

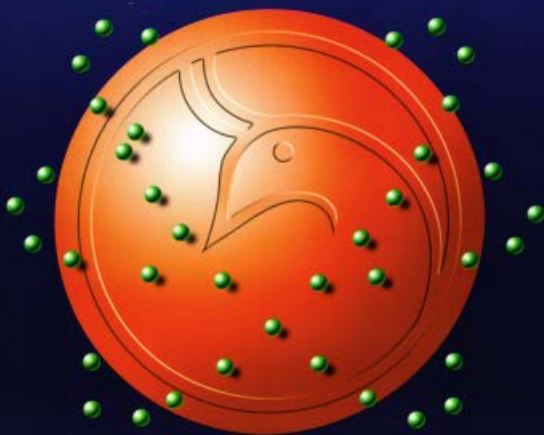


Al-Mustansiriyah

ISSN 1814 - 635X

Journal of Science

Vol. 24, No. 6, 2013



Issued by College of Science - Mustansiriyah University

Al-Mustansiriyah Journal of Science

Issued by College of Science, Al-Mustansiriyah
University, Baghdad, Iraq

Editor -in-chief
Prof. Dr. Redha I. AL-Bayati

Editorial Board

Dr. Inaam Malloki	Member
Dr. Fatin Fadhil	Member
Dr Iman Natiq	Member
Dr. Ibrahim R. Agool	Member
Dr. Monim H. Al-jiboori	Member
Dr. Omar Abbas	Member
Dr. Kareem Qasim	Member
Dr. Saad Owaid	Member

Consultant Committee

Dr. Tariq Salih Abdul-Razaq	Member
Dr. Hasan Hashim	Member
Dr. Tariq Suhail Najim	Member
Dr. Ali Hussein Dehya	Member
Dr. Abd Al-Muneam Salih	Member
Dr. Layla Salih	Member

Technical Personnel

Hamssa Ali Ahmed
Maysaa' Nazar Mostafa
Varant H. Samo'el
Shatha J. Mohammed

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 AND 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. 50 thousand is charged upon a Receipt of the paper and 25 thousand upon the acceptance for publication for their ID. 75 thousand should be paid for the editorial board.

CONTENTS

	Page No.
Epidemiological Study to Investigate a Possible Vector of Visceral Leishmaniasis in the Central Region of Iraq Mohammed J. L. Al – Obaidi; Khowla Ibrahim; Tamara Adnan; Estabraq Abd Al Hadi; Estabraq Akram; Zainab Qazi; and Lina Talal	1-12
Synthesis and Characterization of Cr (III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II) & Hg(II) Complexes with a New Bidentate Ligand 2(2,4-Dinitrophenyl Hydrazen) Benzothiazole Hanaa Hassan Al-Bajalan, Enas Zuheir Muhamed, Wassen Kahtan Abdulamir and Asmaa Abdulbaqi Maryoosh	13-20
Synthesis of New heterocyclic rings derived from 4- methyl coumarin Redha I.H.AL-Bayati, Shakeeb Majeed AL-Sayed and Sahar Balkat	21-30
Synthesis of new 3-(2-amino ethyl) -2-methylquinazolin-4(3H)-one derivatives Firyal W. Asker , Redha I. Al-Bayati and Hanaa A. Al-Tamemi.	31-40
Preparation and characterization of binuclear {Cr(III),Mn(II),Co(II),Ni(II)} complexes with 1,4-Bis-[carbamido -4-p-bromo phenyl-2,3-dihydrothiazole-2-thione]phenyl Nawal Daami Resin	41-48
Synthesis, Characterization and Biological activity of Azo-linked Schiff Base Ligand Type (ONO) and its Complexes with Cr ^{III} , Mn ^{II} and Fe ^{II} Ions Hasan. A. Hasan, B.M. Sarhan, W. M. Alwan	49-64
Synthesis o New 1, 3-Oxazole And Imidazole-5-One Derived From 4-Hdroxy Benzaldehyde Redha I.H.AL-Bayati, Mazin J. Habib and Sahar A. Kadhem	65-74
Simulink Models For The Designing of Double Polepiece Magnetic Lenses Ali Hadi Hassan Al- Batat	75-88
Two Dimensional Ising Model Estimation With Monte Carlo Method For Different Lattice Sizes Dhia'a Khalid. Kh.	89-100
Generalized of Optimal Codes N.A.M. Al-seraji	101-108
Critical Values For Co integration Tests Dahir A. Reda	109-118
Software Development UML Team Viewer Over the Cloud Using Multi-Agent Zeyad Farooq Lutfi	119-128
A Regional-Scale Forecasting by Nondivergent Barotropic Model Thaer O. Roomi	129-140

Epidemiological Study to Investigate a Possible Vector of Visceral Leishmaniasis in the Central Region of Iraq

Mohammed J. L. Al – Obaidi; Khowla Ibrahim; Tamara Adnan; Estabraq Abd Al Hadi; Estabraq Akram; Zainab Qazi; and Lina Talal

Tropical Biological Research Unit, College of Sciences, University of Baghdad

Received 17/12/2012 – Accepted 29/4/2013

الخلاصة

تم إجراء دراسة وبائية في منطقة المحمودية (50 كم جنوب بغداد) للتحري عن ناقل حيوي محتمل لطفيلي اللشمانيا. هذه المنطقة تعد موبوءة بمرض اللشمانيا إستناداً إلى إحصائيات المؤسسات الصحية في المنطقة. بدأت الدراسة من شهر آب إلى شهر تشرين الثاني من العام 2001. إستخدمت مصائد حشرية ضوئية متخصصة لجمع الحشرات ليلاً. تم جمع الحشرات من داخل الأبنية Indoor كالمنازل وأماكن تربية الحيوانات ومن خارج الأبنية Outdoor كجحور الجرذان والأشجار الحقلية. تم نقل الحشرات إلى المختبر وعزلت وشخصت إستناداً إلى المفاتيح التشخيصية في وحدة الأبحاث البايولوجية للمناطق الحارة في كلية العلوم جامعة بغداد. أغلب الحشرات المجموعة كانت تعود إلى ثلاثة أنواع هي *Phlebotomus papatasi* (45%) و *Phlebotomus alexandri* (35%) و *Sergentomyia baghdadis* (20%). تم تشريح 896 أنثى متغذية من ذبابة الرمل (الحرمن) فوجد أن 32 حشرة منها تحتوي على الطفيليات. تم زراعة خمس عينات من الطفيليات في وسط زرعي للتأكد من نوع الطفيليات. الوسط الزرعي كان ملوثاً لذا فالمحاولات مستمرة للحصول على مزرعة نقية لكشف إمكانية نقل الحشرة لأكثر من نوع من الطفيليات. تم تسجيل وجود للطفيليات في النوع *Phlebotomus papatasi* فقط. هدف الدراسة هو التحري عن نوع الناقل الحيوي المحتمل لمرض اللشمانيا في منطقة المحمودية.

ABSTRACT

An epidemiological study in Al-Mahmmodiya (50 km south Baghdad) to investigate a possible vector of *Leishmaniasis* were applied. This region is considered as a foci of *Leishmaniasis* according to the health association statistics. CDC light traps were used to collect the insects nightly. Insects were collected by Indoor application as human dwellings and animal shelters and Outdoor application as rodent's barrows and field trees. Sand flies were transported to the laboratory, isolated and identified according to the identification keys in Tropical Biological Researches Unit at the Collage of Science / University of Baghdad. Most of the collected sand flies were belonging to three species *Phlebotomus papatasi* Scopoli (45%), *Phlebotomus alexandri* Sinton (35%) and *Sergentomyia baghdadis* Adler & Theodor (20%). About 896 feeding females of sandflies were dissected; only 32 ones were infected with the parasites identified as *Leishmania* spp. five samples were cultured in parasite media to insure the type of parasite. Only the specie of *Phlebotomus papatasi* was containing parasites inside. The culture media was contaminated, so the attempts to get pure culture to discover the possibility of transport another type of parasite are continue. The aim of the study is to investigate a possible vector of *Leishmaniasis* in Al-Mahmmodiya region.

INTRODUCTION

Leishmaniasis is a parasitic disease caused by parasitic protozoa of the genus *Leishmania* spp. [1]. Cutaneous Leishmaniasis (CL) is known by many names as Baghdad boil, Delhi boil, Aleppo boil and Orient sore. Also Visceral Leishmaniasis (VL) is known as kala- azar or black fever [2].

Symptoms of CL may include , Breathing difficulty, Skin sores, which may become a skin ulcer that heals very slowly , Stuffy nose,

runny nose, nose bleeds, swallowing difficulty, Ulcers, wearing away (erosion) in the mouth, tongue, gums, lips, nose, and inner nose. Systemic Visceral infection in children usually begins suddenly with cough, diarrhea, fever and vomiting. Adults usually have a fever for 2 weeks to 2 months, along with symptoms such as fatigue, weakness, and appetite loss. Weakness increases as the disease gets worse [3]. Other symptoms of systemic VL may include, abdominal discomfort, fever that lasts for weeks, may come and go in cycles, night sweats, scaly, gray, dark, ashen skin, thinning hair and weight loss swelling of the spleen and liver, and anemia [4].

The most immediate form of protection to disease is preventing sand fly to bite us. We can prevent a bite by putting fine mesh netting around the bed (in areas where the disease occurs), screening windows, wearing insect repellent and wearing protective clothing. There are no vaccines or drugs that prevent Leishmaniasis [5]. The World Health Organization is providing technical and logistic support to reduce the incidence of Leishmania in Iraq through early diagnosis and response, spraying and fogging campaigns, provision of long-lasting insecticide treated bed nets, training inside and outside Iraq, entomological surveillance, rodent control activities, and increasing of community awareness [6].

The reduction in the incidence of both Malaria and Leishmaniasis was attributed to the comprehensive package of prevention and control activities conducted by the Iraqi Ministry of Health with technical and logistics support from the World Health Organization [7].

WHO has classified *Leishmaniasis* as emerging, uncontrolled and estimates that the disease infects two million new cases each year. The disease is widespread and may cause problems throughout the Mediterranean regions and the Middle East including Iraq [8]. There are 12 million people infected worldwide, and Leishmaniasis threatens 350 million people in 88 countries [9]. Over than 90% of Leishmaniasis is occur in Afghanistan, Algeria, Iran, Iraq, Saudi Arabia, Syria, Brazil and Peru [10]. Many researchers interested during the last century on the studies of Iraqi sand flies and their possible relations with both CL and VL in Iraq [11]. But relatively few studies have examined the temporal and geographic distribution of sand flies throughout the country [12]. The total incidence rate of cutaneous Leishmaniasis in Iraq varies from 2.3 cases per 100000 people to 45.5 cases per 100000 people. Baghdad considered as endemic area with both CL and VL [13].

There are two kinds of Leishmaniasis in Iraq *L tropica*, the agent of anthroponotic cutaneous Leishmaniasis (ACL) and *L. major*, the agent

of zoonotic cutaneous Leishmaniasis (ZCL). Both ACL and ZCL were reported as causative agents of Leishmaniasis in Iraq. ACL is found mainly in suburban areas. VL is common in rural areas around Baghdad and about 92% of patients are at the first three years of age [14].

The traditional foci of Leishmaniasis are Diala Bridge, Medain, Sowira, Aziziya, Kahn Bane saad, Taji, Falowja, Abo-Greeb, Mahmmodiya, Latifiya, Nommaniya, Missan, Thiqr and Alhawaja districts [15].

Human are infected via the bite of phlebotomine sandflies, which breed in forest areas, caves, or the burrows of small rodents [16].

The disease is probably transmitted among people and animals by anthropophilic species of the genus of *Phlebotomus* and *Sergentomyia*, Phlebotominae, Psychodidae and Diptera. Phlebotomine sand flies are of widespread importance in the transmission of *Leishmania* pathogens in Iraq [17].

Phlebotomus papatasi (Diptera: Psychodidae) is a vector of sand fly fever virus and *Leishmania major*, which causes CL [18]. *Phlebotomus alexandri* is a vector of *L. donovani* and is a suspected vector of *L. infantum*, both of which cause VL [19]. The suspicion is directed towards the anthropophilic species of *Phlebotomus papatasi*, *P. alexandri*, *P. sergenti*, *P. clydi*, *Sergentomyia baghdadis*, *S. sintoni*, *S. squamipleuris* and *S. palestinensis*. In the central region of Iraq the *P. papatasi* consisted about 95% of the total number of sand fly species [20].

The sand flies of Iraq were described by [21, 22 and 23]. Most recently, Abul-Hab and Ahmed reported 14 species of phlebotomine sand flies in Iraq to include six species of *Phlebotomus* and eight species of *Sergentomyia*. Of these 14 species, *Phlebotomus papatasi* Scopoli, *Phlebotomus sergenti* Parrot, and *Phlebotomus alexandri* Sinton are the only anthropophilic sand flies considered to be important vectors of *Leishmania* in Iraq [24]. *P. sergenti* and *P. papatasi* are almost certainly the primary vectors of *Leishmania tropica* and *Leishmania major* [25]. Sukkar has suggested that *P. papatasi* was also the primary vector of VL [26]. However, *P. papatasi* is a restricted vector and is incapable of transmitting any species of *Leishmania* other than *L. major* [27]. Some studies were indicating that *P. alexandri* should be considered a potential vector of VL in Iraq [28]. Abul-Hab and Ahmed reported that *P. alexandri* was the second most abundant and widely distributed species of *Phlebotomus* in Iraq and that because it was often associated with humans it should be considered a potential vector of Leishmaniasis [29].

P. papatasi ranges from Morocco and Spain, across the Mediterranean Basin to India and south to parts of the Sudan and Ethiopia [30]. *P. papatasi* is most abundant in areas with a mean minimum temperature

of 16°C and mean maximum temperature of 44°C from May to October. It can be found at elevations ranging from near sea level to over 1100 m [31]. *P. alexandri* ranges from Spain and Morocco east to the mountains in northwestern China and as far south as southern Ethiopia. This species has been recorded at elevations ranging from sea level to 1500 m above sea level [32].

Characterizing the distribution and ecology of these vector species would be valuable in better understanding the epidemiology of sand fly fever and Leishmaniasis. Researchers were developing a model of *P. papatasi* distribution in Southwest Asia based on weather and the normalized difference vegetation index (NDVI). The vectors of VL in Iraq are different from that of the Mediterranean area. This is due probably to the wide variation in Iraqi fauna caused by the geographical situation [33].

The central region of Iraq is a very wide alluvial plain; its elevation is from 36 m. -300 m.a.s.l. The climate is of a desert and semi-desert. During the last few years the dusty days increased due to dry season. The trees of *Dactylifera*, *Citrus siensis*, *Morus aibus*, *Pyrus cpmminus*, etc. cover the region. The main occupations of villagers are agriculture, poultry farms and catties. The aim of this study was twofold: to decide the incidence of Leishmaniasis vectors in Al-Mahmmodiya District, and to make sure the type of parasite that carried by these vectors.

MATERIAL AND METHODS

STUDY AREA

One station (Al- Mahmmodiya about 50 km. south of Baghdad) was selected in this endemic area according to the following:

1. The high number of reported cases of Visceral Leishmaniasis in the three last years.
2. The high density of sand flies.
3. The possible canine Leishmaniasis and high number of species of rodents.
4. To use the data of earlier studies which had been conducted in the area as a baseline data.
5. The station is lying in Al-Rasheed district in an area called Abo-Hdlan village which has many cases of the Leishmaniasis.

COLLECTION AND EXPERIMENTS

Two CDC light traps were used in collecting of sand flies (model 512, John W. Hock Company, Gainesville, FL).

1. Collection of sand flies was begun in July continuing to November 2001.

2. Collection of sand flies was twice in week at 32 times along the study.
3. Sand flies were collected in two ways Indoor and Outdoor applied.
4. Collection of sand flies was from different of sand flies habitats, as human dwellings, animal shelters, near rodent's barrows and on the field trees.
5. CDC light traps were provided with collection cups with suitable standard mesh with moisture cotton piece.
6. Sand flies were transported to the laboratory handling not to direct exposure to sunlight to stay alive.
7. Sand flies were anaesthetized by cigarette fog.
8. Sand flies were identified by microscope to isolate males by genitalia while spermatheca, ciborium and pharynx was performed the female's identical [35].
9. Collected Sand flies were dissected at the next days.
10. The gut was exposed to search of flagellate. When parasite presented inoculation take place in the media. The females were kept alive with 0.5 ml. Gentamicin (or ampicillin) 500 u/ml, and 0.6 % Na Cl. Smears of midgut of feeding sand flies were done with sterile slides washed in 95% methanol alcohol, then fixed with 95% formaldehyde before staining with Giemsa stain; this simple technique offered the isolation of *Leishmania sp.* from the infected females.

STATISTICAL ANALYSIS

T-test was used to compare means of:

- Indoor and outdoor methods
- Types of sand fly species
- Collected places
- Months of collection

RESULTS AND DISCUSSION

Big number of collected sand flies in this study in total 11201 during 2 traps nights, with 90% of traps containing sand flies. Whereas most other recent studies are collecting less than 5,000 sand flies [22, 23, and 26]. CDC light traps that used in this study are a suitable method to collect the sand flies. Also light traps have been commonly used for the collection of sand flies. While other studies were used different collecting methods as sticky paper [36]. We had reported many new cases of Visceral Leishmania in this focus.

Females collected sand flies of all species were more than 70% while males of them were less than 30% and of these sand flies, 8% contained visible blood in their guts. The total numbers of collected females' sand flies were 7948 and of males was 3253. Number of *P. papatasi* males were 1572 represent 30% and of females was 3665 represented 70% of

all species collected numbers. Number of *P. alexandri* was 1026 represented 29% and of females was 2512 represented 71% of all species collected numbers. Numbers of *S. baghdadis* were 655 represented 27% and of females was 1771 represented 73% of all species collected numbers. The study showed significant between abundance of different species ($t=4.568$ sig. 0.04). All 896 sand flies dissected females were *P. papatasi* because no one feeding female of the other two species. Although big numbers of sand flies were collected (11201) there is less number of feeding female (896) so it is an effect on the positive cases of parasites present (only 32). Five samples of positive cases of parasite present were cultured in parasite media to make sure the type of parasite which seems to be *L. donovani* (Table1). So that we can say it's possible to announce that these parasites are *L. donovani*. Sukker was isolated *Leishmania Sp.* from 4 infected *P. papatasi*. In Al-Nommaniya district in Wasit province, in addition to this feeding one infected female of *P. papatasi* [18]. Also investigators thought that *P. papatasi* find to be the vector of visceral and cutaneous Leishmaniasis in Iraq [19, 37, and 38]. Unfortunately the culture was contaminated. The study was recorded that the type *P. papatasi* is a vector of Leishmaniasis. Many other investigators think that *Sergentomyia baghdadis* is also suspected as a possible vector of both visceral and cutaneous Leishmaniasis in Iraq [26].

The study is recorded three species of sand fly *Phlebotomus alexandri* Sinton (35%), *Phlebotomus papatasi* Scopoli (45%), and *Sergentomyia baghdadis* (20%). Fewer numbers of *Sergentomyia baghdadis* species were identified but there are no feeding females among them. The specie of *S. baghdadis* is not dissected or cultured because there are no feeding flies. The study showed that the type *P. papatasi* was containing the parasite while the other types *Phlebotomus alexandri* and *Sergentomyia baghdadis* were not contained parasites. The dominated species was *Phlebotomus papatasi* because it can be found with a very high density in the open land (not cultivated) [30].

Collection of sand flies was applied in two ways indoor and outdoor methods. The study was showed significant between applying of different collection ways ($t=9.517$ sig. 0.06). Four different habitats were chosen to collect the sand flies there are human dwellings, animal shelters, rodent barrows and field trees. Sand flies were abundances at indoor way more than outdoor way. Number of sand flies at the indoor way was 6189 representing 55.2% of the total number while that number at outdoor was 5012 represent 44.8 % of the total number. Generally, all numbers of types of collecting sand flies were indoor way more than outdoor. *P. papatasi* number at the indoor way was 2775 sand

flies represent 53% while at the outdoor way it was 2462 sand flies represent 47 % of the total numbers. *P. alexandri* number at the indoor way was 1938 sand flies represent 54.7% while at the outdoor way it was 1600 sand flies represent 45.3% of the total number. *S. baghdadis* number at the indoor way was 1476 sand flies represent 60.8% while at the outdoor way it was 950 sand flies represent 39.2% of the total number. Present of light at the indoor habitats which attracts the insects so that it contain sand flies more than the outdoor habitats (Table 2).

Animal shelters sand flies habitats were containing the highest of collecting numbers of sand flies which were 3138 in mean of 1064 that represent 28 % of all sand flies collected. Number of sand flies collected from human dwellings habitats was 3050 in mean of 1016.6 which represent 27.3% of all collections. Number of sand flies collected from rodent barrows habitats was 2751 in mean of 917 which represent 24.5% of all collection. Number of sand flies collected from field trees habitats was 2262 in mean of 745 which represent 20.2% of all collections. Small variables between numbers of species that collected from different habitats (table 3). The study was showed signification between different habitats ($t=3.361$ sig. 0.04).

Period of the collection was a long four months beginning from July to November. Number of *P. papatasi* was increased from 1012 in July to 2033 in October. Number of *P. alexandri* was increase from 802 in July to 1007 in October. But the number of *P. papatasi* was decreased from 619 in July to 595 in October (Figure 1). The study was showed significant between months of collection ($t=9.945$ sig. 0.002). The habits of feeding (anthropophilic species) and wide distribution of *P. papatasi* in Iraq make this species as a suspected vector of infantile Leishmaniasis. Studies on the nocturnal activity of sand flies indicated that they were most active early in the evening during the cooler months, whereas they were more active in the middle of the night during the hotter months. *P. alexandri* was more abundant earlier in the season (April and May) than *P. papatasi*, whereas *P. papatasi* predominated later in the season (August and September). Factors evaluated include species diversity and temporal (daily and seasonal) and geographic distribution of the sand flies. In addition, the abundance of sand flies in the indoor and the outdoor habitats was observed. Many studies found that the sand fly numbers were increased with months low in April, rose through May, were highest from mid-June to early September, and dropped rapidly in late September and October [31].

CONCLUSION

We think that the number of dissected sand flies is not enough to investigate the parasites and this type of study must continue for a long

time, use a big number of traps and collect sand flies from many foci of Leishmaniasis. The isolation of parasites from the vector in large numbers and in traditional focus of Visceral Leishmaniasis in central Iraq is important. Only *P. papatasi* was containing the parasite in a recent study so it is the possible vector of Leishmaniasis in study area while the other types *P. alexandri* and *S. baghdadis* were not contained parasites. The type of the parasite which found at this study was *L. donovani*.

ACKNOWLEDGMENT

We are grateful to Dr. Shihab Ahmed Salman for helping of identification of sand flies and parasites in this study.

Table -1: showing the numbers of males, females, dissected feeding females, present of parasites and results of parasite culture.

Species of SF	Males (%)	Females (%)	Dissected Feeding female	Present of parasite	Parasites media results
<i>P. papatasi</i>	1572(30)	3665(70)	896	32	5+
<i>P. alexandri</i>	1026(29)	2512(71)	0	0	-
<i>S. baghdadis</i>	655(27)	1771(73)	0	0	-
Total	3253	7948	896	32	5+

Table-2: showing the numbers and percentages of sand flies at indoor and outdoor application

Sand fly species	Indoor No. (%)	Outdoor No. (%)	total
<i>P. papatasi</i>	2775 (53)	2462 (47)	5237 (46.8)
<i>P. alexandri</i>	1938 (54.7)	1600 (45.3)	3538 (31.5)
<i>S. baghdadis</i>	1476 (60.8)	950 (39.2)	2426 (21.7)
Total	6189(55.2)	5012(44.8)	11201 (100)

Table-3: showing the numbers, means, and percentages of sand flies collected from different habitats.

Traps location	SF No (%)	Mean of SF	Numbers of sand flies species		
			<i>P. papatasi</i> No. (%)	<i>P. alexandri</i> No. (%)	<i>S. baghdadis</i> No. (%)
Human dwellings	3050 (27.3)	1016.6	1300 (42.6)	925 (30.3)	825 (27.1)
Animal shelters	3138 (28)	1064	1475 (47)	1013 (32.2)	650 (20.8)
Rodent barrows	2751 (24.5)	917	1275 (46.4)	863 (31.3)	613 (22.3)
Field trees	2262 (20.2)	745	1187 (52.5)	737 (32.6)	338 (14.9)
Total	11201	3733.66	5237(46.8)	3538(31.5)	2426(21.7)



Figure-1: showing the numbers of collected sand flies through the period of study.

REFERENCES

1. Sukker, F. The possible of vectors infantile VL in Iraq. Bull. End. Dis. Bagh. Vol. (26), 27-36 (1985).
2. Ramirez JR, *et al.* Diagnosis of cutaneous Leishmaniasis in Colombia: the sampling site within lesions influences the sensitivity of parasitological diagnosis. J. Cline. Microbial. 38:3768-3773(2000).
3. Singh S. and Siva Kumar R. Recent advances in the diagnosis of Leishmaniasis. JPGM 55-60(2003).
4. Sukker. F. Visceral Leishmaniasis in Iraq. Bull. End. Dis. Bagh. 13 (4) 77-83. (1972).
5. Abul - hab J. and Al - Baghdadi, R. Seasonal occurrence of man biting phlebotomus (Diptera , Psychodidae) in the Baghdad Area . Iraqi. Ann. Trop. Med. Paras. 66,165-166. (1972).
6. WHO. Communicable Disease Working Group on Emergencies, HQ Division of Communicable Disease Control, EMRO, WHO Office, Baghdad. Communicable Disease Toolkit, IRAQ CRISIS, 39-44, 2003, WHO.
7. WHO. Expert committee: epidemiological aspects. In: Control of the Leishmaniasis. World Health Organization, Technical Report Series 701:2-4, 1984, WHO.
8. WHO. Leishmaniasis and *Leishmania* / HIV co- infection. In: WHO report on global surveillance of epidemic prone infectious diseases, WHO/CDS/CSR/ISR/ Vol.1:121-127 2000, WHO.

9. Peterson A.T.; Pereira R. S. and Neves V. Using epidemiological survey data to infer geographic distributions of Leishmaniasis vector species. *Rev. da Soci. Bra. de Med. Trop.* 37:10-14(2004).
10. Peterson A. T.; Martinez-Campos C.; Nakazawa Y. and Martinez-Meyer E. Time specific ecological niche modeling predicts spatial dynamics of vector insects and human dengue cases. *Trans. R. Soci. Trop. Med. Hyg.* 99:647-655(2005).
11. AL-Obaidi H. S. Microbiological & Pharmacological studies with a Trial of vaccination against cutaneous Leishmaniasis. PhD Thesis submitted to Collage of Medicine, University of Tikrit (2000).
12. Abul - hab J. and Ahmed, S. A. Revision of the Family phlebotomidae (Diptera) in Iraq. *J. Biol. scie. Res.*, 7:1- 64. (1984).
13. Sarhan E. R. Study on Epidemiology of Cutaneous Leishmaniasis in Baghdad. MSc Thesis submitted to College of Medicine, University of Baghdad (1998).
14. Sukker, F. *et al.* A Study on sand flies in a focus of infantile Kala - azar in Iraq during 1978. *Bull. End. Dis. Bagh.* 20 (4): 67-73 (1982).
15. Sukker, F. Study on sand flies as vectors of Kala azar in Iraq. *Bull. End. Dis. Bagh.* 15 (2): 85-104. (1974).
16. Kamal H. A.; Doha S. A.; El-Hosary S. S.; Shehata M. G. and El Sawaf B.M. Human zoonotic cutaneous Leishmaniasis and associated sand flies (Diptera: Psychodidae) in Sheikh Atiya village, southern Sinai, Egypt. *J. of the Egypt. Soci. Para.* 33(3):795-803(2003).
17. Arfan B. and Rahman S. Correlation of clinical, histo-pathological, and microbiological finding in 60 cases of cutaneous Leishmaniasis. *I.J.D.VL* 72:28-32(2006).
18. Yaghoobi-Ershadi M. R.; Akhavan A. A.; Zahraei-Ramazani A. R.; Jalali-Zand A. R. and Piazak N. Bionomics of *Phlebotomus papatasi* (Diptera: Psychodidae) in an endemic focus of zoonotic cutaneous Leishmaniasis in central Iran. *J. of Vect. Eco.* 30(1):115-118(2005).
19. Guan L-R; Xu Y-X; Li B-S and Dong J. The role of *Phlebotomus alexandri* Sinton, 1928 in the transmission of kala-azar. *Bull. WHO*, 64(1):107-112(1986).
20. Sukkar F.; Yawanis F.; Al-Doori N. A. and Al-Mahdawi SK. The possible vector of infantile visceral Leishmaniasis in Iraq. *Bull. End. Dis.* 26(1/4):27-36(1985).
21. Adler. S.; Theodor, O. and Laurie, E. M. Sand fly from Persia and Palestine. *Bull. End. Res.* 21: 529-539(1930).
22. Sukker, F. *et al.* A study on sand flies in a focus of infantile kala-azar in Iraq during 1978. *Bull.End.Dis.Bagh.*20 (4), 67-73. (1982).

23. Al-Samarai A. M. and Al-Obaidi H. S. Cutaneous Leishmaniasis in Iraq. J Infect Dev. Cries 1; 3(2):123-9 (2009).
24. Jassim AK, *et al.* Visceral Leishmaniasis control in Thi- Qar governorate, Iraq, 2003. East. Med. Health J.; 12 (Suppl. 2): 230–237. (2006).
25. AL-Zaidawi K. A. New approach for treatment of cutaneous Leishmaniasis by manitol. Diploma dissertation, College of Medicine, University of Tikrit, Iraq (1997).
26. Simpson, L. Discovery of Leishmania parasite as causer of Kala-azar in Leishmania and Leishmaniasis .J.Infect.Dis.65: 77 - 81(2003).
27. Sukker .F. Epidemiology of Leishmaniasis in Iraq. Bull. End. Dis. Bagh. 22(4) 35-41. (1983).
28. Salman, S. A. Ecological Aspects of Dwelling Position for A previous Cases of Kala – azar in South of Baghdad, Iraq. Ibn AL-Haitham J. For pure & appl. sci. vol .22 (3) (2009).
29. Majeed B.; Sobel J.; Nawar A.; Badri S. and Muslim H. The persisting burden of visceral Leishmaniasis in Iraq: data of the National Surveillance System, 1990-2009. Epid. Infect. 4:1-4(2012).
30. Srinivasan R.; Panicker K. N. and Dhanda V. Population dynamics of *Phlebotomus papatasi* (Diptera: Phlebotomidae) in Pondicherry, India. Acta Trop. 54(2):125-130(1993).
31. Toprak S. and Ozer N. Distribution of sand fly (Diptera: Psychodidae) species and efficiency of capturing methods in Sanliurfa Province, Turkey. J. Med. Ento. 44(1):23-28(2007).
32. AL- Alake, S. Study in the epidemiology of visceral Leishmaniasis (Kala-azar) in AL-Magger district - Missan province. Ms. Thesis. Vet. College. Bagh. PP. 77 (1996).
33. Cross E. R.; Newcomb W. W. and Tucker C. J. Use of weather data and remote sensing to predict the geographic and seasonal distribution of *Phlebotomus papatasi* in southwest Asia. American J. Trop. Med. and Hyg. 54(5):530-536(1996).
34. Sukker, F. *et al.* Isolation of Leishmania from the spleen of a dog in Iraq. Trans. Roy .Soc. Trop. Med .Hyg .75 (6)859 -860. (1981).
35. Lewis D. J. A taxonomic review of the genus *Phlebotomus* (Diptera: Psychodidae). Bull. British Mus. Nat. Hist. (Entomology Series) 45(2):121-209(1982).
36. Al-Saqur I. M.; Abed, B. K. and Al-Swidi F. A. K. Comparative study of focuses of visceral Leishmaniasis infections in Baghdad and Wasit governorates. J. Dohuk Univ. 11: 164–172 (2008).
37. Al-Samarai and Al-Obaidi Cutaneous Leishmaniasis in Iraq J. Infect. Develop. Count. 3(2):123-129 (2009).

38. Alaa N. H. Epidemiology of skin diseases in Tikrit and vicinity: a community based study. M Sc. thesis, Tikrit University College of Medicine (2002).
39. Russell E. *et al.* Impact of Phlebotomine Sand Flies on U.S. Military Operations at Tallil Air Base, Iraq: Temporal and Geographic Distribution of Sand Flies 520th Theater Army Medical Laboratory, United States Army, Tallil Air Base, Iraq J. Med. Ento. 44(1): 29-41 (2007).

Synthesis and Characterization of Cr (III), Mn(II),Fe(III),Co(II),Ni(II),Zn(II) & Hg(II) Complexes with a New Bidentate Ligand 2(2,4-Dinitrophenyl Hydrazen) Benzothiazole

Hanaa Hassan Al-Bajalan, Enas Zuheir Muhamed, Wassen Kahtan Abdulmir and Asmaa Abdulbaqi Maryoosh

Al-Mustansiriya University, College of Science, Department of Chemistry

Received 13/9/2007 – Accepted 26/6/2013

الخلاصة

يتضمن البحث تحضير وتشخيص عدد المعقدات الجديدة لليكند 2(2,4-ثنائي النيتروفينيل هيدرازين) بنزوثيرازول مع أملاح العناصر الانتقالية $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ و $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $\text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ و $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و NiCl_2 و HgCl_2 و ZnCl_2 ، وقد تم تشخيص الليكند ومعقداته باستخدام التقنيات التالية: التحليل الدقيق للعناصر، طيف الأشعة تحت الحمراء (IR)، طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-visible)، الامتصاص الذري اللهب، الخواص المغناطيسية، التوصيل المولاري. وقد بينت نتائج التحليل بان المعقدات لليكند (L) نسبة مولية (1:1) (فلز:ليكند) ماعدا معقد الكروم والنسبة المولية هي (1:2) (فلز:ليكند) ومن دراسة مطيافية الأشعة تحت الحمراء لهذه المعقدات وجد أن هذا الليكند يسلك سلوك ليكند مخلي ثنائي السن أذ يرتبط مع الايونات الفلزية Cr(III) و Mn(II) و Fe(III) و Co(II) و Ni(II) و Zn(II) و Hg(II) عن طريق ذرة النتروجين وحلقة الثيازول ونتروجين الهيدرازين وفقا للقياسات اعلا، ثم اقترح الإشكال الرباعية السطوح لمعقدات Mn(II) و Fe(III) و Co(II) و Ni(II) و Zn(II) و Hg(II) وشكل ثماني السطوح لمعقد Cr(III) وشكل المربع المستوي لمعقد Ni(II).

ABSTRACT

The present work includes preparation and characterization of number of new complexes of ligand 2(2,4-dinitrophenyl hydrazen) benzothiazole (L), which is synthesized by the reaction of 2-mercapto benzothiazol with 2(2,4-dinitrophenyl hydrazen) in an ethandic solution. Metal complexes have been synthesized from the reaction of ligand (L) with metalions $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, HgCl_2 , ZnCl_2 , NiCl_2 . These complexes were characterized by elemental analysis, FT-IR, UV-visible spectroscopy, atomic absorption, magnetic moments and molar conductance measurements.

It was concluded from the elemented analysis that all most chelats compound has 2-mercaptobebzothiazole been found to be (1:1) (Ligand:metal) molar ratio according to the preceding measurements, except Cr(III) complexes have (2:1) (Ligand:metal) molar ratio. The evidence from (IR) spectra show that in all complexes the ligand is coordinated via the thiazole nitrogen and exactly nitrogen atom of hydrazine so the complexes with Mn(II), Fe(III), Co(II), Zn(II) & Hg(II) are tetrahedral, the complex with Cr(III) is octahedral and with Ni(II) is square planer geometry.

INTRODUCTION

There are extensive data on interaction of 2-mercaptobebzothiazole with various metals. The complexation achieved either by replacement of proton from (N=C-SH) OR (HN-C=S) by the metal or directed coordination with ligand or less likely by formation of chealates structure involving both sulfur and nitrogen [1].

The ligand 2-mercaptobebzothiazole (2-MBHT) having the thiol group as nucleophilic reagent so it with react with many compound to

give many derivatives like the ligand synthesized in this research[2].The first complex of(2-MBTH) with prepared with Zinc by [2] when he had replacement the hydrogen atom of(SH) group by metal ion, There are extensive data on the interaction of (2-MBTH) with various metals like Cu(II),Ni(II),Co(II),Ir(II),Ru(II),Pd(II)[3, 4].

A derivatives of this ligand widely used as an analytical reagent and of its complexes in industry and medicine was known for along time so it used to corrective Parkinson disease,anticancer agent and hypotensive [5].

MATERIALS AND METHODS

Apparatus:

The electronic spectra of the ligand and its complexes were recorder on (HitachiUv-200Spectrometer) and they recorder at room temperature that uses quartz cell. The conductive its have been measured using the suitable solution (DMF). The magnetic moment recorder on (Balance Magnetic susceptibility model MSB-Mki). The IR Spectra of ligand and its complexes on (Elmer 500 B-Infrared spectrophotometer in the range (4000-600 cm^{-1}) by using (KBV) disc and using CsIdisc for complexes in the range (4000-200 cm^{-1}).

Chemicals :

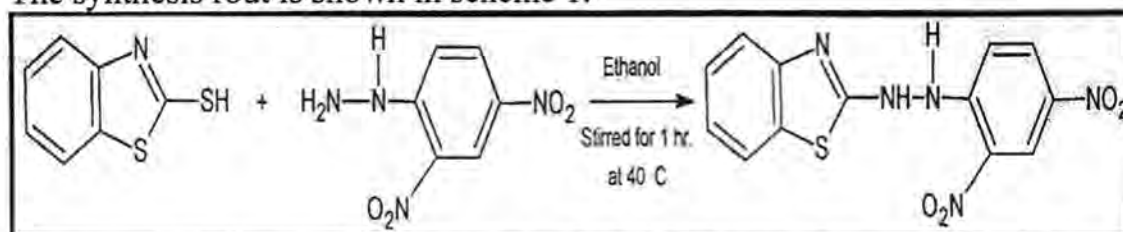
All chemicals used to prepare the ligand and its complexes were supplied from BDH and Fluka.

Synthesis :

1-preparation of the Ligand(L) :

A (25ml) ethanolic solution of (1.66gm,10mmole) of (2-Mercapto benzothiazole)was added to the ethanolic solution (10 ml) of (1.98gm, 10mmole)of dinitrophenylhydrazine was mixed and stirred at 40°C for 1hr., and then cooled and filtered to obtain dark yellow precipitate,which was recrystallized from hot distilled water to give shying dark yellow crystals (1.2gm,m.p189-190°C).

The synthesis rout is shown in scheme 1.



Scheme 1 : Preparation of the ligand(L)

2- preparation of the metal complexes :-

10ml ethanol solution of (0.183gm, 1mmole) of the ligand (L) was added to ethanol solution (10 ml) metal salts (1mmole). The resulting mixture was stirred for 1hr. at (40°C). The obtained precipitate was filtered, recrystallized from absolute ethanol afforded crystalline solid. The elemental analysis and some of the physical properties of the resulting complexes are presented in table (1).

RESULTS AND DISCUSSION

The IR spectrum of the ligand exhibited important bands at (3100-3018 cm^{-1}) which are assigned to (NH,NH) stretching vibration, the frequency of these bands is considerably lowered in metal complexes in the region (3013-3002 cm^{-1}). This suggested to its participation coordination. The strong band at (1575 cm^{-1}), which is assigned to (C=N) stretching, shifted to lower frequency by (13-35 cm^{-1}) in metal complexes [6].

The IR spectrum of ligand and its complexes showed bands of (C-N) at (1310-1362 cm^{-1}) and (N-N) in the range (1020-1062 cm^{-1}) [7]. New bands were formed for the coordinated (M-N) and (M-Cl), which appeared in the region (330-446 cm^{-1}), (310-360 cm^{-1}), respectively [8]. This indicates that the coordination occurred only through the nitrogen of (C=N) and nitrogen atom of (NH-) groups of the ligand; the Cr(III) complexes is paramagnetic ($\mu_{\text{eff}}=3.93\text{B.M.}$), the electronic spectrum exhibit three bands at (16474, 23419, 30030 cm^{-1}) assigned to ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$, ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ and ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ transition respectively [9, 10]. These transitions suggest an Octahedral geometry for the Cr(III) complexes.

The manganese (II) complexes is paramagnetic ($\mu_{\text{eff}}=5.74\text{B.M.}$), the electronic spectrum exhibit five bands at (15200, 17971, 28560, 31250, 39060 cm^{-1}) assigned to

${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{G})$, ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^2\text{T}_2$, ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^3\text{E}_1(\text{F})$, ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$, ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^5\text{T}_1(\text{F})$ [11, 12]

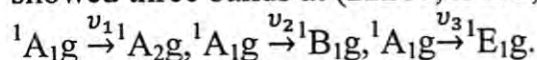
The Iron(III) complexes is paramagnetic ($\mu_{\text{eff}}=5.9\text{B.M.}$) the electronic spectrum exhibit three bands at (15328, 16895, 20090 cm^{-1}) assigned to:

${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{G})$, ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^2\text{T}_2(\text{G})$, ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^3\text{A}_1, \text{E}_1$ [13].

The Co(III) complexes is paramagnetic ($\mu_{\text{eff}}=4.3\text{B.M.}$), the electronic spectrum exhibit three bands at (15333, 16713, 26340 cm^{-1}) assigned to:

${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2(\text{F})$, ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{F})$ and charge transfer transition respectively [14].

The magnetic moment values of Ni(II) are diamagnetic indicate square planer geometry. The electronic spectra of Ni(II) complexes showed three bands at (22280, 23805, 27827 cm^{-1}) assigned to:



Respectively supported the square planer geometry [15].

Zn(II) and Hg(II) complexes are diamagnetic. The electronic spectrum exhibited band at (31700, 31212 cm^{-1}) for Hg(II) complexes due to charge transfer transition [16]. The analytical data, shown in Table (3), and the electronic transition of ligand and their metal complexes.

Molar Conductivity :

The molar electric conductivity for solution was used to identify the ionic formula of complexes [17], show that the more ions released by the complex in the solution, the higher conductivity measured and non-ionized complex have low molar conductivity. All the molar conductivity was measured at (10^{-4} M) concentration, suitable organic solvent, at room temperature. The measured conductivity low for most complexes, except Cr(III) and Fe(III) complexes, which have a higher conductivity than other complexes, table 1.

The Formula of the Complexes :-

There were many methods to calculate the ratio metal-ligand [18, 19]. Most of it were depend on the spectroscopic measurement in this work, (Rosbury and Cooper) methods was used. It is depend on preparation of two same concentration solutions (10^{-4} M) of metal salt and ligand, mixed two different volume of the solution (the over all volume fixed). By draw curve between absorbance and the volume ratio at one wave length. The straight line between the top of the curve and ratio (V_L/V_L+V_m) axis give the molar ratio between the metal and ligands.

Suggested Formula of the Preparation Complexes:

Depending on the analytic spectra scope, IR, atomic absorption physical properties, it's possible to deduce the following:

The ligand of ($\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_5\text{SO}_4$) coordinated with ionic metals as (N) atoms through (C=N) and (NH-NH) groups the ligand act as a bidentate the proposed structures of prepared complexes are showing figures (1-4).

Table-1: The Main Band for IR Spectrum(cm^{-1}) for the ligand(L)and Its Metal Complexes

Code	Compound	$\nu \text{ NH}$ cm^{-1}	$\nu \text{ C=N}$ cm^{-1}	$\nu \text{ C=C}$ cm^{-1}	$\nu \text{ C-N}$ cm^{-1}	$\nu \text{ N-N}$ cm^{-1}	$\nu \text{ M-N}$ cm^{-1}	$\nu \text{ M-Cl}$ cm^{-1}	$\nu \text{ NO}$ cm^{-1}
L(1)	$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_5\text{SO}_4$	3100 3018	1575	1685	1310	1020	-	-	1420 1446
2	$[\text{Cr}(\text{L})_2\text{Cl}_2] \text{Cl}_2$	3013	1568	1600	1345	1037	330	313	1420 1446
3	$[\text{Mn}(\text{L})\text{Cl}_2]$	3005	1550	1635	1315	1045	380	310	1420 1443
4	$[\text{Fe}(\text{L})\text{Cl}_2]\text{Cl}$	3010	1560	1640	1332	1040	352	320	1420 1442
5	$[\text{Co}(\text{L})\text{Cl}_2]$	3008	1640	1666	1350	1038	446	355	1420 1440
6	$[\text{Ni}(\text{L})\text{Cl}_2]$	3009	1545	1632	1315	1062	400	325	1420 1443
7	$[\text{Zn}(\text{L})\text{Cl}_2]$	3005	1542	1640	1362	1048	440	311	1420 1440
8	$[\text{Hg}(\text{L})\text{Cl}_2]$	3002	1563	1665	1334	1047	445	360	1420 1442

Table-2: Elemental Analysis and Some Physical Properties of Ligand (L)and its Metal Complexes

Code	Compound	Color	M.P. ($^{\circ}\text{C}$)	Found (calc.) M%	μ_{eff} (B.M)	Λ_{M} DMF	Yield (gm)%
L(1)	$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_5\text{SO}_4$	Shin dirk yellow	189	-	-	-	37
2	$[\text{Cr}(\text{L})_2\text{Cl}_2] \text{Cl}$	Pale green	222	8.64 (8.32)	3.93	30	62
3	$[\text{Mn}(\text{L})\text{Cl}_2]$	Dark yellow	312	4.73 (4.00)	5.74	20	74
4	$[\text{Fe}(\text{L})\text{Cl}_2]\text{Cl}$	Dark Brown	305	5.27 (4.91)	5.90	44	72
5	$[\text{Co}(\text{L})\text{Cl}_2]$	Shin Brown	342	5.86 (5.00)	4.5	19	70
6	$[\text{Ni}(\text{L})\text{Cl}_2]$	Green	353	3.37 (2.92)	Di. 0.0	10	66
7	$[\text{Zn}(\text{L})\text{Cl}_2]$	Pale yellow	289	17.16 (16.99)	Di. 0.0	20	80
8	$[\text{Hg}(\text{L})\text{Cl}_2]$	Pale yellow	262	26.42 (25.00)	Di. 0.0	16	81

* $\Lambda_{\text{M}} = \text{ohm}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{cm}^2$, Di. = diamagnetic

Table-3:Electronic Transition of Ligand(L)and Its Metal Complexes in(DMF) at(10⁻⁴M)

Code	compound	Wave number(cm ⁻¹)	Assignments	Geometry
L(1)	C ₁₃ H ₉ N ₅ SO ₄	24840 31525 42087	n→π* π→π*	
2	[Cr(L) ₂ Cl ₂] Cl ₂	16474 23419 30030	⁴ A ₂ g(F)→ ¹ T ₁ g(F) ⁴ A ₂ g(F)→ ² T ₁ g(F) ⁴ A ₂ g→ ³ T ₁ g	O.h
3	[Mn(L)Cl ₂]	15200 17971 28570 31250 39060	⁶ A ₁ → ¹ T ₂ (G) ⁶ A ₁ → ² T ₁ ⁶ A ₁ → ³ E ₁ (F) ⁶ A ₁ → ⁴ T ₁ (P) ⁶ A ₁ → ⁵ T ₁ (F)	T.h
4	[Fe(L)Cl ₂]Cl	15328 16895 20090	⁶ A ₂ → ¹ T ₂ (G) ⁶ A ₁ → ² T ₁ (G) ⁶ A ₁ → ³ E ₁ (G), ⁴ E ₁	T.h
5	[Co(L)Cl ₂]	15333 16713 26340	⁴ A ₂ → ¹ T ₂ (F) ⁴ A ₂ → ² T ₁ (F) C.T	S.q
6	[Ni(L)Cl ₂]	22280 23805 27827	¹ A ₁ g→ ¹ A ₂ g ¹ A ₁ g→ ¹ B ₁ g ¹ A ₁ g→ ³ E ₁ g	S.q
7	[Zn(L)Cl ₂]	31220 31612	C.T C.T	T.h
8	[Hg(L)Cl ₂]	31700 31212	C.T C.T	T.h

O.h=octahedral, T.h=Tetrahedral,S.q=Square planer, C.T =Charge Transfer

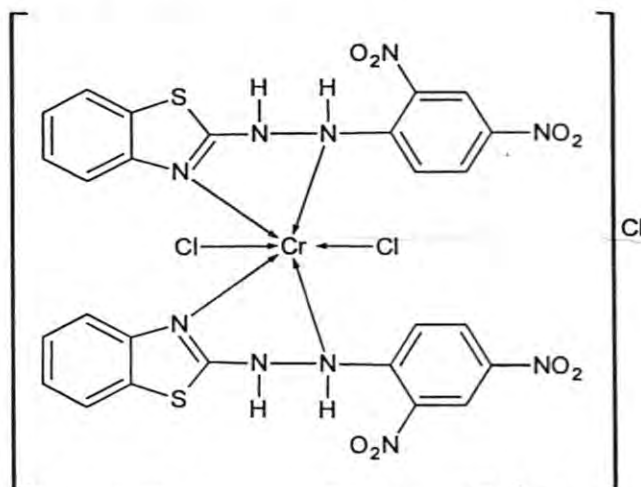
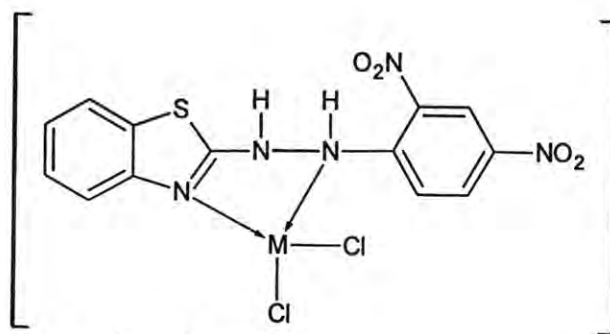


Figure-1: The suggested Structure of Cr⁺³ Complex



$M = \text{Mn}^{+2}, \text{Co}^{+2}, \text{Hg}^{+2}$

Figure-2: The Suggested Structure of Mn^{+2} , Co^{+2} and Hg^{+2}

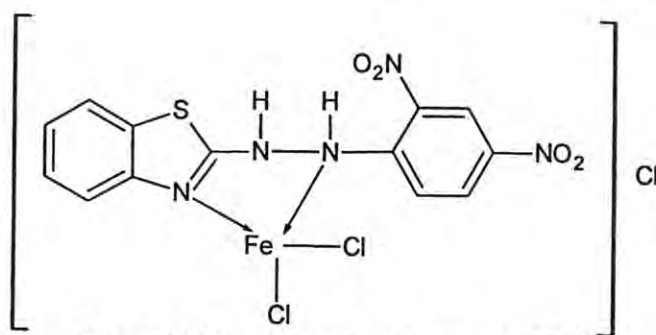


Figure-3: The Suggested Structure of Fe^{+3}

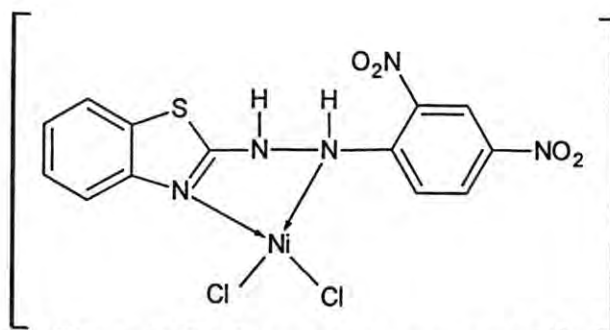


Figure-4: The Suggested Structure of Ni^{+2}

REFERENCES

1. Masoud M. S. and Abd El-Moneim N. H., "Structures and Chemical Equilibria of Some N-Heterocyclic Containing Amide Linkages", *Molecules*, ISSN 1420-3049, <http://www.mdpi.org>, 8, 430-438, (2003).
2. H.H.Husein, M.Sc. Thesis .University of Al-Mustansiriya ,Iraq (2001).
3. KochH. P.,*J. Chem.Soc.*, 401, (1949).
4. RoyF.W.and Philip M.,*J.Inorg.Nucl. Chem.*,29,1993, (1967).

