N \times M$).

$$Y = \begin{bmatrix} \begin{matrix} a_{0,0} & a_{0,1} & a_{0,2} & a_{0,3} & a_{0,4} & a_{0,5} & a_{0,6} \\ a_{1,0} & a_{1,1} & a_{1,2} & a_{1,3} & a_{1,4} & a_{1,5} & a_{1,6} \\ a_{2,0} & a_{2,1} & a_{2,2} & a_{2,3} & a_{2,4} & a_{2,5} & a_{2,6} \\ a_{3,0} & a_{3,1} & a_{3,2} & a_{3,3} & a_{3,4} & a_{3,5} & a_{3,6} \\ a_{4,0} & a_{4,1} & a_{4,2} & a_{4,3} & a_{4,4} & a_{4,5} & a_{4,6} \\ a_{5,0} & a_{5,1} & a_{5,2} & a_{5,3} & a_{5,4} & a_{5,5} & a_{5,6} \end{matrix} & \begin{matrix} \begin{matrix} b_{0,0} & b_{0,1} & b_{0,2} & b_{0,3} & b_{0,4} & b_{0,5} & b_{0,6} \\ b_{1,0} & b_{1,1} & b_{1,2} & b_{1,3} & b_{1,4} & b_{1,5} & b_{1,6} \\ b_{2,0} & b_{2,1} & b_{2,2} & b_{2,3} & b_{2,4} & b_{2,5} & b_{2,6} \end{matrix} & \begin{matrix} \begin{matrix} c_{0,0} & c_{0,1} & c_{0,2} & c_{0,3} & c_{0,4} & c_{0,5} & c_{0,6} \\ c_{1,0} & c_{1,1} & c_{1,2} & c_{1,3} & c_{1,4} & c_{1,5} & c_{1,6} \\ c_{2,0} & c_{2,1} & c_{2,2} & c_{2,3} & c_{2,4} & c_{2,5} & c_{2,6} \end{matrix} & \begin{matrix} \begin{matrix} d_{0,0} & d_{0,1} & d_{0,2} & d_{0,3} & d_{0,4} & d_{0,5} & d_{0,6} \\ d_{1,0} & d_{1,1} & d_{1,2} & d_{1,3} & d_{1,4} & d_{1,5} & d_{1,6} \\ d_{2,0} & d_{2,1} & d_{2,2} & d_{2,3} & d_{2,4} & d_{2,5} & d_{2,6} \end{matrix} \end{matrix} \end{bmatrix}$$

3. Apply 1D FDMWT algorithm to each $2N \times 2N$ (64 element) in all M matrices in z-direction, which can be done as follows:

- a. For each i, j construct the $M \times 1$ input vector

$$Y(i, j) = [a_{i,j} \quad b_{i,j} \quad c_{i,j} \quad d_{i,j}]_{1 \times M}^T \text{ where } i, j = 0, 1, 2, \dots, 2N-1$$

- b. Preprocessing the input vector $Y(i, j)$ by repeating the input stream with the same stream multiplied by a constant α .

$$Y(i, j) = [a_{i,j} \quad \alpha \cdot a_{i,j} \quad b_{i,j} \quad \alpha \cdot b_{i,j} \quad c_{i,j} \quad \alpha \cdot c_{i,j} \quad d_{i,j} \quad \alpha \cdot d_{i,j}]_{1 \times 2M}^T$$

- c. Construct an $2M \times 2M$ transformation matrix using GHM (Gaussian Mixture Model) low and high pass filters.

- d. Apply matrix multiplication to the $2M \times 2M$ constructed transformation matrix by the $2M \times 1$ preprocessing input vector.

4. Repeat step 3 for all i, j .

5. Finally, a $2N \times 2N \times 2M$ DMW matrix results from the $N \times N \times M$ original matrix using repeated row preprocessing.

A numerical example to compute 3D FDMWT is as follows

- 1- Let X be the input 3D signal,

X=

16	2	3	13	1	2	0	1	1	1	0	1	3	2	1	5
5	11	10	8	1	1	2	0	2	1	1	0	2	1	4	1
9	7	6	12	3	0	1	1	0	2	1	1	3	1	0	1
4	14	15	1	2	1	1	0	3	0	1	2				

- 2- Apply 2D FDMWT algorithm to each 4x4 input matrix, which result in a Y matrix (8x8x4).

Y=

4.8000	4.9400	2.0577	5.5932	-0.3465	0.2192	0.3100	-1.2100
2.4200	1.5800	0.1768	1.8031	-0.2475	0.3889	0.6900	0.3100
1.6476	3.9457	1.3450	-0.1800	0.8450	-0.3800	1.7324	1.5556
4.0517	0.8344	0.5950	3.0700	-0.9050	0.8700	-0.1768	-0.0707
-0.7566	-0.4384	-0.3550	-0.8800	0.1450	-0.0800	0.1768	0.2828
0.6576	0.4101	0.2950	1.2700	-0.2050	0.0700	-0.3182	-0.6364
-0.2700	-1.3400	-0.7000	1.3859	-0.5586	0.2546	-0.8300	-1.3200
-0.4300	1.1400	0.2758	1.3718	0.1344	-0.3253	-0.1700	-1.1800
2.4200	0.8400	1.0536	1.3364	-0.3606	0.3465	-0.2700	0.1700
2.1000	2.1800	1.9587	1.7466	-0.0212	-0.0919	-0.4300	-0.3700
2.1072	1.1879	1.3325	0.1575	-0.0175	0.1575	0.0884	0.9016
2.9557	1.5415	-0.6425	2.6825	-0.4925	0.6825	1.1137	0.2298
-0.2970	0.1980	0.4825	-0.1925	0.1325	-0.1925	-0.2652	-0.1591
-0.0141	-0.2970	-0.2425	0.0825	-0.0925	0.0825	-0.0177	-0.0530
2.4200	1.2600	2.2062	1.0748	-0.1980	0.0849	-0.8400	0.0400
3.9600	1.8200	0.0141	1.7819	-0.4101	0.7920	1.3400	1.3600
1.7466	2.1708	0.8050	0.1050	0.3050	0.0050	1.0253	1.1667
2.1708	0.6859	1.3050	0.3550	-0.1950	0.2550	-0.2475	0.6718
0.3323	0.1909	-0.5450	0.2550	-0.0450	0.1550	0.5303	0.2475
-0.2333	-0.3041	0.4550	0.0050	-0.0450	-0.0950	-0.6010	-0.3889
0.7100	-0.6100	-0.6010	1.0960	-0.4596	0.3889	-0.1300	-0.3700
-0.0100	-0.1900	-0.0354	0.7425	-0.1768	0.0354	-0.3700	-0.6300
20.6000	14.0400	4.0729	19.0636	-2.5739	2.8001	2.7600	-1.1600
15.9600	17.4000	13.1805	11.7663	0.3111	-0.5374	-0.8400	-0.7600
8.8671	13.4775	12.6250	6.7750	1.1750	-1.7750	-2.5244	-1.7183
11.5541	14.1846	13.9750	0.6250	2.0250	-1.4250	-0.1909	4.4336
-0.7495	0.1838	0.5750	0.2250	0.1250	-0.3250	-0.6152	-0.7990
1.6546	-1.0889	-2.9750	2.1750	-0.9250	1.1250	1.2940	0.1202
2.9400	-2.4600	-6.5973	5.9185	-2.1425	2.3122	2.2500	-1.0500
3.4600	-3.9400	-10.3733	11.0521	-3.5143	3.3446	2.5500	-3.7500

- 3- Apply 1D FDMWT algorithm to each 8x8 (64 element) in all 4 matrices in z-direction. Which can be done as follows:

- e. For each i, j construct the 4×1 input vector, for example:

$$Y(1,1) = [20.6 \quad 2.42 \quad 2.42 \quad 4.8] \quad \text{where } i, j = 1, 2, 3, \dots, 8$$

- f. Constructing an 8×8 transformation matrix W , using GHM low and high pass filters.

- g. Apply repeated row preprocessing to the input vector $Y(1,1)$, which results in P vector.

$$P = [20.6 \quad 14.5664 \quad 2.42 \quad 1.7112 \quad 2.42 \quad 1.7112 \quad 4.8 \quad 3.3941]$$

- h. Apply matrix multiplication to the 8×8 constructed transformation matrix by the 8×1 preprocessing input vector, which results in A .

$$A = [21.4197 \quad -1.335 \quad 4.4321 \quad 10.135 \quad -3.755 \quad 4.9738 \quad 5.335 \quad 6.1985]$$

- i. Save the values of A vector in $YY(1,1,1:8)$ matrix. (location of i, j)

- j. Repeat step 3 for all i, j .

2- Finally, a $(8 \times 8 \times 8)$ YY matrix result from the $(4 \times 4 \times 4)$ X , original matrix using repeated row preprocessing.

$$YY(:, :, 1) =$$

21.4197	14.4335	4.9680	19.3280	-2.6320	2.8080	2.3759	-1.1314
17.4797	17.9973	13.0540	12.4040	0.1340	-0.1960	-0.2630	-0.1754
9.5190	14.2630	12.8396	6.7515	1.2926	-1.7550	-2.0640	-1.2060
12.3590	14.3330	14.3882	0.7693	1.9219	-1.3025	-0.2940	4.6740
-0.6010	0.2630	0.3380	0.3309	0.1047	-0.2560	-0.3840	-0.6860
1.5390	-1.2070	-2.7521	2.1553	-0.9348	1.0734	1.0260	-0.0460
3.2117	-2.6941	-6.7860	6.3240	-2.3160	2.4540	2.1722	-1.1964
3.4210	-3.9810	-10.2840	11.2560	-3.5540	3.3260	2.3674	-3.9796

$$YY(:, :, 2) =$$

-1.3350	-1.6060	1.4945	-2.6704	0.2358	-0.3864	-1.4465	0.3815
1.0790	-1.1760	-2.0439	-0.2266	-0.4458	0.8128	1.2775	1.3175
0.4356	-0.4741	-1.4277	-1.1990	0.0072	0.4260	1.4188	1.6447
0.4356	-1.7646	-1.7777	0.8635	-0.6927	0.6885	0.1460	-0.1761
0.4144	0.2259	-0.4702	0.1835	-0.0353	0.1585	0.5385	0.3330
-0.5897	-0.1807	0.9397	-0.4690	0.1247	-0.2940	-0.8192	-0.3776
-0.1940	-0.0325	0.9627	-0.1492	0.0506	-0.2128	-0.7765	-0.3710
-1.0460	0.3525	2.3571	-1.8696	0.5823	-0.7453	-1.2085	0.0560

YY(:,3) =

4.4321	2.9274	1.9160	3.6960	-0.5040	0.4360	-0.1358	-0.3451
3.1056	2.8284	2.0140	2.4940	-0.1260	0.0740	-0.1329	-0.2348
2.7850	2.8500	1.8897	0.0795	0.3412	-0.0053	0.8225	1.5525
4.6450	1.8800	-0.3836	3.9580	-0.8715	1.0448	1.0275	0.1975
-0.6150	0.0100	0.3270	-0.5639	0.1927	-0.2245	-0.1875	-0.0375
0.2650	-0.1200	-0.1149	0.6205	-0.1785	0.1114	-0.1525	-0.3225
-1.0847	-0.6081	0.2945	0.7945	-0.1355	-0.2455	-1.1589	-1.5351
-1.3902	-0.1697	1.2055	-0.3945	0.2355	-0.5545	-1.2452	-1.0105

YY(:,4) =

10.1350	8.6740	2.8557	10.7116	-1.0193	0.9747	1.2185	-1.5335
6.4690	6.1940	3.7296	4.8044	-0.1170	0.1870	0.4225	0.0725
3.7166	7.4455	4.7585	1.8247	1.1435	-0.9252	0.8195	0.7237
6.6157	4.7054	4.8210	2.5498	-0.1440	0.2498	-0.4356	1.1833
-0.9009	-0.4105	-0.2340	-0.7427	0.1510	-0.1428	0.0099	0.0484
1.1356	0.1375	-0.5865	1.8423	-0.4515	0.3923	0.1195	-0.5385
0.7860	-1.9725	-2.7337	2.9957	-1.1710	0.9875	0.0560	-1.3535
0.8740	0.0425	-3.0681	4.7790	-0.9539	0.7768	0.8590	-2.1115

YY(:,5) =

-3.7550	-2.8660	-0.7117	-3.7452	0.4338	-0.4713	-0.6065	0.3415
-2.8810	-2.9960	-2.0580	-2.0085	-0.0357	0.0209	-0.0625	-0.0425
-1.3110	-2.6449	-2.2327	-1.3040	-0.2978	0.4210	0.3935	0.4780
-1.7352	-2.4505	-3.0827	0.5085	-0.4978	0.4335	0.3935	-0.8478
0.0820	0.0350	0.0747	-0.0715	0.0097	0.0035	0.0081	0.0856
-0.3564	0.1234	0.4847	-0.4740	0.1697	-0.1990	-0.2181	0.0113
-0.9040	0.5775	1.5638	-1.2452	0.5102	-0.6017	-0.6465	-0.0010
-1.0360	0.5425	2.3925	-2.6121	0.7591	-0.7806	-0.8385	0.6860

YY(:,6) =

4.9738	3.1763	0.0495	4.8795	-0.7305	0.8695	1.1787	-0.1959
2.7139	4.5764	4.5375	2.8075	0.3575	-0.7225	-1.3216	-1.2594
2.1740	2.6555	3.5288	1.9290	0.0711	-0.4115	-1.4515	-0.9560
2.8540	4.1705	2.8076	0.8719	0.5519	-0.3373	0.5885	0.9290
-0.4960	0.0455	0.7393	-0.1181	0.1100	-0.2666	-0.6365	-0.4710
0.5640	-0.2695	-1.2548	0.5572	-0.2577	0.4087	0.7635	0.3040
-0.0170	-0.2298	-1.1805	0.9670	-0.2305	0.2370	0.4320	-0.3861
0.4978	-1.3541	-2.4645	2.1380	-0.8145	0.7680	0.4660	-0.7948

YY(:,7) =

5.3350	3.7340	0.7980	5.1184	-0.6728	0.7555	0.9085	-0.3235
4.0490	4.6140	3.5529	3.0013	0.1305	-0.2019	-0.2675	-0.2375
2.0690	3.4998	3.4135	2.0047	0.2985	-0.5452	-0.9129	-0.8319
2.5640	3.8711	4.2260	-0.5202	0.7610	-0.6202	-0.2588	1.2541

-0.1442	0.0279	0.1210	0.1373	0.0060	-0.0628	-0.1669	-0.2344
0.4780	-0.2726	-0.8815	0.5723	-0.2465	0.3222	0.4377	0.0979
1.0560	-0.6325	-2.0336	1.6097	-0.6124	0.7329	0.8860	-0.0335
1.3040	-1.0975	-3.3439	3.4072	-1.0882	1.1020	1.0290	-0.9315

YY(:,8) =

6.1985	2.9614	0.5605	4.8305	-0.9595	1.1405	0.9567	0.3231
5.5451	6.8646	6.0325	4.2125	0.3125	-0.5575	-1.0119	-0.7205
3.1860	3.3895	4.8203	3.0261	-0.0658	-0.4670	-2.2210	-1.5465
3.0060	5.8745	5.2764	-0.9549	1.3096	-0.9832	0.3640	1.9435
0.0560	0.3995	0.6449	0.5830	0.0014	-0.1524	-0.4860	-0.5815
0.2960	-0.7855	-1.5507	0.1375	-0.2850	0.4628	0.7890	0.4685
1.0918	-0.1591	-2.1420	1.6105	-0.4920	0.6905	1.2615	0.1421
1.3972	-2.5703	-4.2630	3.4845	-1.5130	1.5045	0.8811	-0.9412

A general computer program computing a single-level 3D FDMWT using an over-sampled scheme of preprocessing (repeated row preprocessing) is written using MATHLAB V.7.0 for a general $N \times N \times M$ 3D signal (or image). An example test is applied to "horse image". It consists of $128 \times 128 \times 4$ elements as shown in Fig. (1.a). The size of array must be a power of two in each dimension. The size of the array is scaled to the closest power of two i.e. $256 \times 256 \times 4$. The algorithm is initially run 2DMWT for all 4 slices as shown in fig(1.b). Then a 1D DMWT is applied in z-direction as shown in fig(1.c) which represent the 3D MWT coefficients.



a)



b)



c)

Fig-1: Steps of applying the 3D MWT a)original image slices b)after applying 2DMWT(step 2)
c) after applying 1DMWT(step 3,4,5)

4- The main flow chart of the proposed denoising method:

The flowchart of the 3FDMWT denoising process is shown in fig (2):

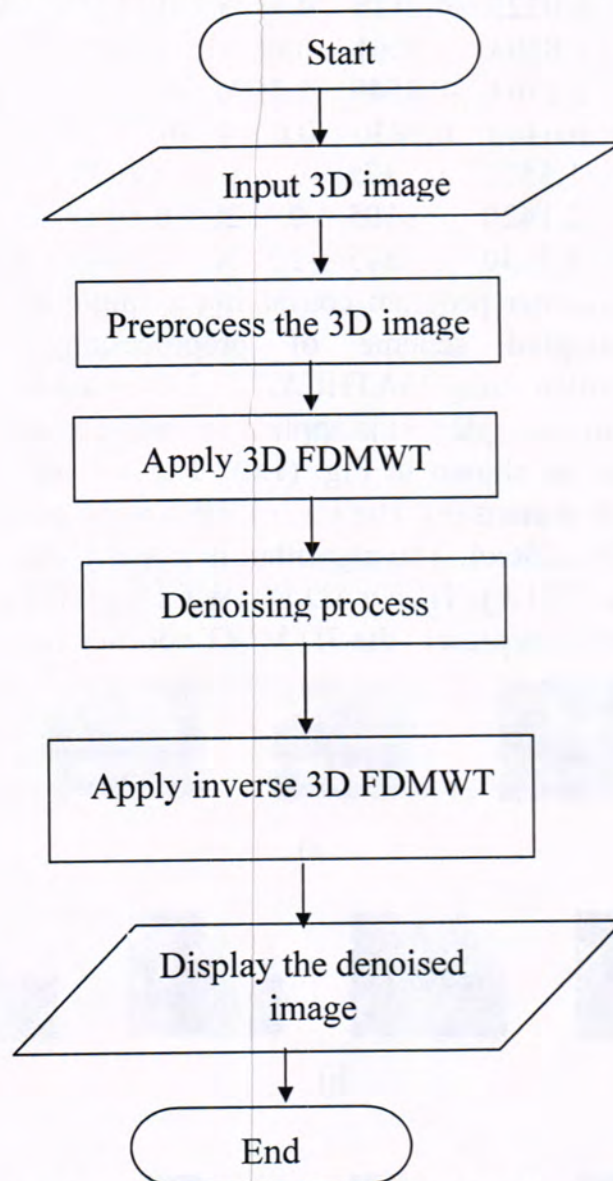


Fig -2: Flow chart of the 3FDMWT image denoising

4.1 The Data Base

The input 3D images are provided firstly from internet like a Rotating Rubic's Cube, in this image sequence, a Rubic's cube is rotating

counterclockwise on a turntable. The motion field induced by the rotation of the cube includes velocities less than 2 pixel/frame (velocities on the tunable range from 1.2 to 1.4 pixels/frame, and those on the cube are between 0.2 and 0.5 pixels/frame), secondly by taking a single 2D gray image and repeat it to represent number of slices like horse, fruit, cat, house and other, thirdly a color image consist of three bands (red green blue) also represent a 3D image.

Thirdly, by using `im2topography` function which convert a 2D image to a no. of slices to represent a 3D (volume image), in this step the colored image is firstly converted to gray scale image then finding the maximum and minimum value of the image next mapping the image to maximum and minimum depth level by splitting a single image to a different depth slices by putting all the pixels corresponding to the same depth level in a separate image as shown in Fig(3) which represent a no. of slices for the horse image



Fig-3: Slices of the horse image

4.2 Preprocess the 3D image

The slices images are resized by using function `imresize` facility in MATLAB to make all slices are power of 2 of size $256 \times 256 \times 4$, so 3DMWT can be applied on it. The slices are arranged sequentially to form the 3D image.

Adding noise to 3D image by using(`imnoise` function facility) with different noise standard deviation values to represent the 3D noise image as shown in Fig(4) For a zero mean and standard deviation of (0.001,0.005,0.009,0.01,0.02) .

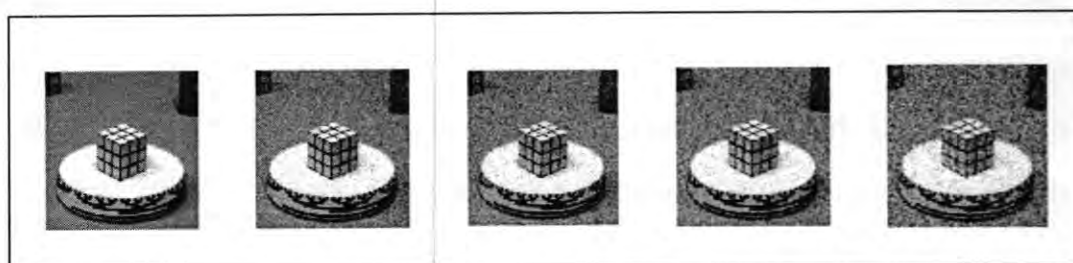


Fig-4: Images with different noise variance

If the value of the noise standard deviation is not recognized (the received 3D noise image) a MAD(Median Absolute Deviation) in order to calculate the threshold values ,one has to have a prior knowledge of the noise variance .This knowledge however is usually unavailable in practical applications (7).

For practical use, it is important to estimate the noise level from the data rather than to assume that the noise level is known. Donoho suggested a method to estimate the standard deviation of the noise in the case of Additive White Gaussian Noise (AWGN) from the noisy image. This method works in the wavelet domain. Its accuracy is based on the amount of the energy compression of the signal that the basis functions can do achieve

it, by translating most of the energy of the signal into a few big coefficients, leaving the other coefficients nearly sparse.

The proposed method consists of the following steps:

- 1- Take the wavelete transform of level L to the noisy image.
- 2- From the finest resolution level(i.e. $D_k^{j_0}$, where $j_0 = -[(\log 2(N)) - 1]$. Calculate the Median Absolute Deviation (MAD)of the sub-band detail coefficients ($D_k^{j_0}$) through the relationship:

$$\hat{\sigma}_x = \frac{MAD[D_k^{j_0}]}{0.6745} \quad \text{for } k = 0,1,2, \dots, 2^{j_0}-1 \quad \dots(1)$$

- 3- Where MAD denotes Median Absolute Deviation from zero,it is defined as:

$$MAD(V_i) = \text{Median}(|v_i|) \quad \dots(2)$$

In step 1, that computes the DWT of level L of the noisy image,the selection of wavelet basis function is an important mater, it controls or determines the degree of the energy compression in the wavelet domain. Choose a basis function that compresses most of the energy of the signal in a few large coefficients while most of the coefficients are of small values (nearly zero). In case of adding AWGN, the latter (i.e. small magnitude coefficients) will represents the noise components.

In step 2 the estimation of the standard deviation of the noise by assuming that most of the coefficients of the sub-band detail coefficients are “pure noise coefficients” (coefficients that reflects the noise components, i.e. where coefficients of original signal are zero).

The algorithm is applied on three images(horse,house and cat) corrupted by AWGN with standard deviation σ_x .

$=\{5,10,15,20,25,30,35,40,45,50,55,60\}$.The estimator gives close result to the true actual ones with excellent accuracy defined by:

$$\text{Accuracy} = \frac{|\sigma_z - \sigma_{\text{estimated}}|}{\sigma_z} * 100\% \quad \dots(3)$$

The estimated value are tabulated in table(1). The estimated standard deviations versus the actual (true) ones are plotted in fig(5). Note that the estimated curves is very close to the ideal (true one).

Table -1: Results of estimated standard deviation ($\sigma_{\text{estimated}}$)

True value of σ_z	Horse		House		Cat	
	$\sigma_{\text{estimated}}$	Accuracy %	$\sigma_{\text{estimated}}$	Accuracy %	$\sigma_{\text{estimated}}$	Accuracy %
5	4.87	2.609	5.025	0.505	4.928	1.44
10	9.836	1.643	9.96	0.397	10.157	1.575
15	15.014	0.096	15.18	1.202	14.959	0.274
20	20.035	0.177	20.052	0.26	19.838	0.809
25	24.979	0.083	24.96	0.16	24.269	2.925
30	30.592	1.974	29.083	3.058	29.494	1.688
35	35.297	0.85	34.468	1.519	34.909	0.26
40	39.396	1.51	39.705	0.739	39.174	2.065
45	44.768	0.515	44.346	1.454	44.759	0.536
50	50.531	1.061	48.732	2.536	48.597	2.805
55	55.117	0.212	54.788	0.386	55.266	0.484
60	58.67	2.217	58.488	2.52	59.541	0.765

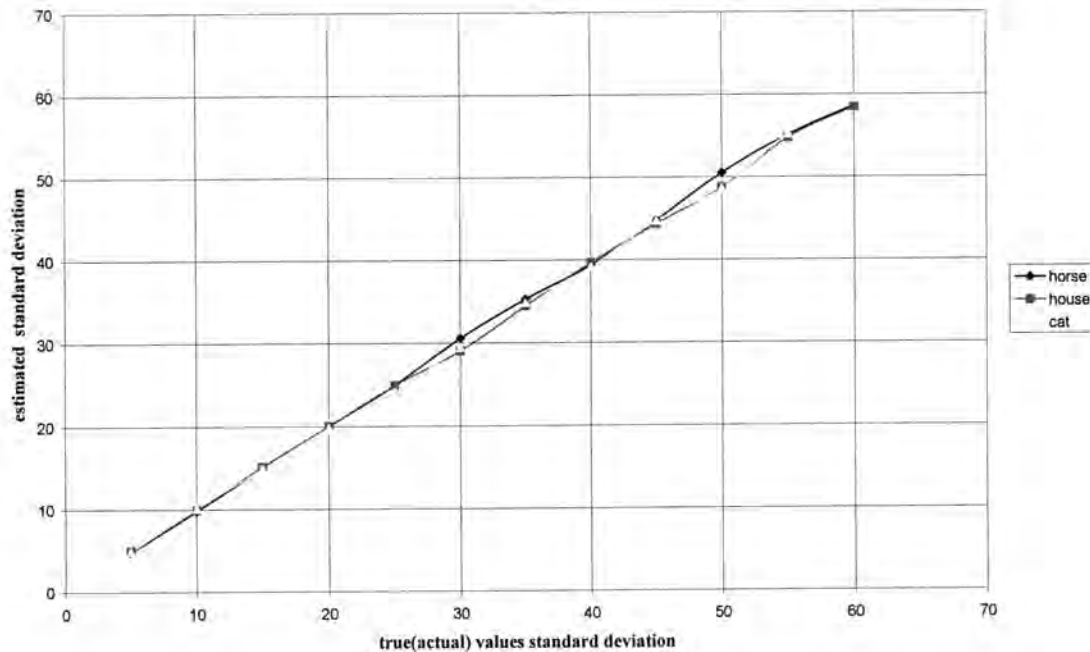


Figure-5: Estimated curves versus true values of the standard deviations

4.3 The Reconstruction Process

Inverse 3DMWT was applied to the denoised 3D FDMWT coefficients to reconstruct the denoised image and display it, the details of inverse DMWT was described below:

To reconstruct the original signal from the discrete multiwavelets transformed signal, the inverse discrete multiwavelets transform (IFDMWT) should be used. Reconstruction matrix which is the inverse (or transpose) of the transformation matrix of GHM four multifilters matrices and can be used for computing IDMWT. An over-sampled scheme of post-processing should be used in computing IFDMWT.

To compute the inverse 3FDMWT the following steps are used:

1. Let X be the $2N \times 2N \times 2M$ multiwavelet transformed matrix
2. Construct $2M \times 2M$ reconstruction matrix, W_2 .

3. Apply 1D IFDMWT algorithm to each $2N \times 2N$ element in all $2M$ matrices in z -direction.
4. Construct $2N \times 2N$ reconstruction matrix, W_2 .
5. Apply 2D IFDMWT algorithm to each $2N \times 2N$ matrix result from step

A numerical example for the IFDMWT is as follows:

1. Let YY be the $8 \times 8 \times 8$ multiwavelets transformed matrix,

$YY(:, :, 1) =$

21.4197	14.4335	4.9680	19.3280	-2.6320	2.8080	2.3759	-1.1314
17.4797	17.9973	13.0540	12.4040	0.1340	-0.1960	-0.2630	-0.1754
9.5190	14.2630	12.8396	6.7515	1.2926	-1.7550	-2.0640	-1.2060
12.3590	14.3330	14.3882	0.7693	1.9219	-1.3025	-0.2940	4.6740
-0.6010	0.2630	0.3380	0.3309	0.1047	-0.2560	-0.3840	-0.6860
1.5390	-1.2070	-2.7521	2.1553	-0.9348	1.0734	1.0260	-0.0460
3.2117	-2.6941	-6.7860	6.3240	-2.3160	2.4540	2.1722	-1.1964
3.4210	-3.9810	-10.2840	11.2560	-3.5540	3.3260	2.3674	-3.9796

$YY(:, :, 2) =$

-1.3350	-1.6060	1.4945	-2.6704	0.2358	-0.3864	-1.4465	0.3815
1.0790	-1.1760	-2.0439	-0.2266	-0.4458	0.8128	1.2775	1.3175
0.4356	-0.4741	-1.4277	-1.1990	0.0072	0.4260	1.4188	1.6447
0.4356	-1.7646	-1.7777	0.8635	-0.6927	0.6885	0.1460	-0.1761
0.4144	0.2259	-0.4702	0.1835	-0.0353	0.1585	0.5385	0.3330
-0.5897	-0.1807	0.9397	-0.4690	0.1247	-0.2940	-0.8192	-0.3776
-0.1940	-0.0325	0.9627	-0.1492	0.0506	-0.2128	-0.7765	-0.3710
-1.0460	0.3525	2.3571	-1.8696	0.5823	-0.7453	-1.2085	0.0560

$YY(:, :, 3) =$

4.4321	2.9274	1.9160	3.6960	-0.5040	0.4360	-0.1358	-0.3451
3.1056	2.8284	2.0140	2.4940	-0.1260	0.0740	-0.1329	-0.2348
2.7850	2.8500	1.8897	0.0795	0.3412	-0.0053	0.8225	1.5525
4.6450	1.8800	-0.3836	3.9580	-0.8715	1.0448	1.0275	0.1975
-0.6150	0.0100	0.3270	-0.5639	0.1927	-0.2245	-0.1875	-0.0375
0.2650	-0.1200	-0.1149	0.6205	-0.1785	0.1114	-0.1525	-0.3225
-1.0847	-0.6081	0.2945	0.7945	-0.1355	-0.2455	-1.1589	-1.5351
-1.3902	-0.1697	1.2055	-0.3945	0.2355	-0.5545	-1.2452	-1.0105

$YY(:, :, 4) =$

10.1350	8.6740	2.8557	10.7116	-1.0193	0.9747	1.2185	-1.5335
6.4690	6.1940	3.7296	4.8044	-0.1170	0.1870	0.4225	0.0725

3.7166	7.4455	4.7585	1.8247	1.1435	-0.9252	0.8195	0.7237
6.6157	4.7054	4.8210	2.5498	-0.1440	0.2498	-0.4356	1.1833
-0.9009	-0.4105	-0.2340	-0.7427	0.1510	-0.1428	0.0099	0.0484
1.1356	0.1375	-0.5865	1.8423	-0.4515	0.3923	0.1195	-0.5385
0.7860	-1.9725	-2.7337	2.9957	-1.1710	0.9875	0.0560	-1.3535
0.8740	0.0425	-3.0681	4.7790	-0.9539	0.7768	0.8590	-2.1115

YY(:,5) =

-3.7550	-2.8660	-0.7117	-3.7452	0.4338	-0.4713	-0.6065	0.3415
-2.8810	-2.9960	-2.0580	-2.0085	-0.0357	0.0209	-0.0625	-0.0425
-1.3110	-2.6449	-2.2327	-1.3040	-0.2978	0.4210	0.3935	0.4780
-1.7352	-2.4505	-3.0827	0.5085	-0.4978	0.4335	0.3935	-0.8478
0.0820	0.0350	0.0747	-0.0715	0.0097	0.0035	0.0081	0.0856
-0.3564	0.1234	0.4847	-0.4740	0.1697	-0.1990	-0.2181	0.0113
-0.9040	0.5775	1.5638	-1.2452	0.5102	-0.6017	-0.6465	-0.0010
-1.0360	0.5425	2.3925	-2.6121	0.7591	-0.7806	-0.8385	0.6860

YY(:,6) =

4.9738	3.1763	0.0495	4.8795	-0.7305	0.8695	1.1787	-0.1959
2.7139	4.5764	4.5375	2.8075	0.3575	-0.7225	-1.3216	-1.2594
2.1740	2.6555	3.5288	1.9290	0.0711	-0.4115	-1.4515	-0.9560
2.8540	4.1705	2.8076	0.8719	0.5519	-0.3373	0.5885	0.9290
-0.4960	0.0455	0.7393	-0.1181	0.1100	-0.2666	-0.6365	-0.4710
0.5640	-0.2695	-1.2548	0.5572	-0.2577	0.4087	0.7635	0.3040
-0.0170	-0.2298	-1.1805	0.9670	-0.2305	0.2370	0.4320	-0.3861
0.4978	-1.3541	-2.4645	2.1380	-0.8145	0.7680	0.4660	-0.7948

YY(:,7) =

5.3350	3.7340	0.7980	5.1184	-0.6728	0.7555	0.9085	-0.3235
4.0490	4.6140	3.5529	3.0013	0.1305	-0.2019	-0.2675	-0.2375
2.0690	3.4998	3.4135	2.0047	0.2985	-0.5452	-0.9129	-0.8319
2.5640	3.8711	4.2260	-0.5202	0.7610	-0.6202	-0.2588	1.2541
-0.1442	0.0279	0.1210	0.1373	0.0060	-0.0628	-0.1669	-0.2344
0.4780	-0.2726	-0.8815	0.5723	-0.2465	0.3222	0.4377	0.0979
1.0560	-0.6325	-2.0336	1.6097	-0.6124	0.7329	0.8860	-0.0335
1.3040	-1.0975	-3.3439	3.4072	-1.0882	1.1020	1.0290	-0.9315

YY(:,8) =

6.1985	2.9614	0.5605	4.8305	-0.9595	1.1405	0.9567	0.3231
5.5451	6.8646	6.0325	4.2125	0.3125	-0.5575	-1.0119	-0.7205

3.1860	3.3895	4.8203	3.0261	-0.0658	-0.4670	-2.2210	-1.5465
3.0060	5.8745	5.2764	-0.9549	1.3096	-0.9832	0.3640	1.9435
0.0560	0.3995	0.6449	0.5830	0.0014	-0.1524	-0.4860	-0.5815
0.2960	-0.7855	-1.5507	0.1375	-0.2850	0.4628	0.7890	0.4685
1.0918	-0.1591	-2.1420	1.6105	-0.4920	0.6905	1.2615	0.1421
1.3972	-2.5703	-4.2630	3.4845	-1.5130	1.5045	0.8811	-0.9412

2. Apply 1D IFDMWT algorithm to each 8x8 (64 element) in all 4 matrices in z-direction. Which can be done as follows:

k. For each i, j construct the 8x1 input vector, for example:

$$Y(1,1) = [21.4197 \quad -1.3350 \quad 4.4321 \quad 10.1350 \quad -3.7550 \quad 4.9738 \quad 5.3350 \quad 6.1985]$$

l. Constructing an 8x8 reconstruction matrix W_2 ,

m. Apply matrix multiplication to the 8x8 constructed transformation matrix by the 8x1 preprocessing input vector, which results in P.

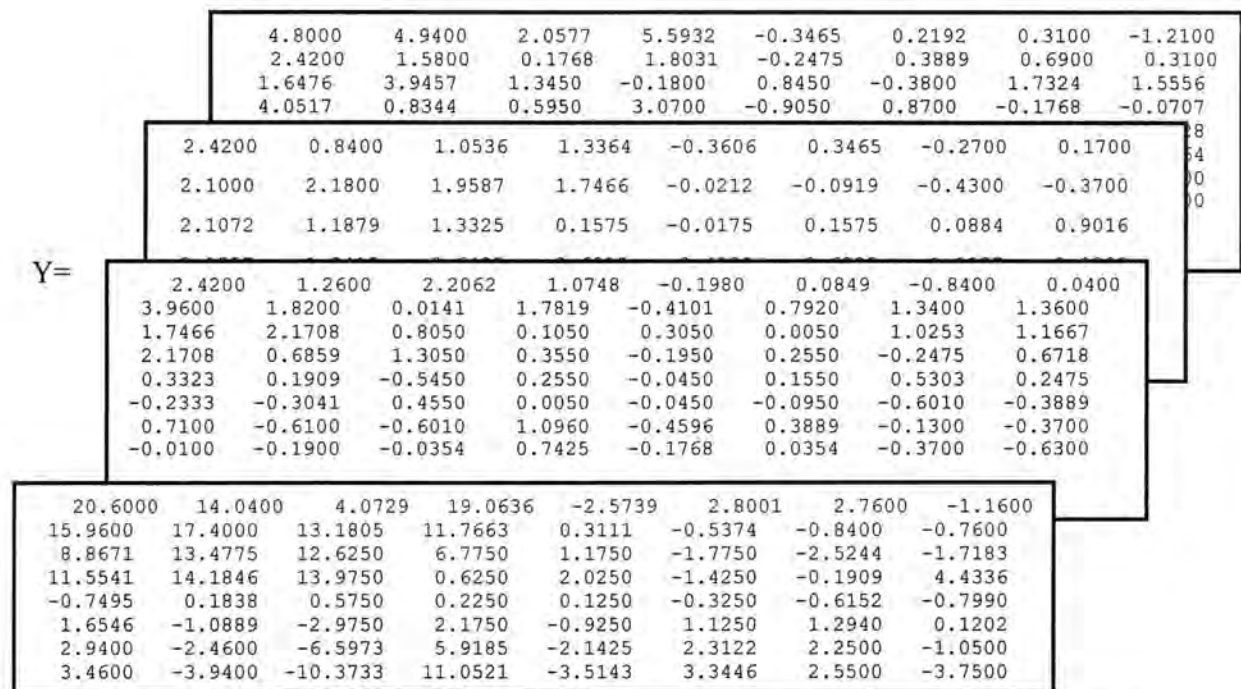
$$P = [20.6 \quad 14.5664 \quad 2.42 \quad 1.7112 \quad 2.42 \quad 1.7112 \quad 4.8 \quad 3.3941]$$

n. Postprocessing [P], which results in A vector.

$$P = [20.6 \quad 2.42 \quad 2.42 \quad 4.8 \quad]$$

o. Save the values of A vector in $Y(1,1,1:8)$ matrix. (location of i, j)

p. Repeat step 3 for all i, j .



3. Apply 2D IFDMWT algorithm to each 4x4 input matrix, which result in a XX matrix (4x4x4).

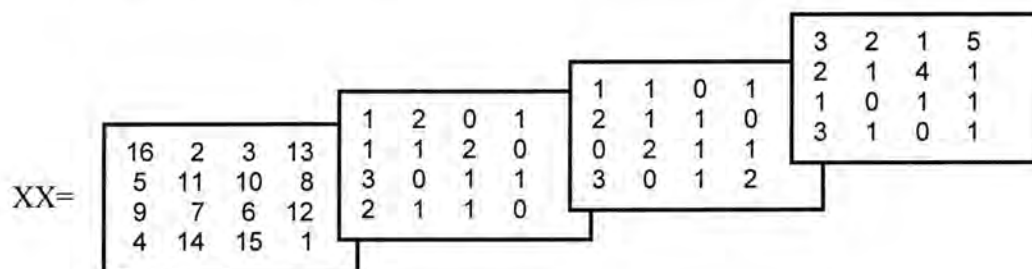


Fig-6: shows the complete 3D MWT process including the forward and inverse process.

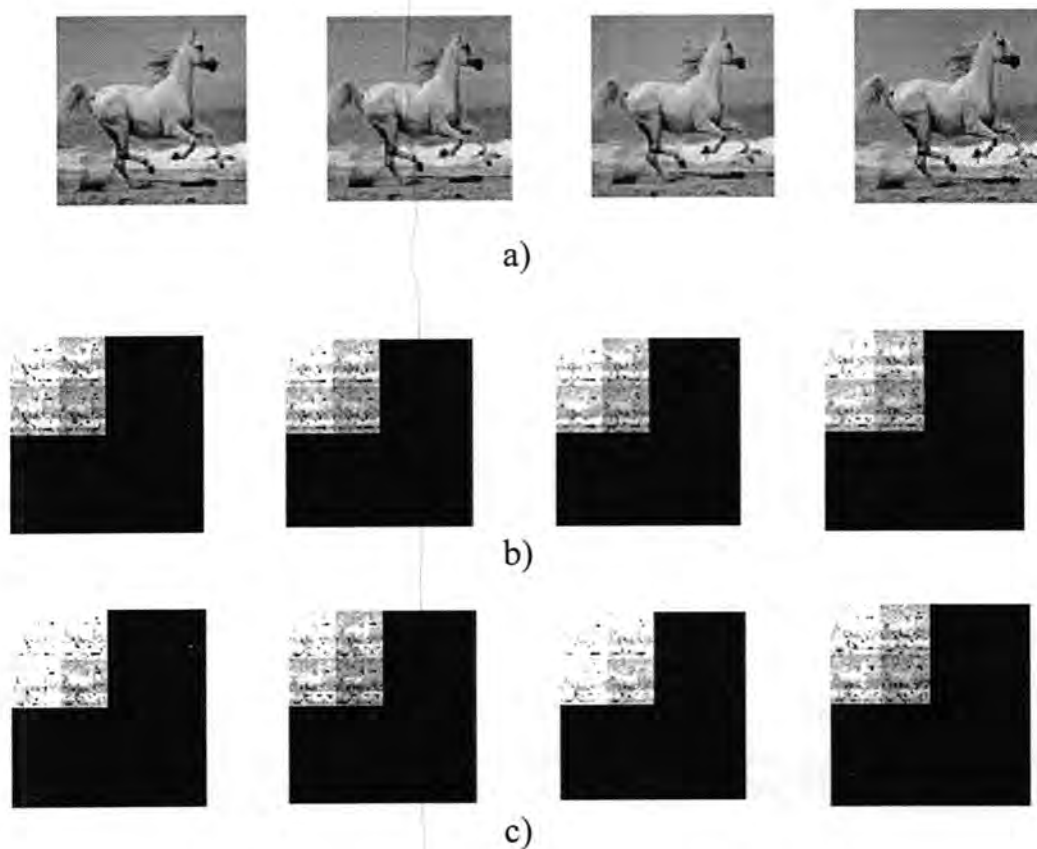


Fig-6:Steps of applying the 3D MWT, a)original slices($256 \times 256 \times 4$), b)slices after applying 3D MWT($512 \times 512 \times 8$), c)slices after applying inverse 3D MWT($256 \times 256 \times 4$)

4.4 Display the denoised image

To display the 3D denoised image on the screen by using a function consists of different types of visualization which Includes:

1. Orthogonal slices - each slice individually, as well as three orthogonal slices on one plot.
2. Rendered volume through showing series of z-slices. Enter the number of slices to display('1' - all, '2' - every second, etc.).

3. Isosurfaces:

- one for a single value
- multiple for multiple values of interest to one figure (each with different color)

5- Evaluation Test of the 3D MWT

3D MWT is applied to the same image (horse image) with different denoising methods the results are shown in tables (2-7) to compare between different methods by using objective criteria (SNR and the correlation value) with different noise variance ranged from (0.001-0.057) for example Fig(7) gives horse image with different noise variance by using a Matlab imnoise function.



Fig-7:image with different noise variance

Table-2: 3D denoising by soft threshold

NOISE VARIANCE	MSE(I/P)	SNR(I/P)	MSE(O/P)	SNR(O/P)	correlation
0.001	0.001	25.441	0.0009	26.023	0.98115
0.005	0.005	18.523	0.0013	24.442	0.94604
0.009	0.009	15.98	0.0017	23.25	0.91572
0.013	0.013	14.418	0.0021	22.296	0.89257
0.017	0.016	13.299	0.0025	21.534	0.88532
0.021	0.02	12.404	0.0029	20.885	0.86124
0.025	0.024	11.698	0.0032	20.34	0.83082
0.029	0.027	11.082	0.0037	19.791	0.82815
0.033	0.031	10.58	0.004	19.422	0.80694
0.037	0.034	10.097	0.0044	18.978	0.83322
0.041	0.037	9.718	0.0048	18.634	0.82645
0.045	0.041	9.335	0.0052	18.283	0.77905
0.049	0.044	9.053	0.0055	18.025	0.79207
0.053	0.047	8.738	0.0059	17.704	0.77652
0.057	0.05	8.491	0.0063	17.471	0.76794

Table-3: 3D denoising by hard threshold

NOISE VARIANCE	MSE(I/P)	SNR(I/P)	MSE(O/P)	SNR(O/P)	correlation
0.001	0.001	25.449	0.0009	26.018	0.983
0.005	0.005	18.496	0.0013	24.433	0.9472
0.009	0.009	16.005	0.0017	23.236	0.9174
0.013	0.013	14.41	0.0021	22.318	0.8943
0.017	0.016	13.276	0.0025	21.528	0.8708
0.021	0.02	12.398	0.0029	20.828	0.8555
0.025	0.024	11.676	0.0032	20.325	0.8568
0.029	0.027	11.079	0.0036	19.861	0.8269
0.033	0.031	10.567	0.004	19.426	0.8181
0.037	0.034	10.118	0.0044	18.981	0.8036
0.041	0.037	9.703	0.0048	18.603	0.7881
0.045	0.04	9.372	0.0051	18.343	0.7875
0.049	0.044	9.044	0.0055	18.004	0.7817
0.053	0.047	8.751	0.0059	17.757	0.7799
0.057	0.05	8.484	0.0063	17.464	0.7874

Table-4: 3D image denoising by Ridgelet transform

Noise variance	MSE(I/P)	SNR(I/P)	MSE(O/P)	SNR(O/P)	correlation
0.001	0.001	25.475	0.0007	27.283	0.98843
0.005	0.005	18.498	0.0012	24.778	0.95156
0.009	0.009	15.983	0.0016	23.388	0.91982
0.013	0.013	14.433	0.002	22.388	0.90141
0.017	0.016	13.288	0.0024	21.592	0.87571
0.021	0.02	12.419	0.0028	20.936	0.86269
0.025	0.024	11.686	0.0033	20.304	0.86934
0.029	0.027	11.099	0.0036	19.87	0.81602
0.033	0.031	10.548	0.004	19.371	0.82983
0.037	0.034	10.117	0.0044	18.99	0.81505
0.041	0.038	9.689	0.0048	18.604	0.79411
0.045	0.04	9.371	0.0052	18.316	0.7915
0.049	0.044	9.024	0.0056	17.969	0.77414
0.053	0.047	8.753	0.0059	17.716	0.77979
0.057	0.05	8.49	0.0062	17.508	0.78665

Table-5: 3D image denoising by curvelet transform

Noise variance	MSE(I/P)	SNR(I/P)	MSE(O/P)	SNR(O/P)	correlation
0.001	0.001	25.441	0.0006	28.025	0.99735
0.005	0.005	18.523	0.0011	24.952	0.98892
0.009	0.009	15.98	0.0017	23.198	0.97269
0.013	0.013	14.418	0.0022	21.964	0.96711
0.017	0.016	13.299	0.0027	21.052	0.95288
0.021	0.02	12.404	0.0033	20.3	0.94995
0.025	0.024	11.698	0.0037	19.707	0.9424
0.029	0.027	11.082	0.0043	19.149	0.94662
0.033	0.031	10.58	0.0047	18.728	0.92006
0.037	0.034	10.097	0.0052	18.264	0.91369
0.041	0.037	9.718	0.0056	17.935	0.9134
0.045	0.041	9.335	0.0061	17.587	0.91488
0.049	0.044	9.053	0.0065	17.305	0.89807
0.053	0.047	8.738	0.0069	17.022	0.89864
0.057	0.05	8.491	0.0073	16.783	0.88863

Table-6: 3D image denoising by walidlet transform

Noise variance	MSE(I/P)	SNR(I/P)	MSE(O/P)	SNR(O/P)	correlation
0.001	0.001	25.449	0.0005	28.45	0.99802
0.005	0.005	18.496	0.0011	24.931	0.98695
0.009	0.009	16.005	0.0017	23.147	0.97275
0.013	0.013	14.41	0.0022	21.972	0.9523
0.017	0.016	13.276	0.0027	21.069	0.94697
0.021	0.02	12.398	0.0033	20.319	0.94264
0.025	0.024	11.676	0.0037	19.804	0.92068
0.029	0.027	11.079	0.0041	19.347	0.89631
0.033	0.031	10.567	0.0045	18.906	0.91355
0.037	0.034	10.118	0.0049	18.524	0.89883
0.041	0.037	9.703	0.0054	18.146	0.87388
0.045	0.04	9.372	0.0057	17.907	0.86737
0.049	0.044	9.044	0.0061	17.587	0.87829
0.053	0.047	8.751	0.0064	17.369	0.85637
0.057	0.05	8.484	0.0068	17.095	0.85828

Table-7: 3D image denoising by multiwalidlet transform

Noise variance	MSE(I/P)	SNR(I/P)	MSE(O/P)	SNR(O/P)	correlation
0.001	0.001	25.447	0.0009	25.996	0.98295
0.005	0.005	18.518	0.0013	24.419	0.94721
0.009	0.009	15.982	0.0017	23.23	0.91761
0.013	0.013	14.434	0.0021	22.309	0.89343
0.017	0.016	13.292	0.0025	21.546	0.87066
0.021	0.02	12.384	0.0029	20.842	0.85508
0.025	0.024	11.679	0.0033	20.294	0.85769
0.029	0.027	11.086	0.0036	19.823	0.82684
0.033	0.031	10.544	0.0041	19.327	0.81816
0.037	0.034	10.1	0.0045	18.91	0.80234
0.041	0.037	9.722	0.0048	18.595	0.78701
0.045	0.041	9.338	0.0052	18.26	0.78377
0.049	0.044	9.033	0.0056	17.982	0.78012
0.053	0.047	8.738	0.006	17.685	0.77923
0.057	0.05	8.473	0.0063	17.462	0.78535

Table-8: SNR for all methods

noise variance	SNR(O/P) soft	SNR(O/P) hard	SNR(O/P) Ridgelet	SNR(O/P) curvelet	SNR(O/P) walidlet	SNR(O/P) multiwalidlet
0.001	26.023	26.018	27.283	28.025	28.45	25.996
0.005	24.442	24.433	24.778	24.952	24.931	24.419
0.009	23.25	23.236	23.388	23.198	23.147	23.23
0.013	22.296	22.318	22.388	21.964	21.972	22.309
0.017	21.534	21.528	21.592	21.052	21.069	21.546
0.021	20.885	20.828	20.936	20.3	20.319	20.842
0.025	20.34	20.325	20.304	19.707	19.804	20.294
0.029	19.791	19.861	19.87	19.149	19.347	19.823
0.033	19.422	19.426	19.371	18.728	18.906	19.327
0.037	18.978	18.981	18.99	18.264	18.524	18.91
0.041	18.634	18.603	18.604	17.935	18.146	18.595
0.045	18.283	18.343	18.316	17.587	17.907	18.26
0.049	18.025	18.004	17.969	17.305	17.587	17.982
0.053	17.704	17.757	17.716	17.022	17.369	17.685
0.057	17.471	17.464	17.508	16.783	17.095	17.462

Table-9: Correlation value for all methods

noise variance	correlation soft	correlation hard	correlation ridg	correlation curv	correlation walid	correlation multwalid
0.001	0.98115	0.983	0.98843	0.99735	0.99802	0.98295
0.005	0.94604	0.9472	0.95156	0.98892	0.98695	0.94721
0.009	0.91572	0.9174	0.91982	0.97269	0.97275	0.91761
0.013	0.89257	0.8943	0.90141	0.96711	0.9523	0.89343
0.017	0.88532	0.8708	0.87571	0.95288	0.94697	0.87066
0.021	0.86124	0.8555	0.86269	0.94995	0.94264	0.85508
0.025	0.83082	0.8568	0.86934	0.9424	0.92068	0.85769
0.029	0.82815	0.8269	0.81602	0.94662	0.89631	0.82684
0.033	0.80694	0.8181	0.82983	0.92006	0.91355	0.81816
0.037	0.83322	0.8036	0.81505	0.91369	0.89883	0.80234
0.041	0.82645	0.7881	0.79411	0.9134	0.87388	0.78701
0.045	0.77905	0.7875	0.7915	0.91488	0.86737	0.78377
0.049	0.79207	0.7817	0.77414	0.89807	0.87829	0.78012
0.053	0.77652	0.7799	0.77979	0.89864	0.85637	0.77923
0.057	0.76794	0.7874	0.78665	0.88863	0.85828	0.78535

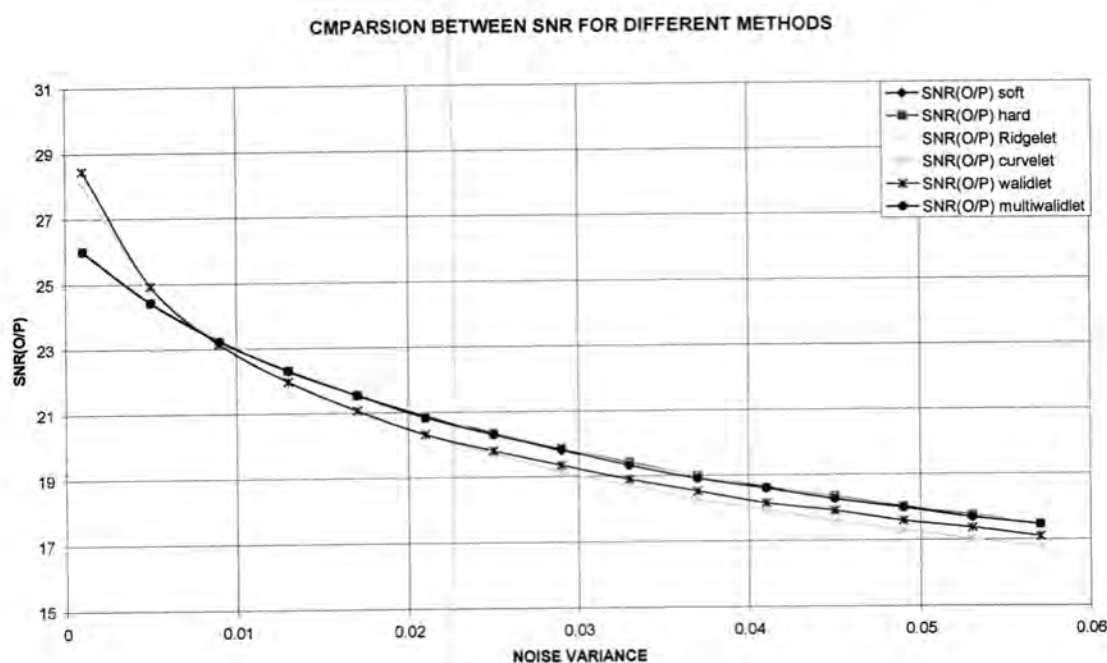


Fig-8: Comparison between SNR for different methods

Tables (2-9) gives the results (objective) of applying different methods on the same image(horse image).

Fig(8) shows the comparison between different methods by using SNR objective criteria shows that waldlet gives good SNR at the first part of the curve (before 0.01 noise variance) later multiwaldlet gives good and better SNR also does not contain the quality of disturbing along edge and gives better boundaries and does not loss important details when denoising ,so it is good for using with 3D MWT for 3D image denoising.

Fig(9) shows the comparison of different methods by using the correlation value ,shows that curvelet transform gives better correlation value than other methods.

Fig(10 from a-h) gives the result of applying different methods on a horse image shows that multiwaldlet gives good edge and good denoised image as a subjective measure than other.

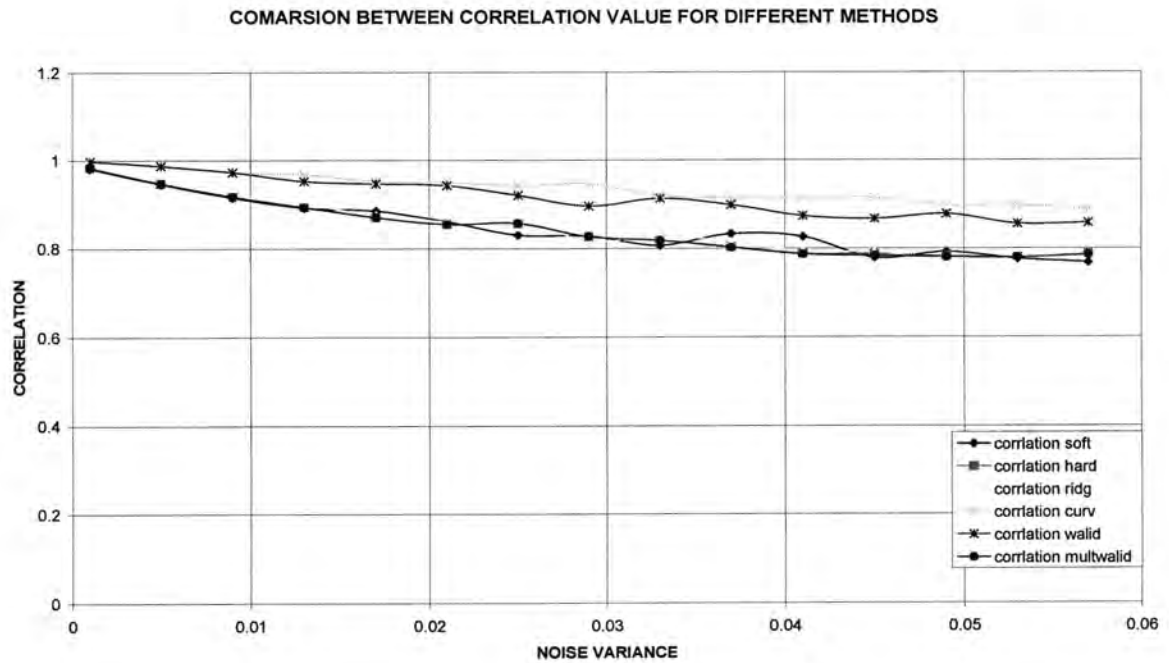
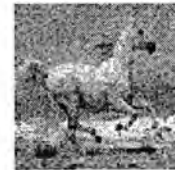


Fig-9: Comparison between correlation value for different methods



a) original



b) noisy(SNR=15.526)



c)denoised by soft(SNR=23.014)



d)denoised by hard(SNR=22.996)



e)denoised by ridgelet(SNR=23.135)



f)denoised by curvelet(SNR=22.893)



g)denoised by waldidlet(SNR=22.817)



h)denoised by multiwaldidlet(SNR=22.967)

Fig-10: different denoising methods

We can conclude :

In this paper , a method for three-dimensional multi-denoising is proposed using 3DMWT image denoising .

It was concluded that the 3D multiwaldidlet transform gives better SNR and PSNR than other methods for the same white Gaussian noise .