5. Akkurt M. and OztarrkS., "Crystal Structure of 3-Pentanone Smicarbazone", *Analytical Sciences*, 16,(2000).
6. Mehmet A. and YamnaB., "Synthesis and Antimicrobial Activity of Some New 2-Mercapto BenzothiozoleDerivatives", *Acta.Crystallographic Sec. E.*, 61(9), :3027, (2005).
7. Nakamoto K., "Infrared and Roman Spectra of Inorganic and Coordination Compound", John and Sons, New York, 3rdEd., :322,166,173,187,(1976).
8. Claudio F.M., EffendyP. and AllanH.W., " Synthesis and Spectroscopic Characterization of Six Complexes with Bis-(1,2,4-Triazol-1-yl) Alkane Ligand (CH₂), X-Ray Structures of Two and Three Dimmers and Coordination Polymers", *Inorg.Chem.*, 42, :112-117, (2003).
9. Lever P.B, "Inorganic Electronic Spectroscopy", 2nd Ed., Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 507-537, (1984).
10. BipinkB.M., "Characterization of the Complexes of Cr(III) Fe(III) Cu(II) with Quinoline-2-Aldehyde Tiosemicarbazone", *Ind.J.Chem.*, 1.28A, :434-436, (1989).
11. Tavlok S., "(Co(II), Ni(II),Mn(II),Fe(II)with Atridentate ONO Schiff base", *Ind.Chem.Sci.* (3), :323-329,(2000).
12. FeigA.L. and Lippard S.J., "Synthesis and ComplexationProperties of an AmpphilicCyclodextrin", *J.Am.Chem.Soc.*, 116, :8410, (1994).
13. Carolina M., Lorena M. and Walter F., "OrOano-Iron Benzaldehyde ComplexesSynthesis,Characterization, Electrochemical and Structural Studies,Organometallics, 22(153), :1611, (2003).
14. Balwansand Harhiar, "Study of Some Complexes Compounds of Some Transition Metals with IsonicoitionAcid Hydrazide", *Ind. J.Chem.Soc.*,LVIIP, :64-62a, (1986).
15. Francis H. and NuriaA., "Ni(II),Cu(II),Zn(II),Cd(II) Complexes with Derivative N,N,O-Ttidentate URACIL Derived Hydrozonenes", *Acta. Chem.*, 47, :481-488, (2000).
16. Jiang X., QiangM. and Wen-Xia, "Deprotonation of Zinc(II)-Water and Nucleophilicity of the Resultant Zinc Hydroxide and Zinc Alkoxide in Double Functionalized Complex, the Oretical Studies", *Inorganic Chem.*42(1), :70-77, (2003).
17. Nicholls D., "Complexes and First Row Transition Elemented by W.I.AzeezUniversity of Mousl, :138-140, (1984).
18. Sharma S. and Cgwdhatry V., *J.Ind.Chem.*, 28, :80a-811, (1989).
19. BarbarV.J.and BarbarV.J.and ShindeV.M., *J. Ind. Chem. Soc.*, LVIII, :970-972, (1981).

Synthesis of New heterocyclic rings derived from 4- methyl coumarin

Redha I.H.AL-Bayati, Shakeeb Majeed AL-Sayed and Sahar Balkat
Department of Chemistry, College of Sciences, AL- Mustansiriya University .
Received 26/2/2013 – Accepted 26/5/2013

الخلاصة

الهدف من البحث تحضير (19) مركبا لمشتق 4-مethyl كوماترين ابتداء من تحضير (5و7-ثنائي هيدروكسي - 4-مethyl -2H- كوماترين-2-اون) حيث تم تحضير عدد من قواعد شف و مركبات سباعية الحلقة (غير متجانسة) (او كسابين) ثم تشخيص هذه المركبات باستخدام الخواص الفيزيائية اضافة الى تقنيات الاشعة فوق البنفسجية , الاشعة تحت الحمراء , والرنين النووي المغناطيسي .

ABSTRACT

The aim of the present study is to synthesis of new (19) compounds of 4-methyl coumarin derivatives, starting by (5,7-dihydroxy-4-methyl-2-H-coumarin-2-one). A variety of Schiff bases and heterocyclic (oxazepine) have been synthesized the proposed structures were confirmed by physical properties, UV-Visible, FT-IR and ^1H NMR.

INTRODUCTION

Coumarins are well known natural products for their diverse biological activity [1]. Coumarin derivatives display a broad range of applications to the pharmaceutical, perfume and cosmetic industries [2]. They are also exploited as intermediates and building blocks in organic synthesis [3-4]. Schiff bases are used as substrates in the preparation of a number of industrial and biologically active compounds via ring closure, cycloaddition and replacement reactions [5]. Moreover, Schiff bases derived from various heterocycles have been reported to possess cytotoxic [6], antimicrobial [7], anticancer [8], and antifungal activities [9]. Since β -lactam antibiotics are a group of drugs of unparalleled importance in chemotherapy, considerable efforts have been made in the development of novel and biologically more active compounds [10]. The search for improved antibiotics also includes designing of new methodology for the total synthesis as well as the semi-synthesis of β -lactam derivatives. Recently, spiro- β -lactams have become centre of attraction for many reasons. Primarily this is due to their antiviral and antibacterial properties [11]. Oxazepine belongs to a non-heterogenous structure which has 7-homologous atoms (oxygen and nitrogen) [12]. Therefore the synthesis of these kinds of organic compounds has become our interest. In the present work, promoted by these observations, the synthesis of a series of new derivatives of Coumarin which are expected to have possible biological activity.

MATERIALS AND METHODS

Melting points were determined on Gallenkamp (MFB-600) melting point apparatus and are uncorrected. The IR spectra of the compounds were recorded on Shimadzu FT-IR-3800 spectrometer as KBr disk. The UV spectra were performed on Cintra-5-Ges scientific equipment. The

$^1\text{H-NMR}$ spectra (solvent DMSO) were recorded on Bruker 400 MHz spectrophotometer which were made at chemistry department , Al-Bayt University, Jordan. using TMS as internal standard which were made at chemistry department , Al-Bayt University, Jordan.

Synthesis of 4-methyl Coumarin derivatives [1,7] :

A mixture of (0.1 mole) of (Benzene1, 3, 5-triol or m-hydroxy phenol) and (13gm, 0.1 mole) of Ethyl acetoacetate were cooled down below 15°C . then (45 ml) of conc. H_2SO_4 was added drop wise on a period of 30 mint. , then allowed to cooled to room temperature. After that, the reaction mixture was poured slowly into ice water with continuous stirring. The precipitate was filtered and recrystallized from a mixture of Methanol /Ethanol 1:1 and a creamy colored needles were obtained . Table (1) .

Synthesis of 4-methyl-2-oxo-2H-coumarin -6,8dicarbaldehyde derivative [2,8]:

To a solution of (0.01mole) compound [1]or [7] in (50 ml) acetic acid was added a mixture of (2.9 g, 0.02mole) hexamethylene- was added. the mixture was stirred continuously at room temperature, until a light brown viscous solution was obtained, and then heated to $(70 -90)^\circ\text{C}$ for two hours .The mixture was cooled to room temperature and (10 ml) concentrated H_2SO_4 was added drop wise and faint yellow precipitate was formed, and collected by filtration and washed thoroughly with cold Methanol and recrystallized from a mixture of Dioxane /Ethanol 1:1. Table (1) .

Synthesis of 5,7-dihydroxy-4-methyl-2-oxo-2H-coumarin -6,8-bis(6,8- benzylidenehydrazinecarbothioamide [3]:

A mixture of (2.32 g, 0.01mole) compound [2] and (1.82 g ,0.01mole) thiosemcarbazide in (30ml) absolute Ethanol was refluxed for 4 hours . the resulllting yellow solid was filtered, dried and purified by recrystallized from Ethanol. Table (1).

Synthesis of 5,7-dihydroxy-4-methyl-2-oxo-2H-coumarin-6,8-bis (6,8 (benzylideneamino)-2-thioxoimidazolidin-4-one [4].

Compound [3] (3.37g, 0.01mole) was added to a mixture of (2.6ml, 0.02mole) ethyl chloro acetate and (1.64g, 0.02mole) sodium acetate in (30 ml) ethanol then refluxed for 4 hours. The mixture was cooled and poured on ice water. The resulting pale yellow solid was filtered off, washed with water, dried and purified by using ethanol. Table (1) .

Synthesis of 1,3-oxazepine derivatives[5,6]:

Compound [4] (3.92 g, 0. 01mole) was added to solution of (0.98g, 0.02mole) of maleic anhydride or (1.48g, 0.02mole) phthalic anhydride in (20ml) of dry Benzene . The reaction mixture was

refluxed for 3 hrs. the solid formed was collected and recrystallized from Dioxane. Table (1).

Synthesis of Schiff's bases compounds [9-12]:

To a solution of compound [8] (2.23g, 0.01 mole) in (20 ml) of Chloroform, a appropriate aromatic amine (0.02 mole) was added, in the presence of (3-4) drops of glacial acetic acid. The mixture was refluxed for 6 hours, then the reaction mixture was cooled, the precipitate was filtered off and recrystallized from an appropriate solvent. Table (1).

Synthesis of B- Lactam from Schiff base [13-15] :

A mixture of compound [9] or [11] or [12] (0.01 mol) and (2.36 ml, 0.02 mol) chloroacetyl chloride in (10-12 ml) Dioxan, in the presence of (3-4) drops of Triethylamin. The mixture was refluxed for 2 hrs with continuous stirring. After cooling, the solid mixture was filtered, dried and recrystallized from an appropriate solvent. Table (1).

Synthesis of 1,3-Oxazepine -4,7- dione derivatives [16,17] .

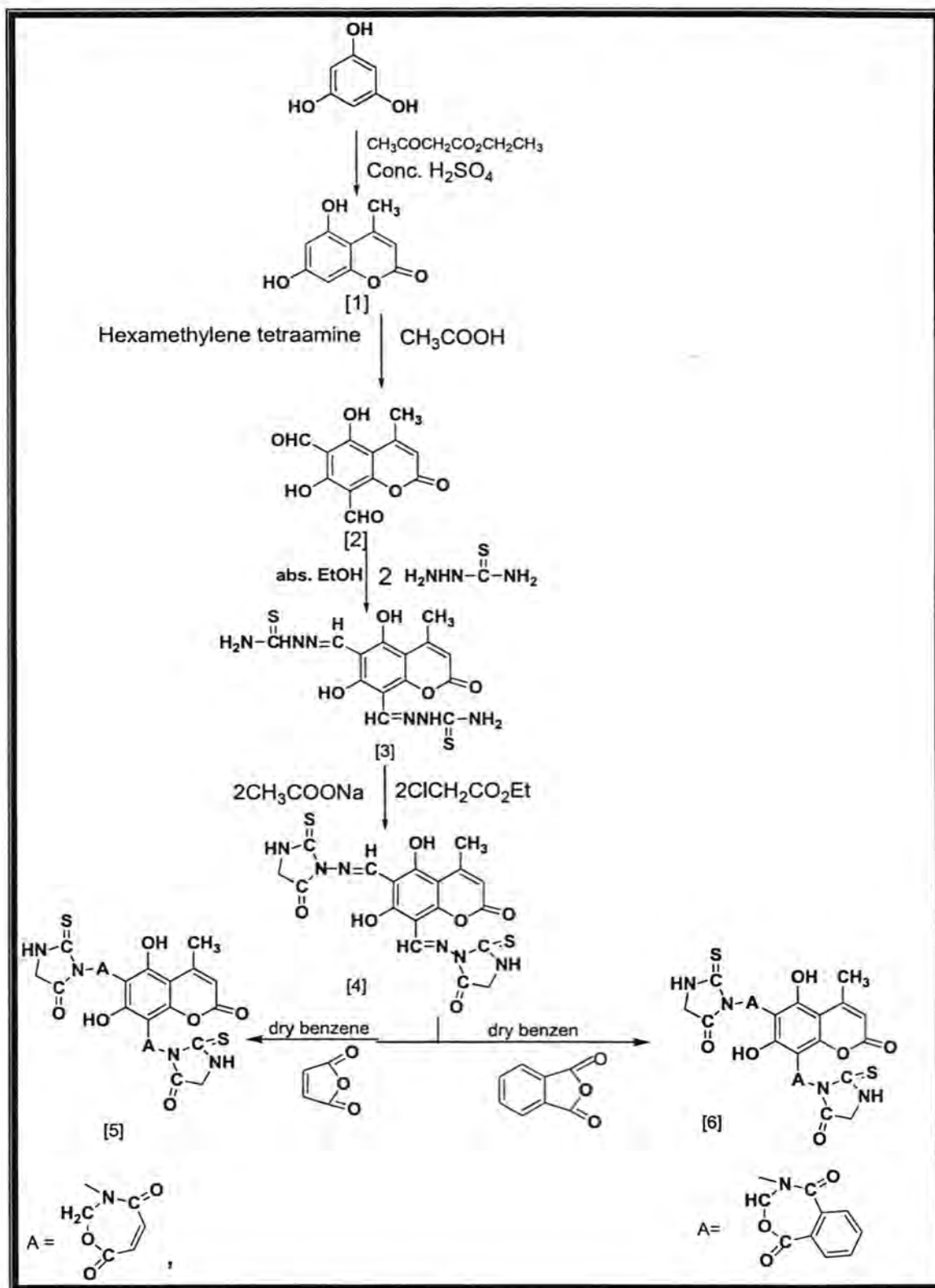
A mixture of compound [11] or [12] (0.01 mole) and (2.92 g, 0.02 mole) of phthalic anhydride in (20ml) of dry Benzene. The reaction mixture was refluxed at 78°C for 3 hrs with continuous stirring. The precipitate was filtered dried and recrystallized from Dioxane. Table (1).

Synthesis of compound 6,8-Bis-[(5-hydrazino-[1,3,4]thiadiazol-2-ylimino)-methyl]-7-hydroxy-4-methyl-coumarin -2-one [18] :

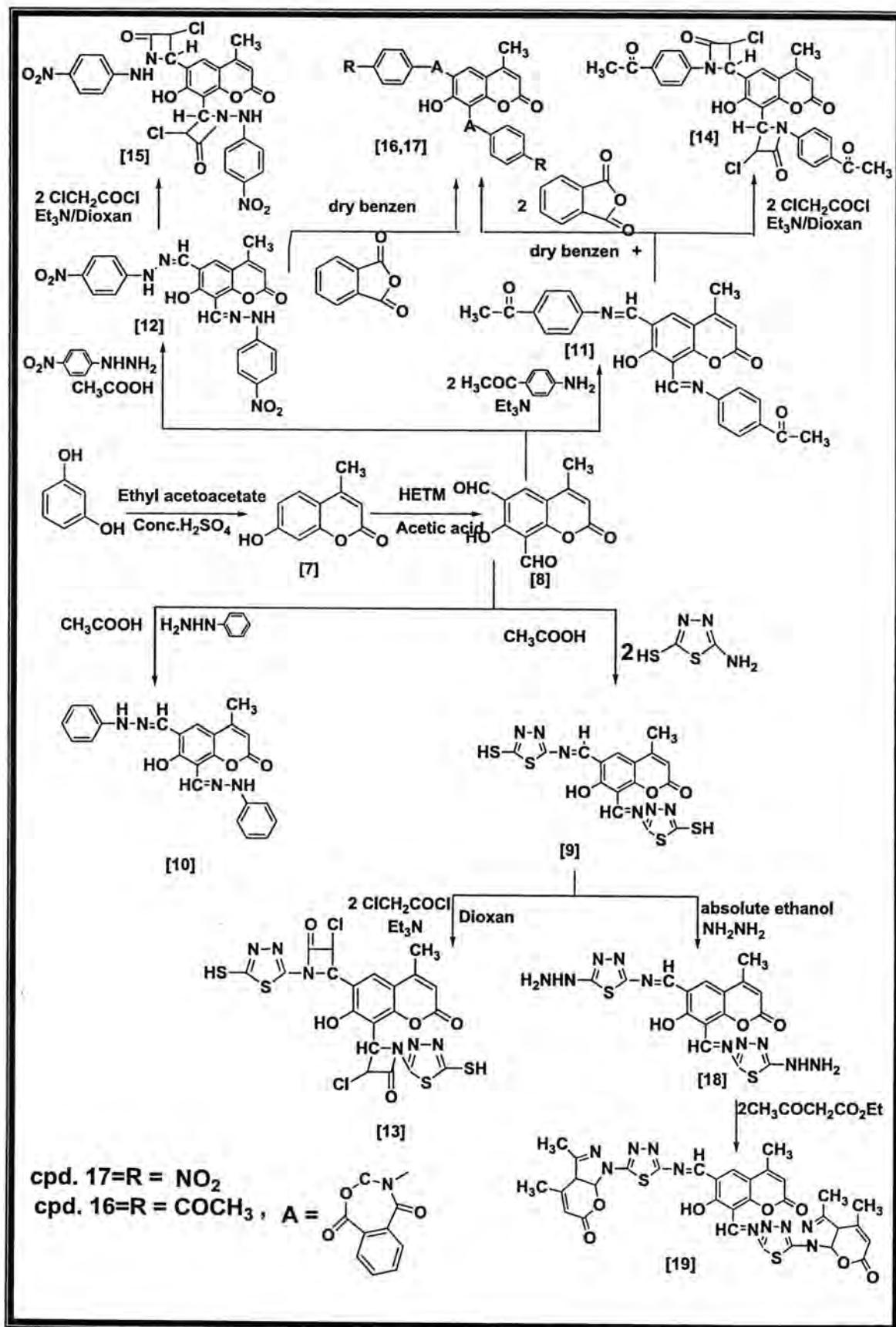
(0.214g, 0.05 mole) of compound [9] was dissolved in (15 ml) of absolute ethanol, then (0.23ml, 0.01 mole) of hydrazine hydrate was added drop wise. the reaction mixture was refluxed for 7 hrs. (or until the evolution of H₂S librated), then the reaction mixture was cooled, the precipitate was filtered off, dried and recrystallized from mixture of Dioxane/ Ethanol 1:1. Table (1).

Synthesis of compound [19]:

A mixture of compound [18] (5.79gm, 0.01 mole) and (2.6 gm, 0.02mole) ethyl acetoacetate in (20 ml) Ethanol, was refluxed at (170-180)°C in an oil bath for 1 hour with continuous stirring. After cooling, ether (25 ml) was added; a precipitate was formed, filtered, dried and recrystallized from Dioxane. Table (1).



Scheme (I)



Scheme (II)

RESULTS AND DISCUSSION

In this work the first three compds. of coumarin were prepared as starting material for further synthesis (Scheme 1, 2). Compounds (1, 7) were reacted with Hexamethylenetetramine in ethanol as a solvent to obtain derivative (2, 8) respectively. The structure of the synthesized compounds have been characterized and identified by UV., FTIR and ¹HNMR spectrum. The FTIR showed an absorption band at (3395 - 3155, cm⁻¹) due to OH stretching vibration, and a band at (1696, 1710 cm⁻¹) for lacton (C=O), which had appeared at (1652, 1687 cm⁻¹) in the 4-methyl coumarin compound. The reaction of compound (2) with thiosemcarbozide in ethanol with stirring, the mixture was refluxed for 8 hours. The FTIR spectrum of compound (3) displayed an absorption band at (1688 cm⁻¹) due to the stretching vibration of (C=O) lacton, (3309 - 3253 cm⁻¹) due to asymmetric and symmetric stretching vibration of the (NH-NH2) group, (2668 cm⁻¹) due to the stretching vibration of (SH). Compound (4) have been prepared by treatment of compound (3) with 2 moles of Ethyle chloro acetate in the presence of Sodium acetate in Dioxan. The FTIR spectrum of compound (4) table (3), shows an absorption band at (1738 cm⁻¹) due to the stretching vibration of (C=O) lactone, (3200 cm⁻¹) for (NH) stretching vibration, and (1688 cm⁻¹) due to the stretching vibration of (C=N). The success of reaction confirmed by the disappearance of the (NH2) stretching vibration band at (3309 cm⁻¹), and the frequency of carbonyl group is shifted to higher band absorption because of the disappearance (NH2) group. The ¹HNMR spectrum of compound (4) showed the following data : (DMSO, 300MHz) 6.32-7.42ppm (s, 2H, C=C-H), 9.71ppm (s, 1H, OH), 7.27ppm (w, 2H, NH), 2.28 (s, 3H, CH₃), 8.62ppm (s, 2H, N=C-H). The compounds (5, 6) have been prepared by treatment of compound (4) with Maleic anhydride and Phthalic anhydride. The FTIR spectrum of compound (5, 6) table (2). The ¹HNMR spectrum of compound (6) shows the following data : 6.77-7.985 (Ar-H), 13.67 (s, 1H, OH), 10.58 (s, 2H, NH), 2.276 (s, 3H, CH₃), 3.541 (s, 1H, CH-N). Schiff's bases (9-12) have been synthesized by condensation of compound (8) with the appropriate aromatic amines in Chloroform as a solvent and few drops of glacial acetic acid (GAA). All Schiff's bases (9-12) showed absorption bands at (1601, 1609, 1651, 1654cm⁻¹) due to stretching vibration of (C=N). The ¹H-NMR spectrum of compound (9) shows the following signals: (DMSO, 300MHz) 13.5ppm (b, 1H, SH), 10.43ppm (s, 1H, OH), 7.85-7.35ppm (3H, N=CH, C=CH), 6.38 (w, 1H, =C-H), 2.87 (s, 3H, CH₃). The ¹H-NMR spectrum of compound (11) shows the following signals: (DMSO, 300MHz) 13.5ppm (b, 1H, OH), 7.1-7.93ppm (10H, N=CH, C=CH), 6.66ppm (w, 1H, C=C-H), 2.27ppm (s, 3H, CH₃), 3.51ppm (w, 6H, CH₃).

Compounds (13,14,15) have been prepared by treatment of the compounds (9,11,12) respectively with ethyle chloro acetate in the presence of Sodium acetate in dioxan.

The FTIR spectrum of these derivatives showed the disappearance of the absorption bands for C=N and displayed characteristic bands due to C=O amide (1682,1687,1689). The ^1H NMR spectrum of compound (15) shows the following data: 13.2ppm (m,1H,OH), 7.3-7.9ppm (m, 8H,Ar.H), 6.36ppm(w,4H,=C-H,C-Cl), 2.27ppm (s,3H,CH₃), 3.51 (w,6H,CH₃).

One mole of compounds (11, 12) were reacted with two moles of phthalic anhydride to demonstrated Oxazepine derivatives (16,17). The FTIR spectrum showed the disappearance of the absorption bands for NH and the appearance bands at 3377-3441 due to OH. Compound (18) has been prepared by treatment of the compound (9) with Hydrazine hydrate.

The FTIR spectrum of compound (18) showed the appearance absorption bands for NH₂ (3159,3280 cm^{-1}), absorption band at (1681 cm^{-1}) due to the carbonyl group of lactone and the appearance of new absorption band for C=O of the oxazepine at (1611 cm^{-1}).

The last compound (19) was prepared by reaction of compound (18) with Ethyl acetoacetate. The FTIR spectrum of compound (19) showed the appearance of the characteristic absorption band (1708 cm^{-1}) due to the stretching vibration of the carbonyl of the (C=O) lactone, (1611 cm^{-1}) for C=N.

Table-1; physical properties of the synthesized compounds (1-19)

Comp. No.	M.P° C	Yield %	Recryst. solvent
1	188-190	72	Methanol/Ethanol 1:1
2	293-295	78	Dioxan/Ethanol 1:1
3	274-276	73	Ethanol
4	254-256	66	Ethanol
5	284-286	62	Dioxane
6	335-337	60	Dioxane
7	184-186	70	Methanol/Ethanol 1:1
8	293-295	72	Dioxane/Ethanol 1:1
9	163-165	70	Ethanol/ Water 1:1
10	128-131	66	Ethanol
11	98-100	85	Ethanol
12	150-153	59	Ethanol
13	163-165	70	Ethanol: water 1:1
14	98-100	65	Ethanol
15	150-153	59	Ethanol
16	322-324	67	Dioxane
17	302-303	70	Dioxane
18	230-332	61	Dioxan/Ethanol 1:1
19	270-272	64	Dioxane

Table-2: UV and IR spectral data for compound (1-15)

Comp.No	UV Ethanol	Characteristic bands of FT-IR (cm ⁻¹ ,KBr)					
	λ max nm	C=O	C=C	C-H ar.	C-Hal	C=N	Others
1	221 300	1652	1481-1513	3088	2965	-	ν (2OH) 3418, 3237
2	225 339	1696	1461-1583	3088	2975	-	ν (2OH) 3364-3155 ν (C-O) 1272-1021
3	205 262 283	Interf. 1688	1496-1575	3068	2988- 2880	1688	ν (NH, NH ₂) 3309-3253 ν (2OH) 3431 ν (SH) 2668
4	354 302 249 205	1738	1459-1580	3080	2962- 2875	1688	ν (NH) 3200 ν (2OH) 3486-3444 ν (C=S) 1219
5	233 335	1706	1574-1488	3080	2873	-	ν (NH) 3199 ν (OH) 3279 ν (C=S) 1222
6	265 342	1691	1404-1449	3010	2895	-	ν (OH) 3404 ν (SH) 2652 ν (C-O) 1276.9
7	226 324	1678	1449-1598	3014	2965- 2899	-	ν (OH) 3157 ν (C-O) 1238-1064
8	315 235	1710	1577	3001	2982	-	ν (OH) 3395 ν (C-H) ald. 2861-2784
9	220 330	1699	1447-1561	3030	2924	1609	ν (C=S) 1272 ν (N-N) 1052 ν (2NH) 3255 ν (OH) 3337
10	244 340	1697	1449	3051	2950- 2871	1601	ν (OH) 3479 ν (NH) 3265
11	204 233 327	1683	1456-1574	3041	2948	1654	ν (COC H3) 1610 ν (OH) 3466
12	220 315	1696	1455-1567	3067	2918- 2850	1651	ν (N-H) 3240 ν (OH) 3255 ν (NO ₂) 1344-1518
13	227 335	1708	1439-1511	3026	2977- 2925	1612	ν (N-H) 3151 ν (OH) 3310 ν (C-Cl) 670 ν (C=O)amid. 1689 ν (C=S)1299
14	207 239 323	1718	1407-1526	3037	2926	-	ν (O-H) 3139 ν (C=O)amid 1682 ν (C-Cl) 673
15	224 325	1710	1486-1455	3051	2952	-	ν (N-H) 3229 ν (C-Cl) 695 ν (C=O)amid 1687 ν (NO ₂)1577-1391

Table-3: UV and IR spectral data for compound (16-19)

Comp. No	UV Ethanol	Characteristic bands of FT-IR (cm ⁻¹ ,KBr)					
	λ max nm	C=O	C=C	C-H ar.	C-Hal	C=N	Others
16	244 340	1692	1494-1528	3078	2898	-	v (N-H) 3332 v (C=O) 1590
17	220 315	1703	1402-1500	3010	2895- 2814	-	v (C=O) 1580 v (N-H) 3311 v(NO ₂) 1500-1319
18	220 306	1681	1491-1597	3080	2948- 2985	1608	v (N-H) 3159 v (N-H ₂) 3280 v (OH) 3308
19	220 338	1708	1443-1546	3066	2943- 2885	1611	v (N-H) 3140 v (O-H) 3376

REFERENCES

1. Murray R D, Mendez J, Brown S A, "The Natural Coumarins: Occurrence, Chemistry and Biochemistry"; John Wiley & Sons: New York, 1982.
2. Meuly W C Kirk-Othmer," Encyclopedia of Chemical Technology"; 3rd ed.; John Wiley& Sons: New York,; vol. 7, 196, 1979.
3. Bissel E R, Mitchell A R, Smith R E," *J. Org. Chem.*", **45**, 2283, 1980.
4. Versleijen J P G, Van Leusen A M, Feringa B L," *Tetrahedron Lett.*", **40**, 5803, 1999.
5. Karia, F.D.; Parsania, P.H. Synthesis, "biological and thermal properties of schiff bases of bisphenol-C. *Asian J. Chem.*", **11**, 991-995, 1999.
6. Tarafder, M.T.; Kasbollah, A.; Saravan, N.; Crouse, K.A.; Ali, A.M.; "Tin, O.K. Smethyldithiocarbazateand its schiff bases: Evaluation of bondings and biological properties." *J. Biochem. Mol. Biol. Biophs.*", **6**, 85-91, 2002 .
7. Kahveci, B.; Bekircan, O.; Karaoglu, SA. ,"Synthesis and antimicrobial activity of some 3-alkyl-4- (arylmethyleneamino)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones." *Indian J. Chem.*", **44B**, 2614- 2617, 2005.
8. Bekircan, O.; Kahveci, B.; Kucuk, " Synthesis and anticancer evaluation of some ne unsymmetrical 3,5-diaryl-4H-1,2,4-triazole derivatives". *Tur. J. Chem*", **30**, 29-40, . 2006.
9. Singh, W.M.; Dash, B.C. ,"Synthesis of some new schiff bases containing thiazole and oxazole nuclei and their fungicidal activity".*Pesticides* , **22**, 33-37, 1988 .
10. Skiles J W and McNeil D ,"*Tetrahedron Lett*". 317277, 1990 .

11. Sheehan J C, Chacko E, Lo Y S, Ponzi D R and Sato E , "J. Org. Chem.", 43 4856, 1978.
12. D. M. Shapiro and M. E. Shils, "*Chem. Pharm. Bull.*", 22, 2773 (1974).

Synthesis of new 3-(2-amino ethyl)-2-methylquinazolin-4(3H)-one derivatives

Firyal W. Asker, Redha I. Al-Bayati and Hanaa A. Al-Tamemi.

Department of Chemistry, College of Science, Al-Mustansiriya University

Received 23/1/2013 – Accepted 24/6/2013

الخلاصة

حضر المركب 3-(2-امينواثيل) 4-مثيل-2-كويנازولينون (4H) (2) بتسخين مزيج من المركب (1)-2-مثيل كويנازولين-4-(H3) اون مع 99% اثيلين ثنائي امين لمدة 7 ساعات. وبتفاعل المركب (2) مع 2-امينو-5-مركبتوثياديازول اعطى المركب (3). قواعد شف (4-6) تم تحضيرها من تفاعل المركب (2) مع الالديهيدات الاروماتية المناسبة. تفاعل المركب (2) مع 2-اريل الديهايد بوجود CuCN اعطى مشتقي الفا-امينو نايتريل (8) وبعد تحلله اعطى مشتقي الفا-امينو اميد (9). ومفاعلة المركب (9) مع بارا-فنيل فيناسيل برومايد تكون المركب (10). تفاعل المركب (2) مع بارا-كلوروفنيل ثايوسيانات اعطى المركب (11) الذي تفاعل مع حامض المالونيك ليعطي المركب (14) كذلك تفاعل المركب (2) مع اريل ايزوسيانات ليعطي المركبان (12، 13). واخيرا تفاعل المركب (6) مع كلورواسيتايل كلورايد بوجود ثلاثي اثيل امين والدايوكسان لينتج مشتق بيتا لاكتام (15). شخّصت المركبات المحضرة عن طريق قياس درجة الانصهار واطياف الاشعة تحت الحمراء والاشعة فوق البنفسجية. واطياف الرنين النووي المغناطيسي للبعض منها.

ABSTRACT

3-(2-amino ethyl)-2- methyl quinazolin-4(3H)-one (2) has been prepared by heating a mixture of 2-methylquinazoline-4(3H)-one and ethylene diamine 99% for 7hrs. This product was treated with 2- amino -5- mercaptothiadiazole afforded compound (3). Schiff bases (4-7) were synthesized from compound (2) and appropriate aromatic aldehydes. Moreover, the reaction of compound (2) with aryl aldehydes and CuCN afforded α -amino nitriles derivatives (8), which on hydrolysis gave α -amino amides derivatives (9). Furthermore these compounds (9) with p-phenylphenacyl bromide gave compounds (10). On other hand the reaction of compound (2) with p-chloro phenyl thiocyanate afforded compound (11) which is reacted with malonic acid and gave compound (14). Also compound (2) with aryl isocyanates afforded compounds (12, 13). Finally the reaction of compound (6) with chloroacetyl chloride and triethylamine in dioxane yielded azetidinyll derivative (15). The structures of compounds were confirmed by their melting points, FTIR, UV, Vis and ¹H-NMR spectra.

INTRODUCTION

Quinazolinone derivatives represent one of the most classes of heterocyclic compounds possessing a wide spectrum of biological activity [1-3]. These derivatives are the subject of many research studies due to their widespread potential biological activities such as antimicrobial [4, 5], anti-inflammatory [6], anticonvulsant [7], antitumor [8], anticancer [9], antitubercular agent [10].

Quinazolinone derivatives have been extremely exploited for antioxidant activity, however, Antioxidants acts as a major defense against radical mediated toxicity by protecting the damages caused by free radical [11]. Furthermore, the 1, 3, 4- thiadiazole ring exhibit broad spectrum of pharmacological properties such as antibacterial [12] and antifungal activities [13]. Also the 2- azetidinone (β -lactam) is the

essential feature of a large number of biological active compounds namely penicillin's, cephalosporin's, Carmona, thienamycine and the norcardicins. Moreover, it was found that quinazolinone and 1,3,4-thiadiazole derivatives have additional industrial applications.

MATERIALS AND METHODS

All chemicals used of reagents grade and used as supplied. Melting points were determined with an electrical thermal melting point apparatus and are uncorrected. The FTIR spectra in the range (600-4000) cm^{-1} were recorded as KBr disk. The UV spectra were performed on Cintra-5-Gbes scientific equipment. Proton NMR spectra were recorded on Broker 400MHz spectrometer using TMS as internal standard in AL-ably University.

2-Methyl-4(3H)benzoxazin-4-one(1)

This compound was prepared as described previously [14].

3-(2-aminoethyl)-2 methyl qunazolin3(H) -one(2)

A mixture of 2-methylquinazolin-4(3H)-one(1)(0.02mole) and ethylene diamine (99%) (10mole) in absolute ethanol(25ml) was refluxed for 7hr. The excess solvents were distilled off, then the product was purified using column chromatography (Silicagel, Benzene, Methanol(7:3)) to afford compound (2) as oil(66%). (Table1).

3-{2-[(5-amino-1,3,4-thiadiazol-2-yl)amino]ethyl}-2-methylquinazolin-4(3H)-one(3)

A mixture of (2) (0.01 mole) and 2-amino-5-mercaptodiazole. (0.01 mole) in absolute ethanol(30ml.) was refluxed for 12-16hr. till the evolution of (H_2S) finished. The excess solvent was distilled off and the product recrystallized from amix. of Ethanol-Chloroform(7:3). Table(1).

Synthesis of Schiff bases (4-7)

A mixture of compound (2 or 3) (0.002mole) and appropriate arylaldehyde (0.002mole) was refluxed in absolute Ethanol(20ml) for 6-8 hr. The reaction mixture was cooled and the product obtained recrystallized from appropriate solvent, (Table1).

3 - (2-nitro phenyl) -3-[2-amino ethyl -2- quinazolin3(H)-one] acetonitrile (8)

Compound (2)(0.01mole) was mixed with (2.5ml) conc. Hydrochloric acid then (10g) of ice-water was added to the solution followed addition (0.01mole) an appropriate aldehyde and (0.01) of CuCN in (4ml) water. The reaction mixture was stirred overnight at room temperature, the formed solid was filtered off and recrystallized from appropriate solvent, (Table1).

2]}-2-2-methyl-4-oxoquinazolin-3(4H)-yl)ethyl]amino}-2-(2-nitrophenyl)acetamide (9)

A mixture of (0.01 mole) of desired α -aminonitrile (8,9) and 10 ml of 95% Sulphuric acid was heated on stream bath for 10min. The mixture was left to cool and poured onto crushed ice. The solution was made alkaline with ammonia. The precipitate that obtained was filtered off and recrystallized from appropriate solvent (Table1).

2-methyl-3-(2-([1-(5-(1,1'-biphenyl-4-yl)oxazol-2-yl)(2-nitrophenyl)methyl]amino)ethyl)quinazolin-4(3H)-one (10) and

To solution of the desired α -amino amide (10,11) (0.01mole) in (25 ml) absolute Ethanol, p-phenyl phenancyl bromide (0.01 mole) was added the reaction mixture was refluxed for 12hrs.then the mixture was stirred overnight at room temperature. The end of reaction was determined by TLC, the solid product filtered and recrystallized from a suitable solvent (Table 1).

1-(4-chlorophenyl)-3-[2-(2-methyl-4-oxoquinazolin-3(4H)-yl)ethyl]thiourea(11)

A mixture of compound(2)(0.003mole) and 4-chlorophenylisothiocyanate (0.03mole) in absolute Ethanol(25ml) was refluxed for 6hrs.,then cooled. The formed precipitate was filtered off and recrystallized from Chloroform.(Table1).

2-methyl-4-oxoquinazolin-3(4H-yl thiourea derivatives(12,13)

A mixture of compound(2) (0.01 mole) and appropriate phenyl and naphthylisocyanate (0.01 mole) in absolute Ethanol(30ml) was refluxed for 8hrs. the reaction mixture was cooled and the product obtained was recrystallized from appropriate solvent (Table 1).

N-(4-chlorophenyl)-N'-methyl-N'-(2-methyl-4-oxoquinazolin-3(4H)-yl)-N-thioformylpropanediamide(14)

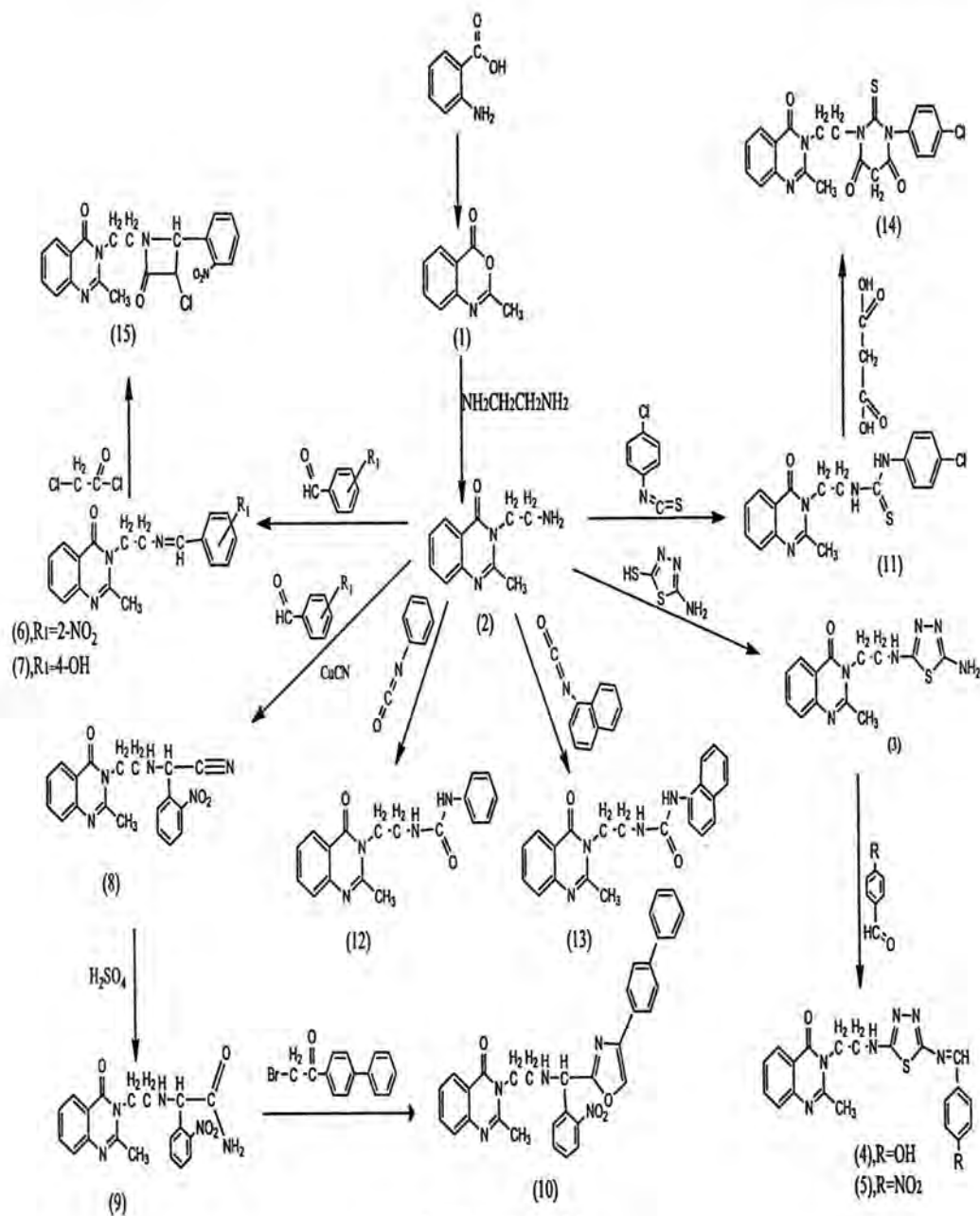
The compound (14) (0.005mole) was refluxed with Malonic acid (0.005mole) in dry Benzene (25ml) for 8 hrs. The solution was concentrated and the solid formed filtered off and recrystallized from Benzene-Ether (7:3), (Table1).

3-{2-[3-chloro-2-(2-nitrophenyl)-4-oxoazetidin-1-yl]ethyl}-2-methylquinazolin-4(3H)-one(15)

To a stirred solution of Schiff base (6) (0.01 mole) and triethylamine (0.02 mole) in Dioxane(15 ml) ,Chloroacetylchloride (0.02 mole) was added drop wise at(0-5 °C). The reaction mixture was stirred for about 5-7 hrs. The mixture was then poured into ice-water, the solid was filtered then recrystallized from Benzene (Table 1).

Table -1: physical properties of synthesized compounds

Comp.No.	M.p. C°	Yield %	Color	Rec.Solvent
1	180-182	92	Light yellow	Water
2	Oily	66	yellow	Benzene – Methanol (7:3)
3	91-93	50	yellow	Ethanol:Chloroform (7:3)
4	91-93	50	yellow	Ether
5	95-97	54	yellow	Ethanol:Water (7:3)
6	162-165	76	yellow	Ethanol:Water (7:3)
7	155-157	58	yellow	Ethanol:Water (7:3)
8	184-187	47	Light yellow	Chloroform
9	115-118	42	brown	Ethanol:Water (7:3)
10	108-110	38	Light yellow	Ether:Ethanol (7:3)
11	109-112	52	Light yellow	Chloroform
12	233-230	55	Light yellow	Ethanol
13	271-274	63	Yellow	Ethanol
14	240-243	55	Light yellow	Benzene :Ether (7:3)
15	143-145	48	Yellow	Benzene



Sceheme (1)

RESULTS AND DISCUSSION

The new 4(3H) quinazolinone derivatives were synthesized following the reaction sequences depicted in (scheme 1).

The starting material for the synthesis of the targeted compound is 4(H) 3,1-benzoxazin-4-one (1) which was synthesized by the reaction of anthranilic acid with acetic anhydride.

IR spectrum of compound (1) showed the appearance of new characteristic bands at 1693cm^{-1} and 1651cm^{-1} which belonged to functional groups $\nu\text{C}=\text{O}$ and $\nu\text{C}=\text{N}$ respectively. UV spectrum for its

showed mainly two electronic transition at 313nm and 256nm corresponded to ($n \rightarrow \pi^*$) and ($\pi \rightarrow \pi^*$) respectively (Table 2).

Table-2: U.V and IR spectral data for compound (1)

Comp. No.	U.V. λ_{max} nm	Characteristic bands of I.R spectra (cm^{-1} .KBr disc)					
		$\nu(C-H)_{al.}$	$\nu(C-H)_{ar.}$	$\nu(C=O)$	$\nu(C=N)$	$\nu(C=C)$	$\nu(C-O)$
1	313	2935	3076	1693	1651	1516	1232
	256	2901					

The 3-(2-aminoethyl)-2 methyl quinazolin-4(3H)-one (2) was prepared by refluxing of compound (1) with ethylene diamine in absolute ethanol for 7hr.

IR spectrum of compound (2) showed, the appearance of new characteristic bands at 3317 , 1668 cm^{-1} and 1612 cm^{-1} which belonged to functional groups νNH_2 , $\nu C=O$ and $\nu C=N$ respectively table (3).

Table -3: U.V and IR spectral data for compound (2)

Comp. No.	U.V. λ_{max} nm	Characteristic bands of I.R spectra (cm^{-1} .KBr disc)					
		$\nu(C-H)_{al.}$	$\nu(C-H)_{ar.}$	$\nu(C=O)$	$\nu(C=N)$	$\nu(C=C)_{ar.}$	$\nu(NH_2)$
2	336	2941 2820	3064	1668	1612	1516	3317 3201
	242						
	203						

The compound (3) was prepared by the reactions of compound (2) with 2-amin-5- mercapto thiadiazole in boiling ethanol. The reaction was followed using lead paper till the end of liberation of H_2S .

IR spectrum of this compound (3) was showed the appearance of new bands at 3205 cm^{-1} for νNH . For other characteristic bands were shown in table (4).

Table-4: U.V and IR spectral data for compound (3)

Comp. No.	U.V. λ_{max} nm	Characteristic bands of I.R spectra (cm^{-1} .KBr disc)						
		(C-H) _{al}	(C-H) _{ar.}	(C=O)	(C=N)	(C=C) _{ar.}	(N-H)	Others
3	304	2924 2766	3000	1680	1610 1552	1477	3254 3134	(NH ₂) 3254
	251							
	213							

Condensation of the compounds (2 or 3) with aryl aldehydes in absolute ethanol afforded the Schiff bases (4-7).

The formation of these Schiff bases was indicated by the presence in their IR spectra of azomethine ($CH=N$) stretching band at $1653-1606$ cm^{-1} , Combined with the disappearance of the NH_2 stretching band table (5).

Table-5: U.V and IR spectral data for compounds (4-7)

Comp. No.	U.V. $\lambda_{\max}$ nm	Characteristic bands of I.R spectra (cm^{-1} .KBr disk)					
		(C-H) _{al}	(C-H) _{ar}	(C=O)	(C=N)	(C=C) _{ar}	others
4	340 262 222	2937 2910	3030	1695	1653 1608 1585	1516	(N-H) 3167 (O-H) 3340
5	358 281 206	2974 2848	3017	1708	1633 1606 1564	1527	(N-H) 3107 (NO ₂) 1444 1346
6	339 268 221	2970 2956	3088	1722	1697 1626	1527	(NO ₂) 1493 1346
7	318 239	2983 2879	3093	1683	1670 1620	1514	(O-H) 3355

Reaction between compound (2) and aryl aldehyde in presence CuCN gave aminonitriles derivative (8).

The IR spectra of the title synthesized compounds show significant bands at 3192 cm^{-1} attributed to the stretching bands of the NH and (C $\equiv$ N) stretching bands at 2163 cm^{-1} . Table(6).

Table -6:U.V and IR spectral data for compounds (8)

Comp. No.	V.. U $\lambda_{\max}$ nm	Characteristic bands of I.R spectra (cm^{-1} .KBr disk)							
		(C-H) _{al}	(C-H) _{ar}	(C=O)	(C=N)	(C $\equiv$ N)	(C=C)	(N-H)	others
8	305 274 210	2870 2789	3047	1697	1581	2163	1523	3192	NO ₂ 1450 1350

α -Aminoamides derivatives (9) was prepared directly from the hydrolysis of the previously prepared α -aminonitriles in acidic medium. Assignment of the structure of compound(9) was obtained by FTIR and ¹H-NMR. The FTIR spectra of(9) was characterized by the disappearance of (C $\equiv$ N) band and the appearance of a two bands in the region ($3207\text{-}3167 \text{ cm}^{-1}$) attributed to the stretching vibration of the NH₂ group. Beside this, the band at about 1676 cm^{-1} due to C=OamideTable(7).

Table-7: U.V and IR spectral data for compounds (9)

Comp.No.	V.. U $\lambda_{\max}$ nm	Characteristic bands of I.R spectra (cm^{-1} .KBr disk)						
		(C-H) _{al}	(C-H) _{ar}	(C=O)	(C=N)	(C=C)	(N-H)	others
9	360 224	2821	3045	1676 1649	1583	1529	3207 3167	(NO ₂) 1450 1290

Oxazole derivative (10) were synthesized from the treatment of the prepared amide (9) with p-phenyl phenacyl bromide.

The FTIR spectrum of compound (10) showed the disappearance of the NH_2 stretching frequency of amide moiety together with amide C=O stretching band at 1676 cm^{-1} , are good evidence for the structure given to this compound, beside this a strong band at 1197 cm^{-1} attributed to (C-O-C) band (ether linkage). The $^1\text{H-NMR}$ for compound (10) as represented case was showed the following chemical shifts ($\text{t}, 2\text{H}, \text{CH}_2$) $\delta_{\text{H}} = 1.12\text{ ppm}$ ($\text{t}, 2\text{H}, \text{CH}_2$) $\delta_{\text{H}} = 1.84\text{ ppm}$, ($\text{s}, 1\text{H}, \text{N-CH}$) $\delta_{\text{H}} = 2.47\text{ ppm}$ ($\text{s}, 3\text{H}, \text{CH}_3$) $\delta_{\text{H}} = 3.33\text{ ppm}$, ($\text{d}, 1\text{H}, \text{O-C-CH}$) $\delta_{\text{H}} = 4.10\text{ ppm}$, ($\text{s}, 1\text{H}, \text{Ar-CH}$) $\delta_{\text{H}} = 4.75\text{ ppm}$, ($\text{m}, 17\text{H}, \text{Ar-H}$) $\delta_{\text{H}} = 7.31\text{--}8.31\text{ ppm}$, Table(8).

Table-8: U.V and IR spectral data for compound (10)

Comp. No.	U.V. λ_{max} nm	Characteristic bands of FT-IR (cm^{-1} .KBr disk)							
		(C-H) _{al}	(C-H) _{ar}	(C=O)	(C=N)	(C=C)	(C-O-C)	(N-H)	others
10	291	2949	3047	1687	1599	1527	1197	3110	(NO ₂)
	204	2870							1485 1390

On refluxing an equimolar from compound (2) and p-chlorophenylisothiocyanate in absolute ethanol for 9 hr., the urea derivative (11) was formed.

Table-9: U.V and IR spectral data for compound (11)

Comp. No.	U.V. λ_{max} nm	Characteristic bands of I.R spectra (cm^{-1} .KBr disc)							
		(C-H) _{al}	(C-H) _{ar}	(C=O)	(C=C)	(C=N)	(N-H)	(C-Cl)	others
11	276	2840	3005	1692	1537	1626	3267	719	(C=S)
	207								1491

Compounds (12,13) have been synthesized by reaction of equimolar of compound (2) with appropriate phenyl or naphthylisocyanate.

The FTIR spectra of these compounds showed the disappearance of the absorption bands for NH_2 and showed bands due to NH and two strong band for C=O of ring of quiazolinone and urea table(10).

Table -10: U.V and IR spectral data for compounds (12,13)

Comp. No.	U.V. λ_{max} nm	Characteristic bands of I.R spectra (cm^{-1} .KBr disc)							
		(C-H) _{al}	(C-H) _{ar}	(C=O)	(C=C)	(C=N)	(N-H)	(C=O)	
12	248	2878	3010	1697	1540	1633	3210	1655	
	206	2820							
13	331	2835	3056	1682	1564	1618	3188	1663	
	232	2813							

On treatment the compound (11) with malonic acid in boiling dry benzene was afforded the pyrimidine derivative (14). The structure of

compound (14) was elucidated also by using FTIR, UV –visible spectroscopic method as show in Tables (11).

Table-11 U.V and IR spectral data for compound (14)

Comp. No.	U.V. $\lambda_{\max}$ nm	Characteristic bands of I.R spectra (cm^{-1} . KBr disk)						
		(C-H) _{al.}	(C-H) _{ar.}	(C=O)	(C=N)	(C=C) _{ar.}	(C=S)	(C-Cl)
14	336	2939	3005	1726	1573	1539	1491	717
	236	2739		1662				
				1620				

On the other hand, treatment of schiffbase (6) with chloroacetyl chloride in tri ethylamine and dioxane yielded azetidiny derivatives (15).

The IR spectrum of (15) showed the disappearance bands of (CH=N) in the region 1626 cm^{-1} , combined with the appearance of the absorption band at $1795, 1708 \text{ cm}^{-1}$ (C=O for B-lactam) table (12). The $^1\text{H-NMR}$ for compound (11) as representative case was showed the following chemical shifts (t, 2H, CH_2) $\delta_{\text{H}}=1.00 \text{ ppm}$ (t, 2H, CH_2) $\delta_{\text{H}}=1.87 \text{ ppm}$, (d, 1H, Ar-CH) $\delta_{\text{H}}=2.75 \text{ ppm}$, (s, 3H, CH_3) $\delta_{\text{H}}=2.75 \text{ ppm}$ (d, 1H, CO-CH) $\delta_{\text{H}}=3.40 \text{ ppm}$, (m, 8H, Ar-CH) $\delta_{\text{H}}=7.50-7.89 \text{ ppm}$.

Table-12: U.V and IR spectral data for compounds (15)

Comp.No.	V.. U $\lambda_{\max}$ nm	Characteristic bands of I.R spectra (cm^{-1} . KBr disk)						
		(C-H) _{al.}	(C-H) _{ar.}	(C=O)	(C=N)	(C=C)	(C-Cl)	(NO ₂)
15	333	2973	3015	1795	1604	1525	738	1487
	227	2848		1708				1346

REFERENCES

1. Synthesis and biological activity of peptide derivatives of Iodoquinazolinones Nitro-midazoles, R. Dahiya, A. kumar and R. Yadav; Molecules; 13, 958-976, 2008.
2. Novel 4(3H) Quinazolinone containing biologically active , Thiazole, Pyrazole, 1,3,Dithiazole, Pgridine, Chromene, Pyrazolo pyrimidine and Pyranochromene of expected biological activity, A.Khairi M. El-bayouki, M. Ali, Y. Mohamed, W. Basyouni and S.Abbas; World Journal of Chemistry; 4(2):161-170, 2009.
3. New 4(3H)-Quinazolinoniu salts with potential biological activity. M.Popa, F. Georgescu, C. Draghici, E. Georgescu and F. Dumitrascu; U.P.B. Sci. Bull. Series B.; 73, 3, 2011.
4. Synthesis, antimicrobial activity and application of some novel quinazolinone based monazo reactive, R.Divyesh, C.keshav; Dyes and pigments; 90, 1-10, 2011.
5. Synthesis and investigation and antimicrobial and antioxidant activity of 3- Nitro- N-(3-chloro-2-oxo-substituted-phenyl)-azetidin-

- 1-yl) naphtha [2,1-b] Furan-2-carboxamides ;E.Journal of Chemistry ; 7(S1),S358-S362, 2010.
6. Design Synthesis and characterization of novel 2-(2,4-disubstituted-thiazole -5-yl)-3- aryl -3H- quinazolin-4- one derivatives as inhibitor of NF- Kappa B and AP – Mediated transcription activation and as potential anti-inflammatory agent ,R. Giri S ,H. Thake , T.Giordano; European J.Med.Chem.; 44:2184-2189, 2009.
7. Synthesis and CNS depressant activity of some novel 3-[5-substituted 1,3,4-thiadiazole-2-yl]-2-styryl quinazolin-4(3H)-ones, V.Jatav , P.Mishra and S.Kashaal; European Journal of Medicinal Chemistry; 43,135-141, 2008.
8. Design, Synthesis and biological evaluation of novel quinazolinone derivatives as potential antitumor agent. A. El-Azab, M.Omar, A.Aziz, N.Aziz, M.El-Sayed, A.Alesisa, M.Ahmed and S.Hamdeh ; European Journal of Medicinal Chemistry; 45,4188-4198, 2010.
9. Synthesis and In-vivo Anticancer Screening of [(Bis-2-chloro ethyl) Amino] Methyl]-6-8-Dinitro-1- (4-substituted Ethyl)- H-quinazolin-4-one derivative, Y.Convindaraj, S.Karthikeyan , V.Melanaphura , V.Agrahari and G.Setal; Academia Journal of Cancer Research; 2:73-77, 2009.
10. R.Subramaniam , G.Rao and S.Pai . P. Qsar, studies of some novel quinazolinone derivatives as antitubercular agent; J.Comput. method Mol. Design ; 1(3):69-82, 2011.
11. Synthesis of some new 4(3H) quinazolin analogs as potential antioxidant agent, M.Al-Omer , A. El-Azab , H. El-obeid and S. Hamid; J.Saudi Chem. Soc.; 10, 1B, 2006.
12. Synthesis and antibacterial activity of quinazolinone derivatives. D.Kohli, S.Riazhashim, S. Vishal, M. Sharma and A. Kumar ; International Journal of pharmacy and pharmaceutical Sciences ; 1, Issue 1, 2009.
13. Synthesis, characterization and antifungal activity of 3 d transition metal complexes of 3-hydrazino-benzoxazine-2-one, V.Haribabu P. 421, Lakshmi and V. Raju; Der Pharma Chemical. ; 3,(4):413-2011.
14. Synthesis and invitro study of biological activity of 2,3-substituted quinazolin 4(3H) one, R.Subramaniam , G.Roa , S.Pai , G.Virya and G.Sodhi; J.Chem. Pharm.Res. ; 2,(2):462-468, 2010.

Preparation and characterization of binuclear {Cr(III),Mn(II),Co(II),Ni(II)} complexes with 1,4- Bis-[carbamido -4-p-bromo phenyl-2,3-dihydrothiazole-2- thione]phenyl

Nawal Daami Resin

Al-Mustansiriya University, College of Science, Department of Chemistry

Received 4/12/2012 – Accepted 26/5/2013

الخلاصة

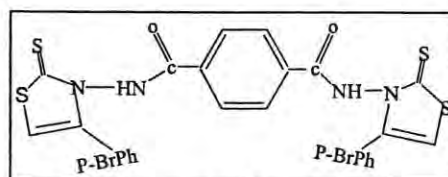
يتضمن هذا البحث تحضير وتشخيص معقدات ثنائية النواة باستخدام ليكاند واهب عن طريق التروجين والكبريت

1,4-Bis-[carbamido-4-p-bromo phenyl-2,3-dihydrothiazole-2-thione]phenyl

الشكل (1) تم مفاعله مع بعض العناصر الانتقالية حيث تكونت معقدات جديدة ذات الصيغ العامة

M= Mn (II), Co (II) وكذلك الصيغة $[M_2(L)_2(H_2O)_4]Cl_4$ حيث ان $[Cr_2(L)(H_2O)_4Cl_4]Cl_2$

وكذلك الصيغة $[Ni_2(L)_2]Cl_4$



شكل-1:

1,4-Bis-[carbamido-4-p-bromo phenyl-2,3-dihydrothiazole-2-thione]phenyl

شخصت جميع المركبات بالطرق الطيفية التالية (الاشعة تحت الحمراء، الاشعة فوق البنفسجية المرئية، مطيافية الامتصاص الذري للعناصر)، الحساسية المغناطيسية، درجات الانصهار مع قياس التوصيلية المولارية الكهربائية، من النتائج اعلاه كان الشكل الفراغي المقترح لمعقدات الكروم والكوبلت والمنغنيز هو ثماني السطوح ماعدا النيكل اتخذ شكل المربع المستوي.

ABSTRACT

The recent work represent the Preparation and characterization of binuclear metal complexes with donor ligand by nitrogen and sulfur 1,4-Bis-[carbamido -4-p-bromo phenyl-2,3-dihydrothiazole -2-thione] phenyl figure(1) . The complexes were prepared from the reaction of transition metal with the ligand .The new complexes are formed the general formula $[Cr_2(L)(H_2O)_4Cl_4]Cl_2$, $[M_2(L)_2(H_2O)_4]Cl_4$ were M= Mn (II), Co (II) and $[Ni_2(L)_2]Cl_4$.

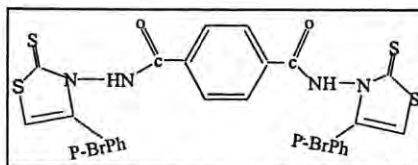


Figure-1:1,4-Bis-[carbamido-4-p-bromophenyl-2,3-dihydrothiazole-2-thione]phenyl

The ligand and its metal complexes were characterized by spectroscopic methods (FTIR, UV-Vis, A.A) ,magnetic susceptibility ,melting point and conductivity .From these results the complexes for Cr(III), Mn (II),Co (II) showed octahedral geometry, while square planar geometry for Ni(II) complex.

INTRODUCTION

Heterocyclic compounds have a great importance in coordination chemistry due to their ability to form range of stable complexes which

application indifferent field . thiazolidine ring was reported to posses broad spectrum biological activities one -pot efficient synthesis of heterocyclic derivative may permit the development of novel therapies for the treatment of epilepsy , pain and other neurodegenerative disorders⁽¹⁻⁵⁾.In this paper , the synthesis and spectral characterization of some metal complexes with 1,4-Bis-[carbamido -4-p-bromo phenyl-2,3-dihydrothiazole -2-thione] phenyl are reported⁽⁶⁾.

MATERIALS AND METHODS

Materials:

The chemicals used in this work were obtained from B.D.H. methyl terphthalate[1]⁽⁷⁾, terphthalic acid hydrazide[2]⁽⁸⁾ were prepared following the literature.

Physical measurements:

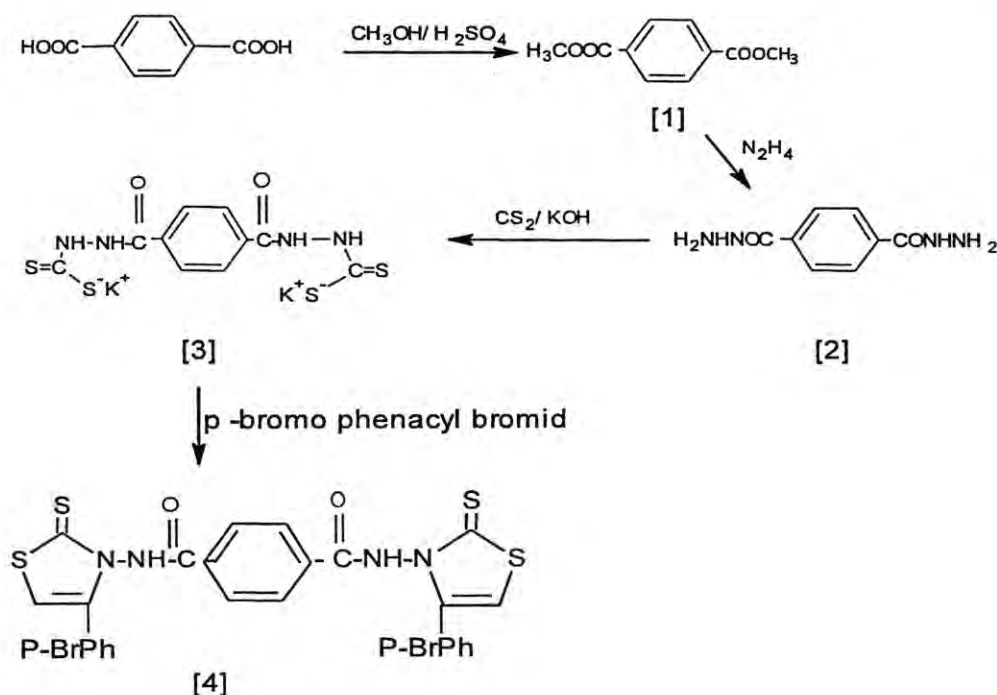
Melting points were measured with a Gallen Kamp melting point . Metals were determined using a Shimadzu (A.A) 680 G atomic absorption spectrophotometer. FTIR spectra were recorded as (KBr) disc using a shimadzu 8400 spectrophotometer, in the range 400-4000 cm^{-1} , and recorded as (CsI) disc using FTIR.8300 shimadzu spectrophotometer in the rang 200-4000 cm^{-1} . Electronic spectra of the prepared compound were measured in the region 250-900nm for 10^{-3}M solution in EtOH at 25°C using a Shimadzu 160 Spectrophotometer. and magnetic susceptibility was measured for solid complexes at 30° temperature by Bm6 using faraday 's method . Conductivity measurements were made with DMF solution using a PW 9526 digital conductivity meter.

Preparation of the Dipotassium 1,4-bis-[(dithiocarbazoate) carbonyl] phenyl[3]

To a stirred ethanolic solution of KOH (1.68g , 0.02mole) in abs.ethanol(20ml) and acid hydrazide [2] (1.94g, 0.01 mole) , was added slowly CS_2 (1.80 ml ,0.02 mole) . The reaction mixture was refluxed for 8 hours , concentrated and the yellow precipitate that separated on cooling was filtered off, washed with ether and dried. The salt was obtained in almost quantitative yield and employed in the next step without further purification.

Preparation of the ligand 1,4-Bis-[carbamido -4-p-bromo phenyl-2,3-dihydrothiazole -2-thione] phenyl [4]

A mixture of potassium salt [3] (0.42g , 0.001 mole) and p-bromophenacyl bromide (0.55g, 0.002 mole) was heated under reflux for 7h in abs. ethanol (20ml) , left to cool. The solid was collected by filtration , washed with ethanol , re-crystallized and dried at room temperature to give thiazol derivative[4] .



Scheme (1) synthetic path ways for preparation of compounds 1-4

Preparation of Cr(III) complex:-

Ethanol solution of metal chloride hydrate ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (0.27g, 2mmole) was added to ligand (0.170g, 1mmole) dissolved in 10ml of ethanol, the mixture was reflux for 2 hours. After cooling the resulting precipitate was filtered washed with water, ethanol, and then dried which resulted in the formation of the metal complex.

Preparation of Mn(II), Co(II) and Ni(II) complexes:-

Mn(II), Co(II) and Ni(II) complexes were prepared as follows :-
(2mmole-0.39g, 0.45g, 0.47g) of ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) respectively, was dissolved in 30 ml. of hot methanol and added to ligand solution (2mmole, 0.38g) dissolved in 25 ml of methanol, the mixture refluxed at room temperature for 4 hours, the solid product was then filtered and re-crystallized with ethanol.

Table-1: The physical data of 1,4-Bis-[carbamido -4-p-bromo phenyl-2,3-dihydrothiazole -2-thione] phenyl and its complexes.

Compound	color	M.P $^{\circ}\text{C}$	Purification solvent	Reaction time	Yield %
$\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}_4\text{O}_2\text{Br}_2$	yellow	173-175	Ethanol	7 hours	69
$[\text{Cr}_2(\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}_4\text{O}_2\text{Br}_2)(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_4]\text{Cl}_2$	Deep green	216-218d*	Ethanol	2 hours	70
$[\text{Mn}_2(\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}_4\text{O}_2\text{Br}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_4$	yellow	208-210d*	Ethanol	4hours	60
$[\text{Co}_2(\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}_4\text{O}_2\text{Br}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_4$	green	223-225 d*	Ethanol	4 hours	65
$[\text{Ni}_2(\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}_4\text{O}_2\text{Br}_2)_2]\text{Cl}_4$	Orange	210-212d*	Ethanol	4 hours	80

d*: decomposition

Table-2: The results of a careful analysis of the elements (C.H.N) and atomic absorption .

Compound	C%		H%		N%		M%	
	Cal.	Found	Cal.	Found	Cal.	Found	Cal.	Found
$C_{26}H_{16}N_4S_4O_2Br_2$	44.38	44.20	2.27	2.23	7.96	7.80	-	-
$[Cr_2(C_{26}H_{16}N_4S_4O_2Br_2)_2(H_2O)_4Cl_4]Cl_2$	28.59	29.35	1.47	2.60	5.13	5.24	9.52	9.40
$[Mn_2(C_{26}H_{16}N_4S_4O_2Br_2)_2(H_2O)_4]Cl_4$	37.64	37.90	1.93	2.22	6.75	6.82	6.62	6.34
$[Co_2(C_{26}H_{16}N_4S_4O_2Br_2)_2(H_2O)_4]Cl_4$	37.46	37.45	1.84	2.25	6.72	6.43	7.07	7.82
$[Ni_2(C_{26}H_{16}N_4S_4O_2Br_2)_2]Cl_4$	37.47	38.20	1.92	2.20	6.72	7.18	7.04	7.79

FT-IR spectra of the ligand and its metal complexes:

The ligand prepared in this work exhibit characteristic band due to (N-H) stretching vibration which appears around $(3400)cm^{-1}$. Band appears in the region $(1670) cm^{-1}$ due to carbonyl group (C=O) at $(1072) cm^{-1}$ due to the stretching vibration of (C=S) . The spectra of the prepared complexes showed some changes regarding the position, shape, and intensity of the (N-H, C=S) peaks . Upon the coordination of the ligand with metal ions, the absorption of the (N-H) undergoes shift to lower frequency ,again this change is an indication for the coordination process , and the peak at $(430-545) cm^{-1}$ is assigned to the (M-N) cm^{-1} stretching vibration⁽⁹⁾ . When coordination of the ligand with metal ions the frequency of (C=S) band shift to the lower frequency this due to the decrease in band order between carbon atom and sulfur atom, this proof coordination of the ligand through sulfur atom of(C=S) group with metal ions the peak at $(380-411) cm^{-1}$ is assigned to the (M-S) cm^{-1} stretching vibration⁽¹⁰⁾.The peak at $(267) cm^{-1}$ is assigned to the (M-Cl) stretching vibration of the complex⁽¹¹⁾. A broad bands assigned at $(3430-3500) cm^{-1}$ due to (H₂O) coordination with metal ions Co(II), Mn(II), Cr(III)]⁽¹²⁾.

Table-3:FTIR (νcm^{-1}) spectral data of the ligand($C_{26}H_{16}N_4S_4O_2Br_2$) and its metal complexes

Compound	VN-H	VC=O	VC=S	VM-N	VM-S	VM-Cl
$C_{26}H_{16}N_4S_4O_2Br_2$	3400	1670	1072	-	-	-
$[Cr_2(C_{26}H_{16}N_4S_4O_2Br_2)_2(H_2O)_4Cl_4]Cl_2$	3380	1670	1054	520	380	267
$[Mn_2(C_{26}H_{16}N_4S_4O_2Br_2)_2(H_2O)_4]Cl_4$	3350	1670	1062	450	410	
$[Co_2(C_{26}H_{16}N_4S_4O_2Br_2)_2(H_2O)_4]Cl_4$	3374	1668	1066	545	394	
$[Ni_2(C_{26}H_{16}N_4S_4O_2Br_2)_2]Cl_4$	3338	1670	1068	432	387	

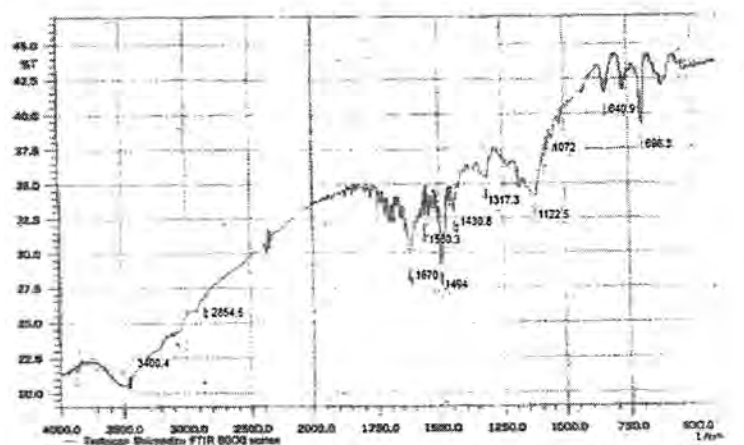


Fig.-2: FTIR spectra of the ligand

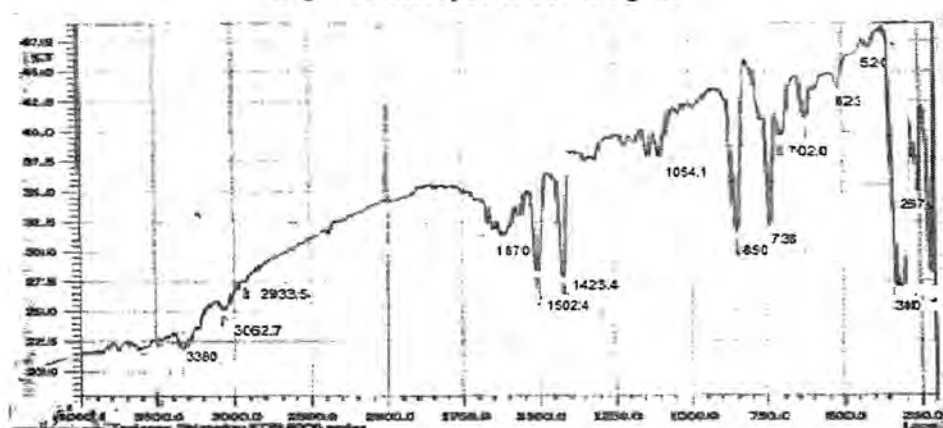


Fig.-3: FTIR spectra of the Cr-complex

Electronic spectra and magnetic properties

The electronic spectra of the $(C_{26}H_{16}N_4S_4O_2Br_2)$ ligand table (4) showed two well distinguished absorption bands at (32258cm^{-1}) and (49019cm^{-1}) . The spectra of the Cr(III) complex have three band at $(15553, 25654 \text{ and } 26344) \text{ cm}^{-1}$ these assigned to electronic transition $^4A_{2g}(F) \rightarrow ^4T_{2g}(F) (\nu_1)$, $^4A_{2g}(F) \rightarrow ^4T_{1g}(F) (\nu_2)$, $^4A_{2g}(F) \rightarrow ^4T_{2g}(P) (\nu_3)$ respectively, magnetic susceptibility measurement gave the value (3.45B.M) this value is accordance with theoretical values, this inducted to the complex is octahedral geometry⁽¹³⁾.

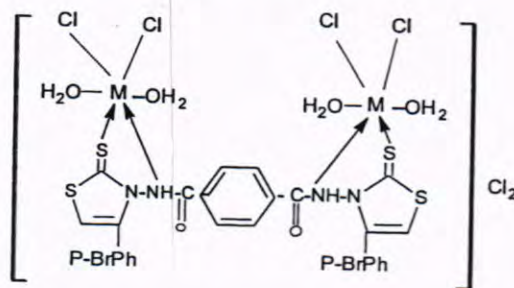


Fig-4: The suggested structure of $[M_2(C_{26}H_{16}N_4S_4O_2Br_2)(H_2O)_4Cl_4]Cl_2$ where M: Cr^{+2}

The electronic spectra of the Mn(II) complex showed two bands at $(13270 \text{ and } 25423)cm^{-1}$ these assigned to electronic transition : ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}(v_1)$, ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g$, ${}^4A_{1g}(G) (v_2)$ this indicate to octahedral geometry. The Mn(II) complex shows magnetic value 5.30 which refer high spin complex⁽¹⁴⁻¹⁵⁾. The spectrum of cobalt complex showed three bands can be assigned at $(14232, 20836 \text{ and } 24372)cm^{-1}$ these assigned to electronic transition of $({}^4F)^{(16-17)}$ table(4) ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)(v_1)$, ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)(v_2)$, ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F) (v_3)$ Magnetic measurement table(4) and electronic spectra showed that the Co(II) complex adapt an octahedral structure with green color⁽¹⁸⁻¹⁹⁾ the suggested structure is:

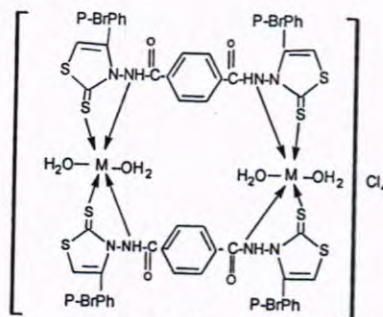


Fig-5: The suggested structure of $[M_2(C_{26}H_{16}N_4S_4O_2Br_2)_2(H_2O)_4]Cl_4$ where M: Mn^{+2}, Co^{+2}

The electronic spectra of the Ni(II) complex orange in color showed three bands low intensity⁽²⁰⁻²²⁾, at $(14640, 23132 \text{ and } 24134)cm^{-1}$ these assigned to electronic transition : ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g} (v_1)$, ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}(v_2)$, ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g(v_3)$ respectively.

The measured magnetic susceptibility was (zero) B.M which indicate is diamagnetic complex, in square planar geometry. Magnetic susceptibility of Ni(II) complexes in square planar complexes is zero, while it takes certain values in case of octahedral⁽²³⁻²⁵⁾. Conductivity measurements of the complexes in 10^{-3} solution of DMF lie in the $(85-150) cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}$ rang , indicating their electrolytic behavior (Table(4))

Table-4: Electronic transitions in EtOH solutions ,magnetic moments and molar conductivity .

Symbol	Absorption bands in cm^{-1}	Transitions	Magnetic moment BM	$\Lambda \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$	Suggested structure
$\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}_4\text{O}_2\text{Br}_2$	32258 49019	$n \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$	-	-	-
$[\text{Cr}_2(\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}_4\text{O}_2\text{Br}_2)(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_4]\text{Cl}_2$	15553 25654 36344	${}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F}) (\nu_1)$ ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) (\nu_2)$ ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{P}) (\nu_3)$	3.45	85	Oh
$[\text{Mn}_2(\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}_4\text{O}_2\text{Br}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_4$	13270 25423	${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\nu_1)$ ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{E}_g, {}^4\text{A}_{1g}(\text{G}) (\nu_2)$	5.30	137	Oh
$[\text{Co}_2(\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}_4\text{O}_2\text{Br}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_4$	14232 20836 24372	${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F}) (\nu_1)$ ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) (\nu_2)$ ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) (\nu_3)$	3.80	150	Oh
$[\text{Ni}_2(\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}_4\text{O}_2\text{Br}_2)_2]\text{Cl}_4$	14640 23132 24134	${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{A}_{2g}(\nu_1)$ ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{B}_{1g}(\nu_2)$ ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{E}_g(\nu_3)$	zero	141	square planar

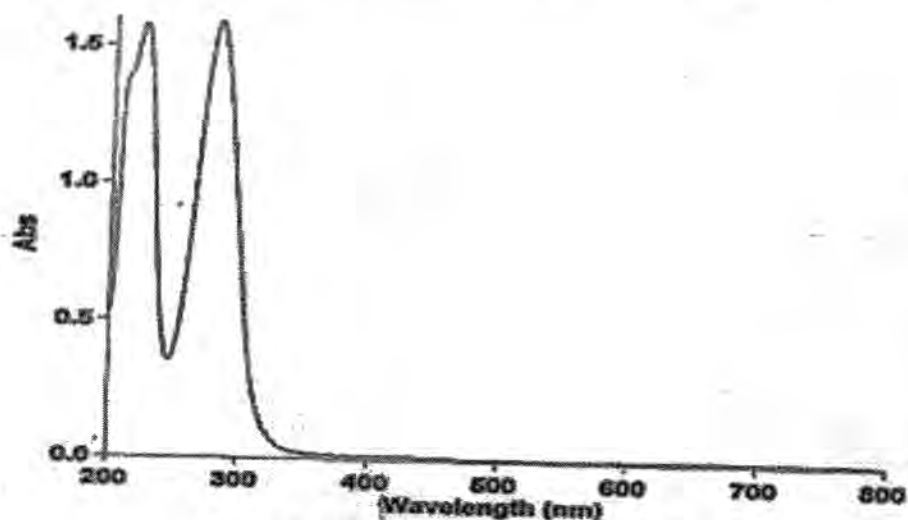


Fig.-6: Electronic spectrum of the ligand.

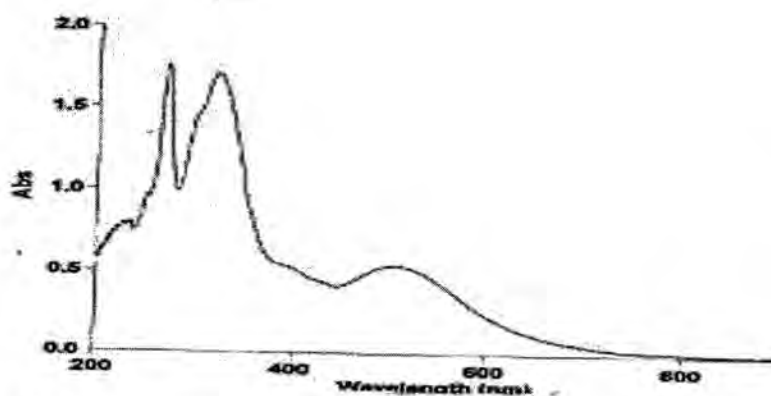


Fig.-7: Electronic spectrum of the Mn- complex.

REFERENCES

1. Delgado, J.N and Remers, W.A. Textbook of organic Medicinal and Pharmaceutical, 19th. J.B. Lippincott Co., N.Y (1991).
2. Attia, A. and Abd. EL. Salam, O.I. Egypt. J. chem, 40, 365, (1997).
3. F. Al-Omran, R.M. Mohreb and A. Abou El-Khair, J. Hetero cyclic chem., 93, 877, (2002).
4. Salih, N.A. Turk. J. chem, 32, 229-35, (2008).
5. Y. Dundar, B. Cakir, E. Kupli, M. Sahin and N. Noyanaplan, Turk. J. Chem., 31, 301, 13, (2007).
6. O. Bekircan and H. Bekats, Molecules, 11, 469-73, (2006).
7. Prasad, A. R.; Ramalingam. T.; Rao, A.B.; Diwan, P.V.; Sahar, P. Bur, J. Med, chem., 24, 199, (1989).
8. Vogel, A.I. "A text book of practical organic chemistry" 3th Ed Longman group limited london (1974)
9. Nakamoto K. "Infrared Absorption Spectroscopy of Inorganic Compound" wiley, N.Y P. 206 (1979).
10. N. Raman, S-Estharand and C. thangaraja, J. Chem. Sci., 116(4) (2004).
11. C.N.R. Ras "Chemical Application of Spectroscopy", Academic Press, New York (1963).
12. N. N. Greenwood and Aarnshaw, "Chemistry of Element" 2nd .Ed., Preyamon Press (1998).
13. A.B.P. LEVER "Inorganic Electronic Spectroscopy", 274-281, New York (1968).
14. S. Sharam, V. Chowdhary, M. Parihar, J. Ind. Chem., 28, 809-811 (1989).
15. K. Csatpathy, B. Bjal and R. Mishara, J. Ind. Chem., 198 (1986).
16. C.H., Krishna Mahapatra C.M. and Dush K.C, J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 1253 (1977).
17. T. sarojini and Ramachandraiah, J. Ind. Chem., 35, 940-945 (1996).
18. N. N. Greenwood and A. Eamshaw. "Chemistry of the Elements" Pergamon Press. (1986).
19. D. Nicholas. Pergamon Texts in Inorganic Chemistry Pergamon Press. Oxford. 1st Ed., 24, 1087-1090. 1152-1154 (1973).
20. H. Keypour, K.P. Wain Wright and M.R. Taylor, J. Iran. Chem. Soc. 1(1), 53-64 (2004).
21. I.P. Khullar and U. Agarwala, Can. J. Chem., 53, 1165-1171 (1975).
22. N. Rama Rao and M.C. Gganorkar, J. Ind. Chem., 25A, 482-484 (1986).
23. M. S. Patial and J. T. Shah. J. Indian Chem. Soc. 58. 944. (1981).
24. C.B. Mahto. J. Indian Chem. Soc. 57. 481. (1980).
25. B. Singh and H. Missra. J. Indian Chem. Soc. LXIII, 692m (1986).

Synthesis, Characterization and Biological activity of Azo-linked Schiff Base Ligand Type (ONO) and its Complexes with Cr^{III} , Mn^{II} and Fe^{II} Ions

Hasan. A. Hasan, B.M. Sarhan, W. M. Alwan

Department of Chemistry, College of Education, Ibn AL-Haitham, University of Baghdad

Received 4/11/2012 – Accepted 24/6/2013

الخلاصة

تضمن العمل تحضير المشتق

[2-(2-(naphthalen-5-yl)diazenyl)-4-amino-3-hydroxynaphthalene-1-sulfonic acid] [W]

من تفاعل 1-amino-2-naphtol-4-sulfonic acid مع diazonium salt حيث استعمل المشتق لتخليق الليكاند $[\text{H}_2\text{L}]$ ثلاثي السن من نوع (ONO) وذلك بمفاعلة [W] مع

1-hydroxynaphthalene-2-carbaldehyde لينتج اللكاند $[\text{H}_2\text{L}]$

[2-(2-(naphthalen-5-yl)diazenyl)-4-(2-hydroxynaphthalen-3-yl)methyleneamino)-3-hydroxynaphthalene-1-sulfonic acid]

تم تشخيص الليكاند بواسطة اطياف الاشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية وطيف الرنين النووي المغناطيسي .

كذلك تضمن العمل تحضير المعقدات وذلك من خلال مفاعلة الليكاند مع املاح العناصر التالية: الكروم الثلاثي والمنغنيز الثنائي والحديد الثنائي وباستخدام الايثانول كمذيب والتصعيد الحراري وعند وسط قاعدي باستخدام هيدروكسيد البوتاسيوم.

شخصت هذه المعقدات باستخدام الامتصاص الذري (A.A) واطياف الاشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية. المرئية وقياسات التوصيلية الكهربائية مع درجات الانصهار.

واخيرا استخدمت تقنية التحليل الحراري في اثبات وجود جزيئات الماء المتبلورة H_2O في تركيب المعقدات. الصيغة الجزيئية المقترحة لمعقد الكروم : $\text{K}[\text{M}(\text{L})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ بينما لمعقدات المنغنيز والحديد الصيغة $\text{K}_2[\text{M}(\text{L})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. وتم دراسة الفعالية البيولوجية للمركبات المحضرة.

ABSTRACT

In this work the precursor [2-(2-(naphthalen-5-yl)diazenyl)-4-amino-3-hydroxynaphthalene-1-sulfonic acid][W] obtained from reaction of diazonium salt with 1-amino-2-naphtol-4-sulfonic acid. The precursor[W] used for synthesis of the tridentate (ONO) type ligand $[\text{H}_2\text{L}]$ by reaction of [W] with 1-hydroxynaphthalene-2-carbaldehyde to produce the ligand $[\text{H}_2\text{L}]$ [2-(2-(naphthalen-5-yl) diazenyl)-4-(2-hydroxynaphthalen-3-yl)methyleneamino)-3-hydroxy naphthalene-1-sulfonic acid]. The ligand was characterized by FT-IR, U.V, ^1H NMR, ^{13}C NMR spectroscopy. This work also included the preparation of complexes through reaction of ligand with salts of $[\text{Cr}^{\text{III}}$, Mn^{II} and Fe^{II}] ions, under reflux, using ethanol as a solvent, and KOH as a base. These complexes were characterized by I.R and U.V-vis spectroscopy, atomic absorption (A.A), chloride content along with conductivity, and melting point measurements. Finally thermal analysis was used to confirm the presence of crystallized H_2O molecule in the complexes structure. The formula proposed for Cr complexe: $\text{K}[\text{M}(\text{L})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, while Mn and Fe complexes have the $\text{K}_2[\text{M}(\text{L})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ formula. The biological activity of the prepared compounds was studied.

INTRODUCTION

Schiff bases and their metal complexes have been prepared because of their interesting and important properties, e.g., ability to bind toxic and heavy metal atoms, undergo tautomerism, exhibit catalytic reduction and photochromism[1]. Azo compounds have long been used in industry because of their versatile applications in various fields and high

technology areas, including dyes for different materials, lasers, liquid crystalline[2]. One of the many applications of azo compounds is in optical data storage in other words; the thermal properties and suitable absorption band of azo compounds are essential features in relation to their application as high-density optical recording materials [3]. Sulfonated azo dyes are the most numerous of the manufactured synthetic dyes [4]. Azo Schiff bases complexes contain both azo and azomethine groups. Azo Schiff bases are commonly synthesized by coupling a diazonium reagent with an aromatic aldehyde to form an azo aldehyde[5]. In this work we reported the synthesis and characterization of new Azo linked Schiff base and its some metal complexes, the biological activity of the prepared compounds was studied.

MATERIALS AND METHODS

An electrothermal apparatus Stuart melting point was used to measure the melting points. Infrared spectra were performed using FT-IR Testscan Shimadzu (FT-IR)- 8300 series spectrophotometer in the range (4000– 400 cm⁻¹). Spectra were recorded as potassium bromide discs at college of education Ibn- Al- Haitham/ Baghdad University. The electronic spectra of the compounds were obtained using (U.V-Vis) spectrophotometer SP-3000 plus type Optima, in the range (1100– 200 nm) using quartz cell of (1.0) cm length with concentration (10⁻³) mole L⁻¹ of samples in DMSO at 25°C. Electrical conductivity measurements of the complexes were recorded at (25 °C) for (10⁻³–10⁻⁵) M solutions of the samples in DMSO using Eutech 150 conductivity meter. ¹H NMR, ¹³C NMR Spectra for the ligand and complex were recorded in DMSO-d₆ using Bruker, model: ultra shield 300 MHz, origin: Switzerland and are reported in ppm (s), at Al – Bayt University, Jordan.

Perkinelmer instruments SII, Diamond TG/DTA, Thermogravimetric/ Differential thermal analyzer in Sulaymaniyah University Sulaymaniyah, Iraq was used to confirm the presence of H₂O molecule in the complex formula

Synthesis of the precursor 2-(2-(naphthalen-5-yl)diazenyl)-4-amino-3-hydroxynaphthalene-1-sulfonic acid

This compound was prepared as described in the literature [6,7]. A mixture of 1-naphthyl amine (1.43g, 10.00 mmol) in water (10 mL) and concentrated hydrochloric acid (2.62 mL, 30.00 mmol) was stirred until a clear solution was obtained.

The mixture was cooled to 0– 5°C and a solution of sodium nitrite (0.76g, 11.00 mmol) in water (5 mL) were then added dropwise, maintaining the temperature below 5°C. The resulting mixture was stirred for an additional 1h in an ice bath and then a little urea was added and was buffered (pH 6–7) with solid sodium acetate (solution 1).

1-Amino-2-naphthol-4-sulfonic acid (2.4g, 10.00 mmol) was dissolved in 10 mL aqueous NaOH (10 mmol) solution, cooled to 0 - 5°C in an ice bath (solution 2). The solution was then gradually added to cooled solution 1, and the resulting mixture was continually stirred at 0- 5°C for 2 hrs., the resulting crude precipitate was filtered by acidification and washed several times with cold water. Yield 71%, m.p(292°C dec.).

Synthesis of the ligand [H₂L]

To (2.74 g, 6.96 mmol) of the precursor [W] dissolved in 25 mL of methanol, it was added (1.20 g, 6.97 mmol) of 2-hydroxy-1-naphthaldehyde in 10 mL of methanol with a few drops of glacial acetic acid as a catalyst, refluxed for 2 hrs., then left at room temperature extended to 15 minutes, filtered off, the precipitate was collected with 10 mL of cold dry methanol. Yield 52%, m.p(262°C dec.).

Synthesis of the complex K[Cr(L)₂].H₂O (1)

To a solution of (0.40 g, 0.73 mmol) from the ligand (H₂L) dissolved in (40 mL) of ethanol, it was added (0.082 g, 1.461 mmol) of potassium hydroxide dissolved in 10 mL ethanol with stirring and heating then (0.097 g, 0.364 mmol) of chromium (III) chloride hexahydrate dissolved in 10 mL ethanol was added to ligand solution. The resulting mixture were refluxed for 2 hrs., the product was filtered off, washed with absolute ethanol and recrystallized in ethanol. Yield 50%, m.p(over 320 °C dec).