This can be regarded to the following properties

- (a) Locality: multiwavelet transform coefficients are localized simultaneously in frequency and angles; hence multiwavelet can match a wide range of signal components, from transients to harmonics. Since multiwavelet possesses in its structure more than one time the Multiwavelet transform. Hence it gains more than multiwavelet alone.
- (b) Multiresolution: since multiwavelet possesses in its structure more than one time the Multiwavelet transform, hence it gains more than multiwavelet alone. Multiwavelet transform analyzes a signal at a nested set of scales. One level of decomposition of the DMWLT consists of five levels of decompositions of local transforms, these local transforms are combining together to form the hybrid transform named a Multiwavelet transform.
- (c) Compression / Representation: Given signal plus noise, most of the signal components are represented by a few high magnitude Multiwavelet coefficients. Conversely noise is distributed across low magnitude Multiwavelet transform coefficients. Hence, thresholding in the Multiwavelet domain eliminates most of the noise.

REFERENCES

1. Donoho D. L. and Johnstone, I. M. "Ideal spatial adaptation via wavelet shrinkage", Journal of Biometrika, 81 : 425-455 September(1994).
2. Marrou, J. S., Johnstone, I. M., Neumann, M. H. and Patil, P. "Exact Risk Analysis of Wavelet Regression", Technical Report, Statistics Dep. , Univ. of Stanford, (1995).
3. Mustafa, F.M. "Wavelet Filters with Application in Image Denoising", M. sc. thesis, University of Mosul, College of Eng., comp. Eng. Dept., (1999).

4. Jassim, R. A. "A proposed Walidlet Transform with its Application in Image Enhancement" M.Sc thesis, University of Technology, (2005).
5. Dabov, K. "Image denoising in local transform domain", M. Sc. thesis, Tampere University of Technology, (2006).
6. Al-Taii, H. N."Computationally-Efficient Wavelet –Base Algorithms for optical Flow Estimation",Ph.D thesis ,University of Technology,(2005).
7. AL-Saleh, I. K. I. "Image Denoising Using Wavelet Transform", M.Sc. Thesis, College of Eng., Univ. of Baghdad, June(2001).

مجلة علوم المستنصرية

تصدر عن كلية العلوم الجامعة المستنصرية

عدد خاص

**بحوث المؤتمر العلمي السادس
لكلية العلوم - الجامعة المستنصرية
للفترة 9-10 شباط لسنة 2010**

رئيس التحرير

أ. د. رضا ابراهيم البياتي

مدير التحرير

أ.م.د. اقبال خضر الجوفي

هيئة التحرير

أ. م. د. ايمان طارق محمد العلوي

أ. م. د. رمزي رشيد علي العاني

أ. م. د. انعام عبد الرحمن حسن

أ. م. د. عوني ادوار عبد الاحد

أ. م. د. ماجد محمد محمود

أ. م. د. سعد نجم باشخ

أ. م. د. حسين كريم سليمان الوندائي

الهيئة الاستشارية

أ. م. د. كاظم حسن حسين الموسوي

أ. د. طارق صالح عبد الرزاق

أ. د. مهدي صادق عباس

أ. م. د. عبد الله احمد رشيد

أ. م. د. حسين اسماعيل عبد الله

أ. م. د. مهند محمد نوري

أ. م. د. منعم حكيم خلف

أ. م. د. عامر صديق الملاح

أ. م. د. طارق سهيل نجم

أ. م. د. يوسف كاظم عبد الامير

عضوا

عضوا

عضوا

عضوا

عضوا

عضوا

رئيسا

عضوا

عضوا

عضوا

عضوا

عضوا

عضوا

عضوا

عضوا

عضوا

بسم الله الرحمن الرحيم

تعليمات النشر لمجلة علوم المستنصرية

1. تقوم المجلة بنشر البحوث الرصينة التي لم يسبق نشرها في مكان آخر بعد إخضاعها للتقويم العلمي من قبل مختصين وبأي من اللغتين العربية أو الانكليزية .
2. يقدم الباحث طلبا تحريريا لنشر البحث في المجلة على أن يكون مرفقا بأربع نسخ من البحث مطبوعة على الحاسوب ومسحوب ببطابعة ليزرية وعلى ورق ابيض قياس (A4) مع قرص مرن (Disk) محمل بأصل البحث ويكون عدد صفحات البحث 10 صفحات وبضمنها الاشكال والجداول على ان لا يكون الحرف اصغر من قياس 12 .
3. يطبع عنوان البحث واسماء الباحثين (كاملة) وعناوينهم باللغتين العربية والانكليزية على ورقة منفصلة شرط ان لا تكتب اسماء الباحثين وعناوينهم في أي مكان اخر من البحث ، وتعاد كتابة عنوان البحث فقط على الصفحة الاولى من البحث .
4. تكتب اسماء الباحثين كاملة بحروف كبيرة وفي حالة استخدام اللغة الانكليزية وكذلك الحروف الاولى فقط من الكلمات (عدا حروف الجر والاضافة) المكونة لعنوان البحث ، وتكتب عناوين الباحثين بحروف اعتيادية صغيرة .
5. تقدم خلاصتان وافيتان لكل بحث ، احدهما بالعربية والاخرى بالانكليزية وتطبع على ورقتين منفصلتين بما لا يزيد على (250) كلمة لكل خلاصة.
6. يشار الى المصدر برقم يوضع بين قوسين بمستوى السطر نفسه بعد الجملة مباشرة وتطبع المصادر على ورقة منفصلة ، ويستخدم الاسلوب الدولي المتعارف عليه عند ذكر مختصرات اسماء المجالات.
7. يفضل قدر الامكان تسلسل البحث ليتضمن العناوين الرئيسية الاتية : المقدمة ، طرائق العمل ، النتائج والمناقشة و الاستنتاجات، المصادر، وتوضع هذه العناوين دون ترقيم في وسط الصفحة ولا يوضع تحتها خط وتكتب بحروف كبيرة عندما تكون بالانكليزية .
8. يتبع الاسلوب الاتي عند كتابة المصادر على الصفحة الخاصة بالمصادر: ترقيم المصادر حسب تسلسل ورودها في البحث ، يكتب الاسم الاخير (اللقب) للباحث او الباحثين ثم مختصر الاسمين الاولين فعنوان البحث ، مختصر اسم المجلة ، المجلد او الحجم ، العدد ، الصفحات ، (السنة) . وفي حالة كون المصدر كتابا يكتب بعد اسم المؤلف او المؤلفين عنوان الكتاب ، الطبعة ، الصفحات ، (السنة) الشركة الناشرة ، مكان الطبع .
9. بخصوص اجور النشر يتم دفع مبلغ (25000) عشرون الف دينار عند تقديم البحث للنشر وهي غير قابلة للرد ومن ثم يدفع الباحث (25000) عشرون الف دينار اخرى عند قبول البحث للنشر وبهذا يصبح المبلغ الكلي للنشر خمسون الف دينار .

المحتويات

رقم الصفحة	الموضوع
12-1	Resistivity and X-Ray Diffraction Studies of Barium Titanate Doped with Antimony حسام غانم القطان وسهامة عيسى وخالد طه مهدي
19-13	دراسة وتحديد المواد الفعالة الاساسية في مستخلص نبات العفص اسماء سوري محمد الساعدي ورجاء حسن فاضل و حليلة جابر محمد وسهيله كاظم صيهود وخولة احمد عبد اللطيف
32-20	دراسة الاطياف والتوصيلية لبعض معقدات ايونات العناصر الانتقالية وغير الانتقالية مع قواعد شف المشتقة من الساليسيلديهايد عبدالرحمن خضير عبدالحسين الطائي وحسين اسماعيل عبدالله وعطا الله برجس دخیل
41-33	دراسة تأثير درجة الحرارة في تحضير المركبات الفرائييه المحضره بالطريقه الرطبه (Wet method) ساهره حسان كريم وسامي عبد الحسين وهيثم ناجي احمد
51-42	دراسة تأثير بعض مشتقات الثايوسيمكاربازايد ومعقداتها مع بعض العناصر الانتقالية على فعالية أنزيم الفوسفاتيز القاعدي أياد عبد الرزاق مطر وعمر حمد شهاب العبيدي وسجى سعدون فارس
64-52	تحضير بعض مشتقات الثايوسيمكاربازايد ومعقداتها مع بعض العناصر الانتقالية عمر حمد شهاب العبيدي و أياد عبد الرزاق مطر وسجى سعدون فارس
83-65	دراسة تأثير الحلبة في حالة قصور الغدة الدرقية في نسيج الغدة الكظرية في الفئران البيض بدر محمد العزاوي و هديل محمد قاسم
94-84	دراسة تأثير التراكيز المختلفة للمواد الفعالة المستخلصة من النباتات الطبية على التغيرات الكروموسومية إقبال فاضل علوان و عصام فاضل الجميلي و علي عبيس و حسين علي محمد و حليلة جابر
102-95	دراسة تأثير التراكيز المختلفة للمواد الفعالة المستخلصة من النباتات الطبية على التغيرات الكروموسومية إقبال فاضل علوان و عصام فاضل الجميلي و علي عبيس و حسين علي محمد و حليلة جابر
120-103	دراسة ميدانية عن تأثير الغبار على كفاءة المنظومة الشمسية وإيجاد افضل زاوية لميلان اللوح الشمسي للمنظومة المستخدمة في انارة شوارع مدينة بغداد اماني ابراهيم واسراء قحطان

دراسة مخططات حيود الاشعة السينية والمقاومية الكهربائية لتيتانات الباريوم المطعمة بالانتيموني

¹ احسام غانم القطان و² سهام عيسى و³ خالد طه مهدي
¹ وزارة العلوم والتكنولوجيا مديرية معاملة وإدارة النفايات المشعة / شعبة البحث والتطوير .
² وزارة التعليم العالي والبحث العلمي / الجامعة التكنولوجية / قسم هندسة المواد .
³ وزارة التعليم العالي والبحث العلمي / جامعة بغداد / كلية العلوم

ABSTRACT

Pure and Antimony (Sb) doped Barium Titanate (BaTiO₃) material was prepared according the formal (Ba_{x-1}Sb_xTiO₃) for x = (0,0.1,0.2,0.3,0.4)%mol. The effect of calcinations temperature and sintering temperature and the doping ratio on the (BaTiO₃) material tetragonal phase formation and the value of electrical resistivity in room temperature was studied . by monitoring the separation rang of the peaks in the X-ray diagram . specially for (103), (301) atom plans peaks , that consider most sensitive to the (BaTiO₃) material tetragonal crystal structure . The appearance and the separation range of them clearing the growth rang of the (BaTiO₃) material tetragonal phase .

The research results indicate coalescence of this planes as the doping ratio increase more than (0.2) % mol , and this weakening the formation of tetragonal phase and increase the electrical resistivity for (BaTiO₃) material .

The calculation of unite cell dimensions and the (c/a) ratio confirm this results .
 Key words : Doped Barium Titanate , Thermisto .

الخلاصة

حضرت مادة تيتانيت الباريوم (BaTiO₃) النقية والمطعمة بالانتيموني (Sb) وفقاً للصيغة (Ba_xSb_xTiO₃) ونسب x = (0 , 0.1 , 0.2 , 0.3 , 0.4) % mol ، وتمت دراسة تأثير درجة الحرارة (الحرق والتلبيد) ونسبة التطعيم على مدى تشكل الطور الرباعي لمادة (BaTiO₃) وقيمة المقاومة الكهربائية في درجة الحرارة الغرفة ، وذلك من خلال مراقبة مدى انفصال القمم في مخططات حيود الأشعة السينية للعينات المحضرة وخاصة القمم المقابلة للمستويين الذريين (103) و (301) اللذان يعتبران الأكثر حساسية لتكوين البلوري الرباعي لمادة (BaTiO₃) ، وإن ظهورهما ومدى انفصالهما يبين مدى نمو الطور الرباعي لمادة (BaTiO₃) ، وقد أظهرت نتائج البحث انطباق هذان المستويان مع زيادة نسبة التطعيم عن (0.2) % mol ، مما يشكل ضعفاً في تشكل الطور الرباعي وارتفاع قيمة المقاومة الكهربائية لمادة (BaTiO₃) ، وقد أيد ذلك حسابات قيم أبعاد وحدة الخلية وقيمة النسبة (c/a) .
 الكلمات المرشدة : تيتانيت الباريوم المطعم ، الثرمستور .

المقدمة

تمتاز مادة (BaTiO₃) بتركيب بلوري متعدد الأطوار وفقاً لدرجة حرارة كوري ، إذ توجد بالطور الرباعي في المدى (5 - 130) °C وفي طور البيروفسكايت ذو الصيغة العامة (ABO₃) في المدى (130 - 1460) °C ، مما جعلها تصنف كأحد المواد الفيروكهربائية وبالتالي امتلاكها لاستقطاب عفوي (Spontaneous Polarization) يمكن عكس اتجاهه وحلقة هسترة كهربائية ، وكذلك امتلاكها لخاصية بيزو تحت ظروف معينة ، كما تمتاز بتقبلها التشويب بمركبات تمتلك بنيتها البيروفسكايت ، وذلك باستبدال أيونات ذات تكافؤ مشابه لأيونات (A) أو (B) ونسب مختلفة لتكون محاليل جامدة ذات مواصفات كهربائية وحرارية متنوعة (3,2,1) ، كما أن توفرها بشكل مثالي وإمكانية السيطرة على المواصفات النهائية للمنتج ، جعل مادة (BaTiO₃) من أكثر المواد بحثاً وبالتالي وسع مجال الاستخدام لهذه المادة ، فهي تستخدم كعوازل كهربائية في المنظومات الإلكترونية ومنظومات الضغط العالي وخاصة في المتسعات السيراميكية أو كمحولات للطاقة ، كما تستخدم في تصنيع الاقراص المدمجة (VCD , DVD) (4) .

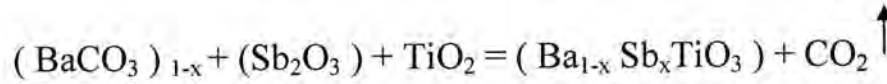
كما إن اكتشاف ظاهرة امتلاكها لمعامل درجة حرارة موجب كبير (PTC) ، بالقرب من درجة حرارة كوري في مختبرات شركة فيليبس (Philips) عام (1955) (5) ، فتح باباً آخر من التطبيقات لهذه المادة في مجال تصنيع المتحسسات الحرارية الثرمستور (Thermistor) ، المستخدمة في حماية الأجهزة الكهربائية من الارتفاع المفرط في درجة الحرارة أو الفولتية ، كما و يستخدم لغرض التحكم بدوائر المعادلة المغناطيسية لأجهزة التلفزيون وكذلك استخدامه كمسخن ذاتي التحكم بدرجة الحرارة . تصنف مادة ($BaTiO_3$) النقية ضمن المواد العازلة كهربائياً إذ تمتلك مقاومة (Resistivity) عند درجة حرارة الغرفة مقدارها $10^{10} \Omega.cm$ تقريباً .

إن هذه القيمة غير مفيدة في التطبيقات العملية كونها مرتفعة جداً لذا يتم تحويل مادة ($BaTiO_3$) العازلة إلى مادة شبه موصلة في درجة حرارة الغرفة بإيجاد وفرة من إلكترونات التوصيل داخل مادة ($BaTiO_3$) لخفض قيمة مقاومتها ، ويتم ذلك بالتطعيم (Doping) أي إضافة أيونات غريبة لطور البيروفسكايت والذي يحدث تغير في حالة الأكسدة لأيون (A أو B) فإذا كان الأيون المعوض ذو تكافؤ منخفض فإن شبه الموصل الناتج يكون من (نوع - p) ، أما إذا كان الأيون المعوض عالي التكافؤ فإن شبه الموصل الناتج يكون من (نوع - n) .

إن الاتجاه المتبع في هذا النمط من البحوث هو تحويل مادة ($BaTiO_3$) العازلة إلى مادة شبه موصلة من (نوع - n) وذلك بتطعيم مادة ($BaTiO_3$) العازلة بأوكسيد إحدى العناصر والتي تعمل كواهبات (Donors) ونسبة mol % (0.1 - 0.4) ، ويتم ذلك إما عن طريق أيونات (Ba^{2+}) التي يعوض عنها بأيونات كبيرة ثلاثية التكافؤ مثل (Sb^{3+} ، La^{3+}) أو عن طريق أيونات (Ti^{4+}) ، والتي يعوض عنها بأيونات صغيرة الحجم خماسية التكافؤ مثل (Ta^{5+} ، Nb^{5+}) . نلاحظ إن هناك حدود لنسبة الإضافة لهذه الأكاسيد إذ إن زيادة نسبة التطعيم لمادة ($BaTiO_3$) إلى أكثر من mol % (0.4) سوف تؤدي إلى زيادة قيمة المقاومة . لأن مثل هذه النسب العالية تحد من النمو الحبيبي (6,7) .

المواد وطرائق العمل

تم استخدام مركب كاربونات الباريوم ($BaCO_3$) ومركب ثاني أوكسيد التيتانيوم (TiO_2) كموايد أولية في تحضير مادة ثيتانيت الباريوم النقية ونسبة مولية [1:1] ، وكذلك استخدمت المركبات السابقة في تحضير مادة ثيتانيت الباريوم المطعمة بأوكسيد الانتيموني وذلك بتعويض مقدار (x) من أيون (Ba^{2+}) بأوكسيد الانتيموني وفقاً للمعادلة التالية ولقيم mol % (0.1 , 0.2 , 0.3 , 0.4) ، x =



ثم تم إجراء عملية المزج الرطب للمكونات باستخدام كحول الإيثانول ، ولمدة ثلاث ساعات متواصلة لتحقيق التجانس العالي للمادة ، بعد ذلك تم تجفيف العينات ومزجها يدوياً لمدة نصف ساعة . ثم تم حرق المسحوق (الكلسنة) عند درجة حرارة $1000^\circ C$ ولمدة ساعتين ، وبمعدل سرعة تسخين $5^\circ C/min$ ، وبعد اكتمال فترة المسك (Soaking time) تركت العينات داخل الفرن لتبرد ، ومن ثم أعيد طحن ومزج المساحيق ولمدة (30) min ، وقد لوحظ أن مساحيق العينات المطعمة بأوكسيد الانتيموني أصبحت ذات لون أبيض مائل إلى الأزرق الداكن ، فيما أصبح مسحوق مركب ثيتانيت الباريوم النقي ذو لون أصفر فاتح ، وقد تم إجراء فحص حيود الأشعة السينية للعينات وكانت النتائج تؤكد تكون مركب ثيتانيت الباريوم في كل العينات .

بعد ذلك تم إعادة حرق العينات ولدرجة حرارة $1100^\circ C$ ولفترة ساعتين وبمعدل سرعة تسخين السابق ، وكذلك تركت العينات لتبرد داخل الفرن بعد اكتمال فترة المسك .

بعد عملية الحرق الثانية لوحظ تغير لون المساحيق المطعمة بأوكسيد الانتيموني إلى الأزرق الفاتح ، أما مسحوق مركب ثيتانيت الباريوم النقي فقد أصبح أكثر اصفراراً ، وقد تم أيضاً إجراء فحوصات حيود الأشعة السينية للعينات بعد عملية الحرق الثانية ، وقد أظهرت النتائج ترسيخ الطور الرباعي لمادة ثيتانيت الباريوم بصورة أفضل .

تمت بعد ذلك عملية كبس العينات على شكل أقراص باستخدام قالب كبس ذو قطر 1.3 cm وبضغط T/cm^2 (1.5). وبزمن تسليط s (10) وباستعمال مادة رابطة (binder) من محلول مائي يحتوي على (1%) من كحول البولي فينيل (Poly Vinyl - Alcohol) (P.V.A)، تم بعد ذلك تقسيم العينات إلى مجموعتين الأولى لبدت بدرجة حرارة $1300^\circ C$ ولمدة 2 hr. والثانية لدرجة حرارة $1350^\circ C$ ولمدة 2 hr أيضاً. وكان معدل سرعة التسخين للعينات $5.5^\circ C/min$ ، وتركت العينات لتبرد داخل الفرن بعد اكتمال فترة المسك عند درجة حرارة التليد، وقد تضمنت عملية التليد فترة مكوث عند درجة حرارة $600^\circ C$ ولمدة 30 min لغرض التخلص من المادة الرابطة. لوحظ اختلاف واضح في حجم العينات وألوانها بعد عملية التليد، إذ كان لون عينات $(BaTiO_3)$ النقية أصفر داكن للعينات الملبدة عند $1350^\circ C$ وأصفر فاتح للعينات الملبدة عند $1300^\circ C$ ، أما فيما يخص العينات المطعمة فإن ألوانها تغيرت حسب نسبة مادة التطعيم وقيمة درجة الحرارة، إذ كان لونها بين الأزرق المخضر الداكن، عند قيم $x = 0.1$ mol % (إلى الأبيض عند قيمة $x = 0.4$ mol %، وهذا يماثل لون العينات التي حضرها الباحثان (K.S.Mazdiyasi, L.M.Brown) (7) هذا للعينات الملبدة عند درجة حرارة $1350^\circ C$. أما فيما يخص العينات الملبدة عند $1300^\circ C$ فإن ألوانها كانت أفتح بصورة عامة وبنفس التدرج، كما أتضح أن مقدار التقلص في حجم العينة يتناسب عكسياً مع زيادة نسبة التطعيم للعينات جميعاً.

النتائج والمناقشة

1- فحص الأشعة السينية

تم إجراء فحوصات الأشعة السينية للعينات باستخدام جهاز الحيود السيني من نوع (PW1140/90 من شركة Philips الهولندية) وبالمواصفات {المصدر (Source): CuK_{α} ، التيار (20 mA)، الفولتية (40 kV)، الطول الموجي (Wavelength): 1.5405 \AA ، المدى (Range): $1000-2000 \text{ counts/sec}$ }، وقد أظهرت النتائج ما يأتي:

1- نلاحظ في الأشكال (1, 5, 8, 12, 15) الخاصة بالعينات بعد عملية الحرق عند درجة حرارة $1000^\circ C$ أن إضافة فلز (Sb) غيرت قيم (2θ) المقابلة للمستويات (101)، (002)، (102)، (001) للعينات النقية وأصبحت قيم (2θ) تقابل المستويات (100)، (110)، (200)، (210)، (211) ولكافة نسب التطعيم، وهذا يشير إلى انتشار ذرات (Sb) ضمن هذه المستويات البلورية.

2- أما بالنسبة لمدى تشكل الطور الرباعي لمادة $(BaTiO_3)$ ، فإننا سنستدل على ذلك من مراقبة قيم (2θ) المقابلة للمستويين (103)، (301). والذان يعدان وكما أشرنا سابقاً من أكثر المستويات البلورية تحسناً لمدى تشكل الطور الرباعي لمادة $(BaTiO_3)$ [8]، إذ لوحظ في الأشكال (1, 5, 8, 12, 15) ظهور المستويين (301)، (310) في مخطط العينة النقية والعينتان المطعمة بنسبة 0.1 ، 0.2 mol %، وهذا يشير إلى تشكل ضعيف للطور الرباعي. كما لوحظ انطباق القمتين المقابلتين للمستويين السابقين ضمن قمة واحدة قيمة (2θ) لها تقابل المستوي (310) أو المستوي (301) مع زيادة نسبة التطعيم إلى 0.2 mol %، وهذا يشير إلى أن زيادة نسبة التطعيم يضاعف من تشكل الطور الرباعي لمادة $(BaTiO_3)$ عند درجة حرارة الحرق $1000^\circ C$. نلاحظ في الشكل (2) والخاص بمخطط الحيود السيني لعينة $(BaTiO_3)$ النقية المحروقة عند درجة حرارة $1100^\circ C$ ظهور واضح للمستويين (301)، (103)، أي أن زيادة درجة حرارة الحرق عززت من تشكل الطور الرباعي لمادة $(BaTiO_3)$ ، وعند مقارنة المستويات لهذا المخطط مع المستويات في المخططات للعينات المطعمة والمحضرة عند نفس درجة الحرارة الأشكال (6, 9, 13)، فإننا نلاحظ عدم تحسن الطور الرباعي للعينات مع ارتفاع درجة حرارة الحرق وإن هناك ضعف بصورة عامة في تشكل الطور الرباعي بزيادة نسبة التطعيم.

3- من ناحية ثانية نلاحظ في مخططات الأشكال (4, 7, 11, 14, 16) والخاصة بالعينات التي لبدت عند درجة حرارة $1350^\circ C$ ، أن الكثير من القمم تنتشر لتوضح العديد من المستويات المتناظرة وخاصة بالنسبة لعينة $(BaTiO_3)$ النقية، وهذا يعزز تشكل الطور الرباعي لهذه العينات في

درجة حرارة الغرفة . أما تأثير التطعيم فكان سلبياً إذ كلما زادت نسبته ضعف تشكل الطور الرباعي لمادة (BaTiO_3) ، وخاصة بعد تجاوز نسبة التطعيم $\text{mol } (0.2 \%)$.

4- أظهرت نتائج مخططات حيود الأشعة السينية لعينات مادة (BaTiO_3) النقية والمطعمة بنسبة $\text{mol } (0.2 \%)$ والمبلدة عند درجة حرارة 1300°C الشكلين (3 , 10) نمواً جيداً للطور الرباعي فيها ولكنه تحسن مع زيادة درجة حرارة التبليد إلى 1350°C .

5- الجدول (1) يوضح نتائج حسابات أبعاد وحدة الخلية ونسبة (c/a) للعينات النقية والمطعمة المحضرة عند درجة حرارة حرق 1100°C . والمبلدة عند درجة حرارة 1350°C ، إذ نلاحظ أن أكبر قيمة للنسبة (c/a) هي للعينة النقية وهذا يعزز الاستنتاج السابق بأن التطعيم يضعف من تشكل الطور الرباعي لمادة (BaTiO_3) ، وأن هذا الضعف يزداد مع زيادة نسبة التطعيم ، مع حدوث شذوذ للعينة المطعمة بنسبة $\text{mol } (0.2 \%)$. علماً بأن حسابات قيم أبعاد وحدة الخلية (a,c) تم حسابها لقيم (d) المقابلة للمستويات الذريين (002) و (200) وباستخدام المعادلة الخاصة بالطور الرباعي (9) .

$$1/d^2 = (h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2$$

6- الجداول (2,3,4,5,6) توضح النتائج الرقمية لمخططات فحص حيود الأشعة السينية للعينات المحضرة عند مختلف درجات الحرارة .

7- يوضح الشكل (17) القيم المقابلة للمستويين الذريين (103) (301) لمادة (BaTiO_3) النقية والمطعمة ولمختلف النسب ، إذ نلاحظ أن هاتين القيمتين يزداد تطابقهما وتقل شدتهما مع زيادة نسبة التطعيم وهذا يؤشر ضعف الطور الرباعي ، كما نلاحظ شذوذ العينة المطعمة بنسبة $\text{mol } (0.2 \%)$ عن ذلك .

2- فحص المقاومة الكهربائية

تم طلاء وجهي عينات منتخبة قرصية الشكل بقطر 1.5 mm وسمك 13 mm بفلز الانديوم (In) ، بتقنية التبخير الحراري في الفراغ (Thermal evaporation in vacuum) باستخدام منظومة التبخير نوع (Coating System E 306 A من شركة Edwards الإنكليزية) ، وباستخدام كاثود تسخين من فلز الموليبدنوم (Mo) . ثم تم قياس المقاومة الكهربائية المستمرة للعينات المحضرة عند درجة حرارة الغرفة باستخدام جهاز قياس المقاومة المرتفعة نوع High Resistance Meter (4339 B من شركة Agilent والمصنع في ماليزيا) ، وباستخدام ماسك خاص بالجهاز يعمل على تثبيت العينات بين لوحين يمثل كل منهما قطب من الأقطاب ، وقد استخدمت فولتية فحص بمقدار 1.5 V ، مع قيمة قصوى للتيار حددت بـ $500 \mu\text{A}$ ، كما تم تحديد كتلة ضغط الأقطاب على العينة بمقدار 2 Kg . يبين الشكل (18) تغير قيمة المقاومة الكهربائية مع تراكيز مواد التطعيم والمقاسة في درجة حرارة 30°C للعينات المبلدة عند درجة حرارة $1300, 1350^\circ\text{C}$ ، إذ يتضح من هذا الشكل إن مادة التطعيم أدت إلى هبوط المقاومة الكهربائية لمادة (BaTiO_3) لتصل إلى أدنى قيمة لها عند تركيز $\text{mol } (0.2 \%)$ والمبلدة عند درجة حرارة 1300°C ، وتزداد نسبة الهبوط عند نفس النسب المبينة أعلاه في حالة زيادة درجة حرارة التبليد إلى 1350°C . كما يمكن ملاحظة أن قيم المقاومة الكهربائية لكافة نسب التطعيم باستثناء النسبة $\text{mol } (0.2 \%)$ تكون أقل بالنسبة للعينات المبلدة في درجة حرارة 1300°C . مقارنة لما هي عليه في حالة العينات المبلدة في درجة حرارة 1350°C ، وعليه فإن أقل قيم للمقاومة عند درجة حرارة الغرفة ظهرت للعينات المطعم بـ $\text{mol } (0.2 \%)$ والمبلدة بدرجة حرارة 1350°C .

ومن ذلك يمكن ان نستنتج ما يلي:

1. نمو الطور الرباعي لمادة تيتانيات الباريوم النقي والمطعم يزداد بزيادة درجة حرارة التبليد من 1300°C إلى 1350°C ، ويضعف بصورة عامة بالتطعيم وخاصة مع زيادة نسبته عن $\text{mol } (0.2 \%)$ ، إذ يغير التطعيم من قيم أبعاد وحدة الخلية لمادة تيتانيات الباريوم وكما هو واضح في نتائج الجدول رقم (1) .

2. إن تطعيم مادة تيتانيات الباريوم أدى إلى انخفاض قيمة مقاومتها الكهربائية في درجة حرارة الغرفة. وإن أقل قيمة للمقاومة عند درجة حرارة الغرفة ظهرت للعينات المطعمة بنسبة $\text{mol } (0.2 \%)$ من أوكسيد الانتيموني . والمبلدة بدرجة حرارة 1350°C ، إذ نلاحظ ومن خلال نتائج الجدول (1) أن

هذه العينة تمتلك أكبر نسبة أبعاد وحدة الخلية (c/a) للعينات المطعمة ، وإن زيادة تراكيز مادة التطعيم ستؤدي إلى نقصان قيمة نسبة أبعاد وحدة الخلية وبالتالي تقليل قيمة الاستقطاب العفوي لبلورات مادة (BaTiO₃) المحضرة وهذا يؤدي إلى زيادة ارتفاع الحاجز الجهدي عند الحدود الحبيبية للعينة ، وبالتالي ارتفاع قيمة المقاومة الكهربائية في درجة حرارة الغرفة وهو استنتاج جديد إذ كان يعزى سبب ارتفاع قيمة المقاومة الكهربائية في درجة حرارة الغرفة أما إلى زيادة نسبة فجوات الباريوم أو قلت فجوات الأوكسجين أو صغر الحجم الحبيبي والذي يجب أن لا يقل عن (2 μm) (12,11,10,8) .

جدول - 1 : يوضح نتائج حساب قيم أبعاد وحدة الخلية (a , c) لعينات (BaTiO₃) النقية والمطعمة عند درجة حرارة 1350 °C

sample	a (Å°)	c (Å°)	(c/a)
BaTiO ₃	3.993	4.027	1.0083
(0.1 % mol -	4.029	4.042	1.0032
(0.2 % mol -	3.992	4.015	1.0058
(0.3 % mol -	4.010	4.027	1.0043
(0.4 % mol -	4.002	4.018	1.0041

جدول - 2 : نتائج فحص حيود الأشعة السينية لعينات مادة (BaTiO₃) المحضرة عند مختلف درجات الحرارة

1000 °C		1100 °C		1300 °C		1350 °C		ASTM		
2θ (deg)	d(Å°)	2θ (deg)	d(Å°)	2θ (deg)	d(Å°)	2θ (deg)	D(Å°)	d(Å°)	h k l	I/I ₁
==	==	==	==	21.90	4.058	22.08	4.025	4.03	001	12
22.60	3.934	22.48	3.955	22.02	4.036	22.20	4.004	3.99	100	25
==	==	==	==	31.44	2.845	31.54	2.836	2.838	101	100
32.04	2.793	32.10	2.788	==	==	==	==	2.825	110	100
39.40	2.286	39.64	2.273	38.84	2.318	39.00	2.309	2.314	111	46
==	==	==	==	44.90	2.018	45.02	2.013	2.019	002	12
45.72	1.984	46.50	1.953	45.28	2.002	45.42	1.996	1.997	200	37
==	==	==	==	50.76	1.798	50.82	1.796	1.802	102	6
==	==	==	==	50.98	1.791	51.04	1.789	1.790	201	8
51.44	1.776	52.34	1.748	==	==	==	==	1.786	210	7
==	==	==	==	==	==	56.20	1.636	1.642	112	15
56.66	1.624	57.96	1.591	56.18	1.637	56.32	1.633	1.634	211	35
==	==	==	==	65.76	1.420	65.80	1.419	1.419	202	12
66.06	1.414	65.98	1.415	==	==	65.92	1.417	1.412	220	10
==	==	==	==	70.36	1.338	70.48	1.336	1.337	212	5
70.72	1.332	70.88	1.329	70.44	1.336	70.62	1.333	1.332	221	2
74.62	1.271	75.08	1.265	74.32	1.276	74.58	1.272	1.275	103	5
75.28	1.262	75.44	1.260	75.02	1.266	75.20	1.263	1.264	301	7
==	==	==	==	==	==	==	==	1.263	310	9
==	==	79.38	1.207	78.82	1.214	79.08	1.211	1.221	113	3
80.62	1.191	79.78	1.202	79.28	1.208	79.48	1.205	1.205	311	5

جدول- 3 : نتائج فحص حيود الأشعة السينية لعينات مادة ($Ba_{0.999}Sb_{0.001}TiO_3$) المحضرة عند مختلف درجات الحرارة

1000 °C		1100 °C		1350 °C		ASTM		
2θ (deg)	d(A°)	2θ (deg)	d(A°)	2θ (deg)	d(A°)	d(A°)	h k l	I/I ₁
=====	=====	=====	=====	21.74	4.088	4.03	001	12
22.50	3.954	22.44	3.962	=====	=====	3.99	100	25
=====	=====	=====	=====	31.16	2.870	2.838	101	100
31.90	2.805	31.88	2.807	=====	=====	2.825	110	100
39.24	2.245	39.20	2.298	38.52	2.337	2.314	111	46
=====	=====	=====	=====	44.84	2.021	2.019	002	12
45.64	1.987	45.62	1.988	45.00	2.014	1.997	200	37
=====	=====	=====	=====	50.40	1.810	1.802	102	6
=====	=====	=====	=====	50.60	1.803	1.790	201	8
51.22	1.783	51.22	1.783	=====	=====	1.786	210	7
=====	=====	=====	=====	55.86	1.645	1.642	112	15
56.58	1.626	56.52	1.628	=====	=====	1.634	211	35
=====	=====	=====	=====	65.60	1.423	1.419	202	12
66.20	1.411	66.14	1.412	=====	=====	1.412	220	10
=====	=====	=====	=====	70.12	1.342	1.337	212	5
70.80	1.330	70.82	1.330	70.50	1.335	1.332	221	2
=====	=====	=====	=====	74.24	1.277	1.275	103	5
75.20	1.263	75.00	1.266	74.86	1.268	1.264	301	7
75.40	1.260	75.40	1.260	=====	=====	1.263	310	9

جدول - 4 : نتائج فحص حيود الأشعة السينية لعينات مادة ($Ba_{0.998}Sb_{0.002}TiO_3$) المحضرة عند مختلف درجات الحرارة

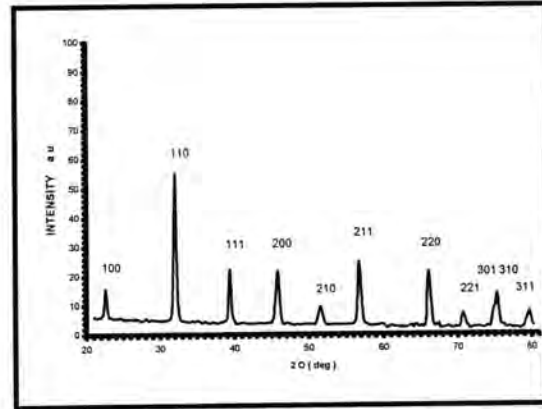
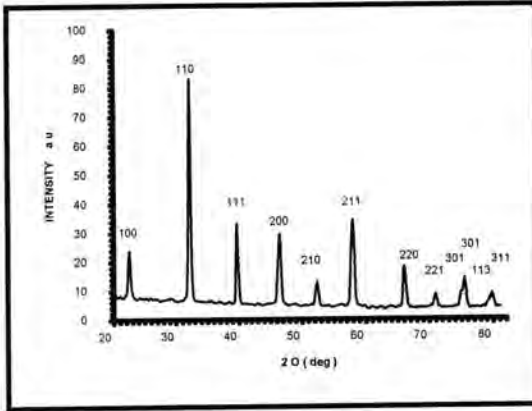
1000 °C		1100 °C		1300 °C		1350 °C		ASTM		
2θ (deg)	d(A°)	2θ (deg)	d(A°)	2θ (deg)	d(A°)	2θ (deg)	d(A°)	d(A°)	h k l	I/I ₁
==	==	==	==	22.02	4.036	==	==	4.03	001	12
22.44	3.962	22.22	4.000	22.22	4.000	22.28	3.990	3.99	100	25
==	==	==	==	31.38	2.850	==	==	2.838	101	100
31.82	2.812	31.92	2.803	==	==	31.68	2.824	2.825	110	100
39.22	2.297	39.66	2.272	38.68	2.322	39.04	2.307	2.314	111	46
==	==	==	==	44.90	2.018	45.16	2.007	2.019	002	12
45.62	1.988	45.66	1.986	45.04	2.012	45.44	1.996	1.997	200	37
==	==	==	==	50.64	1.802	==	==	1.802	102	6
51.26	1.782	51.38	1.778	==	==	51.04	1.789	1.786	210	7
==	==	==	==	56.02	1.641	==	==	1.642	112	15
56.54	1.627	56.64	1.625	==	==	56.38	1.631	1.634	211	35
==	==	==	==	65.66	1.422	66.00	1.415	1.419	202	12
66.26	1.410	66.28	1.410	==	==	==	==	1.412	220	10
==	==	==	==	70.34	1.335	==	==	1.337	212	5
70.70	1.330	70.82	1.330	==	==	70.72	1.332	1.332	221	2
==	==	==	==	74.38	1.275	74.74	1.270	1.275	103	5
75.30	1.262	75.30	1.262	74.92	1.267	75.16	1.264	1.264	301	7
75.4	1.260	75.48	1.259	==	==	==	==	1.263	310	9
==	==	7.74	1.202	78.72	1.215	79.00	1.212	1.214	113	3
==	==	==	==	79.28	1.208	79.6	1.204	1.205	311	5

جدول - 5 : نتائج فحص حيود الأشعة السينية لعينات مادة ($Ba_{0.997}Sb_{0.003}TiO_3$) المحضرة عند مختلف درجات الحرارة

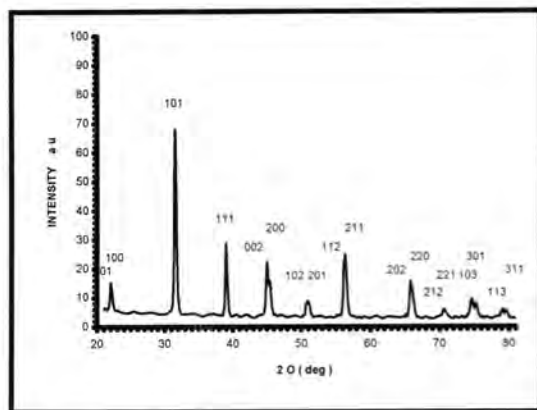
1000 °C		1100 °C		1350 °C		ASTM			
2θ (deg)	d(A°)	2θ (deg)	d(A°)	2θ (deg)	d(A°)	d(A°)	h k l	I/I ₁	
==	==	==	==	22.04	4.033	4.03	001	12	
22.44	3.962	22.42	3.965	==	==	3.99	100	25	
==	==	==	==	31.45	2.836	2.838	101	100	
31.82	2.812	31.82	2.812	==	==	2.825	110	100	
39.14	2.301	39.16	2.300	38.84	2.318	2.314	111	46	
==	==	==	==	45.02	2.013	2.019	002	12	
45.58	1.990	45.58	1.990	45.20	2.005	1.997	200	37	
==	==	==	==	50.92	1.793	1.802	201	6	
51.26	1.782	51.26	1.782	==	==	1.786	210	7	
==	==	==	==	55.98	1.642	1.642	112	15	
56.54	1.627	56.50	1.628	==	==	1.634	211	35	
==	==	==	==	65.72	1.420	1.419	202	12	
66.20	1.411	66.18	1.412	==	==	1.412	220	10	
==	==	==	==	70.38	1.337	1.337	212	5	
70.74	1.331	70.86	1.329	70.52	1.335	1.332	221	2	
==	==	==	==	74.66	1.271	1.275	103	5	
75.16	1.264	==	==	75.04	1.265	1.264	301	7	
==	==	75.32	1.261	==	==	1.263	310	9	
79.62	1.204	79.68	1.203	==	==	1.205	311	5	

جدول - 6 : نتائج فحص حيود الأشعة السينية لعينات مادة $(\text{Ba}_{0.996}\text{Sb}_{0.004}\text{TiO}_3)$ المحضرة عند مختلف درجات الحرارة

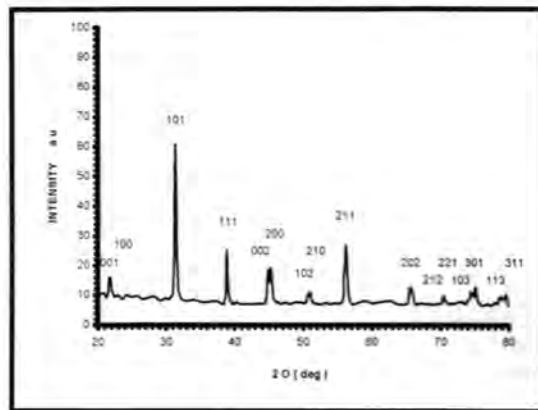
1000 °C		1350 °C		ASTM		
2θ (deg)	d(Å°)	2θ (deg)	d(Å°)	d(Å°)	h k l	I/I ₁
=====	=====	22.14	4.015	4.03	001	12
22.60	3.934	=====	=====	3.99	100	25
=====	=====	31.44	2.845	2.838	101	100
31.96	2.800	=====	=====	2.825	110	100
39.36	2.289	38.96	2.311	2.314	111	46
=====	=====	45.12	2.009	2.019	002	12
45.78	1.982	45.32	2.001	1.997	200	37
51.32	1.780	52.02	1.758	1.786	210	7
56.62	1.625	57.24	1.609	1.634	211	35
=====	=====	65.82	1.418	1.419	202	12
66.34	1.409	=====	=====	1.412	220	10
=====	=====	70.38	1.337	1.337	212	5
70.92	1.328	=====	=====	1.332	221	2
=====	=====	74.60	1.272	1.275	103	5
=====	=====	74.96	1.266	1.264	301	7
75.42	1.260	=====	=====	1.263	310	9
=====	=====	79.00	1.212	1.214	113	3
=====	=====	79.28	1.208	1.205	311	5



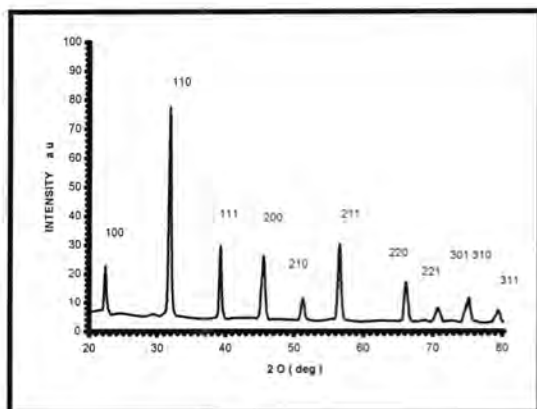
شكل-1 : يوضح مخطط حيود الأشعة السينية لعينة (BaTiO_3) المحضرة عند درجة حرارة (BaTiO_3) (1100 °C) المحضرة عند درجة حرارة (1000 °C) المحضرة عند درجة حرارة (1100 °C) شكل-2 : يوضح مخطط حيود الأشعة السينية لعينة



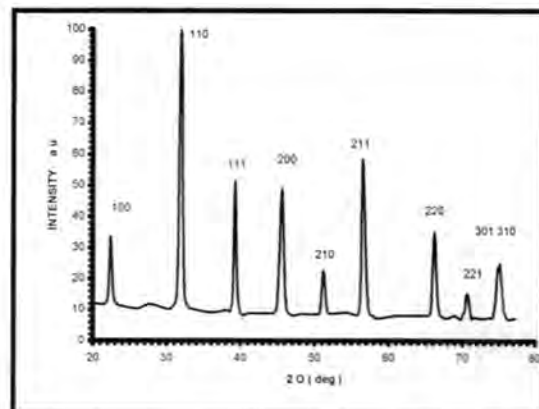
الشكل 4- يوضح مخطط حيود الأشعة السينية لعينة
(BaTiO_3) الملبدة عند درجة حرارة (1350°C)



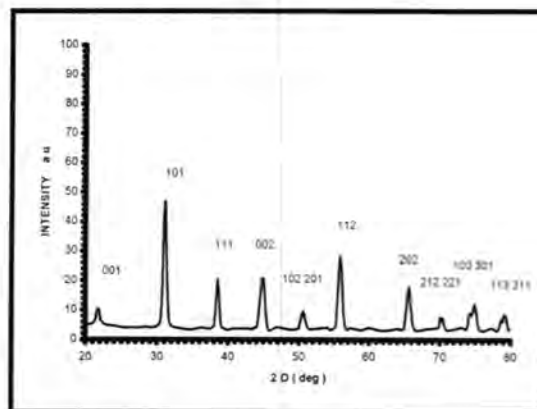
الشكل 3- يوضح مخطط حيود الأشعة السينية لعينة
(BaTiO_3) الملبدة عند درجة حرارة (1300°C)



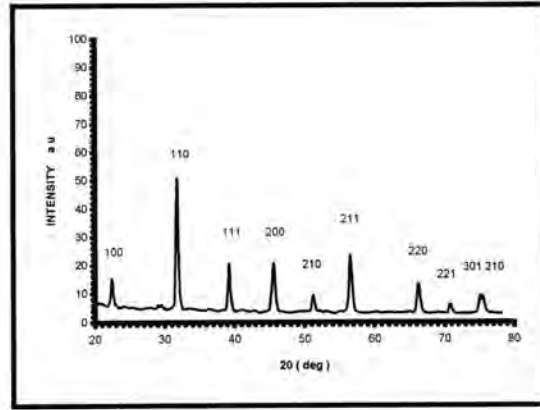
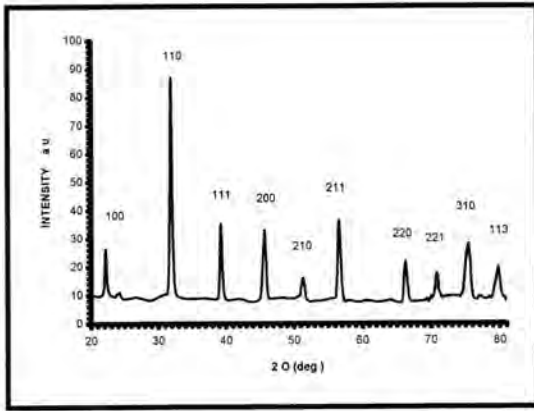
شكل 6- يوضح مخطط حيود الأشعة السينية لعينة
($\text{Ba}_{0.999}\text{Sb}_{0.001}\text{TiO}_3$) المحضرة
عند درجة حرارة (1100°C)



شكل 5- يوضح مخطط حيود الأشعة السينية لعينة
($\text{Ba}_{0.999}\text{Sb}_{0.001}\text{TiO}_3$) المحضرة
عند درجة حرارة (1000°C)

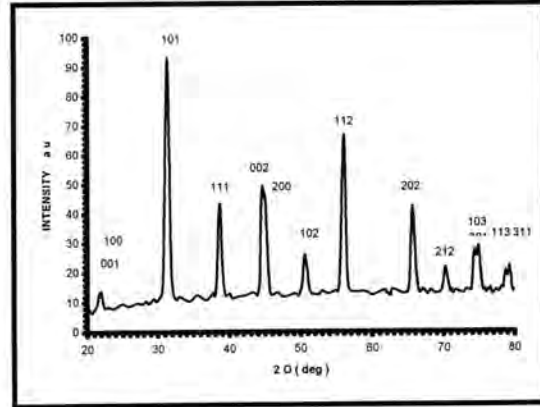
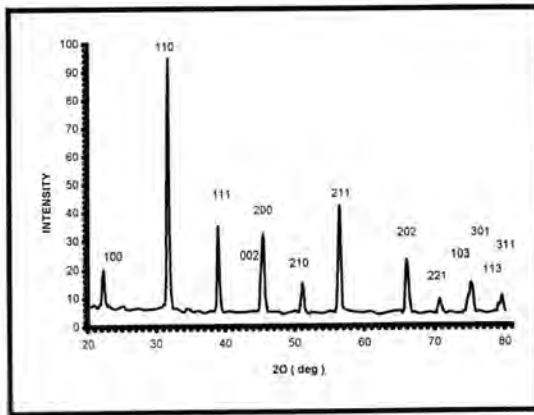


شكل 7- يوضح مخطط حيود الأشعة السينية لعينة
($\text{Ba}_{0.999}\text{Sb}_{0.001}\text{TiO}_3$) الملبدة عند درجة حرارة (1350°C)



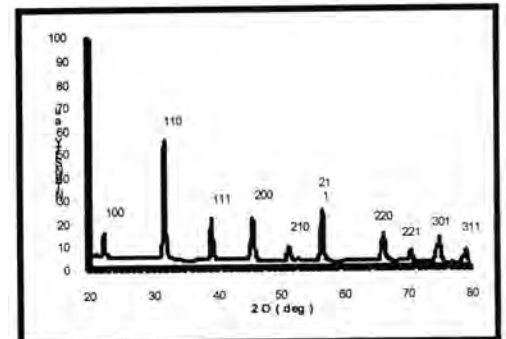
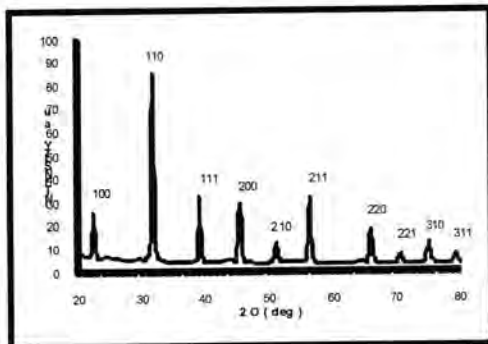
شكل 9: يوضح مخطط حيود الأشعة السينية لعينة
($\text{Ba}_{0.998}\text{Sb}_{0.002}\text{TiO}_3$)
المحضرة عند درجة حرارة (1100°C)

شكل 8: يوضح مخطط حيود الأشعة السينية لعينة
($\text{Ba}_{0.998}\text{Sb}_{0.002}\text{TiO}_3$)
المحضرة عند درجة حرارة (1000°C)



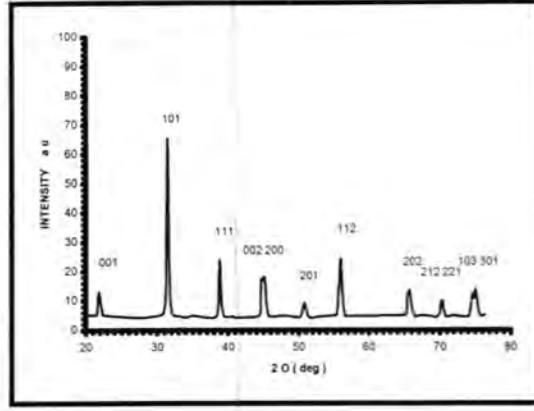
شكل 11: يوضح مخطط حيود الأشعة السينية لعينة
($\text{Ba}_{0.998}\text{Sb}_{0.002}\text{TiO}_3$) الملبدة
عند درجة حرارة (1350°C)

شكل 10: يوضح مخطط حيود الأشعة السينية لعينة
($\text{Ba}_{0.998}\text{Sb}_{0.002}\text{TiO}_3$)
(الملبدة عند درجة حرارة (1300°C))

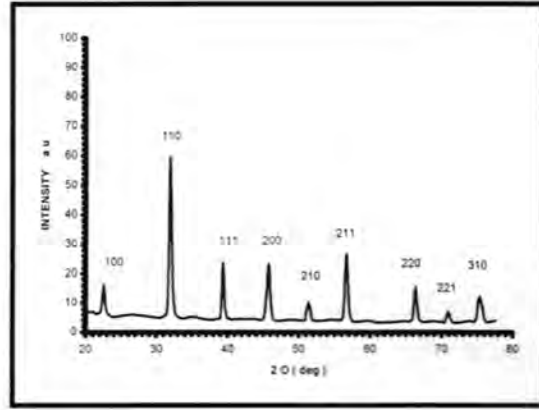
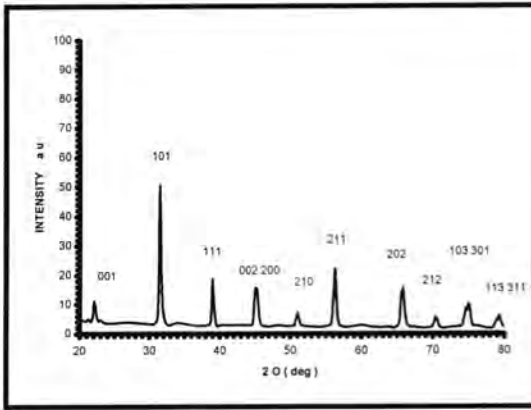


شكل 13: يوضح مخطط حيود الأشعة السينية لعينة
($\text{Ba}_{0.997}\text{Sb}_{0.003}\text{TiO}_3$) المحضرة
عند درجة حرارة (1100°C)

شكل 12: يوضح مخطط حيود الأشعة السينية لعينة
($\text{Ba}_{0.997}\text{Sb}_{0.003}\text{TiO}_3$) المحضرة
عند درجة حرارة (1000°C)

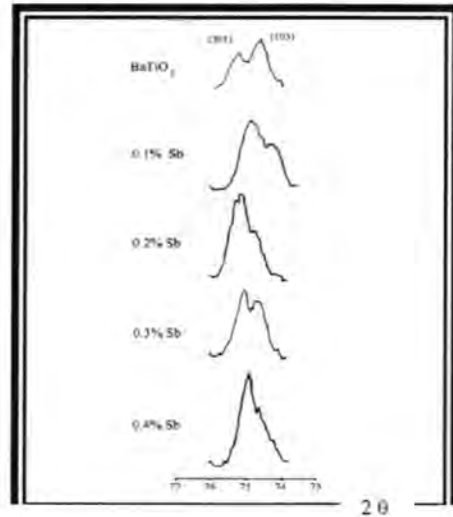
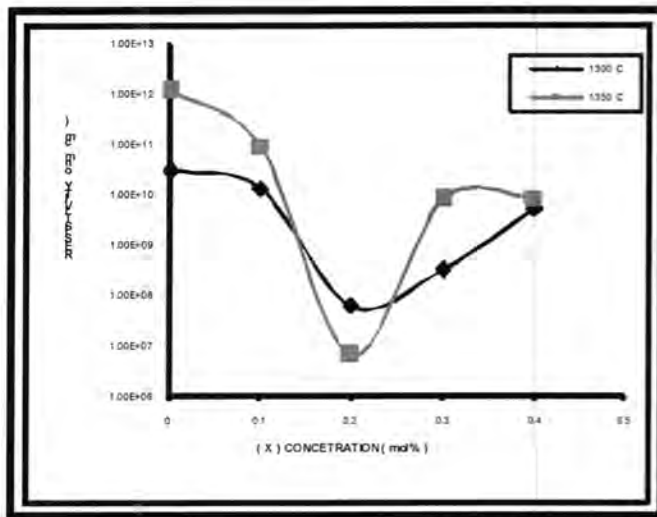


شكل 14: يوضح مخطط حيود الأشعة السينية لعينة $(\text{Ba}_{0.997}\text{Sb}_{0.003}\text{TiO}_3)$ الملبدة عند درجة حرارة 1350°C



شكل 15: يوضح مخطط حيود الأشعة السينية لعينة $(\text{Ba}_{0.996}\text{Sb}_{0.004}\text{TiO}_3)$ المحضرة عند درجة حرارة 1000°C

شكل 16: يوضح مخطط حيود الأشعة السينية لعينة $(\text{Ba}_{0.996}\text{Sb}_{0.004}\text{TiO}_3)$ المحضرة عند درجة حرارة 1350°C



شكل 17: يوضح القيم المقابلة للمستويين (103), (301) لمادة (BaTiO_3) النقية والمطعمة بأوكسيد الأنثيموني للمركب $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sb}_x\text{TiO}_3)$ والملبد عند درجتَي الحرارة $(1350^\circ\text{C}, 1300^\circ\text{C})$

شكل 18: يوضح تغير المقاومة الكهربائية مع تركيز أوكسيد الأنثيموني للمركب $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sb}_x\text{TiO}_3)$ والملبد عند درجتَي الحرارة $(1350^\circ\text{C}, 1300^\circ\text{C})$

المصادر

1. F.S.Galasso "International Series of Monographs in Solid State Physics " 5 , Pergamon press , Inc. (1969).
- 2.D. Callister Jr "Materials Science and Engineering An Introduction " William (2003) .
- 3.Yet-Ming Chiang, Dunbar P.Birnie , III , W.David Kingery " Physical Ceramics ", John Wiley & Sons , Inc. (1997) .
- 4.Bambang Soegijono, Nofrijon I. Sofyan, Muhammad Hikam " Effect of Pb on Crystallographic Structure and Electron Density of $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$ Ceramic with $x(nominal)=0.5$ "Presented in AsCA'01, Bangalore, India, 19-22 November , (2001) .
- 5.J.Daniels, K.H.Hardtl & R.Wernicke " The PTC Effect of Barium Titanate ", Philips Tech. Rev. 38 (3)(1978/79) .
6. W.Heywang " Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanate ", J.Am. Ceram. Soc. 47(10) (1964) .
- 7.K.S.Mazdiyasni, L.M.Brown " Microstructure and Electrical Properties of Sc_2O_3 -Doped , Rare - Earth - Oxide, and Un Doped $BaTiO_3$ "J.Am.Ceram. Soc.54 (11)(1971) .
- 8.N.M.Molokhia, M.A.A.Issa & S.A.Nasser "Dielectric and X-Ray Diffraction Studies of Barium Titanate Doped with Ytterbium" , J. Am. Ceram. Soc. Vol. 67 , No. 4 , (1984) .
- 9."Crystalline size Analysis" EMS-162: Structure and Characterization of Materials Laboratory (2004).
- 10.Tsai – Fclin & Chen – Tihu " Influence of Stoichiometry on the Microstructure and Positive Temperature Coefficient of Resistivity of Semiconducting Barium Titanate Ceramics ", J. Am. Ceram. Soc. 73 (3) (1990) .
- 11.Zeming He , Jma , Yuanfang Qu & Xuemei Feng " Experimental Determination of Intrinsic Parameters in Double - Donor – Doped ($Ba_{0.92}Sr_{0.02}$) TiO_3 – Based PTC Ceramics ", J. Phys. Condens. Matter, 16 (2004) .
12. D. Seanor " Electrical Properties Materials " Academic Press,New York (1987) .