Synthesis of the complex K₂[Mn(L)₂].H₂O (2), K₂[Fe(L)₂].H₂O (3)

A similar method to that mentioned in preparation of Cr^{III} complex was used to prepare the complexes of [H₂L] with [Mn^{II} and Fe^{II}], ions. Table (1) shows the physical properties of the complexes.

Biological activity

Antibacterial activity of the synthesized ligand [H₂L] and its complexes were tested utilizing the agar diffusion technique. The organism tested were *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus subtilis* and *Candida albicans*. The agar media were inoculated with test organisms and a solution of the tested compound (100 µg/ml) was placed separately in cups (6 mm diameter) in the agar medium. The inhibition zones were measured after 24 hours incubation. Separate studies were carried out with the solution alone of DMSO and showed no activity against any organism.

RESULTS AND DISCUSSION

Potentially tridentate new acyclic ligand type ONO donor atoms have been synthesized. The ligand contains two labile protons [H₂L] and by removing these protons an anionic (-2) tridentate system is formed. The ligand [H₂L] was synthesized by the condensation reaction of precursor [W] with 1-hydroxynaphthalene-2-carbaldehyde in 1:1

molar ratio using methanol as a solvent according to the general route shown in Scheme (1).

The ^1H -NMR spectrum of $[\text{H}_2\text{L}]$ is shown in Fig. (1), the spectrum showed the broad signal at ($\delta=4.6$ ppm) may be due to OH proton of sulfonic acid group[8]. The multiplet signal at ($\delta=7.3-8.8$ ppm) range could be assignable to protons of aromatic rings[1]. The singlet signal at chemical shift ($\delta=9.9$ ppm) can be attributed to the proton of the azomethine group ($\text{N}=\text{C}-\text{H}$)[9]. The signal at ($\delta=10.7$ ppm) may be considered to the OH proton in the carbaldehyde ring because of intramolecular hydrogen bonding with the nitrogen atom on the naphthalene ring[1]. The naphtholic OH proton chemical shift was observed weakly at ($\delta=16.2$ ppm) because of the tautomerization of the azo-linked Schiff base compounds[10]. These data support the formulation of the isolated azo-linked Schiff base. The data of ^1H -NMR of ligand(H_2L) are summarized in Table (2).

The ^{13}C -NMR spectrum of $[\text{H}_2\text{L}]$, Fig. (2) in $\text{DMSO}-d_6$ solvent shows the multiplet chemical shifts at ($\delta=118.8-129.7$ ppm) range could be assignable to C-C aromatic. The chemical shifts at the range ($\delta=136.6-145.2$ ppm) can be attributed to C-S, C-O, C-N and C-C groups.

The chemical shift at ($\delta=162.1$ ppm) can be attributed to C=C of aromatic rings. The chemical shift at ($\delta=169.5$ ppm) can be attributed to the azomethine group C=N. The naphtholic carbonyl group C=O resulted from the tautomerization in the azo-linked Schiff base compounds observed around ($\delta=193$ ppm)[11]. The data of ^{13}C -NMR of ligand (H_2L) are summarized in Table (3).

I.R. spectrum of ligand and complexes

I.R. spectrum for ligand $[\text{H}_2\text{L}]$, Fig. (3), displayed a broad band at (3442.9) cm^{-1} may due to interference of the two OH phenolic groups[12,13,14]. On the other hand the spectrum displayed band of weak intensity at (2926) cm^{-1} , this band was ascribed of intramolecular hydrogen bonding ($\text{OH}\dots\text{N}$) group[15]. The bands at [$1624, 1211$] cm^{-1} can be attributed to stretching of (C=N) imine and (C-N) groups respectively. The appearance of imine (C=N) band and the disappearance of amine (NH_2) band in the spectrum, confirms the formation of Schiff base legend[16,17,18]. The spectrum showed band at (1466) cm^{-1} can be attributed to (N=N) azo group[8], while the two bands at (1396 and 1348) cm^{-1} may be referred to ($\text{C}-\text{O}$)_{car.} and ($\text{C}-\text{O}$)_{naphth.} Stretching[19].

Finally the spectrum showed bands at (1188 and 1051) cm^{-1} can be attributed to the $\nu_{\text{asy}}(\text{SO}_3\text{--H})$, $\nu_{\text{sym}}(\text{SO}_3\text{--H})$ respectively[20]. The characteristic bands are summarized in Table (4).

The I.R. spectra for complexes Cr, Mn and Fe are shown in Figs. (4), (5) and (6) respectively. The band at (1624) cm^{-1} which referred to $\nu(\text{C=N})$ of imine group in the free ligand were shifted to lower frequency and appeared at (1618), (1612) and (1614) cm^{-1} for complexes Cr, Mn and Fe respectively.

The shift to lower frequency can be attributed to the coordination of the iminic nitrogen to the metal atom[21,22,23]. This feature can be explained by the transfer of electrons from the nitrogen to the metal ion due to coordination. The shift to lower frequency may be due to delocalization of metal electron density into the ligand π -system[24,25] (HOMO $\rightarrow$ LUMO), (where HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital, LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital). The band at (1466) cm^{-1} which referred to $\nu(\text{N=N})$ azo compound in the free ligand notes, in the infrared spectra of the complexes did not present any frequency shift and appeared at (1458), (1456) and (1460) cm^{-1} for complexes Cr, Mn and Fe respectively, which may be explained by non-participation of azo nitrogen atoms in complex formation[15], because the azo and azomethine groups on azo Schiff base ligands are oriented in such a way that coordination of both groups to a metal ion is not possible thus, preferential coordination of the azomethine group while the azo group is left free and uncoordination has been observed[21,26-28].

On the other hand the two bands at (1396 and 1348) cm^{-1} referred to $\nu(\text{C-O})$ of 2-hydroxy-1-naphthaldehyde and 1-amino-2-naphthol-4-sulfonic acid in the free ligand is shifted to lower frequency and appeared at (1389, 1339); (1339, 1320) and (1373, 1327) cm^{-1} for complexes Cr, Mn and Fe respectively. The shift in $\nu(\text{C-O})$ confirming the coordination of the ligand through oxygen atoms of the two phenolic groups to the metal[29,30]. The spectra of complexes revealed a broad band at (3419, 3441 and 3447) cm^{-1} can be attributed to $\nu(\text{OH})$ which indicates OH group of the adsorbed water molecules [1]. Finally the spectra showed new bands at [521, 457 and 422]; [519, (488 and 444)] and [534, 492 and 473] cm^{-1} can be refer to $\nu(\text{M-N})$, $\nu(\text{M-O})_{\text{car.}}$ and $\nu(\text{M-O})_{\text{naphth.}}$ for complexes Cr, Mn and Fe respectively.

The new bands supported the coordination of the ligand to the metal centre through imin group nitrogen and phenolic oxygen atoms. These results are supported by several reports [31,32]. The characteristic bands are summarized in Table (4).

Electronic spectra of ligand and complexes

The (U.V-vis) spectrum for [H₂L], Fig. (7), shows bands of shortest wave length presenting at (245 nm) (40816 cm⁻¹) ($\epsilon_{\max}$ =608 molar⁻¹ cm⁻¹) and (265 nm) (37736 cm⁻¹) ($\epsilon_{\max}$ =2351 molar⁻¹ cm⁻¹) may assigned to π - π^* transition of the aromatic rings of azo-linked Schiff base lignad[1]. The band at (305 nm) (32787 cm⁻¹) ($\epsilon_{\max}$ =1288 molar⁻¹ cm⁻¹) may assigned to the imine π - π^* or n - π^* transition and this absorption assigned in the keto amine quinoid tautomer forms of the azo-linked Schiff base lignad[33,34].

Finally the band at the range (423 nm) (23641 cm⁻¹) ($\epsilon_{\max}$ =1204 molar⁻¹ cm⁻¹) in the ligand spectrum may be attributed to the azo group (N=N)(35). The absorption data of the ligand are given in Table(4).

Figs. (8), (9) and (10) show the (U.V-Vis) spectra of the complexes Cr, Mn and Fe respectively. Table (5) summarized the absorption peaks of the complexes. In each case the spectrum showed intense peaks in the (U.V) region at (240 nm) (41667 cm⁻¹) ($\epsilon_{\max}$ =861 molar⁻¹ cm⁻¹), (270 nm) (37037 cm⁻¹) ($\epsilon_{\max}$ =2520 molar⁻¹ cm⁻¹); (245 nm) (40816 cm⁻¹) ($\epsilon_{\max}$ =2111 molar⁻¹ cm⁻¹), (265 nm) (37736 cm⁻¹) ($\epsilon_{\max}$ =744 molar⁻¹ cm⁻¹) and (240nm) (41667 cm⁻¹) ($\epsilon_{\max}$ =821 molar⁻¹ cm⁻¹), (260 nm) (38462 cm⁻¹) ($\epsilon_{\max}$ =2820 molar⁻¹ cm⁻¹) for complexes Cr, Mn and Fe respectively, can be assigned to π - π^* transition of the aromatic rings[1]. While the band at (305 nm) in the free ligand shifted to longer wave lengths in the complexes and appeared at (315 nm) (31746 cm⁻¹) ($\epsilon_{\max}$ =1307 molar⁻¹ cm⁻¹), (310 nm) (32258 cm⁻¹) ($\epsilon_{\max}$ =2047 molar⁻¹ cm⁻¹) and (325nm) (30769 cm⁻¹) ($\epsilon_{\max}$ =1354 molar⁻¹ cm⁻¹) for complexes Cr, Mn and Fe respectively as a consequence of coordination when binding with a metal, confirming the imine nitrogen was coordinated to the metal atom[36].

The bands at (347 nm) (28818 cm⁻¹) ($\epsilon_{\max}$ =1170 molar⁻¹ cm⁻¹), (370 nm) (27027 cm⁻¹) ($\epsilon_{\max}$ =1189 molar⁻¹ cm⁻¹) and (350 nm) (28571 cm⁻¹) ($\epsilon_{\max}$ =1250 molar⁻¹ cm⁻¹) for complexes Cr, Mn and Fe

respectively may assigned to M $\rightarrow$ L charge transfer transition for the complexes[1].

The N=N band of the free ligand at (423 nm) (23641 cm⁻¹) ($\epsilon_{\max}$ =1204 molar⁻¹ cm⁻¹) did not shift in the corresponding metal complexes and appeared at (421 nm) (23753 cm⁻¹) ($\epsilon_{\max}$ =680 molar⁻¹ cm⁻¹), (422 nm) (23697 cm⁻¹) ($\epsilon_{\max}$ =800 molar⁻¹ cm⁻¹) and (425 nm) (23529 cm⁻¹) ($\epsilon_{\max}$ =995 molar⁻¹ cm⁻¹) for complexes Cr, Mn and Fe respectively, which reveals that the diazo group didn't participate in complex formation, therefore it was concluded from the electronic spectra that the azo-linked Schiff base ligand coordinated to the metal

atom through the carbaldehydic and naphtholic oxygen beside the imine nitrogen[1].

Finally the bands in the visible region can be associated with d-d transitions.

The Cr^{III} complex shows a band at (626 nm) (15974 cm^{-1}) ($\epsilon_{\text{max}}=630 \text{ molar}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) and (825 nm) (12121 cm^{-1}) ($\epsilon_{\text{max}}=10 \text{ molar}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) assignable to ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$ and ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^2\text{T}_{1g}(\text{G})$, ${}^4\text{E}_{2g}(\text{G})$ suggesting distorted octahedral geometry around Cr^{III} ion[37-39].

The Mn^{II} complex shows a band at (525 nm) (19048 cm^{-1}) ($\epsilon_{\text{max}}=520 \text{ molar}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) and (555 nm) (18018 cm^{-1}) ($\epsilon_{\text{max}}=430 \text{ molar}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) assignable to ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{G})$, ${}^4\text{T}_{2g}(\text{G})$ and suggesting distorted octahedral geometry around Mn^{II} ion[37,93,40].

The Fe^{II} complex shows a band at (510 nm) (19608 cm^{-1}) ($\epsilon_{\text{max}}=500 \text{ molar}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) assignable to ${}^5\text{T}_{2g} \rightarrow {}^5\text{E}_g$ suggesting distorted octahedral geometry around Fe^{II} ion[41].

Thermal analysis

To understand thermal decomposition process, azo-linked Schiff base ligand and their metal complexes were examined by thermogravimetric analysis in the temperature range of (50.0–500.0) $^{\circ}\text{C}$. The obtained thermoanalytical results from TG curves for all these compounds are given in Table (6).

All the complexes lost adsorbed water at the range (92.31–96.43) $^{\circ}\text{C}$. The thermographs of the tested complexes show in Fig.(11). Comparison of ligands and the complexes shows that the complexes were more thermally stable[1,42].

Conductance

The molar conductance of the complexes in (DMSO) is summarized in Table (7). The molar conductance of complexes Mn and Fe were in the range (70.6– 75.3) $\text{S.cm}^2.\text{mole}^{-1}$, indicating the 1:2 electrolyte nature. While the conductance of the complex Cr was (30.4) $\text{S.cm}^2.\text{mole}^{-1}$, indicating the 1:1 electrolyte nature.

Biological activity for the ligand and some of its complexes

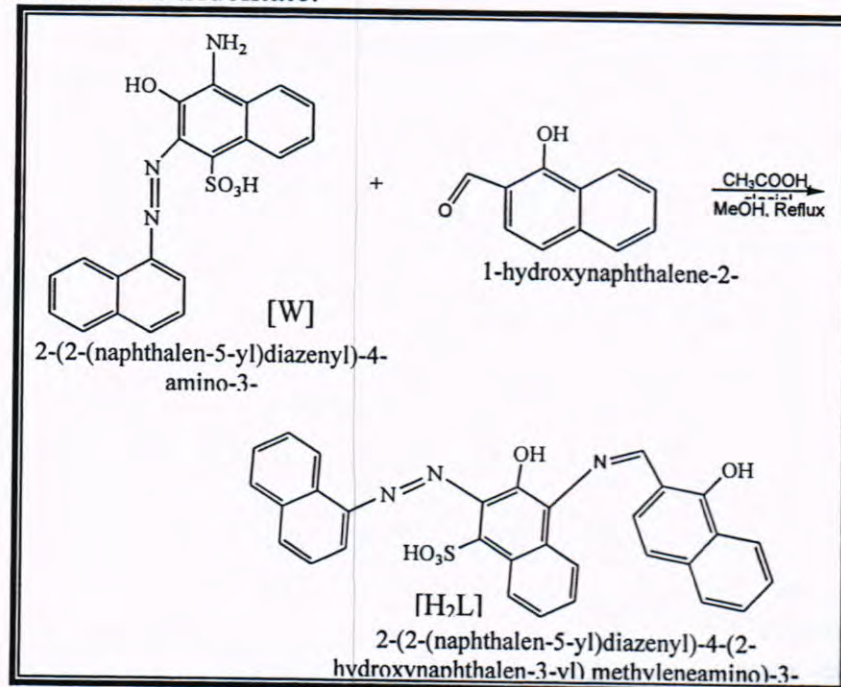
The biological activity of the ligand H_2L and some of its complexes were studied by using inhibition method[43-46] for four types of pathogenic bacteria and *Candida albicans* fungi. Two type of bacteria was gram positive which is *staphylococcus aureu* and *Bacillus subtilis*, the Second two was gram negative which is *escherichia coli* and *psedomonas Aeruginosa*. The results shows the ligand show inhibition diameter against *Escherichia Coli*, Cr-complex show inhibition diameter against *Pseudomonas aeruginosa*, Mn-complex show inhibition

diameter against *Staphylococcus aureus*, Fe-complex show inhibition diameter against *Bacillus subtilis*, Table (8), this may be due to that the chelation considerably reduces the polarity of the metal ion mainly because of partial sharing of its positive charge with the donor groups and possible electron delocalization over the whole chelate ring such, chelation could also enhance the lipophilic character of the central metal atom, which subsequently favors its permeation through the lipid layer of the cell membrane[47]. The ligand and complexes didn't show any antifungal activity against *Candida albicans*.

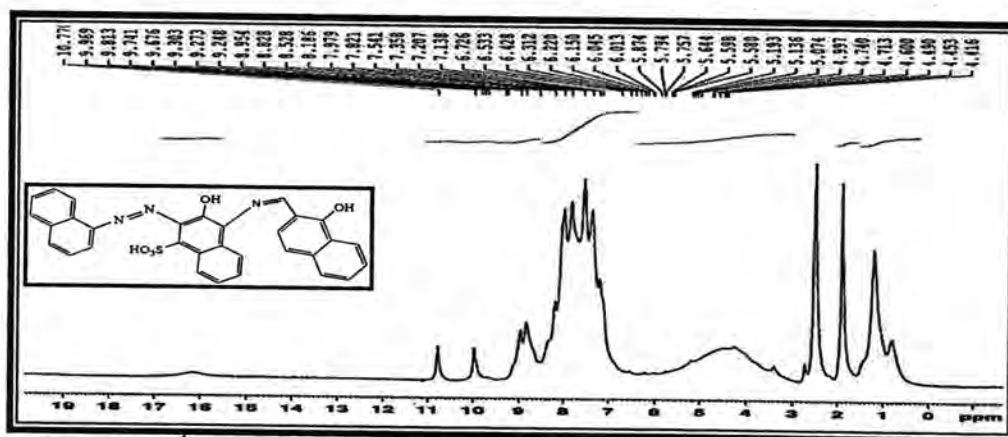
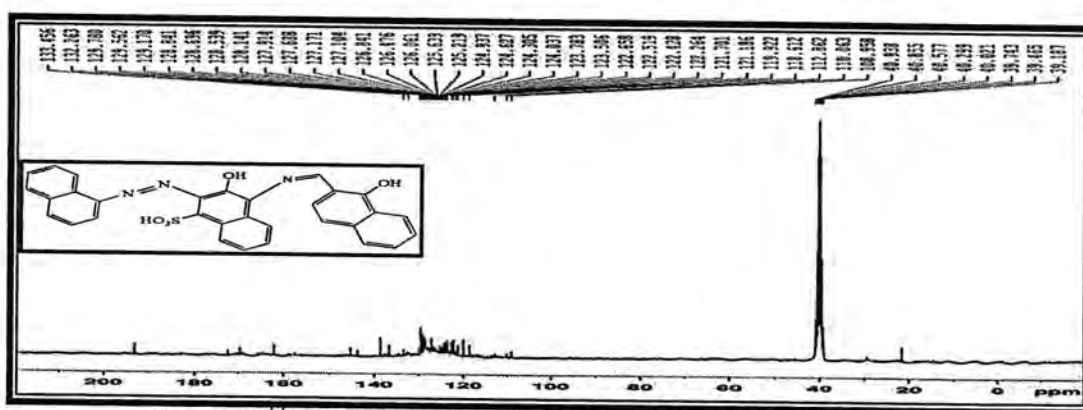
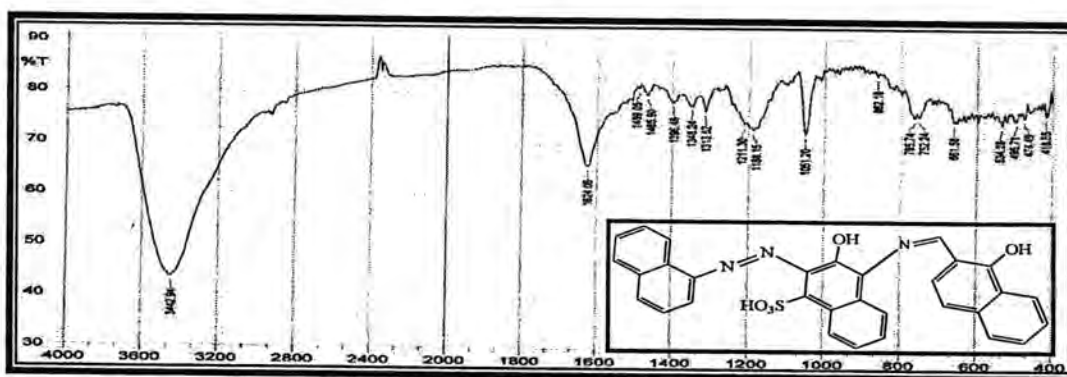
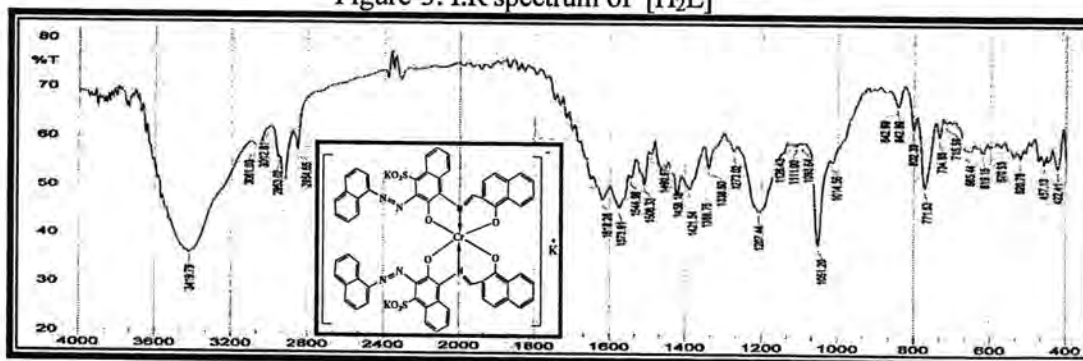
Figs. (12) show the inhibition zone against the bacteria for the ligand and complexes and Fig. (13) show the inhibition zone against fungi for the ligand and complex.

CONCLUSIONS

We have prepared new Schiff base ligand containing azo groups via condensation reactions between diazo compounds and 2-hydroxy-1-naphthaldehyde. The satisfactory analytical data and the instrumental studies suggest the complexes are of the general formula $\text{K}_m[\text{M}(\text{L})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ where M is chromium(III), manganis(II), or iron(II). According to the UV-Vis and infrared data, the azo-linked Schiff base ligand coordinated to the metal atom through the 2-hydroxy-1-naphthaldehyde ring oxygen, the naphtholic oxygen, and the imino nitrogen. The infrared, UV-Vis, studies suggest that the azomethine nitrogen and deprotonated oxygen atoms of the ligand are coordinated and covalently bonded, respectively, to metal atoms. The ligand behave as tridentate.



Scheme (1) Synthesis route of the ligand(H_2L)

Figure-1: ^1H -NMR spectrum for the ligand $[\text{H}_2\text{L}]$ in $\text{DMSO}-d_6$ Figure- 2: ^{13}C -NMR spectrum for the ligand $[\text{H}_2\text{L}]$ in $\text{DMSO}-d_6$ Figure-3: I.R spectrum of $[\text{H}_2\text{L}]$ Figure-4: I.R spectrum of $\text{K}[\text{Cr}(\text{L})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

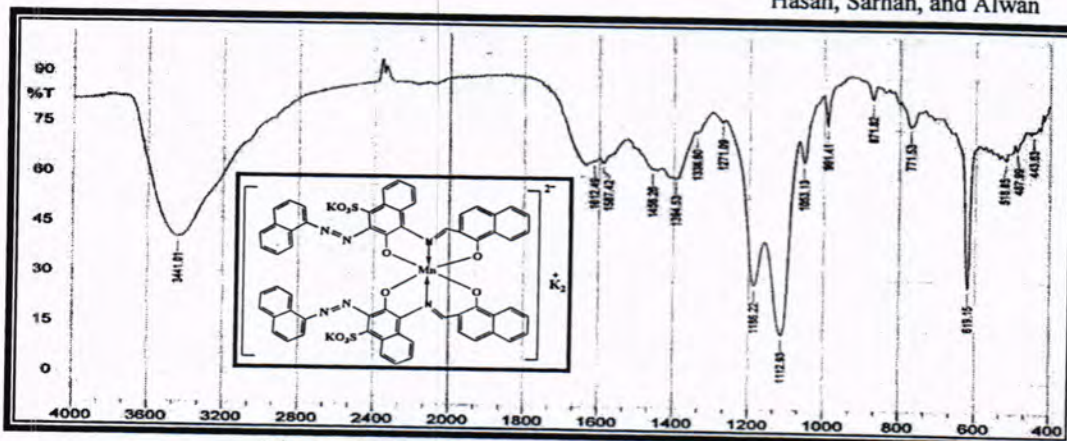


Figure-5: I.R spectrum of $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{L})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

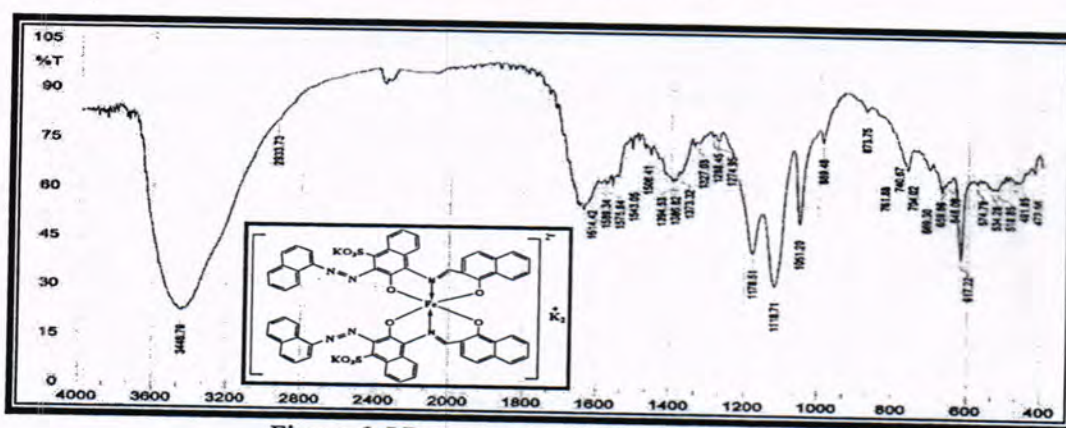


Figure-6: I.R spectrum of $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{L})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

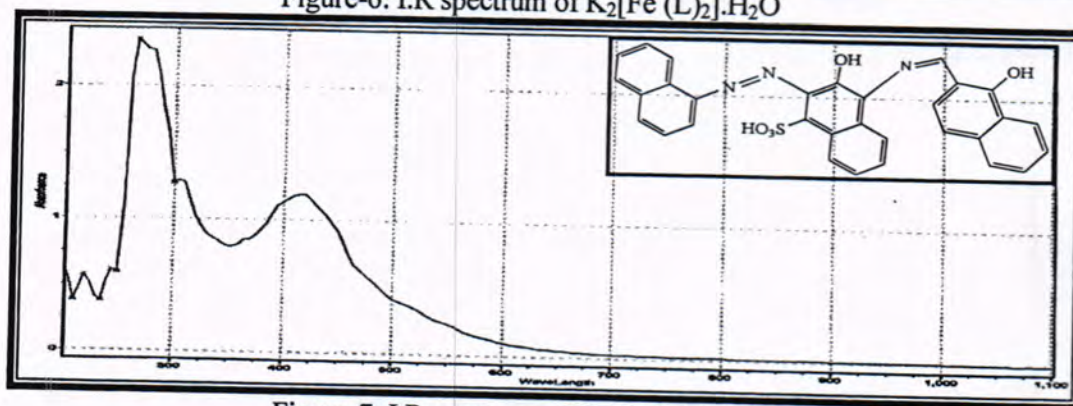


Figure-7: I.R spectrum of $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{L})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

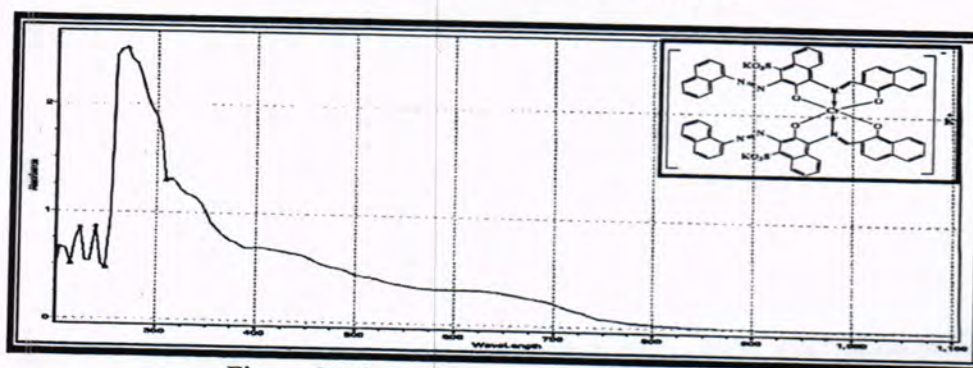
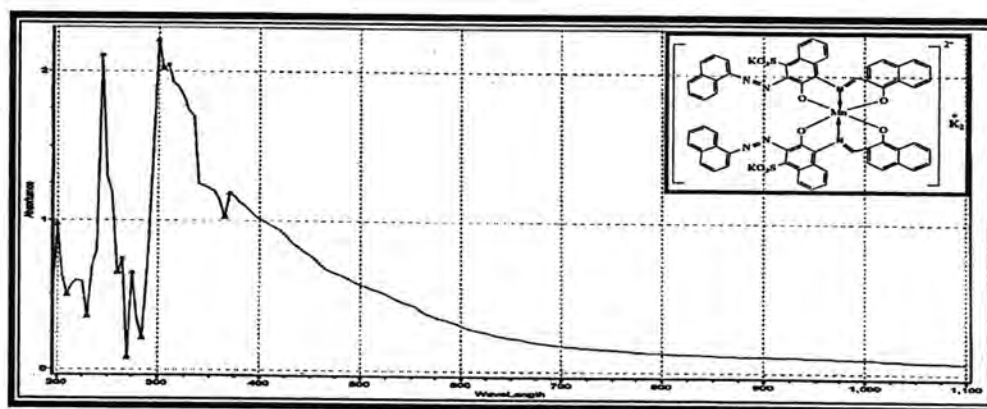
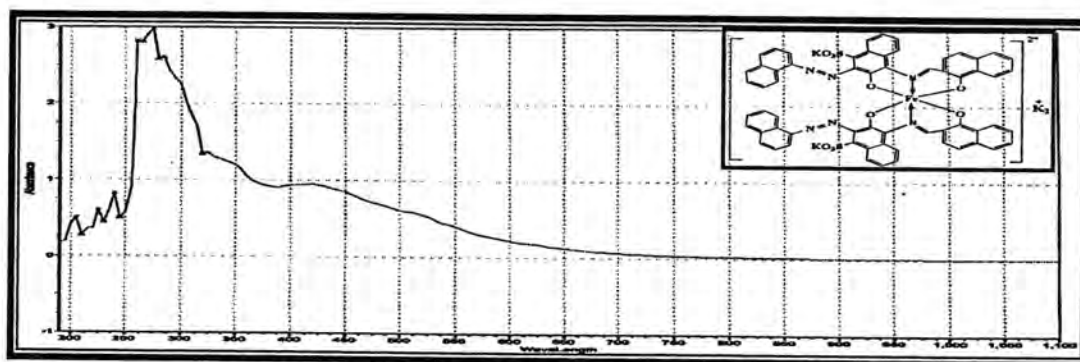
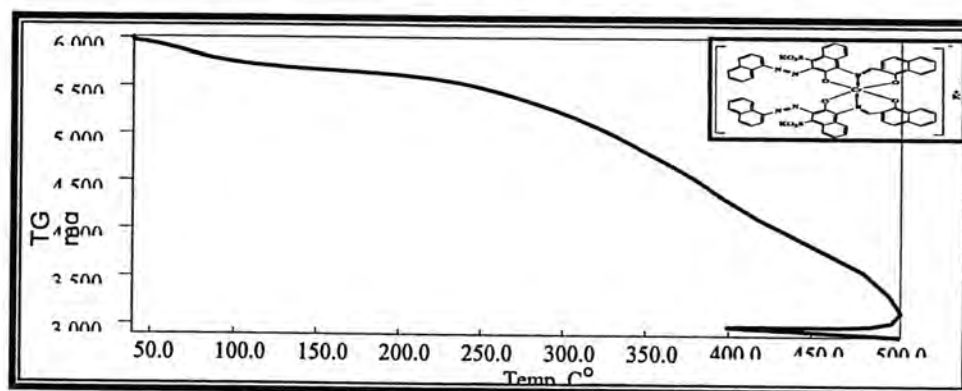
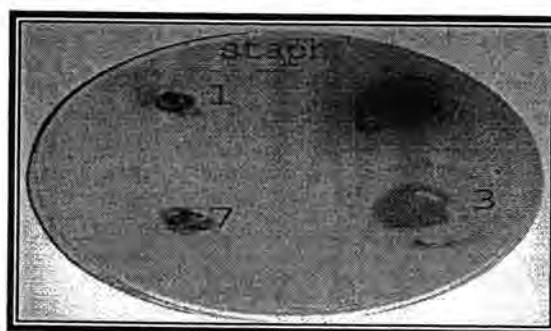


Figure-8: Electronic spectrum of ligand $[\text{H}_2\text{L}]$

Figure-9: Electronic spectrum of $K[Cr(L)_2].H_2O$ Figure-10: Electronic spectrum of $K_2[Mn(L)_2].H_2O$ Figure-11: Thermograph of $K[Cr(L)_2].H_2O$ Fig.-12: The effect of synthesized compounds $[H_2L]$, $K[Cr(L)_2].H_2O$, $K_2[Mn(L)_2].H_2O$, $K_2[Fe(L)_2].H_2O$ on *Staphylococcus aureus*

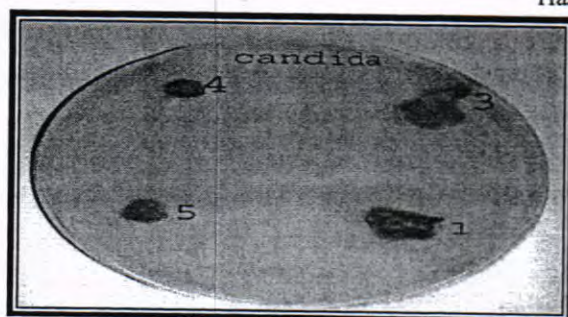


Fig.-13: The effect of synthesized compounds [H₂L], K [Cr(L)₂].H₂O, K₂[Mn(L)₂].H₂O, K₂[Fe(L)₂].H₂O on *Candida albicans*

Table-1: Some physical properties of the prepared [H₂L] complexes and their reactant quantity

Empirical formula	Color	m.p. °C	Wt of metal salt (g)	Wt of product (g)	Yield %
K[Cr(L) ₂].H ₂ O	Dark olivy	> 320 Dec.	0.097	0.47	50
K ₂ [Mn(L) ₂].H ₂ O	Brown	> 320 Dec.	0.036	0.23	47
K ₂ [Fe(L) ₂].H ₂ O	Dark green	> 320 Dec.	0.036	0.23	47

Dec. = Decomposition

Table-1: ¹H-NMR data for [H₂L] measured in DMSO-d₆ and chemical shift in ppm (δ)

Compound	Funct. Group	δ (ppm)
H ₂ L	O-H [sulfonic group]	4.6 (1H, br)
	Ar - H	(7.3 - 9.0) (17H, m)
	N=C - H	(8.8) (1H, S)
	O - H	(10.7) (1H, S)

S= singlet, m= multiplet, br= broad

Table-2: ¹³C NMR data for [H₂L] measured in DMSO-d₆ and chemical shift in ppm (δ)

Compound	Funct. Group	δ (ppm)
H ₂ L	C-C aromatic	118.8 - 129.7
	C-S, C-O, C-N and C-C	136.6 - 145.2
	C=C aromatic	162.1
	C=N	169.5
	C=O [naphtholic]	193

Table-3: Infrared spectral data (wave number ν⁻¹) cm⁻¹ of the ligand and its metal complexes

Cmpound	ν(OH) broad	ν(C=N)	ν(N=N)	ν(C-O) _{car.} ν(C-O) _{naph.}	ν(M-N)	ν(M-O)
H ₂ L	3443 (br)	1624(s)	1466 (m)	1396 (m) 1348 (m)	-	-
K[Cr(L) ₂].H ₂ O	3419 (br)	1618 (s)	1458 (m)	1389 (m) 1339 (m)	521 (m)	457 (m) 422 (m)
K ₂ [Mn(L) ₂].H ₂ O	3441(br)	1612 (m)	1456 (w)	1339 (w) 1320(w)	519 (w)	488 (w) 444 (w)
K ₂ [Fe(L) ₂].H ₂ O	3447 (br)	1614 (m)	1460(w)	1373 (m) 1327(w)	534 (w)	492 (w) 473 (w)

m=medium, W=weak, S=strong, br=broad

Table-4: Electronic spectral data of the ligand [H₂L]

Compound	λ (nm)	ν cm ⁻¹	$\epsilon_{\max}$ molar ⁻¹ cm ⁻¹	Assignments
[H ₂ L]	245	40816	608	$\pi \rightarrow \pi^*$
	265	37736	2351	
	305	32787	1289	$n \rightarrow \pi^*$
	423	23641	1204	$\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$

Table-5: Electronic spectral data of metal complexes

Compound	Wave number		$\epsilon_{\max}$ molar ⁻¹ cm ⁻¹	Assignment	Suggested structure
	Nm	Cm ⁻¹			
K[Cr(L) ₂].H ₂ O	240	41667	861	$\pi \rightarrow \pi^*$	Octahedral
	270	37037	2520		
	315	31746	1307	$n \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$	
	347	28818	1170	Charge transfer	
	421	23753	680	$n \rightarrow \pi^*$	
	626	15974	630	${}^4A_2g \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$	
K ₂ [Mn(L) ₂].H ₂ O	825	12121	10	${}^4A_2g \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$	Octahedral
	245	40816	2111	$\pi \rightarrow \pi^*$	
	265	37736	744		
	310	32258	2047	$n \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$	
	370	27027	1189	Charge transfer	
	422	23697	800	$n \rightarrow \pi^*$	
K ₂ [Fe(L) ₂].H ₂ O	525	19048	520	${}^6A_{1g}(s) \rightarrow {}^4T_{1g}(G), {}^4T_{2g}(G)$	Octahedral
	555	18018	430		
	240	41667	821	$\pi \rightarrow \pi^*$	
	260	38462	2820		
	325	30769	1354	$n \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$	
	350	28571	1250	Charge transfer	
	425	23529	995	$n \rightarrow \pi^*$	
	510	19608	500	${}^5T_{2g} \rightarrow {}^3E_g$	

Table-6: Thermal decomposition data of the azo linked Schiff base and the metal complexes

Compounds	Mass loss temp./°C	Mass loss Theoretically	Mass loss Practically
K[Cr(L) ₂].H ₂ O	92.31	0.085	0.21
K ₂ [Mn(L) ₂].H ₂ O	96.15	0.108	0.21
K ₂ [Fe(L) ₂].H ₂ O	95.83	0.100	0.057

Table-7: The molar conductivity of the complexes

No. Compound	Compound	Λ_m S.cm ² molar ⁻¹	Ratio
1	K[Cr(L) ₂].H ₂ O	30.4	1:1
2	K ₂ [Mn(L) ₂].H ₂ O	75.3	1:2
3	K ₂ [Fe(L) ₂].H ₂ O	70.6	1:2

Table -8: Inhibition circle diameter in millimeter for the ligand and some complexes

No.	Compounds	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Bacillus subtilis</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Candida albicans</i>
1	L	—	—	—	+++	—
2	K ₂ [Cr(L) ₂].H ₂ O	—	++++	—	—	—
3	K ₂ [Mn(L) ₂].H ₂ O	+	—	—	—	—
4	K ₂ [Fe(L) ₂].H ₂ O	—	—	++	—	—

Where: (—): no effect, (+): 1-5, (++) : 6-10, (+++) : 11-15, (++++): 16-20 mm

REFERENCES

1. E. Erdem, E.Y. Sari, R. Kilinçarslan and N. Kabay, Trans. Met. Chem., 34, 167-174, (2009).
2. S. Yazici, C. Albayrak, I. E. Gümrükçüoğlu, I. Şenel and O. Büyükgüngör, Turk J. Chem., 35, 341-347, (2011).
3. K. Nejati, Z. Rezvani and M. Seyedahmadian, J. Dyes and Pigments, 83, 304-311, (2009).
4. M.B. Pasti-Grigsby, A. Paszczynski, S. Goszczynski, D.L. Crawford and R.L. Crawford, J. Appl. Environ. Microbiology, 58, 11, 3605-3613, (1992).
5. R.A. Ahmadi and S. Amani, J. Molecules, 17, 6434-6448, (2012).
6. H. Kocaokutgen and E. Erdem, Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem., 34-1843, (2004).
7. K.Y. Law, I.W. Tarnawskyj and P.T. Lubberts, Dyes Pigment, 23-243, (1993).
8. Swati, P. Singh, R. Karnawat, I.K. Sharma and P.S. Verma, Int. J. Chem. Tech. Res., 3, 3, 1164-1171, (2011).
9. N. Sarikavakli and G. Irez, Turk. J. Chem., 29, 107-115, (2005).
10. M. Tunçel and S. Serin, Synth. React. Inorg. Met-Org. Nano-Met. Chem., 35-203, (2005).
11. H.A.H. Al-Salehy "Ph.D. Thesis", University of Baghdad College of Education (Ibn-Al-Haitham), (2006).
12. F. Karipcin and E. Kabalcilar, Acta. Chim. Slov., 54, 242-247, (2007).
13. V.M. Parikh, "Absorption spectroscopy of Organic Molecules", Translated By Abdul Hussain Khuthier, Jasim, M.A., Al-Rawi, and Mahammed A. Al-Iraqi, (1985).
14. M. Tunçel and S. Serin, Trans. Met. Chem., 31, 805-812, (2006).
15. R.M. Silverschtein, Bassler and Morril, "Spectrophotometers Identification of Organic Compound", Translated by Ali Hussain and Suphi Al-Azawi, (1981).
16. J. Sanmartin, M.R. Bermejo, A.M. Garcia Deibe and I.M. Rivas, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 4174-4181, (2000).
17. K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", John Wiley, New York, 232, (1978).

- 18.S. Aime, M. Bottaand and U. Casellato, *Inorg. Chem.*, 34, 5825, (1995).
19. A.A. Khandar, Z. Rezvani, K. Nejati, A.I. Yanovsky and J.M. Martinez, *Acta. Chim. Slov.*, 49, 733-741, (2002).
- 20.L.A.R. Al-Rubaie and R. J. Mhessn, *E-J. Chem.*, 9, 1, 465-470, (2012).
- 21.K. Nejati and Z. Rezvani, *New J. Chem.*, 27, 1665-1669, (2003).
- 22.M. Mikuraya, T. Sasaki, A. Anjiki, S. Ikenoue and T. Tokh, *Bull Chem. Soc. Jpn.*, 65-334, (1992).
- 23.M. Lee, YS. Yoo and MG. Chol, *Macromolecules*, 32-2777, (1999).
- 24.R.K. Agrawal, S. Prasad and N. Gahlot, *Twk.J.Chem.*28 (2004
- 25.A.E. Al-Janabi, "M.Sc. Thesis", University of Baghdad, (2005).
- 26.A. Khandar, K. Nejati, *Polyhedron*, 19, 607-613, (2000).
- 27.A.A. Khandar, Z. Rezvani, K. Nejati and I. Yanovsky, J.M. Martines, *Acta. Chim. Slov.*, 49, 733-741, (2002).
- 28.A.A. Khandar, K. Nejati and Z. Rezvani, *Molecules*, 10, 302-311, (2005).
- 29.M. Tumer, C. Celik, H. Koksall and S. Serin, *Trans. Met. Chem.*, 24, 525, (1999).
- 30.M. Tumer, H. Koksall, S. Serin and M. Digrak, *Trans. Met. Chem.*, 24, 13, (1999).
- 31.A.W. Addison, T.N. Rao and E. Sinn, *Inorg. Chem.*, 23, 1957-1967, (1984).
- 32.C. Preti and G. Tosi, *Can J. Chem.*, 55, 1409, (1977).
- 33.H. Colchoubian, WL. Waltz and JW. Quail, *Can .J .Chem.*, 37-77, (1999).
- 34.JW. Ledbetter, *J. Phys. Chem.*, 70-2245 , (1966).
- 35.R.M. Silverschtien, Bassler and Morril, "Spectrophotometers Indentification of Organic Compound", Translated by Ali Hussain and Suphi Al-Azawi, (1981).
- 36.W. Guangbin, *Spectrosc Lett* , 32-1061, (1999).
- 37.A.B.P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, second ed., Elsevier Publishing, New York, (1984).
- 38.D. Sutton, *Electronic Spectra of Trans. Met. Complex*, first ed., McGraw-Hill Public Co. Ltd., New York, (1969).
- 39.E.J.Waheed , "M.Sc. Thesis", University of Baghdad College of Education (Ibn-Al-Haitham), (2008).
- 40.A. Shrivastav, N.K. Singh and S.M. Singh, *Biometals*, 16, 2, 311-320, (2003).
- 41.G. Pandey and K.K. Narang, *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, 34, 291-311, (2004).

42. Q. Chemn, M-H. Zeng, L-Q. Wei, M. Kurmoo, *Chem. Mater.*, 22, 4328-4334, (2010).
43. J.R. Anaconda, *J. Coord. Chem.*, 54, 355– 365 (2006).
44. D. Petra, Z. Tatjano and P. Boriset. *J. inorg. Bio. chemistry*, 99, 2, 432– 442, (2005).
45. S. C. Tauber and R. Nau, "Immunomodulatory properties of antibiotics", *Current molecular pharmacology*, 1, 68–79, (2008).
46. N. Sultana and M. S. Arayne, *Pakistan J. pharma. Sci.*, 20, 4, 305– 310, (2007).
47. H.N. Aliyu, U. Sani and A. Galadima, *European J. Sci. Res.*, 59, 2, 276-283, (2011).

Synthesis of New 1, 3-Oxazole And Imidazole-5-One Derived From 4-Hdroxy Benzaldehyde

Redha I.H.Al-Bayati,Mazin J. Habib and Sahar A. Kadhem

Department of chemistry, college of science, AL- Mustansirya University.

Received 13/3/2013 – Accepted 24/6/2013

الخلاصة

تم في هذا البحث تحضير مركبات (4a-e) 1,2,4-triazol-4-yl]-aryl(cyclopentyl)-2,5-dione مع مشتقات الانهريدات بينما حضر المركب الاساسي من تفاعل المركب 4-cyano phenol مع انهريد الخليك ثم بعد ذلك تم تحويل المركبات (4a-e) البقية المشتقات. كل

المركبات المحضرة تم تشخيصها باستخدام الطرائق الطيفية ¹H NMR, FTIR and UV

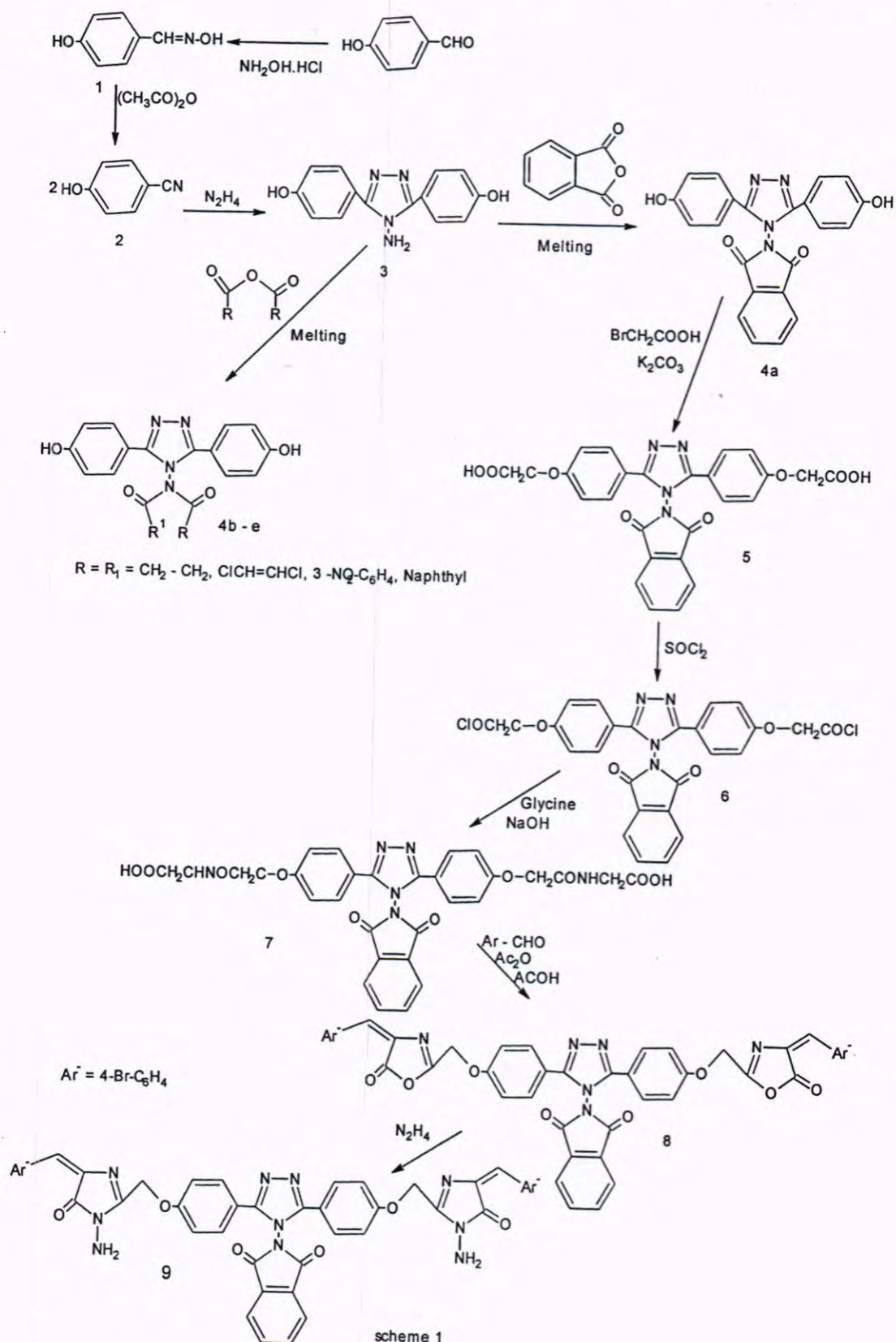
ABSTRACT

1,2,4-triazol-4-yl]-aryl(cyclopentyl)-2,5-dione compounds (4a - e) have been prepared by melting of compound (3) with anhydride derivatives. The starting were readily obtained by reaction of 4-cyano phenol with acetic anhydride (3). Compounds (4a) were converted into a variety of derivatives. All new compounds were characterized by ¹H NMR, FTIR and UV spectroscopy.

INTRODUCTION

1,3-Oxazole derivatives possess a broad spectrum of pharmacological activities such as antibacterial [1,2,3], herbicidal[4], anti-inflammatory[5], antitumor [6], Imidazole is an organic compound with the formula (CH)₂N(NH)CH. It is a colorless solid that dissolves in water to give mildly basic solution. In chemistry, it is an aromatic heterocyclic, classified as a diazole and as an alkaloid. Derivatives of imidazole, called imidazoles, a common family heterocyclic with sharing the 1,3-C₃N₂ ring, but varying substituents. This ring system is present in important biological building-blocks, such as histidine, and the related hormone histamine. Many drugs contain an imidazole ring, such as antifungal drugs, nitro imidazole, and the sedative midazolam[7], synthesis of imidazole have interest due to their various biological activities. Reported some of these activities were: antibacterial[8-10], Anticancer[11,12], Antifungal[13], Antimutagenicity[14], antitubercular[15].

Synthesis of New 1,3-Oxazole And Imidazole-5-One Derived From 4-Hydroxy Benzaldehyde
Redha, Mazin and Sahar



scheme 1

MATERIALS AND METHODS

General

Melting point were determined in open capillary tubes on a Gallen kamp melting point apparatus and are uncorrected. The IR Spectra were recorded by KBr discs using a Perkin-Elmer 1600 series FTIR spectrometer. ¹HNMR Spectra were recorded on a Varian-Mercury 300 MHz Spectrometer.

Synthesis of 4-[(hydroxyimino)methyl] phenol^[16] (1):-

To a mixture of 4-hydroxybenzaldehyde (0.01 mole, 1.22g) and (40 ml 10%) NaOH, hydroxyl amine hydrochloride (0.01 mole, 0.69g) was added, the mixture was refluxed for one hr. After that, mixture was pured in to crash ice and stirred for 5 min. The product was collected as white crystal and recrystallized from (EtOH:Bz 3:7). (Yield 85 %), (m.p, C°, 77-79), IR. (KBr)(v, Cm⁻¹) 3259 (OH phenol), 3448 (OH oxime), 3016 (CHar.), 1579-1512 (C=Car.), 1606 (C=N), 831 (para substitution). UV. $\lambda_{\max}$ (EtOH) at (266 nm), (218nm)

Synthesis of 4-cyano phenol (2):-

A mixture of 4-[(hydroxyimino)methyl] phenol (0.01, 1.37g) and acetic anhydride (10 ml) was refluxed for one hr. . After that, mixture was poured in to crash ice and stirred for 30 min. The product was collected as brown crystal and recrystallized from water. (yield 63 %), (m.p, C°, 115-117), IR. (KBr)(v, Cm⁻¹), 3284 (OH phenol), 3030 (CHar.), 1585-1510 (C=Car.), 2233 (C=N), 839 (para substitution). UV. $\lambda_{\max}$ (EtOH) at (266 nm), (207nm).

Synthesis of 4,4'-(4-amino-4H-1,2,4-triazole-3,5-diyl)diphenol^[17] (3):-

To a mixture of 4-cyano phenol (0.01, 1.19g) and ethylene glycol (10 ml), hydrazine hydrate (1m, 99%) was added. After that, mixture was refluxed for 10 hrs. . After cooling conc. HCl (10 ml) was added and again refluxed for 4hrs., then The product was collected as yellow powder and recrystallized from (EtOH:H₂O, 3:7). (Yield 69 %), (m.p, C°, 233-235), IR (KBr)(v, Cm⁻¹), (Asym. 3529 & sym. 3475 (NH₂), 3215 (OH phenol), 3065 (CHar.), 1591-1514 (C=Car.), 1608 (C=N), 850 (para substitution). UV. $\lambda_{\max}$ (EtOH) at (333 nm), (227nm). ¹HNMR (DMSO-d₆) δ (ppm) 7.09-7.12 (d, 2H, ArH), 7.74-7.77 (d, 2H, ArH), 8.68 (s, NH₂), 10.30 (broad singlet, OH).

Synthesis of 1-[3,5-bis(4-hydroxyphenyl)-4H-1,2,4-triazol-4-yl]-aryl (cyclopentyl)-2,5-dione (4a - e)

A mixture of compounds (3) (0.01 mole) and anhydride derivatives (0.02 mole) was melted at (180°C) on oil bath for 30 min.. After cooling, ethanol was added and stirred with glassrod then the precipitate was filtered and recrystallized from appropriate solvent.

- 4a.** (yield 81 %), (m.p, C°, 199-201), (Recry., EtOH:H₂O, 3:7), IR. (KBr)(v,Cm⁻¹), 3398 (OH phenol), 3067 (CHar.), 1742 (Asym. C=O anhydride), 1722 (sym. C=O anhydride), 1605 (C=N), 840 (Para substitution). UV.λ_{max} (EtOH) at (281 nm), (207). ¹HNMR (DMSO-d₆) δ (ppm), 6.67 – 7.15 (d, 2H, ArH), 7.56 – 8.11 (d, 2H, ArH) (8.56 – 8.89) (m, 4H, naphthyl imide), 12.34 – 13.67 (broad singlet, OH group).
- 4b.** (yield 84 %), (m.p, C°, 345-347d), (Recry. EtOH:H₂O, 1:1), IR. (KBr)(v,Cm⁻¹), 3249 (OH phenol), 3072 (CHar.), 1773 (Asym. C=O anhydride), 1737 (sym. C=O anhydride), 1599 (C=N), 830 (Para substitution). UV.λ_{max} (EtOH) at (331 nm), (231). ¹HNMR (DMSO-d₆) δ (ppm), 6.56 – 7.13 (d, 2H, ArH), 7.36 – 7.83 (d, 2H, ArH) (8.01 – 8.53) (m, 4H, naphthyl imide), 11.65 – 12.23 (broad singlet, OH group).
- 4c.** (yield 88 %), (m.p, C°, 322-324), (Recry. EtOH: H₂O, 1:1), IR. (KBr)(v,Cm⁻¹), 3370 (OH phenol), 3080 (CHar.), 1755 (Asym. C=O anhydride), 1729 (sym. C=O anhydride), 1601 (C=N), 838 (Para substitution). UV.λ_{max} (EtOH) at (334 nm), (207).
- 4d.** (yield 78 %), (m.p, C°, 297-299), (Recry. acetone), IR. (KBr)(v,Cm⁻¹), 3398 (OH phenol), 3072 (CHar.), 1783 (Asym. C=O anhydride), 1746 (sym. C=O anhydride), 1606 (C=N), 843 (Para substitution). UV.λ_{max} (EtOH) at (338 nm), (230).
- 4e.** (yield 83 %), (m.p, C°, 316-318), (Recry. acetone), IR. (KBr)(v,Cm⁻¹), 3464 (OH phenol), 3065 (CHar.), 1735 (Asym. C=O anhydride), 1719 (sym. C=O anhydride), 1652 (C=C alkene), 1601 (C=N), 812 (Para substitution). UV.λ_{max} (EtOH) at (338 nm), (230).

Synthesis of 2,2'-{[4-(2,5-dioxo-2,5-dihydro-2H-isoindol-2-yl)-4H-1,2,4-triazole-3,5-diyl]bis(benzene-4,1-diylloxy)}diacetic acid (5):-

To a stirring solution of compounds (4a) (0.01 mole, 3.98g) and K₂CO₃ (0.02 mole, 2.76g) in methanol (20 ml), bromo acetic acid (0.02 mole, 2.76g) was added. The mixture was refluxed for 5 hr., and then mixture was filtered and cooled, diluted with water and acidified with conc. HCl. The precipitate was collected and recrystallized from appropriate solvent. (Yield 68 %), (m.p, C°, 246-248), (Recry. EtOH), IR. (KBr), (v, Cm⁻¹), 3200-2500 (OH acid), 3064 (CHar.), 2954-2847 (C-H aliph), 1787 (Asym. C=O anhydride), 1719 (sym. C=O anhydride), 1701 (C=O acid), 1629 (C=N), 812 (Para substitution). UV.λ_{max} (MeOH) at (328 nm), (219). ¹HNMR (DMSO-d₆) δ (ppm), 3.57 (s, 2H, CH₂ group), 7.24 – 7.34 (m, 4H, ArH), 12.28 (broad singlet, OH of carboxylic acid group).

Synthesis of 2,2'-{[4-(2,5-dioxo-2,5-dihydro-2H-isoindol-2-yl)-4H-1,2,4-triazole-3,5-diyl]bis(benzene-4,1-diylloxy)}diacetylchloride (6):-

A mixture of compounds (5) (0.001mole, 0.514g) and thionyl chloride (15 ml) was refluxed for 7 hrs., then excess of thionyl chloride was

removed under vacuum. The precipitate was collected. (Yield 87 %), (m.p, C°, 137-139), IR.(KBr), (v,Cm⁻¹), 3085 (CHar.), 2976-2842 (C-H aliph), 1727(Asym. C=O anhydride), 1703 (sym. C=O anhydride), 1787(C=O acid chloride), 1628 (C=N), 830 (Para substitution). UV.λ_{max} (EtOH) at (328 nm), (219 nm). ¹HNMR (DMSO-d₆) δ (ppm) 7.09-7.12 (d, 2H, ArH), 7.74-7.77 (d, 2H, ArH), 8.68 (s, NH₂), 10.30 (broad singlet, OH).

Synthesis of 2,2'-{[4-(2,5-dioxo-2,5-dihydro-2*H*-isoindol-2-yl)-4*H*-1,2,4-triazole-3,5-diyl]bis[benzenediyoxy(1-oxoethane-2,1-diyl)imino]}diacetic acid ^[18](7)

Compound (6)(0.001 mole, 0.551g) was added to a stirring solution of glycine (0.002 mole, 0.15g) and sodium hydroxide (10 mL, 10% solution). Then, the reaction mixture was shaken vigorously for 1 hr., and a few grams of crushed ice were added with stirring. After that, the solution was acidified with conc. HCl and The precipitate was collected and recrystallized from appropriate solvent.(Yield 63 %), (m.p, C°, 260-262),(Recry. toluene), IR. (KBr), (v,Cm⁻¹), 3405-2500 (OH acid), 3065(CHar.), 2927-2854 (C-H aliph), 1735(Asym. C=O anhydride), 1719(sym. C=O anhydride), 1710(C=O acid), 1668 (C=O amide), 1267(C-N), 838 (Para substitution). UV.λ_{max} (EtOH) at (327 nm), (218). ¹HNMR (DMSO-d₆) δ (ppm), 7.54 – 7.56 (d, 2H, ArH). (7.88 – 7.95 (m, ArH, phenyl group and naphthyl imide). 8.92 (s, 1H, NH group). 12.42–13.03 (broad singlet, 1H, OH group).

Synthesis of 1-(3,5-bis{[(4-[4-chlorobenzylidene-5-oxo-4,5-dihydro-1,3-oxazol-2-yl]phenoxy)methyl]-4*H*-1,2,4-triazol-4-yl)-2*H*-isoindol-2,5-dione^[17] (8)

Aromatic aldehyde (0.002 mole, 0.28g) was added to a stirring mixture of compound (7) (0.001 mole, 0.628g) acetic acid (5 mL) and acetic anhydride (20 mL). The temperature of reaction was increased to 70 °C for 10 min., then the mixture was poured into crushed ice and stirred for 30 min. The precipitate was collected and recrystallized from appropriate solvent. (Yield 55 %), (m.p, C°, 222-224), (Recry. toluene), IR. (KBr), (v, Cm⁻¹), 3070 (CHar.), 2987-2843 (C-H aliph), 1738(Asym. C=O anhydride), 1701 (sym. C=O anhydride), 1773 (C=O Lactone), 1688 (C=C alkene), 1290(C-O), 843 (Para substitution). UV. λ_{max} (EtOH) at (337 nm), (247). ¹HNMR (DMSO-d₆) δ (ppm), (4.01 (s, 2H, CH₂ group), (4.32, (s, 1H, CH= group), (6.75 – 6.91 (d, 2H, ArH), 7.55 – 8.12 (m, ArH, phenyl group and naphthyl imide).

Synthesis of 1-(3,5-bis{[(1-amino-4-[4-chlorobenzylidene-5-oxo-4,5-dihydro-1,3-oxazol-2-yl]phenoxy)methyl]-4*H*-1,2,4-triazol-4-yl)-2*H*-isoindol-2,5-dione^[19] (9)

Hydrazine hydrate (99%, 10 mL) was added to a mixture of compound (8) (0.001 mole, 0,837g) in dry benzene (10 ml). The reaction mixture

was refluxed for 20 hrs. Then, the mixture was allowed to cool to room temperature and benzene was removed. The product was collected and recrystallized from appropriate solvent. (Yield 60 %), (m.p, C°, 302-304), (Recry. EtOH: Bz, 4:6), IR. (KBr), (v, Cm^{-1}), 3064 (CHar.), 2977-2885 (C-H aliph), 1754(Asym. C=O anhydride), 1738 (sym. C=O anhydride), 1683 (C=O Lactam), 1655 (C=C alkene), 1274(C-N), 842 (Para substitution). UV. λ_{max} (EtOH) at (332 nm), (228). ^1H NMR (DMSO- d_6) δ (ppm), (3.91 (s, 2H, CH_2) group. (4.22 (s, 1H, CH=) group, (6.45 – 7.96 (m, ArH), 9.08 (s, 2H, NH_2 group.

RESULTS AND DISCUSSION

Schemes (1) were summarized the synthesis of different derivatives of 4-hydroxybenzaldehyde. Oxime (1) was synthesized by treatment of hydroxylamine with 4-hydroxybenzaldehyde. The reaction is followed by shows disappearance of the carbonyl group of aldehyde and the appearance of the new (C=N) band at (1606 Cm^{-1}) and bands at (3259 Cm^{-1}) and at (3448 Cm^{-1}) for stretching vibration of (phenolic OH) and (oximic OH) respectively. λ_{max} (EtOH) at (266 nm) responsible for ($n \rightarrow \pi^*$) transition of (N and O) atoms and at (207 nm) due to ($\pi \rightarrow \pi^*$). 4-cyano phenol (2) have been synthesized by the reaction of compound (1) with acetic anhydride, the reaction proceeds by elimination of H_2O molecule. The reaction is followed by appearance of the new (C=N) band at (2233 Cm^{-1}) and band at (3284 Cm^{-1}) for stretching vibration of (phenolic OH), at (1585 Cm^{-1} and 1510 Cm^{-1}) due to C=C for aromatic ring The λ_{max} (EtOH) at (266 nm) responsible for ($n \rightarrow \pi^*$) transition of (N and O) atoms and at (218 nm) due to ($\pi \rightarrow \pi^*$). The treatment of compound (2) with hydrazine hydrate aryl aldehyde led to the formation of 4,4'-(4-amino-4H-1,2,4-triazole-3,5-diyl)diphenol(3). Compound (3) have been identified by IR spectrum which it shows appearance of the new two bands (asymmetric & symmetric at ($3529 \text{ \& } 3475 \text{ Cm}^{-1}$) and band at (3215 Cm^{-1}) for stretching vibration of (phenolic OH), at (1670 Cm^{-1} due to (NH) bending, at (1608 Cm^{-1}) for (C=N) of triazole ring, also shows bands at (1591 Cm^{-1} and 1514 Cm^{-1}) due to C=C for aromatic ring and band for para substitution (850 Cm^{-1}). The λ_{max} (EtOH) at (333 nm) responsible for ($n \rightarrow \pi^*$) transition of (N and O) atoms and at (227 nm) due to ($\pi \rightarrow \pi^*$). ^1H NMR spectrum shows signals at 8.68 ppm due to (NH_2) and doublet-doublet at (7.77-7.74 ppm), doublet-doublet at (7.12-7.09 ppm) which belonged to aromatic protons. Compounds (4a - e) 1-[3,5-bis(4-hydroxyphenyl)-4H-1,2,4-triazol-4-yl]-aryl(cyclopentyl)-2,5-dione have been obtained by melting of the corresponding anhydride with compound (3). The IR spectra of compounds (4a - e) show disappearance of the two bands (asymmetric & symmetric at ($3529 \text{ \& } 3475 \text{ Cm}^{-1}$) for NH_2 group, while

stretching vibration of (phenolic OH) appearance at $(3249-3464\text{Cm}^{-1})$, and appearance new two bands asymmetric at $1783-1742\text{Cm}^{-1}$ & symmetric at $1746-1722$. The λ_{max} (EtOH) at $(338-281\text{ nm})$ responsible for $(n \rightarrow \pi^*)$ transition of (N and O) atoms and at $(231-207\text{ nm})$ due to $(\pi \rightarrow \pi^*)$.

^1H NMR spectrum of (4b) showed a broad singlet at $(9.62-10.16\text{ ppm})$ due to (OH), at (8.90 ppm) for $(\text{CH}=\text{N})$ group and at $(6.89 - 8.82\text{ ppm})$ which belonged to aromatic protons. acid derivative of 2,2'-{[4-(2,5-dioxo-2,5-dihydro-2H-isoindol-2-yl)-4H-1,2,4-triazole-3,5-diyl]bis(benzene-4,1-diylloxy)} diacetic acid (5) are well known for their useful as starting material, which were prepared by treatment of compounds (4a) with bromo acetic acid, the reaction take place by $\text{S}_{\text{N}}2$ mechanism. The formation of acid was confirmed by disappearance band of OH band at $(3168-3407\text{Cm}^{-1})$, and appearance new broad band at $(3200-2500\text{ Cm}^{-1})$ for (OH acid) and band at (17010 Cm^{-1}) for $(\text{C}=\text{O})$ of acid, also two bands at $(1787-1719\text{Cm}^{-1})$ due to asymmetric & symmetric $(\text{C}=\text{O})$ of anhydride. The λ_{max} (EtOH) at (328 nm) responsible for $(n \rightarrow \pi^*)$ transition of (N and O) atoms and at (219 nm) due to $(\pi \rightarrow \pi^*)$. ^1H NMR of compound (5) showed a singlet at (3.57 ppm) due to (CH_2) group, a multiplet at $(7.24 - 7.34\text{ ppm})$ due to aromatic protons group, a broad singlet between (12.28) for OH of carboxylic acid group. When the acid (5) was treated thionyl chloride, derivative (6) was obtained in good yield the reaction take place by tetrahedral mechanism. The IR spectra indicated by disappearance band of OH of carboxylic acid at $(3200-2500\text{ Cm}^{-1})$, band at (1727 Cm^{-1}) , of $(\text{C}=\text{O})$ of acid chloride, in addition the two bands (asymmetric & symmetric at $(1727\text{ \& } 1703\text{ Cm}^{-1})$ for $(\text{C}=\text{O})$ of anhydride. Hipuric acid derivative (7) have been obtained by reaction of compounds (6) with glycine (amino acid) in basic medium, mechanism of this reaction has been showed the lone pair of electron of amino group has been attacked carbon of carbonyl group and then loses HCl. The FTIR spectra of compound (7) band at $(3405-2500)$ for OH acid, four bands at 1735 (Asym. $\text{C}=\text{O}$ anhydride), 1719 (sym. $\text{C}=\text{O}$ anhydride), 1710 ($\text{C}=\text{O}$ acid) and at 1668 ($\text{C}=\text{O}$) amide. Bands at (2927 Cm^{-1}) for stretching vibration of asymmetric for aliphatic C-H) and (2854 Cm^{-1}) for stretching vibration of symmetric. The U.V spectra of this compound showed the λ_{max} (EtOH) at (327 nm) responsible for $(n \rightarrow \pi^*)$ transition of (N and O) atoms and at (218 nm) due to $(\pi \rightarrow \pi^*)$. The ^1H -NMR of compound (7) showed a Doublet at $(7.54 - 7.56\text{ ppm})$ due to aromatic protons near OH group, a multiplet at $(7.88 - 7.95\text{ ppm})$ due to aromatic protons far OH group and naphthyl imide. a singlet at (8.92 ppm) due to (NH) group, a broad singlet between $(12.42-13.03)$ for OH group of carboxylic acid. Acetic acid and acetic

anhydride has been used as cyclizing agent for cyclization of hippuric acid derivative (7) to produce 1,3-oxazole derivative (8). The FTIR spectra of compound (8) shows disappearance broad band at $3405 - 2565 \text{ cm}^{-1}$ for stretching vibration of (O-H) of carboxylic acid, and appearance new band at (1770 cm^{-1}) due to $(\text{C}=\text{O})$ of 1,3-oxazole, bands (asymmetric & symmetric at $(1738 \text{ \& } 1701 \text{ cm}^{-1})$ for imidogroup. The U.V spectrum of compound (8) has λ_{max} (EtOH) at (337 nm) responsible for $(n \rightarrow \pi^*)$ transition of (N and O) atoms and at (247nm, 210 nm) due to $(\pi \rightarrow \pi^*)$. The $^1\text{H-NMR}$ spectrum of compound (8) shows the following signals a singlet at (4.01 ppm) due to (CH_2) group, a singlet at (4.32 ppm) due to $(\text{CH}=\text{O})$ group, a Doublet at (6.75 – 6.91 ppm) due to aromatic protons near OH group, a multiplet at (7.55 – 8.12 ppm) due to another aromatic protons. Refluxing compound (8) with hydrazine hydrate (99%) for 20 hrs offered good yields of compound (9). The IR spectra of compounds (9) shows appearance of the two bands (asymmetric & symmetric at $(3391 \text{ \& } 3211 \text{ cm}^{-1})$ for NH_2 group, at (3093 cm^{-1}) for stretching vibration of (C-H_{ar}) , and decrease stretching vibration of $(\text{C}=\text{O})$ to (1671 cm^{-1}) and appearance bands at $(1730 \text{ \& } 1720 \text{ cm}^{-1})$ due to (asymmetric & symmetric for imido group). The U.V spectrum of compound (9) has λ_{max} (EtOH) at (332 nm) responsible for $(n \rightarrow \pi^*)$ transition of (N and O) atoms and at (228nm, 209 nm) due to $(\pi \rightarrow \pi^*)$. The $^1\text{H-NMR}$ spectrum of compound (9) shows the following signals, a singlet at (3.91 ppm) due to (CH_2) group, a singlet at (4.22 ppm) due to $(\text{CH}=\text{O})$ group, a multiplet at (6.45 – 7.96 ppm) due to aromatic protons, a singlet at (9.08 ppm) due to (NH_2) group.

REFERENCES

1. I. Singh, H. Kaur, S. Kumar, S. Lata, A. Kumar and A. Kumar (synthesis and antibacterial activity of 3-chloro-4-substituted phenyl azetidinonyl\thiazolidinonyl-1,3-oxazole), International Journal of Pharma Sciences and Research Vol.1(2), 148-168, (2010).
2. S. Ramprasad, T. Sarswathy, V. Niraimathi, and B. Indhumathi, (Synthesis characterization and antimicrobial activity of some hetero benzocaine derivatives International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences, Vol 4, 15, (2012)
3. M. Kaspady, K. Venugopala, M. Raju and G. K. Rao, (Synthesis, Antibacterial Activity of 2,4-Disubstituted Oxazoles and Thiazoles as Bioisosteres), Letters in Drug Design & Discovery, 6, 21-28, (2009).
4. Q. Zhao, Sh. Liu, Y. Li and Q. Wang, (Design, Synthesis, and Biological Activities of Novel 2-Cyanoacrylates Containing Oxazole, Oxadiazole, or Quinoline Moieties, J. Agric. Food Chem., 57 (7), pp 2849–2855, (2009).

5. S. Ampati, R. Jukanti, V. Sagar, R. Ganta, and S.Manda, (Synthesis and in vivo anti-inflammatory activity of a novel series of benzoxazole derivatives), *Der Chemica Sinica*, 1 (3): 157-168, (2010).
6. Z. M. Nofal*, M. I. El-Zahar and S. S. Abd El-Karim, (Novel Coumarin Derivatives with Expected Biological Activity) ,*Molecules*, 5, 99-113, (2000).
7. A. J. K. AL. Abodi*, N. Majed. , S. A. Kadhmi. , R. I. H. Al-Bayati, (Synthesis and Characterization of New 1,3-Oxazol-5-(4H)-one Derivatives), *American Journal of Organic Chemistry*, 2(6): 143-150 , *American Journal of Organic Chemistry*, 2(6): 143-150, (2012).
8. Sh. P. Zala, R. Badmanaban , D. J. Sen and Ch. N. Patel, (Synthesis and biological evaluation of 2,4,5- triphenyl-1H-imidazole-1-yl Derivatives)*Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 8, 202-208 (2012).
9. Yu-Ting Liu, Xiao-Ming Sun, Da-Wei Yin, F. Yuan, (Syntheses and biological activity of chalcones-imidazole derivatives,*Research on Chemical Intermediates* 8,(3), 309-316, (2012).
10. H.S. Lambab, S.Narwalc, G.Singhc, D. R.Sainid, A.Kaurdand S.Narwal, (Synthesis of Novel Imidazole Compounds and Evaluation of Their Antimicrobial Activity), *Indo Global Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2(2): 147-156, (2012).
11. M. Ishihara, M. Kawase and H. Sakagami,(Quantitative Structure-activity Relationship Analysis of 4-Trifluoromethylimidazole Derivativeswith the Concept of Absolute Hardness), *ANTICANCER RESEARCH* 27: 4047-4052 (2007).
12. A.Yasodha, A.Sivakumar, G.Arunachalam, and A.Puratchikody ,(Synthesis and biological evaluation of some 2,4,5-triazole, imidazole derivatives), *Journal of Pharmaceutical Science and Research* Vol. 1 (4), 127-130, (2009).
13. G. Prasanthy , V. Ramana , K. Reddy, K. Nirmala and R. Kumar, (Synthesis and biological evaluation of 1- substitution imidazole dervatives), *Int J Pharma*, 1(2): 92-99, (2011).
14. H. Tashtoush , Y. Al-Soud , A. Maslat ,M. Shkoor and Mahmoud Al-Talib, (Synthesis and Biological Activity of Some New 5-Sulphanyl- 4-nitroimidazole Derivatives), *Jordan Journal of Chemistry*Vol. 2 No.1, 11-20, (2007).
15. J. Pandey, K. V. Tiwari, Sh. S. Verma, V.Chaturvedi, S. Bhatnagar, S. Sinha, A.N. Gaikwad and P. Tripathi(Synthesis and antitubercular screening of imidazole derivatives), *European Journal of Medicinal Chemistry*, Vol. 44, 3350-3355, (2009).
16. A. Pandey, D. Dewangan , Sh. Verma , A. Mishra and R. D. Dubey (Synthesis of Schiff bases of 2-amino-5-aryl-1, 3,4-thiadiazole And its Analgesic, Anti-Inflammatory, Anti-Bacterial and Anti- Tubercular

- Activity), International Journal of ChemTech Research, Vol. 3, No.1, 178-184,(2011).
17. A. Jha, Y. L. N. Murthy, G. Durga and T. T. Sundari;(Microwave-Assisted synthesis of 3,5-dibenzyl-4-amino-1,2,4-triazole and its diazo ligand, metal complexes along with anticancer activity) E-Journal of Chemistry; 7(4), 1571-1577 (2010).
 18. A. J. Kh. Atia (Synthesis and antibacterial activities of new metronidazole and imidazole derivatives), *Molecules*; 14(7), 2431-2446 (2009).
 19. A. J. Atia and S. Al-Mufgeiy (Synthesis and antibacterial activities of new 3-amino-2-methyl-quinazolin-4-one derive atives) American Journal of Chemistry; 2(3), 150-157 (2012).

Simulink Models For The Designing of Double Polepiece Magnetic Lenses

Ali Hadi Hassan Al- Batat

Department of Physics, College of Education, the University of Mustansiriyah, Baghdad, Iraq.

Received 28/5/2013 – Accepted 24/6/2013

الخلاصة

تم إجراء دراسة حاسوبية للزويغ الشبئية للعدسة المغناطيسية ثنائية القطب. تم تقديم تعبيراً رياضياً جديداً لتقريب المجال المغناطيسي. نقطة الأهمية للمعادلة المقترحة تكمن في ميزة تجميعها لمعاملات تصميم هندسية وفيزيائية. إن معادلة التقريب المقترحة تم اعتبارها كدالة هدف في الإجراء التوليقي. وبناء على ذلك تم حساب معاملات الزيغ الكروي واللوني. أوضحت النتائج أن هناك اعتبارات تصميم معينة يجب إتباعها بمفهوم دالة الهدف المقترحة. إضافة إلى ذلك وجد بان هناك تطابق رائع بين القيم المقترحة في الدالة ونظيرتها التي تم الحصول عليها من الحسابات.

ABSTRACT

A computational investigation for the objective aberrations of a double pole piece magnetic lens is carried out. A new mathematical expression for approximating the magnetic field is presented. The interest point for the suggested formula comes from its correlation characteristic to collect geometrical and physical design parameters. The proposed approximated equation is regarded to be a target function for the synthesis procedure. Consequently, the spherical and chromatic aberration coefficient is evaluated. The results have points out that several design considerations must be followed in sense of the adopted target function. In addition an excellent correspondence between the proposed values and its output counterpart is achieved.

1. INTRODUCTION

The development and production of charged particle apparatus currently achieve a high degree that one can use them to observe and define the structure of atomic and subatomic materials, including specified local analysis at the level of macro and nanostructure[1]. Definitely, the basic constituent of any of a such devices is the electron lenses, that are usually using for controls, focuses, deflects and collects the charged particles. Unfortunately, these lenses suffer different sorts of defects called aberrations. These defects are mainly limits the performance and hence quality for any charged particle device. The desire to produce electromagnetic lenses, with prescribed first order properties and minimized third order aberrations, is the main task of both researchers and designers since the invention of charged particle optics. Indeed, there are essentially two optimization procedures to be followed in the design of charged particle lenses. First of them is called analysis in which the process of trial and error is followed. The designer starts with a reasonable lens configuration and tries to improve a such design by varying various geometrical and physical parameters till an optimum one is achieved. The second one, however, is called synthesis or the inverse design procedure. There are different criteria may be

adopted to perform such approach so as to get the optimum design for electron lenses.

The designers or researchers may start with the trajectory of the charged particle beam to be the target function. Accordingly, the charged particle beam trajectory is expressed by an appropriate mathematical form such as the polynomial, concerning, electrostatic lenses[2], magnetic lenses[3], and rotation-free lenses[4]. Additionally, such a polynomial function may replace by an n-time differentiable function [5], [6]. Just the beam trajectory being assigned along the optical axis, the paraxial ray equation can be solved to deduce the axial field distribution capable of producing such a trajectory.

On the other hand, the target function may be one of the controllable axial function like electrostatic potential [7],[8],[9],[10], or it being the axial scalar magnetic potential [11] or either axial magnetic field [12]. Actually, for such a cases the axial magnetic or electrostatic fields are usually approximated by an analytical mathematical expression. So, solution of the paraxial ray equation will lead to assigned the trajectory of charged particle beam along the optical axis, see for example,[13].

The present article is concerned with the approximation of the axial magnetic field by means of analytical function. Where a new expression have been adopted to be a target function for the synthesis procedure to be followed. It is important to mention that most of the target functions used to approximate the magnetic field are expressed in terms of either geometrical or physical parameters. Consequently, the importance of this function come from its consisting of both physical and geometrical design parameters. The SIMULINK of MATLAB environment is proposed to be a powerful tool for carrying out the present approach.

2. Structural Manipulation

2.1 Target Function

The target function that is suggested for approximating the axial magnetic field distribution $B_z(z)$ of a double polepiece magnetic lens is represented by the following form;

$$B_z(z) = \frac{B_m r^4}{(z^2 + r^2)^2} \quad (1)$$

Where B_m is the maximum value of $B_z(z)$ along the solution domain $z_s \leq z \leq z_f$ and r refers to the bore radius for the pole to be reconstructed. Hence, equation (1) consists of two optimization parameters, in addition to the length, from which designer can look for the optimum design.

It is worthwhile to find the correspondence departure of the magnetic field ($B'_z(z)$), given by equation(1), at each point along the optical axis. Also, the same thing is valid well for the related axial magnetic scalar potential $V(z)$. The result, however, can be expressed as shown in the following two relations respectively;

$$B'_z(z) = \frac{-4B_m r^4 z}{(z^2 + r^2)^3} \quad (2)$$

$$V(z) = \frac{-rB_m}{2\mu_0} \left[\arctan\left(\frac{z}{r}\right) + \frac{1}{2} \sin \left[2\arctan\left(\frac{z}{r}\right) \right] \right] \quad (3)$$

Actually, the trigonometric substitution integration method and the formula ($B = -\mu_0 \text{grad} V$), have been used to deduce equation (3). In fact, the formula that just mentioned clearly shows that equation(2) is definitely the second derivative of equation(3), i.e. $V''(z)$. Therefore, it is straightforward to reconstructed the pole piece geometry that can met equation(1) with aid of the relation[14];

$$R_p(z) = 2 \left[\frac{V(z) - V_p}{V''(z)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

Certainly, $R_p(z)$ represents the radial height of the pole piece, i.e. the distance between the material of the pole piece and the optical axis. The symbol V_p refers to the axial potential value at any of the terminals of the lens optical axis. Since the present work deals with symmetrical lens, such a value being equivalent to half of the lens excitation (NI).

With aid of simulink technique, a correspondence complete individual models for finding $B_z(z)$, $B'_z(z)$, $V(z)$ and $R_p(z)$ have been built up. The direct simulink method (DSM) is adopted for evolution of these axial functions. Figure.1a shows the simulink model that built up to simulate the axial magnetic field distribution in sense of equation (1). The values of B_m , r and the lens length are defined in the command window as an input data for the model. Indeed, the considered values for these parameters are 0.1T, 1.0mm and 20mm respectively. The resultant axial magnetic field distribution of the model shown in figure1.a is plotted in figure1.b.

Similar steps have been used to manipulate $B'_z(z)$, $V(z)$ and $R_p(z)$ for the same used values of B_m , r and L . The model and its own result for each of these axial functions are shown in figures (2,3, and 4) respectively.

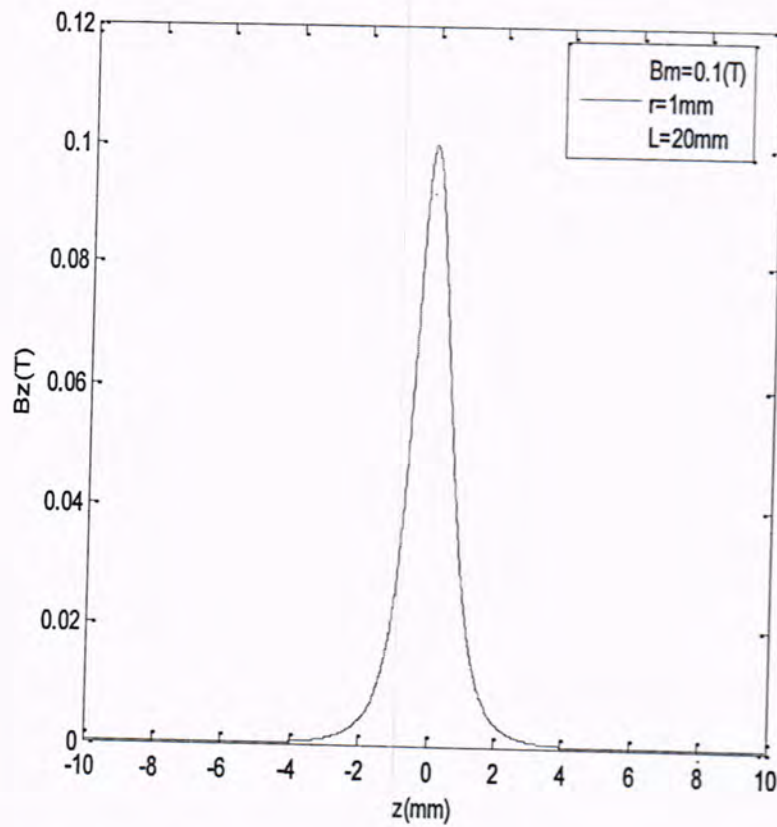
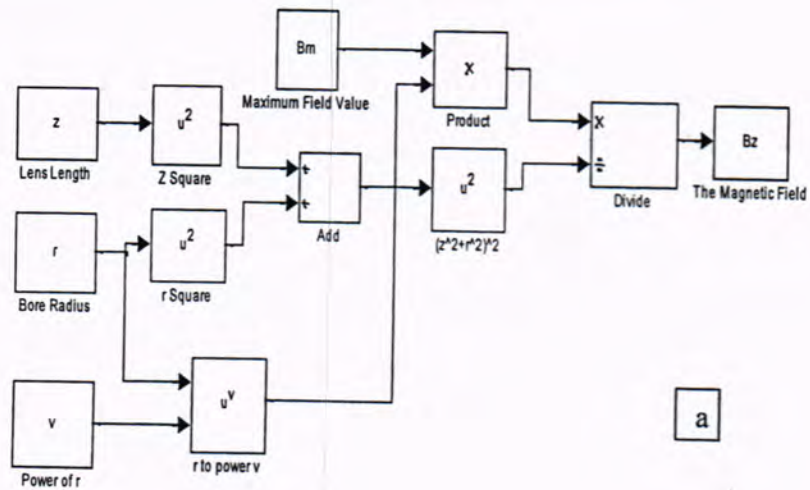
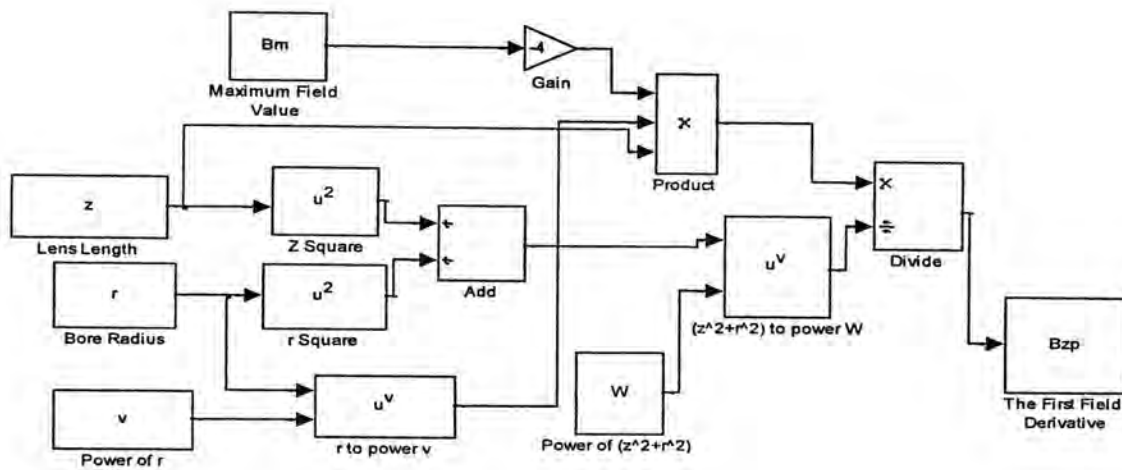
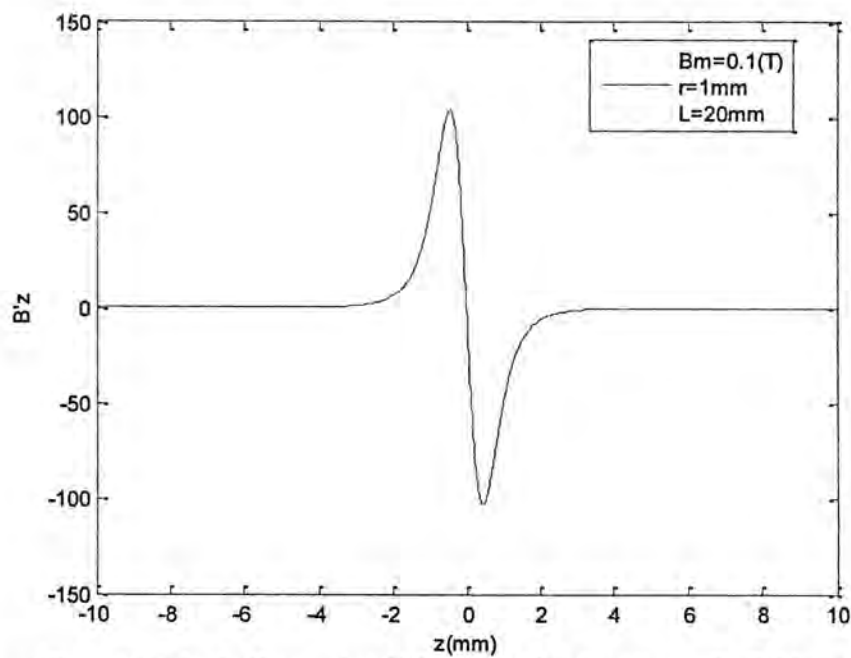


Figure-1: The built up simulink model for the magnetic field (a) and its output results (b) at $B_m=0.1$ T, $r=1$ mm, and $L=20$ mm.



a



b

Figure-2: The built up simulink model for the magnetic field derivative (a) and its output results (b) at $B_m=0.1\text{T}$, $r=1\text{mm}$, and $L=20\text{mm}$.

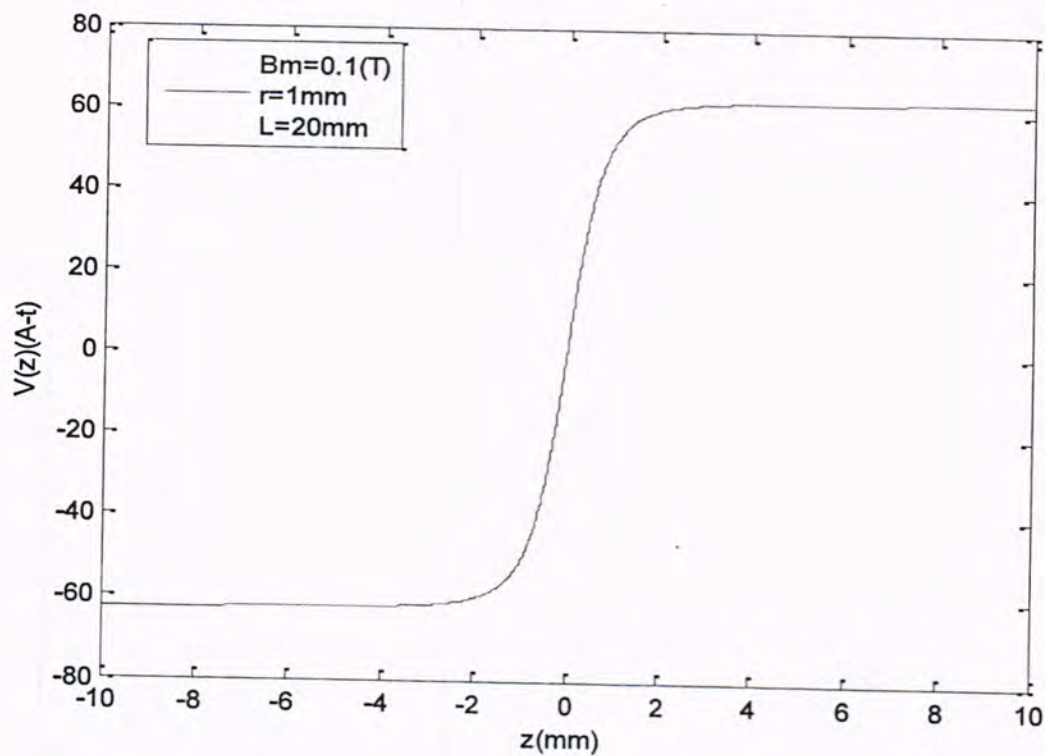
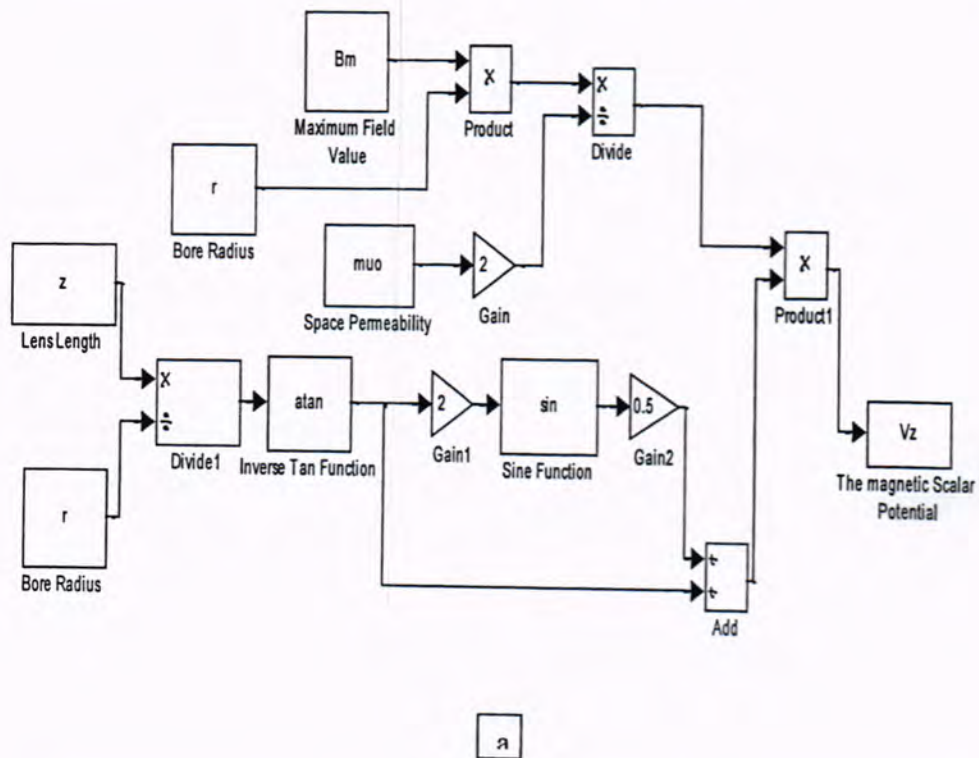


Figure-3: The built up simulink model for the magnetic scalar potential (a) and its output results (b) at $B_m = 0.1$ T, $r = 1$ mm, and $L = 20$ mm.