دراسة وتحديد المواد الفعالة الاساسية في مستخلص نبات العفص

اسماء سوري محمد الساعدي ورجاء حسن فاضل وحليمة جابر محمد وسهيله كاظم صيهود وخولة احمد عبد اللطيف دائرة بحوث الكيمياء والصناعات البتروكيمياوية، وزارة العلوم والتكنولوجيا.

ABSTRACT

Thuja orientalis has been used for medical treatments of gout, rheumatism, diarrhea, constriction of blood vessels, the position of the bleeding, disinfectant for wounds and as an anti-poisoning alkalodies, and the nut is a source of tannins acid, tannins is used for tanning, dyeing and making ink .

Study examined *Thuja orientalis* and used nut gall made from lush alhader to prepare extracts, aqueous extract of plant and alcohol extract to identify the most effective groups in it, This study demonstrated the use of chemical detection of some effective medical components in the plant contain tannins, resins, the acidic function of the aqueous extracts of the plant neutral while being acidic to the alcohol extract and the percentage of moisture, 8.33%. The alcohol extract nut *Thuja orientalis* were measured for device uv-visible spectro photometer the presence of absorption peaks at wavelengths (210,260,365nm).

Main bioactive rutin was separated, retention time is 4.7 minutes for the compound was achieved by HPLC on a column ODS c18(250×4.6)mm, the detector u.v using mobile phase methanol-acetonitrile .

الخلاصة

استعمل العفص طبياً لمعالجة النقرس، الروماتزم، الاسهال، قابض للاوعية الدموية، موقف للنزيف، معقم للجروح وكما مضادة للتسمم بالقلويدات، كما ان جوزة العفص تعتبر مصدر لحامض التنيك المستعمل للدباغة والصبغ وصناعة الحبر.

تناولت الدراسة نبات العفص *Thuja orientalis* واستعملت جوزة العفص المجهر من معشب الحضر لتحضير المستخلصات، المستخلص المائي للنبات والمستخلص الكحولي للتعرف على اهم المجاميع الفعالة فيه، بينت هذه الدراسة باستعمال الكشف الكيمياوي لبعض المكونات الطبية الفعالة الموجودة في نبات العفص احتواء النبات على التانينات والراتنجات وكانت الدالة الحامضية للمستخلص المائي للنبات متعادل بينما يكون حامضياً بالنسبة للمستخلص الكحولي، بلغت النسبة المئوية للرطوبة 8.33%.

تم قياس المستخلص الكحولي لجوزة نبات العفص بجهاز مطياف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية فظهر وجود قمم امتصاص عند الاطوال الموجية (210,260,365,nm).

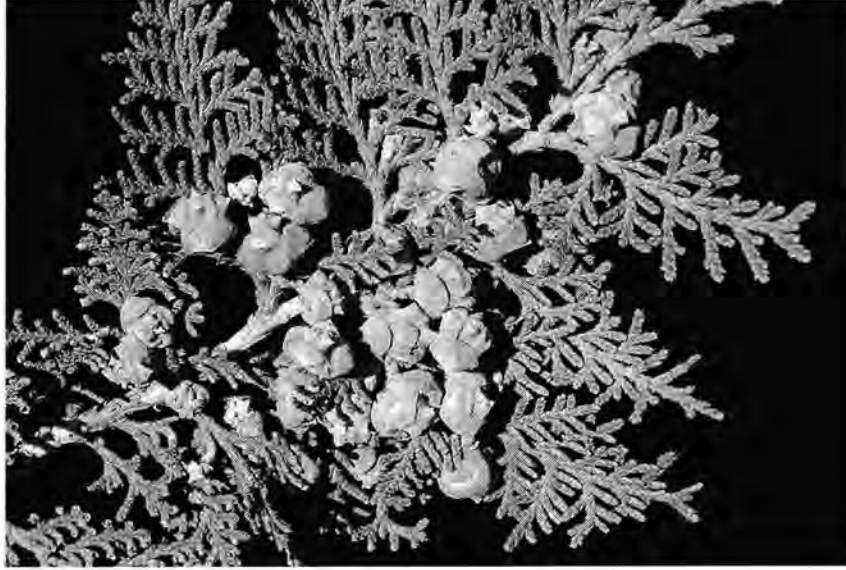
تم فصل مركب رئيسي هي rutin زمن الاحتجاز هو 4.7 دقيقة باستعمال جهاز HPLC على عمود ODS c18(250×4.6)mm والكاشف u.v وطور متحرك methanol-acetonitrile .

المقدمة

ان زراعة نباتات العقاقير فرع من الانتاج النباتي، وازداد هذا النمط من الانتاج في السنوات القريبة الماضية زيادة عظيمة وصارت الاعشاب التي كانت تسود زراعتها في الحدائق في اوائل القرن العشرين، تزرع اليوم بصورة واسعة كالمحاصيل الحقلية وتستعمل في تحضير الادوية (1). استعمال النباتات في الطب روج للتحليل الكيميائي للنباتات الطبية الذي يعطي معلومات جديدة عن التأثيرات العلاجية (2).

نبات العفص (الاسم العلمي *Thuja orientalis*) وهي شجيرة مستديمة الخضرة تزرع في الحدائق العامة والمنزلية، وتعد من الصنوبريات الاوراق صغيرة محتضنة السيقان، تنمو الاوراق في اتجاه واحد غير منتشرة وتشبه اوراق السرو وتتميز بلونها الاخضر الغامق كما انها مبططة تأخذ الشكل الصفائحي، وعند فركها تظهر رائحة عطرة الازهار خضراء صغيرة على شكل مخاريط والثمرة حرشفية بنية اللون والمخروط يكون في ازواج (4-6) الشجيرة كثيرة التفريع ولا تقبل القص

والتشكيل تتكاثر بالبذرة والعقلة. ان الخشب محمر ومتين لبعض انواع الاشجار الكبيرة ويكون ثمين , اما النوع الاصغر فيكون مزروع في الحدائق لحماية النباتات الطرية من الريح وتستخدم للزينة في الشوارع والحدائق والمنتزهات ، وكأسيجة قصيرة الارتفاع (3,4) .



نبات العفص

أستعمل العفص طبياً لمعالجة النقرس, روماتزم, الاسهال, قابض للاوعية الدموية, موقف للنزيف, معقم للجروح وكما مادة مضادة للتسمم بالقلويدات(5). يطلق على نبات العفص شجرة الحياة (Tree of life) لان راتنج هذه الاشجار استعمل طبياً في اوربا الغربية لمعالجة تاثيرات ضغط الدم والحمى . ويقسم الى نوعين :

- 1- العفص الغربي *Thuja occidentalis* ويزرع في شمال امريكا وفي اوربا وفي كندا
- 2- العفص الشرقي *Thuja orientalis* حيث يزرع في الصين وفي تركيا كذلك يزرع في كافة انحاء العراق(6) وهو من عائلة Cupressaceae (7). جوزة العفص تكون كمصدر لحامض التنيك (العفصيك) المستعمل للدباغة والصيغ وصناعة الحبر(8) . يحتوي على tannic acid اضافة الى ذلك gallotamic acid; m-di gallic acid; gallic acid; chebulic acid; ellagic acid; sarch resin; quercetin flavenol (5) .

المواد وطرائق العمل

يحضر النبات الخام (جوزة العفص) قبل الاستعمال حيث تقطع و تسحق الى حبيبات ناعمة, لتسهيل عملية الاستخلاص . اما تحضير المستخلصات فيتم اما باستعمال الماء او الكحول , ويحضر على شكل مستخلص سائل خفيف او كثيف, ويتطلب ذلك عدة خاصة كالاولاني الكفوءة او المبخرات الغشائية(9).

الاجهزة المستخدمة :

استعملت الاجهزة الاتية في اجراء التجارب الواردة في البحث :

- جهاز مطياف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية .

Shimadzu-uv-visible spectro photometer 160,japan .

- جهاز قياس الدالة الحامضية نوع pH-Meter M82 Radio Copenhagen

- جهاز الاستخلاص المستمر soxhelt apparatans .

- جهاز Shimadzu-10A HPLC

المواد الكيميائية :

جميع المواد المستخدمة لاجراء التجارب والتحليلات مصنعة من قبل شركة BDH,Fluka .

الكواشف :

كاشف ماير : Mayer's reagent (10)

حضر محلول (a) باذابة (1.30) غم من $HgCl_2$ في (60) مل من الماء المقطر .

وحضر محلول (b) باذابة (5) غم من KI في (10) مل من الماء المقطر .

مزج محلولي (a) مع (b) .

كاشف واكنر : Wagner's reagent (10)

حضر باذابة (2) غم من KI في (5) مل من الماء المقطر واضيف له (1.27) غم من Iodine

ومزج حتى الذوبان ثم اكمل الحجم بالماء المقطر لغاية 100 مل .

تحضير المستخلصات لنبات العفص :

المستخلص المائي :

اخذ 10 غم من مسحوق العفص المطحون ووضع في جهاز الاستخلاص المستمر (soxhelt

apparatus) في 200 مل من الماء المقطر لمدة 8 ساعات ثم يتم ترشيحه ثم يتم اخذ المحلول

لاجراء الكشف وكذلك للدراسة الطيفية بواسطة جهاز مطياف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية .

المستخلص الكحولي :

اخذ 10 غم من مسحوق العفص المطحون ووضع في جهاز الاستخلاص المستمر (soxhelt

apparatus) في 200 مل من الكحول الايثيلي ذو نقاوة 95% لمدة 8 ساعات ثم يتم ترشيحه ثم اخذ

المستخلص الكحولي لاجراء الكشف وكذلك للدراسة الطيفية بواسطة جهاز مطياف الاشعة فوق

البنفسجية والمرئية وجهاز كروماتوغرافيا السائل عالي الاداء HPLC .

الكشف الكيميائي لبعض المكونات الطبية الفعالة الموجودة في نبات العفص :

تم الكشف عن بعض المركبات او المكونات الفعالة مثل التانينات Tannins,

الصابونيات Saponins, والراتنجات Resins حيث تم اعتماد الطرائق التي وضعها Shiata (11).

اما الكشف عن القلويدات فقد تم اعتماد الطريقة الواردة في Fahmy (12) .

الكشف عن التانينات : Tannins

اخذ 20 مل من المستخلص المائي لنبات العفص وقسم الى جزئين اضيف للجزء الاول محلول

1% كلوريد الحديدك, بينما اضيف للجزء الثاني 1% خلات الرصاص. ظهور راسب هلامي القوام

يدل على وجود التانينات (13).

الكشف عن الكومارين : Comarin

وضع (5) مل من المستخلص الكحولي لمسحوق نبات العفص في انبوبة اختبار ثم غطيت

الانبوبة بورقة ترشيح مرطبة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم المخفف ووضعت انبوبة الاختبار في

حمام مائي لبضعة دقائق ثم عُرِضت ورقة الترشيح الى مصدر للاشعة فوق البنفسجية (uv source)

عدم ظهور لون .

الكشف عن الصابونيات : Saponins

أ- رج المحلول المائي لمسحوق العفص في انبوبة اختبار عدم وجود رغوة .

ب- اضيف (5) مل من المستخلص المائي لمسحوق العفص الى (2) مل من محلول كلوريد الزئبقك

عدم ظهور راسب .

الكشف عن الراتنجات : Resins

اضيف 50 مل من الكحول الايثيلي الى 5 غم من مسحوق العفص ثم ترك في حمام مائي يغلي لمدة دقيقتين رشح ثم يضاف للراشح 100 مل من الماء المقطر المحمض بقطرات من حامض الهيدروكلوريك المركز حيث يدل على وجود المواد الراتنجية بظهور عكارة (Turbidity) .

الكشف عن القلويدات : Alkaloids

تم اخذ (10) غم من مسحوق العفص في 50 مل ماء مقطر محمض بـ 4% حامض الهيدروكلوريك ثم تم غليانه، رشح المحلول بعد تبريده واختبر 5 مل من الراشح في زجاجة ساعة مع الكواشف التالية :

كاشف واكنر : ظهور راسب بني يشير الى وجود القلويدات .

كاشف ماير : ظهور راسب ابيض يشير الى وجود القلويدات .

تقدير الدالة الحامضية : pH

خلط 10 غم من مسحوق العفص مع (50) مل من الماء المقطر بواسطة خلاط مغناطيسي لمدة (10) دقائق , ثم رشح النموذج وتم تقدير الدالة الحامضية باستخدام جهاز pH-Meter, كما تم تقدير الدالة الحامضية للمستخلص الكحولي المحضر (تحضير المستخلصات) في اعلاه .

تقدير نسبة الرطوبة :

اخذ 2 غم من مسحوق نبات العفص ووضع في فرن كهربائي على درجة حرارة 130 م° لمدة ساعة بعدها وضع النموذج في مجفف زجاجي dessicator حاوي على هلام السليكا وبعد الوزن اعيد النموذج الى الفرن لمدة ساعة اخرى ثم وضع ثانياً في المجفف الزجاجي وزن للحصول على وزن ثابت وحسبت النسبة المئوية للرطوبة .

النتائج والمناقشة

وجد من نتائج الكشف الكيميائي للمكونات الفعالة لنبات العفص احتوائه على التانينات والراتنجات جدول رقم (1) , بلغت النسبة المئوية للرطوبة 8.33% .

الكشف الكيميائي عن المركبات العقاقيرية الفعالة في نبات العفص
نتائج قياس الدالة الحامضية :

نلاحظ من نتائج قياس الدالة الحامضية ان المحلول المائي للعفص متعادل 6.7 اما المستخلص الكحولي فانه اكثر حامضية 5.6 جدول رقم (2) .

نتائج الدراسة الطيفية :

اظهر طيف الاشعة المرئية فوق البنفسجية المستخلص الكحولي لجوزة نبات العفص في المدى (200-1100nm) وجود قمم امتصاص عند الاطوال الموجية (210,260,365,nm) فقد كانت اعلى امتصاصية عند الطول الموجي 365nm حيث بلغت (2.48) الشكل رقم (1). اما المستخلص المائي فقد اظهر قمم امتصاص عند الاطوال الموجية (386,394,244nm) وكان اعلى امتصاص في الطول الموجي 394nm فقد بلغ (2.46) الشكل رقم (2).

القياس بجهاز HPLC :

تم قياس المستخلص الكحولي لجوزة نبات العفص بجهاز HPLC في مدى (200-400 nm) بالطور المتحرك methanol-acetonitrile (15,14). وزمن الاحتجاز هو 4.7 دقيقة على عمود ODS c18(250×4.6)mm والكاشف u.v, تم فصل مركب رئيسي plant هو rutin وتم تشخيصه بمقارنة Chromatogram مع Chromatogram للمادة rutin القياسية .

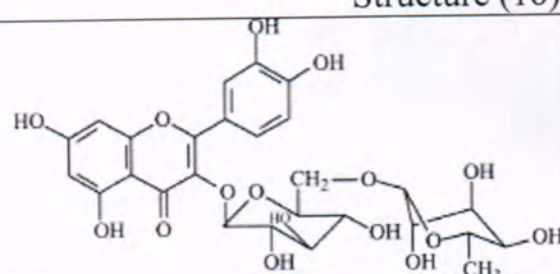
جدول:1- الكشف الكيمياوي لبعض المكونات الطبية الفعالة الموجودة في نبات العفص

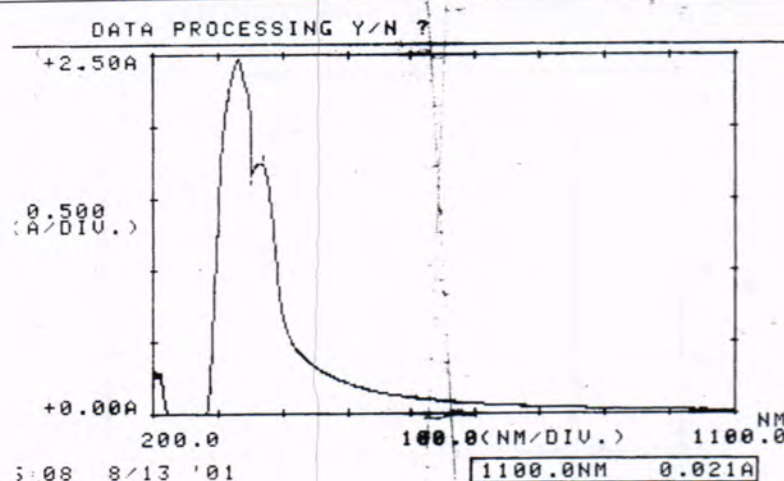
المركب	الكاشف المستخدم	دليل الكشف	نتيجة الكشف
التانينات	أ-خلات الرصاص 1% ب-كلوريد الحديدك 1%	راسب ابيض ظهور اللون الاخضر المزرق	+ +
الصابونيات	رج المستخلص المائي كلوريد الزئبقك	رغوة راسب ابيض	- -
القلويدات	كاشف واكنر كاشف ماير	راسب بني راسب ابيض	- -
الراتنجات	كحول ايثيلي- ماء مقطر	عكارة	+
الكومارينات	ورق ترشيح	ظهور لون اصفر مخضر	-

جدول:2- نتائج قياس الدالة الحامضية

المستخلص لنبات العفص	pH
المستخلص الكحولي	5.6
المستخلص المائي	6.7

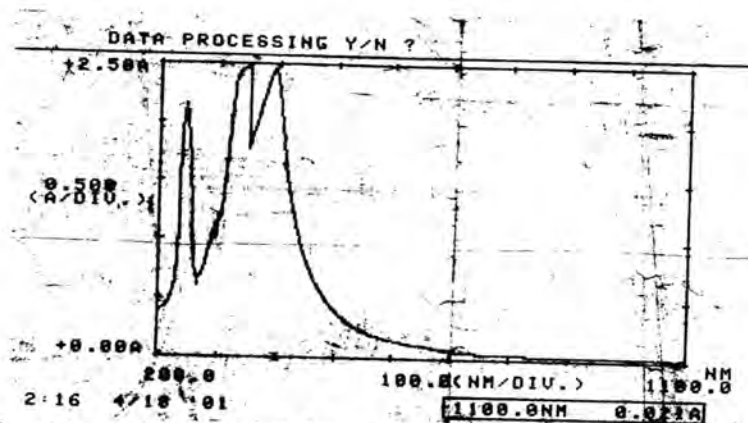
جدول:3- نتائج الدراسة الطيفية

Compound	UV _{max} (nm)	Structure (16)
Rutin	210,260,356	

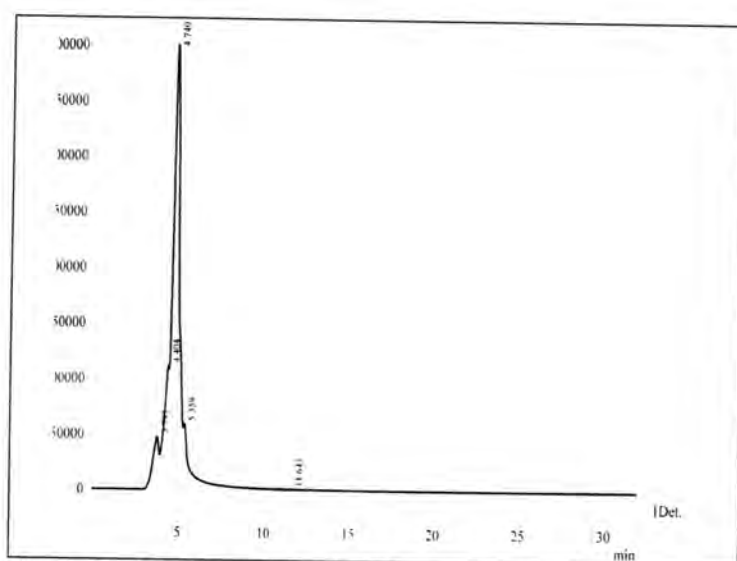


شكل:1- طيف الاشعة المرئية فوق البنفسجية للمستخلص الكحولي لنبات العفص

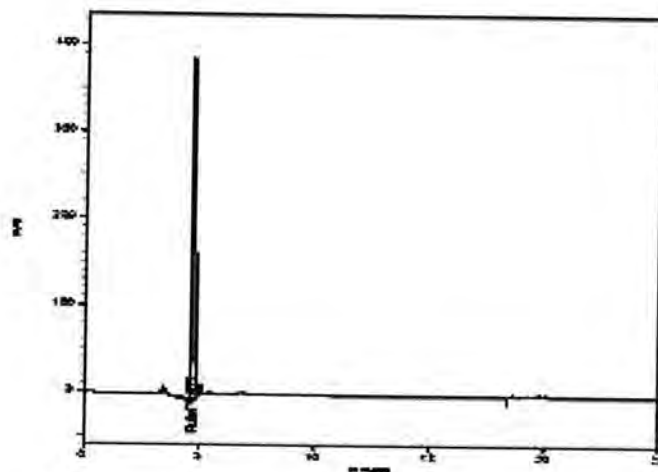
دراسة وتحديد المواد الفعالة الاساسية في مستخلص نبات العفص
اسماء ورجاء وحليمة وسهيله وخولة



شكل:2- طيف الاشعة المرئية فوق البنفسجية المستخلص المائي نبات العفص



شكل:3- Chromatogram HPLC: المستخلص الكحولي لنبات العفص



شكل:4- Chromatogram HPLC : Rutin القياسي

المصادر

1. د. ستاوي، فرانتشيك و د. جيراسك، فاكلاف الاعشاب الطبية. ترجمة شروق محمد كاظم سعد الدين، دار الشؤون الثقافية وزارة الثقافة والاعلام (1986).
2. S. Al-QuraTMn, Taxonomical and Pharmacological Survey of Therapeutic Plants in Jordan , Journal of Natural Products, Vol. 1:10-26(2008).
3. C. Schulz , P. Knopf, Th. Stützel, Identification key to the Cypress family (Cupressaceae), Feddes Repertorium, 116 Issue1-2:96 –146 (2005) .
4. Michael Allaby ,A Dictionary of Plant Sciences, Oxford University (1998)
5. M.Kizmaz, Production of Medicinal, Culinary and Aromatic Plants In Turkey, Director of Research and Planning Division General Directorate of Forests .26(23):59-62 (2000) .
6. حسين, سيد مشتاق و الحاج قاسم, محمود النباتات المزروعة في العراق واهميتها , الطبعة الاولى, مطبعة بغداد (1995) .
7. ابراهيم, شكري تصنيف النباتات الزهرية, الطبعة الاولى, مطبعة جامعة بغداد, العراق (1982).
8. عبد الاله, سوؤد الوجيز في علم العقاقير النظري والعملي الجزء الاول, كلية الصيدلة - جامعة بغداد (1998) .
9. مجيد, سامي هاشم ومحمود, مهند جميل, النباتات والاعشاب العراقية بين الطب الشعبي والبحث العلمي, الطبعة الاولى, مجلس البحث العلمي بغداد (1988) .
10. Semolensk, S.J; Silnis, H. & Farnsworth, N.R. Alkaloid screening Liyd - ia 35(1):31-34 (1972) .
11. Shihata, I.M. Apharmacological Study of Arrensis M.D.vet. Thesis Cairo University (1951) .
12. Barbey. Fahmy, I.R. Constituents of Plant Crude Drugs . Tst.Ed. poul Cario, (1933) .
13. الذهبية, عمار حقي دراسة دوائية وسمية لنبات الذب والسدر وفعلهما المضاد للاسكر يدياكالي (Ascaridia galli) في الدجاج رسالة ماجستير-كلية الطب البيطري (1997)
14. Chen x.J.; Guo b.L.; Li s.P.; Zhang Q.W.; Tu p.F. and Wang, Y.T , Simultaneous determination of 15 flavonoids in Epimedium using pressurized liquid extraction and high-performance liquid chromatography, Journal of chromatography, ISSN 0021-9673 , 163,(1-2):96-104 (2007) .
15. C. Clausen, Jackson O. Lay, Jennifer Gidden & Danielle Julie, Switchgrass Water Extracts: Extraction, Separation and Biological Activity of Rutin and Quercitrin, J. Agric. Food Chem., 57(17):7763–7770 (2009).
16. Yan-hua Lu, Zhi-Yong Liu, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis , 41 : 1186-1190 (2006) .

دراسة الاطياف والتوصيلية لبعض معقدات ايونات العناصر الانتقالية وغير الانتقالية مع قواعد شف المشتقة من الساليسيلديهايد

¹عبدالرحمن خضير عبدالحسين الطائي و²حسين اسماعيل عبدالله و³عطا الله برجس دخيل

¹قسم الكيمياء - كلية التربية - جامعة تكريت

²قسم الكيمياء-كلية العلوم-الجامعة المستنصرية

³قسم الكيمياء-كلية التربية للبنات-جامعة تكريت

ABSTRACT

In the present work , six types of aromatic Schiff bases derived from Salicylaldehyde ,aniline,and para substituted aniline (4-Br,4-NO₂ , 4-NH₂,4-CH₃,OC₂H₅) . Were selected and their complexes with divalent Nickel ,Palladium,Cobalt ,Zinc ,Cadmium ,Samarum,and Mercury.Trivalent ,Iron ,Ruthenium ,Iridium ,and Cerium .Tetra valent Zirconium ,and hexa valent Tungsten and Uranium have been prepared and studied by uv-vis spectra of the studied complexes and their molar-ratio plots suggest that their composition have the ratio of 1:1 and 1:2 Schiff bases : metal ion .The precipitated complexes were also identified ,by IR Spectroscopy and their metal ion-content were accurately determined by C.H.N analysis and flame atomic absorption spectrophotometry .Conductometric measurements for some of Schiff bases and their complexes were carried out to confirm the stoichiometry of the complexes studied and to find their degrees of dissociation .

الخلاصة

تم تحضير ستة قواعد شف اروماتية مشتقة من الساليسيلديهايد والانلين والانلين المعوض بالوقع بارا بمجاميع ساحبه مثل (البروم ،وثاني اوكسيد النتروجين)ومجاميع دافعة مثل (الامين والمثيل والايشوكسي) والمحضرة سابقا , وتحضير مجموعة من معقداتها الفلزية من ايونات (Sm^{+2} , Co^{+2} , Pd^{+2} , Ni^{+2} , Hg^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2}) و (U^{+6} , W^{+6} , Zr^{+4}) و (Ce^{+3} , Cr^{+3} , Rh^{+3} , Ir^{+3} , Fe^{+3}) كمذيب , حيث تم تعيين نسبة تكوين المعقد من الايون الفلزي والقاعدة . حيث سجلت الوان المعقدات التي ظهرت بعد المزج التي تراوحت بين البنفسجي والاخضر والبرتقالي وعديم اللون وسجلت لها الاطياف في المنطقتين فوق البنفسجية والمرئية باستعمال جهاز قياس طيف الاشعة فوق البنفسجية , حيث ساعدتنا كثيرا في تحديد الطبيعة الكيميائية للمعقد المتكون واستقراريته في المحاليل الكحولية قدر المستطاع . درست الاطياف الالكترونية للقواعد ومعقداتها وباستخدام مبدأ النسبة المولارية لاقتراح الصيغ التركيبية للمعقدات وايجاد نسبة تكونها (القاعدة : ايون العنصر) وكانت بنسبة (1:1) او (1:2) باعتبار هذه القواعد ليكنذات ثنائية السن . تم ترسيب عدد من هذه المعقدات وتشخيصها بوساطة المتوفر من اطياف الاشعة تحت الحمراء وتحليل العناصر الدقيق بالاضافة الى الامتصاص الذري اللهبى لمعرفة نسبة العناصر الفلزية الداخلة في تركيبها , بالاضافة الى دراسة التوصيلية الكهربائية للقواعد ومعقداتها لدعم دراسة الاطياف الالكترونية وايجاد درجة التفكك لها .

المقدمة

تحتوي قواعد شف المحضرة من مركبات ذات صفة اروماتية عاى اوربيتالات ياي(π) اللاموقعية تجعلها ليكنذات فعالة تجاه بعض ايونات الفلزات(1), فتكون معقدات عن طريق ارتباط نتروجين مجموعة الازوميثين مع ايون الفلز اذ تسلك سلوكا ثنائي السن عند احتواء الحلقة الاروماتية على مجاميع معوضة مانحة اخرى مجاورة (2-4) . ولكون المعقدات الفلزية لقواعد شف طرق تحضيرها مرن وانتقائية وحساسية عالية تجاه مختلف الايونات الفلزية ونظرا لاهمية العناصر الانتقالية فقد حضر عدد هائل من المعقدات وبالأخص الفلزات الحاوية على اوربيتالات (d) الممتلئة جزيئيا لاهميتها في كل المجالات التطبيقية وكعوامل مساعدة في الطب او مضادات حيوية او كعوامل ضد الالتهابات(9-4) . ودراسة خصائصها الطيفية ومتابعة انتقالاتها الالكترونية , بالاضافة الى العوامل التي تؤثر في الاهتزازات الامتطاطية لحزم الامتصاص العائدة لها في مطيافية الأشعة تحت الحمراء وبالأخص على حزمة مجموعة الازوميثين وبقية الحزم الاخرى المتأثرة بعملية التناسق الفلزي(10-12) , ولمعرفة الصيغ التركيبية للمعقدات مدعومة بطريقة النسب المولارية(13) وطريقة المتغيرات المستمرة(14) . بالاضافة الى دراسات التوصيل الكهربائي للمعقدات الفلزية كطريقة لمتابعة سير التفاعل الذي يتضمن تغيرا في عدد ونوع الايونات الموجودة في المحلول(13,3) . كان الهدف من الدراسة هو تحضير مجموعة من المعقدات الفلزية ودراسة اطيافها الالكترونية واثبات الصيغ التركيبية لها ومعرفة نسبة العناصر الفلزية الداخلة في تركيبها وتشخيص المعقدات بواسطة الأشعة تحت الحمراء وتحليل العناصر الدقيق ومطيافية الامتصاص الذري اللهي ودراسة التوصيلية الكهربائية لها .

المواد وطرائق العمل

المواد الكيميائية المستخدمة:

المواد العضوية: الساليسالديهايد ($C_6H_6O_2$ (95%) و (الانلين) ($C_6H_5NH_2$ (98%) ومشتقات الانلين المعوض بالموقع بارا والمجهزة من شركة (Fluka) وهي ($C_6H_6N_2O_2$, C_6H_6NBr (95%) و (C_7H_9N (98%) , ($C_8H_{11}NO$ (99%) , و ($C_6H_8N_2$ (98%) المجهزة من شركة BDH (99%)) وتم تنقيت الساليسالديهايد والانلين بتقطيرهما بالطريقة الاعتيادية . وتم حفظ الانلين في قنينة تحتوي على حبيبات من Zn لمنع التاكسد .

الأملاح المستخدمة : ($ZnCl_2$ (95%) , ($CdCl_2$ (98%) , ($HgCl_2$ (99%) , ($NiCl_2.6H_2O$ (98%) , ($FeCl_3.6H_2O$ (99%) , (WCl_6 , ($ZrOCl_2.8H_2O$, ($CeCl_3.7H_2O$, و هي مجهزة من شركة (Fluka). اما

$PdCl_2$, $CoCl_2.6H_2O$, $IrCl_3$, $RuCl_3$, $SmCl_2$, $CrCl_3.6H_2O$, UO_2Cl_2 فهي مجهزة من BDH .

المذيبات المستخدمة : (C_2H_5OH (Absolute) , (CH_3OH (99.9% BDH)

1-تحضير القواعد

استخدمت طريقة تحضير القواعد كما هي المستخدمة في الأدبيات (15-18) والقواعد المحضرة ذات صيغة التركيبية ممثلة ب (o-OH-C₆H₄CH:NC₆H₄X)، حيث (X) معوض في الموقع بارأ. القاعدة الأولى (I, X=H) والقاعدة الثانية (II, X=Br) والقاعدة الثالثة (III, X=NO₂) والقاعدة الرابعة (IV, X=CH₃) والقاعدة الخامسة (V, X=OC₂H₅) والقاعدة السادسة (VI, X=NH₂)

2-تحضير المعقدات الفلزية

i- في المحاليل: حضرت سلسلة من المحاليل التي تحتوي على تركيز ثابت من ايون الفلز وتراكيز مختلفة من الليكاند وفق مبدأ النسب المولارية (Molar ratio) في تحديد طبيعة المعقد المتكون بالمحلول الكحولي، حيث تم تحضير محاليل معقدات ايونات (U⁺⁶, Ce⁺³, Cr⁺³, Rh⁺³, Ir⁺³, Fe⁺³, Sm⁺², Co⁺², Pd⁺², Ni⁺², Hg⁺², Cd⁺², Zn⁺²) و (W⁺⁶, Zr⁺⁴) مع قواعد شف الخمسة وباستخدام الكحول المثلبي كمذيب، حيث تم تعيين نسبة تكوين المعقد من الايون الفلزي والقاعدة. حيث سجلت ألوان المعقدات التي ظهرت بعد المزج التي تراوحت بين البنفسجي والأخضر والبرتقالي وعديم اللون وسجلت لها الأطياف في المنطقتين فوق البنفسجية والمرئية باستعمال جهاز قياس الطيف Double beam- Hitachi U- 2000 Spectrophotometer، حيث ساعدتنا كثيرا في تحديد الطبيعة الكيميائية للمعقد المتكون واستقراريته في المحاليل الكحولية قدر المستطاع. (شكل 1).

ii- في الحالة الصلبة: حضرت المعقدات الصلبة وفقا للنتائج التي تم التوصل اليها مما سبق وفق مبدأ النسبة المولارية. اذ بعملية التصعيد وفي درجة غليان الايثانول ولمدة ساعة زمنية تقريبا لجميع المعقدات، تم مزج النسب المولارية المكافئة لكل من القاعدة وملح الفلز المستخدم. تم الحصول على راسب تم اعادة بلورته بالايثانول حيث تم الحصول على بعض المعقدات بالحالة الصلبة وتشخيصها بالطرق المتوفرة ولكن بعض المعقدات لم نستطيع الحصول عليها بالحالة الصلبة وذلك لان المتخلف من عملية التحضير مادة لزجة جدا لم نتمكن من فصلها، ويمثل الجدول (1) المعقدات المحضرة والخصائص الفيزيائية لها.

3-قياس التوصيلية الكهربائية :

حضرت سلسلة من محاليل المعقدات لغرض قياس التوصيلية لمزيج من المحاليل قواعد شف ومحاليل الايونات الفلزية والتي يكون فيها التركيز لقواعد شف والتركيز المولاري لايونات الفلز ثابتا. اذ تم قياس التوصيلية للمحاليل بنفس الفترة الزمنية التي قيس بها الطيف بعد عملية مزج المادتين بمذيب الميثانول علما بأنه تم قياس التوصيلية لمحاليل قواعد شف والايونات الفلزية وكلا على حده قبل قياس التوصيلية للمعقدات المحضرة وباستخدام الميثانول كمذيب وكان تركيز الايونات الفلزية وقواعد شف لكل منهما (4x10⁻⁴ mol.dm⁻³) لغرض متابعة التغير في التوصيلية بعد مزج المحاليل وتأثير التركيز، وجرى تصحيح قياس الموصلية (L) اعتمادا على (19):

$$L_{\text{solute}} = L_{\text{solution}} - L_{\text{solvent}}$$

كما يوضحها الجدول (9)

المناقشة والنتائج

نتائج التحليل الدقيق للعناصر C.H.N.

يبين الجدول (1) النسب المئوية لعناصر الكربون والهيدروجين والنايتروجين الموجودة في تركيب المعقدات المحضرة والتي تم اجراؤها بواسطة جهاز Carlo (Type 110, C.H.N Analyser, Elba) والتي تتفق مع القياسات الاخرى للتركيب الجزيئي للمعقدات المحضرة .

مطيفية الامتصاص الذري اللهبى A.A.S

تم تعيين كمية الايونات الفلزية الداخلة في تركيب بعض المعقدات المحضرة بواسطة جهاز Hitachi Atomic Absorption , ويوضح الجدول (1) كمية الايونات بالنسبة المئوية وهذا يؤكد نتائج النسب المولية التي ساعدت في تحضير المعقدات الصلبة لقربها من القيم النظرية المحسوبة .

اطياف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية للمعقدات المحضرة

يلاحظ من الجداول (2-7) إن حزم قواعد شف (الليكنادات) المستخدمة تعاني إزاحات إما نحو الطول الموجي الأعلى في أكثر الأحيان أو نحو الأقل في أحيان أخرى , وتتراوح الإزاحة بين (2-50 nm) بالإضافة إلى تغير قيم معامل الامتصاص المولاري (ϵ) مما يشير الى حدوث التناسق بين الليكنادات وايونات العناصر الفلزية عن طريق ذرة نتروجين مجموعة الازوميثين وذرة الأوكسجين لمجموعة الهيدروكسيل , وان هذه النتائج تتفق مع ماورد في الأدبيات (20, 21) حيث زيادة الشدة في حزمة الامتصاص والتغير اللوني الحاصل عند المزج بين محلولي الليكاند والايون الفلزي دليلا على تكون المعقد التناسقي (22-24), بالإضافة إلى مسابق فقد اظهر طيف المعقدات المحضرة حزم جديدة تخص المعقد المتكون بحدود (375-450 nm) وهي تمثل حزم انتقال الشحنة (charge transfer bands) التي نشأت نتيجة انتقال الالكترونات بين الليكاند والايون الفلزي , بالإضافة إلى الحزم الأخيرة والتي تظهر بحدود (505-562 nm) وتكون ذات شدة واطنة وعريضة وتنسب هذه الحزم الى الانتقال الالكتروني d→d Transtion لذرة الفلز المتناسق مع الليكاند (25, 26). اظهرت القاعدة الاولى (I) سالسيلدين انيلين معقدات مع كل الايونات , الا ان ايونات كل من (Sm^{+2} , Ni^{+2}) كونت قواعد ضعيفة جدا بالإضافة الى ان ايون (Ce^{+3}) لم يكون معقد مع هذه القاعدة (I) حتى باستخدام تراكيز عالية من القاعدة. وتميزت القاعدة الثانية (II) والثالثة (III) بضعفها اتجاه تكوين المعقدات , حيث كونتا معقدات مع الحديد فقط ولم تكون معقدات مع العناصر الاخرى المستخدمة في هذا البحث ويعزى ذلك الى وجود المجاميع الساحبه للاكترون والمتمثلة بمجموعة (Br , NO_2) التي بدورها تقلل الكثافة الالكترونية على مجموعة الازوميثين ($C=N$) وبالتالي تقلل من عملية التناسق اتجاه الايونات الفلزية

اما القواعد الرابعة (IV) والخامسة (V) (باستثناء ايون Ce) والقاعدة السادسة (VI) فقد اظهرت معقدات مع جميع الايونات الفلزية المستخدمة في هذا البحث. تميزت معقدات الحديد مع هذه القواعد بتغير اللون مباشرة اثناء اضافة القاعدة الى ايون الفلز وثبوتيته واستقرارية المعقدات مقارنة باغلب المعقدات لايونات العناصر الاخرى التي لم تظهر الا بعد مرور ساعتين او اكثر لتصل الى (48) ساعة بعد عملية المزج او حتى بعد (72) ساعة ويعود السبب في ذلك هو تكون الاصرة الهيدروجينية في القواعد المستخدمة التي تربط بين ذرة الهيدروجين الموجودة في مجموعة الهيدروكسيل في الموقع اورثو وبين ذرة النيتروجين لمجموعة الازو ميثين ويتطلب فترة زمنية للتغلب عليها.

ايجاد الصيغة التركيبية للمعقدات

1-طريقة النسبة المولارية : من رسم العلاقة بين الامتصاصية وعدد مولات الليكاند لكل مول من محلول الايون الفلزي (حيث تقاطع الخطوط المستقيمة نسبة الليكاند:ايون الفلز الداخلة في تركيب المعقد وهي مساوية للنسبة المولية والتي عندها يتكون المعقد) و يمثل الشكل () نموذج لاحدى المعقدات. حيث كانت نتائج النسبة المولارية لمعقدات عناصر (Fe,Rh,Sm,Cd,Zn,Ce,U) مع القواعد الستة هي (1:2) ليكاند : فلز. اما عناصر كل من (Pd,Ni,Ir,W,Zr,Cr,Co,Hg,) فقد اظهرت معقدات مع القواعد المستخدمة بنسبة (1:1) ليكاند:فلز,وعند الطول الموجي المحدد لكل معقد.

2-اطياف الشععة تحت الحمراء : سجلت في هذه الدراسة اطياف الاشعة تحت الحمراء لليكاندات ومعقداتها المحضرة بوساطة (Infrared Spectrophotometer.,Pye Unicam SP3-200s) وباستخدام قرص KBr وبمدى ($200-40000\text{cm}^{-1}$) ويوضح الجدول (8) قيم ومواضع الحزم المهمة لهذه الاطياف . لقد اعتمدنا في تعيين وتحليل حزم الامتصاص المهمة على الدراسات المشابهة للعديد من الدراسات السابقة (4,13,27) وفيما يأتي توضيح لهذه المتغيرات التي طرأت على اطياف الاشعة تحت الحمراء للقواعد نتيجة لتكوين المعقدات:

1-2:التردد الاتساعي لمجموعة الازوميثين : يلاحظ من الجدول (8) ان التردد الاتساعي لمجموعة الازوميثين لجميع الليكاندات المستخدمة يظهر عند ($1625-1630\text{cm}^{-1}$) وعند تناسق هذه الليكاندات مع الايونات الفلزية تحصل ازاحة نحو التردد الاوطا بمقدار ($10-25\text{cm}^{-1}$) وهذه الازاحة توضح قلة خاصية الاصرة المزدوجة في مجموعة الازوميثين وهذا دليل على تناسق ذرة النايتروجين للمجموعة مع ايون الفلز(28,29)

2-2 : التردد الاتساعي لمجموعة (CO,OH) : حزمة التردد الاتساعي لمجموعة الهيدروكسيل الفينولية لليكاندات في($3400-3500\text{cm}^{-1}$) حزمة واسعة وحزمة تذبذب الانحناء لها في المنطقة (1300cm^{-1}) لوحظ ان هذه الحزمة قد ازاحت نحو التردد الاوطا بحدود ($15-150\text{cm}^{-1}$) في اطياف بعض المعقدات .

كما يلاحظ من الجدول ان حزمة اتساع (CO) التي تتواجد في الليكاندات في المنطقة (1210cm^{-1}) قد انخفضت الى ترددات اوطا بحدود ($15-40\text{cm}^{-1}$) في بعض المعقدات وفي بعض الاحيان انقسام هذه الحزمة ,ويعود ذلك الى لارتباط الفلز باوكسجين الهيدروكسيل (C-O-M-) ان هذه التغيرات في اطياف المعقدات تشير الى ارتباط OH من خلال ذرة الاوكسجين مع الايون الفلزي .

2-3 :تردد الاهتزاز التوسعي ل M-O و M-N : يلاحظ من الجدول () ترددات الاهتزاز التوسعي لـ اواصر فلز- اوكسجين ($420-550\text{cm}^{-1}$) وفلزنائيتروجين ($320-420\text{cm}^{-1}$) في منطقة التردد الواطى من اطياف الاشعة تحت الحمراء للمعقدات وهي تمثل حزم جديدة غير موجودة في اطياف الليكاندات (10-12,30) .

3 – التوصيلية الكهربائية :

يوضح الجدول (9) التوصيلية الضعيفة جدا لقواعد شف مقارنة بالمعقدات الفلزية لايونات Hg,Co,Ni,Fe الثنائية اذ يلاحظ زيادة التوصيلية الكهربائية بوجود الحديد مقارنة بوجود الايونات

عبدالرحمن وحسين وعطا الله

الأخرى , وهذا يتفق مع دراستنا لمعقدات هذه الفلزات باستخدام اطياف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية لهذه المعقدات . ويوضح الجدول (10) قيم التوصيلية المولارية (Λ) المحسوبة من العلاقة .

$$\Lambda = 10^3 L / C$$

والتي رسمت مقابل الجذر التربيعي للتركيز لحساب التوصيلية المولارية عند التخفيف اللامتناهي (Λ_0) للمعقدات والتي تثبت ضعف التوصيلية لليكاندات ولكنها تزداد بوجود الايونات الفلزية, ومن خلال قيم (Λ) و (Λ_0) تم تعيين درجة التفكك (التأين) حسب علاقة ارينوس (19) ($\alpha = \Lambda / \Lambda_0$) والتي توضحها قيم الجدول (11) والتي توضح درجة التفاوت في قوة ارتباط الفلز في المعقد , حيث يتضح من الجدول ان درجة التفكك لمعقد الحديد عالية مقارنة مع المعقدات الأخرى وهذا يدل على عدم ثبات المعقدات مقارنة بمعقدات الحديد والتي تتفق مع الدراسة الطيفية لمعقدات الحديد.

ومن هذا القيم (درجة التفكك) لمعقدات النيكل والكوبالت والزنك يمكن التنبؤ بصيغها وهي بنسبة (1:1) ولمعقدات الحديد بنسبة (1:2) وهي تتفق مع دراسات سابقة (31-33). والتي تشير إلى ان قيم التوصيلية اذا تراوحت ما بين ($50-120 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$) فان المعقد يمتلك صفة أيونية بنسبة (1:1) إما إذا زادت قيم التوصيلية المولارية عن القيم المذكورة انفاً, فإن ذلك يدل على ان درجة الأيونية هي إما (1:2) أو (1:3)

جدول رقم-1: المعقدات التي تم ترسيبها وخصائصها الفيزيائية ونتائج التحليل الدقيق للعناصر وكمية الايونات الفلزية الموجودة فيها.. حيث () تمثل عملياً

complex	m.p/c ⁰	color	C%	H%	N%	A..A.S%
[Fe(III) + I]	145-147	Purple	46.54(46.96)	4.92(5.11)	4.03(4.21)	8.28(8.40)
[U (VI) + I]	176-178	Purple	42.17(42.44)	2.83(2.99)	3.64(3.80)	
[Fe(III) + III]	180-182	Yellow	41.05(41.36)	4.15(4.24)	7.23(7.41)	7.32(7.39)
[Fe(III) + V]	192-194	Gray	48.36(48.53)	5.34(5.48)	4.14(4.04)	7.97(8.06)
[Sm(II) + V]	160-162	Yellow	51.94(52.22)	3.91(4.04)	4.12(4.35)	
[Pd(II) + V]	177-179	Pale green	55.81(56.05)	4.41(4.33)	4.51(4.67)	
[Ni (II) + V]	185-187	Green	37.05(37.44)	5.43(5.57)	2.99(3.12)	13.13(13.08)
[Zr(IV) + V]	187-189	Purple	31.28(31.50)	5.41(5.43)	2.57(2.67)	
[Cr (III) + V]	>300	Yellow	34.82(35.18)	5.11(5.23)	2.84(2.93)	10.96(10.89)
[Co(II) + V]	267-269	Yellow	37.08(37.42)	5.39(5.56)	2.95(3.11)	
[Hg (II) + VI]	171-173	Yellow	34.49(34.81)	2.54(2.69)	2.79(2.90)	
[Fe (III) + VI]	155-157	Yellow	47.42(47.85)	5.41(5.58)	3.67(3.72)	7.36(7.41)
[Ce (III) + VI]	192-194	Purple-greenish	41.81(42.12)	5.02(5.14)	3.19(3.27)	
[Cd (II) + VI]	>300	Yellow	49.42(51.32)	4.75(4.84)	3.90(3.99)	15.89(16.02)

جدول-2: طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية للقاعدة (I) ومعقداتها باستخدام مذيب الميثانول

complex	λ max nm	ϵ max. $m^2 mol^{-1}$	λ max nm	ϵ max. $m^2 mol^{-1}$	λ max nm	ϵ max. $m^2 mol^{-1}$	λ max nm	ϵ max. $m^2 mol^{-1}$
I	227	1430	275	1440	317	460	-	-
[Fe(III)+ I]	240	760	296	1100	358	1030	562	240
[Ru(III)+ I]	235	1110	282	1220	373	740	403 , 496	150 , 160
[Ir(III) + I]	237	970	293	1140	368	840	402 , 506	130 , 120
[Sm(II)+ I]	240	770	297	1150	347	1010	436	100
[Pd(II)+ I]	241	770	298	1150	349	1020	433	630
[W(VI)+ I]	238	870	291	930	353	610	399	50
[Zr(IV)+ I]	241	770	287	430	391	400	-	-
[Cr(III)+ I]	239	670	294	1100	308	420	409 , 578	1600 , 150
[Ni(II)+I]	240	770	297	1130	347	870	443	40
[Co(II)+I]	248	460	323	250	-	-	-	-
[Zn(III)+ I]	240	760	296	1100	358	1030	407	1900
[U(VI)+I]	242	760	298	1150	387	1000	241	1600
[Hg(II)+ I]	240	650	294	1000	349	880	445	30
[Cd(II)+I]	241	750	294	1099	355	1020	440	130
complex	λ max nm	ϵ max. $m^2 mol^{-1}$	λ max nm	ϵ max. $m^2 mol^{-1}$	λ max nm	ϵ max. $m^2 mol^{-1}$	λ max nm	ϵ max. $m^2 mol^{-1}$
I	227	1430	275	1440	317	460	-	-
[Fe(III)+ I]	240	760	296	1100	358	1030	562	240
[Ru(III)+ I]	235	1110	282	1220	373	740	403 , 496	150 , 160
[Ir(III) + I]	237	970	293	1140	368	840	402 , 506	130 , 120
[Sm(II)+ I]	240	770	297	1150	347	1010	436	100
[Pd(II)+ I]	241	770	298	1150	349	1020	433	630
[W(VI)+ I]	238	870	291	930	353	610	399	50
[Zr(IV)+ I]	241	770	287	430	391	400	-	-
[Cr(III)+ I]	239	670	294	1100	308	420	409 , 578	1600 , 150
[Ni(II)+I]	240	770	297	1130	347	870	443	40
[Co(II)+I]	248	460	323	250	-	-	-	-
[Zn(III)+ I]	240	760	296	1100	358	1030	407	1900
[U(VI)+I]	242	760	298	1150	387	1000	241	1600
[Hg(II)+ I]	240	650	294	1000	349	880	445	30
[Cd(II)+I]	241	750	294	1099	355	1020	440	130

جدول-3: حزم اطياف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية للقاعدة (II) ومعقدتها باستخدام مذيب الميثانول

Complex	λ max /nm	ϵ max. $m^2 mol^{-1}$	λ max /nm	ϵ max. $m^2 mol^{-1}$	λ max /nm	ϵ max. $m^2 mol^{-1}$	λ max /nm	ϵ max. $m^2 mol^{-1}$
II	242	1220	282	990	370	1290	-	-
[Fe(III)+II]	229	190	265	360	320	500	447	30

جدول-4: حزم اطياف الاشعة فوق البنفسجية-المرئية للقاعدة (III) ومعقداتها باستخدام مذيب الميثانول

Complex	λ_{\max} /nm	ϵ_{\max} $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	λ_{\max} /nm	ϵ_{\max} $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	λ_{\max} /nm	ϵ_{\max} $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	λ_{\max} /nm	ϵ_{\max} $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	$\lambda_{\max} / \text{nm}$	ϵ_{\max} $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$
III	248	1390	284	1300	374	1860	-	-	-	-
[Fe(III)+III]	253	1410	296	1370	375	1370	418	2040	526	60

جدول-5: الاشعة فوق البنفسجية-المرئية للقاعدة (IV) ومعقداتها باستخدام مذيب الميثانول

complex	λ_{\max} nm	ϵ_{\max} $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	λ_{\max} nm	ϵ_{\max} $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	λ_{\max} nm	ϵ_{\max} $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	λ_{\max} nm	ϵ_{\max} $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$
IV	243	1270	278	1190	373	1210	-	-
[Fe(III) +IV]	234	1040	270	690	381	930	444	100
[Ru(III)+IV]	235	1020	271	530	370	810	519	50
[Ir(III) +IV]	232	1020	269	650	363	910	521	90
[Sm(II)+IV]	236	1190	356	980	382	1160	-	-
[Pd(II)+IV]	238	1430	249	870	434	60	-	-
[W(VI)+IV]	240	1080	271	490	424	20	-	-
[Zr(IV)+IV]	242	460	275	220	379	250	475	30
[Cr(III)+IV]	224	1130	275	290	379	250	417	30
[Ce(III)+IV]	234	1030	252	970	310	1060	371	50
[Co(II)+IV]	234	1100	270	690	362	930	443	100
[Zn(III)+IV]	220	990	257	420	360	730	-	-
[U(VI)+IV]	245	800	270	1120	422	350	-	-
[Hg(II)+IV]	220	630	263	350	361	240	442	50
[Cd(II)+IV]	235	1050	271	660	358	960	-	-

جدول-6: طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية للقاعدة (V) ومعقداتها باستخدام مذيب الميثانول

complex	λ max nm	ϵ max. $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	λ max nm	ϵ max $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	λ max nm	ϵ max. $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	λ max nm	ϵ max. $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$
V	249	1390	292	1260	372	1300	-	-
[Fe(III) + V]	253	1400	287	1270	3072	1290	-	-
[Ni(II) + V]	253	1370	301	1240	381	1210	-	-
[Ir(III) + V]	244	1390	292	1120	370	530	508	220
[Sm(II) + V]	247	1400	304	1220	372	1310	-	-
[Pd(II) + V]	253	1390	300	1240	372	700	398	680
[W(VI) + V]	249	1090	312	630	400	490	544	490
[Zr(IV) + V]	251	1380	289	1310	407	1320	-	-
[Cr(III) + V]	245	1180	320	700	389	300	-	-
[Ce(III) + V]	246	1200	271	1140	318	740	-	-
[Co(II) + V]	253	1390	303	1080	381	1230	-	-
[Zn(III) + V]	248	1390	308	870	382	1220	-	-
[U(VI) + V]	248	680	300	1230	384	800	422	970
[Hg(II) + V]	249	1390	310	1000	382	1470	433	400
[Cd(II) + V]	250	1430	291	1110	382	1470	431	490

جدول-7: الاشعة فوق البنفسجية - المرئية للقاعدة (VI) ومعقداتها باستخدام مذيب الميثانول

complex	λ max nm	max. ϵ $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	λ max nm	ϵ max $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	λ max nm	ϵ max. $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	λ max nm	ϵ max. $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$
VI	247	1430	268	1390	383	1620	-	-
Fe(III) + VI]	252	900	344	220	409	30	-	-
[Ru(III) + VI]	248	620	266	290	380	170	508	-
[Ir(III) + VI]	243	1320	253	1130	391	670	494	260
[Sm(II) + VI]	235	440	268	350	323	380	-	-
[Pd(II) + VI]	249	870	248	820	397	430	-	-
[W(VI) + VI]	230	880	-	-	395	100	506	80
[Zr(IV) + VI]	232	1370	250	240	397	240	-	-
[Cr(III) + VI]	240	1110	-	-	399	90	-	-
[Ce(III) + VI]	235	1200	253	1130	308	1180	354	840
[Co(II) + VI]	234	1120	262	690	382	470	525	30
[Zn(III) + VI]	216	1260	244	1280	281	630	400	270
[U(VI) + VI]	245	1480	372	1030	422	350	-	-
[Hg(II) + VI]	241	1490	348	990	-	-	-	-
[Cd(II) + VI]	243	1430	289	1100	383	1460	-	-

عبدالرحمن وحسين وعطا الله

جدول-8: بعض من الحزم المهمة في طيف الاشعة تحت الحمراء (cm^{-1}) لبعض الليكاندات المستخدمة ومعقداتها (استخدام قرص KBr)

Complex	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C-O}}$	ν_{OH}	$\nu_{\text{C-H Ar}}$	$\nu_{\text{C=cRing}}$	$\nu_{\text{M-O}}$	$\nu_{\text{M-N}}$
I	1630	1210	3500	3050	1480	-	-
[Fe(III)+I]	1610	1180	3400	3040	1640.1390	550	320.390
[U(VI)+I]	1620	1190	3350	3040	1400.1470	505.450	330.290
III	1620	1260	3400	3060	1530	-	-
[Fe(III)+III]	1610	1240	3400	3050	1520	540.580	325.380
V	1620	1280	3500	3050	1500	-	-
[Fe(III)+V]	1615	1260	3400	3400	1470	570	320.410
[Sm(II)+V]	1600	1190	3350	3040	1465	550	350.370
[Pd(II)+V]	1600	1190	3450	3030	1470	490.550	330.380
[Ni(II)+V]	1605	1260	3450	3040	1480	530	360.420
[Cr(III)+V]	1610	1180	3400	3030	1470	540.490	330.380
[Co(II)+V]	1610	1180	3400	3030	1480	540.450	325.380
[Hg(II)+V]	1605	1190	3400	3040	1480	440.520	320
VI	1630	1220	3500	3040	1450	-	-
[Fe(III)+VI]	1620	1180	3400	3030	1430	580	420
[Cd(II)+VI]	1620	1200	3400	3030	1430	550	360

جدول رقم 9: التوصيلية الكهربائية لقواعد شف ول بعض معقداتها بتركيز ($4 \times 10^{-4} \text{ mol. dm}^{-3}$) في الميثانول .

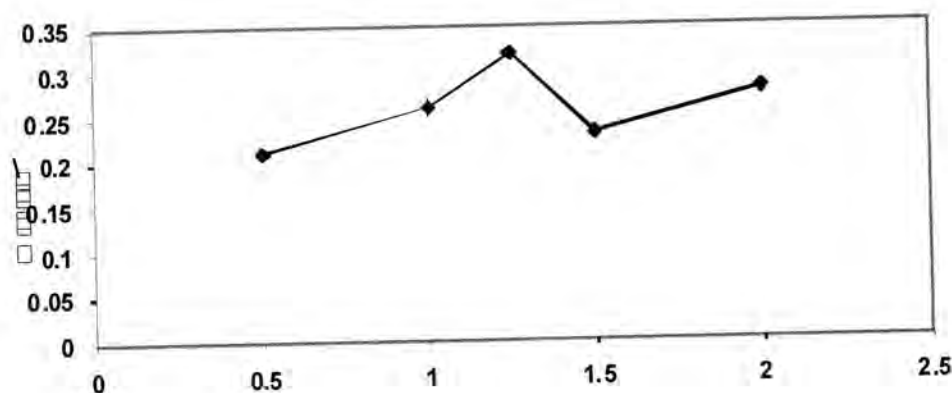
No .S.B	$L = (\text{SB}) / \mu\text{S.cm}^{-1}$	$L = (\text{SB}) + \text{Fe}^{+3} / \mu\text{S.cm}^{-1}$	$L = (\text{SB}) + \text{Ni}^{+2} / \mu\text{S.cm}^{-1}$	$L = (\text{SB}) + \text{Hg}^{+2} / \mu\text{S.cm}^{-1}$	$L = (\text{SB}) + \text{Co}^{+2} / \mu\text{S.cm}^{-1}$
I	4.4	69.7	37.4	22.0	34.2
II	4.7	63.5	-	-	-
III	4.7	62.2	-	-	-
IV	4.6	66.0	40.0	23.7	36.5
V	4.3	65.8	38.4	22.4	35.7
VI	4.8	65.7	39.3	23.7	37.3

جدول-10: تأثير اضافة قواعد المختلفة بتركيز مختلفة على تركيز ثابت عنصر (الحديد والنيكل والزنك والكوبلت) مذيب الميثانول بدرجة حرارة الغرفة

Mol.dm ⁻³ X10 ⁻⁴	Λ S.cm ² .mol ⁻¹ [IV] +Fe ⁺³	Λ S.cm ² .mol ⁻¹ [I] +Ni ⁺²	Λ S.cm ² .mol ⁻¹ [VI] +Hg ⁺²	Λ S.cm ² .mol ⁻¹ [V] ⁺ Co ⁺²
2	190.0	128.0	87.2	118.4
4	156.0	93.5	59.3	89.3
8	145.0	78.1	50.5	74.0
10	141.5	72.0	47.2	68.3
12	138.4	66.7	46.0	66.0
14	134.8	66.0	44.0	65.2
16	133.3	61.0	42.5	62.0

جدول-11 : قيم التوصيلية المولارية والتوصيلية المولارية عند التخفيف الانهائي ودرجة التفكك لبعض المعقدات المحضرة

Complexes	Λ S.cm ² .mol ⁻¹	Λ_0 S.cm ² .mol ⁻¹	α
[Ni(II)+I]	85	168	0.505
[Fe(III)+IV]	144	225	0.640
[Co(II)+V]	84	156	0.538
[Hg(II)+VI]	48	98	0.489



شكل-1: العلاقة بين الامتصاص والنسبة المولية لليكاندات-الفلز المحضرة.