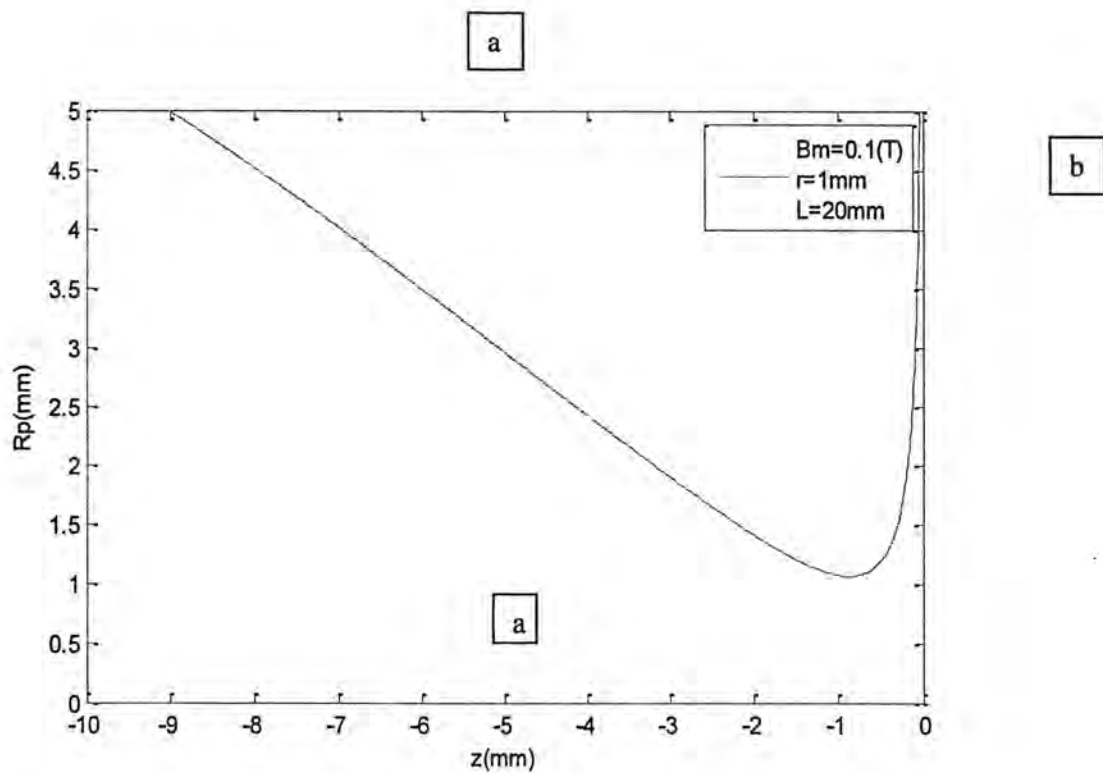
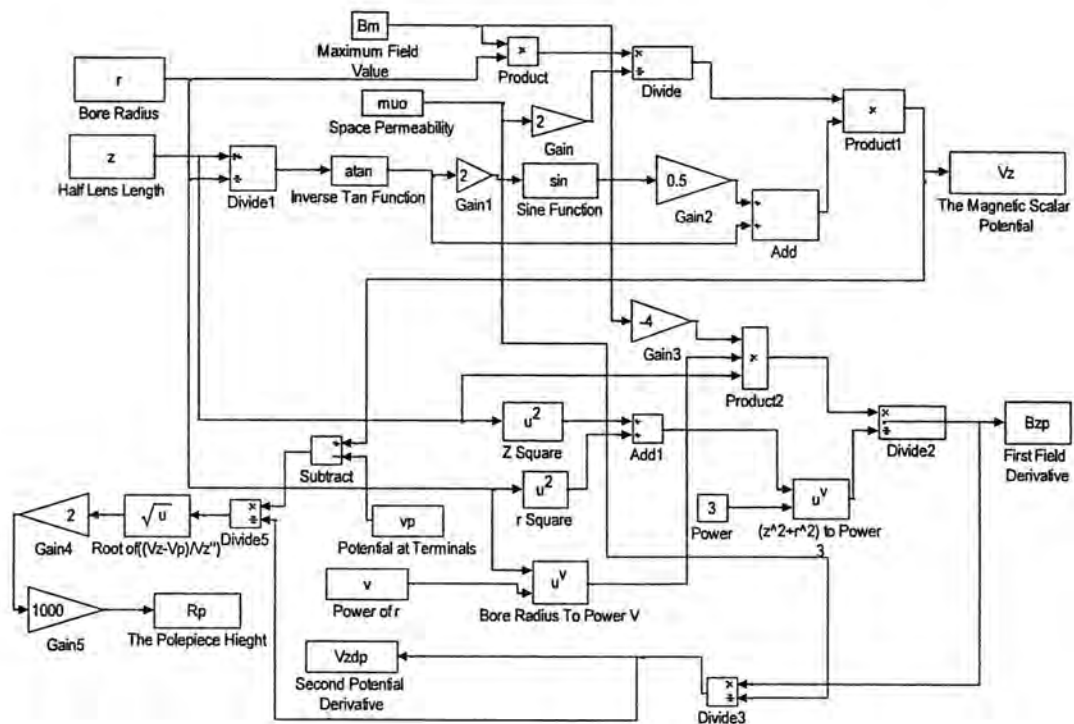


Figure-4: The built up simulink model for polepiece profile (a) and its output results (b) at $B_m=0.1T$, $r=1mm$, and $L=20mm$.

2.2. Aberrations Evaluation

Spherical and chromatic aberrations are the most effective defects that usually deteriorated the quality of the magnetic lenses system. Unfortunately, these two defects can not be removed from electron optical system consists of rounded lenses. So, it is realizable to suggest that there must be limiting values for these quantities which can not be surpassed in real round lenses [15]. Consequently, in this work the minimization for these two aberrations will be carried out through the search among the values of B_m , r and L . So, the following two integrals expression for spherical (C_s) and chromatic (C_c) aberration coefficients is adopted to achieve such a task, see for example [16];

$$C_s = \frac{\eta}{128V_r} \int_{z_0}^{z_i} \left[\frac{3\eta}{V_r} B_z^4 r_a^4 + 8B_z'^2 r_a^4 - 8B_z^2 r_a^2 r_a'^2 \right] dz \quad (5)$$

$$C_c = \left(\frac{\eta}{8V_r} \right) \int_{z_0}^{z_i} B_z^2 r_a^2 dz \quad (6)$$

Where z_0 and z_i are the object and image planes positions, η is the charge-to-mass quotient and V_r is relativistically corrected accelerating voltage. Obviously, equations (5 and 6) can not be evaluated without the knowledge of the trajectory function $r_a(z)$. However, to do so the well-known paraxial ray equation is solved to get such a requested. This equation is usually given by the following formula [14].

$$\frac{d^2 r_a(z)}{dz^2} + \frac{\eta}{8V_r} B_z^2 r_a(z) = 0 \quad (7)$$

For the case of zero magnification condition equation (7) has been solved using the forth- order Runge-Kutta method.

2.3 Related Relations

The defect of spherical aberration has a special importance over its counterpart defects, since it is affects many of the lens characteristics. Among many of them are the resolution distance δ and semi-angle aperture α . So these two parameters have been considered as a figure of merit for the evaluation of the resultant lens in accordance with the present work procedure. However, the resolution distance, for any lens system, in terms of the spherical aberration coefficient may expressed in the following form [17],[18];

$$\delta = 0.61(C_s \lambda^3)^{1/4} \quad (8)$$

Indeed, the constant (0.61) appears in equation (8) is come out according to Rayleigh Criterion. The symbol λ refers to the charged particle associated wave length, which in terms of the accelerating potential (V_r) given by the formula for the case of electron [19];

$$\lambda(nm) = \sqrt{\frac{1.5}{V_r}} \quad (9)$$

Concerning with semi-angle aperture, the formula that correlated this parameter with spherical aberration coefficient is as shown in the following expression [18];[20];

$$\alpha(\text{rad}) = (\lambda/C_s)^{1/4} \quad (10)$$

Obviously equations (8 and 10) show that the spherical aberration coefficient correlates with the resolution distance and semi-angle aperture through the electron associated wave length. So, they are not a direct relation unless state of wave length being fixed.

The focusing power (β) is another important property that characteristic any electron-optical lens system. Thus, it is of more interest to consider such a property to be a figure of merit to evaluate the quality of electron lens for a specific application. Anyway, this lens property given by the following equation [21];

$$\beta = 1/f = [e/8V_r] \int B_z^2 dz \quad (11)$$

Where f is the focal length for the lens of magnetic field distribution B_z . equation (11) is known as Busch's formula for weak lens. However, the counterpart expression for thick lens being more complicated [22].

1. Results and Discussion

For the values $r=(1,2,3,4 \text{ and } 5)\text{mm}$ the axial magnetic field distribution have been computed and the resultant curves are plotted in figure.5. The values of B_m and lens length (L) are maintained fixed at 0.1T and 30mm respectively. It is clear that B_z distribution get wider as long as r value increased. Such behavior indicates that lens excitation definitely increases as r increased in consistence with Ampere' law. Consequently the magnetic scalar potential at the terminal of the optical axis should increase too so as to satisfy the variation in NI and hence $V(z)$ values at the optical axis terminals as shown in figure.6.

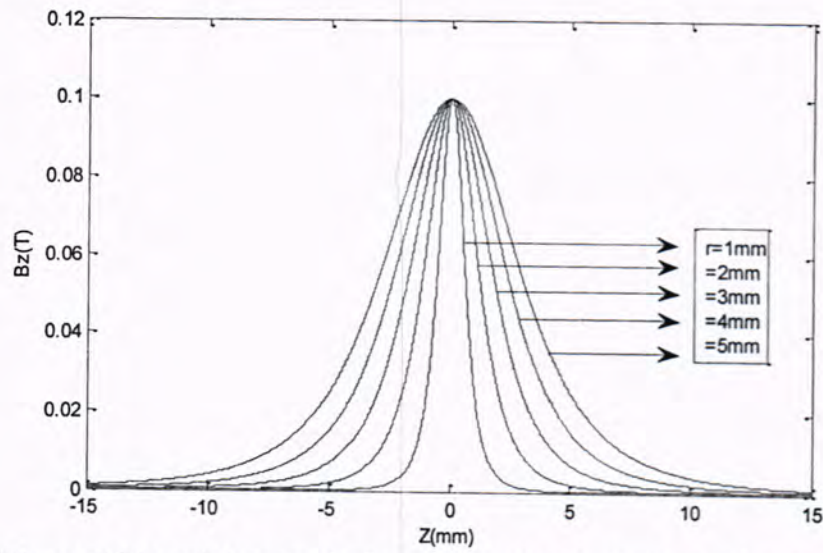


Figure-5: The axial magnetic flux density distribution for various values of r .

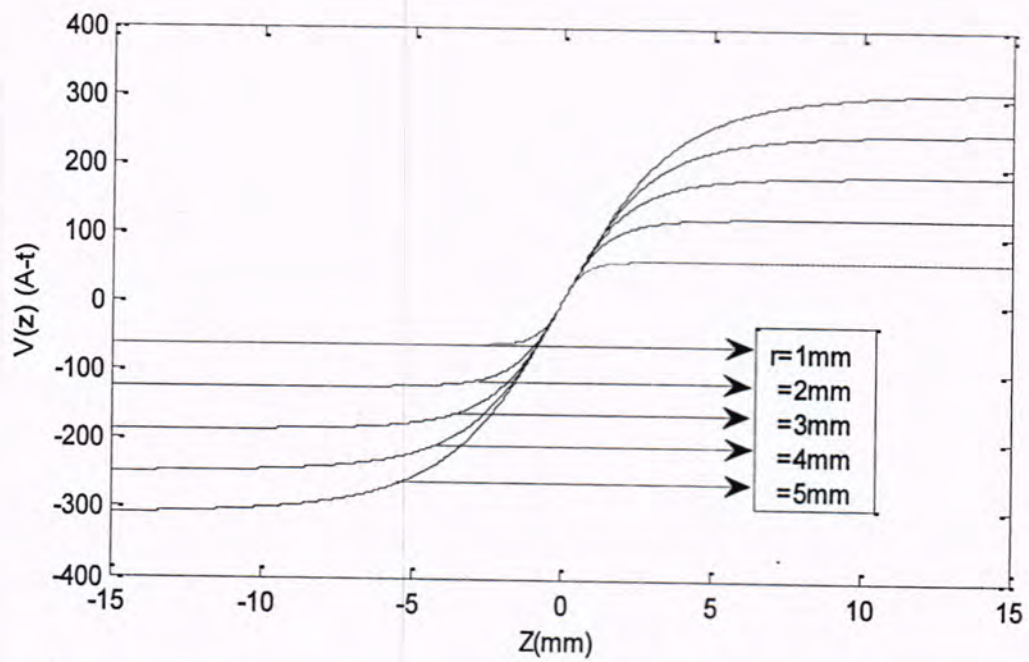
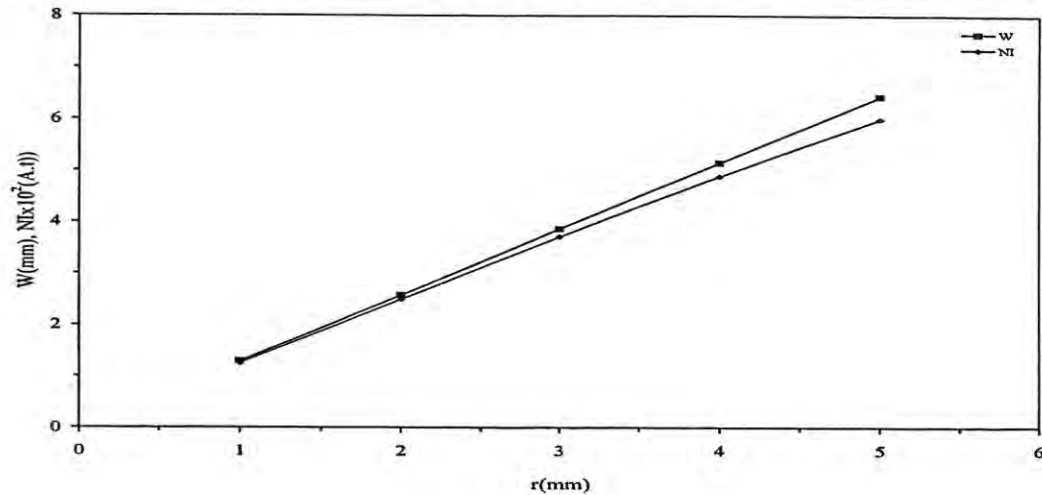


Figure-6: The axial magnetic scalar potential distribution for various values of r .

Figure.7 gives an evidence for this argument, where it is seen that as long as r increased both NI and W increases. Therefore, the considered magnetic lens being thick with high refractive power as r turns to be higher.

Figure-7: The imaging field parameters NI and W versus the optimization parameter



r .

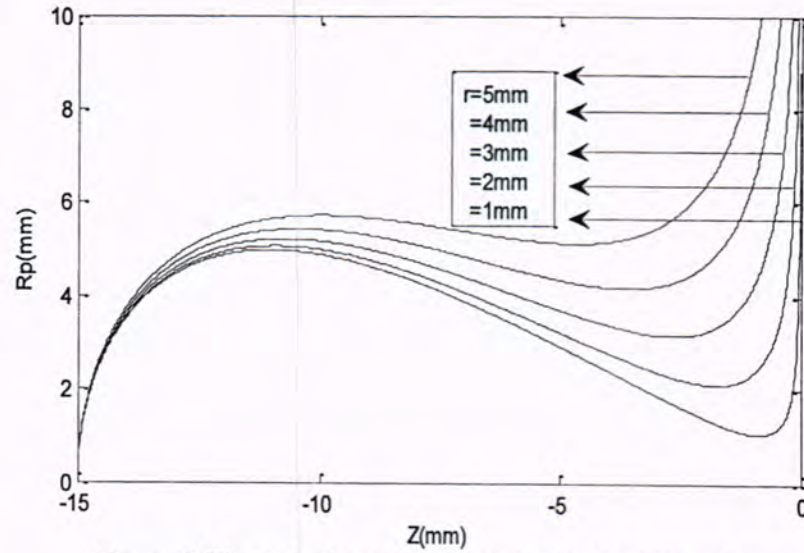
The pole piece profiles that can produce each B_z distribution, plot in figure.5, are shown in figure.8. It can be seen that the consequences for increasing r lead to decreasing the pole face curvature and hence increasing the air gap width (S) and pole diameters (D). For comparison purposes, the half width for each B_z distribution are computed from the following relation [23];

$$W_t = 0.97(S^2 + 0.45D^2)^{1/2} = 0.79L \quad (12)$$

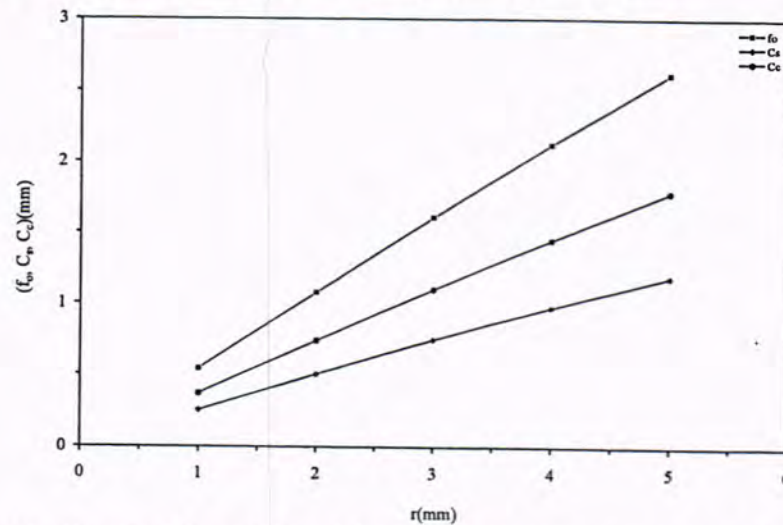
The calculated results are listed in Table.1. Actually, the values S and D are measured directly from figure.8. It is clear that there is an excellent agreement between the half width computed from present work procedure (i.e. W_c) and its counterpart calculated from equation (12). Furthermore, the values of $(1/2D)$ are so much comparable to that of r , so one may realize that r in equation is indeed the radius of the pole piece.

Table-1: Some of the pole piece and imaging field parameters.

$r(\text{mm})$	$D(\text{mm})$	$S(\text{mm})$	$W_t(\text{mm})$	$W_c(\text{mm})$
1	2	0.8	1.2901	1.5152
2	4	1.0	2.5750	2.7777
3	6	1.2	3.8624	4.0740
4	8	2.0	5.1493	5.5553
5	10	2.4	6.4363	6.8991

Figure-8: The polepiece profile at different values of r .

The variation of spherical and chromatic aberration coefficients together with objective focal length at the excitation parameter $NI/V_r^{1/2}=20$ are plotted as a function of r in figure.9. Obviously the quality of the imaging field gets rise deterioration as long as r has higher values. On the other hand, the resolution for these imaging field get rise enhanced as long as r values become higher as shown in figure.10. Furthermore, the decreasing of λ and α indicates that a finer details for material sample can be inspect and explored due to the increases of r .

Figure-9: The objective focal length f_0 and the aberration coefficients C_s and C_c as a function of r at $(NI/V_r^{1/2}=20)$.

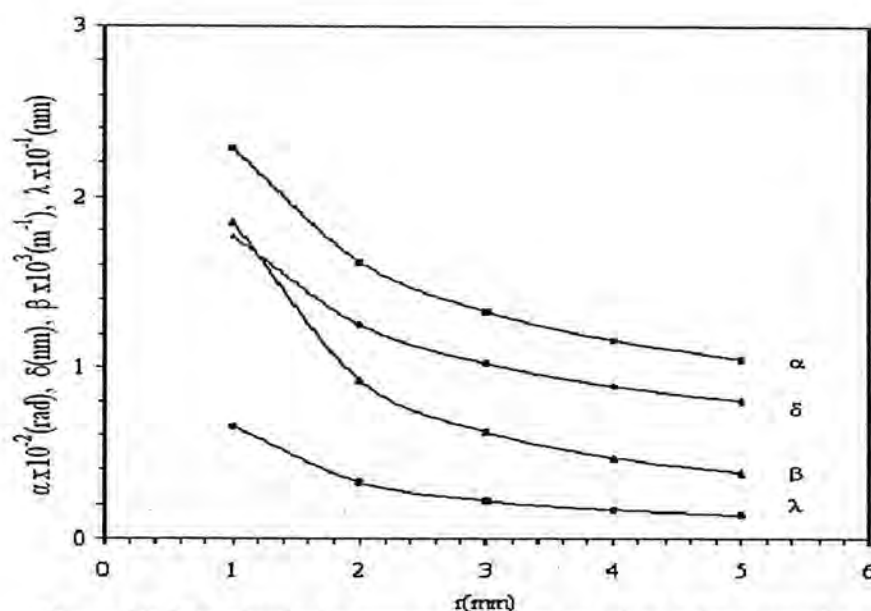


Figure-10: The physical parameters δ , λ , α , and β as a function of r .

2. CONCLUSIONS

Several important remarks can be recorded upon the results shown in this work. The most important one is that the considered target function has a considerable interest concerning with the practical design of magnetic lenses. Additionally, such a function could be regarded to get a realizable estimation for built up magnetic lens for higher voltage electron microscope.

3. REFERENCES

1. Marek, M., Petlak, D., Richter, Z., Holcakova R. and Reznar, J., 21st International Conference on Metallurgy and Materials May 23rd-25th, 249-255, (2012), Brno, Czech Republic, EU.
2. Ahmad, A. K., "Computerized investigation on the optimum design and properties of the electrostatic lens", p.45, (1993), Ph.D. Thesis, Al-Nahrain University, Baghdad, Iraq.
3. Al-Obaidi, H. N., "Determination of the Design of Magnetic Electron Lenses Operated Under Reassigned Magnification Conditions", p.61, (1995), Ph.D. Thesis, University of Baghdad, Iraq.
4. Al-Jubori, W. J., "Inverse Design of Asymmetrical Magnetic Lenses in the Absence -of Magnetic Saturation", p.22, (2001), Ph.D. Thesis, the University of Mustansiriyah, Baghdad, Iraq.
5. Al-Obaidi, H. N. and Drigan, S. J. S., Proc. 15th Conf. Col. Edu., the University of Mustansiriyah, 83-95 (2002), Baghdad, Iraq.
6. Salmeen, S. J., "Computer Aided-Synthesis of Electron Lenses Using A preassigned Analytical Functions", p.51, (2002), M. Sc. Thesis, College of Education, the University of Mustansiriyah, Baghdad, Iraq.

7. Szilagyi, M., Appl. Phys. Lett. Vol. 45, 499-501(1984).
8. Szilagyi, M., Proceedings of the IEEE, Vol. 73, No. 3, 412-418,(1985)
9. Szilagyi, M., J. Vac. Sci. Technol. A5, 273-278(1987).
10. Al-Tabbakh, A. A., "Design of a Focused Ion Beam (FIB) System Using the Inverse Problem Procedure", p.44,(2000), M.Sc. Thesis, Al-Nahrain University, Baghdad, Iraq.
11. Al-Batat, A. H. H., "A theoretical and Computational Investigation on Magnetic Lenses Synthesis", p.121,(2001), Ph. D. Thesis, The University of Mustansiriyah, Baghdad, Iraq.
12. Al-Obaidi, H. N., Al-Batat, A. H. H, Al-Dolami, H. S., J. College of Education, The University of Mustansiriyah, No.1, 454-464 (2009)
13. Al-Batat, A. H. H., J. College of Education, The University of Mustansiriyah, No.6, 236-252 (2012),
14. Szilagyi, M., "Electron and Ion Optics", p.288,(1988), Plenum Press: New York and London.
15. Alamir, A. S. A., Ultramicroscopy, Vol. 101, 241-246(2004)
16. El-Kareh, A. B. and El-Kareh, J. C. J., "Electron Beams, Lenses, and Optics", vol.1 and 2, 267,(1970), Academic Press: New York and London.
17. Hawkes, P.W., "Electron optics & electron microscopy ", p.93, (1972) (Taylor & Francis Ltd., London).
18. Orloff, J., "HAND BOOK of Charged Particle Optics", second edition by Taylor and Francis group, p.266, (2009), CRC PRESS, London.
19. Hawkes, P. W., "Magnetic Electron Lenses", (1982), Springer-Verlag, Berlin
20. Klemperer, O., " Electron Optics", p.170, (1971), 3rd ed., (Cambridge).
21. Egerton, R. F., "Physics Principles of Electron Microscopy", p.112,(2005) Springer, USA.
22. Reimer R. and H., Kohl., "Transmission Electron Microscopy Physics of Image Formation", p.78,(2008), Fifth Edition, Springer Science+Business Media, LLC.
23. Molokovsky, S.I. and A.D. Sushkov, A.D., "Intense Electron and Ion Beams", p.56,(2005), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Printed in Germany.

Two Dimensional Ising Model Estimation With Monte Carlo Method For Different Lattice Sizes

Dhia'a Khalid K.

Department of Science of clinical lab. , College of pharmacy, University of Al-anbar

Received 9/1/2013 – Accepted 26/5/2013

الخلاصة

تأثيرات حجم المشبك على الانتقال الطوري ثنائي البعد لنموذج (Ising) حددت باستعمال محاكاة مونت كارلو لمواد فيرو مغناطيسية. وان المغناطيسية المكتسبة لكل موقع للذرات (μ)، الطاقة المكتسبة لكل موقع (J)، حسب كدالة لقوة التفاعل J لمصفوفة من تفاعلات شبكة ذرات البرم ($22 \times 22, 98 \times 98$) في مجال مغناطيسي ($B=0$). تبين نتائج أعمال المحاكاة بالحاسوب التوافق مع مصادر أخرى تعرف بالقيمة الحرجة لقوة التفاعل والقريبة من القيمة ($J_c = 0.48$) في صفر مجال مغناطيسي. أيضاً النتائج كانت متسقة مع قيم مونت كارلو المتوقعة النموذجية والنظرية للمشبك الأكبر ذو تأثير الحجم اللانهائي. كما تم دراسة تقدم (حركة) الكميات الديناميكية الحرارية وقوة التفاعل قرب الانتقال (J_c) وكذلك العلاقة بين الطاقة والمغناطيسية.

ABSTRACT

In this project, the effects of the size of the lattice on the transition of the Phase in the two dimensional ising model were determined by using Monte Carlo simulation. The *magnetization* per site [μ], the *energy* per site [J] of a ferromagnetic materials were Calculated as a function of interaction strength (J) for ($22 \times 22, 98 \times 98$) spin lattice interaction by using Monte Carlo Simulation of the 2D ising model in which the results of computer simulations agree with other sources that claim that the critical value of interaction strength is close to ($J_c = 0.48$) , in zero magnetic field. Also the results were consistent with the expected Monte Carlo model and theoretical values for the bigger lattice in which infinite size effect. Further the evolution of the thermodynamic quantities and interaction strength near the transition as well the relation between energy, magnetization were examined.

INTRODUCTION

It is well known that the interplay between the competing interactions in many magnetic and superconducting materials as well as in complex systems leads to a rich phase diagram with a large number of phases and non-trivial types of ordering. As a vivid example of such systems, we investigate here the two-dimensional (2D) ising model with competing ferromagnetic nearest-neighbor (S_i) and diagonal (S_j) interactions on a square lattice L^2 [1].

Consider the two-dimensional ising model which has many appliances in condensed matter physics and field theory. Generally, ising models have degrees of freedom residing on a lattice which interact locally. Here, thermodynamic properties of a magnetic material are calculated using the metropolis algorithm. The degrees of freedom are spins of atoms interacting with each other and an external magnetic field [2]. The Ising model considered is a square lattice of spin sites with periodic boundary conditions, ranging in size from (22×22) to (98×98) with the standard Hamiltonian. The coupling constant J and the Boltzmann constant K_B are both set to 1 . Spin sites are assigned a value of ± 1 to

represent spin up and down respectively. Thus, the total magnetization M is simply the integer sum of all lattice spin sites, and the total energy E is defined as minus the coupling constant J times all the neighboring spin pairs that are aligned [3]. Ferromagnetism and antiferromagnetism are exchange interactions that are caused by Pauli's Principle and Coulomb interactions. If we consider two spins S_i and S_j , the exchange interaction is in the form of $((\pm J \cdot S_i S_j))$, where J is a positive and distance-dependent coupling constant. This coupling constant is determined by the overlap that consists of Coulomb interactions [4].

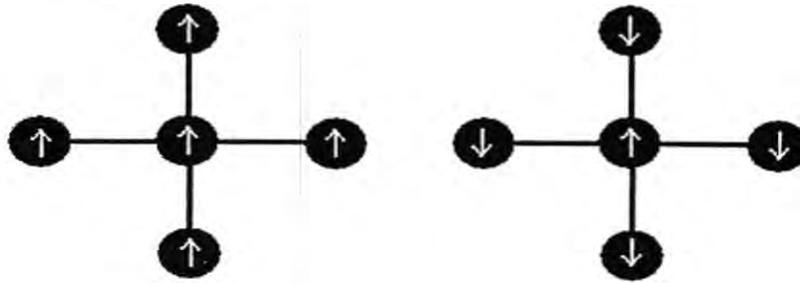


Figure-1: The energy of particle on the left is low since all the neighboring particles have the same alignment of spin. In contrast, the energy of the particle on the right is at its highest since all the neighboring particles have a different spin alignment [3].

THE MODEL AND METHOD

The Model

The particular model is a $n_i \times n_j$ square lattice with spin variables S . These can take two different values, $S_\alpha = S_{ij} = \pm 1$ ($\alpha = (i, j)$) which represents the either "up" or "down" state. The Hamiltonian for this system is [2]

$$H = -J \sum_{\text{neighbours}} S_\alpha S_\beta - B \sum_{\alpha} S_\alpha \quad (1)$$

"Neighbors" means summation over the nearest-neighbor pairs of spins, i.e. spin $S_{i,j}$ interacts with the four spins $S_{i\pm 1, j}$ and Periodic boundary conditions are assumed, so the upmost spin interacts $S_{i, j\pm 1}$ also with the lowest, and the leftmost with the most right. We will be assuming periodic boundary conditions in our model which means that every spin will interact with four other spins regardless of their position on the finite lattice. We refer to figure (1) for better understanding of the proposed system.

The coupling strength is J ; its sign defines the preferred spin orientation to minimize the total energy. This corresponds to ferromagnetic behavior. If J is positive, the energy minimum is achieved by orienting as many spins as possible parallel to each other. The orientation can be influenced by the external magnetic field B [2]. In order to compute the thermodynamics of this system, J and B can be measured in units of temperature. The system is configured by setting each spin variable, resulting in $2^{n_i, n_j}$ possible configurations S . The weighting of any one of these configurations in the canonical ensemble is therefore [2]:

$$w(S) = \frac{e^{-H(S)}}{Z} \quad (2)$$

with partition function

$$Z(J, B) = \sum_S e^{-H(S)} \quad (3)$$

The thermodynamic quantities which can be calculated are the energy E , the magnetization M , the susceptibility X and the specific Heat at a constant field C_B [2-5]:

$$E = \sum_S w(S) H(S) \quad (4)$$

$$M = \frac{\partial \log}{\partial B} = \sum_S w(S) \left(\sum_\alpha S_\alpha \right) \quad (5)$$

$$x = \frac{\partial M}{\partial B} = \sum_S w(S) \left(\sum_\alpha S_\alpha \right)^2 - M^2 \quad (6)$$

$$C_B = \sum_S w(S) H^2(S) - E^2 \quad (7)$$

Onsager [2,6] solved the ising model exactly in the limit of $n_i, n_j \rightarrow \infty$. For $B = 0$, the energy and magnetization then simplify to [2,6,7].

$$E = -(n_i, n_j) J \coth(2J) \left(1 + \frac{2}{\pi} \kappa' K_1(\kappa) \right) \quad (8)$$

$$M = \pm (n_i, n_j) \frac{(1+z^2)^{\frac{1}{4}} (1-6z^2+z^4)^{\frac{1}{8}}}{(1-z^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (9)$$

The specific heat is

$$C_B = (n_i, n_j)^2 \frac{2}{\pi} (J \coth(2J))^2 \left(2K_1(\kappa) - 2E_1(\kappa) - (1-\kappa') \left(\frac{\pi}{2} + \kappa' K_1(\kappa) \right) \right) \quad (10)$$

Following short-hands are used in these expressions:

$$\kappa = 2 \frac{\sinh(2J)}{\cosh^2(2J)} \quad (11)$$

$$\kappa' = 2 \tanh^2(2J) - 1, \quad (12)$$

$$z = e^{-2J}$$

$$K_1(\kappa) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\phi}{(1 - \kappa^2 \sin^2(\phi))^{\frac{1}{2}}} \quad (13)$$

$$E_1(\kappa) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\phi (1 - \kappa^2 \sin^2(\phi))^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

There is a critical value ($J_c = 0.4868$) for which $k=1$, where K_1 has a logarithmic singularity. Therefore, all thermodynamic functions are singular at J_c , which corresponds to a phase transition. Here, the magnetization vanishes for couplings lower than J_c . Stronger couplings result in a magnetization taking on one of two equal and opposite values.

Monte Carlo Simulation Method

The N^2 -array is initialized at a low temperature with aligned spins or at a high temperature with random values (1 or -1). Then, the evolution at a given temperature is achieved by following the Metropolis algorithm which ensures a Boltzmann distribution, i.e the probability that the system is in the s configuration is given by using equations (2,3) [4-8]:

$$w(s) = \frac{e^{-H(s)}}{Z}$$

$$Z(J, B) = \sum_s e^{-H(s)}$$

The Monte Carlo method consists to choose randomly a spin to flip. The chosen spin is flipped if it is favorable for the energy. The system has 2^{N^2} configuration, the Metropolis algorithm allows not to test each configuration to reach the equilibrium. The Boltzmann distribution maximizes the entropy, so it reduces the free energy.

When the energy becomes stable, the system reached the thermalisation. Then, several configurations are determined by the Metropolis algorithm in order to determine the properties of interest as the energy and magnetization for types from lattices. In presence of magnetic field: the spins align with the magnetic field.

- At low temperatures, the interaction between the spins seems to be strong, the spins tend to align with another. In this case, the magnetization reaches its maximal value $|M|=1$ according to its formula, the magnetization exists even if there is no external magnetic field.
- At high temperature, the interaction is weak, the spins are randomly up or down. So, the magnetization is close to the value $M=0$. Several configurations suits: the system is metastable.
- The magnetization disappears at a given temperature.
- There exists thus a transition phase. In zero external magnetic field, the critical temperature is the Curie temperature $T_c = \frac{2}{\ln(1+\sqrt{2})}$

(obtained

by the Onsager's theory) [8] . According to the transition phase theory, the second-order derivative of the free energy in B and in T are discontinuous at the transition phase; as the susceptibility and the heat capacity are expressed with these derivatives, they should diverge at the critical temperature.

RESULTS AND DISCUSSION

Influence of the size of the lattice on the characteristic quantities : Smaller lattice

In order to see the effect of the size of the lattice on the transition of the phase, the interaction strength is plotted for lattice size (22×22) in the absence of magnetic field . begin by creating a square lattice with $(22 \times 22 = 484)$ particles and assign random spin orientation. Choose a random value between $(0 \text{ and } 1)$ for the interaction strength and then watch how the system evolves over (900) steps to reach an equilibrium. The effect of interaction strength for this lattice on energy and magnetization have been shown in figures (2,3) . Also, the magnetization per site as a function of energy is shown in the figure (4).

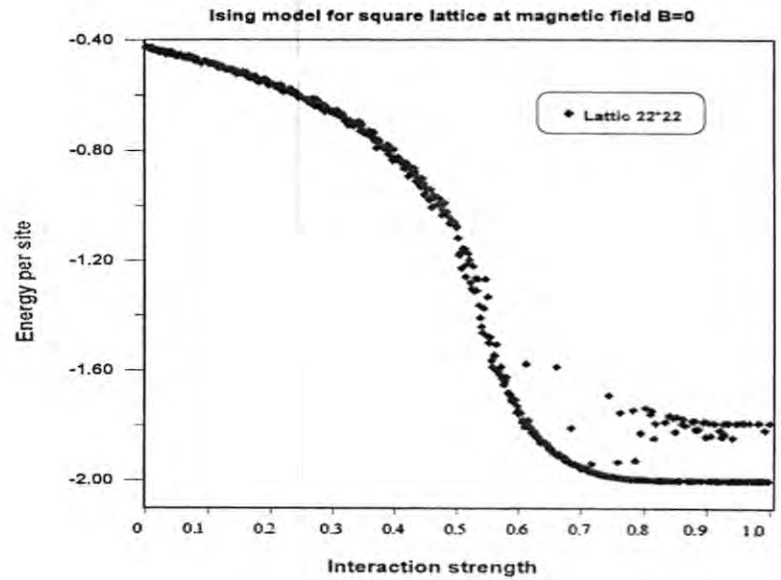


Figure-2: Energy as a function of interaction strength for the (22^2) particle lattice

In figure (2) one can see the speed of evolution is controlled by the variable or (value $J = 0.2$). Value of (0.2) means that only 20% percent of the originally selected group will have its spin flipped. In essence this parameter tries to mimic the evolution of real systems. Even though a certain particle will have a smaller energy with its spin flipped it doesn't mean that all particles in the lattice that follow that criterion will have their spins flipped immediately. Although the total energy of the system as function of interaction isn't very distinctive one can see some transition at an interaction strength between (0.5 and 0.55). This can be seen more clearly when one look at the change in magnetization as a function of interaction strength, see figure 3.

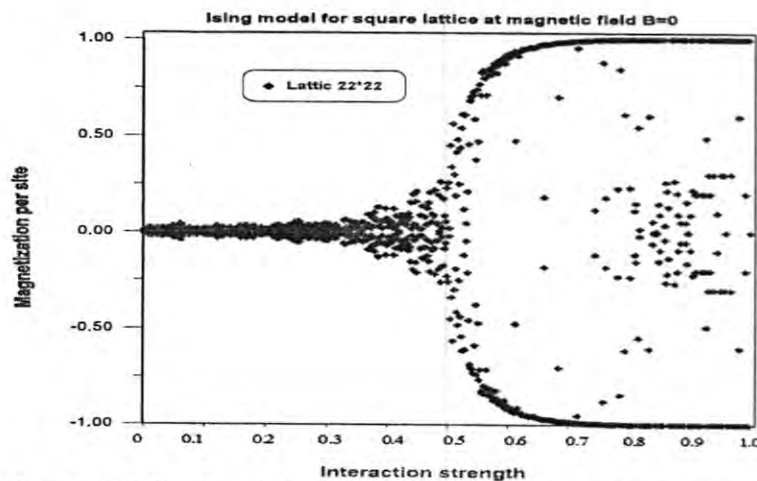


Figure- 3: Magnetization as a function of interaction strength for the (22^2) particle lattice.

At higher interaction strength , the system strongly favors the two ground states. These are states with all spins aligned, either all up ($M=1$) or all down ($M=-1$). At strength of interaction slower than the phase transition, the spins tend to be randomly aligned, which results in ($M=0$) . This corresponds to a high temperature (the crossing of Curie's temperature) since ($J=-E/kT$) which means that (J) is inversely proportional to T . However, as we increase the interaction strength the spins tend to align.

The relation between magnetization and energy for lattice (22×22) have been shown in figure (4) .

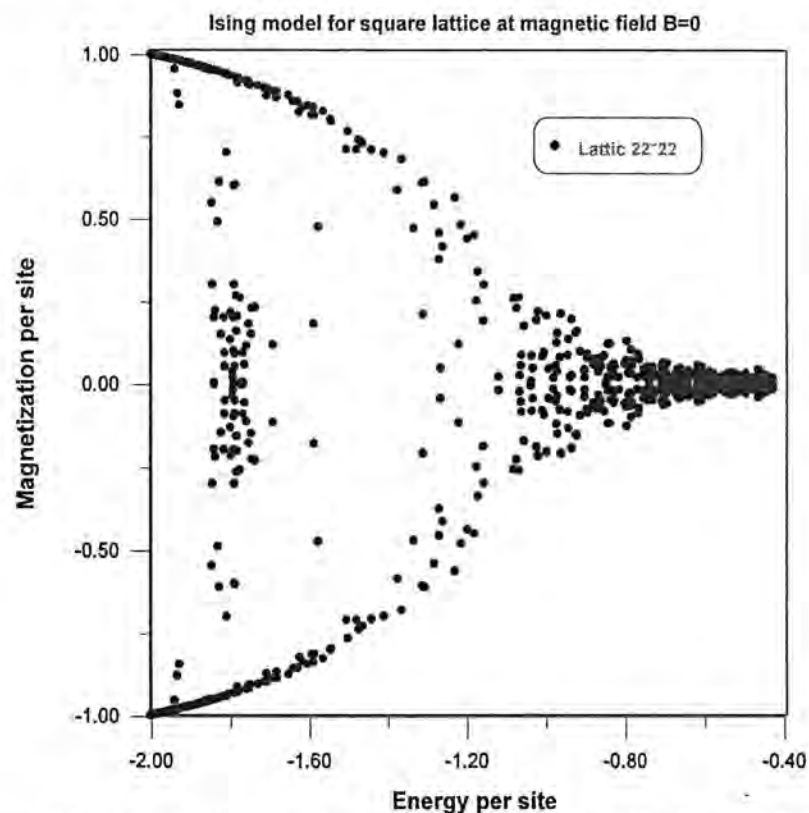


Figure- 4: Magnetization as function of energy for the (22^2) particle lattice.

There are two regions of low energy corresponding to spin up orientation and spin down. There are also low energy cases that do not show a high net Magnetization. This happens when relatively large clusters of either spin up and spin down. This is analogous to the domains of ferromagnets. It is good to notice that a net Magnetization or the formation of domains leads to decreased energy.

Influence of the size of the lattice on the characteristic quantities :

A bigger lattice

The influence of the lattice size clearly visible when the phase transition at an interaction strength ($J = 0.6$) for lattice with higher number of particles in the absence magnetic field. We notice that if the size is big enough, the phase transition is really perceptible. The effect of interaction strength for (98×98) lattice on energy and magnetization have been shown in figures (5,6) . Also the magnetization per site as function of energy is shown in the figure (7) .

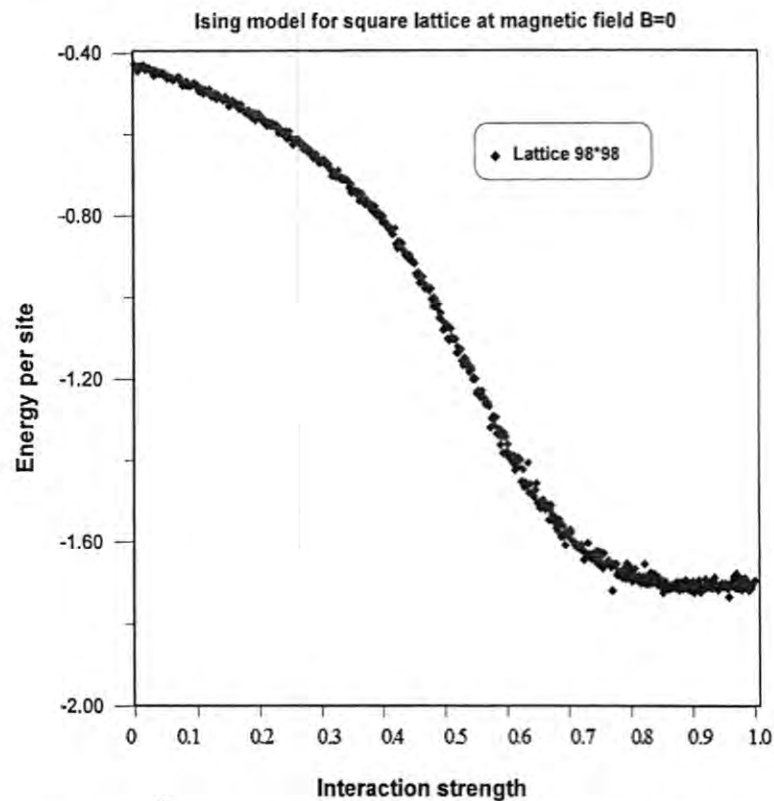


Figure- 5: Energy as a function of interaction strength for the (98^2) particle lattice.

In figure (5) the phase transition is much more apparent. Initialize a square lattice with (98^2) particles and watch how the system evolves over $((98 \times 98) = 9604)$ steps to reach an equilibrium.

The splitting of the line which becomes more apparent as interaction strength increases is probably due to different energy for the lattice with domains, i.e. zero net magnetization, and the lattice with a total magnetization of $(-1 \text{ or } 1)$ [4].

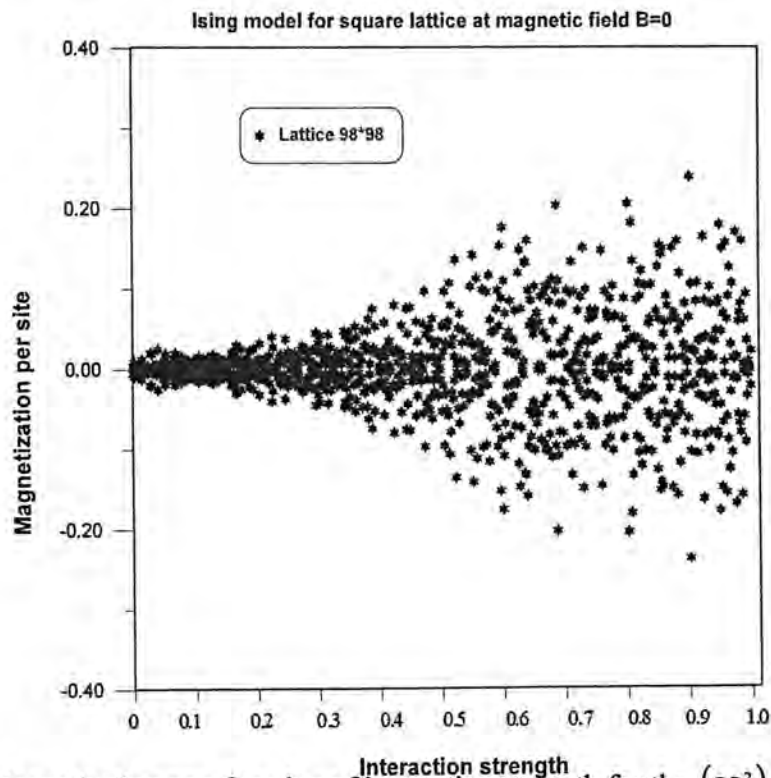


Figure- 6: Magnetization as a function of interaction strength for the (98^2) particle lattice.

In figures (6 and 7) the population of atoms in case of $(22 \times 22 = 484)$ are more distinguishable for $(M=1)$ and $(M=-1)$ branches than (98×98) for the case of a particle lattice. It turns out that this is in agreement with theory. We will end by comparing these results with theoretical model .