المصادر

1. R.J.Butcher.,Aust.J.Chem.,32,331(1979).
2. Spinu Cand Kriza A , Acta Chim .Slov ., 47.179.(2000) .
3. A. H .Mustafa "Preparation and spectral studies for some Schiff bases derived from vanillin with Transition metals " Msc .Thesis ,Univ.of Tikrit (2009)
4. A.K.A.AL-Taei., "Spectral study of CT complexes of some new β - Schiff Bases." ph.D.Thesis .Baghdad.Univ., (1998) .
5. S . Al.Mukhtar and I . A . Mustafa."Inorganic and Coordination Chemistry ", Arabic Version ,496,611,613,618,(1988)
6. Boghaei D. M and Mohebi S .,Tetrahedron . 58(26). 5357 (2002)
7. Liu VX ,Tans Iand Ranford J D , Inorg Chim . Acta .,358(3). 677 (2005).
8. Budakoti A , Abid Mand Aam A.Eur. J . Med . Chem ., 41(1). 63 (2006).
9. Mehta N. K and Agarwala V S , Int .Corr.Cong.Proc.,13(319).1.(1996).
- 10.Kwiatoski E and Kwiatoski ., Inorg.Chim.Acta .,47(2).197(1980).
- 11.Boghaei D Mand Mohebi S ., J . Chem .Res ., 6. 660(2001).
- 12.Osowole A A , Kolawole G .A and Fagade O E., Int . J . Chem .,15(4) 237(2005) .
- 13.A.S. A ."Preparation and Identification of Some Transition Complexes with Liqands derived from Schiff bases.: M.Sc.Thesis Tikrit .Univ (2008)
- 14.K . J . Laidler "Chemical Kinetic. Benjam inpub .Co ., ttd (1982)
- 15.F. D. Popp and W . Kirsh ., J . Org . Chem ., 26. 3858 (1961).
- 16.D. R. Williams . ,Chem. Rev ., 72 .203(1972) .
- 17.Ed. S .Pati, "The Chemistry of Carbon- Nitrogen Double Bond" , John Wiley and Sons ,New York.,162 (1979) .
- 18.P. S. Prabhu and S . S . Dodwad ., J . Indian .Chem. Soc., LX, 546 (1983) .
- 19.P. W. Atkins ., Physical Chemistry ., 6th . Oxford Univ press (1998)
- 20.A .Dutta .Ahmed and P. K. Mandal ., J. Inorg.Nucl.Chem.,29 .2347.(1967) .

21. Sutton , "Electronic Spectra of Transition Metal Complexes ." Mc.Graw.Hill publishing Co ., London ,(1968).
22. B . C . Kashyap . A . D .Taneja and S . M . Bauerji ., J . Inorg . Nucl.Chem., 37 .612,1442(1975) .
23. B.G .Saha.R.P.Shatuagan and K.Banerji.,Indian .Chem .Soc .,Lix 927(1982).
24. I.J.Sallomi, and R.A.E.Hadad.,J.Ed .and Sci.,16 (2004) .
25. Y.Sun,R.Yuan,Y.Q.Chai.And .L-XU , Anal . Bional .Chem . 390 (2004).
26. A .W .Maverick . R .K .Laxman , XU . A .Hankins O . P .Martone and F . R . Fronczek , J. Chem. Soc. Dalton Trans., 200 (2004) .
27. I.J.Sallomi and A.J.A.Ahaheen,Mutahlil.Bubooth and Al-Dirasat.,1,98 (1995).
28. I . J . Sallomi and M . S . Al-Fadhel .,J.Ed. Sci .,32,71(1998) .
29. K. Dey . S . Ray and R . D .Verma ., J. Indian .Soc . 62.809 (1985) .
30. K.Nakamoto , "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds " , 2rd .John Wiley and Sons (1978) .
31. B.Santana ,M .J . Sanchez ,J . J . Arias and F. G .Montelong. Spectrochimica . Acta ,44, 835 (1988) .
32. P.S.Rao,G.A.Thakur and G . K .Lahiri ., Indian . J .Chem., 35 A ,946 ,(1996).
33. C. P. Prabhakaran and M . L , Hari , Indian . J . Chem ,35 A ,771 (1996).

دراسة تأثير درجة الحرارة في تحضير المركبات الفرايتية المحضرة بالطريقة الرطبة (Wet method)

ساهره حسان كريم وسامي عبد الحسين وهيثم ناجي احمد

وزاره العلوم والتكنولوجيا / دائرة بحوث الكيمياء والصناعات البتروكيميائية

ABSTRACT

This study includes the chemical preparation of Ferrite compound by using the wet method which depends on the combined chemical precipitation of the Fe^{+3} , Mn^{+2} , Zn^{+2} ions from their chlorides by one of the strong alkaline (Sodium Hydroxide). The study involves effect of changing temperature of the precipitation of the compound through the magnetic sensitivity, and the effect of changing the compacted temperature on the structure and crystal properties depending on the analysis of X-ray diffraction, which it results has shown the possibility of having complete Ferrite phases with a Spinel – cubic composition when precipitating salts at a high temperature of (70-75°C). whereas measurements of magnetic susceptibility expressed by the effective magnetic moment μ_{eff} has pointed to an increase in its value with increase in its preparation temperature, where its highest value was (4.49) at (75°C) the particle size have indicated an increasing in its value with an increase of the temperature,. The measuring tests of flame atomic adsorption have indicated the possibility of having a Ferrite product, which includes the required percentages of elements, which are determined according to the molecular formula of the compound ,

الخلاصة

تم في هذا البحث دراسة التحضير الكيميائي لفرايت المنغيز- زنك بالطريقة الرطبة (Wet Method) التي تعتمد على طريقة الترسيب الكيميائي المشترك الأيونات Fe^{+3} , Zn^{+2} , Mn^{+2} من كلوريداتها بإحدى القواعد القوية (هيدروكسيد الصوديوم). حيث درس تأثير تغيير درجة حرارة الترسيب في التحضير الكيميائي للمركب بدلالة الحساسية المغناطيسية وكذلك درجة حرارة التليد في الخصائص التركيبية والبلورية بالاعتماد على فحوصات حيود الأشعة السينية (XRD) التي اظهرت امكانية الحصول على أطوار فرايتية كاملة خاليه من الشوائب ذات تركيب شوكي مكعبي عند ترسيب الأملاح بدرجات حرارة عند (75-70) مئوي. في حين أشارت قياسات التأثيرية المغناطيسية والمعبر عنها بالعزم المغناطيسي الفعال μ_{eff} إلى زيادة قيمتها مع ارتفاع درجة حرارة التحضير فكانت أعلى قيمة لها هي (4.49) عند درجة (75) مئوي. أما تأثير درجة الحرارة في حجم الدقائق فقد أوضحت الفحوصات زيادة حجم دقائق الفرايت مع زيادة درجة حرارة التحضير. وأوضحت قياسات الامتصاص الذري اللهبى إمكانية الحصول على منتج فرايتي حاوي على النسب المطلوبة من العناصر والمحددة وفق الصيغة الجزيئية للمركب.

المقدمة

الفرايتات مواد سيراميكية متجانسة ذات دقائق صلبة جدا ذات طبيعة هشة، سوداء اللون أو رمادية غامقة. تعد الفرايتات من المركبات الأيونية المتكونة من أكسيد الحديد (Fe_2O_3) مع انواع مختلفة من الأكاسيد الفلزية. أن التراكيب البلورية للفرايت على اشكال مختلفة فمنها تأخذ تركيب السبيل، ومنها من تأخذ التركيب السداسي، أو تركيب الغارنيت (1). تعددت طرائق تحضير الفرايتات وتطورت بهدف الحصول على فرايتات صناعية بأفضل الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأجل وضعها في التطبيقات المناسبة، مثال ذلك الحصول على دقائق فرايتية ذات حجم حبيبي صغير مقاس (بالنانومتر) ذات خواص مغناطيسية عالية علاوة على هذا فإن الموصفات المغناطيسية للمواد الفريتية تعتمد على طريقة التحضير المستخدمة ومنها طريقة الترسيب المشترك (2)

تتكون الفرايتات بشكل عام من ايونات موجبة (cation) واوكسجين وتحضر بعدة طرائق وحسب ما يتطلبه الغرض من استخدامها. وتعتمد موصفاتها المغناطيسية بشكل كبير على ظروف تحضيرها من درجة حرارة ونقاوة المواد الأولية والحجم الحبيبي والمسامية (3). أن اختيار الفرايت المناسب لكل تطبيق يعتمد على ماهية هذا التطبيق ومن المحددات الواجب اخذها بالاعتبار عند كل تطبيق تحديد قيمة التمعط الاشباع

وتردد الرنين وتكوين الفرايت البلوري (الأحادي أو المتعدد) وقيمة النفاذية المغناطيسية وثابت العزل الكهربائي وكذلك الخسائر في الطاقة.

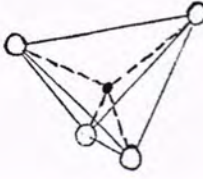
مثال ذلك أن استخدامها كمادة ماصة أو مخمدة يستدعي أن تكون الحاجة لمادة لها خسائر عالية في المنطقة الدقيقة، إلا ان في استخدامها في تطبيقات أخرى كالمكبرات يجب أن تكون الخسائر قليلة. عليه يمكن تصنيف الفرايتات حسب خواصها الفيزيائية أو حسب تراكيبها البلورية إلى نوعين

الفرايتات الصلدة في هذا النوع من الفرايتات تحصل عمليتا التمعط والازالة بصعوبة ويمكن استخدام هذه الفرايتات كمغناط دائمية بسبب امتلاكها قوة قهرية عالية، وان هذه القوة تجعلها تقاوم عملية ازالة التمعط و يعد فرايت الباريوم ($BaO.6Fe_2O_3$)

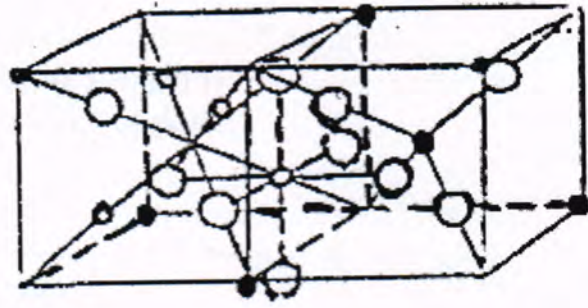
مثالا على هذا النوع اما النوع الثاني الفرايتات الناعمة وهي الفرايتات التي تحصل فيها عملية التمعط ويزال بسهولة، وتمتاز أيضا بالنفاذية المغناطيسية العالية وهذه الخاصية جعلتها ملائمة لتوظيفها في كثير من الاجهزة الكهربائية والالكترونية وتعد فرايتات السبيل كافة من الامثلة على هذا النوع من الفريتات

الناعمة ومنها فرايت المنغنيز - زنك $MnZnFe_2O_4$ (4).

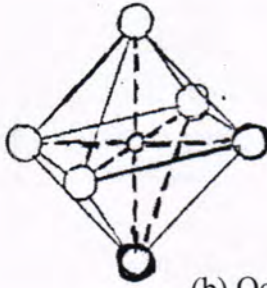
أن اغلب فرايتات السبيل ذات تركيب مكعبى ويطلق عليها اسم سبيل فريمغناطيسي وهي مركبات اوكسيدية معقدة بعض الشيء تتشكل من ارتباط نوعين أو أكثر من الايونات الموجبة مع ايون الاوكسجين السالب $MO.FeO_3$ أو MFe_2O_4 إذ تمثل M ايون فلزي موجب ثنائي التكافؤ مثل (Mg, Mn, Ni, Co) ويجب أن يكون M أيضا ذا نصف قطر ايوني اقل من $(1A^0)$ وبتطبيق هذين الشرطين يمكن تحضير فرايتات ذات تركيب مكعبى مختلفة (5). تحتوي كل وحدة خلية فرايتية على ثماني صيغ تركيبية أي $(8MFe_2O_4)$ إذ تشكل ايونات الاوكسجين شبكة مكعبة متمركزة الأوجه (6) تحتوي هذه الشبكية على نوعين من المواقع البينية المهيئة لاحتواء الايونات الموجبة، ويبلغ مجموع هذه المواقع في وحدة الخلية (96) موقعا تقع في مجسم رباعي السطوح (Tetrahedral Sites) تدعى بالموقع A، بينما تقع (32) المتبقية في مجسم ثماني السطوح (Octahedral sites) تدعى بالمواقع B، كما تمثل المواقع A, B شبكتين ثنائيتين تتداخلان فيما بينهما وتكون محصلة العزوم في كل منهما معاكسة للأخرى (7).



(a) Tetrahedral A site



- Metal ion in tetrahedral site
- Metal ion in octahedral site
- Oxygen ion.



(b) Octahedral B site

شكل- 1: وحدة خلية سبيل مع توضيح مواقع A, B,

المواد الأولية المستخدمة في تحضير فرايت منغنيز-زنك

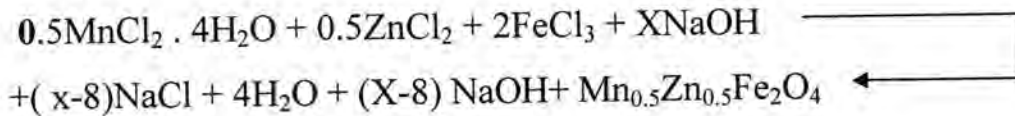
ت	اسم المادة	الرمز الكيميائي	الوزن الجزيئي	النقاوة	المنشأ
1	كلوريد الحديدك	FeCl_3	162.21	99.91	BDH
2	كلوريد المنغنيز	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	197.844	99.0	BDH
3	كلوريد الزنك	ZnCl_2	136.29	99.0	BDH
4	هيدروكسيد الصوديوم	NaOH	40	99.0	BDH
5	حامض الهيدروكلوريك	HCl	36.5	Analar	

المواد وطرائق العمل

- 1- جهاز لقياس التأثرية المغناطيسية Balance Magnetic Susceptibility
- 2- جهاز (X-Ray Diffraction) نوع (Philips PW 1840)
- 3- جهاز Laser Particle Sizer من نوع (Analysette-22)

الجزء العملي :-

- 1- يوضع محلول كلوريد الحديدك المحضر بالنسبة المحسوبة في بيكر ذو حجم (100 مل) على (magnetic hotplate) مع التحريك
- 2- اضافة محلول كلوريد المنغنيز مع استمرار عملية التحريك . وبعد ذلك يضاف محلول كلوريد الزنك الى المزيج ويترك المزيج على درجة الحرارة ولمدة 10 دقيقة
- 3- اضافة العامل المرسب هيدروكسيد الصوديوم الساخن الى المزيج الساخن نلاحظ تكون راسب اسود طيني وتكون الاضافة سريعة للمحلول القاعدي الى محلول مزيج الايونات لتلافي الترسيب المتعاقب للايونات، ويمكن تمثيل عملية الترسيب بالمعادلة المذكورة ادناه .
- 4- ضبط PH المحلول بين (12-14) تقريبا وتستمر عملية التسخين لمدة ساعة وعلى درجة الحرارة المسيطر عليها.
- 5- جمع الراسب ثم غسلة بالماء للتخلص من اثار القاعدة الزائدة وكذلك كلوريد الصوديوم
- 6- يترك الراسب بعد الترشيح ليحجف في درجة حرارة 150°C ثم تعمل له الفحوصات.



دراسة تأثير تغير درجة حرارة التحضير.

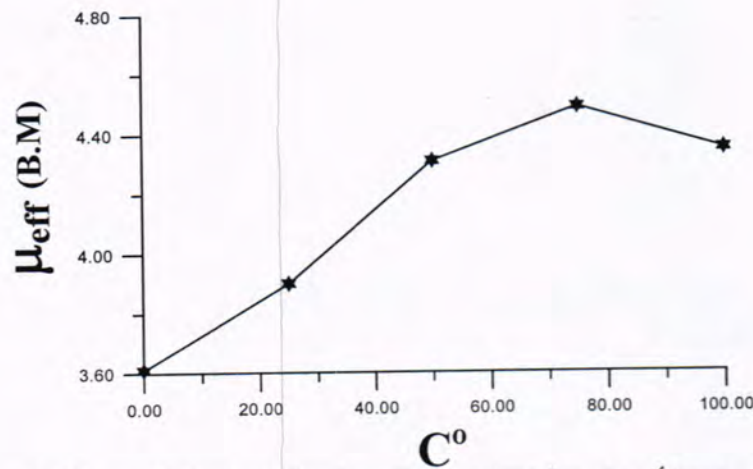
تمت ا لدراسة لحركية تفاعل تحضير الفرايت منغنيز- زنك لمعرفة تأثير تغير درجة حرارة التفاعل في الخواص المغناطيسية وذلك لأن الخصائص المغناطيسية والتركيبية تتغير تبعاً لطريقة التحضير وظروف التحضير.

و لبيان مدى تأثير درجة حرارة التحضير في خصائص فرايت منغنيز-زنك المنتج استخدمت درجات حرارية مختلفة عند التحضير وكانت [100, 75, 50, 25, 0] درجة مئوية لغرض تحديد أفضل مدى حراري يمكن اعتماده في التحضير حيث تمت دراسة تأثير درجة حرارة تفاعل الترسيب في التأثرية المغناطيسية للمركب الفرايتي ذو الصيغة $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ وذلك للوصول إلى أفضل تكوين للمركب بعزم مغناطيسي μ_{eff} عالي وذلك بالاعتماد على درجة حرارة الترسيب وكما في الجدول (1).

جدول 1- يوضح قيم تغير العزم المغناطيسي الفعال (μ_{eff}) لفرايت $MnZnFe_2O_4$ مع درجة حرارة الترسيب.

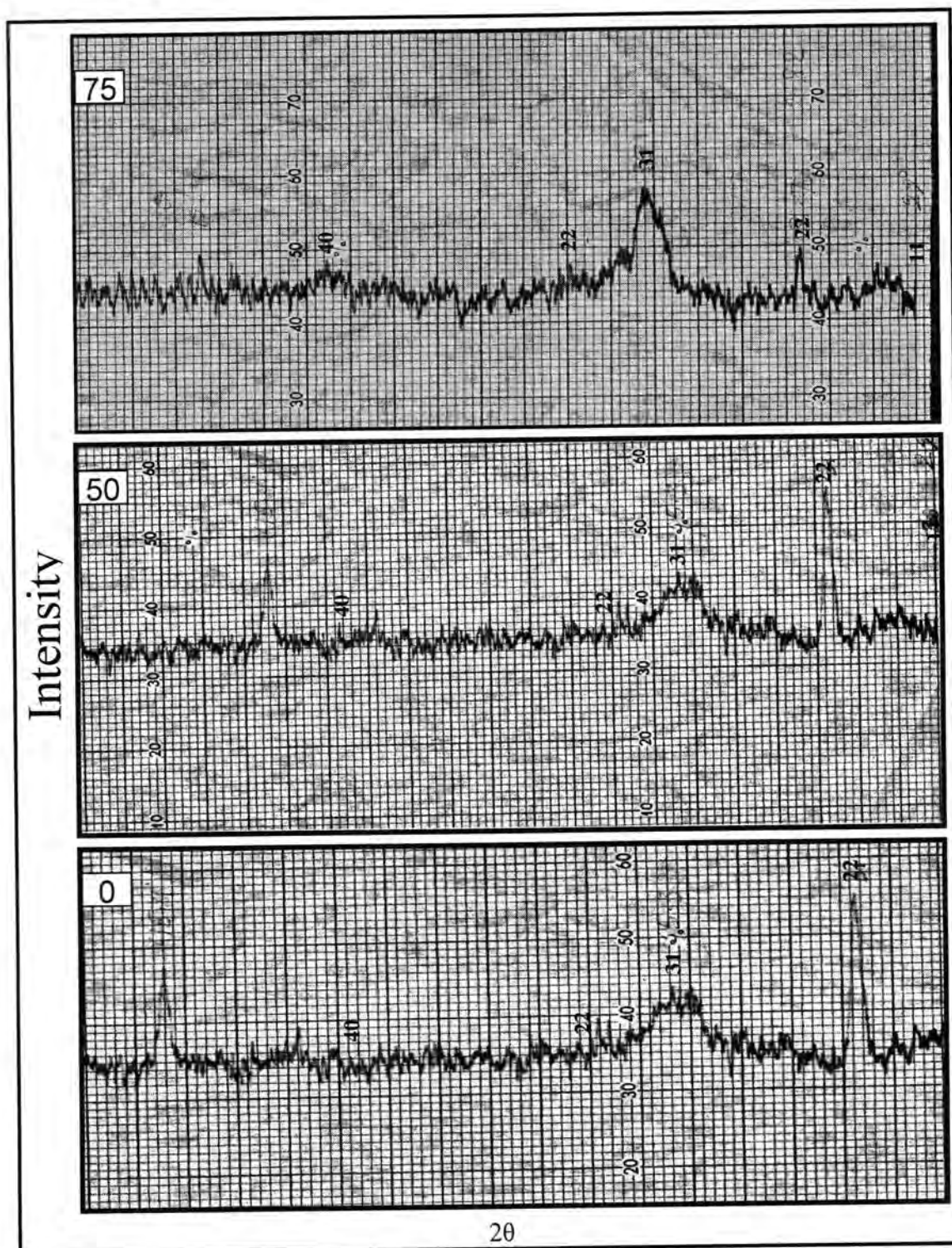
العزم المغناطيسي الفعال $\mu_{eff} (B-M)$	درجة حرارة الترسيب C^0
3,61	0
3,90	25
4,31	50
4,49	75
4,35	100

يلاحظ من خلال النتائج أن هناك علاقة طردية بين درجة حرارة التحضير وقيمة التأثيرية المغناطيسية وبالتالي زيادة العزم المغناطيسي الفعال μ_{eff} إذ أن أفضل درجة حرارة للترسيب تم التوصل إليها هي من المدى (70-75) تحقق أعلى قيمة للتأثيرية المغناطيسية وهذا ما يلاحظ في الشكل (2).



شكل-2: يبين تأثير درجة حرارة الترسيب في العزم المغناطيسي الفعال μ_{eff}

إن ارتفاع درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة حركة جزيئات المذيب والأيونات الفلزية وبالتالي إلى زيادة ترتيب الأيونات ضمن الهيكل البلوري للراسب وتكوين الطور الفرايتي مما يسبب زيادة الخواص المغناطيسية للراسب. ويمكن ملاحظة ذلك من خلال فحوصات حيود الأشعة السينية الموضحة في الشكل (3) للفرايت $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ عند درجة 75 مئوي، إذ يلاحظ عدم تكون الطور الفرايتي بوضوح عند الترسيب بالدرجات الثلاث الأولى ويبين زيادة وضوح تكون الطور الفرايتي بزيادة درجة الحرارة عند 75 مئوي.



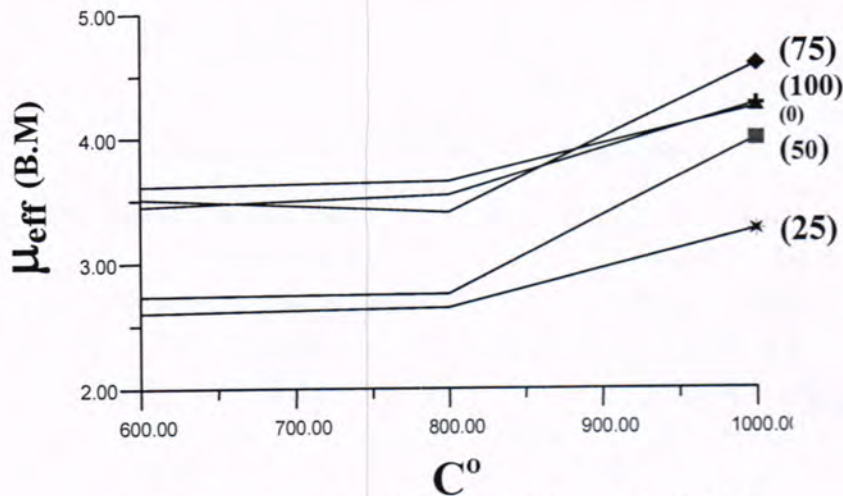
شكل-3: طيف حيود الأشعة السينية لفرايت $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ عند (75) مثوي

كما في الجدول (2).

جدول-2: يوضح قيم تغير العزم المغناطيسي الفعال (μ_{eff}) لفرايت $MnZnFe_2O_4$ مع تأثير عملية التليد.

درجة حرارة الترسيب C^0	العزم المغناطيسي الفعال (μ_{eff} (B-M) بعد المعاملة الحرارية		
	600 C^0	800 C^0	1000 C^0
0	3,61	3,65	4,24
25	2,73	2,75	3,99
50	2,60	2,64	3,26
75	3,51	3,40	4,59
100	3,45	3,54	4,27

وتمت عملية تليد للمركبات المحضرة وفق الدرجات الحرارية السالفة لثلاث درجات حرارية إن سلوك المواد المغناطيسية يختلف مع درجات الحرارة إذ تتصرف هذه المواد وفق درجة حرارة كيوري وكما في الشكل (4) أن أعلى قيمة للتأثرية المغناطيسية تم الحصول عليها بدلالة العزم المغناطيسي الفعال كانت لدرجة 75 مئوي عند التليد بدرجة حرارة 1000 وبذلك يمكن تثبيت الظروف المثلى للتخصير وهي استخدام درجة حرارة 75 مئوي للترسيب وكما تشير الدراسات والبحوث السابقة إلى أن تأثير ارتفاع درجة حرارة التخصير لا يكون نافعا دائما إذ تسبب الحرارة العالية أحيانا تعكر محلول المزيج مما يتسبب في انخفاض العزم المغناطيسي الفعال μ_{eff} للراسب الفرايتي المتكون لذا يجب حفظ محلول المزيج صافيا خلال فترة الهضم. من خلال ملاحظته تأثير التليد باستخدام الدرجات الحرارية لوحظه مدى التحسن في الخواص المغناطيسية حيث كانت أعلى قيمة لها هي (4.59) وكما في الشكل (4).



شكل-4: تأثير عملية التليد في قيم العزم المغناطيسي μ_{eff}

تأثير درجة حرارة الترسيب في حجم الدقائق

من خلال فحوصات Laser Particle Sizer لوحظ التغيير الحاصل في حجم الدقائق للمركبات الفرايتية $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ المحضرة مع تغيير درجة حرارة الترسيب رافقه تغيير المساحة السطحية لها (Surface Area) وكما هو مدرج في الجدول (3).

جدول-3: يبين تغيير حجم الدقائق للفرايت $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ مع تغيير درجة حرارة الترسيب.

العزم المغناطيسي المفعّل μ_{eff} (B.M)	المساحة السطحية m^2/cm^3	معدل حجم الدقائق μm	درجة الترسيب حرارة مئوي
3.61	0.44	0.35	-0-
3.90	0.94	0.61	-25-
4.31	7.40	1.21	-50-
4.49	12.2	1.43	-75-
4.35	14.1	1.50	100

من خلال النتائج المدرجة في الجدول أعلاه نلاحظ زيادة حجم الدقائق للفرايت مع زيادة درجة حرارة الترسيب، إذ وصلت أعلى قيمة لحجم الدقائق (1.43) مايكرون عند الترسيب بدرجة حرارة (75) مئوي بينما كانت (0.35) مايكرون عند درجة حرارة (صفر) مئوي. وقد تم الاعتماد في طريقة التحضير على تحضير الفرايت في درجة (75) مئوي وتركيز ثابت، لذا يكون الفرايت الناتج ذو صفات تركيبية وبلورية ومغناطيسية جيدة،

لوحظ من خلال نتائج قياس الامتصاص الذري اللهبّي هناك تطابقاً كبيراً بين النتائج العملية والمحسوبة للنسب المولية للمركبات المحضرة وكانت النسب المحسوبة من الصيغة الجزيئية لها وهي (1 : 2) لأيونات $Fe^{+3} : M^{+2}$ على التوالي.

جدول-4: النسب المولية المئوية (mol %) للعناصر الداخلة في تركيب

نسبة العناصر الداخلة في تركيب الفرايت Mn: Zn: Fe: (Mol %)	صيغة المركب الفرايتي	
	النتائج النظرية	النتائج العملية
		$MnZnFe_2O_4$
	33 : 0.0 : 67	$Mn Fe_2O_4$
	16 : 19 : 65	$Mn_{0.5}Zn_{0.5} Fe_2O_4$
	0.0 : 36 : 64	$Zn Fe_2O_4$

الفرايتات $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$

النتائج المناقشة

ترداد الخصائص المغناطيسية والبلورية لفرايتات منغنيز- زنك المحضر بطريقة الترسيب الكيميائي مع زيادة درجة حرارة التحضير. كذلك امكانيه الحصول على المواد الفريتيه المغناطيسيه ذات التطبيقات المناسبه من خلال السيطرة على حجم الدقائق وشكل الدقائق وكذلك الخصائص المغناطيسيه كالتطبيقات الصناعيه وخاصة في المجال الكهربائي مثال ذلك صناعه المحولات ذات الترددات الواطئه.

تتميز الطريقة الكيميائيه عن الطريقة السيراميكيه في تحضير الفرايتات بعدة مميزات منها درجة التجانس في المواد الداخلة في تركيب الفرايت وكذلك يكون الناتج بدقائق منتظمه الشكل ويكون الفرايت ذو خاصيه فيزيائويه جيده وكذلك حاجتها الى فترات تلييد قليله قياسا بالفترات الطويله التي نحتاجها في الطريقة السيراميكيه

المصادر

1. P.J.B. Clarricoats, "Microwave ferrites"; Chapman & Hall Ltd. London, (1961).
2. A.Kanarneni, R.Roy, E.Brevel M.Ollinen, Y.suma, Adv. Ceramic Mater., l., (87) (1986)
3. Smithe, J. & Wijn, H., "Ferrites"; John Welly Sone. N.Y., (1959).
4. J. Kulikowski, pro. 3rd Int. Con. On Ferrites, Japan, : 186 – 187 (1980).
5. M. Gougeon, E. Leroy, Ph. Tialhades, P. Mollard, A. Rousset, IEEE Trans. On Mag. , 26, (1)(1990)
6. Londolt-Bornstein, group III, 4, Part (b), (1970).
7. K.J.Stnadley, "Oxide Magnetic Materials"; 2 . Ed, (1972).
8. Yangkyu Ahn, EunJung choi, Sehunkim, Hang Nam Ok, Materials Letters, , 50, : 47-52, (2001)

دراسة تأثير بعض مشتقات الثايسيمكاربازايد ومعداتها مع بعض العناصر الانتقالية على فعالية أنزيم الفوسفاتيز القاعدي

أياد عبد الرزاق مطر¹ وعمر حمد شهاب العبيدي² وسجى سعدون فارس¹
¹ جامعة الأنبار / كلية العلوم / قسم الكيمياء
² جامعة الأنبار / كلية التربية للبنات

ABSTRACT

This research involves study the biological activity of some Thiosemicarbazide derivatives & its complexes with some transition metals from the degree of inhibition obtained .

The result obtained from (Lineweaver – Burk) plot indicates that the inhibition is Non-Competitive.

The inhibition percentage obtained confirmed that salicylaldehyde-3-thiosemicarbazone with metal of Iron has a higher inhibition than remnant of complexes .

الخلاصة

تضمن البحث دراسة الفعالية الحيوية لعدد من مشتقات الثايسيمكاربازايد ومعداتها مع كلوريدات العناصر الانتقالية Ni(II) ، Cu(II) ، Fe(III) ، Co(II) المحضرة حيث درست تأثيرها كمثبطات على فعالية أنزيم ALP وتم تعيين تركيز المثبط مع الأنزيم لاعطاءه أعلى نسبة مئوية للتثبيط . وقد أظهرت النتائج المستحصلة من رسم لينوفربرك أن التثبيط يكون غير تنافسي وقد أكدت نتائج النسبة المئوية للتثبيط أن لمعقد Salicylaldehyde-3-thiosemicarbazone مع عنصر الحديد قوة تثبيطية أعلى من باقي المعقدات .

المقدمة

ينتمي الفوسفاتيز القاعدي إلى صنف الأنزيمات المميئة وفقاً لـ (IUB) ، إذ رقم التصنيف للفوسفاتيز القاعدي هو (E.C. 3.1.3.1) الذي أعطي وفقاً لمجموعة الفوسفات المنتقلة خلال التفاعل (1,2) . يوجد أنزيم الفوسفاتيز القاعدي في عدة أنسجة من الجسم وخاصة في أغشية الخلايا (Cell Membrane) (3) ، كما يوجد بتركيز عالية في الغشاء الظهاري للأمعاء (Intestinal Epithelium) (4) وفي الكبد (Liver) والمشيمة (Placenta) وفي العظام (خلايا التعظم) (Osteoblasts) والأنابيب الكلوية الصغيرة (Kidney Tubules) (5) ، كما يوجد في الكروموسومات (Chromosomes) (6) وفي الثدي أثناء عملية الرضاعة (7) . وتنشط فعالية هذا الأنزيم بوجود بعض الايونات الفلزية الثنائية التكافؤ مثل Mg^{+2} و Mn^{+2} و Co^{+2} و Zn^{+2} ويمتاز ايون المغنيسيوم بالذات (Mg^{+2}) بإكساب الفعالية الأمثل لهذا الأنزيم وكذلك ايون بنكوينه معقدات مخلبية (8) ، وتعتبر الايونات اللافلزية السالبة مثل البورات والاوكرالات والسايتيد من مثبطات فعالية هذا الأنزيم ، ويثبط الأنزيم أيضاً بوساطة المركبات التي يحصل بها اقتناص Chelating مع ايون الخارصين Zn^{+2} المنشط لفعالية الأنزيم كما في cystiene وكذلك مركب-ortho-phenanthroline والتتراسايلكلين وقد يكون تأثير المادة المثبطة مؤقتاً يزول بزوالها وقد يكون دائماً (9) .

ان مشتقات الثايسيمكاربازايد لها تطبيقات واسعة في المجالات الطبية والبايولوجية من خلال استعمالها في معالجة أنواع معينة من الأمراض والسرطانات التي تصيب جسم الإنسان . فقد تم استعمال بعض المركبات الحاوية على الكبريت والنتروجين كمساعدات أنزيمية تحضيرية وكما هو الحال في معقدات النيكل والنحاس والزنك من نوع (S و N) إذ تزداد فعالية مشتقات الثايسيمكاربازايد عند تكوينها معقدات مع الايونات الفلزية (10-12) .

لقد ظهرت أهمية الثايسيمكاربازونات وخاصة المركب (2- فورميل بيريدين أو كوينولين ثايسيمكاربازون) في إمكانية استخدامها كمضاد للأورام ، كما إن لها فعالية في تثبيط عمل أنزيم الفوسفاتيز القاعدي (13) . فقد حضرت مشتقات 2-فورميل كوينولين ثايسيمكاربازون 2-formylquinoline thiosemicarbazone ومعداتها مع الحديد الثلاثي والتكافؤ والنيكل والكوبلت

الثنائية التكافؤ ولوحظ أن لبعضها فعالية في تثبيط أنزيم ALP (14). وحضرت سلسلة جديدة من مشتقات 2- فورميل كوينولين ثايسيميكاربازون ومعداتها مع الحديد الثلاثي التكافؤ والنحاس والكوبلت الثنائية التكافؤ تمت دراسة تأثير هذه المركبات على أنزيم ALP المستخلص من طفيليات اللشمانيا دونوفاني L - donovani المختبرية ، حيث لوحظ أن لبعض هذه المركبات القابلية في تثبيط هذا الأنزيم (15).

أما بالنسبة لمعدقات الفلزات فإن استخدامها في العلاجات ليس بالأمر الجديد إذ عرف عدد منها كمواد علاجية وبذلك فتحت معدقات الفلزات المخيلية مجالات واسعة في الكيمياء العلاجية (16)، فقد حضرت سلسلة من معدقات النحاس الثنائي لـ Thiosemicarbazones المعوضة بالمجموعة (2-Acetyl-Pyridyl-4N) وسلسلة أخرى تضمنت المجموعة المعوضة (2-Acetyl-6-Picoly-4N) حيث أثبتت هاتان السلسلتان قابليتهما كمادة مضادة للورم السرطاني الخاص ببلوكيميا الفئران نوع CFI (17,18).

كما حضر Collins وجماعته (19) المركب 2-acetylpyridine thiosemicarbazone ومعداته مع Co^{+2} ، Ni^{+2} ، Cu^{+2} ، ووجد أن استخدام المعدقات في العلاجات أكثر فعالية مقارنة بالليكاندات الحرة ، وأظهرت معدقات النحاس مع نفس المركب فعالية ضد الملاريا (18-20).

المواد وطرائق العمل

1-2 الأجهزة والمواد المستخدمة

Centrifuge Sigma, Sensitive Balance Sartorius, Water Bath Julabo , Incubator Gallen Kamp, Elemental Analysis perken Elmer- 240B, Melting Point Apparatus Gallen Kamp MFB – 600, FT - IR Spectrophotometer Shimadzu FT- IR 8400S, U.V- Visible Spectrophotometer Shimadzu UV – 160, Spectrophotometer Corning Colorimeter 253, Carbonate-bicarbonate Buffer, Substrate Solution, 4-N,N-dimethylamenobenzaldehyde Benzaldehyde, Ethanol absolute, Salicylaldehyde Thiosemicarbazide, 3-chlorobenzaldehyde, Potassiumbromide, Copper(II)chloride-2-hydrate, Ferric(III)chloride-6-hydrate, Cobalt (II) chloride-6-hydrate, Dimethyl sulfoxide. , Nickel (II) chloride -6- hydrate,

طريقة العمل 2-2

A - تحضير مشتقات الثايسيميكاربازايد $[L_1, L_2, L_3, L_4]$

حضرت مشتقات الثايسيميكاربازايد بطريقة التكاثف المباشر بين الالديهيدات الاروماتية مع الأمين الأولي الالفاتي (الثايسيميكاربازايد) (21) الشكل (1) تركيب الليكند L1 .

B - تحضير معدقات الليكاند $[L_1]$ من النوع $[M(L_1)Cl_n \cdot nH_2O]$ (22)

إذ ($MCl_n \cdot 6H_2O$) = $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $[CoCl_2 \cdot 6H_2O]$, $[CuCl_2 \cdot 2H_2O]$

حضرت باقي المعدقات الأخرى المشابهة بنفس الطريقة أعلاه مع مراعاة تغيير الليكند في كل مرة والشكل (1) يبين تركيب عدد من المعدقات المحضرة لليكند L1.

C - تقدير فعالية أنزيم الفوسفاتيز القاعدي ALP

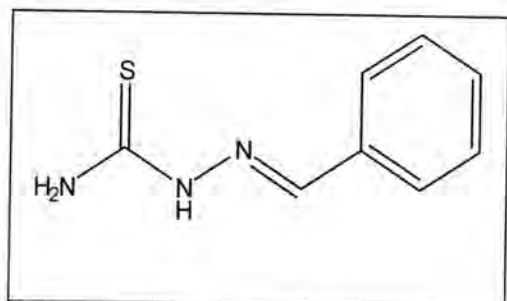
تم تحضير محلول بفر عند pH=10 (0.1M) Carbonate – bicarbonate Buffer وكاشف (4- aminoantipyrin) (60 mmol /l) ومحلول المادة الأساس Substrate Solution المتمثلة (disodium phenylphosphate) وتعيين فعالية أنزيم الفوسفاتيز القاعدي ALP في مصل دم الإنسان باستخدام طريقة Kind and Belfield (23,24) وتم قراءة التغيير في شدة الامتصاص للأنزيم عند طول موجي (510 nm) وقد تم جمع النماذج من الأشخاص الأصحاء .

D- تقدير فعالية أنزيم ALP بوجود المركبات المحضرة

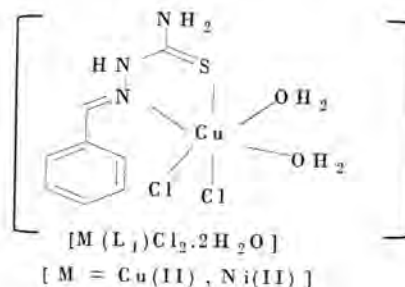
حضرت سلسلة من التراكيز المختلفة لكل مركب من المركبات المحضرة بالتخفيف من المحلول القياسي المحضر بتركيز 0.5 M للحصول على التراكيز: $(5 \times 10^{-3}, 7 \times 10^{-3}, 1 \times 10^{-2})$ M. تم تعيين فعالية الأنزيم بوجود المركبات المحضرة إذ أضيف 0.1 ml من التراكيز المحضرة و المذابة في الـ DMSO إلى مزيج من 0.9 ml من المحلول المنظم و 1 ml من المادة الأساس ومزجت المحتويات بشكل جيد و جرت الإضافات الأخرى بإتباع الطريقة الموضحة في (فقرة C)، قُدرت فعالية الأنزيم ALP بوجود المركبات L_1, L_2, L_3, L_4 ومعقداتها مع كلوريدات العناصر الانتقالية $Co(II), Fe(III), Cu(II)$ و $Ni(II)$ المحضرة تحت الدراسة لمعرفة قدرتها على تنشيط الأنزيم حيث تم إذابة المركبات في مذيب DMSO وتم عمل محلول قياسي (0.5 M) لكل مركب وإضافة مختلف الأحجام لهذه المحاليل المحضرة إلى المزيج القياسي وتم تعيين الفعالية باستخدام الطريقة المذكورة في الفقرة (C) أعلاه تم اختبار واستعمل DMSO كمحلول سيطرة وتم تعيين النسبة المئوية للتنشيط وذلك عن طريق مقارنة الفعالية باستخدام ودون استخدام المثبط تحت نفس الظروف وقد جرى تعيين ثلاث مكررات لكل مركب وتم دراسة تأثير المذيب DMSO على فعالية الأنزيم ALP فلم يظهر أي تأثير تثبيطي أي انه لا يؤثر على فعالية الأنزيم (25).

E- دراسة نوع التنشيط Inhibitor Type Study

تم دراسة نوع المادة المثبطة وذلك عن طريق تثبيت تركيز المادة المثبطة و تغيير في تركيز المادة الأساس. استعمل تركيز واحد لكل المركبات 1×10^{-2} M، أما تركيز المادة الأساس فقد تراوح بين $(8 \times 10^{-4} - 0.01$ M). تم تعيين فعالية الأنزيم حسب طريقة العمل الموضحة في (فقرة C) بوجود وعدم وجود المادة المثبطة وعلى نفس الأنزيم وتحت نفس الظروف و برسم علاقة لينوفير- برك $1/[S]$ ضد $1/[V]$ باستخدام وعدم استخدام المثبط تم حساب (قيمة K_m ، قيمة V_{max} ، نوع التنشيط).



الليكاند L1

[M(L1)Cl2.2H2O]
[M = Cu(II), Ni(II)]

شكل-1: معقدات الليكاند L1

النتائج والمناقشة

حضرت أربع ليكاندات مشتقة من الثايسيمكاربازايد بواسطة طريقة التكايف المباشر للالديهيدات الاروماتية مع الأمين الأولي (الثايسيمكاربازايد)، شخّصت الليكاندات بالتحليل الدقيق العناصر (C.H.N.) كما مبين في الجدول (1) بالإضافة إلى استعمال تقنيات طيف الأشعة فوق البنفسجية -Uv-Vis وطيف الأشعة تحت الحمراء (IR).

حضرت المعقدات من تفاعل كلوريدات العناصر الانتقالية الحديد (III)، الكوبلت (II)، النيكل (II) والنحاس (II) مع مشتقات الثايسيمكاربازايد، شخّصت المعقدات بالتحليل الدقيق للعناصر (C.H.N.) والتحليل الكمي للعناصر الفلزية. فضلاً عن القياسات المغناطيسية والتوصيلية الكهربائية المولارية والنسبة المولية (فلز : ليكاند) وكذلك باستخدام تقنيات طيف الأشعة تحت الحمراء وطيف الأشعة فوق البنفسجية كما مبين في الجدول (1).

1-3 تأثير الليكاندات ومعداتها على فعالية أنزيم ALP

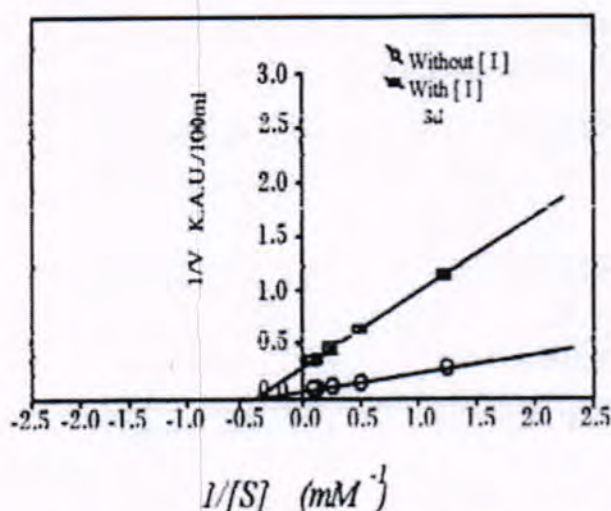
تم قياس الفعالية الأنزيمية لأنزيم الفوسفاتيز القاعدي ALP الموجود في مصل دم الإنسان (Serum) مختبريا (In Vitro) لنماذج مختلفة من الرجال والنساء وذلك باستخدام طريقة Kind and Belfield^(23,24).

وقد تراوحت الفعالية الأنزيمية بين ($4.31 \pm 0.52 - 8.51 \pm 0.221$ U/100ml) وهذه القيم كانت ضمن معدل الفعالية الأنزيمية لأنزيم الفوسفاتيز القاعدي ALP في مصل دم الإنسان⁽²⁶⁾. كما تم تعيين الفعالية النوعية لكل نموذج مستخدم وقد تراوحت ما بين ($0.07 - 1.43$ U/mg) . تم تقدير البروتين الموجود في كل نموذج من المصل باستخدام طريقة لوري (Lowry Method)⁽²⁷⁾ .

تم دراسة تأثير الليكاندات ومعداتها المحضرة على فعالية أنزيم (ALP) في مصل دم الإنسان (Serum) مختبريا (In Vitro) عند تراكيز مختلفة تراوحت بين ($1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-2}$ M) ، وقد بينت النتائج أن المعقدات [Co(L₄)Cl₃.H₂O] ، [Co(L₃)Cl₃.H₂O] ، [Co(L₂)Cl₃] ، [Fe(L₃)Cl₃.H₂O] ، [Fe(L₂)Cl₃] ، [Cu(L₂)Cl₂.H₂O] ، [Ni(L₃)Cl₂.2H₂O] ، [Cu(L₃)Cl₂.2H₂O] ، [Cu(L₁)Cl₂.2H₂O] ، [Fe(L₄)Cl₃.H₂O] ، [Ni(L₄)Cl₂.2H₂O] ، [Ni(L₂)Cl₂.H₂O] أظهرت تأثيرا مثبطا على أنزيم (ALP) وكانت النسبة المئوية للتثبيط تتراوح ما بين ($45.5 - 91.2$ %) بينما أظهرت باقي المعقدات تأثيرا منشطا عليه كما موضح في الجدول (2) ، كما أظهرت الليكاندات الحرة تأثيرا منشطا على الأنزيم كما هو موضح في الجدول (3).

2-3 دراسة نوع التثبيط Inhibition Type Study

تم دراسة نوع التثبيط وذلك باستخدام تركيز (1×10^{-3} M) أما تركيز المادة الأساس فقد تراوح بين ($8 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-2}$ M) . ومن رسم علاقة لاينويفر-برك (Lineweaver - Burk) Relation ما بين تركيز المادة الأساس $1/[S]$ ضد مقلوب سرعة التفاعل الأنزيمي $1/[V]$ شكل (2) كانت قيمة (Vmax) تتغير بينما تبقى قيمة (Km) ثابتة لا تتغير وهذا يؤدي إلى الاستنتاج بأن نوع التثبيط هو غير تنافسي (non-Competitive) ، وتم تثبيت قيم K_m ، K_i و V_{max} في الرسوم البيانية وقيمها في الجدول (4) .



شكل 2: رسم لينويفربرك (Lineweaver - Burk) والذي بين ان نوع التثبيط هو غير تنافسي (Non-Competitive)

جدول-1: الخواص الفيزيائية والقياسات الطيفية لليكنادات ومعقداتها

No. of Comp.	Physical properties and spectral data
L ₁	M.P. °C : 193 -195, Calc. % (Found %) , C 53.55(53.49), H 5.02(4.97), N 23.43(23.37) IR: (ν N-H3398, ν C = N 1620, δ NH ₂ 1370, ν C=S 831) cm ⁻¹ , UV-Vis.: 234 , 304 nm
L ₂	M.P. °C : 170 – 172, Calc. % (Found %) , C 49.17(49.12), H 4.60 (4.57), N 21.51 (21.48), IR: (ν N-H3400, ν C = N 1618, δ NH ₂ 1373, ν C=S 831)cm ⁻¹ , UV-Vis.: 230 , 301 nm
L ₃	M.P. °C : 178 – 180, Calc. % (Found %) C 44.92(44.89), H 3.74 (3.68), N 19.65 (19.61), IR: (ν N-H3400, ν C = N 1620, δ NH ₂ 1372, ν C=S 831) cm ⁻¹ , UV-Vis.: 238 , 302 nm
L ₄	M.P. °C : 151 – 153, Calc. % (Found %) C 55.73(54.99), H 6.50 (6.46), N 26.02 (25.93), IR: (ν N-H3400, ν C = N 1619, δ NH ₂ 1370, ν C=S 831) cm ⁻¹ , UV-Vis.: 237 , 304 nm
[Co(L ₂)Cl ₃]	M.P. °C : 223 – 225, Calc. % (Found %) C 26.69(26.64), H 2.22 (2.17), N 11.68 (11.62), M 16.39 (16.31) IR: (ν N-H3398, ν C = N 1600, δ NH ₂ 1370, ν C=S 757) cm ⁻¹ , UV-Vis.: 245 , 345, 377 nm
[Co(L ₃)Cl ₃ .H ₂ O]	M.P. °C : 206 – 208, Calc. % (Found %) C 24.17(24.10), H 2.52 (2.44), N 10.58 (10.53), M 14.84 (14.77) IR: (ν N-H3400, ν C = N 1600, δ NH ₂ 1372, ν C=S 786) cm ⁻¹ , UV-Vis.: 245 , 344, 372 nm
[Co(L ₄)Cl ₃ .H ₂ O]	M.P. °C : 280 – 282, Calc. % (Found %) C 30.09(30.05), H 4.01 (3.99), N 14.04 (14.03), M 14.78 (14.72) IR: (ν N-H3398, ν C = N 1604, δ NH ₂ 1369, ν C=S 757) cm ⁻¹ , UV-Vis.: 244 , 339, 374 nm
[Fe(L ₂)Cl ₃]	M.P. °C : 230 – 232, Calc. % (Found %) C 26.92(26.86), H 2.24 (2.18), N 11.78 (11.73), M 15.66 (15.63) IR: (ν N-H3397, ν C = N 1609, δ NH ₂ 1369, ν C=S 753) cm ⁻¹ , UV-Vis.: 246 , 341, 363 nm
[Fe(L ₃)Cl ₃ .H ₂ O]	M.P. °C : 211 – 213, Calc. % (Found %) C 24.37(24.28), H 2.54 (2.49), N 10.66 (10.59), M 14.18 (14.16) IR: (ν N-H3399, ν C = N 1607, δ NH ₂ 1370, ν C=S 768) cm ⁻¹ , UV-Vis.: 244 , 348, 366 nm
[Fe(L ₄)Cl ₃ .H ₂ O]	M.P. °C : 264 – 266, Calc. % (Found %) C 30.33(30.24), H 4.04 (4.02), N 14.16 (14.08), M 14.12 (14.07) IR: (ν N-H3398, ν C = N 1605, δ NH ₂ 1369, ν C=S 767) cm ⁻¹ , UV-Vis.: 251 , 342, 379 nm
[Cu(L ₁)Cl ₂ .2H ₂ O]	M.P. °C : 266 – 268, Calc. % (Found %) C 27.45(27.42), H 3.72 (3.65), N 12.04 (11.98), M 18.17 (18.01) IR: (ν N-H3399, ν C = N 1604, δ NH ₂ 1371, ν C=S 756) cm ⁻¹ , UV-Vis.: 245 , 342, 373 nm
[Cu(L ₂)Cl ₂ .H ₂ O]	M.P. °C : 285 – 287, Calc. % (Found %) C 27.68(27.66), H 2.86 (2.83), N 12.11 (12.05), M 18.32 (18.03) IR: (ν N-H3398, ν C = N 1606, δ NH ₂ 1371, ν C=S 786) cm ⁻¹ , UV-Vis.: 248 , 345, 365 nm

[Cu(L ₃)Cl ₂ .2H ₂ O]	M.P. °C: 242 – 244, Calc. % (Found %) C 24.99(24.83),H 3.12 (3.09), N 10.93 (10.85),M 16.54 (16.48) IR: (ν N-H3398, ν C = N 1606, δ NH ₂ 1371, ν C=S 786) cm ⁻¹ ,UV-Vis.: 245 , 347,364 nm
[Cu(L ₄)Cl ₂ .2H ₂ O]	M.P. °C: 210 – 212, Calc. % (Found %) C 31.23(31.16),H 4.67 (4.60), N 14.51 (14.46),M 16.47 (16.39) IR: (ν N-H3399, ν C = N 1598, δ NH ₂ 1368, ν C=S 767) cm ⁻¹ , UV-Vis.: 245 , 338,379 nm
[Ni(L ₂)Cl ₂ .H ₂ O]	M.P. °C: 216 – 218, Calc. % (Found %) C 28.10(28.02),H 2.93 (2.98), N 12.29 (12.26),M 17.18 (17.11) IR: (ν N-H3398, ν C = N 1602, δ NH ₂ 1368, ν C=S 753) cm ⁻¹ ,UV-Vis.: 250 , 344,357 nm
[Ni(L ₃)Cl ₂ .2H ₂ O]	M.P. °C: 237 – 239, Calc. % (Found %) C 25.32(25.28),H 3.16 (3.12), N 11.08 (11.04),M 15.50 (15.47) IR: (ν N-H3398, ν C = N 1602, δ NH ₂ 1371, ν C=S 781) cm ⁻¹ ,UV-Vis.: 249 , 343,348 nm
[Ni(L ₄)Cl ₂ .2H ₂ O]	M.P. °C: 206 – 208, Calc. % (Found %) C 30.95(30.90),H 4.64 (4.58), N 14.40 (14.36),M 15.14 (15.09) IR: (ν N-H3400, ν C = N 1598, δ NH ₂ 1370, ν C=S 770) cm ⁻¹ ,UV-Vis.: 247 , 344,371 nm

جدول - 2 : تأثير المعقدات المحضرة على فعالية الأنزيم ALP

. of Comp.	Activity Without [I]	Activity With [I]							
		1x10 ⁻²		7x10 ⁻³		5x10 ⁻³		1x10 ⁻⁴	
		V	Inh.%	V	Inh.%	V	Inh.%	V	Inh.%
[Co(L ₂)Cl ₃]	5.86 ±0.29	0.74 ±0.32	87.4	1.17 ±0.29	80.0	1.57 ±0.39	73.2	2.27 ±0.43	61.3
[Co(L ₃)Cl ₃ .H ₂ O]	4.31 ±0.52	0.45 ±0.34	89.5	1.14 ±0.23	73.5	1.79 ±0.21	58.5	2.52 ±0.45	41.5
[Co(L ₄)Cl ₃ .H ₂ O]	8.51 ±0.22	0.83 ±0.34	90.2	1.19 ±0.27	86.0	2.33 ±0.26	72.5	3.21 ±0.26	62.2
[Fe(L ₂)Cl ₃]	8.15 ±0.26	0.77 ±0.36	91.2	1.02 ±0.25	87.4	1.56 ±0.18	80.9	2.09 ±0.33	74.4
[Fe(L ₃)Cl ₃ .H ₂ O]	7.73 ±0.35	1.35 ±0.25	82.6	1.77 ±0.29	77.1	1.89 ±0.43	75.5	2.43 ±0.41	68.6
[Fe(L ₄)Cl ₃ .H ₂ O]	7.51 ±0.44	1.16 ±0.34	84.6	1.49 ±0.22	80.2	1.83 ±0.45	75.6	2.34 ±0.27	68.8
[Cu(L ₁)Cl ₂ .2H ₂ O]	5.53 ±0.21	1.06 ±0.14	80.8	1.50 ±0.23	72.8	1.86 ±0.27	66.4	2.17 ±0.20	60.7
[Cu(L ₂)Cl ₂ .H ₂ O]	5.71 ±0.14	0.93 ±0.38	83.7	1.24 ±0.34	78.3	2.15 ±0.19	62.3	3.02 ±0.32	47.1
[Cu(L ₃)Cl ₂ .2H ₂ O]	6.76 ±0.31	0.87 ±0.26	87.1	1.48 ±0.24	78.1	2.23 ±0.34	67.0	3.02 ±0.38	55.3
[Cu(L ₄)Cl ₂ .2H ₂ O]	6.83 ±0.185	0.98 ±0.34	85.6	1.23 ±0.22	82.1	1.78 ±0.28	73.9	2.14 ±0.35	68.7
[Ni(L ₂)Cl ₂ .H ₂ O]	6.84 ±0.27	1.02 ±0.21	85.0	1.67 ±0.22	75.6	2.33 ±0.27	65.9	2.63 ±0.32	61.5
[Ni(L ₃)Cl ₂ .2H ₂ O]	6.37 ±0.37	0.83 ±0.20	86.9	1.19 ±0.34	81.3	1.76 ±0.33	72.4	2.19 ±0.27	65.6
[Ni(L ₄)Cl ₂ .2H ₂ O]	7.92 ±0.42	1.10 ±0.27	86.1	2.04 ±0.26	74.2	3.12 ±0.23	60.6	4.08 ±0.23	48.4

جدول - 3 : تأثير الليكاندات المحضرة على فعالية أنزيم ALP

[I] 1×10^{-3} M	Vmax U/100ml	Km (M)	Ki (M)	Kind of Inh.
[Co(L ₂)Cl ₂ ·H ₂ O]	3.71	2.22×10^{-3}	1.87×10^{-3}	Non Comp.
[Co(L ₃)Cl ₂ ·2H ₂ O]	2.22	1.89×10^{-3}	2.71×10^{-3}	Non Comp.
[Co(L ₄)Cl ₂ ·2H ₂ O]	3.56	2.76×10^{-3}	0.73×10^{-3}	Non Comp.
[Fe(L ₂)Cl ₃]	2.23	2.31×10^{-3}	0.44×10^{-3}	Non Comp.
[Fe(L ₃)Cl ₃ ·H ₂ O]	3.85	3.13×10^{-3}	1.11×10^{-3}	Non Comp.
[Fe(L ₄)Cl ₃ ·H ₂ O]	3.13	2.13×10^{-3}	1.77×10^{-3}	Non Comp.
[Cu(L ₁)Cl ₂ ·2H ₂ O]	2.56	2.38×10^{-3}	1.89×10^{-3}	Non Comp.
[Cu(L ₂)Cl ₂ ·H ₂ O]	4.17	3.13×10^{-3}	1.06×10^{-3}	Non Comp.
[Cu(L ₃)Cl ₂ ·2H ₂ O]	5.88	3.22×10^{-3}	0.64×10^{-3}	Non Comp.
[Cu(L ₄)Cl ₂ ·2H ₂ O]	2.08	2.08×10^{-3}	1.75×10^{-3}	Non Comp.
[Ni(L ₂)Cl ₂ ·H ₂ O]	3.44	2.68×10^{-3}	0.62×10^{-3}	Non Comp.
[Ni(L ₃)Cl ₂ ·2H ₂ O]	3.57	2.94×10^{-3}	1.75×10^{-3}	Non Comp.
[Ni(L ₄)Cl ₂ ·2H ₂ O]	4.34	2.77×10^{-3}	0.67×10^{-3}	Non Comp.

جدول 4- قيم K_m , V_{max} , K_i ونوع التثبيط

No. of Comp.	Activity Without [I]	Activity With [I]							
		1×10^{-2}		7×10^{-3}		5×10^{-3}		1×10^{-4}	
		V	Act. %	V	Act. %	V	Act. %	V	Act. %
L ₁	7.25 ±0.16	6.31 ±0.39	87.1	6.09 ±0.39	84.0	5.79 ±0.33	79.9	5.41 ±0.33	74.6
L ₂	5.71 ±0.41	5.11 ±0.24	89.5	4.48 ±0.43	78.5	4.17 ±0.26	73.1	3.85 ±0.36	67.4
L ₃	8.45 ±0.23	7.12 ±0.29	84.3	6.82 ±0.28	80.7	6.31 ±0.26	74.7	6.03 ±0.31	71.4
L ₄	6.26 ±0.22	5.48 ±0.13	87.54	5.13 ±0.21	81.9	4.75 ±0.32	75.9	4.53 ±0.26	72.4

المصادر

1. Dixon M. and Webb E.C. , "Enzyme ", 3th ed. , : 255 , Longman group Limited , London (1979) .
2. Nicolae A. and Draghici C. , J. Rev. Chem. , 55 : 179 – 182 (2004) .
3. Elanin M. , J. Biochem. , 244 : 725 (1987) .
4. Burtis C.A. and Ashwood E.R. , " Tietz text book of Clinical Chemistry " , 3th ed. : 676 – 779 , W.B. Saunders Company , Philadelphia (1999) .
5. Trepanier J.M., Seargeant L.E. & Stinson R.A., J Biochem., 155:653(1976) .
6. Dixon M. and Webb E. , " Enzyme " , 2th ed. , P. 635 , Longman group limited, London (1964) .
7. Carpenter P.L. " Microbiology " 2th ed. , : 316 , W.B. Saunders Company, Philadelphia (1961) .
8. Chang T.C. and Wang J.K. , J. Biochem. , 199 : 303 (1994) .
9. Gupta M.K., Singh H.L., Varshney S., Varshney A.K., "Bioinorganic Chemistry & Applications" 1(3-4) : 309–320 (2003) .
10. Lever S.Z. , Burns H.D. , Kervitsky T.M. , Goldfarb H.W. , Woo D.V.
11. Wong D.F., Epps L.A., Karmer A.V. and Wagner H. N., J. Nucl. Med. : 26, 1287(1985) .
12. Baidoo K.E. and lever S. Z. , Cancer Res. , (Cuppl) 50, : 799(1990) .
13. O'Neil J.P., Wilson S.R. and Katzenellenbogen J.A. , Inorganic Chemistry , 33 (2): 55 (1994) .
14. Axamawaty M.T.H., A Thesis of M.Sc. in Chem. , Univ. of Baghdad (1983) .
15. West D.X. , Liberta A.E. , Rajendran K.G. and Hall I.H. , J. Inorg. Biochem. 4(2) : 241(1993) .
16. Shamoon R.G. , M.Sc. Thesis , University of Baghdad , (1985) .
17. Maysoon T. , M.Sc. Thesis , University of Baghdad (1999) .
18. Miller M.C., Bastow K.F., Stineman C.N., Vance J.R., West D. X. , and Hall I.H., J. Archiv. Der. Pharmazie, 331(4) : 121(1998) .
19. 18- Miller M.C. , Stineman C.N. , Vance J.R. , West D.X. and Hall I.H. , J. Anticancer Research , 18(6A) : 4131(1998) .

20. Collins F.M. , Klayman D.C. and Morrison N.F. , J. Gen. Microbiol. , 128 : 1349 – 1356 (1982) .
21. Tudor R. , Aurelian G. , Nicolae A. and Georgescu R. , J.Molecules , 12 : 782 – 790 (2007) .
22. Agarwal R.K., Agarwal H. & Chakraborti I., Qatar Univ. J. Sci., 14(c) (1994).
23. Casas J.J., Garsia M.S. and Sordo J., Coord. Chem. Rev., 197: 209 (2000) .
24. Kind P.R.N. and King E.G. , J. Clin. Path. , 7 : 322 (1954) .
25. Belfield A. and Goldberg O.M. , “ Enzyme ” 12 : 561 (1971).
26. Klyman D.L. , Scovi J.P. , Bartosevich J.F. and Mason C.J. , J. Med. Chem. , 22 : 1367 (1979) .
27. Schmidt E. and Schmidt F.W. , Clinical Biochem , 26 : 241 , (1993) .
28. Lowry O.H. , Rosebrough N.J. , Faber A.L. and Randall R.J. , J. Biolog. Chem. , 139 : 265 (1951) .

تحضير بعض مشتقات الثاوسيمكاربازايد ومعداتها مع بعض العناصر الانتقالية

¹ عمر حمد شهاب العبيدي و ² أياد عبد الرزاق مطرو و ² سجي سعدون فارس

¹ جامعة الانبار - كلية التربية للبنات - قسم الكيمياء

² جامعة الانبار - كلية العلوم - قسم الكيمياء

ABSTRACT

This study involves the preparation of four ligands derivative from thiosemicarbazide and their complexes with chlorides of transition metals Co(III), Fe(III), Cu(III), Ni(III) as 1:1 metal to ligand ratio. The physical properties for ligands like, CHN, Uv-Vis. and IR spectroscopy were determined. The complexes were identified by measurement their CHN, elemental quantitative analysis, magnetic susceptibility, electrical conductivity, ligand:metal molar ratio, Uv-Vis. and IR spectroscopy.

الخلاصة

تضمن البحث تحضير أربع ليكاندات مشتقة من الثاوسيمكاربازايد ومعداتها مع كلوريدات العناصر الانتقالية Co(II), Fe(III), Cu(II) و Ni(II) بنسبة (1:1) ليكاند : فلز ودراسة بعض خواصها الفيزيائية، حيث شخّصت الليكاندات بأجراء التحليل الدقيق لعناصر (C.H.N.) بالإضافة إلى استعمال تقنيات طيف الأشعة فوق البنفسجية Uv. - Vis. وطيف الأشعة تحت الحمراء (IR). كما شخّصت المعقدات بالتحليل الدقيق للعناصر (C.H.N.) والتحليل الكمي للعناصر الفلزية فضلاً عن القياسات المغناطيسية والتوصيلية الكهربائية المولارية والنسبة المولية (فلز : ليكاند) وكذلك باستخدام تقنيات طيف الأشعة تحت الحمراء وطيف الأشعة فوق البنفسجية.

المقدمة

عرفت مشتقات الثاوسيمكاربازايد (الثاوسيمكاربازونات) بتكوينها معقدات مع بعض الايونات الانتقالية (1) والتي تم تحضيرها من قبل العالم Jensen (2)، إذ حضر نوعين من معقدات الثاوسيمكاربازايد ذات الصيغة العامة $[M(Htsc)_2]$ و $[M(tsc)_2]$ (حيث $M =$ ايونات الفلزات الانتقالية) ووجد من خلال دراسة الأشعة السينية وطيف الأشعة تحت الحمراء لهذه المعقدات بأنها تمتلك شكلاً رباعي السطوح وذلك من خلال تكوين أصرة تناسقية مع ذرة الكبريت وذرة نيتروجين (N3) مجموعة الهيدرازين.

يسلك الثاوسيمكاربازايد سلوك ليكاندات ثنائية السن، لاحتوائها على N و S كذرات واهبة تلعب دوراً كبيراً في تكوين معقدات مع ايونات الفلزات الانتقالية، وفي حالات قليلة يمكن أن تسلك سلوك ليكاندات أحادية السن من خلال تأصر ذرة الكبريت فقط مع الفلز المركزي (3-5)، كما في المعقد $[CdCl_2(C_3H_7NO)_2(C_8H_8N_4O_2S)_2]$ ، ومن خلال دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية والخواص الفيزيائية للمعقد اقترح أن يكون شكل المعقد هو ثماني السطوح (6).

حضرت معقدات للسيلكون (IV) الحاوية على مزيج من الليكاندات:

3-فلوروبنزالديهايد ثاوسيمكاربازون (3-fluorobenzaldehyde thiosemicarbazone) و قواعد شف (المشتقة من 2- أو 3-امينوبريدين مع 2- هيدروكسي أو 3-ميثوكسي أو 2- هيدروكسي -3-ميثوكسي بنزالديهايد)، واقترحت الصيغ $[Si(FBTSC)_2(LH)]Cl_4$ و

$[Si(FBTSC)_2(L_nH)]Cl_2$ و $[Si(FBTSC)_2(L)]Cl$ لهذه المعقدات، إذ (LH = ليكاندات قواعد شف، FBTSC = 3-فلوروبنزالديهايد ثاوسيمكاربازون، FBTSC = الثاوسيمكاربازون مزال منه بروتون، $n = 2$ أو 3). شخّصت المعقدات الناتجة باستخدام التحليل الدقيق للعناصر وقياس التوصيلية الكهربائية وطيف الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية ووجد أن مشتقات الثاوسيمكاربازايد وقواعد شف تعمل بشكل ليكاندات ثنائية السن كيليتية، وأن المعقدات الناتجة ذات شكل ثماني السطوح (7).

حضرت معقدات من نوع $[M'(L)_2X'_2]n'H_2O$ ، $[M(L)X_2]nH_2O$ ، $[M''(L)X_2 \cdot 2H_2O]H_2O$ ، إذ أن $Cu(II) = M$ و $Ni(III) = M'$ و $Co(III) = M''$ و Ac ، $Cl = X''$ و $Cl = X'$ و Br ، $Cl = X$ و $Ni(III)$ ، $Cu(II) = M''$ و $4\text{-phenylbenzaldehyde thiosemicarbazone} = L$ و $1 = n$ و $3 = n'$ و $1 = 2$)
 شخصت هذه المعقدات من خلال دراسة حيود الأشعة السينية و طيف الأشعة فوق البنفسجية والأشعة تحت الحمراء ، ودلت النتائج على أن شكل المعقدات من نوع $[M(L)X_2]nH_2O$ يكون مربع ثنائي السطوح (8) .

كما حضرت معقدات ذات الصيغة العامة $[GaLCl_2]$ إذ أن $(L = 1 \text{ و } 2)$ ، $[ML_2][Y]$ ، إذ أن $M = Ga(III)$ ، $Fe(III)$ و $(L = 1-5)$ و $Y = FeCl_4$ ، PF_6) ، شخصت هذه المعقدات بواسطة التحليل الدقيق للعناصر و عدد من طرق الطيف (NMR IR, UV-Vis) ودلت النتائج بان المعقدات ذات الصيغة $[GaLCl_2]$ تمتلك شكلا هرم مربع القاعدة ، في حين تمتلك المعقدات ذات الصيغة $[ML_2][Y]$ شكل ثنائي السطوح (9) .

إن لمشتقات الثايوسيمكاربازايد تطبيقات واسعة في المجالات الطبية والبايولوجية من خلال استعمالها في معالجة أنواع معينة من الأمراض والسرطانات التي تصيب جسم الإنسان (10) . فقد تم استعمال بعض المركبات الحاوية على الكبريت والنتروجين كمساعدات أنزيمية تحفيزية وكما هو الحال في معقدات النيكل والنحاس والزنك من نوع (S و N) إذ تزداد فعالية مشتقات الثايوسيمكاربازايد عند تكوينها معقدات مع الايونات الفلزية (11,12) .

لقد ظهرت أهمية الثايوسيمكاربازونات و خاصة المركب (2- فورميل بيريدين أو كوينولين ثايوسيمكاربازون) في إمكانية استخدامها كمضاد للأورام ، كما إن لها فعالية في تثبيط عمل أنزيم الفوسفاتيز القاعدي (13) .

المواد وطرائق العمل

4-N,N-dimethylamenobenzaldehyde Benzaldehyde, Ethanol absolute, Salicylaldehyde Thiosemicarbazide , 3-chlorobenzaldehyde, Potassiumbromide, Copper(II) chloride -2- hydrate , Ferric(III)chloride-6-hydrate, Cobalt(II) chloride-6-hydrate, Dimethyl sulfoxide , Nickel(II) chloride -6- hydrate.

Gallen Kamp MFB – 600 Melting Point Apparatus , U.V-Visible Spectrophotometer Shimadzu UV-160, Atomic Absorption Flame Spectrophotometer GBC-933 Plus, Magnetic Susceptibility, Elemental analysis pekInElmer-240B Spectrophotometer ShimadzuFT-IR8400S Brucker B.M, Molar Conductivity LA55

1. تحضير الليكاندات

حضرت مشتقات الثايوسيمكاربازايد بطريقة التكاثف المباشر (14) بين الالديهيدات الاروماتية مع الأمين الأولي الاليفاتي (الثايوسيمكاربازايد) . إذ وضع في دورق دائري سعة 100 ml مزود بمحرك مغناطيسي مربوط إلى مكثف (1 gm) من الثايوسيمكاربازايد المذاب في (25ml) من الايثانول المطلق ، وأضيف إلى (5ml) من الالديهيد

الاروماتي (البنزالديهيد) المذاب في 25 ml من الايثانول المطلق ، صعد المزيج حراريا لمدة ساعتين مع التحريك المستمر ثم صب المحلول في بئير وبرد لحين ظهور البلورات التي رشحت وجففت وأعيدت بلورتها من الايثانول المطلق/ الايثر لتعطي بلورات صلبة (86 %) .

حضرت باقي الليكاندات الأخرى بنفس الطريقة أعلاه مع مراعاة تغيير الالديهيد الاروماتي في كل مرة وكما مبين بعض الخواص الفيزيائية في الجدول (1) .

2. تحضير المعقدات (15)

حضر المعقد $[\text{Co}(\text{L}_1)\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ بإضافة $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ (0.0027 gm) من كلوريد الكوبلت المائي ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) المذاب في 10 ml من الايثانول المطلق إلى $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ (0.0019 gm) من الليكاند L_1 (BTSC) المذاب في (10 ml) من الايثانول المطلق بنسبة (1:1) . وضع المزيج في دورق دائري سعة 100 ml و صعد حراريا مع التحريك المستمر ولمدة ثلاث ساعات , بعدها برد مزيج التفاعل لحين ظهور الراسب , رشح الراسب المتكون وجفف وأعيدت بلورته باستخدام الايثانول المطلق/ الايثر بنسبة (1:1) .

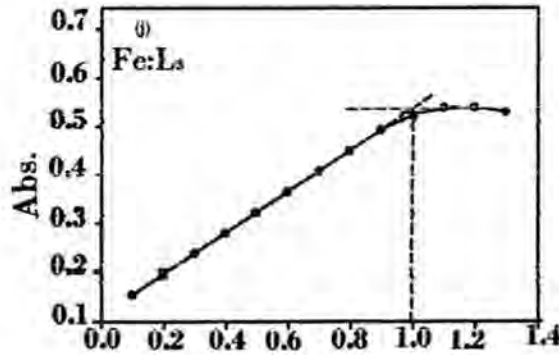
حضرت باقي المعقدات الأخرى المشابهة بنفس الطريقة أعلاه مع مراعاة تغيير ملح الفلز في كل مرة ، إذ ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.0027 gm) = $\text{MCl}_n \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (0.0016 gm) ، $[\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (0.0024 gm) بتركيز ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$) كما مبين في الجدول (2) بعض الخواص الفيزيائية للمعقدات المحضرة.

النتائج والمناقشة

شخصت الليكاندات بالتحليل الدقيق للعناصر (C.H.N.) بالإضافة إلى استعمال تقنيات طيف الأشعة فوق البنفسجية Uv. – Vis. وطيف الأشعة تحت الحمراء (IR) كما شخصت المعقدات بالتحليل الدقيق للعناصر (C.H.N.) والتحليل الكمي للعناصر الفلزية فضلا عن القياسات المغناطيسية والتوصيلية الكهربائية المولارية والنسبة المولية (فلز : ليكاند) وكذلك باستخدام تقنيات طيف الأشعة تحت الحمراء وطيف الأشعة فوق البنفسجية.

وتتصف المعقدات الناتجة بأنها مواد صلبة وملونة ومستقرة في الهواء عند درجة حرارة الغرفة و هي لا تذوب في المذيبات القطبية كالماء وذات قابلية ذوبان في المذيبات العضوية بصورة جيدة في مذيب ثنائي مثيل سلفوكسيد (DMSO) .

وقد بينت دراسة النسبة المولية ان نسبة (الفلز : الليكاند) هي (1:1) لجميع المعقدات المحضرة وكما موضح في الشكل (1) الذي يمثل منحني النسبة المولارية للمعقد $\text{Fe} : \text{L}_3$.



شكل - 1 : منحني النسبة المولارية للمعقد $\text{Fe} : \text{L}_3$

وقد تبين من قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية في مذيب ثنائي مثيل سلفوكسيد (DMSO) أنها تتفق مع الصيغ التركيبية المقترحة للمعقدات ، إذ تسلك جميع المعقدات سلوك المركبات المتعادلة (غير الكتروليتية أو ضعيفة التوصيلية جدا) وهي متفقة مع ما نشر من بحوث سابقة (16-18) ، إن التوصيلية الكهربائية المولارية للمعقدات المحضرة مبينة في الجدول (3) . كما قيست الحساسية المغناطيسية للمعقدات والتي بينت ان الشكل المقترح ثنائي السطوح وهو يتفق مع البحوث المنشورة في نفس المجال والقيم مبينة في الجداول (4) و (5) و (6) و (7) .

لقد وجد عملياً إن قيم العزم المغناطيسي لمعقدات الكوبلت (II) سداسية التناسق تتراوح ما بين (4.91 – 5.43 B.M.) كما موضح في الجدول (4) ، وهذه القيم تتفق مع قيم العزم المغناطيسي لمعقدات الكوبلت (II) ثمانية السطوح.

أما معقدات الحديد (III) سداسية التناسق فقد أظهرت صفات بارامغناطيسية ، إذ تراوحت عزومها المغناطيسية ما بين (5.92 – 6.25 B.M.) كما مبين في الجدول (5) ، وهي تتفق مع قيم العزم المغناطيسي لمعقدات الحديد (III) ثمانية السطوح عالية البرم.

أما معقدات النحاس (II) فقد تراوحت قيم العزم المغناطيسي لها ما بين (1.78 – 2.10 B.M.) كما مبين في الجدول (6) ، وهذه تتفق مع قيم العزم المغناطيسي لمعقدات النحاس (II) ثمانية السطوح .

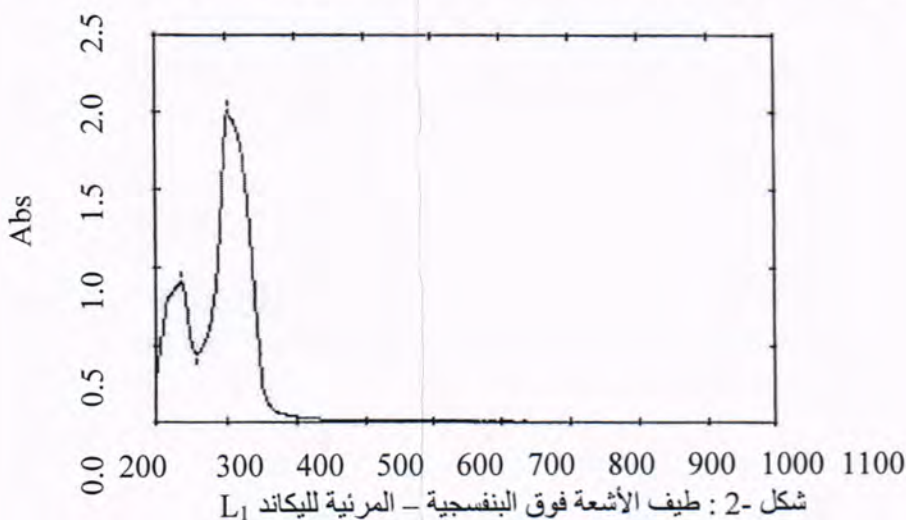
وأخيراً فإن قيم العزم المغناطيسي لمعقدات النيكل (II) سداسية التناسق تراوحت ما بين (4.21 – 3.91 B.M.) ، كما مبين في الجدول (7) ، وهذه تتفق مع قيم العزم المغناطيسي لمعقدات النيكل (II) ثمانية السطوح .

تم قياس طيف الأشعة فوق البنفسجية في مذيب ثنائي مثيل سلفوكسيد (DMSO) وباستخدام خلية ذات قطر (1) cm وعند درجة حرارة الغرفة. إذ يلاحظ من الشكل (2) والجدول (3) أن الليكاندات التي تم تحضيرها أظهرت حزم امتصاص رئيسية وهي :

1- حزمة ظهرت في المنطقة المحصورة بين (230 – 238 nm) والتي تمثل الانتقالات الالكترونية من نوع

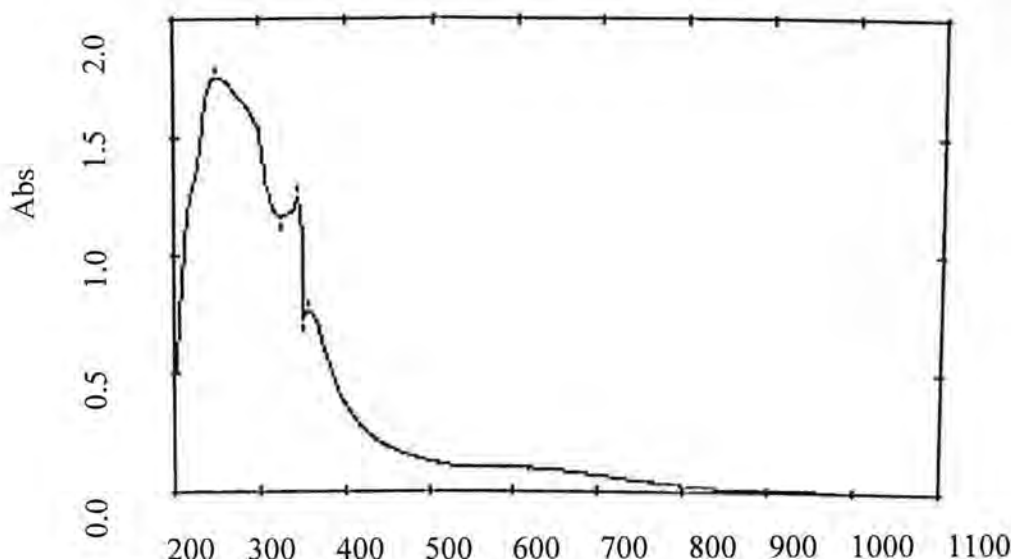
($\pi \rightarrow \pi^*$) التي تعود للحلقة الاروماتية وكذلك انتقالات الأصرة المزدوجة للمجموعتين C=N و C=S (19-21).

2- حزمة ظهرت في المنطقة المحصورة بين (301 – 304 nm) والتي تمثل الانتقالات الالكترونية من نوع ($n \rightarrow \pi^*$) والتي تعود للمجموعتين C=S و C=N (19-21) .



شكل -2 : طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لليكاند L1

إذ يلاحظ من الشكل (3) ، أن حزم امتصاص المعقدات حدثت لها إزاحة نحو طول موجي أعلى (إزاحة حمراء) بمقدار (10 - 40) nm تقريباً ويعزى ذلك إلى تغيير التركيب الإلكتروني والمستوى الطاقى في الليكاندات عند تناسقها مع الايونات الفلزية إذ تعود هذه الحزم إلى الانتقالات الالكترونية $n \rightarrow \pi^*$ و $\pi \rightarrow \pi^*$ وكذلك ظهور حزم جديدة بحدود (357-379) nm تعود إلى طيف انتقال لشحنة من الليكاندات إلى الفلز .



شكل 3- طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعقد $[Ni(L_1)Cl_2.2H_2O]$

كما استخدمت في هذا البحث تقنية الأشعة تحت الحمراء، لتشخيص المعقدات المحضرة، وذلك من خلال مقارنة أطياف الليكاندات بأطياف المعقدات المحضرة. يبين أهم الاهتزازات الامتطاطية للأواصر المهمة في الليكاندات والمعقدات المحضرة، إذ تم التركيز على اهتزازات مط المجاميع الآتية (22):

- 1- اهتزازات مط المجموعة $\nu(C=N)$
- 2- اهتزازات مط المجموعة $\nu(C=S)$
- 3- اهتزازات مط المجموعة $\nu(N-H)$
- 4- اهتزازات مط المجموعة $\nu(NH_2)$

1- اهتزازات مط المجموعة $\nu(C=N)$: ظهرت اهتزازات مط المجموعة $\nu(C=N)$ في الليكاندات عند المدى $(1618-1620\text{ cm}^{-1})$ ، ويلاحظ انخفاض قيم هذه المجموعة في حالة المعقدات، كما هو موضح في الجدول (8)، يدل هذا الانخفاض في مط الأصرة $(C=N)$ على ارتباط الفلز بذرة النتروجين التابعة لمجموعة $\nu(C=N)$ (23-25).

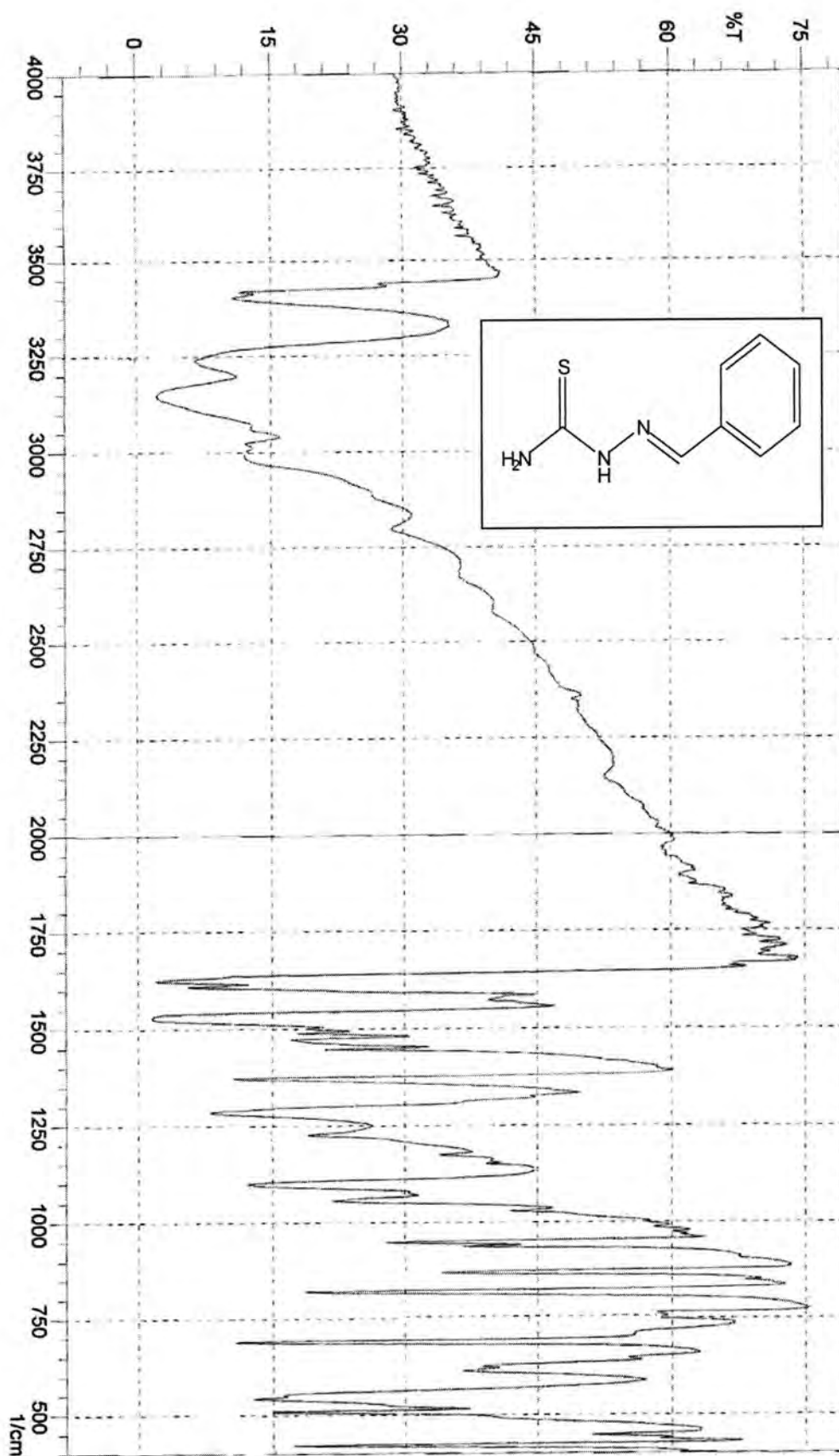
3- اهتزازات مط المجموعة $\nu(C=S)$: ظهرت اهتزازات مط المجموعة $\nu(C=S)$ في الليكاندات عند القيمة (831 cm^{-1}) ، أزيحت هذه القيمة نحو ترددات أوطأ في المعقدات جميعها، كما هو موضح في الجدول (8)، وهذا يدل على ارتباط الفلز بذرة الكبريت التابعة لمجموعة $\nu(C=S)$ (26).

3- اهتزازات مط المجموعة $\nu(N-H)$: ظهرت اهتزازات مط المجموعة $\nu(N-H)$ في الليكاندات عند المدى $(3398 - 3400\text{ cm}^{-1})$ ، لوحظ أن قيم هذه المجموعة في المعقدات ثابتة أو قريبة من قيمها في طيف الليكاندات المحضرة، كما هو موضح في الجدول (8)، مما يدل على أن مجموعة $\nu(N-H)$ لم تشترك في التناسق مع الفلز (26, 27).

4- اهتزازات المجموعة $\nu(NH_2)$: يلاحظ اختفاء حزمة إحدى مجموعتي $\nu(NH_2)$ التابعة للثايوسيمكاربازايد في الليكاندات المحضرة بسبب تكوين قواعد شف وظهور حزمة جديدة تابعة لمط المجموعة $\nu(C=N)$ ، بينما ظهرت اهتزازات مجموعة $\nu(NH_2)$ الأخرى عند المدى $(1370-1373\text{ cm}^{-1})$ وفي المعقدات المحضرة لوحظ أن قيم هذه المجموعة لم تتغير (أو تزاح قليلاً)، كما هو موضح في الجدول (8) مما يدل على أن الفلز لم يرتبط بذرة النتروجين التابعة لمجموعة $\nu(NH_2)$ (28, 29). أما الشكل (4) يبين طيف الـ FT-IR للليكاند L1 ويبين فيه كافة الاهتزازات اعلاه.

- 5- اهتزازات مط المجموعة (M- X) ν : نجد أن اهتزازات مط المجموعة (M-X) حيث (M=N,S,Cl) تظهر في جميع المعقدات المحضرة سابقا (معقدات الكوبلت ، الحديد ، النحاس و النيكل) ما بين ($286 - 390 \text{ cm}^{-1}$) وتظهر على شكل حزمة ضعيفة أو متوسطة وفي بعض الأحيان تكون قوية⁽¹⁸⁴⁻¹⁸⁶⁾ ، ونظرا لكون مدى الجهاز المستخدم ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) لذلك لا يمكن ملاحظة هذه الحزمة في المعقدات المحضرة في بحثنا هذا .

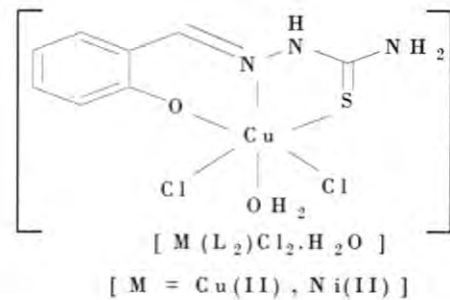
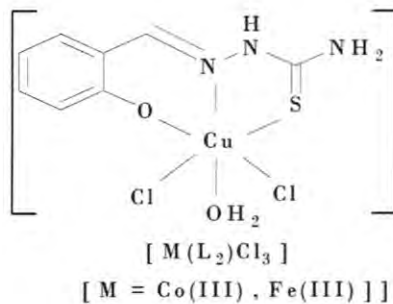
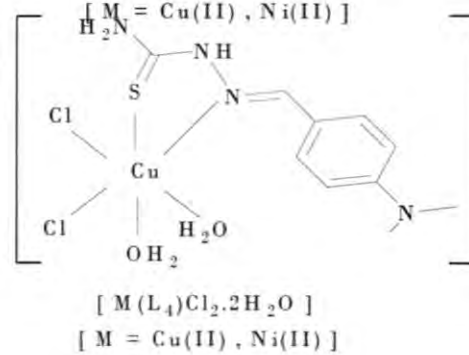
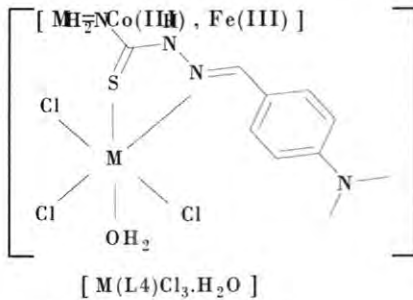
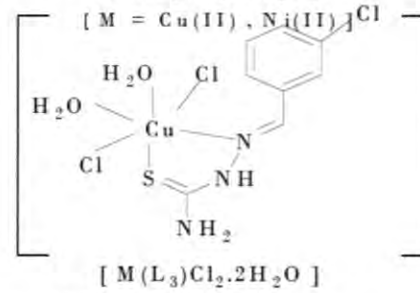
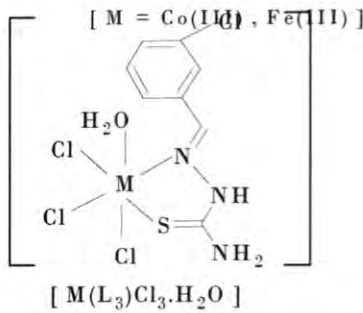
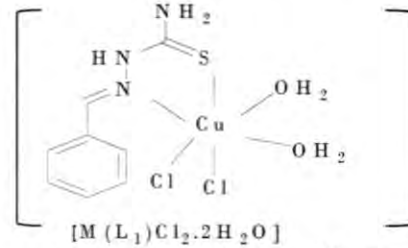
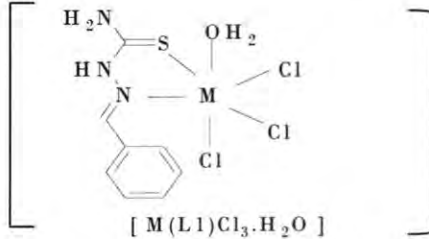
saja L2



شكل 4- طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند L_1

عمر و أباد و سجي

واعتمادا على نتائج القياسات الكيميائية والفيزيائية اتضح أن المعقدات المحضرة مع الليكاندات (L_1)، (L_2 ، L_3 و L_4) أظهرت في نوعية اتصال الليكاندات ($Co(II)$ ، $Fe(III)$ ، $Cu(II)$ و $Ni(II)$)، كما أظهرت دراسة النسبة المولية أن نسبة الفلز : الليكاند هي (1:1)، إذ لوحظ أن الليكاندات (L_3 ، L_4) تتناسق مع كلوريدات العناصر الانتقالية بشكل ثنائي السن (bidentate ligands) عن طريق ذرة كبريت مجموعة ($C=S$) وذرة نتروجين مجموعة ($C=N$) وبذلك تكون المعقدات الناتجة بشكل ثنائي السطوح كما في الأشكال الآتية :



أما الليكاند (L_2) فيتناسق مع كلوريدات العناصر الانتقالية بشكل ثلاثي السن (tridentate ligand) عن طريق ذرة كبريت مجموعة ($C=S$) وذرة نتروجين مجموعة ($C=N$) وذرة أوكسجين مجموعة ($O-H$) وبذلك تكون المعقدات الناتجة مع الليكاند (L_2) بشكل ثنائي السطوح كما في الأشكال الآتية :

جدول 1: قيم التحليل الدقيق لعناصر (C.H.N.) والنسب المئوية للناتج مع بعض الخواص الفيزيائية

No. of Comp	Name of Ligands	Color	M.P. °C	Yield %	λ_{\max} (nm)	Elemental Analysis Calc. % (Found %)		
						C	H	N
L ₁	Benzaldehyde-3-thiosemicarbazone	white	193 - 195	89	234 , 304	53.55 (53.49)	5.02 (4.97)	23.43 (23.37)
L ₂	Salicylaldehyde-3-thiosemicarbazone	pale yellow	170 - 172	86	230 , 301	49.17 (49.12)	4.60 (4.57)	21.51 (21.46)
L ₃	3-Chlorobenzaldehyd 3-thiosemicarbazone	white	178 - 180	82	238 , 302	44.92 (44.89)	3.74 (3.68)	19.65 (19.61)
L ₄	4-N,N-dimethylamino benzaldehyde-3-thiosemicarbazone	bright yellow	151 - 153	76	237 , 304	55.73 (54.99)	6.50 (6.46)	26.02 (25.93)

لليكاندات المحضرة

جدول 2: التحليل الدقيق لعناصر (C.H.N.) والنسب المئوية للنواتج مع بعض الخواص الفيزيائية للمعقدات المحضرة

No. of Comp.	Complexes	Color	M.P. °C	Yield %	Elemental Analysis Cal. % (found %)			
					C	H	N	M
1a	[Co(L ₁)Cl ₂ . 2H ₂ O]	deep brown	215 - 217	58	26.47 (26.43)	3.03 (3.01)	11.58 (11.49)	16.25 (16.19)
1b	[Fe(L ₁)Cl ₃ . H ₂ O]	greenish yellow	231 - 233	83	26.70 (26.65)	3.06 (3.02)	11.68 (11.65)	15.53 (15.49)
1c	[Cu(L ₁)Cl ₂ . 2H ₂ O]	green	266 - 268	73	27.45 (27.42)	3.72 (3.65)	12.04 (11.98)	18.17 (18.10)
1d	[Ni(L ₁)Cl ₂ . 2H ₂ O]	brown	191 - 193	67	27.85 (27.81)	3.77 (3.72)	12.18 (12.11)	17.03 (16.96)
2a	[Co(L ₂)Cl ₂ . H ₂ O]	deep green	223 - 225	76	26.69 (26.64)	2.22 (2.17)	11.68 (11.62)	16.39 (16.31)
2b	[Fe(L ₂)Cl ₃]	green	230 - 232	56	26.92 (26.86)	2.24 (2.18)	11.78 (11.73)	15.66 (15.63)
2c	[Cu(L ₂)Cl ₂ . H ₂ O]	deep brown	285 - 287	78	27.68 (27.66)	2.86 (2.83)	12.11 (12.05)	18.32 (18.30)
2d	[Ni(L ₂)Cl ₂ . H ₂ O]	blue	216 - 218	63	28.10 (28.02)	2.93 (2.89)	12.29 (12.26)	17.18 (17.11)
3a	[Co(L ₃)Cl ₂ . 2H ₂ O]	green	206 - 208	53	24.17 (24.10)	2.52 (2.44)	10.58 (10.53)	14.84 (14.77)
3b	[Fe(L ₃)Cl ₃ . H ₂ O]	deep brown	211 - 213	71	24.37 (24.28)	2.54 (2.49)	10.66 (10.59)	14.18 (14.16)
3c	[Cu(L ₃)Cl ₂ . 2H ₂ O]	yellow	242 - 244	64	24.99 (24.83)	3.12 (3.09)	10.93 (10.85)	16.54 (16.48)

3d	[Ni(L ₃)Cl ₃ .H ₂ O]	orange	237 - 239	77	25.32 (25.28)	3.16 (3.12)	11.08 (11.04)	15.50 (15.47)
4a	[Co(L ₄)Cl ₂ .2H ₂ O]	brown	280 - 282	85	30.09 (30.05)	4.01 (3.99)	14.04 (14.03)	14.78 (14.72)
4b	[Fe(L ₄)Cl ₃ .H ₂ O]	green	264 - 266	64	30.33 (30.24)	4.04 (4.02)	14.16 (14.08)	14.12 (14.07)
4c	[Cu(L ₄)Cl ₂ .2H ₂ O]	deep green	210 - 212	53	31.23 (31.16)	4.67 (4.60)	14.51 (14.46)	16.47 (16.39)
4d	[Ni(L ₄)Cl ₃ .H ₂ O]	deep brown	187 - 189	69	30.95 (30.90)	4.64 (4.58)	14.40 (14.36)	15.14 (15.09)

جدول-3 : قيم التوصيلية الكهربائية المولارية ($\text{cm}^2 \cdot \text{ohm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) والاطياف الالكترونية للمعقدات المحضرة في مذيب DMSO

No. of Complexes	λ_{max} (nm)	Λ_M $\text{cm}^2 \cdot \text{ohm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
[Co(L ₁)Cl ₂ .2H ₂ O]	242 , 345 , 377	0.17
[Fe(L ₁)Cl ₃ .H ₂ O]	243 , 341 , 363	0.26
[Cu(L ₁)Cl ₂ .2H ₂ O]	245 , 342 , 373	0.17
[Ni(L ₁)Cl ₃ .H ₂ O]	247 , 343 , 369	0.21
[Co(L ₂)Cl ₂ H ₂ O]	245 , 340 , 358	0.02
[Fe(L ₂)Cl ₃]	246 , 341 , 363	0.35
[Cu(L ₂)Cl ₂ .H ₂ O]	248 , 345 , 365	0.05
[Ni(L ₂)Cl ₂ .H ₂ O]	250 , 344 , 357	0.19
[Co(L ₃)Cl ₂ . 2H ₂ O]	245 , 344 , 372	0.10
[Fe(L ₃)Cl ₃ .H ₂ O]	244 , 348 , 366	0.28
[Cu(L ₃)Cl ₂ .2H ₂ O]	245 , 347 , 364	0.52
[Ni(L ₃)Cl ₂ .2H ₂ O]	249 , 343 , 448	0.12
[Co(L ₄)Cl ₂ .2H ₂ O]	244 , 339, 374	0.09
[Fe(L ₄)Cl ₃ .H ₂ O]	251 , 342 , 379	0.23
[Cu(L ₄)Cl ₂ .2H ₂ O]	245 , 338, 379	0.39
[Ni(L ₄)Cl ₂ .2H ₂ O]	247 , 344 , 371	0.07

جدول 4- ج القياسات المغناطيسية لمعقدات الكوبلت (II) سداسية التناسق

No. of Complexes	μ_{eff} (B.M.)	Suggested structure
[Co(L ₁)Cl ₂ .2H ₂ O]	4.91	Octahedral
[Co(L ₂)Cl ₂ .H ₂ O]	5.25	Octahedral
[Co(L ₃)Cl ₂ .2H ₂ O]	5.43	Octahedral
[Co(L ₄)Cl ₂ .2H ₂ O]	5.37	Octahedral

جدول 5- نتائج القياسات المغناطيسية لمعقدات الحديد (III) سداسية التناسق

No. of Complexes	μ_{eff} (B.M.)	Suggested structure
[Fe(L ₁)Cl ₃ .H ₂ O]	6.09	Octahedral
[Fe(L ₂)Cl ₃]	6.20	Octahedral
[Fe(L ₃)Cl ₃ .H ₂ O]	5.92	Octahedral
[Fe(L ₄)Cl ₃ .H ₂ O]	6.25	Octahedral

جدول 6- نتائج القياسات المغناطيسية لمعقدات النحاس (II) سداسية التناسق

No. of Complexes	μ_{eff} (B.M.)	Suggested structure
[Cu(L ₁)Cl ₂ .2H ₂ O]	1.78	Octahedral
[Cu(L ₂)Cl ₂ .H ₂ O]	1.97	Octahedral
[Cu(L ₃)Cl ₂ .2H ₂ O]	1.99	Octahedral
[Cu(L ₄)Cl ₂ .2H ₂ O]	2.10	Octahedral

جدول 7- نتائج القياسات المغناطيسية لمعقدات النيكل (II) سداسية التناسق

No. of Complexes	μ_{eff} (B.M.)	Suggested structure
[Ni(L ₁)Cl ₂ .2H ₂ O]	3.20	Octahedral
[Ni(L ₂)Cl ₂ .H ₂ O]	3.27	Octahedral
[Ni(L ₃)Cl ₂ .2H ₂ O]	2.96	Octahedral
[Ni(L ₄)Cl ₂ .2H ₂ O]	3.11	Octahedral

جدول 8- أطياف الأشعة تحت الحمراء لليكندات والمعقدات المحضرة

No. of Comp.	ν N-H	ν C = N	δ NH ₂	ν C=S
L ₁	3398	1620	1370	831
L ₂	3400	1618	1373	831
L ₃	3400	1620	1372	831
L ₄	3400	1619	1370	831
[Co(L ₁)Cl ₂ .2H ₂ O]	3399	1602	1373	754
[Fe(L ₁)Cl ₃ .H ₂ O]	3400	1607	1372	759
[Cu(L ₁)Cl ₂ .2H ₂ O]	3399	1604	1371	756
[Ni(L ₁)Cl ₂ .2H ₂ O]	3400	1608	1372	757

[Co(L ₂)Cl ₂ .H ₂ O]	3398	1600	1370	757
[Fe(L ₂)Cl ₃]	3397	1609	1369	753
[Cu(L ₂)Cl ₂ .H ₂ O]	3397	1600	1369	755
[Ni(L ₂)Cl ₂ .H ₂ O]	3398	1602	1368	753
[Co(L ₃)Cl ₂ .2H ₂ O]	3400	1600	1372	786
[Fe(L ₃)Cl ₃ .H ₂ O]	3399	1607	1370	768
[Cu(L ₃)Cl ₂ .2H ₂ O]	3398	1606	1371	786
[Ni(L ₃)Cl ₂ .2H ₂ O]	339	1602	1371	781
[Co(L ₄)Cl ₂ .2H ₂ O]	3398	1604	1369	757
[Fe(L ₄)Cl ₃ .H ₂ O]	3398	1605	1369	767
[Cu(L ₄)Cl ₂ .2H ₂ O]	3399	1598	1368	753
[Ni(L ₄)Cl ₂ .2H ₂ O]	3400	1598	1370	770

المصادر

1. Lever S.Z.,Sun S.Y.,Kaltovich F.,Scheffel U.,Goldfarb A., Mahmood A., Baidoo K.E. and Wagner H.N., *J. Nucl. Med* , **29**: 789 (1988) .
2. Jensen K.A.and Rancke E.Z.,*Anorg.Allgem.Chem.*,:43 (1934) .
3. Campbell M.J.M. , *Coord. Chem. Rev.* , **15** , :279 – 319(1975) .
4. Padhye S. and Kanffman G.b. , *Coord.Chem.Rev.*, **63**:127–160(1985) .
5. Rios A. and Valcarcel M. , *Talanta* , **32** , PP. 851 – 858 (1985) .
6. Tian Y.P. , Wu J.Y. , Xie F.X. , Shanmugas S. , Yang P. and Fun H.K. , *Acta. Cryst.* , **55**: 1641–1644(1999) .
7. Zuhoor F.D. and Al – Shamaa M. , Al – Taqani , **19**(1): 23-32(2006) .
8. Mostava M.M. , Shallaby A.M. and El – Asmy. A.A. , *J. Inorg. Nucl. Chem.* , **43** , :292 , (1981) .
9. Kowol C.R., Berger R., Eichinger R., Roller A. , Jakupc M. A. , Schmidt P.P. ,Arion V.B. and Keppler B.K., *J.ed Chem.*, **50**(6):1254–1265(2007) .
- 10.Lever S.Z. , Burns H.D. , Kervitsky T.M. , Goldfarb H.W. , Woo D.V. , Wong D.F. ,Epps L.A. , Karmer A.V. and Wagner H. N. , *J. G. Nucl. Med.* , :26, 1287 (1985) .
- 11.Baidoo K.E. and lever S. Z. , *Cancer Res.* , (Cuppl) **50**, P. 7995 (1990) .
- 12.O'Neil J.P., Wilson S.R. and Katzenellenbogen J.A. , *Inorganic Chemistry* , **33** (2) :55 (1994) .
- 13.Axamawaty M.T.H.,A Thesis of M.Sc.in Chem.,Univ.of Baghdad (1983).
- 14.Agarwal R.K.,Agarwal H. and Chakraborti I., *Qatar Univ. J. Sci* ,**14** (c): 92 (1994) .
- 15.Pradham B.and Rao.D.V.R.,*J Indian Chem. Soc. LIV* , :136 (1977) .
- 16.Aggarwal R.C. and Singh B. , *Indian J. Chem.* , **21A** , : 278 (1982) .

17. Ewing J.W. , Instrumental Methods of Chemical Analysis , MC-Graw Hill(1985) .
18. Leovac V.M. and Cesljevic V.L., "Coordination Chemistry of Thiosemi - carbazides and Their Derivatives" , Univ. of Novisa , Faculty of Sciences , Novi Sad (2002) .
19. Sutton D., "Electronic Spectra of Transition Metal Complexes" , McGraw-Hill , London , **1** , :12 (1968) .
20. Saade A.M. and Ihsan A.M. , "Inorganic and Coordination Chemistry " , Arabic Version , (1988) .
21. Ghosh T. , Roy A. , Bhattacharya S. and Banerjee S. , Trans. Metal.Chem. **30**(4) :A. and Morimota Y. , *J. Chem. Phys.* , **39** , :23 (1963).
22. Iskander M.F. and El-Saeyed , *J. Inorge. Nucl.Chem*, **33** , : 4253 (1971) .
23. Al-Allaf T.A.K., Al-Shama'a M.A. and Rashan L.J. , *Applied Organomet. Chem.* , **21** , : 545-548 , (1996) .
24. Dawood Z.F. , Sci. & Tech. , **17** : 35-38 , (2002) .
25. Ali M.A. and Tarafdar M.T.H., *J. Inorge. Nucl.Chem.*, **39**, :1785, (1977) .
26. Mitchell W.G. and Jones M.M. , *J. Inorge. Nucl. Chem.* , **40**:1957(1978) .
27. Masajure J.R. , Castano M.V. , Casas J.S. , Bermejo M.R. and Sordo J. , *Inorg. Chem.Acta.* , **19** , : 139 , (1976) .
28. Singh B. and Srivasatava U. , *Indian J. Chem.* , **28A** : 431 (1989) .

دراسة تأثير بعض المستخلصات النباتية في الخلايا اللمفاوية لابيضاض الدم النخاعيني المزمن (CML)

ازهار محمود حليم و²اسماعيل كاظم شبر
الجامعة التكنولوجية / مركز بحوث البيئة
وزارة العلوم والتكنولوجيا²

ABSTRACT

The present study aimed to select plant extracts or mixture of plant extracts that have inhibition effect on Cancer cells from untreated chronic myelogenous leukemia (CML) patients. For this purpose we used a mixture of alcoholic extracts of three plants (*Nigella sativa* seeds, *Allium sativum sativum* and *Allium sativum orhioscordon* fruits):

The inhibitory effect of alcoholic mixture on peripheral blood lymphocytes from untreated CML patients was studied, the results were compared with MTX treated lymphocytes as a positive control by using cytogenetic parameter as Blastogenic index (BI), Mitotic index (MI), Chromosomal aberration (CA), Sister chromatid exchange (SCE), Replicative index (RI) in addition to determine the specific activity of two types of enzymes Adenosine deaminase (ADA) & Dihydro folate reductase (DHFR) in PHA stimulated lymphocyte culture treated with different concentrations alcoholic mixture and one concentration of Methotrexate (MTX) drug (0.65) mg/ml by collecting blood samples from (33) untreated (CML) patients and (healthy persons as a control group, the results was as follows:

1. The graduated concentrations of alcoholic mixture caused inhibition in the cytogenetic parameters (BI, MI, CA, SCE and RI) in both groups (patients and healthy persons).
2. The graduated concentrations of alcoholic mixture and MTX drug caused inhibition in the specific activity of (DHFR) enzymes in both groups, while the specific activity of (ADA) enzyme have been raised in mixture treated lymphocytes, while the specific activity of (ADA) enzyme have been inhibited in the lymphocytes treated with MTX drug.

الخلاصة

درس التأثير التثبيطي لمزيج المستخلصات الكحولية لبذور نبات حبة البركة *Nigella sativa* وفصوص بصلي الثوم *Allium sativum sativum* والصرمق *Allium sativum orhioscordon* على خلايا لمفاوية معزولة من أشخاص مصابين بابيضاض الدم النخاعيني المزمن Chronic myelogenous leukaemia (CML). ومقارنة النتيجة مع التأثير التثبيطي لعقار Methotrexate (MTX) كسيطرة موجبة باستخدام ثلاثة تراكيز من المزيج (100, 10, 1) مكغم/ملييلتر، وتركيز واحد من العقار (0.65) مكغم/ملييلتر وهي الجرعة المستخدمة في العلاج، وذلك باستخدام مؤشرات الوراثة الخلوية المعروفة والمعتمدة من ضمنها معامل التحول الارومي، ومعامل الانقسام الخيطي، ومعامل التضاعف ومعامل الزيف الكروموسومي، والتبادل الكروماتيدي الشقيق، إضافة إلى تحديد الفعالية النوعية لنوعين من الأنزيمات هما أنزيم إزالة الأمين من الأدينوسين Adenosine deaminase (ADA) وأنزيم اختزال الفوليت Dihydro folate reductase (DHFR) في مزروع خلايا لمفاوية محفزة بالمشط *Phyto haemagglutinin* (PHA) ومطبق عليها تراكيز متدرجة من المزيج النباتي وجمعت لهذا الغرض (33) عينة دم من أشخاص مصابين بابيضاض الدم النخاعيني المزمن (CML) لم يخضعوا لأي علاج و (17) عينة دم من أشخاص أصحاء (كمجموعة سيطرة) وجاءت النتائج الخاصة بهذا الجانب كما في أدناه:-

- 1- حصول تثبيط لمعامل التحول الارومي Blastogenic index (BI) ومعامل الانقسام الخيطي Mitotic index (MI) ومعامل التضاعف Replicative index (RI) ومعامل الزيف الكروموسومي Chromosomal aberration (CA) والتبادل الكروماتيدي الشقيق Sister chromatid exchange (SCE) في الخلايا اللمفاوية لكلا المجموعتين (المرضى والأصحاء) عند تطبيق تراكيز متدرجة من المزيج النباتي على هذه الخلايا وكانت نسبة التثبيط في مجموعة الأصحاء أعلى من مجموعة المرضى في اغلب الأحيان.
- 2- حصول اختزال في فعالية أنزيم اختزال الفوليت (DHFR) النوعية عند استخدام المزيج النباتي والعقار في كلا المجموعتين وكان الانخفاض في الفعالية متناسبا مع التركيز أما أنزيم (ADA) فقد أبدى ارتفاعا عند معاملة الخلايا بالمزيج وكان مقدار الارتفاع متناسبا مع التركيز على عكس ذلك عانى أنزيم (ADA) انخفاضا معنويا عند استخدام عقار MTX.

المقدمة

يعد ابيضاض الدم النخاعي المزمن (CML) من الاضطرابات الورمية الخبيثة التي تحدث في الخلايا المولدة للدم ينشأ عنها انتاج اعداد كبيرة من خلايا الدم الحبيبية التي تنتشر في نخاع العظم و الدم المحيطي للأشخاص المصابين بهذا المرض (1) و هو يشكل ما نسبته 20 % من مجموع الاصابات بابيضاض الدم . و في عام 2000 تم تسجيل ما يقارب (4400) حالة اصابة بالمرض في الولايات الأمريكية المتحدة لوحدها (2). اما نسبة الاصابة بهذا المرض فتبلغ حوالي 1: 100000 عند اشخاص بالغين تتراوح اعمارهم بين (20 - 60) سنة، و تبلغ اعلى نسبة لها عند الاشخاص بين (50- 40) سنة ، و تكون نسبة الاصابة عند الذكور اعلى منها عند الاناث نتيجة طبيعة عملهم التي تتطلب تعرضهم الدائم لعوامل تساعد في استحداث هذا النوع من ابيضاض الدم (3) يقسم هذا المرض الى ثلاثة اطوار هي ، الطور المزمن (Chronic phase) اذ يتميز المرض في هذا الطور بتطوره البطيء و استجابته للعلاج و سهولة السيطرة عليه و يستمر احيانا لعدة سنوات ، ثم الطور المتسارع (Accelerated phase) و الذي تنتج خلاله اعداد كبيرة من الخلايا الورمية الاولى بسبب فشل الخلايا في الوصول الى حالة التمايز و عدم استجابتها للعلاج و وجود زيادة في نسبة التشوهات الكروموسومية و حصول زيادة ملحوظة في حجم الطحال . وقد يتطور الى الطور الاخير ، طور فرط الخلايا الارومية (Blastic crisis phase) الذي يتميز بوجود نسبة 3 % من الخلايا الارومية في الدم المحيطي و يكون مشابه لما موجود في حالات ابيضاض الدم الحاد ، وقد يحصل الموت خلال (3-6) اشهر ، فيما تكون الاستجابة للعلاج قليلة جدا (3) . يعتمد علاج ابيضاض الدم النخاعي المزمن (CML) على استخدام عوامل كيميائية علاجية (Chemotherapeutic agents) ، و الهدف من العلاج هو تقليل خلايا الدم البيضاء في الدم المحيطي ليصل عددها ما بين (2 0000-10000) خلية / مايكروليتر . و ثانياً "تقليل حجم الطحال و الحد دون وصول المرض الى الطور المتسارع او طور فرط الخلايا الارومية قدر الامكان (3). النوع الثاني من العلاج و الذي يعرف بالعلاج الحيائي يستخدم فيه الانترفيرون الفا (- Ifn α) و عملية زرع نخاع عظم (Allogeneic bone marrow translocation) و التي تكون اكثر فائدة من العلاج الكيميائي ، اذ وجد ان للانترفيرون فعالية في كبح الزيغ او التشوه الكروموسومي الناتج من استحداث المرض المتمثل بكروموسوم فيلادلفيا عند (13-32) % من المرضى بينما تصاحب عمليات زرع النخاع حالات شفاء عند (30-70) % من المرضى (4).

الهدف من الدراسة:

الهدف من الدراسة الحالية هو

أ-التحري عن قابلية مستخلصات بذور حبة البركة و فصوص بصل نباتي الثوم و الصرماق في تثبيط نمو و عيوشية الخلايا اللمفاوية لأشخاص مصابين بمرض ابيضاض الدم النخاعي المزمن و ذلك من خلال تحديد الجرعة المؤثرة باستخدام مؤشرات الوراثة الخلوية المعروفة و هي :-

معامل الانقسام الخيطي و معامل تكون الارومو الزيغ الكروموسومي التبادل الكروماتيدي الشقيقو معامل التضاعف و توالي دورة الخلية في مزروع الخلايا اللمفاوية المعرضة لتراكيز مختلفة من المزيج النباتي.