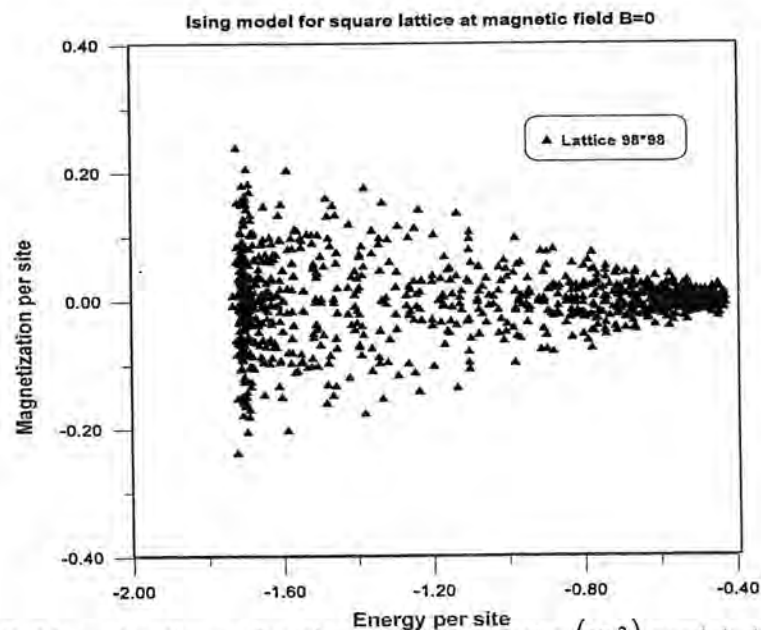


Figure- 7: Magnetization as function of energy for the (98^2) particle lattice.

In figure (7) at high interaction strength there appears to be also a class of 'metastable' states in which approximately half of the spins are up and approximately half are down, with aligned spins forming large contiguous clusters.

These states account for the cluster of points around ($M=0$) at high interaction strength, and, therefore, the lower of the two lines in the energy plot (as the boundary between the spin-up cluster and the spin-down cluster will decrease the energy slightly from the ground state).

It is also interesting to plot magnetization versus energy, which is done in figure (7). Higher-density regions indicate the four states. Around ($M = \pm 0.4, E = -2$) we find the two high interaction strength ground states; centered at ($M = 0, E = -0.7$) we find the low interaction strength phase; and around ($M = 0, E = -1.7$) we find the high interaction strength metastable states.

Comparing the Model with theory

It is easy to calculate the theoretical values for energy and magnetization according to equations (8) and (9) by using analytical solutions methods. One can see compare between the results Monte Carlo model and theoretical values for the bigger lattice (98×98) have been shown in figures (8,9). The theoretical model assumes an infinite lattice which affects the meaning of all comparisons. It is however a reassuring thing that Monte Carlo model gives better results for the bigger lattice. One can see that the theoretical model for the energy is quite different from what obtain using model, see figure 8.

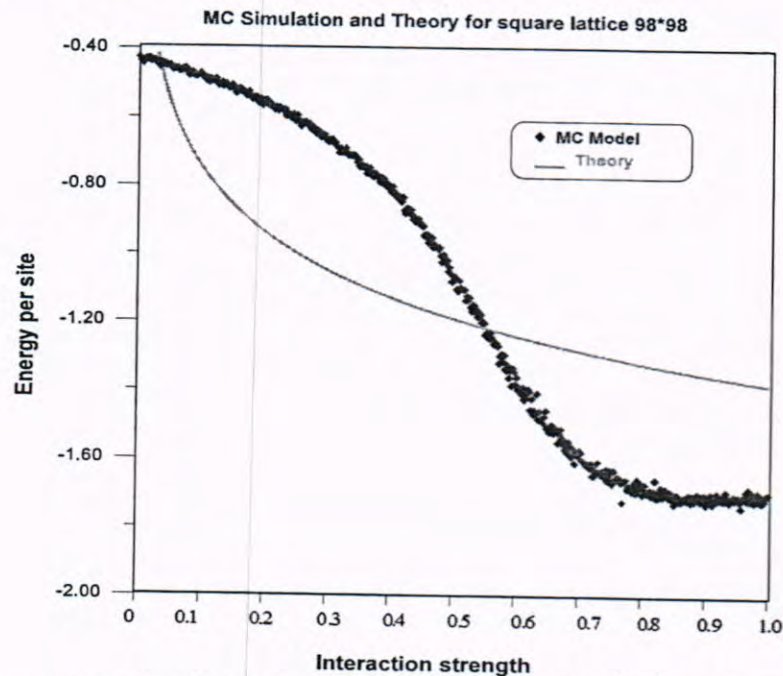


Figure -8: Energy as a function of interaction strength for the (98^2) particle lattice.

According to theory the energy per site goes to infinity when the interaction strength goes to zero. This is in agreement with the fact that the interaction strength is reversely proportional to temperature and as temperature goes to infinity the energy of each particle should too.

In figure (9) one see a much nicer agreement between theory and the Monte Carlo model.

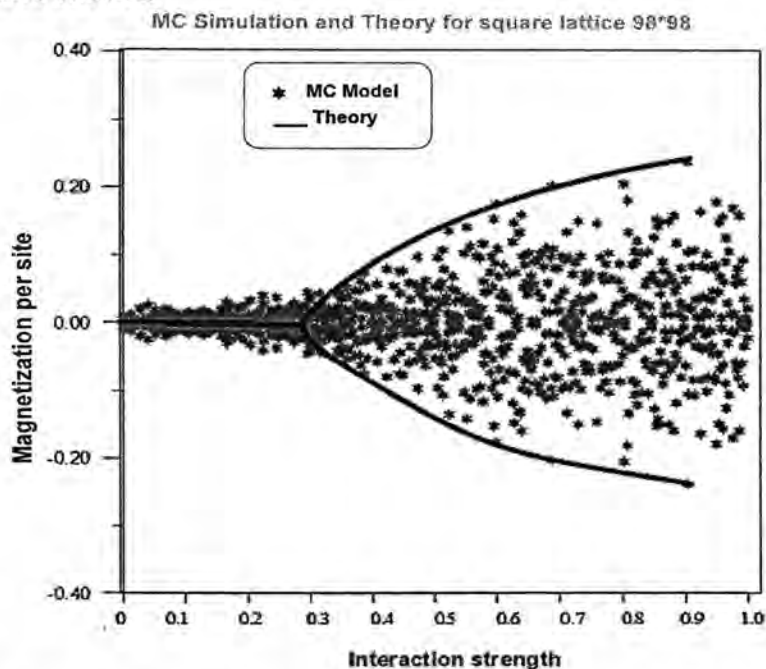


Figure- 9: Magnetization as a function of interaction strength for the (98^2) particle lattice.

There are high interaction strength cases where the net magnetization is close to zero and these correspond to the formation of domains in ferromagnetic materials [4].

CONCULOSIONS

The Monte Carlo method applied to the ising model which describes the magnetic properties of materials allows to obtain the thermodynamic quantities variations with different lattice sizes. The results were consistent with the expected Monte Carlo model and theoretical values for the bigger lattice in which infinite size effect. All the values calculated, based on the fact, that the only positive coupling constant (interaction strength) are used. In this case one can see that the exchange energy, $((-J \cdot S_1 S_2))$, is negative and thus the spins prefer to be parallel, which leads to ferromagnetism. Hence, below the $(J = 0.5 - 0.6)$, becomes spontaneous magnetization.

in the case of the bigger lattice, to reach an equilibrium, the evolution of the system over $(98 \times 98 = 9604)$ steps only is needed .

There are two reasons for an increased computational time in a larger lattice.

- 1- Since it is bigger the flipping of spins for more particles needs to be decided.
- 2- It takes greater time for a larger system to reach equilibrium which that must be let the system evolve over a larger number of steps. In this case, since the calculations are more demanding.

REFERENCES

1. O'Hare A., Kusmartsev F.V, and Kugel K.I, "Two-Dimensional Ising Model with Competing Interactions as a Model for Interacting π -Rings" , Vol. 115, No.1 (2009), Department of Physics, University Lough borough ,UK .
2. Stefan Sellner, "Ising model calculations using the Monte-Carlo method" (March 11, 2008) .
3. Robert Knegjens, " Simulation of the 2D Ising Model " (May 13, 2008)
4. Jon Emil Gudmundsson," Monte Carlo method and the Ising model" University of Uppsala (2010) .
5. Steven E. Koonin, "Computational Physics" (The Benjamin/Cummings Publishing Company,Inc., 1986) .
6. Lars Onsager, Phys. Rev., p. 117,1944 .
7. Kerson Huang, "Statistical Mechanics"(John Wiley & Sons, 1987).
8. Guavin Laetitia "Monte Carlo Method applied to the ising model" (December 17,2004) .

Generalized of Optimal Codes

N.A.M. Al-seraji

Department of Mathematics, College of Science, Al-Mustansiriya University

Received 22/1/2013 – Accepted 26/6/2013

الخلاصة

الهدف الرئيسي من هذا البحث هو تصنيف العلاقة بين الفضاء الإسقاطي و ترميز هامنك و الترميز المثالية و الترميز المنفصل المسافات ذات النهايات العظمى تقريبا لمعرفة أي منهما الأفضل، بحيث عناصر الفضاء الإسقاطي تعتبر أعمدة مصفوفة التوليد لهذه الترميز. وقد تم توضيح خواص الترميز مع بعض الأمثلة.

ABSTRACT

The main goal of this paper is to classify the relation between the Projective space, Hamming codes, Optimal codes or maximum distance separable codes (MDS) and almost maximum distance separable codes (AMDS) to know which one is the best, such that the points of Projective space are consider the columns of the generated matrix of these codes. The properties of codes with some examples are shown.

1. INTRODUCTION

Associated to any topic in mathematics is its history. Arcs were first introduced by Bose (1947) in connection with designs in statistics. In 1981 Goppa found important applications of curves over finite fields to coding theory. As to geometry over a finite field, it has been thoroughly studied in the major treatise of Hirschfeld 1979-1985 and of Hirschfeld and Thas 1991) and Hirschfeld, G. Korchmáros and F. Torres (2007).

The main purpose of this work is to introduce concepts and some examples of types of codes also studied the relationship between them. The subject of the study depends on the subject of projective space over Galois field , the vector space and error-correcting codes for more details see [1,2,3,4,5,6,7].

A projective plane is an incidence structure of points and lines with the following properties.

- Every two points are incident with a unique line.
- Every two lines are incident with a unique point.
- There are four points, no three collinear.

A *Desarguesian* projective plane $PG(2, q)$ has as points one-dimensional subspaces and as lines two-dimensional subspaces of a three-dimensional vector space over the finite field $\mathbb{F}_q$ of q elements. A k -arc in $PG(2, q)$ is a set of k points no three of which are collinear and $(k; 3)$ -arc in $PG(2, q)$ is a set of k points no four of which are collinear. An $(n, M, d)_q$ code C is a set of M words, each with n symbols taken from an alphabet of size q , such that any two words differ in at least d places. A code $(n, M, d)_q$ has the following desirable properties:

- Small n : fast transmission;
- Large M : many messages;

- Large d : correct many errors.

If the code is linear, it can more easily be used for encoding and decoding; in this case, $M = q^k$ for some positive integer k , the dimension of the code, and C is called an $[n, k, d]_q$ code. The main Coding Theory problem is to find codes optimizing one parameter with the other two fixed. Mathematically, such a code can also be viewed as a set of n points in $PG(k-1, q)$ with at most $n-d$ points in a subspace of dimension $k-2$ for more details see [1,5,7].

2. PREVIOUS RESULTS

Definition (2.1)[1]: An (n, M) code C over Galois field $\mathbb{F}_q$ is a subset of $\mathbb{F}_q^n$ of size M . A linear $[n, k]_q$ code over $\mathbb{F}_q$ is a k -dimensional subspace of $\mathbb{F}_q^n$ and size $M = q^k$. The vectors in the linear code C are called *codewords* and we denote them by $x = x_1 x_2 \dots x_n$, where $x_i \in \mathbb{F}_q$.

Definition (2.2)[2]: A generator matrix G for an $[n, k]_q$ code C is any $k \times n$ matrix G whose rows form a basis for C . For any set of k independent columns of a generator matrix G , the corresponding set of coordinates forms an information set for G . If the first k coordinates form an information set, the code has a unique generator matrix of the form $[I_k | A]$ where I_k is the $k \times k$ identity matrix and A is $k \times (n-k)$; such a generator matrix is in *standard form* which means $[I_k | A]$.

Definition (2.3)[3]: The ordinary inner product of vectors $u = u_1 u_2 \dots u_n, v = v_1 v_2 \dots v_n$ in $\mathbb{F}_q^n$ is defined by $u \cdot v = \sum_{i=1}^n u_i v_i$.

Definition (2.4)[2]: The dual of the code C is the $[n, n-k]_q$ linear code $C^\perp$ defined as

$$C^\perp = \{v \in \mathbb{F}_q^n \mid u \cdot v = 0 \forall u \in C\}.$$

Definition (2.5)[3]: A parity check matrix H of a linear $[n, k]_q$ code C is defined to be an $(n-k) \times n$ generator matrix of $C^\perp$.

Remark (2.1): From the previous definition, we deduce that

$$C = \{x \in \mathbb{F}_q^n \mid Hx^T = 0\}.$$

Theorem (2.1)[3]: If $G = [I_k | A]$ is a generator matrix for C in standard form, then

$$H = [-A^T \mid I_{n-k}] \text{ is a parity check matrix for } C^\perp.$$

Definition (2.6)[1]: The (Hamming) distance $d(x, y)$ between two vectors x, y in $\mathbb{F}_q^n$ is defined to be the number of coordinate in which x and y differ. The distance d is a *metric*. The minimum distance d of a code C is the smallest distance between any pair of distinct codewords.

Definition (2.7)[1]: The (Hamming) weight $w(x)$ of a vector x in $\mathbb{F}_q^n$ is the number of its nonzero coordinates.

Theorem (2.2)[1]: A linear code has minimum distance d if and only if its parity check matrix has a set of d linearly dependent columns but there is no set of $d - 1$ linearly dependent columns.

Corollary (2.1)[1]: For any $[n, k, d]_q$ code we have $d \leq n - k + 1$.

Definition (2.8)[2]: A code is MDS when $d = n - k + 1$.

Definition (2.9)[3]: A code is AMDS when $d = n - k$.

Definition (2.10)[1]: The *Hamming codes* $\text{Ham}(r, q)$ over $\mathbb{F}_q$, where $n = \frac{q^r - 1}{q - 1}$, $r = n - k$ for $r \in \mathbb{N}$. and $n > k$.

Theorem (2.3)[1]: $\text{Ham}(r, q)$ is a $[\frac{q^r - 1}{q - 1}, \frac{q^r - 1}{q - 1} - r, 3]$ -code.

Theorem (2.4)[2]: An $[n, k]_q$ code C is MDS if and only if $C^\perp$ is MDS.

3. Results and Discussion

Theorem (3.1): $\text{Ham}(2, q)$ is MDS code.

Proof: From Theorem (2.3), for $\text{Ham}(r, q)$ we have

$$n = \frac{q^r - 1}{q - 1}, k = n - r, d = 3.$$

A code C is MDS if $d = n - k + 1$. Hence $\text{Ham}(r, q)$ is MDS when $3 = r + 1$; that is, $r = 2$. So, only $\text{Ham}(2, q)$ is MDS code. ■

Remark (3.1): $\text{Ham}(r, q)$, $r \neq 2$ is not MDS code.

Example (3.1): $\text{Ham}(3, 3)$ is a $[13, 10]$ -code, let

$$H = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 2 & 2 & 2 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 2 & 1 & 2 & 0 & 1 & 2 & 0 & 1 & 2 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

Hence

$$G = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 2 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 2 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 2 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 2 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 2 & 1 & 1 \end{bmatrix}.$$

Here, $n = 13$, $k = 10$, $d = 3 \neq n - k + 1 = 4$.

So, this example is consider Hamming code, but it is not MDS code.

Theorem (3.2): An MDS code with $d = 3$, is $\text{Ham}(r, q)$.

Proof: From Definition (2.8), we have $[n, k, n - k + 1 = 3]$ code is MDS.

put

$$n = \frac{q^r - 1}{q - 1}, k = \frac{q^r - 1}{q - 1} - r, d = 3.$$

By Theorem (2.3), we have $[\frac{q^r - 1}{q - 1}, \frac{q^r - 1}{q - 1} - r, 3]$ -code is Hamming.

■

Theorem (3.3): $\text{Ham}(3, q)$ is AMDS code.

Proof: From Theorem (2.3), for $\text{Ham}(r, q)$ we have

$$n = \frac{q^r - 1}{q - 1}, k = n - r, d = 3.$$

A code C is AMDS if $d = n - k$. Hence $\text{Ham}(r, q)$ is AMDS when $r = 3$. So, only $\text{Ham}(3, q)$ is AMDS code.

■

Theorem (3.4): An AMDS code with $d = 3$, is $\text{Ham}(r, q)$.

Proof: From Definition (2.9), we have $[n, k, n - k = 3]$ code is AMDS.

put

$$n = \frac{q^r - 1}{q - 1}, k = \frac{q^r - 1}{q - 1} - r, d = 3.$$

By Theorem (2.3), we have $[\frac{q^r - 1}{q - 1}, \frac{q^r - 1}{q - 1} - r, 3]$ -code is Hamming.

■

Remark (3.2): $\text{Ham}(r, q)$, $r \neq 3$ is not MDS code.

Example (3.2): $\text{Ham}(2, 4)$ is a $[5, 3]$ -code; $\mathbb{F}_4 = \{0, 1, \omega, \bar{\omega} | \bar{\omega} = \omega + 1 = \omega^2\}$.

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & \omega & \bar{\omega} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & \omega & \bar{\omega} & 0 & 1 \end{pmatrix} = H.$$

Hence

$$G = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & \omega \\ 0 & 0 & 1 & 1 & \bar{\omega} \end{bmatrix}.$$

Here, $n = 5, k = 3, d = 3 \neq n - k = 2$.

So, this example is consider Hamming code, but it is not AMDS code.

Remark (3.3): The dual of a Hamming code need not be Hamming code.

Example (3.3): Let $r = 3$, by Theorem (3.5), Hamming code is AMDS code.

Let $C [n, k, n - k + 1]$ -code be MDS code with parity check matrix

$$H = \begin{bmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_{n-k} \end{bmatrix}_{(n-k) \times n},$$

where y_i is the i th row of H . Choose $y \in V(n, q)$ and $V(n, q)$ is a vector space, such y which is not a linear combination of rows of H and which is of weight less than $k - 1$. Consider

$$H_1 = \begin{bmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_{n-k} \\ y \end{bmatrix}_{(n-k+1) \times n}$$

As a parity check matrix of the $[n, k - 1]$ -code C_1 . Then C_1 is an AMDS code but the dual is not, that is mean the dual of Hamming code is not Hamming.

Remark (3.4)[4]: Let C be an $[n, n - r - 1, r + 1]$ AMDS code. If $r \geq q$ then $C^\perp$ is also AMDS.

Remark (3.5): An AMDS code need not be MDS code.

Example (3.4): Over Galois field of order four

$$\mathbb{F}_4 = \{0, 1, \omega, \omega^2 | 2 = \omega^2 + \omega + 1 = \omega^3 + 1 = 0\}.$$

The set of points in cubic curve

$$F = X^3 + Y^3 + Z^3$$

is given in the following table

(0,1,1)	(1,0,1)	(1,1,0)
(0,1, ω)	(1,0, ω)	(1, ω , 0)
(0,1, ω^2)	(1,0, ω^2)	(1, ω^2 , 0)

To calculate the parameters of AMDS code $[n, k]_q$, we have the generator matrix for the points in above table is

$$G = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & \omega^2 & \omega & 1 & \omega^2 & \omega \\ \omega & \omega^2 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix},$$

As the last row of G reveals a word of weight 5, so $d = 5$.

Also $n = 8$, $k = 3$, $d = n - k = 8 - 3 = 5 \neq n - k + 1 = 6$.

Hence, this is consider example to AMDS code which is not MDS code.

Remark (3.6): An MDS code need not be AMDS code, see example (3.2).

Example (3.5): A binary $[5, 2]$ -code

$$C_3 = \{00000, 01101, 10110, 11011\}$$

$$G = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$[u_1 \ u_2]G = [u_1, u_2, u_1 + u_2, u_1, u_2]$$

00,01,10,11 give successive terms.

$$\boxed{\text{message}} \rightarrow \boxed{\text{encoder } u \rightarrow uG = v} \rightarrow \boxed{\text{channel}} \leftarrow \text{noise}$$

Example (3.6): Assign characters to elements of a vector space $V(4,2)$ as follows:

space $\rightarrow$ 0000	D $\rightarrow$ 0000	M $\rightarrow$ 1001	S $\rightarrow$ 1110
A $\rightarrow$ 0001	E $\rightarrow$ 0011	N $\rightarrow$ 1010	T $\rightarrow$ 1011
B $\rightarrow$ 0010	F $\rightarrow$ 0110	O $\rightarrow$ 0101	U $\rightarrow$ 1101
C $\rightarrow$ 0100	R $\rightarrow$ 0111	G $\rightarrow$ 1100	Y $\rightarrow$ 1111

Encode these information 4-tuples in a $[7,4]_2$ code using the generator matrix

$$G = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

To show that the corresponding code C is single-error correcting and decode the following received sequences:

- a) 1110001, 1100011, 1001100, 0100111, 0110000, 1000011, 0001011;
- b) 1010110, 1000011, 0000011, 0001000, 1101111, 0000101, 1110101, 0000000, 0011110, 0100101, 1100101, 1011010;
- c) 0011000, 1100001, 0000110, 0111011, 1010011, 0001101, 0010111, 0001000, 1010110, 1110011, 1110101, 1010000, 0000011, 1111010, 0010011.

With above generator matrix G , the following table is calculated.

Symbol	$\rightarrow$	u	$\rightarrow$	uG
space	$\rightarrow$	0000	$\rightarrow$	0000000
A	$\rightarrow$	0001	$\rightarrow$	1101001
B	$\rightarrow$	0010	$\rightarrow$	0101010
C	$\rightarrow$	0100	$\rightarrow$	1001100
D	$\rightarrow$	1000	$\rightarrow$	1110000
E	$\rightarrow$	0011	$\rightarrow$	1000011
F	$\rightarrow$	0110	$\rightarrow$	1100110
G	$\rightarrow$	1100	$\rightarrow$	0111100
M	$\rightarrow$	1001	$\rightarrow$	0011001
N	$\rightarrow$	1010	$\rightarrow$	1011010
O	$\rightarrow$	0101	$\rightarrow$	0100101
R	$\rightarrow$	0111	$\rightarrow$	0001111
S	$\rightarrow$	1110	$\rightarrow$	0010110
T	$\rightarrow$	1011	$\rightarrow$	0110011
U	$\rightarrow$	1101	$\rightarrow$	1010101
Y	$\rightarrow$	1111	$\rightarrow$	1111111

As the minimum weight of a codeword is 3, so $d(C) = 3$. Hence C is single-error correcting. The decoded messages are as follows:

- a) DECODER
- b) SEE YOU SOON
- c) MASTERS STUDENT

CONCLUSIONS

- The subject of the study is consider the links between error-correcting codes , Projective Space and the vector space over Galois field;
- The geometrical objects considered in this work can be viewed and studied as linear codes defined over a finite field;
- Understand and be able to calculate the fundamental parameters of a code;
- Be able to find a generator matrix and a parity-check matrix of a linear code;
- Be able to encode and decode with a general linear code and with particular codes such as the Hamming codes;
- The MDS code converts to a set of points on the k -arc in projective plane, The AMDS code converts to a set of points on the $(k; 3)$ -arc in projective plane and The Hamming code converts to a set of points on the $(k, r - 1)$ -arc in projective plane $PG(2, q)$;
- When the Hamming codes is the MDS is the beater than when the Hamming codes is the AMDS code;
- Understand MDS, AMDS and Hamming codes and the relation between of them, such that, in general

MDS codes $\leftarrow$ Hamming codes $\rightarrow$ AMDS codes

MDS codes $\nrightarrow$ Hamming codes $\nleftarrow$ AMDS codes

MDS codes $\nleftrightarrow$ AMDS codes

MDS codes $\rightarrow$ AMDS codes

REFERENCES

1. Hirschfeld J.W.P" *Lectures in Coding Theory*" Sussex University, UK, 2008
2. N.A.M. Al-seraji, On Optimal Codes, journal of science, Al-Mustansiriya University, Iraq, vol.23, No.3, 2012
3. N.A.M. Al-seraji, On Almost Maximum Distance Separable Codes, journal of science , University of Baghdad, Iraq, vol.54, No.4, 2013
4. M.A.D. Boer, Almost MDS Codes, Designs, codes and Cryptography, 9,143-155, 1996

5. Al-seraji N.A.M, " The Geometry Of The Plane Of Order Seventeen And Its Application To Error-Correcting Codes" Ph.D. Thesis, University of Sussex, UK, 2010.
6. Hirschfeld J.W.P, Korchmáros G and Torres F," *Algebraic Curves Over a Finite field*" Oxford University Press, Oxford, 2007.
7. Hirschfeld J.W.P," *Projective Geometries Over Finite Fields " Second Edition*, Oxford University Press, Oxford, 1998.
8. R.C. Bose. "Mathematical theory of the symmetrical factorial design". *Sankhya*, 8:107-166, 1947.
9. B. Segre. *Sulle ovali nei piani lineari finiti*. *Atti Accad. Naz. Lincei Rend.*, 17:1-2,1954.
10. V.D. Goppa. Codes on algebraic curves. *Soviet Math. Dokl.*, 24:170-172, 1981.
11. J.W.P. Hirschfeld, D.R. Hughes, and J.A. Thas, editors. *Advances in Finite Geometries and Designs*. Oxford University Press, Oxford, 1991.

Critical Values For Co integration Tests

Dahir A. Reda

Foundation of Technical Education

Received 13/12/2011 – Accepted 29/4/2013

الخلاصة

يتضمن هذا البحث مجموعة واسعة من توفير القيم الحرجة للتساكن المشترك، نموذج معادلة تصحيح الاخطاء وان حدود التوزيع لـ $\hat{Z}_\alpha$ ، $\hat{Z}_t$ خالية من معلمات القيم المشوشة ويعتمد فقط على بعد غير محدد لـ n

ABSTRACT

An extensive providing set of cointegration critical values for the single-equation error correction model. The limiting distributions of $\hat{Z}_\alpha$, $\hat{Z}_t$ are free of nuisance parameters and dependent only on the known dimension number n .

INTRODUCTION

Engle and Granger [1] tabulate a limited set of critical values for their procedure. MacKinnon [2] derives a more extensive set with finite sample corrections based on response surfaces, and MacKinnon [3] provides a computer program to calculate critical values for Engle and Granger's test at any desired level. Johansen [4], Johansen and Juselius [5], and osterwald-Lenum [6] include critical values for the Johansen procedure under typical assumptions about deterministic terms and the number of stochastic variables. Johansen [7], Doornik [8],[9], and MacKinnon, Haug, and Michelis [10] provide more accurate estimates of these critical values, with the last of these papers also providing computer programs to calculate critical values and p-values.

An extensive providing set of cointegration critical values for the single-equation error correction model. These critical values include finite sample adjustments similar to those in MacKinnon [2],[3] for the Engle-Granger procedure, they are very accurate numerically and are easy to use in practice, and they encompass and supersede comparable results in Banerjee, Dolado, Gaibraith, and Hendry [11] and Banerjee, Dolado, and Mestre [12]. We also provide a freely available program, similar to the one in MacKinnon [3] for the Engle-Granger procedure, that computes both critical values and p-values for the error correction statistic. Conditional error correction models are ubiquitous empirically, so these tools for calculating critical values and p-values should be of immediate use to the empirical modeler. Finally, general distributional properties are of considerable interest. Accurate numerical approximations to the entire distribution of the error correction statistic are calculated

here in and offer insights into the nature of that statistic, particularly relative to the Dickey-Fuller and Engle-Granger statistics.

Graphs highlight the error correction statistic's properties and relationships, and show for the first time what many of its various distributions and densities look like. Throughout, the focus is on testing for cointegration, rather than on the complementary task of estimating the cointegrating vectors, assuming a given cointegration rank, as in Stock [13], Phillips and Loretan, and Stock and Watson [14].

Critical value for system cointegration tests

It is frequent of interest to test whether a set of variables are cointegrated. This may be desired because of the economic implications such as whether some system is in equilibrium in the long run, or it may be sensible to test such hypotheses before estimating a multivariate dynamic model.

Unfortunately the set-up is nonstandard and cannot simply be viewed as an application of Wald, likelihood ratio, or Lagrange multiplier tests. The testing problem is closely related to tests for unit roots in observed series as initially formulated by Fuller [16] and Dickey and Fuller [17], [18] and more recently by Sargan and Bhargava [19], and Bhargava [20], and applied by Nelson and Plosser [21]. It also is related to the problem of testing when some parameters are unidentified under the null as discussed by Davies [22].

To illustrate the problems in testing such an hypothesis, consider the simple model:

$$x_{1t} + \beta x_{2t} = u_{1t}, \quad u_{1t} = u_{1t-1} + \varepsilon_{1t} \quad (1)$$

$$x_{1t} + \alpha x_{2t} = u_{2t}, \quad u_{2t} = \rho u_{2t-1} + \varepsilon_{2t}, \quad |\rho| < 1 \quad (2)$$

The null hypothesis is taken to be no cointegration or $\rho = 1$. If α were known, then a test for the null hypothesis could be constructed along the lines of Dickey and Fuller taking z_t as the series which has a unit root under the null. The distribution in this case is already nonstandard and was computed through a simulation dickey-fuller. However, when α is not known, it must be estimated from the data. But if the null hypothesis that $\rho = 1$ is true, α is not identified. Thus only if the series are cointegrated can be simply estimated by the 'cointegrating regression', but a test must base upon the distribution of a statistic when the null is true. OLS seeks the α which minimizes the residual variance and therefore is most likely to be stationary, so the distribution of the Dickey-Fuller test will reject the null too often if α must be estimated.

Seven sets statistics is proposed for testing the null of non-cointegration against the alternative of cointegration. It is maintained that the true system is a bivariate linear vector auto regression With Gaussian errors where each of the series is individually $I(1)$. As the null hypothesis is composite, similar tests will be sought so that the probability of rejection will be constant over the parameter set included in the null. Two cases may be distinguished. In the first, the system is known to be of first order and therefore the null is defined by

$$\begin{aligned} \Delta y_t &= \varepsilon_{1t}, \\ \Delta x_t &= \varepsilon_{2t}, \end{aligned} \begin{bmatrix} (\varepsilon_{1t}) \\ (\varepsilon_{2t}) \end{bmatrix} \sim N(0, \Omega). \quad (3)$$

This clearly the model implied

$$\Delta x_{1t} = \beta \delta z_{t-1} + \eta_{1t} \quad (4)$$

$$\Delta x_{2t} = -\delta z_{t-1} + \eta_{2t} \quad (5)$$

When $\rho = 1$ which implies that $\delta = 0$. The composite null thus includes all positive definite covariance matrices Ω . It will be shown below that all the test statistics are similar with respect to the matrix Ω so without loss of generality, we take $\Omega = I$.

In the second case, the system is assumed merely to be a stationary linear system in the changes. Consequently, the null is defined over a full set of stationary autoregressive and moving average coefficients as well as Ω . The 'augmented' tests described are designed to be asymptotically similar for this case just as established by Dickey and Fuller for their unit root tests.

Residual Based Tests of Cointegration

We consider the linear cointegrating regressions

$$y_t = \beta' x_t + \hat{u}_t \quad (6)$$

Residual based tests seek to test a null hypothesis of no cointegration using scalar

Unit root tests applied to the residuals of (6).

This null may be formulated in terms of the conditional variance parameter

$w_{11.2}$ This null may be formulated in terms of the conditional variance parameter $w_{11.2}$ as the composite hypothesis H_0 the composite hypothesis

$$H_0 : w_{11.2} \neq 0$$

The alternative is simply

$$H_1 : w_{1.2} = 0$$

Leading to $\rho^2 = 1$ and cointegration, as pointed out above. Engle and Granger discuss the procedure and suggest various tests. Their main recommend is to

Use the augmented Dickey-Fuller (ADF) test and they provide some critical values

Obtained by Monte Carlo critical values methods.

We shall consider the asymptotic properties of the following residual based test:

(i) Phillips [23] Z_α test: Regress $\hat{u}_t = \hat{\alpha}\hat{u}_{t-1} + \hat{k}_t$ and compute

$$\hat{Z}_\alpha = T(\hat{\alpha} - 1) - (1/2)(S_{TI}^2 - S_k^2) \left(T^{-2} \sum_2^T \hat{u}_{t-1}^2 \right)^{-1}$$

Where

$$S_k^2 = T^{-1} \sum_1^T \hat{k}_t^2$$

$$S_{TI}^2 = T^{-1} \sum_1^T \hat{k}_t^2 + 2T^{-1} \sum_{s=1}^I W_{st} \sum_{t=s+1}^T \hat{k}_t \hat{k}_{t-s} \quad (7)$$

For some choice of lag window such as $W_{st} = 1 - s/(I + 1)$

(ii) Phillips [23] Z_t test: Regress $\hat{u}_t = \hat{\alpha}\hat{u}_{t-1} + \hat{k}_t$ and compute

$$\hat{Z}_t = \left(\sum_2^T \hat{u}_{t-1}^2 \right)^{1/2} (\hat{\alpha} - 1) / S_{TI} - (1/2)(S_{TI}^2 - S_k^2) \left[S_{TI} \left(T^{-2} \sum_2^T \hat{u}_{t-1}^2 \right)^{1/2} \right]^{-1}$$

With S_k^2 and S_{TI}^2 as in (i) (8)

(iii) Augmented Dickey Fuller: $ADF = t_{\hat{\alpha}_\infty}$ in the regression

$$\Delta \hat{u}_t = \hat{\alpha} \hat{u}_{t-1} + \sum_{i=1}^p \hat{\phi}_i \Delta \hat{u}_{t-i} + \hat{v}_{tp} \quad (9)$$

(vi) Variance ratio test: $\hat{P}_u = T \hat{\omega}_{1.2} / \left(T^{-1} \sum_1^T \hat{u}_t^2 \right) \quad (10)$

Where $\hat{\omega}_{1.2} = \hat{\omega}_{11} - \hat{\omega}_{21}' \hat{\Omega}_{22}^{-1} \hat{\omega}_{21}$

$$\hat{\Omega} = T^{-1} \sum_1^T \hat{\xi} \hat{\xi}' + T^{-1} \sum_{s=1}^I W_{st} \sum_{r=s+1}^T (\hat{\xi}_t \hat{\xi}_{t-s}' + \hat{\xi}_{t-s} \hat{\xi}_t') \quad (11)$$

For some choice of lag window $w_{st} = 1 - s/(I + 1)$ and $\{\hat{\xi}_t\}$ are the residuals from the least squares regression

$$z_t = \hat{\Pi} z_{t-1} + \hat{\xi}_t \quad (12)$$

Asymptotic Theory

Our first concern is to develop a limiting distribution theory for the tests (a)-(d) under the null of no cointegration. In this case, the covariance matrix Ω is positive definite. The statistic that presents the main difficulty in this analysis is the ADF.

Lemma

$$\begin{aligned} (a) \quad & B(r) \equiv L'W(r) \quad ; \\ (b) \quad & L\eta \equiv l_{11}k, \quad \eta'\Omega\eta \equiv \omega_{11.2}k'k \quad ; \\ (c) \quad & \eta'B(r) \equiv I_{11}Q(r) \quad ; \\ (d) \quad & \eta' \int_0^1 BdB' \eta \equiv \omega_{11.2} \int_0^1 QdQ \quad ; \\ (e) \quad & \eta'A\eta = a_{11.2} \equiv \omega_{11.2} \int_0^1 Q^2 \quad ; \end{aligned}$$

Where

$$\hat{\omega}_{11.2} = \hat{\omega}_{11} - \hat{\omega}_{21}' \hat{\Omega}_{22}^{-1} \hat{\omega}_{21} = I_{11}^2$$

And

$$a_{11.2} = a_{11} - a_{21}' A_{11} a_{21}$$

Theorem(1): If $\{z_t\}_0^\infty$ is generated by $z_t = z_{t-1} + \xi_t$, if $\Omega > 0$, and if (CI) holds, then as $T \rightarrow \infty$:

$$\begin{aligned} (a) \quad & \hat{Z}_\alpha \Rightarrow \int_0^1 R dR \quad ; \\ (b) \quad & \hat{Z}_t \Rightarrow \int_0^1 R dS \quad ; \end{aligned}$$

Where

$$\begin{aligned} R(r) &= Q(r) / \left(\int_0^1 Q^2 \right)^{1/2} \\ S(r) &= Q(r) / (k'k)^{1/2} \end{aligned}$$

We require the lag truncation parameter $I \rightarrow \infty$ as $T \rightarrow \infty$ and $I = o(T)$.

Recall from Lemma that:

$$Q(r) = W_1(r) - \int_0^1 W_1 W_2' \left(\int_0^1 W_2 W_2' \right)^{-1} W_2(r)$$

Whose distribution depends on a single parameter n , the dimension of W_2 . Recall too that

$$k' = \left(1, -\int_0^1 W_1 W_2' \left(\int_0^1 W_2 W_2' \right)^{-1} \right)$$

whose distribution is also independent of nuisance parameters.

Theorem (2): Let $\{z_t\}$ is generated by $z_t = z_{t-1} + \xi_t$ and suppose $\{\xi_t\}$ follows a stationary vector ARMA process. If $\Omega > 0$ and (CI) holds, then as $T \rightarrow \infty$

$$ADF \Rightarrow \int_0^1 R dS$$

Provided the order of the auto regression in the ADF is such that $p \rightarrow \infty$ as $T \rightarrow \infty$ and $p = o(T^{1/3})$.

CONCLUSION

1- The limiting distributions of $\hat{Z}_\alpha$, $\hat{Z}_t$ are free of nuisance parameters and are dependent only on the known dimension number n . These statistics therefore lead

to (asymptotically) similar tests.

2- The limiting distributions of Z_α, Z_t (the statistics mentioned earlier which are

based on first differences $k_t = \Delta u_t$ and $\xi_t = \Delta z_t$ rather than regression

residuals $\hat{k}_t$ and $\hat{\xi}_t$) are the same as thus of $\hat{Z}_\alpha, \hat{Z}_t$ given in Theorem 1.

3 - Note that $\hat{Z}_\alpha$ and $\hat{Z}_t$ are constructed using an estimate s_{TI}^2 that is based on the

residuals $\hat{k}_t$ from the auto regression of $\hat{u}_t$ on $\hat{u}_{t-1}$. When the estimate s_{TI}^2 is

based on first differences $\Delta \hat{u}_t$ in place of $\hat{k}_t$ (as suggested by the null of no

cointegration) we shall denote the resulting tests by Z_α and Z_t .

The distinction

is important since these tests have very different properties under the alternative

hypothesis of cointegration.

4- Theorem 2 shows that ADF and $\hat{Z}_t$ have the same limiting distribution. This

distribution is conveniently represented as a stochastic integral in terms of the continuous stochastic processes $(R(r), S(r))$. These processes are, in turn, continuous functional of the m-vector standard Brownian motion $W(r)$. In accord with our earlier remarks concerning $\hat{Z}_t$, the limiting distribution of the ADF depends only on the dimension number n .

5- The proof of Theorem 2 depends critically on the fact that the order of the auto

Regression $p \rightarrow \infty$. While this behavior is also required for a general unit root test in the scalar case, it is not required when the scalar process is driven by a finite order AR model with a unit root. It is important to emphasize that this is not the case when the ADF is used as a residual based test for cointegration. Thus, we still need $p \rightarrow \infty$ even when the vector process ξ is driven by a finite order VAR. This is because the residuals on which the ADF is based are (random) linear combinations of ξ . These linear combinations no longer follow simple AR processes. In general, they satisfy (conditional) ARMA models and we need $p \rightarrow \infty$ in order to mimic their behavior.

6- Lemma shows how to reformulate some simple linear and quadratic functional

of the Brownian motion $B(r)$ into distribution ally equivalent functional of standard

Brownian motion. These representations turn out to be very helpful in identifying

key parameter dependencies in the original expressions

7- We mention one special case where the requirement $p \rightarrow \infty$ is not needed. This

Occurs when the elements of ξ are driven by a diagonal AR process of finite order

viz.

$$b(L)\xi_t = \varepsilon_t, \quad b(L) = \sum_{i=1}^p b_i L^i, \quad b_i = 1; \quad \varepsilon_t \text{ iid}(0, \Sigma).$$

In this case

$$\Omega = (1/b(1))^2 \Sigma, \\ \Omega = \left(\int_{-\pi}^{\pi} |b(e^{i\lambda})|^{-2} d\lambda \right) \Sigma$$

and we observe that Ω is a scalar multiple of Ω_0 .

Table -1:

z_{α} test: Regress $\hat{u} = \hat{\alpha} \hat{u}_{t-1} + \hat{k}_t$ where

$$\hat{z}_{\alpha} = T(\hat{\alpha} - 1) - (1/2)(S_{TT}^2 - S_k^2) \left(T^{-2} \sum_2^T \hat{u}_{t-1}^2 \right)^{-1}$$

$$S_k^2 = T^{-1} \sum_I^T \hat{k}_t^2 \text{ and } S_{TT}^2 = T^{-1} \sum_I^T \hat{k}_t^2 + 2T^{-1} \sum_{k=1}^I W_{st} \sum_{t=k+1}^T \hat{k}_t \hat{k}_{t-k}$$

$$w_{st} = 1 - s/(I+1)$$

Sample size	0.25	0.5	0.75	0.9	1
25	-18.7323	-12.6037	-6.4771	-2.80512	-0.235547
50	-37.6085	-25.1213	-12.5709	-5.05712	-0.2193031
100	-74.8922	-49.8855	-24.9281	-9.98654	-0.1313967
200	-149.748	-99.8765	-50.0987	-20.8765	-0.098765
250	-178.3425	-124.9876	-62.5100	-25.0981	-0.048765
300	-24.3854	-149.4876	-74.57564	-29.6316	-0.030547
400	-22.76543	-120.4356	-70.76543	-33.65432	-0.033221
500	-16.65432	-118.8765	-60.53201	-35.65432	0.003421

Table-2:

Z_t test: Regress $\hat{u} = \hat{\alpha} \hat{u}_{t-1} + \hat{k}_t$ where

$$\hat{Z}_t = \left(\sum_2^T \hat{u}_{t-1}^2 \right)^{1/2} (\hat{\alpha} - 1)/S_{TT} - (1/2)(S_{TT}^2 - S_k^2) \left[S_{TT} \left(T^{-2} \sum_2^T \hat{u}_{t-1}^2 \right)^{1/2} \right]^{-1}$$

$$S_k^2 = T^{-1} \sum_I^T \hat{k}_t^2 \text{ and } S_{TT}^2 = T^{-1} \sum_I^T \hat{k}_t^2 + 2T^{-1} \sum_{k=1}^I W_{st} \sum_{t=k+1}^T \hat{k}_t \hat{k}_{t-k}$$

$$w_{st} = 1 - s/(I-1)$$

Sample size	0.25	0.5	0.75	0.9	1
25	-4.76421	-2.82496	-1.51654	-0.83975	-0.18871
50	-5.95423	-9.69692	-3.46695	-1.42824	-0.18527
100	-9.87543	-6.28009	-3.47718	-1.75234	-0.10695
200	-11.57432	-7.74285	-4.57836	-2.42979	-0.07807
250	-23.76543	-12.87654	-6.54321	-3.54321	-0.19876
300	-21.76543	-12.76541	-6.76543	-3.23146	-0.06432
350	-23.57654	-13.54321	-5.9876	-2.9876	-0.05321
400	-24.65432	-14.45321	-5.7653	-2.86543	-0.04532
500	-25.54326	-15.43216	-5.12315	-1.87654	-0.00876

REFERENCES

1. Engle, R, F, and Granger, C.W.J. " Cointegration and Error Correction Representation, Estimation and Testing" (1987), Econometric a, 55, pp.251-276.

2. MacKinnon J.G, " Critical Values for Co-Integration Tests, " (1991) In R.F Engle and C.W.J .Granger (eds), Long-run Economic relationships Oxford University Press, pp. 267-276.
3. MacKinnon, J. G. , " Numerical Distribution functions for Unit Root And Cointegration Tests"(1996), Journal of Applied Econometrics, pp.601-618.
4. Johansen S. "Statistical Analysis of Cointegrating "(1988) Journal of Economic Economic Dynamics and Control Vectors", Vol . 12 pp. 231-254.
5. Johansen, S, "An Algorithm for Estimating the Cointegration Relations in Vector Autoregressive Processes allowing for I(2) variables", (1990), Discussion Paper, University of Copenhagen.
6. Osterwald-Lenum, M, "A Note with Quantiles of the Asymptotic Distribution Of the Maximum Likelihood Cointegration Rank Test Oxford Statistics"(1992) Bulletin of Economics and Statistics, Vol . 54, 3, pp, 461-472.
7. Johansen, S, "A Statistical Analysis of Cointegration for 1(2) Variables (1995), Econometric pp. 25-59.
8. Doornik, D. Hendry and B. Nielsen "Inference in co integrating Models: UK MI Revisited", (1998). Journal of Economic Surveys, Vol, 12, 5, pp. 533- 572.
9. Doornik, J. A. "Erratum Approximations to the Asymptotic Distributions of Cointegration Tests "(1999) Journal of Economic Surveys.
10. MacKinnon, J.G., A. Hug, and L. Michelins, "Numerical Distribution functions Of Likelihood Ratio Tests for Cointegration ", (1999), Journal of Applied Econometrics, Vol , 14, 5, pp. 563-577.
11. Banerjee, A .J. Dolado, D.F. Hendry and G.W. Smith , " Exploring Equilibrium in Econometrics through static Models: some Monte Carlo Evidence", (1993) oxford bulletin of Economics statistic, pp, 253-278 .
12. Banerjee, A., Dolado, J. J., and Mestre, R., "Error-correction mechanism tests For cointegration in a single- equation framework", (1998), Journal of Time Series Analysis, No, 19 ,pp. 267-283.
13. Stock, James " Asymptotic properties of the least square estimators of Cointegrating vectors "(1987), Econometric a, 55, pp. 1035-1056 .
14. Phillips, P. C.B. and M. Loretan. "Estimating Long-Run Economic Equilibrium (1991), Review of Economic Studies 58, pp. 407-436.

15. Stock, J. H. & M. W. Watson "A simple estimator of cointegrating vectors in Higher order integrated systems"(1993), *Econometrica* , 61, pp, 783-821.
16. Fuller, Wayne A., "Introduction to statistical time series", (1976) New York Wiley
17. Dickey, D.A and Fuller, W.A., "Distribution of estimator for autoregressive time Series with a unit root "(1979), *Journal of American statistical association*, 74, pp. 427-43
18. Dickey, D.A and Fuller, W.A., "Likelihood ratio statistics for autoregressive Time series with a unit root "(1981), *Econometrica*, vol, 49, pp 1057-1072 .
19. Saran, J. D and A. Baraga "Testing residuals from least squares regression For being generated by the Gaussian random walk "(1983), *Econometrica*, vol 51, pp. 153-174.
20. Bhargava, . A, "On the theory of testing for unit roots in observed time series", (1984) manuscript, ICERD, London School of Economics.
21. Nelson, C. R., and C. I. Plosser, "Trends and random walks in macroeconomic time series: Some evidence and implications ", (1982), *Journal of Monetary Economics* , vol, 10, pp. 62- 162 .
22. Davies, R. R "Hypothesis testing when a nuisance parameter is present only under the alternative" (1977), *Biometrics*, vol, 64, pp. 247-254.
23. Phillips, P. C. B. (1987). "Time series Regression with a unit Root ", (1987), *Econometrica* , vol .55, pp. 277-301.

Software Development UML Team Viewer Over the Cloud Using Multi-Agent

Zeyad Farooq Lutfi

Department of Computer Science, College of Science Al-Mustansiriya University

Received 20/2/2013 – Accepted 24/6/2013

الخلاصة

انتاج البرامجيات هو جهد تعاوني من قبل اعضاء فريق يسند الى كل فرد منهم واجب معين في مرحلة معينة من مراحل دورة حياة تطوير البرامجيات. ولجعل هذا التعاون مثمر اكثر فان بيئة التطوير يتوقع منها توفير الامكانيات والخدمات للارتقاء بهذا التعاون، وهذا يفرض العديد من المقاييس والمعايير مثل عدم الاعتمادية على المسافة، عدم الاعتمادية على بيئة الانطلاق والتشغيل، وجود نماذج للتكامل، واخيرا عملية التزامن بين اعضاء الفريق.