ب- دراسة الفعالية النوعية لانزيمي اختزال الفوليت DHFR وازالة الامين من الادينوسين ADA في مزروع الخلايا اللمفاوية المعرضة لتراكيز مختلفة من المزيج النباتي.

المواد وطرائق العمل

نباتات الاختبار:

تم الحصول على النباتات المستخدمة في الدراسة و المدرجة في ادناه من الاسواق المحلية و صنف في مختبر تصنيف النبات / كلية العلوم / جامعة بغداد من قبل الاستاذ الدكتور علي الموسوي كما في ادناه:

1. بذور حبة البركة (السوداء) *Nigella sativa linn*
 2. ثمار الثوم *Allium sativum sativum*
 3. ثمار الصرماق (ثوم عجم) *Allium sativum ophioscordon*
- نظفت النباتات من الاتربة و الشوائب ثم غسلت بالماء المقطر ، جففت بالحاضنة بدرجة 50 درجة مئوية لمدة 48 ساعة و حضر منها مساحيق في قناني داكنة لحين استعمالها .

الاستخلاص الكحولي

حضر المستخلص الكحولي وفقاً لما ورد في (5) ، و ذلك بنقع (10) غم من المسحوق النباتي في (100) مليلتر كحول ايثيلي تركيزه 70% لمدة (24) ساعة في حاضنة منضدية هزازة ، و بعد ان رشح النقيع بأوراق ترشيح نوع (Whatt man 1) طرد الراشح مركزياً لمدة (10) دقائق بسرعة (2000) دورة / الدقيقة ثم بخر الكحول بدرجة (37) °م و ذلك بوضع المستخلص في الحاضنة لمدة (48) ساعة ، بعدها تم تعليق المستخلص ب (10) مليلتر من الماء المقطر و عقم و حفظ بدرجة (20 -) °م لحين الاستعمال .

وجد ان خليط المستخلصات الكحولية املاك اعلى نسبة تثبيط لكل من معامل الانقسام الخلوي و معامل التحول الارومي اضافة الى تثبيطه للانحرافات الكروموسومية المتمثلة بمعامل الزيج الكروموسومي و التبادل الكروماتيدي الشقيق (6).

زرع الدم Blood Culturing

تمت عملية الزرع للحصول على الكروموسومات حسب الطريقة الواردة في (7) و ذلك باضافة (0.5) مليلتر من الدم الى (4.5) مليلتر من الوسط الزرع الكامل (RPMI - 1640) المجهز ب (0.4) مليلتر من المادة المحفزة PHA و اربعة تراكيز مختلفة من المزيج النباتي الذي تم الحصول عليه من خلط المستخلصات الكحولية للنباتات الثلاث حبة البركة *Nigella sativa linn* و فصوص بصل نباتي الثوم *Allium sativum sativum* و الصرماق *Allium sativum ophioscordon* و هذه التراكيز (0.0, 1, 10, 100) مايكروغرام / مليلتر و انبوبة خامسة حاوية على (0.65) مايكروغرام / مليلتر من عقار (MTX) عدت كسيطرة موجبة ، حضنت الانابيب بصورة مائلة بحرارة (37) °م لمدة (70) ساعة اخذ (1.5) مليلتر من المزروع الكلي لاجراء الفحوصات الخاصة بأنزيمي (ADA) و (DHFR) ، و اضيف محلول الكولجسين بتركيز نهائي (10) مايكروغرام / مليلتر و اعيدت الانابيب للحاضنة بحرارة (37) °م لمدة (2) ساعة ، بعدها نبذ المزروع مركزياً بسرعة (2000) دورة / دقيقة لمدة (10) دقائق و بعد ان اهمل الراشح وعلق الراشب ب (5) مليلتر من محلول واطيء التوتر (Hypotonic solution) و الذي تمت اضافته تدريجياً مع الرج المستمر ، ثم اعيدت الانابيب الى الحاضنة لمدة (45) دقيقة اخرى للتخلص من كريات الدم الحمر بتفجيرها في محلول (KCL) و انتفاخ الخلايا اللمفاوية لتكون جاهزة لتحضير الكروموسومات منها . بعدها تم طرد محتويات الانابيب مركزياً بسرعة (2000) دورة / دقيقة لمدة (10) دقائق للتخلص من الراشح و تعليق الراشب بمحلول التثبيت (Fixative solution) البارد المحضر انياً ، اضيف هذا المحلول بشكل قطرات على جدار الانبوبة مع الرج المستمر حتى الحصول على حجم (5) مليلتر تقريباً ، لتتم بعدها عملية الطرد المركزي بسرعة (2000) دورة / الدقيقة .

كررت هذه العملية لعدة مرات حتى يصبح المحلول عديم اللون ، ثم علقت الخلايا المترسبة ب (1 - 1.5) مليلتر من المحلول المثبت ، ثم مزجت بوساطة ماصة باستور نظيفة وجافة لتصبح جاهزة للتقطير على شرائح مبردة و رطبة. اخذ حجم معين من الخلايا المحضرة في اعلاه و على ارتفاع حوالي

(30) سم تم اسقاط (7) قطرات متباعدة على الشريحة الزجاجية للحصول على انتشارية جيدة للكروموسومات لسهولة ملاحظة التغيرات الكروموسومية .

ا- معامل الانقسام Mitotic Index (MI)

هو النسبة بين الخلايا المارة في طور الاستوائي (المنقسمة) على العدد الكلي في (1000) خلية (8).

ب- معامل التحول الارومي Blastogenic Index (BI)

هو النسبة بين الخلايا التي تم تحفيزها بالمشطر (PHA) و تلك غير المحفزة في (1000) خلية

ج- معامل التضاعف Reflective Index (RI)

هو عدد الخلايا المارة في الانقسامات الاول (M1) و الثاني (M2) و الثالث (M3) في

(100) خلية منقسمة (9)

$$1(M1) + 2(M2) + 3(M3)$$

$$RI =$$

100 Mitotic cells

د- التبادل الكروماتيدي الشقيق Sister chromatid exchange (SCE)

تم حسابه في (25) خلية منتشرة بشكل جيد على الشريحة الزجاجية .

التحليلات الانزيمية Enzymatic Assays

قياس الفعالية النوعية لانزيم Dihydrofolate Reductase (DHFR)

تم قياس الفعالية النوعية لهذا الانزيم وفق الطريقة الواردة في (10).

Specific activity for Adenosine deaminase الفعالية النوعية لانزيم ازالة الامين من الادينوسين اتبعت الطريقة الواردة في (11) لحساب الفعالية النوعية لانزيم ازالة

الامين من الادينوسين.

التحليل الاحصائي Statistical analysis

لتحليل النتائج احصائيا" تم استخدام برنامج الحقيبة الاحصائية للعلوم الاجتماعية Statistical

(SPSS) package for social sciences بتطبيق تحليل التباين احادي الاتجاه (ANOVA) و

باستخدام المقارنات المتعددة (Multiple comparisons) باستخدام اختبار اقل فرق معنوي

Least Significant Differences (L.S.D) بمستوى احتمالية ($P \leq 0.05$) اضافة الى استخدام

اختبار (T) (Ttest) .

النتائج والمناقشة

التأثير التشبيطي للمزيج النباتي في الخلايا اللمفاوية لمرضى ابيضاض الدم النخاعي المزمن (خارج الجسم الحي).

جمعت عينات الدم المحيطي من (33) شخص مصاب بابيضاض الدم النخاعي المزمن (CML) قبل

اخذهم أي علاج ، وزعت العينات الى ثلاث فئات عمرية هي (34-14) و (54-35) و (74-55) ضمت

(12) انثى و (21) ذكر فضلا" عن (17) عينة دم لاشخاص اصحاء (جدول 1).

جدول 1- الفئات العمرية للأشخاص الاصحاء والمصابين

العدد	الجنس	الفئة العمرية	المجموعة
4	ذكور	34----14	الأشخاص الاصحاء
11	اناث		
	ذكور	54----35	
1	اناث		
1			اشخاص مصابين ب (CML)
5	ذكور	34----14	
6	اناث		
	ذكور	54----35	
13	اناث		
6	ذكور		
3	اناث	74----55	
-			

1- الدراسة الوراثية الخلوية و الانزيمية لمجموعة الأشخاص الاصحاء.

التحليلات الوراثية الخلوية

يلاحظ من الجدول (2) الانخفاض الواضح في معامل التحول الارومي و معامل الانقسام الخيطي و معامل الزيغ الكروموسومي و التبادل الكروماتيدي الشقيق اضافة لمعامل التضاعف بعد المعاملة بالمزيج النباتي بتركيز متدرجة ، و سجلت النتائج بشكل متوسطات حسابية (\pm) الانحراف المعياري ، اذ تمثل الحروف الانكليزية الصغيرة وجود فروق معنوية بين المجموعات عند مستوى احتمالية ($P \leq 0.05$) .

جدول 2- التحليلات الوراثية الخلوية لعينات الدم لمجموعة الاشخاص الاصحاء عند المعاملة بمزيج المستخلصات النباتية خارج الجسم الحي التحليلات الانزيمية

التركيز ($\mu\text{g} / \text{ml}$)	BI	MI	CA	SCE	RI
0.0	bcde 54.718 \pm 0.129	bcde 0.624 \pm 0.129	bcde 0.069 \pm 0.015	bcde 6.02 \pm 1.002	bcde 1.95 \pm 0.075
1.0	acde 26.54 \pm 4.79	acde 0.219 \pm 0.075	acde 0.041 \pm 0.0117	acde 3.977 \pm 1.02	acde 1.76 \pm 0.086
10.0	abde 12.57 \pm 3.25	abde 0.101 \pm 0.037	abde 0.023 \pm 0.01	abde 2.35 \pm 0.938	abde 1.606 \pm 0.049 9
100	abce 5.09 \pm 1.98	0.0	0.0	0.0	0.0
0.65 MTX	abcd 19.04 \pm 2.98	abcd 0.177 \pm 0.066	abcd 0.202 \pm 0.0315	abcd 16.01 \pm 1.53	abcd 1.4 \pm 0.072

يلاحظ من الجدول (3) الانخفاض التدريجي في الفعالية النوعية لأنزيم DHFR عند زيادة تركيز المزيج و الذي يقابله ارتفاع تدريجي في الفعالية النوعية لانزيم ADA مع زيادة تركيز المزيج ، لكن هذا الارتفاع يتوقف عند معاملة الخلايا بعقار MTX بتركيز (0.65) مكغم/ملييلتر وعلى العكس من ذلك انخفضت الفعالية النوعية لانزيم ADA حتى دون مستوى السيطرة السالبة و البالغة (0.745) وحدة . دقيقة/ملغم

جدول 3- الفعالية النوعية لانزيمي ADA و DHFR لعينات الدم لمجموعة الاشخاص الاصحاء عند المعاملة بمزيج المستخلصات النباتية خارج الجسم الحي .

التركيز ($\mu\text{g} / \text{ml}$)	DHFR	ADA
0.0	ce 0.31 \pm 0.0677	cde 0.745 \pm 0.142
1.0	d 0.258 \pm 0.0711	de 0.825 \pm 0.079
10	ad 0.201 \pm 0.0626	ade 0.885 \pm 0.073
100	bce 0.147 \pm 0.03	abce 1.066 \pm 0.183
0.65 MTX	ad 0.1825 \pm 0.045	abcd 0.409 \pm 0.168

- انزيم ازالة الامين من الادينوسين ADA انزيم اختزال الفوليت ثنائي الهيدروجين DHFR
- الحروف الانكليزية الصغيرة تمثل كل تركيز من التراكيز و على التوالي .
- وجود الحروف الانكليزية مع أي من التراكيز يعني وجود فرق معنوي مع التركيز الذي يمثل ذلك الحرف

عند مستوى احتمالية ($p \leq 0.05$) .

-المقارنة بين ذكور واناث مجموعة الاشخاص الاصحاء.

لمعرفة فيما اذا كانت هناك فروق معنوية بين مجموعتي الذكور و الاناث بالنسبة للاشخاص الاصحاء تم اجراء مقارنة بين المجموعتين (و للتراكيز المختلفة من المزيج النباتي) ويلاحظ من الجدول (4) ان التحليلات الاحصائية دلت على عدم وجود فروق معنوية عند مستوى احتمالية ($P \leq 0.05$) لاغلب التراكيز الا عند معامل الزيغ الكروموسومي في مجموعة السيطرة و التبادل الكروماتيدي الشقيق عند التركيزين (1 و 10) مكغم/ملييلتر.

جدول-4:التحليلات الوراثية الخلوية و الانزيمية للمقارنة بين ذكور واناث مجموعة الاشخاص الاصحاء .

الجموعه	التركيز ($\mu\text{g/ml}$)	BI	MI	CA	SCE	RI	DHFR	ADA
مجموعة الذكور	0.0	A 51.57 \pm 6.0	A 0.56 \pm 0.05	A 0.082 \pm 0.04	A 5.32 \pm 1.06	A 1.95 \pm 0.08	A 0.32 \pm 0.041	A 0.77 \pm 0.06
	1.0	B 24.7 \pm 5.3	B 0.26 \pm 0.065	B 0.047 \pm 0.01	B 3.134 \pm 0.83	B 1.75 \pm 0.04	B 0.28 \pm 0.09	B 0.81 \pm 0.033
	10	C 11.3 \pm 2.43	C 0.098 \pm 0.03	C 0.023 \pm	C 1.27 \pm 1.07	C 1.66 \pm 0.05	C 0.22 \pm 0.09	C 0.86 \pm 0.056
	100	D 4.66 \pm 1.85	0.0	0.0	0.0	0.0	D 0.13 \pm 0.028	D 1.02 \pm 0.16
	0.65 MTX	E 17.78 \pm 3.5	E 0.165 \pm 0.03	E 0.322 \pm 0.07	E 16.28 \pm 2.8	E 1.43 \pm 0.06	E 0.194 \pm 0.051	E 0.36 \pm 0.06
مجموعة الاناث	0.0	A 56.03 \pm 9.05	A 0.65 \pm 0.143	A 0.064 \pm 0.01	A 6.3 \pm 0.856	A 1.96 \pm 0.07	A 0.3067 \pm 0.0	A 0.74 \pm 0.162
	1	B 27.29 \pm 4.5	B 0.303 \pm 0.08	B 0.303 \pm 0.08	b 4.33 \pm 0.91	B 1.77 \pm 0.98	B 0.25 \pm 0.064	B 0.827 \pm 0.01
	10	C 13.1 \pm 3.5	C 0.102 \pm 0.04	C 0.102 \pm 0.04	C 0.68 \pm 0.64	C 1.58 \pm 0.03	C 0.192 \pm 0.05	C 0.89 \pm 0.08
	100	D 5.09 \pm 2.11	0.0	0.0	0.0	0.0	D 0.113 \pm 0.0	D 1.068 \pm 0.19
	0.565 MTX	E 19.127 \pm	E 0.175 \pm 0.03	E 0.175 \pm 0.03	E 15.66 \pm 0.0	E 15.66 \pm 0.05	E 0.184 \pm 0.01	E 0.38 \pm 0.01

- انزيم ازالة الامين من الادينوسين ADA انزيم اختزال الفوليت ثنائي الهيدروجين DHFR

- الحروف الانكليزية تمثل كل تركيز من التراكيز وعلى التوالي

- الحروف المتشابهة تعني عدم وجود فرق معنوي عند مستوى احتمالية ($p \leq 0.05$)

- معامل التحول الارومي BI معامل الانقسام الخيطي MI الزيغ الكروموسومي CA التبادل الكروماتيدي الشقيق SCE ومعامل التضاعف RI

2- الدراسة الوراثية الخلوية و الانزيمية لمرضى ابيضاض الدم النخاعيني المزمن .

-التحليلات الوراثية الخلوية للفئات العمرية المختلفة لمرضى ابيضاض الدم النخاعيني المزمن.

يوضح الجدول (5) الانخفاض الواضح في كل من معامل التحول الارومي و معامل الانقسام الخيطي و معامل الزيغ الكروموسومي و التبادل الكروماتيدي الشقيق فضلا عن معامل التضاعف في الخلايا اللمفاوية للدم المحيطي لمجموعة الاشخاص المصابين بابيضاض الدم النخاعيني المزمن (CML) عند معاملتها بتراكيز متدرجة من المزيج النباتي ، اذ يلاحظ الفروقات المعنوية لاغلب المعاملات عند مستوى احتمالية ($P \leq 0.05$) بين جميع الفئات العمرية و التي تم التعبير عنها بالاحرف الانكليزية الصغيرة لتظهر الفروق بين المجاميع المختلفة.

جدول 5- التحليلات الوراثية الخلوية لمرضى ابيضاض الدم النخاعي المزمن و حسب الفئات العمرية عند المعاملة بمزيج المستخلصات النباتية خارج الجسم الحي.

الفئات العمرية	التركيز (µg/ml)	BI	MI	CA	SCE	RI
34-14	0.0	bcd	bcd	bcd	Bcde	bcd
	1.0	43.27±9.802	0.557±0.152	0.193±0.028	9.22±1.18	1.859±0.109
	10.0	36.85±8.208	0.37±0.1265	0.142±0.032	7.46±1.55	1.69±0.104
	100	26.92±4.97	0.241±0.101	0.09±0.019	5.9±0.937	1.54±0.0712
	100	20.3±3.045	0.159±0.061	0.05±0.022	3.704±1.01	1.44±0.082
	0.65	21.08±4.315	0.112±0.044	0.188±0.021	12.52±1.07	1.35±0.066
	MTX					
54-35	0.0	Bcde	bcd	Bcd	bcd	de
	1.0	44.03±6.802	0.5547±0.171	0.219±0.036	9.32±1.118	1.825±0.077
	10.0	34.59±5.37	0.408±0.168	0.156±0.032	7.44±1.37	1.72±0.113
	100	27.14±4.87	0.258±0.092	0.09±0.022	5.88±1.52	1.74±0.664
	100	21.03±2.96	0.172±0.055	0.057±0.019	4.002±1.13	1.48±0.073
	0.65	22.95±4.46	0.1066±0.022	0.204±0.018	12.56±0.854	1.34±0.055
	MTX					
74-55	0.0	cde	cde	0.323±0.26	de	de
	1.0	42.69±9.34	0.516±0.171	0.245±0.2195	9.03±1.766	1.806±0.083
	10.0	33.67±7.01	0.421±0.113	0.1406±0.096	7.68±1.87	0.76±0.086
	100	25.99±5.84	0.214±0.052	0.088±0.068	6.53±1.813	1.62±0.0516
	100	17.36±3.17	0.1503±0.024	0.151±0.054	4.5±0.519	1.5±0.0656
	0.65	22.33±5.28	0.105±0.013		12.62±1.935	1.34±0.107
	MTX					

- الحروف الانكليزية الصغيرة تمثل كل تركيز من التراكيز و على التوالي .
- وجود الحروف الانكليزية مع أي من التراكيز يعني وجود فرق معنوي مع التركيز الذي يمثل ذلك الحرف عند مستوى احتمالية ($p \leq 0.05$)
- انزيم ازالة الامين من الادينوسين ADA انزيم اختزال الفوليت ثنائي الهيدروجين DHFR
- معامل التحول الارومي BI معامل الانقسام الخيطي MI الزيج الكروموسومي CA التبادل الكروماتيدي الشقيق SCE ومعامل التضاعف RI

- التحليلات الانزيمية للفئات العمرية المختلفة لمرضى ابيضاض الدم النخاعي المزمن .
يبين الجدول (6) الفعالية النوعية لانزيمي DHFR و ADA (وحدة . دقيقة . ملغم بروتين) ويظهر الانخفاض واضحاً في مستوى انزيم DHFR عند معاملته بالمزيج النباتي وبالتراكيز المختلفة و لجميع الفئات العمرية ، في حين ارتفعت فعالية انزيم ADA المناعي عند معاملة الخلايا بالتراكيز المتصاعدة من المزيج النباتي .

جدول-6: الفعالية النوعية لانزيمي ADA و DHFR في مرضى ابيضاض الدم النخاعيني المزمن وحسب الفئات العمرية عند المعاملة بمزيج المستخلصات النباتية خارج الجسم الحي.

الفئة العمرية	التركيز ($\mu\text{g/ml}$)	DHFR	ADA
34-14	0.0	bcde 0.354 ± 0.029	Bcde 0.506 ± 0.073
	1.0	acd 0.277 ± 0.023	Acde 0.580 ± 0.0627
	10.0	abde 0.221 ± 0.0158	Abde 0.645 ± 0.054
	100	abce 0.1745 ± 0.0192	Abce 0.645 ± 0.054
	0.65 MTX	acd 0.263 ± 0.036	Abcd 0.269 ± 0.0455
54-35	0.0	Bcde 0.396 ± 0.056	Bcde 0.435 ± 0.098
	1.0	acde 0.315 ± 0.044	Acde 0.521 ± 0.101
	10.0	abde 0.252 ± 0.031	Abe 0.603 ± 0.091
	100	abce 0.192 ± 0.031	Abe 0.663 ± 0.117
	0.65 MTX	abcd 0.282 ± 0.044	Abcd 0.223 ± 0.0386
74-55	0.0	bcde 0.54 ± 0.0361	Cd 0.313 ± 0.101
	1.0	acd 0.383 ± 0.0322	De 0.420 ± 0.087
	10.0	ab 0.283 ± 0.0451	Ae 0.483 ± 0.087
	100	Ace 0.223 ± 0.0513	Abe 0.583 ± 0.076
	0.65 MTX	Ad 0.35 ± 0.025	Bed 0.173 ± 0.093
<p>الحروف الانكليزية الصغيرة تمثل كل تركيز من التراكيز على التوالي .</p> <p>- وجود الحروف الانكليزية مع أي من التراكيز يعني وجود فرق معنوي مع التركيز الذي يمثل ذلك الحرف على مستوى احتمالية ($P \leq 0.05$) .</p> <p>- انزيم ازالة الامين من الادينوسين ADA انزيم اختزال الفوليت ثنائي الهيدروجين HFR</p>			

التحليلات الوراثية الخلوية لذكور واناث مرضى ابيضاض الدم النخاعي المزمن .
توضح نتائج الجدول (7) و الفروق بين مجموعتي الذكور والاناث بالنسبة للاشخاص المصابين بابيضاض الدم النخاعي المزمن كانت معنوية بين المعاملات المختلفة عند مستوى احتمالية ($P \leq 0.05$) ، اذ ان جميع المؤشرات قد انخفضت انخفاضاً "معنوياً" عند اخضاعها لتراكيز متصاعدة من المزيج النباتي لمجموعتي الذكور و الاناث وعلى حد سواء .

جدول-7: التحليلات الوراثية الخلوية لذكور واناث مرضى ابيضاض الدم النخاعي المزمن عند المعاملة بمزيج المستخلصات النباتية خارج الجسم الحي.

المجموعة	التركيز (µg/ml)	BI	MI	CA	SCE	RI
مجموعة الاناث	0.0	Bcde	bcd	Bcd	bcde	De
	1.0	42.85±0.71	0.536±0.143	0.201±0.027	9.22±1.19	83±0.085
	10.0	34.76±6.5	0.358±0.139	0.145±0.0349	7.389±1.27	68±0.112
	100	26.19±3.84	0.235±0.094	0.0845±0.019	5.96±1.08	58±0.847
	0.65	20.59±3.207	0.154±0.0411	0.048±0.0215	3075±1.027	465±0.076
	MTX	22.16±5.5	0.10±0.034	0.185±0.016	12.67±1.06	35±0.065
مجموعة الذكور	0.0	Bcde	bcd	bcd	bcde	Bcde
	1.0	4.11±7.513	0.563±0.171	0.231±0.097	9.28±1.166	834±0.089
	10.0	35.54±6.57	0.419±1.522	0.168±0.0817	7.51±1.435	73±0.102
	100	27.41±5.35	0.256±0.09	0.1054±0.039	5.94±1.505	59±0.077
	0.65	2.038±3.16	0.172±0.061	0.065±0.0284	4.06±1.07	47±0.078
	MTX	22.33±3.76	0.113±0.027	0.2±0.032	12.48±0.986	34±0.061

- الحروف الانكليزية الصغيرة تمثل كل تركيز من التراكيز على التوالي .
- وجود الحروف الانكليزية مع أي من التراكيز يعني وجود فرق معنوي مع التركيز الذي يمثل ذلك الحرف على مستوى احتمالية ($P \leq 0.05$) انزيم ازالة الامين من الاديونسين ADA انزيم اختزال الفوليت ثنائي الهيدروجين DHFR
- معامل التحول الارومي BI معامل الانقسام الخيطي MI الزيج الكروموسومي CA التبادل الكروماتيدي الشقيق SCE ومعامل التضاعف RI

- التحليلات الانزيمية لذكور واناث مرضى ابيضاض الدم النخاعي المزمن
الجدول (8) يوضح الفعالية النوعية لانزيمي DHFR و ADA مقدرة (وحدة. دقيقة /ملغم بروتين) و يظهر الانخفاض واضحاً "في قيمة انزيم DHFR و ذلك عند زيادة تركيز المزيج مقارنة" بالسيطرة السالبة اما فعالية انزيم ADA فقد ارتفعت قيمتها مع زيادة تركيز المزيج .

جدول 8-: الفعالية النوعية لانزيمي DHFR و ADA لذكور وإناث مجموعة مرضى ابيضاض الدم النخاعيني المزمن عند المعاملة بمزيج المستخلصات النباتية خارج الجسم الحي.

المجموعة	التركيز (µg/ml)	DHFR	ADA
مجموعة الإناث	0.0	Bcde 0.404 ± 0.075	Bcde 0.436 ± 0.102
	1.0	acd 0.318 ± 0.05	acde 0.523 ± 0.092
	10.0	abde 0.246 ± 0.0335	abde 0.599 ± 0.092
	100	abce 0.191 ± 0.0361	abce 0.659 ± 0.113
	0.65	acd 0.29 ± 0.048	abcd 0.225 ± 0.0542
	MTX		
	0.0	Bcde 0.38 ± 0.055	bcde 0.469 ± 0.106
	1.0	acd 0.292 ± 0.0379	ade 0.546 ± 0.107
مجموعة الذكور	10.0	abd 0.24 ± 0.0335	ade 0.618 ± 0.0874
	100	abce 0.185 ± 0.0235	abce 0.694 ± 0.074
	0.65	ad 0.269 ± 0.042	adcd 0.249 ± 0.052
	MTX		

- الحروف الانكليزية الصغيرة تمثل كل تركيز من التراكيز على التوالي .
- وجود الحروف الانكليزية مع أي من التراكيز يعني وجود فرق معنوي مع التركيز الذي يمثله ذلك الحرف على مستوى احتمالية ($P \leq 0.05$) .
- انزيم ازالة الامين من الادينوسين ADA انزيم اختزال الفوليت ثنائي الهيدروجين DHFR

تأثير المزيج النباتي في الخلايا اللمفاوية لمرضى ابيضاض الدم النخاعيني المزمن CML

1- التحليلات الوراثية

من النتائج التي تم الحصول عليها لدى دراسة تأثير تراكيز مختلفة من مزيج المستخلصات النباتية على الخلايا اللمفاوية لاشخاص مصابين بمرض ابيضاض الدم النخاعيني المزمن يمكن إجمال النقاط الآتية :
أ- حصول انخفاض قيمة كل من BI و MI و RI و CA و SCE نتيجة المعاملة بالمزيج النباتي و لجميع التراكيز وهذا ينطبق ايضا" على فعالية انزيم DHFR . اما انزيم ADA فقد ارتفعت فعاليته من جراء معاملة الخلايا بالمزيج . و لوحظ ان نسبة تأثير مجموعة الاصحاء كانت اكبر من مجموعة المرضى اذ بدأ ان هناك مقاومة نوعا"ما للمعاملة بالمزيج في المجموعة الثانية (مجموعة المرضى) و لجميع المعايير .

ب- وجود فروق ذات قيمة دالة بين المجموعتين (الاصحاء و المرضى) بالنسبة للمتغيرات التي تمت دراستها (BI و MI و RI و CA و SCE و DHFR و ADA) و لجميع تراكيز المزيج المستخدمة .
ج- لم يتم الحصول على فروق ذات دلالات معنوية بين ذكور وإناث المجموعتين نتيجة المعاملة بالمزيج و لجميع العوامل تحت الاختبار ، كما ولم تكن هناك فروق معنوية فيما يخص الفئات العمرية لمجموعة المرضى .

د- فاقت فعالية المزيج فعالية العقار في اختزال قيمة كل من (BI و MI و RI و DGFR) في بعض الاحيان لا سيما عند التراكيز العالية .

تتلخص مبادئ العلاج الكيميائي لايبيضاض الدم و السرطان بصورة عامة بتأثيرها على الانزيمات او المادة الاساس التي تدخل في عملية بناء ال DNA و ال RNA لذلك فهي تؤثر على الخلايا المنقسمة

سواء كانت ورمية ام طبيعية لان كلا النوعين من الخلايا يمران في نفس الدورة الخلوية لكن الاختلاف قد يحصل ضمن اطوار هذه الدورة (12) .

من العوامل التي استخدمت في الدراسة معامل التحول الارومي (BI) ، الذي استخدم لقياس نسبة الخلايا المحفزة بالمشطر (PHA) و الداخلة في الطور البيئي من (1000) خلية (13) ، اذ يعد هذا العامل كمقياس للتحفيز الحاصل في الاستجابة المناعية الخاصة بالخلايا المفافية الثانية فضلا عن كونه مؤشر لبناء ال DNA .

اما العامل الآخر الذي خضع للدراسة فهو معامل الانقسام (في اطوار انقسامية مختلفة) الى العدد الكلي للخلايا في (1000) خلية ايضا (8) ويعد هذا العامل مقياس دقيق لتقييم التأثيرات السمية للعديد من المركبات الكيميائية بضمنها العلاج الكيميائي

(14) كذلك تم دراسة معامل التضاعف (RI) Replective index الذي يعرف بانه قابلية الخلايا على التضاعف لثلاث دورات خلوية ، أي مرور الخلايا بثلاث دورات انقسامية متعاقبة (15).

من النتائج يلاحظ انخفاض معنوي لمعامل التحول الارومي (BI) عند استخدام المزيج النباتي وتراكيز مختلفة في مجموعتي الاشخاص الاصحاء و المرضى و الفئات العمرية المختلفة وقد يكون السبب هو تداخل المزيج مع عملية التحفيز بالمشطر المستخدم (PHA) ، اذ ان عملية التحفيز هذه تتضمن ارتباط المادة المحفزة (Phytoheamagglutinine) بالمستقبل الخاص بها على سطوح الخلايا المفافية الثانية لكون اللكتين النباتي هذا هو مستضد غير نوعي (Nonspecific antigen) بمقدوره ان يحفز الخلايا المفافية الثانية بكافة أنواعها ونسبة قليلة جدا من الخلايا المفافية البائية (16) ، وحال الارتباط يحدث تحلل للدهون المفسفرة للاغشية الخلوية من الخلايا تنشط انظمة الانزيمات المحللة للدهون المفسفرة (Phospholipids) ، و بوجود زيادة في تركيز ايونات الكالسيوم الداخل خلوية تنشط انظمة انزيمية اخرى تعرف (Protein kinase) لتحفز بدورها عوامل الاستنساخ (E 2F) على الارتباط بال DNA و بالتالي الدخول في مرحلة تصنيع ال DNA (S- Phase) و بذلك تتضاعف المادة الوراثية وتتهيأ الخلية للانقسام. وان أي تغير في شكل المستضد السطحي الخاص بارتباط المشطر سيؤدي الى اعاقه في احداث نقل الاشارة و الذي يبدأ بالتغير الشكلي لوحداث البروتين للاغشية السايوبلازمية منتهية بتنشيط عوامل الاستنساخ او ان بعض مركبات المزيج النباتي لا سيما الستيروولية منها قد تحل محل الكوليسترول الموجود في اغشية الخلايا المفافية مما يؤدي الى اعاقه في نقل الاشارة ، او لقيام جزيئات المزيج النباتي بغلق (Blocking) المستقبلات الخاصة بالمشطر و بذلك تعمل هي بحد ذاتها كمحفزات مناعية لا نوعية (Non specific immuno stimulator) للخلايا المفافية الثانية مما يزيد من كفاءتها و فعاليتها (17)

تشير النتائج ايضا ان معامل التحول الارومي (BI) قد عانى انخفاضاً اكبر في مجموعة الاصحاء عنه في مجموعة المرضى عند المعاملة بالمزيج وقد يعود السبب في ذلك الى ان الاعداد الكبيرة لكريات الدم البيض في دم الاشخاص المصابين بضمنها الخلايا المفافية و التي تكون صفة مميزة لدى مرضى ابيضاض الدم ادت الى خفض الكفاءة التثبيطية للمزيج ، أي ان عدد جزيئات المزيج كانت قليلة مقارنة بعدد كريات الدم البيضاء . ومما يدعم هذا الرأي ان نسبة التثبيط ازدادت بزيادة التركيز أي بزيادة عدد جزيئات المزيج بثبوت عدد الكريات البيضاء .

من جانب آخر يلاحظ ان معدل هذا المعامل انخفض معنوياً في مجموعة المرضى عنه في مجموعة الاصحاء ، اذ بلغ معدله في مجموعة الاشخاص الاصحاء (54.72) في حين كان معدله في مجموعة المرضى (43.65) ، ويعتقد ان هناك عدة اسباب لهذا الانخفاض منها هو ان الخلية الطبيعية تعاني مجموعة من التغيرات عند تحولها الى سرطانية بضمنها ما يخص الغشاء البلازمي لهذه الخلايا و من اهم التغيرات و التي يمكن لاحدها أو لجميعها ان تقوم باعاقه عملية التحفيز بالمادة المحفزة وحسب ما ورد في (18)

أ-زيادة في الجزيئات الحاملة للالكترونات (Electrophores) مما يزيد من مقدار الشحنة السالبة للغشاء ، وهذا بدوره يرفع محتوى الغشاء من مادة (Glycos aminoglycans) مما يسبب ما يعرف (Gap- junction) و التي تكون مهمة لنقل المواد و الايعازات الضرورية لعملية الانقسام الخلوي

ب- حصول تغير مستقبلات اللكتين و التي هي عبارة عن جزيئات (Glycoprotein) تمتاز بسرعة تحللها و ذوبانها في الطبقة الدهنية المزدوجة في الغشاء الخلوي ويمكن مشاهدة هذه الظاهرة بكثرة في الخلايا الطبيعية عند الانقسام (Mitosis).

ج- ضعف في صلابة الخويطات الدقيقة (Microfilaments) و التي تقوم باسناد الغشاء الخلوي في الحالة الطبيعية و تزيد من ثباتية المستقبلات.

د- ضعف الغشاء الخلوي للمواد الداخل خلوية بضمنها الانزيمات و لا سيما انزيم الProtease الذي يمتلك فعالية محللة لبروتينات الغشاء و الجزيئات المرتبطة به ذات الطبيعة البروتينية كجزيئات المشطر (PHA).

اما سبب الانخفاض في معامل التحول الارومي (BI) عند اضافة عقار MTX (كما مر سابقا" ان هذا العقار هو احدى مضاهئات الفوليت) فإنه يقوم بالاتحاد مع انزيم DHFR الذي يكون ضروريا" في بناء قواعد نتروجينية تساهم في عمليات بناء جزيئات جديدة من ال DNA تمكن الخلايا من الدخول في دورات انقسامية متعاقبة (19). كما وان عقار MTX يسبب تشوه في مستقبلات (20) مما يعرقل اول خطوة من خطوات نقل الاشارة اللازمة لبناء جزيئات جديدة من البروتين ال DNA تهيه الخلايا للدخول في دورة خلوية قادمة مما يختزل من معامل (BI و MI) وهذا ينعكس بدوره على معامل التضاعف (RI) (21). وقد اشار (22) الى دور بعض العقاقير مثل (MTX و CP و 5-FU) في اختزال معامل التحول الارومي و معامل الانقسام و معامل التضاعف عند نساء مصابات بسرطان الثدي يخضعن لبرنامج علاجي بهذه العقاقير ، كما واتفق مع ما توصلت اليه العباسي (23) من ان استخدام عقاري MTX و TC -6 قد أديا الى خفض العوامل الثلاثة (BI و MI و RI) وبشكل معنوي في مزروع الخلايا للمفاوية لدم اشخاص مصابين بسرطان القولون . وكانت الكرخي (24) قد تناولت نفس العوامل الواردة في الدراسة الحالية اذ وجدت ان هذه العوامل انخفضت معنويا" عند اشخاص مصابين بابيضاض الدم اخضعوا للعلاج الكيميائي مقارنة بمجموعة السيطرة . ويمكن ارجاء سبب الانخفاض في قيمة معامل الانقسام الخيطي الى نفس الآليات التي تم ذكرها في تأثير المزيغ النباتي على كل من الخلايا للمفاوية للانسان وخلايا نقي العظم للفئران .

اما سبب الانخفاض في قيمة MI و RI في مجموعة المرضى كما هو عليه في مجموعة الاصحاء بالنسبة لمعاملة السيطرة ، فانه قد يعود الى سلوك الخلايا الذي يعتمد على الدقة و الامانة في نقل المعلومات الوراثية عبر الاجيال المتعاقبة ، لذلك يلاحظ العديد من نقاط التوقف (Check points) في الدورة الخلوية الواحدة . واذا ما حصل تلف في جزيئة ال DNA لأي سبب من الاسباب فإن ذلك سيؤدي الى اعاقة او عرقلة للدورة الخلوية لحين اصلاح الخلل ، و بعكسه فان الخلية تسير باتجاه الموت للتخلص من الخطأ (25) و كما هو معروف من ان الخلايا السرطانية تحمل اخطاء الخلية الام التي نشأت منها (26) ، فإن من الطبيعي ان تكون الدورة الخلوية في الخلايا السرطانية متعثرة بسبب حدوث طفرات متعددة في المادة الوراثية للخلايا الجسمية و تؤثر هذه الطفرات على عمليات تنظيم الانقسام والموت المبرمج (20) لذلك يلاحظ انخفاض في معامل الانقسام الخلوي ، أي ان الخلايا القادرة على تجاوز (G1 و G2) وصولا" لطور الانقسام منخفض بالمقارنة مع الخلايا الطبيعية ، وهذا بدوره يؤثر على معامل التضاعف RI ، و بعبارة اخرى فإن عدد الخلايا المارة بالانقسامين (M2) و (M3) يكون قليلا" نتيجة لحصول تباطؤ في الدورة الخلوية نتيجة لضعف نظام اصلاح وهذا ما يحصل عند الإصابة ببعض الامراض مثل متلازمة داون Down syndrome (27). هنا لابد من الاشارة الى وجود خطين رئيسيين باستطاعتها كبح الدورة الخلوية في حالة حصول أي تلف وراثي ويسهمان بشكل اساسي في استقرارية الجينوم كلاهما يقدحان (Triggers) عند حدوث DNA- Damage يبدأ الاول بتنفيذ سلسلة من البروتينات اولها Protein (ATM) Ataxia- telangiectasia ثم بروتين تثبيط الورم (Tumor suppressor Protein P53) بعدها GADD45 protein الذي يرتبط مع المستضد النووي للخلايا المنقسمة (Proliferating cell nuclear antigen PCNA) لغلق عملية تضاعف ال DNA اما المسار الثاني و المعروف Spindle assembly checkpoint فإنه يتمثل بوجود مجموعة من الجينات تشفر لصنع بروتينات تعرف (Kinase inhibitors Cycline dependent)، من هذه الجينات INK4A الذي يشفر لصنع مجموعة البروتينات P16 و P15 و P18 المتخصصة

في تثبيط 6, CDK4 ومسؤولة عن إيقاف الخلية في طور G1 ، الجين الآخر هو KIP1 المسؤول عن صنع البروتينات P27 و P21 ، فيما يقوم الجين KIP2 و المسؤول عن صنع بروتين P57 الذي يثبط CDK بكل أنواعها وبإستطاعته إيقاف الخلية عند أي طور . أما P53 فيحفز إنتاج P21 الذي بإستطاعته ان يوقف الانقسام الخلوي (25) . وان حصول اية طفرة في الجين المسؤول عن إنتاج P53 protein سيرافقه ظهور حالات عديدة من الاورام السرطانية لانه يسيطر على المسارين الرئيسيين المسؤولين عن تنظيم الدورة الخلوية (28) اما حصول الانخفاض في قيمة MI نتيجة المعاملة بالمزيج و بتركيز مختلفة لمجموعي المرضى و الاصحاء فقد يكون بسبب احتواء المزيج على مجموعة من المواد بضمنها القلويدات التي بمقدورها ان توقف الدورة الخلوية ، و الامثلة على هذه المواد المشتقة من الباتات كثيرة اهمها Colchicine و Podophyllotoxing و Vincristine و Maytansine . هذه المواد بمقدورها تثبيط الدورة الخلوية (cell cycle) عند طور (M) من خلال ارتباطها مع بروتين Tubuline و منع بلمرته الى (Microtubules) خلال عملية الانقسام ، اذ يتحول هذا البروتين خلال عملية الانقسام الى نبيبات دقيقة ترتبط بالكروموسومات وتحركها اما بعد انتهاء هذه العملية فتعود هذه النبيبات الى بروتين ذائب . ولاحظ (1993) Cordell ان لعقار (Taxol) المستخلص من اشجار طقسوس المحيط الهادي *Taxus brevifolia* آلية عمل تختلف تماما" ، اذ انه يعمل على منع تحول Microtubules الى Tubuline ثانية" بعد اتمام عملية Mitosis . في حين ان هناك مواد مشتقة من عقار Podophyllotoxin تثبط عملية تصنيع DNA من خلال تثبيطها لانزيمات Topomerases التي تشترك في عملية تضاعف DNA من خلال تحرير شريطية من الحلزون المزدوج لبدء التضاعف(30).

تعمل هذه العقاقير كمادة مؤكدة (Alkylating agents) ترتبط بمراكز ذات محتوى عالي من الالكترونات (كالاسترات غير المشبعة نوع الفلوبيتا) ، و بذلك تؤثر في الانزيمات المسيطرة على الانقسام الخلوي (31).

المؤشر الاخر الذي تمت دراسته هو معامل الزيج الكروموسومي CA و التبادل الكروماتيدي الشقيق ، و يلاحظ ارتفاع هذين المؤشرين في مجموعة المرضى عنه في مجموعة الاصحاء ، ويعود السبب الى ان المادة الوراثية لمرضى السرطان تكون غير مستقرة لان عملية التسرطن بحد ذاتها لا تنشأ الا بسبب حدوث اخطاء في الجينوم ، و لتراكم هذه الاخطاء تتحول الخلية الطبيعية الى خلية سرطانية (20) وعند تعرضها لعوامل مطفرة كالأشعاعات المؤينة (32) او بعض المعادن كالنحاس (Cu) و الزنك (Zn) (33) او بعض المركبات الهيدروكربونية للصناعات النفطية (34) يحدث كسر متناظر في حزمتي ال DNA المزدوجة في طور البناء (S-phase) مما يسبب زيادة في تردد (SCE) ، ولضعف نظام الاصلاح وتباطؤ دورة الخلية عند مثل هؤلاء المرضى يكون من الصعب التخلص من مثل هذه الاخطاء.(35) .

وبما ان نظام المستخدم في الزرع واجراء التحليلات الوراثية لا يمكنه التمييز بين كروموسومات الخلية السرطانية (Granulocytes) و كروموسومات الخلايا اللمفاوية المحفزة و الداخلة ضمن الدراسة الا ان الترددات العالية من (SCE و CA) التي سجلتها النتائج تشير بوضوح الى خلايا سرطانية في عينة الدم التي تمت دراستها و ان الخلايا اللمفاوية قد تأثرت بشكل او بآخر بالخلايا السرطانية النامية معها جنبا" الى جنب فأستحثت فيها هذه التغيرات . ومما تجدر الإشارة اليه ان انخفاض معدلات CA و SCE بعد المعاملة بالمزيج النباتي يشير الى امكانية هذا الخليط على تنشيط انظمة الاصلاح في الخلية بعد حصول الطفرة ، و من المرجح ان يكون ضمن آليات متعددة بوصفها مثبط لاكثر من نوع من الطفرات لانه اختزل معامل CA و SCE في جميع المرضى قيد الدراسة و الذين تكون اصابتهم ناتجة من اسباب مختلفة و مطفرات مختلفة ، وبهذا فان المزيج يدرج ضمن المثبطات الحيوية (Bio- antimutagens) التي تركز آلية عملها على اصلاح الضرر الناشيء بفعل مطفرات مجهولة او معروفة فتزيد من كفاءة نظام اصلاح ال DNA من خلال تنشيط الانزيمات الخاصة بهذا النظام ، او انها تعمل كعوامل لاصلاح الضرر (36)

ومن خلال نتائج غير منشورة للباحث عند دراسة التداخل بين فعل المزيغ و عقار MTX على خلايا لمفاوية لذات المرضى وبتركيز مختلفة من المزيغ وجد ان له قدرة تثبيطية عالية لصفات عقار MTX التطفيرية مما يمكن ادراجه ايضا "ضمن المثبطات المباشرة (Des- mutagens) . وهذا ما اشارت اليه دراسة حسن (37) من ان مستخلصات بذور حبة البركة المائي و الكحولي عملت كمثبطات مباشرة (خارج الخلية) Desmutagens بالدرجة الاولى و كعوامل مضادة للتطفير (داخل الجسم) Bio- antimutagens بالدرجة الثانية . ويمكن تفسير عملها كمثبط مباشر من خلال قابليتها كعوامل غالقة (Blocking) او كمضادات للاكسدة من خلال ازاحتها للجذور الحرة او بتفيعها انزيمات SOD و GST المسؤولة عن ازالة السمية وقد ورد سابقا "مناقشة جميع هذه الميكانيكيات ، فيما اشارت دراسة صيهود (38) الى دور مستخلص الثوم الكحولي المثبط للفعل التطفيري لعقار التاموكسفين و بالآليتين اعلاه Desmutagens و Bio- antimutagens

التحليلات الانزيمية :

1-انزيم DHFR

نظرا "الدور هذا الانزيم المهم في الحفاظ على مستوى طبيعي وثابت من المركب THF و لما له من اهمية في انتاج قواعد نتروجينية تدخل في بناء جزيئات جديدة من DNA و RNA و اشتراكه في انتاج احماض امينية بمراحل مختلفة كونه يعد مانح لذرة الكاربون (رقم 2 و 8) في حلقة البيورين في المسلك الجديد de novo pathway (39). هذه العوامل جعلت من انزيم (DHFR) هدفا " للعديد من العقاقير الكيميائية المضادة للسرطان بضمنها مضاهئات الفوليت ، فضلا "عن كونه احدى الواسمات الوراثية لدراسة الطفرات الحاصلة في الخلايا الجسمية و مقاومة الخلايا السرطانية للعلاج الكيميائي (33). من الدراسات الشائعة في قياس فعالية هذا الانزيم ، استخدام امصال المرضى او قياس فعاليته في الخزع النسيجية (Biopsy) من نسيج ورمي او في خطوط الخلايا السرطانية (23;40;41) و لدى دراسة تأثير تراكيز مختلفة من المزيغ النباتي في مزروع الخلايا اللمفاوية المحفزة بالمشطر (PHA) من اشخاص اصحاء و مرضى يتضح تأثير المزيغ النباتي بتراكيزه المختلفة في الحد من فعالية هذا الانزيم ، فقد وجد فرق معنوي عند مستوى احتمالية ($P \leq 0.05$) بين مجموعتي المرضى و الاصحاء و لجميع التراكيز ، اما في معاملة السيطرة و قد يعود سبب الارتفاع في فعالية هذا الانزيم في مجموعة المرضى الى المعدلات العالية للانقسام الخلوي و التي يتبعها تحطم نتيجة قيام الخلايا بفعاليتها الفسيولوجية الطبيعية . و تعد الفعالية العالية لهذا الانزيم في مزروع الخلايا اللمفاوية لمجموعة المرضى امر طبيعي لان الانقسام المستمر للخلايا السرطانية يتطلب قواعد نتروجينية ضرورية في التضاعف .

ان سبب الانخفاض في مستوى هذا الانزيم نتيجة المعاملة بتركيز مختلفة من المزيغ النباتي قد يعود الى وجود بعض الالكلويدات النباتية ذات الدور الكبير في تثبيط فعالية هذا الانزيم اضافة الى انزيم (Thymidylate synthase) في انتاج (Thymidylate) و هذه الالكلويدات ذات تأثير مثبط لنمو الخلايا السرطانية و المايكروبية في الزجاج (42) ،

قد تكون آلية التثبيط معتمدة على ألفة انزيم (DHFR) في تكوين اواصر هيدروجينية قوية مع ذرة نتروجين في مجموعة الامين (NH_3) في جزيئة المادة المثبطة المضاهنة (Analogues) و غيرالمضاهنة (Non-analogues) (43) ، لذلك فان المادة النباتية ستنشأ سور من الاواصر الهيدروجينية حول المواقع الفعالة (Active Sites) للأحماض الامينية في جزيئة الانزيم فتتعلق جزيئات المادة النباتية المواقع الفعالة للانزيم على Leu28 و Phe31 و المجموعة الجانبية للحامض الاميني الايسوليوسين Ileu 50 كما هو الحال عند ارتباط المثبط Trimethoprim (TMP) مع DHFR بكتريا *E. coli* (44)

مما تجدر الاشارة اليه ان الخلايا المعرضة لعقار MTX انخفضت فيها فعالية الانزيم انخفاضاً "معنوياً"، ولم نشاهد مقاومة من استخدام مضادات الفوليت و التي تكون ناتجة في اغلب الاحيان من طفرة (33;45) و يعود السبب الى عدم تعرض المرضى قيد الاختبار لأي عقار كيميائي من قبل ، لذلك كانت اغلاياهم حساسة للمعاملة بالعقار و قد وجد العباسي (23) من ان مرضى سرطان القولون غير المعالجين امتلكوا فعالية منخفضة لهذا الانزيم.

2 - انزيم ADA

وهو انزيم مناعي يحفز تكاثر و تمايز الخلايا للمفاوية التائية ونضج الخلايا وحيدات النواة و تحويلها الى خلايا بلعمية (46) ، اذ يوجد هذا الانزيم في جميع انسجة اللبائن واعلى فعالية له تقاس في الغدة الصعترية و كدليل على اهمية هذا الانزيم المناعية (47) ويرافق العجز في هذا الانزيم عجز مناعي شديد يتمثل بالانخفاض الحاد في عدد و فعالية الخلايا للمفاوية التائية جراء تراكم الاديونوسين و الاديونوسين منقوص الاوكسجين داخل هذه الخلايا (48) يلاحظ من نتائج الدراسة الحالية ان هناك انخفاض في فعالية انزيم ADA في مجموعة المرضى مما يشير الى العجز المناعي الحاصل في خطي المناعة الخلطية و الخلوية لمرضى ابيضااض الدم النخاعيني المزمن (49) في حين اشارت فاضل (50) الى ان مرضى الاعتلال العضلي بنوعية دوشين وبيكر يرافقهم انخفاض معنوي في فعالية انزيم ADA مع انخفاض في اعداد الخلايا للمفاوية البائية وضعف في استجابة الخلايا للمفاوية التائية للمشطر (PHA) و اختزال في فعالية الخلايا العدلة للتهام. لكن المعاملة بالمزيج النباتي ادت الى رفع في فعالية هذا الانزيم في مزرع الخلايا للمفاوية المحفزة بالمشطر ، اذ ان كل محفز يساهم في رفع كفاءة خلايا الدم البيض المناعية من شأنه ان يرفع فعالية هذا الانزيم خارج الجسم الحي وداخله و من دراس Hag وجماعته (51) يلاحظ ان معاملة خلايا الدم البيضاء متعددة اشكال النوى PMN و للمفاوية التائية T- lymphocyte بالمستخلص البروتيني لنبات حبة البركة ادى الى رفع قابليتها في انتاج مجموعة السايوتوكينات بضمنها الانترلوكينات IL-1B و IL-4 و IL-8 و معامل تنخر الورم الفا - TNF اضافة لفعله المحفز للانشطار في حالة غياب المركب PHA وهذه السايوتوكينات المختلفة التي تحفز بوجود المستخلص بمقدورها ان تنظم الفعاليات البايولوجية مثل النمو الخلوي و التفعيل و الالتهاب و اصلاح الانسجة المتضررة ، كما و اشارت دراسة اخرى لنفس الباحث ان مستخلصات حبة البركة حفزت الخلايا للمفاوية التائية على انتاج الانترلوكين نوع IL-3 المحرض الحيوي لخلايا تاء المساعدة CD4 على الانقسام و التكاثر (52) و ان التعرض للعوامل التي من شأنها ان تحد و تشل فعالية خلايا الدم البيض و تختزل عددها فهي بالتاكيد مثبطات لفعالية هذا الانزيم الضروري في تأمين القواعد البيورينية المطلوبة في تخليق جزيئات جديدة من ال DNA من خلال تفعيل مسلك الانقاذ . ان التعرض لبعض العوامل الفيزيائية مثل الاشعاع يسبب انخفاض حاد في مستوى انزيم ADA في اشخاص العاملين في مجال الاشعاع (53). وقد يكون لتراكم المواد السامة مثل الاديونوسين و الاديونوسين منقوص الاوكسجين داخل الخلايا من جراء الانخفاض في فعالية هذا الانزيم اثر في ارتفاع الزيج الكروموسومي و التبادل الكروماتيدي الشقيق الذي ما يصاحب الانخفاض في فعالية هذا الانزيم (22) كما وجد ان مستخلصات بذور حبة البركة المعطاة في عليقة الفران المعرضة لتأثير اشعة كاما قد رفع بشكل معنوي فعالية انزيم ADA في اعضاء مختلفة بالمقارنة مع معاملة السيطرة (Control) فضلا عن اختزال التلف الوراثي في الخلايا المعرضة للاشعة المؤينة (54).

كما وقد يعود انخفاض هذا الانزيم عند معاملة الخلايا بعقار MTX الى التشوه الحاصل في مستقبل الاديونوسين الناقل للإشارة (55) ، لكون هذا العقار يقوم باغلاق المسلك الجديد لتصنيع البيورينات مما يؤدي الى تراكم بعض المواد السامة التي تعمل و بتراكيز منخفضة في تثبيط فعالية هذا الانزيم ، ويعد المركب 5-amino imidazol - 4 - carboxamide ribotide مثبط تنافسي لهذا الانزيم (56).

المصادر

1. Zitella, L: Tyrosine kinase inhibition: A cure for chronic myeloid leukaemia. Clin. J. Oncol. Nurs.4: No. (5). 135-139.
2. American Cancer Society (ACS: cancer facts and figures.), (2000)
3. Faderl, S.; Talpaz, M.; Estrov, Z. and Kantarjian, H. M.: Chronic myelocytic leukaemia: uptodate on biology and treatment On cology, (13): 169- 180. (1999)
4. Thomas, E. and Clift, R : Allogenic Transplantation for chronic myeloid leukaemia. Black well science, Oxford. (1999)
5. Swamy, S.M.: Cytogenetic and immunopotential effects of ethanolic extract of Nigella

- sativa seeds. J. Ethanopharma. 70(1): 1-7. (2000)
6. الجنابي، إزهار محمود حليم: دراسة تأثير بعض المستخلصات النباتية في الخلايا اللمفاوية لمرضى ابيضاض الدم النخاعيني المزمن، رسالة دكتوراه / كلية العلوم / الجامعة المستنصرية، (2004).
7. Verma, R. and Babu, A: Human chromosomes : Mannual of Basic techniques. Pregramon press, New York. . (1989)
8. King, M.; Wild, D.; Gocke, E. and Eckhardt, K. :5- Bromo. Deoxy uridine tablets with improved depot effect for analysis in vivo of SCE, in bone marrow and spermatogonal cells. Mut. Res. (97): 117-129. (1982)
9. Schnieder, E. and Lewiss, J.: Comparison of in vivo and in vitro sister chromatid exchange induction. Mutat. Res., (114): 183-187. (1982)
10. Haurani, F.; Kardinal, C. and Bierman, W.: Thymidylate synthetase and DHFR stimulated human lymphocytes. J. cell physiol. (95):49-56. (1978)
11. Giusti, C: Adenosine deaminase In: Methods of Enzymes Analysis. Vol.2, 2nd ed, Bergmeyer H. V. ed, : 1092-1099. . (1981)
12. Foon, K. and Gale, R.: Principles of leukaemia treatment Blackwell scientific publications, Oxford. 270-281 . (1987)
13. Stites, D : Laboratory methods of detection cellular immune function. In : Basic and clinical immunology, Fundberg, H. H; Stiter, D.; Coldwell, J. (ed) , LAGE, Medical publication, California, : 318-322. .(1979)
14. Mskaleris, T. ; Lialiaris, T. and Triantaphllidis, G : Induction of cytogenetic damage in human lymphocytes in vitro of antineoplastic effects in ehrlich ascites tumor cell in vivo treated by MXT, hyperthermia and/or caffeine. Mutuat. Res.(422):229-236.(1997)
15. Kram, D.; Schneider, E.; Senula, G. and Nakauishi, Y.: Spontaneous and mitomycin- c induced sister chromatid exchange omparison of *in vivo* and *in vitro* systems. Mutation Res. (60): 339-347. (1979)
16. Peakmar, M. and Vergani, D. (1997): Basic and Clinical Immunology, Churchill living stone, New York.
17. البناء ، يلدز محمد علي ، : تأثير الكافئين و بعض المستخلصات النباتية على بعض الفطريات و البكتريا المرضية و التنفيل اللانوعي للبلاعم ، رسالة ماجستير / كلية العلوم – الجامعة المستنصرية (1998).
18. Derobertis, E. and Derobertis, E. M.: Cell and Molecular Biology. 8th ed. Lea and Febiger. Philadelphia. (1987)
19. Kamen, B: Folate and antifolate pharmacology. Seminer in Oncology, 24(5):18-23. (1997)
20. Anthony, J. E.; william, M. G.; Jeffer, H. M. and Richard, C. L.: Modern Genetic Analysis, 2nd prining, freeman company: 465-489. (1999)
21. Vdayakumar, A.M. and Bhargva, M.K: Chromosomal aberration in peripheral blood lymphocytes from breast cancer pateints prior to any therapy. Ann. Gent. 27(4):192-195 (1994)
22. Al-Amiry, E.W: Enzymatic cytogenetic and drug resistance studies on blood from patients with breast cancer. M.Sc. thesis, college of Education for women, Baghdad university. (1999)
23. العباسي ، حازمة موسى خليل ، : دراسة وراثية خلوية و انزيمية لمرضى سرطان القولون ، رسالة دكتوراه / كلية العلوم – الجامعة المستنصرية (2001).

24. الكرخي ، انتصار حسين علي ، : العلاقة بين مستوى حامض السياليك في كل من بلازما الدم وسطوح خلايا الدم البيض مع دورة الخلية للمصابين بابيضاض الدم و اخرين خاضعين للعلاج الكيميائي ، رسالة ماجستير / كلية التربية ابن الهيثم – جامعة بغداد، (2000) .
25. Levine, A.: P53, the cellular gatekeeper for growth and division, Cell. (88): 323-331 (1997)
26. Mitelman, F.; Levan, G.; Nilsson, P. : Non-random karyotyping evolution CML. Int. J. cancer (18): 24-30. (1976)
27. Harris, A. and Hochhauser, D.: Mechanisms of multydrug resistance in cancer treatment. J. Acta. Oncol. (31): 205-213. (1992)
28. Avantagiati, M. L.: Molecular mechanisms of oncogenesis Avanagiati research in detail (Article). (2001)
29. Cordell, G.: The discovery of plant anticancer agents. Chm. Ind. 841(1993).
30. Sisha, S. and Jain, S.: Natural products as anticancer agents. Prog. Drug. Res. 42, (53): 271-278(1994).
31. Treas, W. and Evanjs, C: Trease and Evans pharmacognosy. 14th ed. WB. Sounders company ltd, London.(1996).
32. Shubber, E.k. and Al-shaikhly, A.: Cytogenetic analysis of blood lymphocytes from X-ray radiography. Int. Arch. Occup. Environ. Health. (61): 385-389. (1989).
33. Shubber, E. K.; Jaffer, Z.; Nada, S.M. and Karm, A.J. Induction of chromosomal anomalies and gene amplification in human cell by anticancer drug. The Nucleus, (41): 120-127. (1998).
34. الاعظمي ، محمد عهبد الوهاب شاكر : دراسة التغيرات الكروموسومية في الانسان الناتجة من التلوث بالنواتج العرضية للصناعات النفطية ، رسالة ماجستير / كلية العلوم – جامعة بغداد. (1999).
35. Livingston, G.; and Latt, S): Environmental mutagens and carcinogen. Radiat. Res. (77): 512-520. (1979).
36. Bronzetti, G: The role of antimutagenesis and anticarcinogenesis. J. Environ. Patho. Toxical and oncol. (16): 259-262 (1997).
37. حسن ، مفيد احمد قائد: استخدام بعض المستخلصات النباتية لتنشيط الاثر السمي الوراثي لبعض العقاقير المضادة للسرطان في الفار ، رسالة دكتوراه / كلية العلوم جامعة بابل ، (2002).
38. صيهود ، يحيى دريعهم: تنشيط التأثيرات الدمية و الوراثة الخلوية لعقار التاموكسفين بواسطة مستخلص الثوم ، رسالة ماجستير ، تربية ابن الهيثم – جامعة بغداد، (2000) .
39. Kornberg, A. and Baker, T.: Biosynthesis of DNA precursors in DNA Replication, 2nd ed. W. H. Freeman and company, New York. (1992).
40. Al- Khadumi, D.A.; Enzymatic cytogenetic study on the effect of methotrexate durg inside the living body. M.Sc. Thesis, college of Educaion for women, Baghdad University : (1999).
41. Courtland, J. and Gold man, I. D.: MTX resistance in L1210 cell line resulting form increased DHFR, decreased thymidylate sythetase activity, and normal membrane transport. J. Bio. Chem. (256). 5722-5727. (1981)
42. Narasima, K. and Venkatachalam, S: Inhibition of DHFR and cell growth activity by phenanthroindolizidine alkaloids and their potential as anti microbial and anti cancer agents. Toxicology in vitro (14): 53-59. . (2000).
43. Zakrzewski, S: The mechanism of binding of folate anaologue by folate reductase. J.

- Biological chemistry (238): 1485-1490. . (1963).
44. Barker, D. J.; Beddell, C. R.; Champness, J. A.; Goodford, P. J. Morngton, F. ; Smith, D. R. and Stammers, D.R.: The binding of trimthoprim to bacterial DHFR. FEBS letters (126): 49-52. (1981).
45. Jaffer,Z.;shubber, E.; and Amash, H.: Cytogenetic analysis of chinese lung fibroblasts spontaneously resistant to MTX. The nucleus; 44 (1, 2): 28-35. (2001)
- 46.Moriwaki,T.;Yamamoto,k.and Higashimo,A.:Enzymes involved in purine metabolism: A review of histochemical localization and functional implications.Histopathology (14): 1321-1340. (1999) .
47. Khalid, A.; Mohamedial, T.; Oivin, M.; Rodeney, E. and Frederich, B: The highest levels of purine catabolic enzymes in mice are present in the proximal small intestine. J. Biol. Chem. (263): 23728-23738.
- 48.Hischhorn,R.: Adenosine deaminase deficiency: Molecular basis and recent developments. Clin. Immunol. (76): 219-222(1995).
- 49.Al- Khazaie, A. R. (1998): A study on the association of immunological and cytogenetic aspects of CML in Iraqi patients. M. Sc. Thesis, college of Medicine, AL-Mustansiria University . (1993).
50. فاضل ، ثريا كريم ، : دراسة بعض المظاهر التشخيصية و المناعية لمرضى الاعتلال العظمي من النوعين دوشين وبيكر ، رسالة دكتوراه / كلية العلوم / الجامعة المستنصرية (2002) .
51. Haq, A.; Lobo, p.; Al- Tufail, M.; Rama, N. and Al – sedairy,: Immunomodulatory effect of Nigella sativa proteins fractionat by ion exchange chromatography. Int. J. Immunopharmacology (21): 283-292. (1998)
- 52.Haq, A.; Abdullatif, M. ; lobo, P. ; Khabar, K. ; Sheth, K. and Al-sedairy, S: Nigella sativa effect on human lymphocytes and PMN phagocytic activity. Immunopharmacology, (30): 147-155. . (1995)
53. Shubber, E.K.; Auda, H. ; Jaffer, Z. and Abdul – rahman, M.: Phenotypic expansion of three genetic markers in human lymphoblastoid cell GM-7254 treated with mytomycin-c. The Nucleus, (42), 3. (1999).
54. Al-Azzawi, A. F.: Protection against the genotoxic effects of ionizing radiation in mice by Nigella sativa. M.Sc. thesis, Biology. College of Education for women, Baghdad university (1999).
55. Huang, S.; Aasov, S.; kashiba, M. and Sitkovsky, M.: Auto antibodies to ubiquitous intracellular antigens interact with living cells. The immunologist. (612): 71-75. (1997).
- 56.Ha, T. and Baggott, J.: S-aminoimidazole –4- Carboxamide ribotide (AICR) and its metabolites: Metabolite and cytotoxic effects and accumulation during MTX treatment. J. Nutritional biochemical. 5(11): 522-528. (1994).

دراسة تأثير الحلبة في حالة قصور الغدة الدرقية في نسيج الغدة الكظرية في الفئران البيض

بدر محمد العزاوي و هديل محمد قاسم
الجامعة المستنصرية / كلية العلوم / قسم علوم الحياة

ABSTRACT

This study aimed to show the effect of carbimazole and fenugreek in functional and histological structure of adrenal gland in albino . 15 mice were used and divided in to three equal groups . the first group was given carbimazole orally with adose of 0.1mg/kg for 28 days ,The second group was given adose of 0.02 mg/kg of fenugreek solution for 28 days orally twice dally ,wile the control group s was given whith physiological solution then the animals were sacrificed and adrenal removed , the results were as follows :

- 1-Asignificand decrease in adrenal gland weight in carbimazole group
- 2-Asignificand increase in adrenal gland weight in fenugreek group was abserved compard with control group .

Histological light microscopical studies showed the following results:

Histology change observed in to adrenal tissue: in fenugreek groups was observed significant ingrease in the reticular zona and decrease significant in the fasculata zona and observed significian decrease in the reticular and fasculata cortex with carbimazole group.

الخلاصة

اجريت هذه الدراسة لمعرفة تأثير كل من مثبطات الدرقية (الكاربيمازول) وعشب الحلبة في التركيب النسيجي والوظيفي للغدة الكظرية في الفئران البيض. استخدم في البحث 15 فأرا قسمت الى ثلاثة مجاميع كل مجموعة تحتوي على خمس فئران من الذكور. جرعت المجموعة الاولى محلول الكاربيمازول جرعة مقدارها (0.1 ملغم / كغم من وزن الجسم) مرة واحدة في اليوم لمدة 28 يوم والمجموعة الثانية جرعت محلول الحلبة جرعة مقدارها (0.02 ملغم / كغم من وزن الجسم) مرتين في اليوم وبفارق اربع ساعات ولمدة 28 يوم والمجموعة الثالثة جرعت بالمحلول الملحي الفسيولوجي (Normal saline) وبنفس الجرعة المتبعة سابقا للمجموعتين الاولى والثانية تباعا. وتم بعد انتهاء التجربة قتل وتشريح الحيوانات وتم استخراج الغدة الكظرية لغرض وزنها وبعدها ثبتت في محلول بون لغرض دراستها نسيجيا وقد اظهرت النتائج ما يلي :

- 1_ حصول انخفاض معنوي $p < 0.05$ في وزن الغدة الكظرية في مجموعة الكاربيمازول .
- 2_ حدوث زيادة معنوية $P < 0.05$ في وزن الغدة الكظرية في مجموعة الحلبة عند المقارنة مع مجموعة السيطرة.

وقد اظهرت الدراسة النسيجية بواسطة المجهر الضوئي ما يأتي:
وجود تغيرات نسيجية في نسيج الغدة الكظرية لمجموعة الحلبة فقد لوحظ وجود زيادة معنوية في معدل ابعاد المنطقة الشبكية وانخفاض معنوي في معدل ابعاد المنطقة الحويصلية (المجمعة) وكذلك لوحض ان المعاملة بالكاربيمازول يودي الى حصول انخفاض معنوي في معدل ابعاد المنطقتين المجمعة والشبكية في قشرة الغدة الكظرية.

المقدمة

تعتبر الغدة الدرقية احدى الغدد الصم المهمة في الجسم اذ ان لهرموناتها اهمية كبيرة في تنظيم الفعاليات الحياتية والوظائف الايضية وتصنع الغدة نوعين من الهرمونات وهي هرمونات حاوية على اليود وهي ثلاثي يودو ثايرونين (T3) والثايروكسن (T4) وهرمونات غير حاوية على اليود

منها هرمونات كالستينون الدرقية وتنتج من قبل خلايا (parafollicular) (1). واثبتت دراسات عن وجود علاقة بين هرمونات الدرقية وهرمونات الكظرية حيث ان استعمال بعض مثبطات الدرقية مثل الكارببمازول يؤدي الى تثبيط تجميع اليوديد وتخليق الثايروكسين في الدرقية بالاضافة الى الانخفاض في مستوى هرمون محفز القشرة الكظرية (ACTH) الذي يتم افرازه من الفص الامامي للغدة النخامية (2). اما الغدة الكظرية فقد وجد انها تتألف من منطقتين هما القشرة Cortex واللب Medulla وتتميز القشرة الى ثلاثة مناطق هي المنطقة الكبيبية والحزمية والشبكية اما لب الغدة الكظرية يتألف من خلايا متنية (parenchyma cell) وتفرز هرمون epi neph rin وهرمون norepinephrin (3). وايضا تقوم الغدة الكظرية بافراز الهرمونات الجنسية الذكرية من المنطقة الشبكية القريبة من اللب ولكن بكميات قليلة جدا واهم هذه الهرمونات الهرمون الذكري الوندوستيرون وكبريتاته والتي لها دور في تخليق زيادة تخليق البروتينات (4). اما الحلبه فهي من الاعشاب الحولية ذات ازهار بيضاء وقرون رفيعة وتنبت بكثرة في الهند وشمال افريقيا واوربا وتستخدم الحلبه بشكل واسع على شكل كمادات او لصوق خارجية وايضا اكتشفوا اطباء الاعشاب الصينيون دورها الفاعل في علاج امراض الكلى وكذلك اختلالات الجهاز التناسل الذكرية (5). وتحتوي الحلبه على الستيرويدات الصابونية، ووجد ايضا ان لها دور في تخفيض نسبة الكوليسترول في الدم وذلك من خلال تثبيط اليات تكوين الكوليسترول (6).

المواد وطرائق العمل

استخدمت في هذه الدراسة (15) فأراً أبيض من الذكور بعمر 12 اسبوعاً، تم الحصول عليها من معهد أبحاث الاجنة وعلاج العقم -جامعة النهرين، وتراوحت أوزانهم بين (25-35) غم، قسّمت الفئران المختبرية إلى ثلاثة مجاميع، احتوت كل مجموعة على خمس حيوانات، ووضعت كل مجموعة في قفص منفرد، وزودت بالماء والعليقة بشكل مستمر وبكميات كافية يوميا.

المحاليل المستخدمة

المحلول الملحي الفسيولوجي (normal saline) :

تمت إذابة 0.9 غم من NaCl النقي، وبعدها يكمل الحجم الى 100 مليلتر من الماء المقطر Distal water ومحلول الكارببمازول حيث تم طحن حبوب الكارببمازول المجهزة من شركة الادوية المصرية، وأذيت في المحلول الملحي الفسيولوجي إذ يحتوي كل قرص من أقراص الكارببمازول على 5 ملغم من المادة، وتم إذابة 187.5 ملغم من الحبوب في 75 مليلتر من المحلول الملحي الفسيولوجي ومحلول الحلبه حيث تم طحن حبوب الحلبه بالمطحنة، ثم وزنت بميزان حساس من نوع Sartorius الماني الصنع، وأذيت في المحلول الملحي الفسيولوجي وتركيز 0.5 ملغم لكل مليلتر من المحلول الملحي الفسيولوجي ومحلول التثبيث حيث استخدم لتثبيث المقاطع النسيجية المهيئة للفحص بالمجهر الضوئي محلول Bouins fluid الذي يتكون من المواد الآتية:-

1- 75 سم³ من حامض البكريك Picric acid

2- 25 سم³ من الفورمالين Formaline

3- 5 سم³ من حامض الخليك الثلجي Glacial acetic acid (7) .

وتم ايضا استخدام صبغه الهيماتوكسلين (8). وصبغه الايوسين التي تحضر بإذابه 1 غم من الصبغة في 100 مليلتر من الكحول الايثيلي بتركيز 70% (9).

مجاميع الحيوانات المعاملة مختبرياً المجموعة الاولى:

تمت معاملتها بإعطائها محلول الكارببمازول المحضر عن طريق الفم وبجرعة مقدارها 0.1 ملغم/كغم من وزن الجسم وبمقدار جرعة واحدة يوميا لمدة اسبوعين ، إذ تحتوي الجرعة الواحدة على 2.5 ملغم من مادة الكارببمازول (10) .
المجموعة الثانية:

تمت معاملتها بإعطائها محلول الحلبة عن طريق الفم مرتين في اليوم وبفارق أربع ساعات وبجرعة مقدارها 0.02 ملغم/كغم من وزن الجسم ولمدة 28 يوماً (11).
المجموعة الثالثة:

وهي مجموعة السيطرة فقد تمت معاملتها بإعطائها المحلول الفسيولوجي عن طريق الفم وبجرعة مقدارها 0.02 ملغم/كغم من وزن الجسم ، وتعطى مرتين باليوم وبفارق أربع ساعات ولمدة 28 يوماً (11) .

دراسة القياسات الوزنية

بعد إنتهاء فترة المعاملة وزنت حيوانات التجربة باستخدام ميزان كهربائي من نوع sartorius-werke-GMBF ، ثم سُرحَت الحيوانات ، وتمَّ الحصول على الغدة الكظرية لغرض إجراء الدراسة النسيجية . ووزنت الغدة بوساطة ميزان كهربائي حساس من نوع Zurich ، وأستخرجت أوزانها .

الدراسة النسيجية

شملت الدراسة النسيجية قياس أبعاد الخلايا التي تتكون منها طبقات القشرة للغدة الكظرية، وبالنظر لعدم انتظام شكل الخلايا في الطبقتين اللتين تمت دراستهما (Reticular and Fasciculated Zona) . فقد تمَّ قياس البعدين (الطول والعرض) لخمس وعشرين خلية من كل طبقة لكل غدة باستخدام المصغر العيني والمسرحي وإستخراج المعدل الحسابي لهذين البعدين حسب الطريقة المستخدمة من قبل الكفيشي (12) .

طريقة التحضير للمقاطع النسيجية الخاصة بالمجهر الضوئي:

بعد تشريح الحيوانات ووضع الاعضاء المراد دراستها في محلول التثبيت (محلول بون) لمدة 18-24 ساعة، تم تحويل العينات النسيجية إلى كحول ايثيلي بتركيز 70% ، ثم اجريت الخطوات الآتية :-

a- الانكاز	Dehydration
b- الترويق	Clearing
c- التشريب	Infiltraton
d- الطمر	Embedding
e- التقطع	Sectioning
f- الصبغ	Staining
g- التحميل	Mounting (13) .

التحليل الاحصائي

تمَّ استخدام تحليل التباين (ANOVA) Analysis of Variance لمعرفة أقل الفروقات المعنوية (Least Significant Difference (L.S.D) بين المجاميع الاربعة وحسب المعادلة الآتية:-

$$L.S.D = t \alpha d_f Error * \sqrt{\frac{2 * MsError}{r}} \dots(14)$$

النتائج والمناقشة

1- التغيرات الوزنية

وزن الغدة الكظرية

يتبين من ملاحظة جدول (1) وشكل (1) أن إنخفاض مستوى T3 و T4 باستخدام الكارببمازول يؤدي الى حدوث إنخفاض معنوي ($P < 0.05$) في معدل وزن الغدة الكظرية ، فقد بلغ وزنها (0.01 ± 0.30) ملغم/100غم من وزن الجسم مقارنة بمجموعة السيطرة حيث بلغت (0.01 ± 0.40) ملغم/100غم من وزن الجسم .

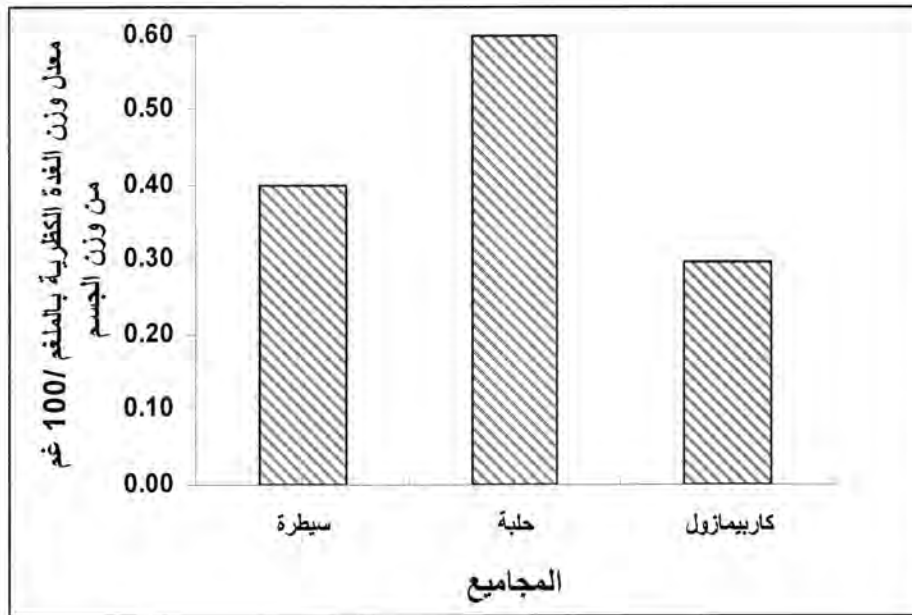
جدول 1- تأثير المعاملة بالكارببمازول والحلبة في معدل وزن الغدة الكظرية بالملغم/100غم من وزن الجسم ومعدل أبعاد خلايا المنطقتين الحويصلية (المجمعة) الشبكية في الغدة الكظرية (μ) .

المجاميع	عدد الحيوانات	وزن الغدة الكظرية ملغم/100غم من وزن الجسم SE \pm Mean	معدل أبعاد خلايا المنطقة المجمعة للغدة الكظرية (μ) SE \pm Mean	معدل أبعاد خلايا المنطقة الشبكية للغدة الكظرية (μ) SE \pm Mean
مجموعة السيطرة	5	0.01 ± 0.40	0.07 ± 23.3	0.5 ± 61.9
مجموعة المعاملة بالكارببمازول 0.1 ملغم/كغم من وزن الجسم	5	0.01 ± 0.30	$0.02 \pm 15.1^{**}$	$0.1 \pm 10.88^{**}$
مجموعة المعاملة بالحلبة 0.02 ملغم/كغم من وزن الجسم	5	$0.01 \pm 0.60^*$	$0.01 \pm 10.1^{**}$	$0.8 \pm 69.7^{**}$

* فرق معنوي عند مستوى 0.05

** فرق معنوي عند مستوى 0.01

القيم تمثل المعدل \pm الخطأ القياسي



شكل-1: تأثير المعاملة بالكاربيمازول والحلبة في معدل وزن الغدة الكظرية

وان هذه النتيجة جاءت مطابقة لما جاء به الباحثون (15) في التجارب التي اجريت على الجرذان والتي تبين من خلالها أن انخفاض مستوى هرموني الدرقية T3 و T4 باستعمال عقار مثبط للدرقية فان هذا العقار يعمل على تقليل فعالية انزيم (3beta-hydroxy- delta5- steroid- dehydrogenase) المفرز من قبل قشرة الغدة الكظرية والذي يكون له دور اساس في تكوين الستيرويدات في الغدة الكظرية وبالتالي يؤدي الى حصول انخفاض في وزن الغدة الكظرية عن الوزن الطبيعي ؛ بسبب قلة إنتاج الستيرويدات القشرية المفرزة من قبل المنطقة الحويصلية في الغدة الكظرية ، وكذلك قلة إنتاج الهرمونات التكاثرية التي سبق وان اشير الى علاقتها بالستيرويدات والاندروجينات الكظرية (16) . في حين وجد (17) في الدراسة التي اجريت على الانسان ان وزن الغدة الكظرية ينخفض تدريجياً عند بلوغ الخمسين عاماً فما فوق، مؤكداً بذلك (18) الذي ذكر أن أوزان الغدة الكظرية تنخفض نسبة الى وزن الجسم في الاعمار المتقدمة شأنها بذلك شأن بقية الغدد الصم الاخرى في الجسم .

كما تشير النتائج الى حصول زيادة معنوية ($P < 0.05$) في معدل وزن الغدة الكظرية للمجموعة المعاملة بالحلبة فقد بلغت (0.60 ± 0.01) ملغم/100غم من وزن الجسم مقارنة بمجموعة السيطرة التي بلغت (0.40 ± 0.01) ملغم/100غم من وزن الجسم ، وان سبب الزيادة الوزنية هو تزايد إنتاج الهرمونات الذكورية من المنطقة الشبكية للغدة الكظرية

2- الدراسة النسيجية

التغيرات النسيجية للغدة الكظرية

أظهرت الدراسة النسيجية لقشرة الغدة الكظرية لفئران مجموعة السيطرة ان خلايا المنطقة الكبيبية تترتب بشكل دائري أو قوسي تحت المحفظة مباشرة ، وظهر سائتوبلازم خلاياها فاتح بشكل متوسط inter mediatr lightness ، وظهرت المنطقة الحزيمية بشكل حبال مستقيمة ، كما ظهرت خلايا المنطقة الشبكية صغيرة وقريبة من منطقة اللب المركزية .



شكل 2- مقطع عرضي للغدة الكظرية لفأر يعود لمجموعة السيطرة ويتضح فيه المنطقة الكبيبية والحزيمية والشبكية ومنطقة اللب .

(40X-H &E)

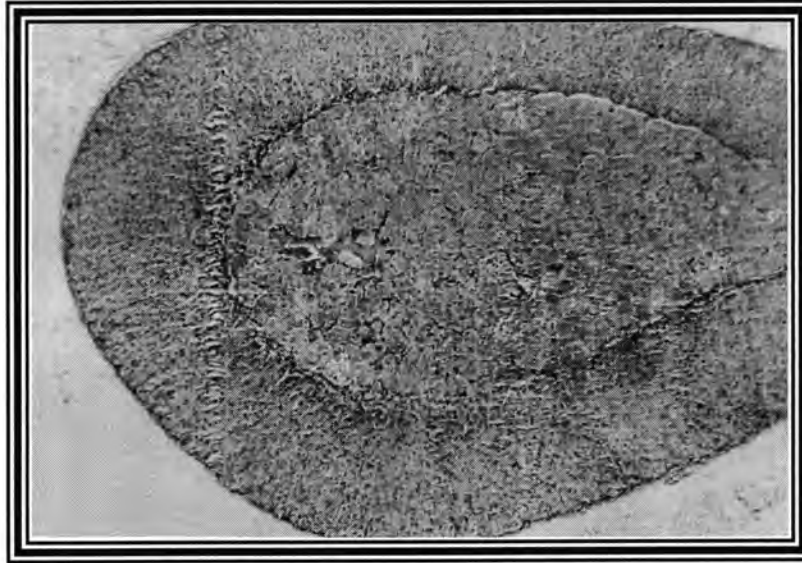
G : المنطقة الكبيبية

F : المنطقة الحزيمية

R : المنطقة الشبكية

M : منطقة اللب

اما المجموعة المعاملة بالكاربامازول فمن خلال النتائج المبينة في جدول (1) وشكل (3) و(4) نلاحظ حدوث إنخفاض معنوي ($P < 0.01$) في معدل أبعاد الخلايا الحويصلية (Fasculata) فقد كان معدل أبعادها بقيمة (7.8 ± 15.1) مايكرون مقارنة بمجموعة السيطرة التي كانت بقيمة (7.7 ± 23.3) مايكرون . بينما نجد معدل أبعاد الخلايا في المنطقة الشبكية كان (0.1 ± 10.88) مايكرون مقارنة مع مجموعة السيطرة وكانت (7.68 ± 61.9) مايكرون .

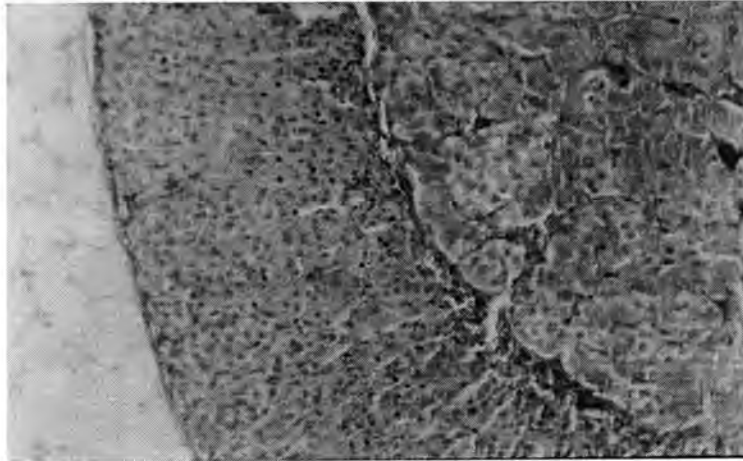


شكل-3: تأثير الكاربيماتازول بجرعة (0.1 ملغم/ كغم من وزن الجسم) السلبي في طبقات القشرة (الحزيمية والشبكية) للغدة الكظرية لذكور الفأر . (40X-H&E)

F : المنطقة الحزيمية

R : المنطقة الشبكية

M : منطقة اللب



شكل-4: التغيرات الحاصلة في منطقة القشرة للغدة الكظرية للفئران التي اعطيت مادة الكاربيماتازول إذ يلاحظ حصول ضمور جزئي للمنطقة الشبكية القريبة من اللب وإنكماش في الخلايا المكونة للمنطقة المجمعة . (200X-H&E)

R : المنطقة الشبكية

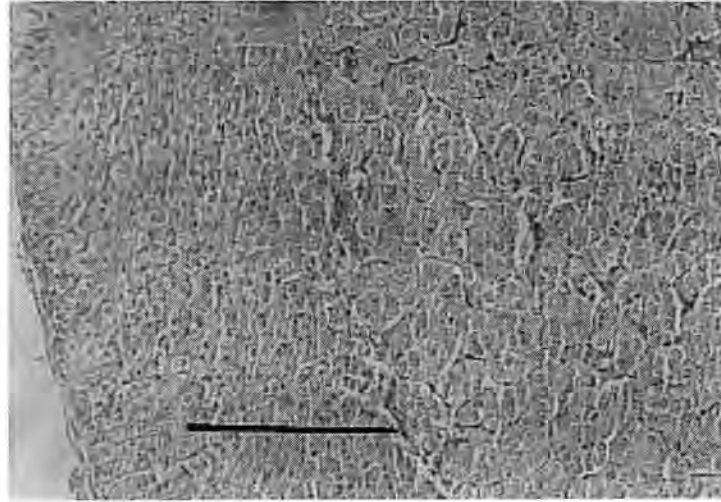
F : المنطقة الحزيمية

M : منطقة اللب

وقد فُسرَت هذه الحالة من قبل (19) ، فقد وجدنا من خلال تجربتهم التي اجريت على ذكور الجرذان البالغة أن إعطاء مادة مثبطة للغدة الدرقية تساهم في نقصان إفراز هرمون محفز القشرية

من الفص الامامي للغدة النخامية ، وبذلك يزداد محتوى الغدة النخامية منه ، بالإضافة الى كون هذه المواد تعمل على تقليل إفراز الكورتيزونات القشرية المفرزة من قبل المنطقة الحويصلية الشبكية في الغدة . في حين وجد (20) أن هرموني الغدة الدرقية T3 و T4 يعملان على سرعة إبطال القشرانيات السكرية الكظرية في الكبد ، وان هذا بدوره يؤدي الى زيادة عكسية راجعة في تكوين (ACTH) ولذلك تحصل حالة إنكماش atrophy لخلايا المنطقة الحويصلية والشبكية عند انخفاض تركيز T3 و T4 . وهذا ماوجده أيضاً (21) عند إستئصال الغدة الدرقية للحيوان تتولد حالة من الضمور الجزئي لخلايا قشرة الغدة الكظرية ، ولكن عند إعطاء الحيوانات المستأصلة الغدة الدرقية لهرمون الثايروكسين فان ذلك يؤدي الى إعادة وظيفة قشرة الغدة الكظرية الى وضعها الطبيعي . وجاء هذا متوافقاً مع ماوجده كل من (22) في التجربة التي اجريت على ذكور الجرذان فقد لاحظوا عند حصول انخفاض في مستوى T3 و T4 بإستعمال مادة (ميثاميزول) يؤدي الى تقليل فعالية انزيم (3beta-hydroxy-delt5-steroid dehydrogenase) المفرز من قبل الغدة الكظرية ، وبالتالي حصول انخفاض فعالية قشرة الكظرية في إنتاج الستيرويدات بسبب قلة تصنيع الكوليستيرول على فرض أن الكوليستيرول هو الاساس في صنع الستيرويدات القشرية. (23) . وهناك بحوث عديدة تشير الى تأثير بعض المواد التي تكون ذات وظيفة مشابهة لتلك التي تملكها المواد المثبطة للغدة الدرقية ، ومن هذه المواد الحلبة فقد اتضح في تجربة اجريت على ذكور الجرذان ان إستخدام بذور الحلبة المطحونة تؤدي الى زيادة في نشاط الغدة الدرقية مع حصول انخفاض في نشاط الغدة الكظرية ، وبالتالي يقل إفراز الغدة الكظرية للستيرويدات القشرية من قبل المنطقة المجمع (24) . في حين أشار (25) في دراسة على غدة الانسان موضعاً ان الطبقة الشبكية تزداد سمكاً عند مرحلة البلوغ ، ولذلك يعتقد أن نمو هذه الطبقة له علاقة بالنشاط الجنسي ، يؤيده بذلك (26) في الدراسة التي أجراها على الجرذان ، إذ تظهر الطبقة الشبكية ضيقة جداً في الذكور العقيمة وواسعة في الذكور النشيطة جنسياً .

وقد وجد الباحثان (27) أن انخفاض تركيز هرمون T3 يؤدي أيضاً الى انخفاض إنتاج خلايا المنطقة الحويصلية في قشرة الغدة الكظرية للكورتيزونات . وقد أظهرت نتائج التحليل الاحصائي للمجموعة المعاملة بالحلبة حصول انخفاض معنوي ($P < 0.01$) في معدل أبعاد خلايا المنطقة المجمع فقد كانت ذات قيمة مقدارها (10.1 ± 0.01) مايكرون مقارنة بمجموعة السيطرة (23.3 ± 0.07) مايكرون ، كما اتضح حصول زيادة معنوية في معدل أبعاد الخلايا في المنطقة الشبكية للغدة الكظرية وكانت بقيمة (69.7 ± 0.8) مايكرون مقارنة بمجموعة السيطرة ، فقد كانت بقيمة (61.9 ± 0.5) مايكرون جدول (1) . وكما يوضح شكل (5) ان خلايا المنطقة الحويصلية للغدة الكظرية منكشاة atrophy مع قلة اعداد خلاياها . وهذا قد يكون ناتجاً من تأثير الحلبة في خفض الكوليستيرول ؛ بسبب إحتواء بذورها على ستيرويدات صابونية (28) . ولانه وكما أشار كل من (3) أن قشرة الغدة الكظرية تتألف من الستيرويدات ، وبالتالي إعتبار الكوليستيرول هو الاساس في تصنيع الستيرويدات القشرية.



شكل 5- تأثير الحبة بجرعة (0.02 ملغم / كغم من وزن الجسم) في منطقة القشرة للغدة الكظرية للفأر ويتضح حدوث توسع في المنطقة الشبكية (—) . (200X-H&E)

كما أتضح في دراسة للباحث باندا وجماعته (29) أن إنخفاض مستوى هرمون T3 بفعل الحبة يساهم في تثبيط إفراز هرمون (ACTH) وبالتالي تأثيره على الخلايا المنتجة للستيرويدات في قشرة الغدة الكظرية . في حين وجد (27) أن إنخفاض مستوى هرمون T3 يكون له تأثير كبير في عملية تثبيط إنتاج الستيرويدات القشرية أكبر من دور هرمون T4 . بالإضافة الى دور الحبة في عملية خفض الكلوكونز بالدم (30) مما يؤدي الى تثبيط تصنيع كميات كافية من الكلوكونز بعملية استحداث السكر (gluconeogenesis) وبالتالي حصول حالة العوز القشراني السكري فينتج عنه تثبيط إفراز الكورتيزول من المنطقة المجمعلة لقشرة الغدة الكظرية. وأيضاً من خلال شكل (5) تمت ملاحظة حدوث تضخم hypertrophy لخلايا المنطقة الشبكية ، وان سبب هذا التضخم الحاصل في ذلك الجزء من الغدة قد يكون بسبب عدم مساهمة الحبة في عملية خفض الكوليستيرول من تلك المنطقة ، لانه وكما أكد (31) إحتواء قشرة الغدة الكظرية في الجرذان البالغة كوليستيرولاً في الطبقتين الكبيبية والحزيمية وانعدامه في الطبقة الشبكية نستنتج مما سبق ان للحبة دور مثبت للفعل السلبي لماده الكاربيمازول المثبطه للغده الدرقيه

المصادر

1. Dowling ALS; Mart Z .G. U ; Leonard .J .L; Zoeller .R.T. Acute change in maternal thyroid hormone induced rapid and transient changes in specific gene expression in fetal rat brain. J Neurosci. 20 :2255-2266(2000).
2. Tohei, A.; Akai, M.; Tomabechi, T.; Mamade. M; Taya, K. Adrenal and gonadal function in hypothyroid adult male rats J. Endocrinol. 152(1): 147-154. (Abstracts) (1997).
3. العاني ، عماد مطلوب ، إبراهيم ، حارث محمد. الانسجة والاجنة البيطرية (1990) .

4. Parker, L. Adrenal Androgens in clinical Medicin. SsenDdiego , CA , Academic press .:(230-235) (1985).
5. Escot .N. Fenugreek Atoms. 5:7-12(1994).
6. Petit,P ; Sauvaire .y; Ponsin.G; fave .A.Effect of afenugreek seed extract on feeding behaviour in the Rat: Metabolic – endocrine correlates. Ph armacol. Biochem .Behav. 45 (2):369-374(1993).
7. Humason,C.L Animal tissue techniques 3rd Ed. W. H. Freeman & Company, :641+XIV. (1972).
8. المختار،كواكب عبد القادر والعلاف، سهيلة محمود والعمار ، عدنان عبد الامير. التحضيرات المجهرية ، وزارة التعليم العالي والبحث العلمي : 17- 21 ، 74 (1982).
- 9.Bancroft, J.D. &Stevens, A.A. "Theory and Practices of Histological techniques" Churchill Livingstone, Edinburgh, London &New York : 26-370(1977).
- 10.Deckardt,K ,Mellert .,W;et el.,Detection of endocrine- modulating effect of antithyroid action drug 6- propyl -2-thiouracil in rat , based on the "Enhanced OECD test Guide line 407" .Regwl .toxicol .pharmacol .38(3):368-377(2003) .
- 11.البرزنجي، ريژنة كمال أحمد. التأثير الفسيولوجي والنسيجي والخلوي لكل من الموثين F₂ والاسبرين والحلبة في نشاط الغدة الدرقية للجردان البيض. رسالة ماجستير، كلية العلوم – جامعة بغداد(2002).
- 12.AL-Kufaish, H.S. Neurosecretory intertidal Gastropod mollusks Littorina Littorea (L.) (M.Sc. Thesis University of Sheffield) (1970).
- 13.الطردة، محمود محمد، عثمان ، جمال محمد، ابو دية، محمد و الرطوط، اسامة خالد. اساسيات علم التحضير النسيجي ، مكتبة دار الثقافة للنشر والتوزيع. عمان : 45 – 50 (2000).
- 14.Duncan, R.C.;Knappo R.G.& Miller,M.C.Introductory Bio statistics for the Health Sciencess.Awileg Medical Publication.John-Wiley &Sons:161-179(1983).
- 15.Tohei .A; Imai. A Watanabe .G.; taya. K. Influence of thiouracil induced hypothyroidism on adrenal and gonadal function in adult female Rat .J.Vet. Med.Sci. 60(4):439 – 446(Abstract) (1998).
- 16.الشماع ، وجيهة مجيد. دراسه التغيرات النسيجية في الغدة الكظرية في ذكور الفئران البيضاء مع مراحل العمر المختلفة وتأثير ذلك على انسجه بعض الاعضاء المرتبطة وظيفيا بها . رساله ماجستير . مقدمه الى كلية العلوم / جامعه بغداد(1981) .

17. Blichert – Toft, M. (1978). The adrenal gland in old age-Geronic Endocrinology. Aging 5:81: 102.
18. Bellamy, D. (1972 a). The Nature and Control of Aging in: Future of man Ebling, F.J. and Health, G.W. Academic press, London and New York P.113.
19. LomJ, Wang. Sw , Kau MM , Chenjj . (1998).
20. Pharmacological effect of propylthiouracil on corticosterone secretion in male rat. J. Invest Med 46:444 – 452.
21. Oppenheimer J .H. Thyroid hormone action at the nuclear level. Ann. Intern. Med .102: 374(1985).
22. محي الدين ، خير الدين ويوسف، وليد حميد وتوحلة، سعد حسين. فسلجة الغدد الصم والتكاثر في الثدييات والطيور . مطابع دار الحكمة للطباعة والنشر: 163-125، 293-249 (1990).
23. Meserve, L. A; Juarez –de-Ku, .L.M.. Effect of thiouracil – induced hypothyroidism on time course of adrenal response in 15 old day rats. Growth –dev-aging. 57 (1):25-30. (Abstract) (1993).
24. الهلالي، صادق . المرجع في الفسيولوجية الطبية (1997) .
25. Freeman,D.A.;Compbell,G.L.;Classen H.L.;&Tnacker,P.A.,Heat Treat - ment as Means of Potentiating the response to dietary Pentosarase in chicks fed rye or wheat based diet. Con.J. Anim. Sci. 71:507-513(1981).
26. Dhom, G. The prepuberal and puberal growth of adrenal. Bietr .Patho . 150 (4): 357 – 377(1974).
27. Bhavser, R. V. The adrenal of male house Rat in various phase reproduction. A nat .Soc INDA.25 (1): 19 – 23(1976).
28. Carsia,R.V;Lamm.ET,The Thyroid hormone,3,5,3 triiodo Thyronine,is a negative modulator of domestic fowl (Gallus gallus domesticus) adrenal Steroid -genic function. Gen . Comp . Endocrinol. 107(2): 251-261 (Abstract) (1997).
29. Basch , .E ; Smith , M .Therapeutic applications of fenugreek . Altern . Med . Rev. 8(1): 20 – 27(Abstract) (2003) .
30. Panda,S.and Tahiliani,p.X kar,A.Inhibition of triiodothyronine produ - ction by Fenugreek seed extract in Mice and Rat .pharmacol . Res 40:405-409(Abstract) (1999).
31. Vats,.V;Grover,J.K;Yadav,.S.Medicinal Plants of India wity anti diabetic potential. Ethnopharmacol. 81(1): 81 – 100. (Abstract) (2002).
32. Moussa,S.M.,F.A.Moustafa and Grlith,E.Z.comparative histological studies on the adrenal gland pf the albino and Egyptian rats. Acta- Anat.98(2):244-250 (1977).

دراسة تأثير التراكيز المختلفة للمواد الفعالة المستخلصة من النباتات الطبية على التغيرات الكروموسومية

¹ إقبال فاضل علوان و ² عصام فاضل الجميلي و ² علي عبيس و ¹ احسين علي محمد و ¹ حليلة جابر
¹ وزارة العلوم و التكنولوجيا / دائرة بحوث الكيمياء
² فرع التقنية الإحيائية – معهد الهندسة الوراثية و التقنية الإحيائية للدراسات العليا – جامعة بغداد.

ABSTRACT

Extensively for their ability to protect organisms and cells from oxidative damage many researchers on Ellagic acid and grape seed , green tea , and the tail of the horse appear to be effective against the process of oxidation.

The work of a combination drug, containing 40mg of the extract alcohol Ellagic acid, 100mg of alcohol extract of grape seeds, 100mg of alcohol extract green tea and 10mg alcohol extracts of the plant a horses tail .

Having examined the toxic effects of three different concentrations of (0.75, 3.75, 18.75mg/ ml) on laboratory mice by the dosage by mouth during the month of the experiment.

Survey results showed that no changes in the chromosomal gene , which shows the effectiveness and efficiency of these extracts and the absence of significant differences compared with the control sample, indicating the possible use in the treatment of cancer.

الخلاصة

درست موانع الأكسدة على نطاق واسع لقدرتها على حماية الكائنات الحية و الخلايا من ضرر الأكسدة عند الكثير من الباحثين ذكر حامض اللاجيك وبذور العنب والشاي الأخضر و ذيل الحصان لأنها تمتلك فعالية ضد عملية الأكسدة .

تم عمل توليفة دوائية ، تحتوي على 40 ملغم من المستخلص الكحولي لحامض اللاجيك ، 100 ملغم من مستخلص الكحولي لبذور العنب ، 100 ملغم من مستخلص الكحولي لشاي الأخضر و 10 ملغم من مستخلص الكحولي لنبات ذيل الحصان .

وقد درست التأثيرات السمية لثلاثة تراكيز مختلفة منها (0.75، 3.75، 18.75 ملغم / مليلتر) على الفئران المختبرية من خلال التجريب عن طريق الفم خلال شهر من إجراء التجربة .

أظهرت نتائج الدراسة عدم حدوث تغيرات كروموسومية في الجينات الوراثية ، مما يدل على فعالية وكفاءة هذه المستخلصات وعدم وجود فروقات معنوية بالمقارنة مع عينة السيطرة مما يدل على إمكانية استخدام في علاج الأورام السرطانية .

المقدمة

مؤخراً أصبح تنوع المركبات التي تمتلك ملكية ضد عمليات التطهير واسعة و اكتشفت في الخضار و التوابل و الشاي الأخضر ، بدليل أجمع الباحثين بأن كمية الغذاء تخفض أو تقلل من خطر السرطان و الأمراض الخبيثة الأخرى في الإنسان (1) . مركبات مانع الأكسدة خصوصاً مركبات الفينولات موجودة في مصادر غذائية عديدة منها حامض كالك ، تأنين ، الكركم ، حامض اللاجيك و أجينول لذا كان الاهتمام الكبير بأن الغذاء هو مانع تأكسدي إضافي (2).

أن المستخلصات الكحولية للشاي الأخضر و شحم الرمان ، بذور العنب هي من مجموعة المركبات المضادة للأكسدة و تقلل من مستوى الجذور الحرة و يمنع تكون الخلايا متعدد البروتين أي انه على إيقاف نمو الخلايا السرطانية في الجسم . و تستعمل بانتظام كمادة فعالة داخل الجسم ضد السرطان و تعتبر مشابهة لعمل بعض المركبات الكيماوية خلال علاج الأمراض السرطانية (3) . المبدأ لتنشيط مركبات البوليفينول بأنها تستعمل أيضاً في مستحضرات التجميل ولها تشكيلة واسعة تعرف كموانع أكسدة ضد المواد المطفرة و المسرطنة.

مركبات المستخلصات الكحولية لها ملكية علاجية أيضاً لبعض الأمراض التي تصيب الإنسان (4). إن مركبات فينولية تستعمل بشكل دوري في علاج السرطان و كذلك يعمل كمثبط للأمراض السرطانية وبعض الأمراض المزمنة في التجارب الوراثة المتنوعة . وهناك أيضاً اهتمام للتحقيق من تأثير السمية على العوامل الوراثة من خلال دراسة الجذور الحرة التي تنتج و تجند العوامل ضد أكسدة و دمج الـ DNA (5) .

هدف الدراسة الحالية هو تحري عمل مانعات التأكسد في المستخلصات الكحولية لنباتات الدراسة لدمج الكروموسومات من قبل عامل الأكسدة هي مركبات الفينولية وذلك تقييم تأثيرهم على تردد الانحرافات الكروموسومية التي تحدث في نخاع العظم الحيوانات المختبرية .

المواد وطرائق العمل

المواد المستخدمة	
1- دارىء الفوسفات الفسلجي PBC	Fluka
2 - الكوسجين 0.1 ملغم / 0.1 مل	الاردن - حكمة
3- كلوريد البوتاسيوم (0.075M)	Fluka
4- محلول التثبيت	BDH
5- صبغة لثمان	BDH
6- صبغة كمزا : Giemsa	Fisher
7- محلول بيكرينات الصوديوم (0.75%)	BDH

يتم تحضير المستخلص الكحولي لغرض إعطاه إلى الحيوان كما يلي الحيوانات المختبرية :-

استخدم (16) فار ذكر من نوع Balb بعمر (5 - 8) أسبوع و بوزن تقريـب (20-25) غم وزعت عشوائيا إلى أربعة مجاميع متساوية منفصلة ووضعت في أقفاص بلاستيكية . تم تغذيتها بالإضافة إلى العلف المركز و الماء على تراكيز مختلفة من التوليفة لمستخلصات النباتية وهي (0.75 و 3.75 و 18.75 ملغم / 0.1 مليلتر) يوميا و لمدة 4 أسابيع بعدها تم قتل الحيوانات وأخذ نخاع العظم لإجراء الاختبارات عليه .

إذابة محتويات الكبسولة للأجل الحصول على تراكيز التالية
يتم وزن معدل 3 كبسولة من المستخلصات و هي كمية الجرعة اليومية المحسوبة حيث يتم إذابة 7.5 ملغم / 1 مل ثم يضاعف إلى خمس مرات و يكون التركيز هو بإذابة 37.5 ملغم / 1 مل وكذلك تم أخذ خمس أضعاف هذا الوزن 187.5 ملغم / 1 مل من محتويات الكبسولة لغرض تجريع الحيوانات حيث تم إعطاء الحيوانات التي قسمت إلى أربع مجاميع كل مجموعة 4 حيوانات عن طريق الفم تم قتل المجاميع الأولى خلال 2 أسبوع والمجموعة الثانية بعد مرور شهر على عملية التجريع .

- 1- 0.75 ملغم / مليلتر
- 2- 3.75 ملغم / مليلتر
- 3- 18.75 ملغم / مليلتر

الاختبارات الوراثة :

طريقة الحصول على كروموسومات الخلايا الجسمية لإجراء الاختبارات الوراثة إتباع طريقة Allen و جماعته 1977 و كما يلي :

- حقن الحيوان (0.25 مل) من محلول الكولجسين بتركيز 0.6 ملغم لكل 1 كغم من وزن الجسم وذلك عن طريق غشاء الخلب بعدها يترك الحيوان لمدة ساعتين .
- يقتل الحيوان بعد ساعتين و ذلك عن طريق فصل الفقرات العنقية ويثبت الفأر على جهة الظهرية فوق طبق التشريح ، يقص الجلد من فوق منطقة الفخذ و يقص عظم الفخذ من ارتباطه بمفصلي الحوض و الركبة . ينظف العظم خارج جسم الحيوان من بقايا العضلات و يوضع في أنبوبة اختبار و يحقن بـ (5مل) من محلول (PBC) وذلك لغسل العظم و أنزال كل النقي بحيث يصبح لونه ابيض .
- توضع الأنابيب الحاوية على نقي العظم في النبذ المركزي بسرعة 2000 دورة / دقيقة لمدة 10 دقائق . أزيل الرائق و أضيف إلى الراسب (5مل) من محلول كلوريد البوتاسيوم واطئ التركيز و تركت الأنابيب لمدة 30 دقيقة في الحمام المائي بدرجة 37م و ثم ترج الأنابيب بين فترة و أخرى .
- أزيل الرائق و أضيف إلى الراسب المحلول المثبت Fixative solution على شكل قطرات تم أنزالها على الجدار الداخلي للأنبوبة مع الرج المستمر ، ثم أكمل الحجم المثبت المضاف ليصل إلى (5 مل) ورجت المحتويات جيدا .
- وضعت الأنابيب بدرجة حرارة (4م°) لمدة نصف ساعة و ذلك لغرض تثبيت الخلايا .
- تم إسقاط قطرات من محتويات الأنبوبة على شريحة زجاجية نظيفة و بمعدل (4-5) قطرات و بصورة عمودية على الشريحة من مسافة (3) أقدام تقريبا وذلك لإتاحة الفرصة للكر وموسومات بالانتشار بشكل جيد ثم جففت الشرائح على صفيحة ساخنة بدرجة (50) درجة مئوية لمدة دقيقة واحدة .
- صبغة الشرائح بصبغة كمزا و تترك لمدة (20دقيقة) ثم تغسل بالماء المقطر .

اختبار معامل الانقسام الخيطي : Mitotic index Assay

تم فحص الشرائح باستخدام قوة تكبير (600) مرة (العدسة العينية $\times 15$ و العدسة الشيئية $\times 40$) و تم حساب (1000) خلية منقسمة و غير منقسمة ومن ثم تم حساب النسبة المئوية للانقسام الحاصل في تلك الخلايا وفقاً للمعادلة التالية :

عدد الخلايا المنقسمة

$$\text{معامل الانقسام الخيطي MI} = \frac{100 \times \text{عدد الخلايا المنقسمة}}{\text{العدد الكلي للخلايا}} \quad (\text{King et al. 1982})$$

العدد الكلي للخلايا

اختبار التغيرات الكروموسومية

تم فحص الشرائح المحضرة باستخدام العدسة الزيتية حيث تم فحص 100 خلية منقسمة لكل حيوان وواضحة في طور الاستوائي من الانقسام الخيطي حيث تكون الكروموسومات منتشرة بشكل جيد لغرض تحديد التشوهات الكروموسومية و حساب النسبة المئوية لها .

اخضعت نتائج الى تحليل التباين باستخدام برنامج الاحصائي الجاهز (2001) SAS لمعرفة اصغر فرق معنوي بين معدلات المجاميع تم استخدام تحليل Least Significant difference / LSD عند مستوى احتمالية ($p < 0.05$) لمعرفة الفروق المعنوية بين مستويات المعاملات المختلفة .

النتائج والمناقشة

النتائج

التأثيرات الوراثية لجرع متعددة من المستخلص الكحولي للنباتات الطبية :

1- اختبار معامل الانقسام الخيطي :

يبين كل من الجدولين رقم (1) التجريع لمدة أسبوعين و رقم (2) لمدة شهر واحد بأنه لا يوجد هناك أي انخفاض أو تغير على نسبة معامل الانقسام الخيطي باستخدام التراكيز المختلفة (0.75، 3.75، 18.75 ملغم/مل) مقارنة مع عينة السيطرة الموجبة و بمستوى معنوي ($P > 0.05$) و اما نسبة المعامل الانقسام الخيطي فكانت (6.78، 6.68، 6.78 %) مقارنة بالسيطرة الموجبة (6.63%).

2- اختبار التغيرات الكروموسومية :

يوضح جدول رقم (3) نتائج حالة التجريع للتراكيز المختلفة لمدة أسبوعين و جدول رقم (4) يوضح نتائج التجريع للتراكيز المختلفة لمدة شهر واحد ، و التراكيز هي (0.75، 3.75، 18.75 ملغم / مل) و حيث كانت النسب هي (1.83، 1.84، 1.85 %) لهذه التراكيز مقارنة بعينة السيطرة الموجبة و التي هي (1.8%) من هنا يتم ملاحظة عدم وجود فروقات معنوية لنسبة التغيرات الكروموسومية واضحة المستوى و التي هي ($P > 0.01$) بالمقارنة مع عينة السيطرة الموجبة و كذلك شكل رقم (1) يوضح هيئة الكروموسومات الطبيعية للسيطرة لموجبة ، شكل رقم (2) يوضح الكسر الكروماتيدي ، و شكل رقم (3) يوضح الكسر الكروموسومي .

المناقشة

إن الاختبارات الوراثية التي تمت دراستها هي (معامل الانقسام الخيطي و التغيرات الكروموسومية) . وقد أشارت نتائج التجارب في جدول رقم (1,2) بان النسبة المئوية لمعامل الانقسام الخيطي ليس لها تأثير ولم تسجل بذلك أية فروقات معنوية ($p < 0.01$) بالمقارنة مع السيطرة الموجبة وقد يعزى سبب الانخفاض في نسبة معامل الانقسام الخيطي و الارتفاع في نسبة التغيرات الكروموسومية إلى أن هذه النباتات تحتوى على العديد من الفيتامينات مثل (A, E, C) بالإضافة إلى مواد بولي فينولية بسيطة (6) و كل هذه المواد تظهر مضادة للتطهير (7) لكن هذه الفعالية لم تتحول من حالة ايجابية إلى حالة سلبية أى لم تصبح للمواد خاصية سمية وراثية وهذه الخاصية لم تظهر بازدياد تركيز المستخلص الكحولي بالإضافة إلى ذلك فإن أى خلل في الموازنة بين المواد التي تمتلك صفة السمية لجزيئية إلى DNA والمواد التي تمتلك فعل مضاد للتطهير يؤدي إلى حصول تلف وراثي (Genetic damage) في خلايا الحيوانات المعالجة بمستخلصات هذه النباتات و بصورة عامة لم تظهر جميع المواد الموجودة في النباتات الطبيعية المختلفة خاصيتها السلبية عند التراكيز العالية وكل حسب نوعه (8) .

جدول -1: تأثير تراكيز المختلفة من المستخلص في الاختبارات الوراثية للفأر الأبيض لمدة أسبوعين

النسبة معامل الانقسام الخيطي	التركيز ملغم / مليلتر لحيوان المعاملة
6.64	السيطرة أو الاختبار
6.65	تركيز 0.75 ملغم / مليلتر
6.65	تركيز 3.75 ملغم / مليلتر
6.66	تركيز 18.75 ملغم / مليلتر

جدول -2: تأثير تراكيز المختلفة من المستخلص في اختبار معامل الانقسام الخيطي للفأر الأبيض لمدة 4 أسابيع .

النسبة معامل الانقسام الخيطي	التراكيز ملغم / مليلتر / حيوان المعاملة
6.70	السيطرة أو حيوانات الاختبار
6.71	تركيز 0.75 ملغم / مليلتر
6.71	تركيز 3.75 ملغم / مليلتر
6.71	تركيز 18.75 ملغم / مليلتر

كل تجربة أربع حيوانات

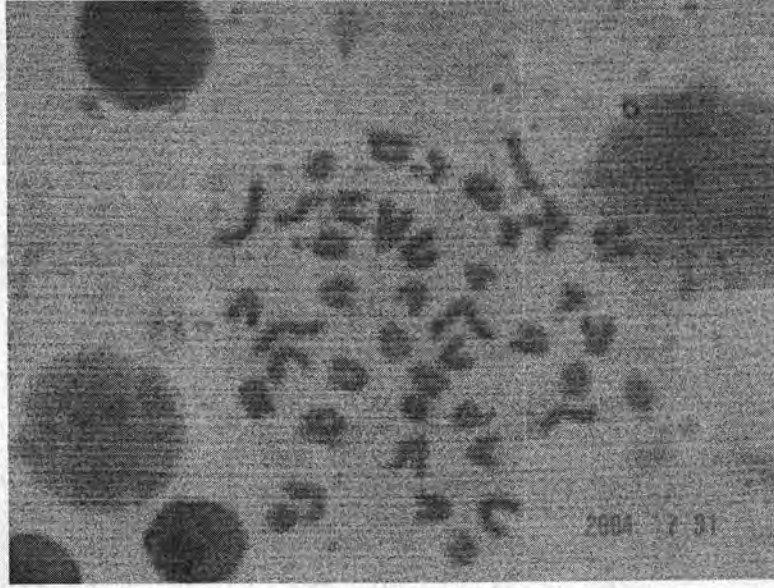
من ناحيه اخرى فان الفينولات النباتية تلعب دورا مهما في تقليل الأثر السمي الوراثي لعدد من المركبات المطفرة وجد بان إعطاء آل Catchiness (احد المركبات الفينولية الموجودة في الشاي) بعد استخدامه يؤدي إلى التقليل من نسبة الطفرة (4)، فضلا عن ذلك فقد وجد بان المركبات البوليفينولية polyphenolic compounds تثبيط من عملية تكسر احد خيطي الـ DNA و DNA single-strand cleavage بالإضافة الى تثبيطها .

إن الفينولات النباتية تظهر الخاصية المضادة للتلفير من خلال عملها على غلق مسار التنشيط الايضى للمطفرات وازالة الجذور الحرة المتولده من تايض هذه المطفرات . بالإضافة إلى ذلك فان قسم من الفينولات تمنع من تكوين الـ (DNA adduct) من خلال ارتباطها بالمواقع الموجودة على جزئية الـ DNA والتي تكون مستهدفة من قبل المطفر (5). أن الفلافونيدات أثبتت الدراسة امتلاكها فعالية مضادة للتلفير (9) أن الفلافونيدات المستخلصة لها دور في تنشيط المركبات الكيميائية و كما وجد بان للفلافونيدات قدره في تقليل الكسور في أشرطة الـ DNA (10) .

أظهرت النتائج أن المستخلصات النباتية إلي تحتوي على الفينولات التي تظهر صفة مضادة للتلفير من خلال قدرتها على غلق التنشيط التايضي للمطفرات و كسح الجذور الحرة المتولدة من تايض المطفرات فضلا عن الصفة المضادة لتأكسد , كما تعمل بعض الفينولات على تقليل من تكوين (DNA- Adduct) من خلال ارتباطها بمواقع الـ DNA المستهدفة من قبل المطفر (11).

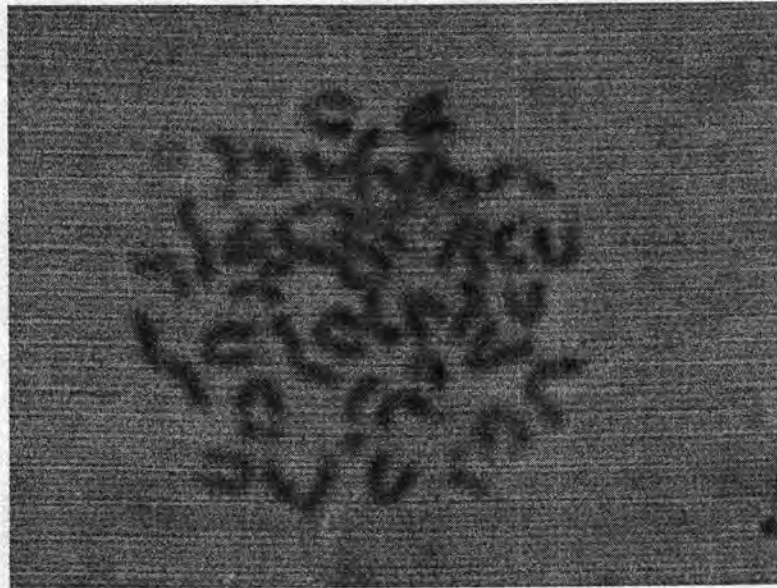
وشكل رقم (1) يبين عدد الكروموسومات لخلايا نقي العظم المحضرة لفئران السيطرة الموجبة اذ يلاحظ من الشكل ان عدد كروموسومات الخلايا الجسدية و (2n=40) كروموسوما .

دراسة تأثير التراكيز المختلفة للمواد الفعالة المستخلصة من النباتات الطبية على التغيرات الكروموسومية
إقبال و عصام و علي و حسين و حليلة



شكل -1: يوضح العدد الطبيعي الكروموسومات خلايا نقي العظم .

أما بشأن الشكلان رقم (2) و (3) يوضحان الزيغ الكروموسومي وعند التداخل بين المستخلصات النباتية ، التغيرات المحسوبة (على الكسور الكروموسومية و الكروموماتيدية) وقد اختلفت تأثير هذه التغيرات باختلاف النبات و نوعية كل نبات والمستخلص الكحولي .



شكل -2: يبين الزيغ الكروموسومي لخلايا نقي العظم كسر الكروماتيدي

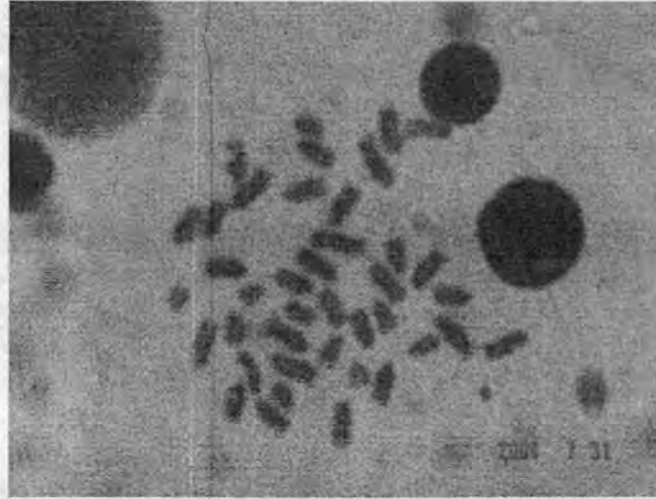


Fig. 17: Metaphase of the bone marrow cells showing the gap chromatid

شكل -3: يبين الزيف الكروموسومي لخلايا نقي العظم كسر الكروموسومي .

أن المستخلص الكحولي ليس له تأثير على الزيف الكروموسومي لذلك لا يكون هناك تأثير على نسبة الكسور الكروموسومية و كذلك نسبة الكسور الكروماتيديه كما جاء في جدول (رقم 3) وكذلك جدول (رقم 4).

جدول -3: تأثير تراكيز مختلفة من المستخلص الكحولي على تغير الكروموسومي لمدة 2 أسبوع

المعامله التراكيز ملغم/ملييلتر للحيوان التجربة	تغير معامل الكروموسومي	كسر الكروماتيد	كسر كروموسومي
السيطره الموجبه	1.8	0.3	0.3
مجموع تركيز 0.75 ملغم / ملييلتر	1.81	0.301	0.305
مجموع تركيز 3.75 ملغم / ملييلتر	1.81	0.302	0.3050
مجموع تركيز 18.75 ملغم / ملييلتر	1.81	0.302	0.3050

جدول -4: تأثير تراكيز مختلفه للمستخلص الكحولي على التغيرات الكروموسومات الوراثيه لفأر ألابيض لمدة 4 أسابيع .

المعامله التراكيز ملغم / ملييلتر	تغير معامل الكروموسومي	كسر الكروماتيد	كسر كروموسومي
السيطره الموجبه للحيوان	1.80	0.3	0.3
مجموع تركيز 0.75 ملغم / ملييلتر	1.81	0.301	0.301
مجموع تركيز 3.75 ملغم / ملييلتر	1.81	0.301	0.301
مجموع تركيز 18.75 ملغم / ملييلتر	1.81	0.302	0.302

وتعتبر خلايا نقي العظم أكثر الخلايا الجسمية نشاطا حيث تتميز بانقسامها السريع ولتعدد
ليعطى أنواع كثيرة ومختلفة من خلايا الدم وفي مراحل مختلفة ، وأن تأثير معامل الانقسام
الخيطي بالمواد الكيميائية أو الفيزيائية يعتمد على الجرعة المعطاة وعلى طريقه التجريب
حيث أن تلك المواد غالبا ما تؤثر على معامل الانقسام الخيطي .

ويمكن من ذلك ان نستنتج :

يتضح من نتائج الدراسة أن المستخلصات النباتية الكحولية خالية من التأثيرات السمية
بالجرعة المستخدمة و هذا ما أستنبط من نتائج معامل الانقسام الخيطي و التغيرات
الكروموسومية لخلايا نقي العظام .

المصادر

1. World Health Organization . Reaearch Guide lines for Evaluation the safety and effieancy of Herbal Medicines (1993).
2. Grabaly,S. and Thierick,R.;Drug discovery from nature, :5(2003).
3. Aroea, R.B.; Hamadarol Pharmacopia of Estern Medicine,:422-448 (1998).
4. Kuroda, Y.; Hara, Y. , Antimutagenecity of tea polyphenols Mutat. Res. 436: 69-97(2003).
5. Padam, S.K., Grover, I.S. and Singh, M. , Antimutagenic effect of polyphenols isolated from Terminala bellerica myroblan in Salmonella lyphimurium, Indin, J.of experimaental biology, 34:98-102 , (1999).
6. Shubber, E.K.; Juma, A.S.M. , Cytogenetic effects of herabel medicinal plant , 19 :3 (2002) .
7. Kojima, H., Konishi, H. and Kuroda, Y.,Effect of L-ascorpiv acid on the mutagenecity of ethylmethano- sulfonate in cultured mammalian cells, Mutat. Res., 266: 85-91,(1999).
8. Tyler,Brady,pharmacegnosy,9th Editors, Iea and Febiger Philadelphia (1998).
9. Samejima, K.; Kanazawa, K., Ashida, H. and Danna , G. ; J. Agric, Food, chem.,43: 410-414(1999).
10. Misiki, M. ; Ulubele, A. and Mabry, T. J., 6- Hydroxyl flavones from Thymbra spicata, photochemistry , 24: 2193-2194(1998).
11. Raj, A. S.; Heddle, J.A.. New mark, H.L. and Katz, M., caffeic acid as an inhibitor of DMBA induced chromosomal breakage in mice assessed by bone marrow micronucleus test, Mutat. Res.,124:247-253 (2004).

دراسة ميدانية عن تأثير الغبار على كفاءة المنظومة الشمسية وإيجاد أفضل زاوية لميلان اللوح الشمسي للمنظومة المستخدمة في انارة شوارع مدينة بغداد

اماني ابراهيم واسراء قحطان
قسم علوم الجو/كلية العلوم/الجامعة المستنصرية

ABSTRACT

The best promising technologies in renewable energy is solar energy, which reduce environmental pollution, especially in Iraq, which is one of the wealthiest countries, solar energy. Lighting system has been borrowed from the Ministry of electricity/Middle Electricity Department for the purpose of field study of the impact of dust on the efficiency of the system and chooses the best angle to put the solar panel. Data have been recorded directly from the system control panel for each of the current system and the charge current and battery capacity and the number of hours the battery charge and number of hours of battery discharge. We also taking the weather state, the actual number of hours of brightness, temperature and the receiver radiation of August, where the efficiency of the system between (95-99%) in the days of continuous dust while the efficiency of the system, ranging from (99-100%) during the sunny days. To select the best inclination angle of solar panel from three angles (60° , 40° , 35°) readings were taken of the current and voltage direct from the solar panel during sunny days to calculate the power and efficiency, where we found highest power and efficiency at an angle (35°).

الخلاصة

إن أفضل التقنيات الواعدة في الطاقة المتجددة هي الطاقة الشمسية والتي تحد من التلوث البيئي وخاصة في العراق الذي يعتبر من البلدان الغنية بالطاقة الشمسية. تم دراسة منظومة انارة شمسية جهزت من وزارة الكهرباء/ دائرة كهرباء الوسط لغرض اجراء دراسة لحساب تأثير الغبار على كفاءة المنظومة وإيجاد افضل زاوية لميلان اللوح الشمسي حيث تم تسجيل البيانات مباشرة من لوحة تحكم المنظومة لكل من تيار المنظومة وتيار الشحن وكفاءة البطارية وعدد ساعات شحن البطارية وعدد ساعات تفريغ البطارية بالإضافة الى اخذ قراءات الحالة الجوية وعدد ساعات السطوع الفعلي ودرجة الحرارة والاشعاع المستلم لشهر آب، حيث كانت كفاءة المنظومة تتراوح بين (95-99%) خلال الايام التي يستمر فيها الغبار في حين كانت كفاءة المنظومة تتراوح بين (99-100%) خلال ايام الصحو. ولإيجاد افضل زاوية لميلان اللوح الشمسي من الزوايا الثلاث (60° , 40° , 35°) تم اخذ قراءات التيار والفولتية المباشرين من اللوح الشمسي خلال ايام الصحو لحساب قدرة اللوح وكفاءته حيث وجدنا انه اعلى قدرة وكفاءة عند زاوية (35°).

مقدمة

في ظل الظروف الراهنة التي تمر بها البيئة والتي يعانيه العالم بصورة عامة والعراق بصورة خاصة نتيجة للتغيرات المناخية الواضحة كالجفاف وارتفاع درجات الحرارة وهبوب العواصف الترابية والتي لها ارتباط وثيق بالتلوث البيئي الناتج من استخدام مصادر الطاقة الاحفورية بدون الاخذ بنظر الاعتبار التأثير السلبي على البيئة فضلاً عن امكانية نضوب تلك المصادر بعد سنوات عدها الباحثون بانها لا تتجاوز القرن ومن هنا اصبح من الواجب التوجه الى الطاقة البديلة بانواعها المتعددة وعلى صعيد العراق فانه توجد دراسات وبحوث تؤكد امكانية تسخير هذه الطاقة البديلة لحل او المساهمة في حل تلك المشكلات ومنها الاعتماد على الطاقة الشمسية حيث اثبتت الدراسات ان للعراق فرصة كبيرة للاستفادة من الطاقة الشمسية فيه وبشكل مثالي. تعد الشمس مصدر طاقة حياة الأرض إذ لولاها لما وجدت الحياة بشكلها الحالي على سطحها وقد أدرك الإنسان منذ القدم أهمية الشمس في حياته فلم يدخر وسعاً طوال تاريخه في أن يدرس حركتها وأن يعمل باستمرار على كشف مزاياها من الحقائق المحيطة بها ويظهر هذا جلياً من اهتماماته منذ القدم بأشعة الشمس نذكر منها كتجفيف المحاصيل الزراعية وتدفئة المنازل، لقد أطلق ارخميدس عام 212 ق.م (1) أولى الإشارات التي تدل على استعمال الإنسان للطاقة الشمسية بطريقة علمية وبناء على دراسة ومعرفة بخصائص الإشعاع الشمسي حين ا لمرآيا العاكسة، استمر

الاهتمام باستخدام الطاقة الشمسية خلال العقود المنصرمة وصولاً الى استخدام الخلايا الشمسية في الاقمار الاصطناعية، وحتى وقتنا الحاضر لقد انتشرت أبحاث الطاقة الشمسية وتطبيقاتها في معظم دول العالم ومنها استخدام محطات الضخ الشمسية التي تعمل بالمولدات الفولطائية هذا ما ذكره (Tsuji) (2) وفي عام (1987) قام (Goel et al) (3) وآخرون بدراسة عملية حول سخانات الهواء الشمسية ذات اللوح الماص المفرد كما توجد العديد من الدراسات والبحوث حول اختيار أفضل زاوية لميل اللوح الشمسي منها في عام (1987) حيث نشر تقرير من قبل (Lewis) (4) لاختيار أفضل زاوية ميل مجمع شمسي. وعلى مستوى البلدان العربية توسعت أبحاث الطاقة الشمسية لتشمل العديد من المجالات وعلى سبيل المثال نذكر العزاوي وزكي (Al-Assawi & Zaki) (5) في عام (1986) نشروا بحثاً لاجاد علاقة تربط الطاقة الشمسية بطاقة الرياح وإيجاد معامل الارتباط وفي نفس السنة نشر (Mahmoud) (6) دراسة لتقييم عمل خمس محطات لرفع مياه الابار في الاردن تعمل بالطاقة الشمسية ولا تزال البحوث والدراسات في مجال الطاقة الشمسية مستمرة تهدف إلى زيادة كفاءة استخدام الأجهزة الشمسية وقدنشأت العديد من الشركات التي أخذت تقوم بتصنيع مختلف الأجهزة الشمسية التي تعتمد على الخلايا الشمسية.

لهذا الغرض تم دراسة تأثير الغبار على كفاءة المنظومة الشمسية المستخدمة في انارة الشوارع في بغداد وكذلك معرفة أفضل زاوية يستلم بها اللوح الشمسي أفضل اشعاع ميدانياً.

الجزء النظري

الاشعاع الشمسي و زاوية ميل الخلية الشمسية -الاشعاع الشمسي يختلف من موقع إلى آخر كما يختلف على مدار السنة . يقع العراق في المنطقة التي تتمتع بمقدار جيد جداً من الطاقة الشمسية حيث يقدر معدل عدد ساعات السطوع الشمسي 8.8 ساعة باليوم الواحد ويقدر متوسط الطاقة الشمسية التي يستلمها المتر المربع الواحد في العراق 539 واط اما بالنسبة الى المعدلات اليومية للطاقة الشمسية المستلمة في العراق فنلاحظ ان المنطقة الوسطى تتمتع بنسبة عالية نسبياً من الاشعاع ويعزى ذلك بالدرجة الاساس الى تأثير العوامل الجوية فالمنطقة الوسطى تتمتع بقلّة الغيوم مقارنة بالمنطقة الشمالية التي تكون نسبة الاشعاع فيها معتدلة نسبة لكثرة الغيوم وتكون الرطوبة قليلة مقارنة بالمنطقة الجنوبية التي تكون منخفضة بالرغم من كونها الاقرب لخط الاستواء من بقية مناطق العراق بسبب نسبة الرطوبة العالية (8). من المعلوم ان بغداد تقع على خط عرض (33.23°) شمالاً حيث يؤدي هذا الموقع إلى تحديد زاوية سقوط الشمس وتحديد طول ساعات نهار الصيف بـ (14) ساعة وساعات نهار الشتاء (10) ساعات على هذا الاساس يمكن وضع الخلية الشمسية بصورة افقية او عمودية او مائلة. يعد الوضع المائل أكثر استلاماً للطاقة لذلك يعتبر أكثر فائدة من الوضع الافقي وعموماً تثبت الخلية بحيث تكون مواجهة للجنوب الجغرافي في النصف الشمالي للكرة الأرضية ويميل عن الافق بزاوية تساوي خط العرض للمكان وتكون عندها كمية الاشعاع الساقط اكبر ما يمكن ويمكن حساب أفضل زاوية ميل للوح الشمسي ولاي مدينة من المعادلات التالية (9) :-

$$\cos \theta_z = \sin(\delta) \sin(\theta) + \cos(\delta) \cos(\theta) \cos(\omega) \dots (1)$$

خط عرض المنطقة θ

δ زاوية ميل الشمس ونحصل عليها من الجداول الفلكية المحسوبة او يمكن حسابها مباشرة من المعادلة :-

$$\delta = 23.45 \sin \left(360 \frac{284 + n}{365} \right) \dots (2)$$

n تسلسل رقم اليوم خلال السنة وتتراوح قيمته من (1) في الاول من كانون الثاني الى (360) في

(31) كانون الاول وهذا باعتبار شهر شباط (28) يوماً دائماً وذلك لقلّة التأثير الذي يحصل نتيجة اضافة او طرح هذا اليوم من شهر شباط

ω الزاوية الزمنية ويمكن حسابها من المعادلة ادناه-

$$\omega = (12 - t) * 15 \dots \dots (3)$$

t الزمن بالساعات من وقت الظهر الى الوقت المطلوب باعتبار وقت الظهر يساوي صفر وتكون الاشارة موجبة قبل الظهر وسالبة بعد الظهر بالنسبة لبغداد اظهرت كل الدراسات ان افضل زاوية لميلان اللوح الشمسي هي المساوية لخط العرض وهي تساوي (33°) (9)

كفاءة وقدرة الخلية الشمسية

توجد عوامل عديدة يمكن ان تؤثر في كفاءة الخلية الشمسية منها المواد المصنعة وطرق تصنيعها بالإضافة الى تسرب جزء من التيار الكهربائي خلال نقاط الاتصال والذي يعتمد على درجة الحرارة، بالإضافة الى مصادر خسارة أخرى تتمثل بعكس الخلية لجزء من الإشعاع الشمسي والخسارة الناتجة من المقاومات الكهربائية في الخلية (10) يمكن حساب كفاءة الخلية الشمسية (η) باستخدام العلاقة التالية:-

$$\eta = \frac{P_m}{E \times A_c} \dots \dots (4)$$

حيث

P_m أقصى قدرة للوح الشمسي والناتجة من ضرب التيار Current (A) بالفولتية Voltage (V) (11)
 E الاشعاعية تقاس بوحدة (W/cm^2)
 A_c مساحة اللوح الشمسي بوحدة (Cm^2)

مواصفات المنظومة الشمسية المختارة في الدراسة:-

منذ عام 1959 توجه الباحثون في شركة شارب SHARP اليابانية لتطوير استخدام الخلايا الشمسية (الكهروضوئية) Photovoltaic (وهي عبارة عن محاولات فولتوضوئية تقوم بتحويل ضوء الشمس المباشر إلى كهرباء) حيث كانت السبابة في نصب الخلايا الكهروضوئية في الاقمار الصناعية، وعلى مدى السنوات السابقة مرت بعدة مراحل تطوير وصول الى انتاج $(400Mw)$ بالسنة، في عام 2004 كانت شركة شارب اليابانية المسؤولة عن انتاج (27.1%) من منتوج العالم للخلايا الشمسية، كما ركزت شركة شارب على تطوير المنتج على أساس متطلبات المستهلك. توجد عدة نماذج من الخلايا الشمسية المصنعة من شركة شارب اليابانية تتراوح انتاجيتها من 130 واط 12 فولت حتى 180 واط واعلى من 24 فولت النموذج المستخدم في الدراسة هو من نوع (NTR5E3E Solar Module 175 Watt 24 Volt)، حيث يمتاز النموذج المستعمل بالمواصفات الآتية -

1. قدرة عالية تصل الى 175 واط باستخدام 125 ملمتر من بلورة السيلكون الاحادية single crystal silicon مع كفاءة تحويل تصل الى 13.5% .
2. الخلية الشمسية تحتوي على صمام ثنائي الالتفافية يقلل من انخفاض الطاقة الناجمة عن الظل.
3. شكل سطح الخلية مصمم لكي يقلل من انعكاس ضوء الشمس لكي يدعم كفاءة التحويل والتي قد تصل الى 16.4% .
4. باستخدام طبقة من الزجاج الخفيف الابيض ومانع تسرب الماء واطار من الالمنيوم يسهل من استخدامها .
- 5- توفر تيار مستمر 24 فولت وفولتية عالية .

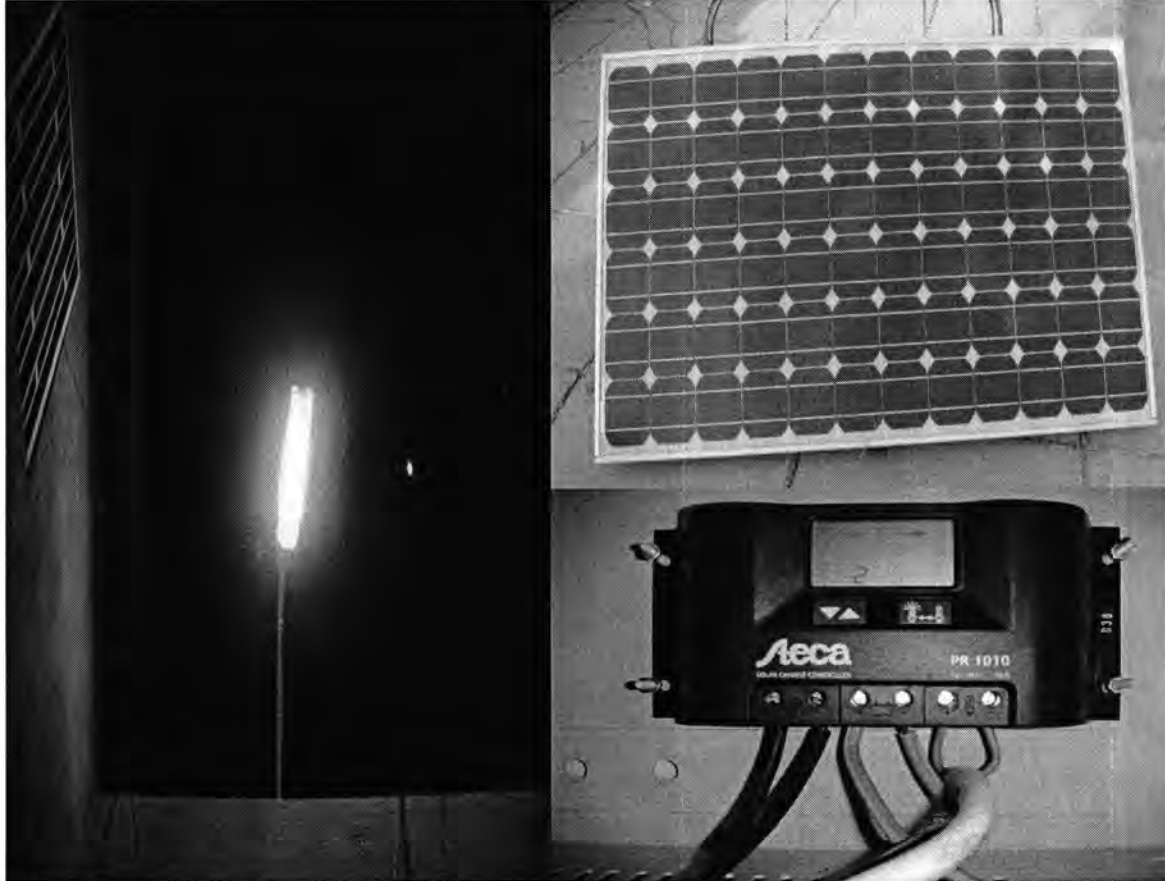
والجدول-1: يمكن ان يلخص اهم خواص هذا النوع من الخلايا الشمسية المستخدمة في الدراسة (12)

جدول-1: خواص الخلية الشمسية من نوع NTR5E3E (12)	
Weight	17 Kg
Series fuse rating	10A
Maximum power	166.3 W (min)
Dimensions	1575 x 826 x 46 mm
Application	DC 24v system

المواد وطرائق العمل

حساب تأثير الغبار على كفاءة المنظومة الشمسية
تم استعارة منظومة شمسية من دائرة كهرباء الوسط لغرض اجراء الدراسة عليها و نصب المنظومة الشمسية المتكونة [لوح شمسي وبطارية عدد اثنان ذات فولتية (13 فولت) ومصباح DC بتيار (2.3A) وفولتية (24 V)] , كما موضح في الشكل (1) , على ارتفاع (4m) والمصباح على ارتفاع (7 m) في حي سكني من جهة الرصافة . لغرض دراسة تأثير الغبار على كفاءة المنظومة الشمسية تم اخذ قراءات لكل من كفاءة البطارية و تيار لوح الخلية و تيار شحن البطارية من لوحة التحكم للمنظومة , بالإضافة الى اخذ قراءات درجات الحرارة وعدد ساعات السطوع وكمية الاشعاع الشمسي الفعلي من محطة الانواء الاتوماتيكية في كلية العلوم قسم علوم الجو في الجامعة المستنصرية (13) والتي لا تبعد كثيرا عن موقع نصب المنظومة . ومن الموقع الالكتروني لنشرة هيئة الانواء الجوية والرصد الزلزالي العراقية لشهر آب (14) . سجلت الحالة الجوية في اليوم الاول والثاني من الشهر عاصفة ترابية خفيفة ثم سجلت غبار حتى منتصف الشهر في حين النصف الثاني من الشهر كانت اغلب الايام صحو . خلال النهار تراوحت كفاءة المنظومة الشمسية بين (99%) و (95%) و سجلت اقل قراءة لعدد ساعات السطوع الفعلية خلال النصف الاول من الشهر . النصف الثاني من الشهر سجلت كفاءة الخلية بين (99-100%) .

سجلت كمية قياس التفريغ لشحن البطارية (Ah - Battery discharging meter) (528Ah) وكمية معدل شحن البطارية من لوح الخلية الشمسية (Ah-Battery charging meter) (650Ah) وكما في الجدول (2).



شكل 1- يبين اجزاء المنظومة الشمسية (اللوح الشمسي، لوحة التحكم، عمود الانارة) المستعملة في

جدول-2: يبين معدلات الاشعاع المستلم خلال النهار وحالة الجو وعدد ساعات السطوع الفعلية وكفاءة المنظومة ودرجة الحرارة خلال شهر آب

تسلسل الايام	معدل درجة الحرارة (C°)	عدد ساعات السطوع الفعلية	حالة الجو	معدلات الاشعاع المستلم خلال النهار (w/m ²)	كفاءة المنظومة
1	36.5	11.7	عاصفة ترابية	482.2	100%
2	37.5	11.5	عاصفة ترابية	477.5	99%
3	37.8	11.3	مغبر	459.4	98%
4	38.6	10.5	مغبر	447.6	98%
5	39.6	10.6	مغبر	468.0	98%
6	40.6	9.8	مغبر	442.6	95%
7	39.8	12.3	صحو	484.2	98%
8	39.3	12	مغبر	480.5	99%
9	39.0	11.9	مغبر	459.5	99%
10	36.3	9.5	مغبر	432.9	98%
11	36.2	12.3	مغبر	469.0	98%
12	36.0	10.6	مغبر	398.9	95%
13	36.2	10.8	مغبر	468.4	98%
14	37.9	12.3	مغبر	472.9	99%
15	37.7	10.6	مغبر	467.0	99%
16	38.0	8.8	مغبر	402.1	99%
17	38.6	12.6	صحو	478.7	100%
18	40.7	12.1	صحو	466.7	100%
19	41.0	12.1	صحو	449.2	100%
20	41.4	11.8	مغبر	434.9	99%
21	41.1	11.9	صحو	429.8	100%

99%	438.6	مغبر	11.9	41.7	22
99%	415.0	صحو	11.6	40.2	23
100%	456.4	صحو	12.1	38.3	24
100%	446.4	صحو	12.1	39.3	25
100%	416.4	صحو	11.1	37.7	26
100%	435.1	صحو	11.8	36.5	27
100%	406.0	صحو	11	37.6	28
100%	423.9	صحو	11.5	38.2	29
99%	402.8	مغبر	8.5	36.2	30
100%	442.0	صحو	11.3	35.5	31

ايجاد افضل زاوية لميلان اللوح الشمسي

لمعرفة افضل زاوية يستلم بها اللوح الشمسي افضل كمية اشعاع تم تغير زاوية ميلان اللوح الشمسي بثلاث زوايا مختلفة ($35^\circ, 40^\circ, 60^\circ$). تم تسجيل القراءات في يوم صحو لكل من الاشعاع الشمسي الساقط على اللوح الشمسي بواسطة جهاز اللوكسميتر، وفولتية اللوح الشمسي التي يرمز لها (V_{oc}) والتيار اللوح الشمسي والذي يرمز له (I_{sc}) بواسطة جهاز الافوميتر ذو مقياس للتيار والفولتية المباشرة (DC) اما درجة الحرارة فقد استخدم المحرار الزئبقي لقياسها وكما في الشكل (2) الذي يبين اجهزة القياس المستخدمة.



شكل 2- الاجهزة المستخدمة لقياس الحرارة والتيار والفولتية

ولغرض حساب كفاءة اللوح الشمسي وللزوايا الثلاثة وبأستخدام المعادلة (4) حيث كمية الاشعاع ع (1000 w/m^2) ومساحة اللوح الشمسي (1.125 m^2) , كما تم حساب كفاءة اللوح الشمسي

وللزوايا الثلاثة وباستخدام المعادلة (4) ولكن في حالة ربط المصباح , وفيما يلي جداول تبين القياسات المسجلة وللزوايا المذكورة اعلاه –

Location : Baghdad

Angle: 60°

Longitude: 44°

Latitude: 33°

Date: 21/10/2009

Sunrise- 6:11

Sunset- 5:21

No. Of daily hour: 11:10 h

Weather: clear

Hours(h)	Irradiance(Lux)	V _{oc} (V)	I _{sc} (A)	T(°C)
8 am	20200	40	1.1	25
9 am	36000	40	2.5	28
10 am	61500	39	3.3	32
11 am	67500	38.5	3.9	35
12 am	75000	38	4.8	38
1pm	70000	38	4.6	39
2pm	61300	38.1	4.4	38
3pm	13100	37.3	0.8	36
4pm	8900	36.9	0.5	34
5pm	1780	33	0.1	31
5:21pm	50	8	0	30

جدول- 5 : يمثل القراءات المباشرة لكل من كمية الاشعاع المستلم والتيار والفولتية ودرجة الحرارة خلال فترة زمنية محددة عندما تكون زاوية ميلان اللوح الشمسي 60°

والذي يمكن الحصول على النتائج التالية-

V _{ocM} (V) Max. voltage	I _{scM} (A) Max. Current	P _M (W) Max. Power	Solar cell Efficiency%
40	4.8	192	17

كما يمكن الحصول على المعلومات التالية من لوحة التحكم وكما موضح في الجدول ادناه-

جدول - 6 : كفاءة البطارية وتيار لوح الخلية وتيار شحن البطارية من لوحة التحكم للمنظومة عندما تكون زاوية ميلان اللوح الشمسي 60°

Hour (h)	Voltage Battery (V)	Module current (A)	Power (W)	Charging current (A)	Ah-Battery charging meter(Ah)	Ah-Battery discharging meter(Ah)	Efficiency of Battery %
8 am	26	0.9	23.4	0.9	386	360	99%
9 am	26.4	2.3	60.72	2.3	388	360	100%
10 am	26.6	3.1	82.46	3	390	360	100%
11 am	26.8	3.6	96.48	3.5	394	360	100%
12 am	27.7	4.3	119.11	4.3	400	360	100%
1pm	28.4	3.9	110.76	3.1	402	360	100%
2pm	28.4	3.4	96.56	1.1	404	360	100%
3pm	26.6	0.6	15.96	0.3	405	360	100%
4pm	26.6	0.4	10.64	0.1	405	360	100%
5pm	26.1	0.1	2.61	0	405	360	100%
5:21pm	25.6	0	0	0	405	361	100%

والذي يمكن الحصول على النتائج التالية-

$V_M(V)$ Max. voltage	$I_M(A)$ Max. Current	$P_M(W)$ Max. Power	Solar cell Efficiency%
28.4	4.3	122.12	10.9

Location: Baghdad

Longitude: 44°

Sunset- 5:23

No. Of daily hour:

Sunrise- 6:09

11:14 h

Angle: 40°

Latitude: 33°

Date: 19/10/2009

Weather: clear

: يمثل القراءات المباشرة من اللوح الشمسي لكل من كمية الاشعاع المستلم والتيار والفولتية ودرجة 3 جدول -
40° الحرارة خلال فترة زمنية محددة عندما تكون زاوية ميلان اللوح الشمسي

Hours(h)	Irradiance(Lux)	V _{oc} (V)	I _{sc} (A)	T(C°)
8 am	23000	40.1	1.3	28
9 am	35400	39.5	2.6	30
10 am	52000	39.1	3.5	33
11 am	59000	38.9	4.2	35
12 am	62000	38.2	4.8	37
1pm	57000	38	4.5	39
2pm	37500	38	3.4	39
3pm	11400	37.1	0.8	37
4pm	6900	36.5	0.5	36
5pm	1120	27.7	0	32
5:23pm	45	7	0	30

والذي يمكن الحصول على النتائج ادناه-

V _{ocM} (V) Max. voltage	I _{scM} (A) Max. Current	P _M (W) Max. Power	Solar cell Efficiency%
40.1	4.8	192.48	17.1

كما يمكن الحصول على المعلومات التالية من لوحة التحكم وكما موضح في الجدول ادناه-

جدول-4: كفاءة البطارية وتيار لوح الخلية وتيار شحن البطارية من لوحة التحكم للمنظومة عندما تكون زاوية ميلان اللوح الشمسي 40°

Hour (h)	Voltage Battery (V)	Module current (A)	Power (W)	Charging current (A)	Ah-Battery charging meter(Ah)	Ah-Battery discharging meter(Ah)	Efficiency of Battery (%)
8 am	26	1	26	1	344	324	99%
9 am	26.4	2.1	55.44	2.1	346	324	99%
10 am	26.6	3.5	93.1	3.4	349	324	99%
11 am	26.8	3.8	101.84	3.7	352	324	99%
12 am	27.2	4.4	119.68	4.3	356	324	100%
1pm	28.4	4.1	116.44	3.6	361	324	100%
2pm	28.3	2.9	82.07	1.2	364	324	100%
3pm	28.3	0.6	16.98	0.5	364	324	100%
4pm	27.6	0.3	8.28	0.2	365	324	100%
5pm	26.4	0	0	0	365	324	100%
5:23pm	25.7	0	0	0	365	325	100%

والذي يمكن الحصول على النتائج ادناه-

$V_M(V)$ Max. voltage	$I_M(A)$ Max. Current	$P_M(W)$ Max. Power	Solar cell Efficiency%
28.4	4.4	124.96	11.1

Location : Baghdad

Longitude: 44°

Date: 26/10/2009

Sunrise- 6:15

No. Of daily hour: 11:01 h

Angle: 35°

Latitude: 33°

Sunset- 5:16

Weather: clear

جدول 7-: يمثل القراءات المباشرة لكل من كمية الاشعاع المستلم والتيار والفولتية ودرجة الحرارة زمنية محددة عندما تكون زاوية ميلان اللوح الشمسي 35°				
8 am	20600	40.4	1.5	26
9 am	41600	40	2.4	27
10 am	60200	39.5	3.3	30
11 am	66800	39.1	4.1	32
12 am	69000	39	4.9	36
1pm	63000	38.6	4.4	37
2pm	45000	38.6	3.4	36
3pm	13400	38	0.8	33
4pm	8220	37.3	0.5	31
5pm	1120	30	0	29
5:16pm	40	8	0	26

والذي يمكن الحصول على النتائج التالية-

$V_{ocM}(V)$ Max. voltage	$I_{scM}(A)$ Max. Current	$P_M(W)$ Max. Power	Solar cell Efficiency%
40.4	4.9	197.96	17.6

دراسة ميدانية عن تأثير الغبار على كفاءة المنظومة الشمسية وإيجاد أفضل زاوية لميلان اللوح الشمسي للمنظومة المستخدمة في انارة شوارع مدينة بغداد

اماني واسراء

كما يمكن الحصول على المعلومات التالية من لوحة التحكم وكما موضح في الجدول ادناه-

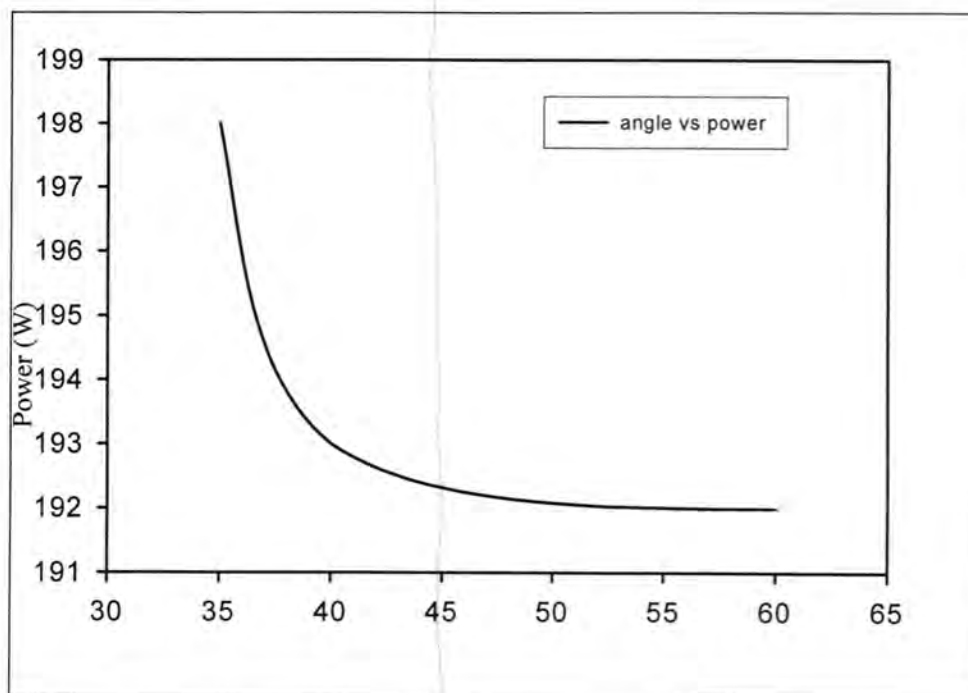
جدول-8: كفاءة البطارية وتيار لوح الخلية وتيار شحن البطارية من لوحة التحكم للمنظومة عندما تكون زاوية ميلان اللوح الشمسي 35°

Hour (h)	Voltage Battery (V)	Module current (A)	Power (W)	Charging current (A)	Ah-Battery charging meter(Ah)	Ah-Battery discharging meter(Ah)	Efficiency of Battery %
8 am	26	1.3	33.8	1.3	465	435	89%
9 am	26.3	1.9	49.97	1.9	466	435	89%
10 am	26.6	3.1	82.46	3	469	435	89%
11 am	27	3.7	99.9	3.6	473	435	90%
12 am	27.7	4.5	124.65	4.4	477	435	91%
1pm	28.3	3.6	101.88	3.5	480	435	91%
2pm	28.5	2.9	82.65	2.2	483	435	93%
3pm	27	.7	18.9	.7	484	435	94%
4pm	26.8	.4	10.72	.4	485	435	94%
5pm	26.4	0	0	0	485	435	95%
5:16pm	25.5	0	0	0	485	436	95%

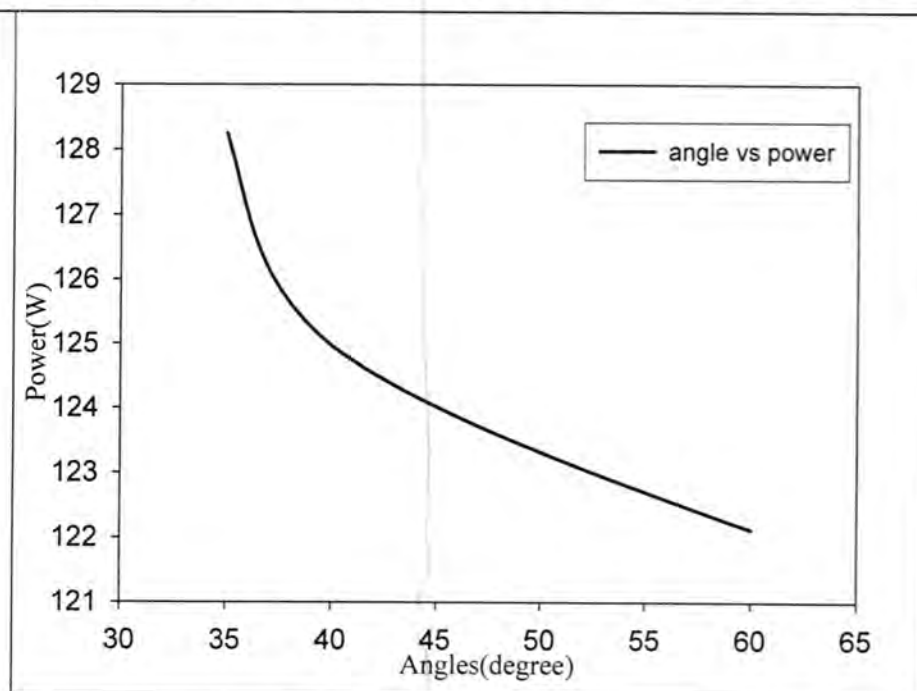
والذي يمكن الحصول على النتائج التالية-

$V_M(V)$ Max. voltage	$I_M(A)$ Max. Current	$P_M(W)$ Max. Power	Solar cell Efficiency%
28.5	4.5	128.25	11.4

تم رسم علاقة بيانية بين القدرة المستحصلة من اللوح الشمسي ولوحة التحكم مباشرة على المحور الصادي مع الزوايا على المحور السيني. وكما في الاشكال (4,3)-

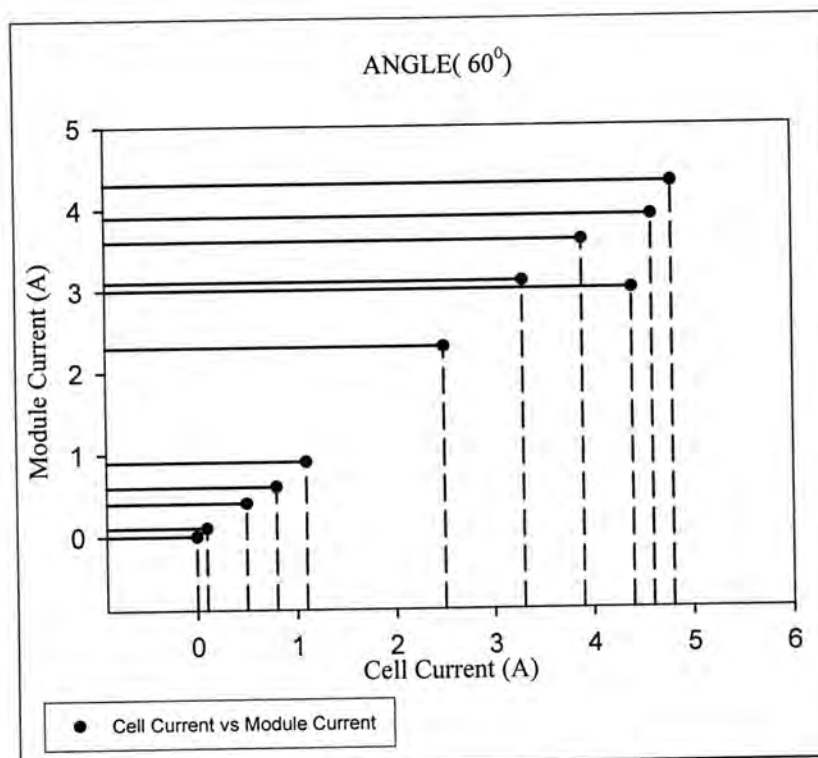


شكل-3: علاقة بيانية بين القدرة المستحصلة من اللوح الشمسي وزوايا ميلان اللوح الشمسي (40° , 60°)

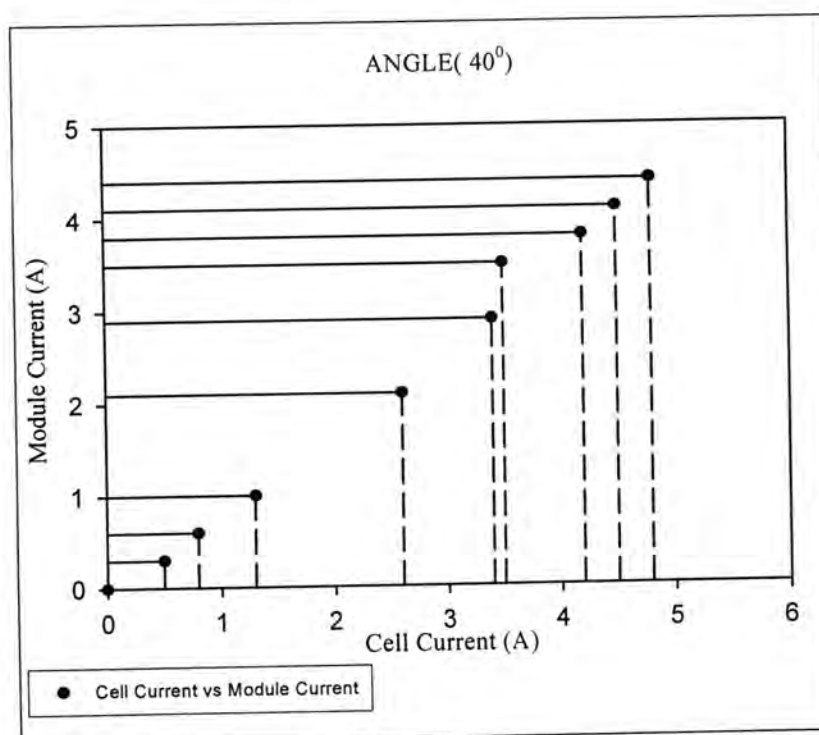


شكل-4: علاقة بيانية بين القدرة المستحصلة من لوحة التحكم مباشرة وزوايا ميلان اللوح الشمسي (40° , 60°) (35° ,

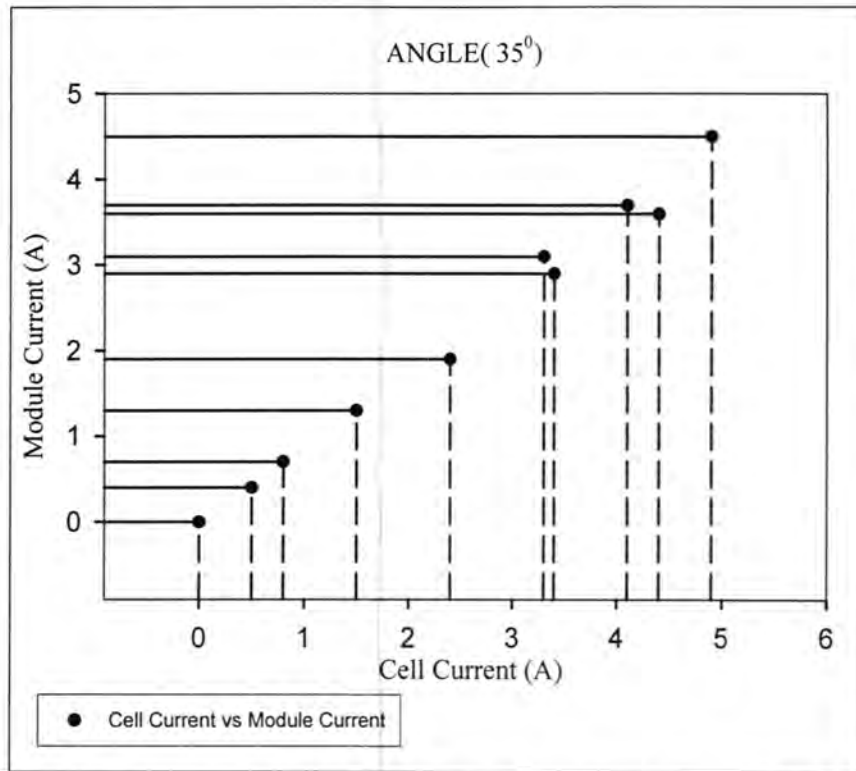
تم رسم علاقة بين التيار المباشر للوح الشمسي على المحور الصادي وتيار المقاس من لوحة التحكم على المحور السيني وللزوايا الثلاث وكما مبين في الاشكال (4,5,6)-



شكل-5: علاقة بيانية بين التيار المباشر للوح الشمسي والتيار المقاس من لوحة التحكم للزاوية (60°)

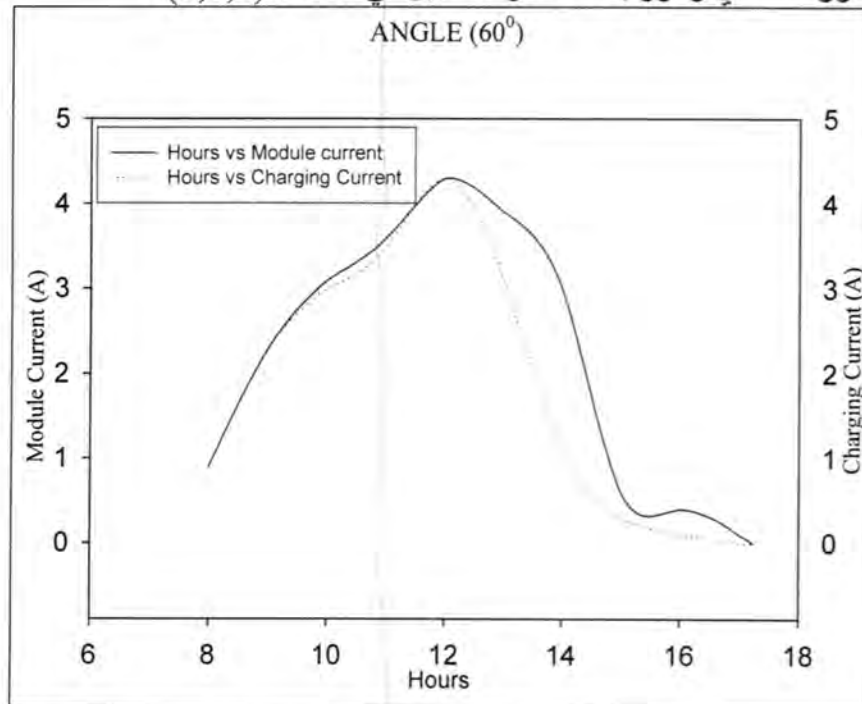


شكل-6: علاقة بيانية بين التيار المباشر للوح الشمسي والتيار المقاس من لوحة التحكم للزاوية (40°)

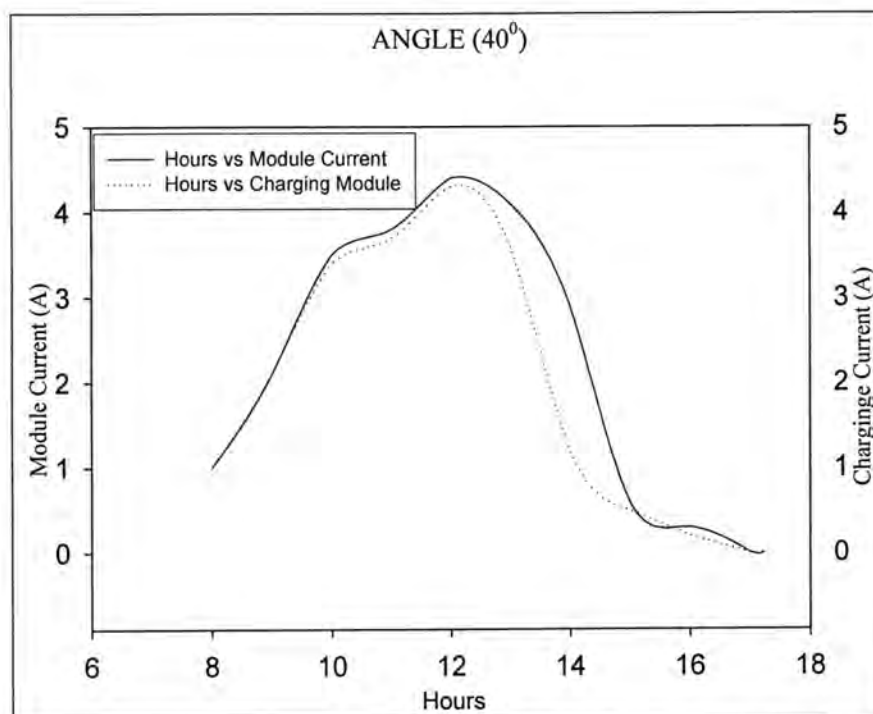


شكل-7: علاقة بيانية بين التيار المباشر للوح الشمسي والتيار المقاس من لوحة التحكم

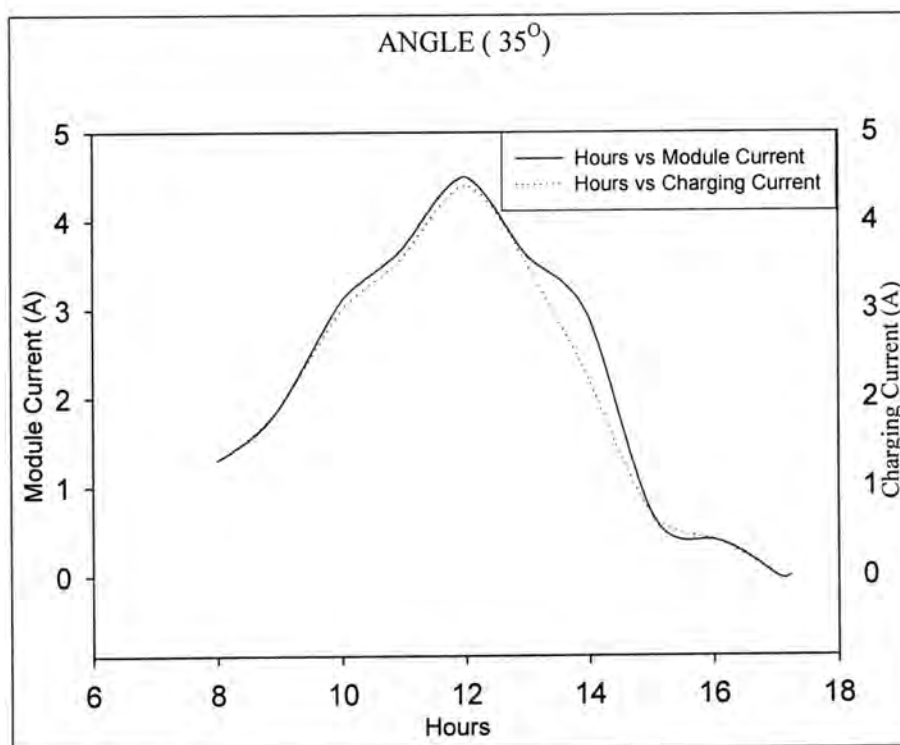
تم رسم علاقة بيانية بين عدد الساعات على المحور السيني والتيار المأخوذ من لوحة التحكم والتيار الشحن على المحور الصادي وللزوايا الثلاث وكما مبين في الاشكال (7,8,9)-



شكل-8: علاقة بيانية بين عدد الساعات والتيار المأخوذ من لوحة التحكم والتيار الشحن للزاوية (60°)



شكل-9: علاقة بيانية بين عدد الساعات والتيار المأخوذ من لوحة التحكم والتيار الشحن للزاوية (40°)



شكل-10: علاقة بيانية بين عدد الساعات والتيار المأخوذ من لوحة التحكم والتيار الشحن للزاوية (35°)

ومن ذلك يمكن ان نستنتج:

• (حساب تأثير الغبار على كفاءة المنظومة الشمسية)

1. كفاءة المنظومة الشمسية خلال النصف الاول من شهر آب تراوحت بين (99%) و (95%) بينما في النصف الثاني من الشهر تراوحت بين (99-100%) بسبب ان عدد الايام التي فيها غبار في النصف الاول اكثر من النصف الثاني للشهر وعدد ساعات السطوع الفعلية كانت في النصف الاول اقل من النصف الثاني للشهر.
2. اعلى كمية شحن كانت (12A) امبير للزاوية (35°) ثم (20 A) للزاوية (40°) واقل قيمة للزاوية (60°) وهي (18 A).
3. المصباح استمر يعمل لمدة ثمان ساعات بشكل مستمر بالرغم من تذبذب كفاءة البطارية لم يؤثر على عمل المصباح بسبب معدل شحن البطارية كان اعلى من معدل استهلاك البطارية حيث منذ بدا عملية النصب حتى نهاية شهر آب كانت كمية قياس التفريغ شحن البطارية Battery (Ah-discharging meter) يساوي (528) وكمية معدل شحن البطارية من لوح الخلية الشمسية (Ah-Battery charging meter) يساوي (650) .

• (ايجاد افضل زاوية لميلان اللوح الشمسي)

1. التيار المباشر للوح الشمسي قريب جدا من تيار المقاس من لوحة التحكم للزاويا الثلاثة وهذا يعني ان كمية الخسارة الناتجة بسبب السلك الكهربائي الواصل بين لوح الخلية الشمسية والبطارية قليلة .
2. كمية الشحن خلال النهار كان للزاويا (40°, 35°) متقاربة (20-21) امبير للساعة وللزاوية (60°) كان (19) امبير للساعة .
3. التيار المقاس من لوحة التحكم قريب من تيار الشحن منذ بدا شروق الشمس حتى منتصف النهار تقريبا ولكل الزوايا ومن ثم يبدأ تيار الشحن يقل تدريجيا عن التيار المقاس حتى يصل التيار بين صفر عند وقت الغروب للزاويا الثلاث.
4. تيار الشحن في الزاوية (35°) كان اقرب الى التيار المقاس من لوحة التحكم من الزاوية (40°) والزاوية الاخيرة اقرب من (60°).
5. اعلى قدرة سجلت كانت للزاوية (35°) وبعدها الزاوية (40°) ومن ثم زاوية (60°).
6. سجلت اعلى كفاءة في حالة اللوح الشمسي (بدون حمل) وللزاويا الثلاثة وكانت اعلى كفاءة للزاوية (35°) ومقدارها (17.6%)
7. سجلت اعلى كفاءة في حالة اللوح الشمسي مع ربط حمل وللزاويا الثلاثة وكانت اعلى كفاءة للزاوية (35°) ومقدارها (11.4%)

التوصيات

1. نصب جميع المنظومات بزاوية (35°) لحصول على اعلى كفاءة.
2. ربط لوحة التحكم للمنظومة بجهاز الحاسوب لخرن قراءات ساعية لغرض اجراء البحوث وايجاد افضل القياسات للمنظومة.
3. ربط ماسحة على لوح الشمسي لغرض الصيانة تعمل مع المنظومة.
4. يمكن برمجة عمل المصباح للعمل لمدة اكثر من ثمان ساعات.

المصادر

1. عياش, سعود يوسف: تكنولوجيا الطاقة البديلة, (1981).
2. Tsuji T., Development of photovoltaic system 2nd space solar cells in Japan, (1985)
3. V.K. Goel, Ran Chandra and B.C. Raycltudhuri ,Experimental Investig -ation on Single-Absorber Solar Air Heaters,:343-349(1987).
4. A.Lewis, Solar and wind Technology, 4.(3) :407-410(1987).
5. Mahmoud M., Jordan 's first photovoltaic water pumping system, Royal scientific society, Amman Jordan :75-84(1985)
6. S.I. Al-Azzawi and N.A.Zeki: The Wind Power Potential in Iraq (1986)
7. العبادي, عبد العزيز محمد حبيب, الطاقة الشمسية في العراق, دراسة في جغرافية العراق, مجلة الجغرافية العراقية, (22) (1990)
8. Iqbal, m, An introduction to solar radiation .Academic Press, Canada (1983)
9. فاطمة عبد الحسين ونهاد محمد, تطوير مجمع شمسي هوائي بأستخدام مواد الخزن الحراري المتغيرة الطور ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), (2008)
10. Energy conversion efficiency, Wikipedia free encyclopedia en.wikipedia.org/wiki/ Solar_cell
11. The Basic Physics and Design of III-V Multifunction Solar Cells, :3
12. SHARP a world leading solar energy, www.sharp-solar.com
13. محطة الانواء الاتوماتيكية -قسم علوم الجو/ كلية العلوم/ الجامعة المستنصرية. تسجيلات غير منشورة
14. الهيئة العامة للانواء الجوية والرصد الزلزالي العراقية <http://www.meteoseism.gov.iq>