ان بيئة الحوسبة السحابية الناشئة تقدم بيئة جديدة لتطوير البرامجيات وبالاخص ما تقدمه امكانية التوسع ومعايير اخرى جديدة. ان الشركات المتخصصة بتطوير البرامجيات تقوم بنشر الادوات البرمجية لاستعمالها من قبل المطورين وتحديد كلفتها على اساس الاستخدام.

تم في هذا البحث تقديم مراقب تفاعلي معتمد على UML والذي يسمح لفريق تطوير البرامجيات من التفاعل مع بعضهم البعض عبر الويب. تم اضافة وسائط بيئية مع بيئة الحوسبة السحابية لتفعيل التكامل مع العالم، كما تم استخدام متعدد الوكلاء لغرض لنقل التفاعل بين فريق التطوير الى مستوى التفاعل المعرفي كما يعرضه هذا البحث.

ABSTRACT

Software production is a collaborative effort of a software team's members each with specific assignment in certain stage of the software development life cycle. To make this collaboration more effective, the development environment is expected to provide facilities and utilities to promote the collaboration; this imposes many metrics like distance-independent, platform-independent, integration models and synchronization. The emerging cloud computing introduces new paradigm for software development especially in its scalability and standards. Organizations publish their tools to public repositories and meter its price by use.

In this paper, an interactive UML team viewer is introduced which permits software development team to interact over the web. In the proposed viewer cloud interfaces have been embedded to facilitate global integration. Multi-Agent platform has been deployed to promote the collaboration to more cognitive level as the paper is presenting.

1- INTRODUCTION

During the life cycle of a software project, voluminous data and information are usually created along the delivery processes of software products. There is always a need to share and exchange these engineering data and information among related parties involved in the project[1]. However, because data models defined in the information management systems of various parties are usually different, it is always difficult to directly map from one data model to another for the purpose of information sharing and exchange. To address the aforementioned information-sharing problem among various parties, standardization of the data model for a software project is usually inevitable[1,2]. Due to the popularity of object-oriented modeling approach in recent years, an object-oriented information model is often constructed to represent the

static structure and dynamic behaviors of the information and processes in a software project and expressed by UML (Unified Modeling Language), a popular tool for object-oriented modeling. Moreover, Extensible Markup Language (XML) has become a de-facto standard for information sharing and exchange in recent years [1, 2, 3].

High-quality software products is a complex process in term of the production metrics such as the economic and performance aspects, and the prerequisites are not going around the technical issues but it extends further to the management point of view, where complex software now days is a team job and team members can be few personnel in rather simple systems or hundreds in other more complex systems [1, 2].

The task of software production is divided into sub-tasks that to be distributed over the team members; these distributed sub-tasks are demanding reliable communication protocols, integration models, coordination relationships and the support of creative problem-solving processes [1].

Due to the spatial and temporal distribution of a large software project, collaboration between project team members is often asynchronous. Successful software projects require that the members of development teams notice important events and to be both willing and able to communicate to others what they notice [2], thus environment perceiving for changes is a crucial parameter to establish deliverable cooperation sessions among team's members. In this manner intelligent agent is a demand due its capabilities to understand the concepts roaming the environment and has utilities to facilitate this cooperation [4].

In this paper Multi-Agent platform has been deployed to autonomously develop and promote knowledge among software development team; this is accomplished on the ontological level.

2- Agent based software design

Software development process is an imposing structures and technologies engaged in software production. These technologies have been directing software development process, which in other term is the software development lifecycle, toward different engineering concepts due to the wide spectrum of applications demanded by the revolutionary growing of society needs [1, 5, 6].

In recent years, Agent Oriented Software Engineering (AOSE) has been increasingly adopting new concepts in software production to add more interactivities and autonomous behavior to software modules. This approach was due to the developed environment which the software has been designed to work within, where there is a real-time changing in states and unforeseen run-time conditions and fluctuations. Agent-based

software design, and development and deployment was emerged into software technologies to add new perspective to building software components [4, 5, 7].

Agent is a software module that can generally defined as an entity that perceives an environment and acts on this environment [7], and it is a relatively new software paradigm that adopts concepts from theories of artificial intelligence and deploys these concepts into mainstream realm of distributed systems. Agent-based software development process is an abstraction of applications as a collection of software modules called Agents that are characterized by the following attributes: [5, 7, 8]

- Temporal continuity: Agent process keeps going without a stop.
- Autonomy: Agent is completely autonomous within its environment where Agent can perceive, conceptualize and react to environment events.
- Sociability: Agent keeps communicating other Agents and software module to increase his knowledge and experience.
- Rationality: Agent has the ability to conceptualize and react in reasoning environment events.
- Reactivity: Agent mutually interacts with the environment through effectors wither it is software effectors or hardware effectors.
- Proactivity: Agent can predicate changes within the environment before changing states.

3- Agent Integration to Web Services

Web Services utilize building complex distributed and service oriented software systems. The distributed components could be reside anywhere of the Web and hence communicate through Web based well defined and established standards. Web standard for interaction is SOAP (Simple object Access Protocol) which is an XML-based messaging protocol [3].

Agents are communicating each other within a platform is standardize by a special standards developed by FIPA (Foundation for Intelligent Physical Agents) [4, 5, 6]. FIPA standards specify the metrics of implementing Agent systems and how Agents should communicate and interact over these systems. The most widely adopted of the FIPA standards are the Agent Management and Agent Communication Language (FIPA-ACL) specifications [4].

This paper focuses on the Agent communication specifications and its adoption to modern web technologies such web services. Anyway, Agent communication specification can be categorized as figure (1) presents:

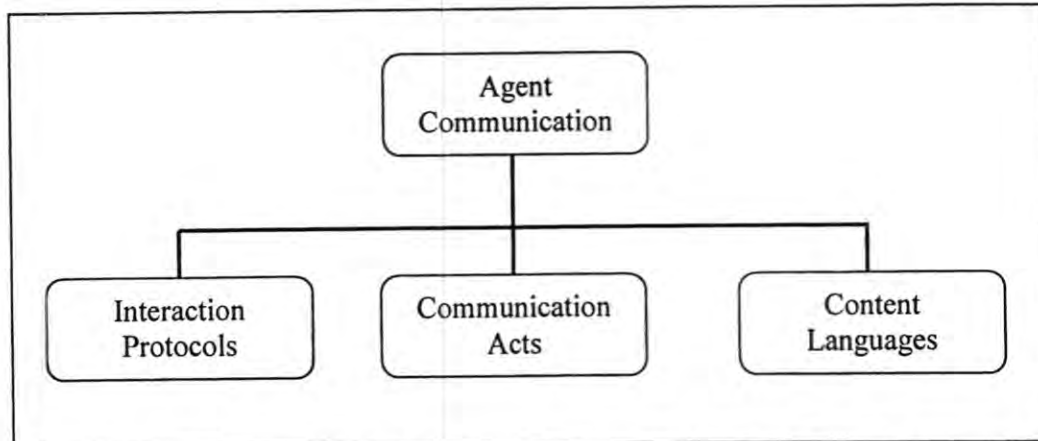


Figure-1: FIPA-compliant Agent Communication Specification Categories

Agent and Web services have different specifications for the messages crossing their sessions, thus, a demand for specific representation layer was urged to establish uniform transportation of agent and WS messages; this simplifies system administration and enables common mechanisms to be introduced in routing and delivery. SOAP MTP add-on is a pluggable driver added to Jade for sending and receiving SOAP messages and translating them to/from internal agent message format. Each agent platform uses the SOAP MTP add-on configured with a virtual endpoint address, which is mapped to the agent platform address in the Gateway component [6].

4- Challenges

1- Multi-Agent interaction over the web needs special translation layer to translate HTTP streams to ACLMessages adopted by the Agent platform as the communication bricks. JADE(Java Agent Development Environment) provides packages to transform stream to ACLMessages and vice versa, but there is no management over exchanged messages like the sniffer tool used by RMA(Remote Management Agent) that shipped with JADE packages.

2- UML workspace must be transformed to some tagged document in order to interpret it properly, and later on transform it back to UML. This paper has chosen XML to be the tagged representation to UML due to its adoption as web standards all over the world.

3- Specific ontology needs to be designed in order to grant host Agent the ability to take proper decisions after conceptualizing changes within its environment. Changes here are modifications done by team's member in the process of developing software system.

5- Cloud Based Team Viewer

In this paper, a new terminology is implemented where the software development is supposed to be an organizational task; this imposes

certain constraints to be sustained in term of central monitoring, management and task schedule.

Organizational teams are supposed to use UML notations to build the software on different machines and on different platform. In this proposal the schema of the interaction is based on the host agent who is installed on local machine is able to perceive changes occurred with the UML editor, and these changes are streamed up to central Gateway Agent, as it is presented in figure (2).

Gateway Agent sends messages to team's members regarding the changes happening and it is up to them to reject or accept these propose. One important issue that has been handled by this proposal is when software developer uses certain web service to accomplish certain task, here the resultant changes should be broadcasted to all team's members. Gateway Agent informs all team's members regarding which web services are being used by the team; those switch invocations to the same web services to guarantee the common look and feel.

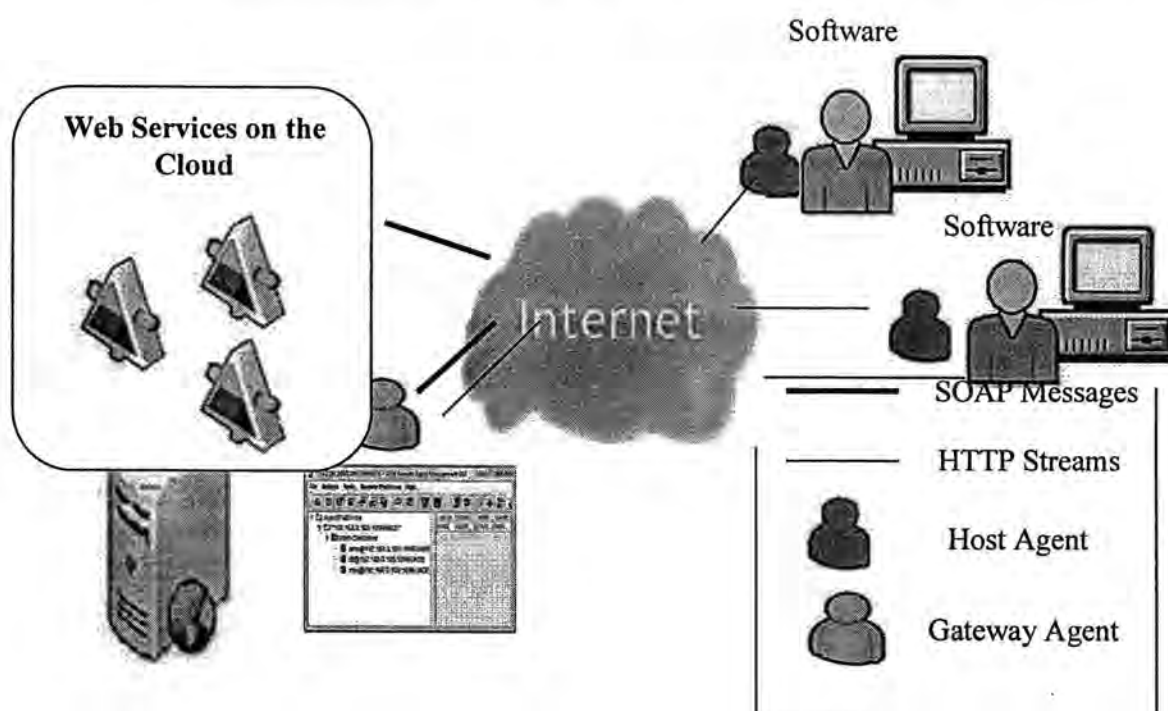


Figure-2: Proposed Team Viewer Over Cloud Computing Using Multi-Agent

Figure (3) presents the sequence diagram of the proposed unified team viewer, where software developer initiates the process by start working on his machine and UML editor. Host Agent is responsible on capturing changes and initiates multi-Agent communication session with the Gateway Agent.

Gateway Agent is the platform service provider for the entire team where Host Agents are requesting services from Gateway Agent and get replies depend on the configuration of the session, for example different authorization level can be applied on this schema to distribute hierarchal authorization to teams.

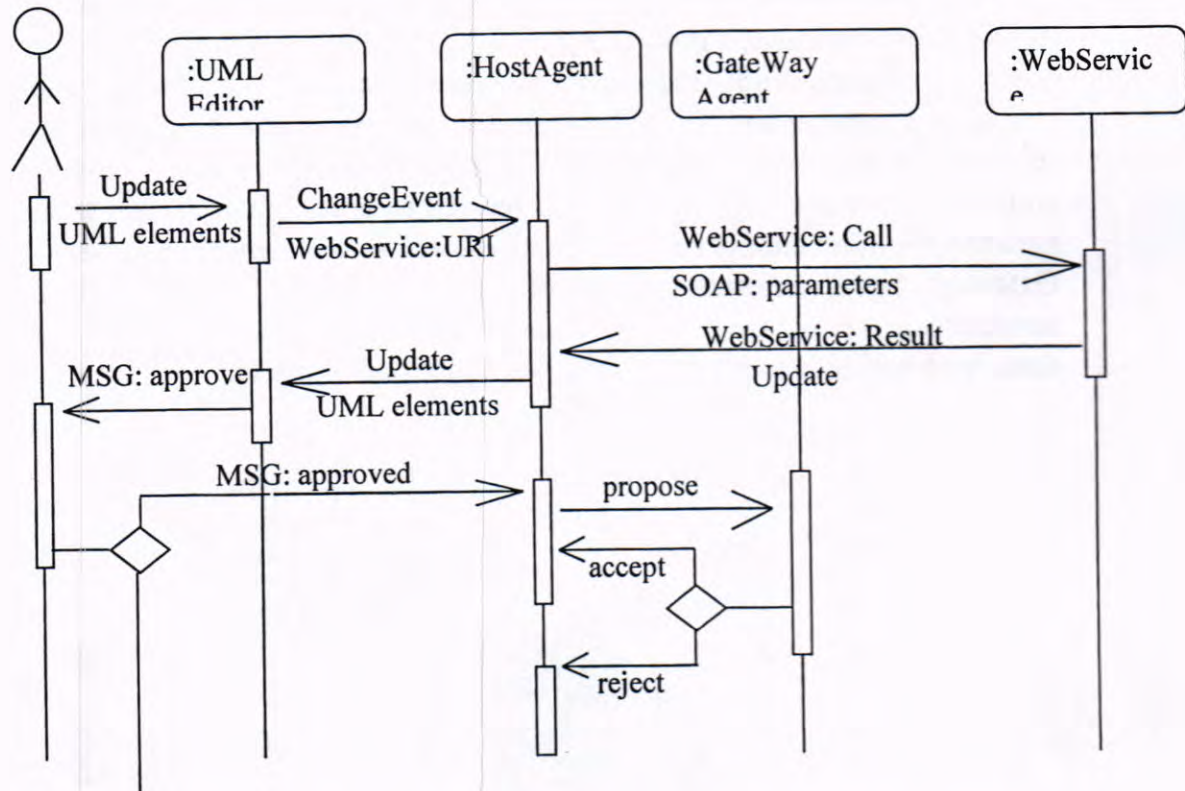


Figure-3: Sequence Diagram Depicts UML editor, HostAgent and Gateway Agent interaction

6- Simulation Example Using Jade

Simple example has been taken to demonstrate the process of maintaining the same view for the entire team (i.e., common look and feel). The example is for a customer submitting orders to some sales store. Figure (4) presents the UML class diagram used to represent the system.

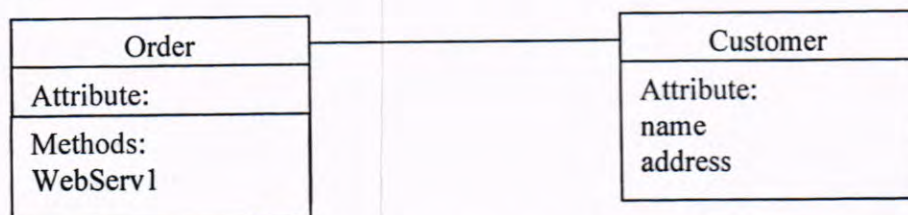


Figure 4: Simple UML work Space

In order to marshal this work space to the team, an XML schema has been constructed to represent the workspace in a standard format for web service integrations. Figure (5) presents this XML-schema which depicts the class elements and its corresponding properties.

```

        <class name="Order">
        <instance-variable>dateRecieved</instance-variable>
        <instance-variable>price</instance-variable>
        <instance-method>WebServ1</instance-method>
        <association multiplicity = "many">
        <class-name> Customer </class-name>
        </association>
        </class>
        <class name="Customer">
        <instance-variable>name</instance-variable>
        <instance-variable>address</instance-variable>
        <association multiplicity="one">
        <class-name>Order</class-name>
        </association>

```

Figure-5:XML-Schema that Represent UML Diagram

Team viewer initialization is started by launching host agents and gateway agent to build the essential platform for implementing the synchronization. Figure (6) presents JADE GUI that represents the RMA (Remote Management Agent). Obviously, HostAgent_1, HostAgent_2 and GateWayAgent are representing Multi-Agent platform used by this proposal.

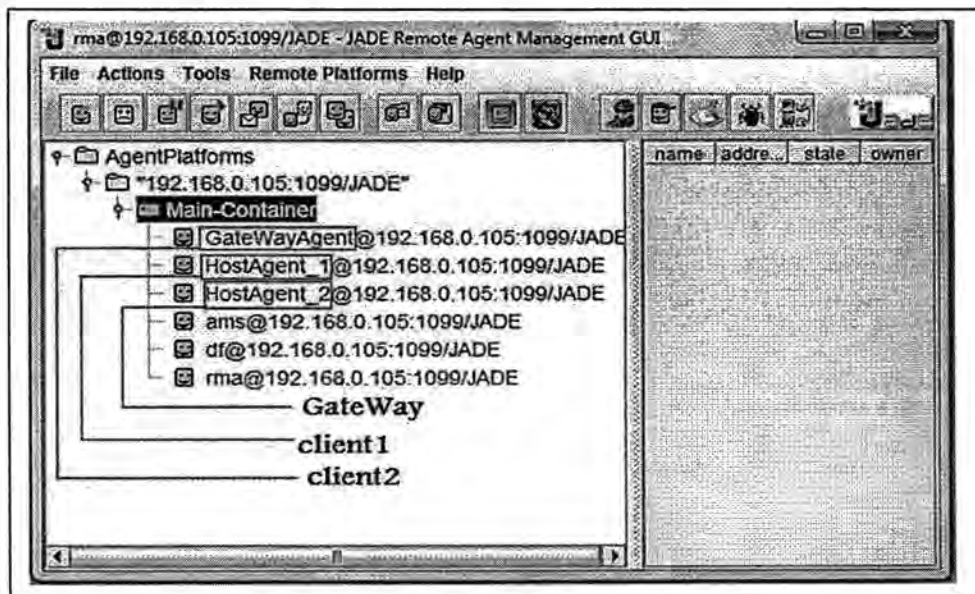


Figure-6: Agents are Joined the Platform – JADE GUI

Client1 has used simple UML editor designed specifically for this test to enter UML design, as it has been presented in figure (4). At the initial stage the whole workspace has to be transferred over the web to all members of the team.

UML workspace is transferred as XML-Schema that embedded within the contents of ACLMessage; this message is to be streamed out to the GateWayAgent due to the fact that the web is not FIPA-compliant platform. The transformation is done using CODEC packages shipped with JADE kit.

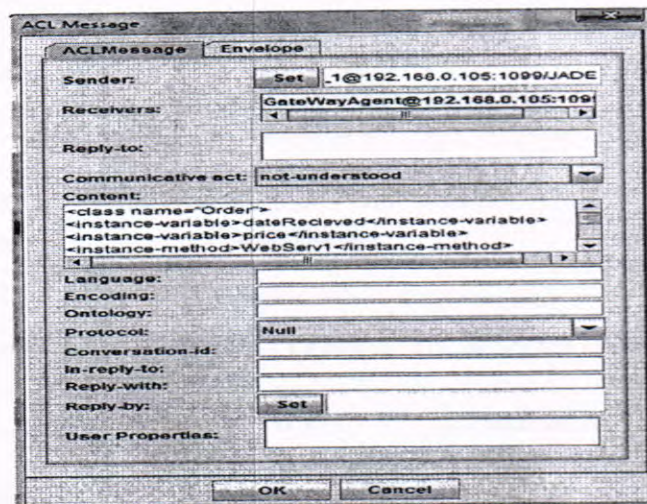


Figure-7: HostAgent_1 Broadcast initial UML workspace

to demonstrate the reaction of multi-Agent platform due to changes occurred within the workspace, Client1 has allowed to invoke web services (i.e., WebServ2) and add more attribute to class order, as it is presented in figure (8). Also the corresponding XML representation for the change is presented within the same figure.

<pre><class name="Order"> <instance-variable>discount</instance-variable> <instance-method name=" WebServ2"> <url> <u>http://localhost:8080/tst/WebServ2</u> </url> </instance-method> </class name></pre>	<table><tr><th>Order</th></tr><tr><td>Attribute: dateReceived price discount</td></tr><tr><td>Methods: WebServ1 WebServ2</td></tr></table>	Order	Attribute: dateReceived price discount	Methods: WebServ1 WebServ2
Order				
Attribute: dateReceived price discount				
Methods: WebServ1 WebServ2				

Figure- 8: UML changes and Corresponding XML at Client1 Machine

Figure (9) presents the updating message from HostAgent_1 to GateWayAgent.

ACL Message

Envelope

Sender: Set 1@192.168.0.105:1099/JADE

Receivers: GateWayAgent@192.168.0.105:1099

Reply-to:

Communicative act: propose

Content:

```
<instance-method name='WebServ2'>
  <url>http://localhost:8080/tstWebServ2</url>
</instance-method>
</class name>
```

Language:

Encoding:

Ontology:

Protocol: Null

Conversation-id:

In-reply-to:

Reply-with:

Reply-by: Set

User Properties:

OK Cancel

Figure- 9: HostAgent_1 Updating Team Workspace

7- Discussion

In this research all software developers who are working on the same stage of software lifecycle can interact with other developers over the enterprise, and it is up the participant developer to share; accept or reject others' participation. The proposed system provides support to make decisions based on collaborative efforts and knowledge development among developers. This proposal does not provide knowledge evolution scheme but it provides common feel environment where XML based representation for the workspace is presented and exchanged over the cloud. Multi-Agent here plays a crucial role in abstracting collaboration on higher cognitive level. The presented model still in need for more efforts to promote the integration to more cognitive level, and behavioral interpretation is to be conceptualized and integrated on that level.

8- Conclusions

- 1- XML representation can be used to integrate CASE (Computer Aided Software Engineering) over cloud computing environment; this is because it can be used as an intermediate representation for the versatile tools used to develop software.

- 2- Software Agent terminology can be deployed efficiently to synchronize workspace due to the exploit of the socialization property of the Agent platform. This is not a straight forward usage due to the need for sophisticated ontology that covers the domain of tools used to develop software.
- 3- Developing enterprise software system imposes new metrics of the synchronization of the workspace due to the dynamic and reconfiguration feature of this class of software.
- 4- Publishing software development tools on the cloud needs robust standards to represent the constraints of the software development cycle.

REFERENCES

- 1- Ivan Mistrik, John Grundy, Andre van der Hoek, and Jim Whitehead, "Collaborative Software Engineering", Springer-Verlag, USA, ISBN: 978-3-642-10293-6, 2010.
- 2- Alistair Cockburn, "Agile software Development: The cooperative Game", Second Edition, Addison Wesley Professional, ISBN: 0321482751, USA, 2006
- 3- Jitender Singh, " Mapping UML Diagrams to XML", Master thesis, School of Computer & Systems Sciences, Nehru University, India, 2004.
- 4- Danny weyns and Marie-Pierre Gleizes, "Agent-Oriented Software Engineering: 11th International workshop, AOSE 2010", Toronto, Canada, 2011.
- 5- Lin Padgham and Michael Winikoff, "Developing Intelligent Agent Systems, A practical Guide", John Wiley & sons Ltd, USA, 2004.
- 6- Andras Micsik, Peter Pallinger and achim Klein, "SOAP based Message transport for the Jade Multiagent Platform", International workshop, ATOP, Toronto, Canada, 2010.
- 7- Rainer Unland, Matthias Klusch and Lonique Calisti, "software Agent-Based: Applications, Platforms and Development Kits", Birkhauser Verlag, Switzerland, 2005.
- 8- Rafael H. Bordini, "Multi-Agent Programming: Languages, Platforms and Applications", Springer, USA, 2005.

A Regional-Scale Forecasting by Nondivergent Barotropic Model

Thaer O. Roomi

Department of Atmospheric Sciences, College of Sciences, University of Al-Mustansiriyah

Received 8/4/2013 – Accepted 24/6/2013

الخلاصة

تم عمل تنبؤ ذو مقياس اقليمي بواسطة النموذج الباروتروبيكي اللاتباعدي لغرض الحصول على تنبؤات لمجالي الريح والارتفاع الجهدي لمنطقة الشرق الأوسط. تم الأخذ بنظر الاعتبار حالتين دراسية: 1 كانون الثاني 2010 و 1 تموز 2010 عند زمن أولي 00 UTC. تم تكامل النموذج لمدة سبعة أيام. نتائج حالة 1 كانون الثاني أظهرت ان النموذج لم تكن له مهارة ضمن مجال التكامل، ربما بسبب الدور المهم للحمل الحراري والحركات التباعدية المقترنة. مهارة أفضل لوحظت على تنبؤات حالة 1 تموز، رغم ان التنبؤ يمكن التعويل عليه فقط ضمن 48 ساعة. تخمينات اخرى لمعدل الطاقة الحركية، معدل الطاقة الحركية النطاقية، ومعدل الطاقة الحركية الدوامية في كلتا حالتين الدراسة تم عملها ومناقشتها.

ABSTRACT

A regional-scale forecasting by nondivergent barotropic model was made to get predictions of wind field and geopotential height field to Middle East region. Two case studies were taken into account: 1 January 2010 and 1 July 2010 at initial time 00 UTC (Coordinated Universal Time). The model was integrated for seven days. Results of 1 January case showed that the model did not have a skill over the domain of the integration, probably due to the crucial role of convection and associated divergent motions. A better skill was noticed on the predictions of 1 July case, though the prediction is reliable within just 48 hours. Further estimations of mean kinetic energy, mean zonal kinetic energy, and mean eddy kinetic energy on both cases were made and discussed.

INTRODUCTION

The barotropic model is of historical interest because it was used in the first successful attempt at numerical weather prediction. In barotropic atmosphere the density is a function of pressure alone; therefore, the density, temperature, and pressure surfaces are parallel; hence only one level needs to be forecasted [1].

The vorticity equation can be written as:

$$\frac{D}{Dt}(\xi + f) = -(\xi + f) \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \right) - \left(\frac{\partial w}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial y} \frac{\partial u}{\partial z} \right) + \frac{1}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \frac{\partial p}{\partial y} - \frac{\partial \rho}{\partial y} \frac{\partial p}{\partial x} \right) \quad (1)$$

Where ξ is the relative vorticity, f is Coriolis parameter, u , v , w are wind components in x , y , and z directions, respectively; ρ is air density, p is air pressure. This equation states that the rate of changing of the sum of the absolute vorticity following the motion is given by the sum of the three terms on the right, called the divergence term, the tilting or twisting term, and the solenoidal term, respectively. The order of magnitude analysis proves that the second and the third terms on the right in this equation are sufficiently small so that they can be neglected

for synoptic scale motion. Hence the vorticity equation may be rewritten as:

$$\frac{D}{Dt}(\xi + f) = -(\xi + f) \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \right) \quad (2)$$

The continuity equation for a homogeneous incompressible fluid, simplifies to:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \right) = -\frac{\partial w}{\partial z} \quad (3)$$

So that the vorticity equation (2) may be written as:

$$\frac{D}{Dt}(\xi + f) = (\xi + f) \left(\frac{\partial w}{\partial z} \right) \quad (4)$$

If the flow is purely horizontal ($w=0$), as is the case for barotropic flow in a fluid of constant depth, the divergence term vanishes in (4) and one obtains the barotropic vorticity equation [2][3]:

$$\frac{D}{Dt}(\xi + f) = 0 \quad (5)$$

which states that absolute vorticity is conserved following the horizontal motion. More generally, absolute vorticity is conserved for any fluid layer in which the divergence of the horizontal wind vanishes, without the requirement that the flow be geostrophic. For horizontal motion that is nondivergent, the flow field can be represented by a streamfunction $\psi(x, y)$ defined so that the velocity components are given as $u = -\frac{\partial \psi}{\partial y}$, $v = +\frac{\partial \psi}{\partial x}$. The vorticity is then given by:

$$\xi = \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} \equiv \nabla^2 \psi \quad (6)$$

Thus, the velocity field and the vorticity can both be represented in terms of the variation of the single scalar field $\psi(x, y)$, and equation (5) can be written as a prognostic equation for vorticity in the form [4]:

$$\frac{\partial}{\partial t} \nabla^2 \psi = -\vec{V}_\psi \cdot \nabla (\nabla^2 \psi + f) \quad (7)$$

where $\vec{V}_\psi \equiv \vec{k} \times \nabla \psi$ is a nondivergent horizontal wind. Equation (7) states that the local tendency of relative vorticity is given by the advection of absolute vorticity. This equation can be solved numerically to predict the evolution of streamfunction, and hence of the vorticity and wind fields. Since the flow in the mid-troposphere is often nearly nondivergent on the synoptic scale, equation (7) provides a surprisingly good model for short-term forecasts of the synoptic scale 500-hPa flow field. Equation (7) can be expressed as:

$$\frac{\partial}{\partial t} \nabla^2 \psi = \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial \nabla^2 \psi}{\partial x} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial \nabla^2 \psi}{\partial y} - \beta \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad (8)$$

or simply [5],

$$\frac{\partial}{\partial t} \nabla^2 \psi = -J(\psi, \nabla^2 \psi) - \beta \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad (9)$$

where $\beta = \frac{\partial f}{\partial y}$ and J is the Jacobian operator which is a common operator. The finite-difference form of this Jacobian can be written as:

$$J = \frac{1}{4h^2} [(\psi_{i+1,j} - \psi_{i-1,j}) \cdot (\xi_{i,j+1} - \xi_{i,j-1}) - (\psi_{i,j+1} - \psi_{i,j-1}) \cdot (\xi_{i+1,j} - \xi_{i-1,j})] \quad (10)$$

The use of the nonlinear balance equation is of great usefulness to close the system [4]:

$$\nabla^2 gZ = \nabla \cdot f \nabla \psi + 2J \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}, \frac{\partial \psi}{\partial y} \right) \quad (11)$$

This equation defines the height field from the streamfunction, and together with (9) constitutes a closed system from the evolution of the barotropic nondivergent flow. Equation (11) represents actually a nonlinear reverse balance law since it determines the geopotential height from the wind field. The horizontal Laplacian can be approximated as [6]:

$$\nabla^2 \psi \approx \frac{\psi_{i+1,j} + \psi_{i-1,j} + \psi_{i,j+1} + \psi_{i,j-1} - 4\psi_{i,j}}{d^2} = \xi_{i,j} \quad (12)$$

The finite difference form of the Laplacian is proportional to the difference between the value of the function at the central point and the average value at the four surrounding grid points.

Properties of the Barotropic Flow

1. Parcel Invariants

It is straightforward to show that during the evolution of a barotropic nondivergent flow, all powers of the absolute vorticity are conserved following the fluid motion. Multiplying (5) by $\frac{1}{n} \xi_a^{n-1}$ one obtains:

$$\frac{1}{n} \xi_a^{n-1} \frac{d}{dt} \xi_a = 0 \quad (13)$$

$$\frac{d}{dt} \xi_a^n = 0 \quad (14)$$

where $\xi_a = \xi + f$ is the absolute vorticity. In the closed domain one can then track the maximum and minimum values of the absolute vorticity during the time integration of the nondivergent barotropic model.

2. Domain Invariants

The nondivergent barotropic flow conserves a number of quantities, the most important of which are known as the quadratic invariants. That is, the mean squared absolute vorticity and the mean kinetic energy per unit mass. It should be noted, however, that the domain average of all powers of the absolute vorticity remains invariant in this model. To show this, (14) is written in flux form as:

$$\frac{\partial}{\partial t} \xi_a^n = - \frac{\partial}{\partial x} (u \xi_a^n) - \frac{\partial}{\partial y} (v \xi_a^n) \quad (15)$$

Upon the integration over a closed domain, one obtains:

$$\iint_D \frac{\partial}{\partial t} \xi_a^n dx dy = \iint_D \nabla \cdot (\vec{v} \xi_a^n) dx dy = 0 \quad (16)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \iint_D \xi_a^n dx dy = 0 \quad (17)$$

The kinetic energy can be obtained simply by the following equation:

$$\frac{\partial k}{\partial t} = -\vec{v} \cdot \nabla (k + gz) \quad (18)$$

where $k = (u^2 + v^2)/2$ denotes the kinetic energy. Writing this equation in a flux form and integrating it over a closed domain yields:

$$\frac{\partial}{\partial t} \iint_D k dx dy = 0 \quad (19)$$

The domain averaged squared vorticity and kinetic energy is generally known as the barotropic model quadratic invariants.

Using the Nondivergent Barotropic Model

1. Site

An appropriate region which includes Middle East and lies in the range (10.5° N-45° N) of latitudes and (15° E-75° E) of longitudes was chosen to apply the regional-scale nondivergent barotropic model. A grid cell size of 1.5° latitudes or longitudes was adopted.

2. Predictions of Wind Speed and Height Fields

The equations (9) and (11) can be used with appropriate boundary conditions to obtain future predictions of wind field and height. The treatment of the boundary conditions is very important to solve the governing equations. The most important problem resulting from the boundaries treatments is the contamination of the forecast by internal gravity waves reflected into the domain from the boundaries. For the barotropic nondivergent model, the boundary conditions specification does not cause a significant problem because the internal gravity waves are not generated. In this case a cyclic continuity in the zonal direction is imposed on the initial field and is maintained throughout the integration by adding some extra grid points in the zonal direction. At the north-south boundaries, different specifications may be applied. For example one can use [7]:

$$\psi(x, y_B, t) = \psi(x, y_B, t_0) \quad (20)$$

Where B stands for boundary, and t_0 is the initial time. This equation is used along the northern and southern boundaries.

3. Treatment of the Terms in the Predictive Equation

In order to avoid the generation of unbounded vorticity and kinetic energy during the model integration, it is imperative that the integral properties of the barotropic nondivergent model be conserved in the finite difference analogues of the predictive equations.

The time differencing scheme used in this model is the Matsuno backward which is computationally stable [8][9]. However, because of its two step iterations, the scheme takes about twice as long as the leap-frog. Generally, Matsuno scheme is not used for the integration of an

operational model, but is used periodically during model integrations to suppress computational modes arising from the leap-frog scheme.

4. Initial Conditions

The finite difference form of the predictive equation (9) requires a specification of an initial streamfunction field to start the forecast. This is simply done through the solution of the following Poisson equation [6]:

$$\xi = \nabla^2 \psi = \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y} = 0 \quad (21)$$

Given the wind components, ξ is computed using the centered difference formula:

$$\xi_{ij} = \frac{v(i+1,j) - v(i-1,j)}{2\Delta x} - \frac{u(i,j+1) - u(i,j-1)}{2\Delta x} \quad (22)$$

Cyclic continuity is used in the east-west direction. Values at the northern and southern boundaries are obtained using linear extrapolation. The initial streamfunction field is then obtained as a solution of (21) with boundary conditions. The vorticity is obtained from the wind field using (22).

5. Framework of the Program

The codes were written in standard FORTRAN and were designed to run on a range of workstations as well as on personal computers. The codes of the model are separated in three main programs: INFIELD.for, BARO.for, and BAROUT.for each of which performs a specific job. These programs run in logical sequence since output from one program is used for subsequent program. The latter three programs can be summarized as in the block diagram in Figure (1).

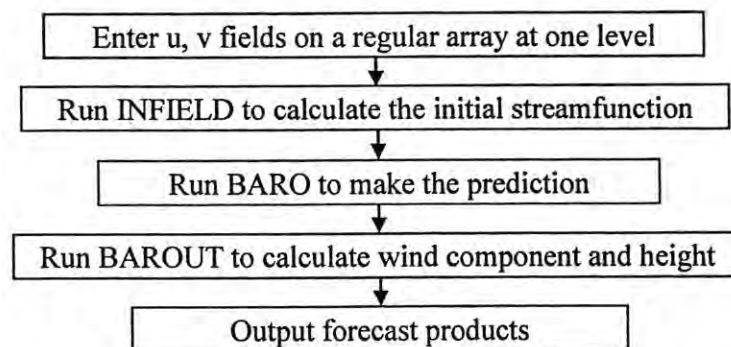


Figure-1: Sequences of execution of the barotropic model

Case Studies

Two case studies were done to perform predictions of the wind field, geopotential height, and some energy invariants. The experiments were

performed using the basic data extracted from European Center for Medium Range Weather Forecast, ECMWF (ERA Interim data set) at 00 UTC for 700hPa upper wind level, on 1st January, 2010 and 1st July 2010. The domain consists of 41×24 grid points with grid size of 1.5° . The mean depth of the fluid at 700hPa is taken as 3000m which means it is typical for non-divergence level. The model is integrated for 7 days with time step of 10 minutes. The predicted fields of wind speed and height were drawn by using MATLAB program.

RESULTS AND DISCUSSION

Case Study of 1st January 2010

Figure (2) and (3) depict the wind-geopotential height (+12 hour) maps on 1st January case of the actual and predicted fields, respectively.

Results showed that the nondivergent barotropic model did not have a skill over the domain of the integration. The failure of this model in simulating this case study appears to be due to the crucial role of convection and associated divergent motions which is not taken into account because the assumption of nondivergency.

Further computations were done for the invariants of kinetic energy $\frac{(u^2+v^2)}{2}$, zonal kinetic energy (the kinetic energy of the mean zonal wind obtained by averaging the component of the wind along a fixed latitude), and the eddy kinetic energy (kinetic energy- zonal kinetic energy) as are shown in Figure (4).

Results of These entire invariants take the same trend with a maximum values within 4th and 5th of January. This may belong to the impact of the arrival of the low pressure system in these days.

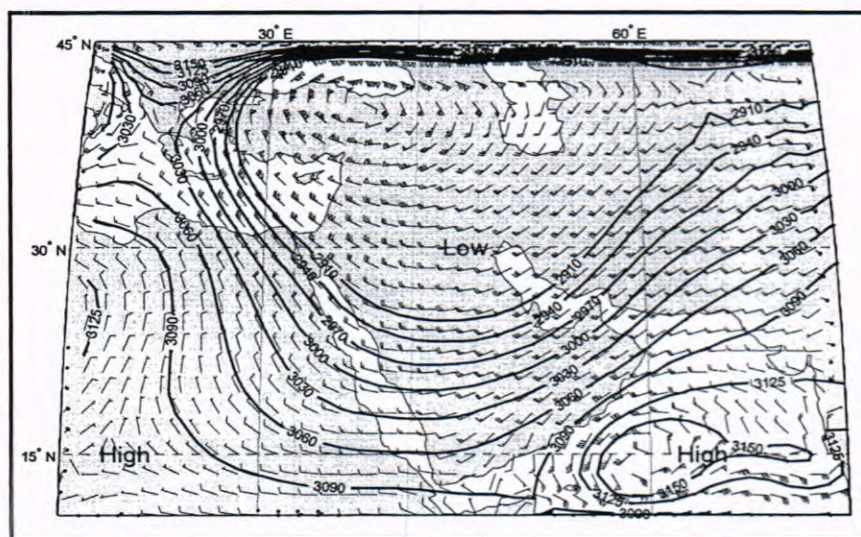


Figure-2: Predicted wind and height fields at 700 hPa on January 1st, 2010 (12 UTC)

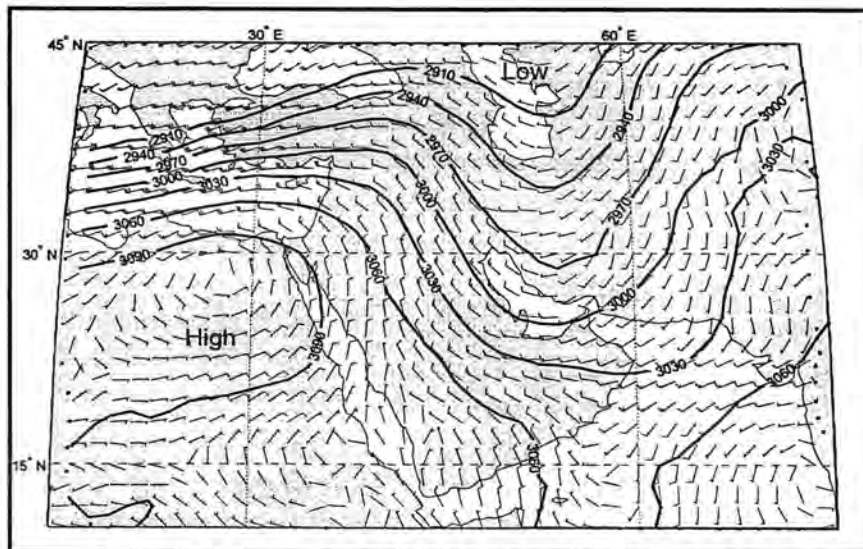


Figure-3: Actual wind and height fields at 700 hPa on January 1st, 2010 (12 UTC)

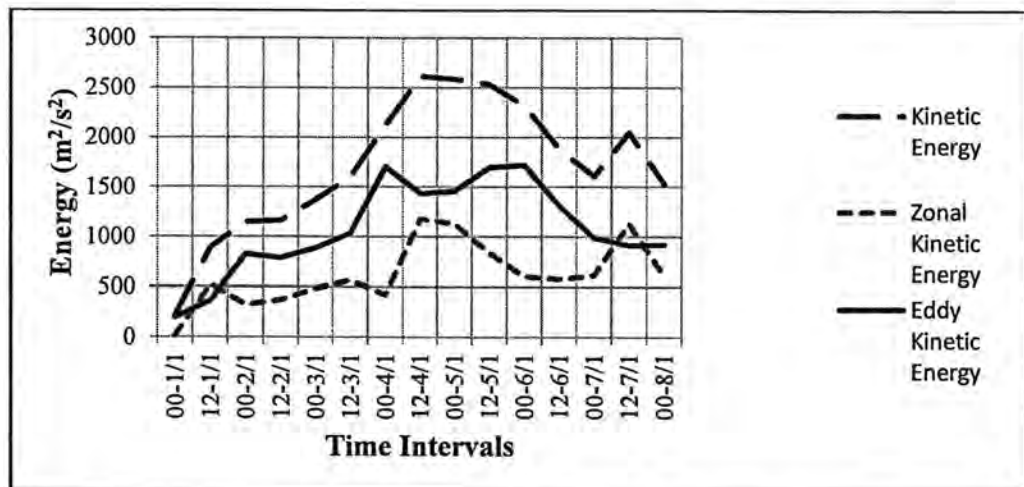


Figure -4: Averages of kinetic energy, zonal kinetic energy, and eddy kinetic energy of the period from 1 to 8 January 2010 at 12 hour prediction intervals.

Case Study of 1st July 2010

A Case study of 1st July 2010 was also done based on the initial values at 00 UTC. The results are shown in Figures (5-10). The prediction in this case showed a better skill than those of January. However, the predictions are satisfactory until 3 July 2010.

The initialization process, which is included in the INFIELD.for program, made some modifications on the actual data. The main function of the initialization process is to force the data to be dynamically consistent with the model dynamics and to allow the model to integrate forward in time with a minimum of noise and maximum accuracy of the forecast. Hence, as considering the figure of the

initialized fields of wind speed and geopotential heights (Figure 5), and then Figure (6) which represents the actual data in the same time, 00 UTC, we can conclude the following points:

- i. The initialization process that is made on the initial data may results in some error which will gradually grow up through the subsequent steps of integration. Hence it is important to enhance and improve the initialization process before going ahead in the integration over the duration of prediction time.
- ii. The initialization process makes the wind directions smoother and in more aligning than those in the original data (See Figure 5 and Figure 6). The same speaking is true for the other figures.
- iii. The determination and application of boundary conditions, that are carried out in this model, are not very accurate owing to the relatively simple nature of this dynamic model which in turn may cause a significant error.

Results of the computations of the invariants of kinetic energy, zonal kinetic energy, and eddy kinetic energy are depicted in Figure (11). The invariants increased slightly with time intervals. The obvious indication in this figure is that the kinetic energy is about ten times less than the kinetic energy in the January case. That was a result of the activity of the energetic low pressure systems in winter.

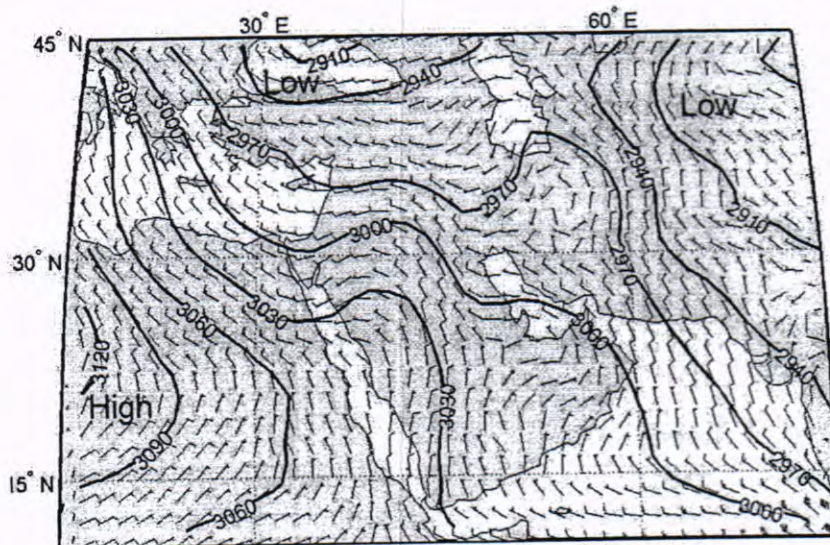


Figure-5:Initial wind and geopotential height 700hPa chart on July 1, 2010 at 00 UTC

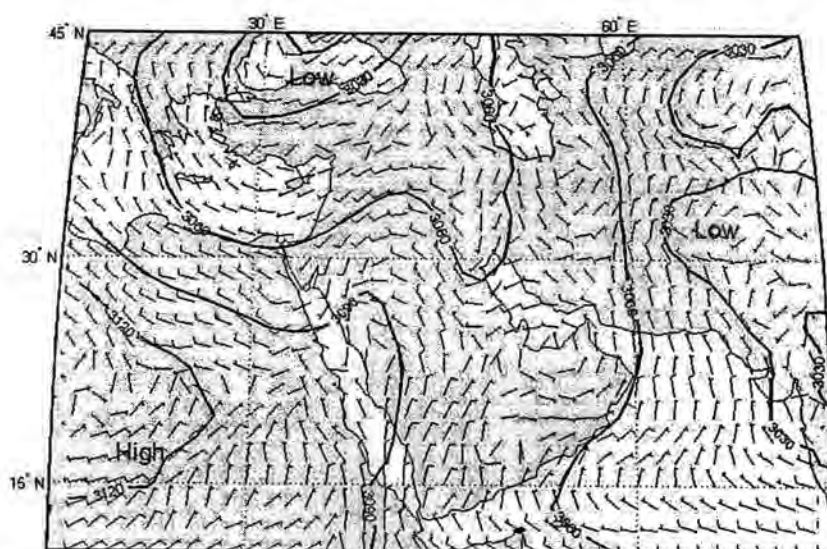


Figure-6: Actual wind and geopotential height 700hPa chart on July 1, 2010 at 00 UTC (base on ECMWF data set)

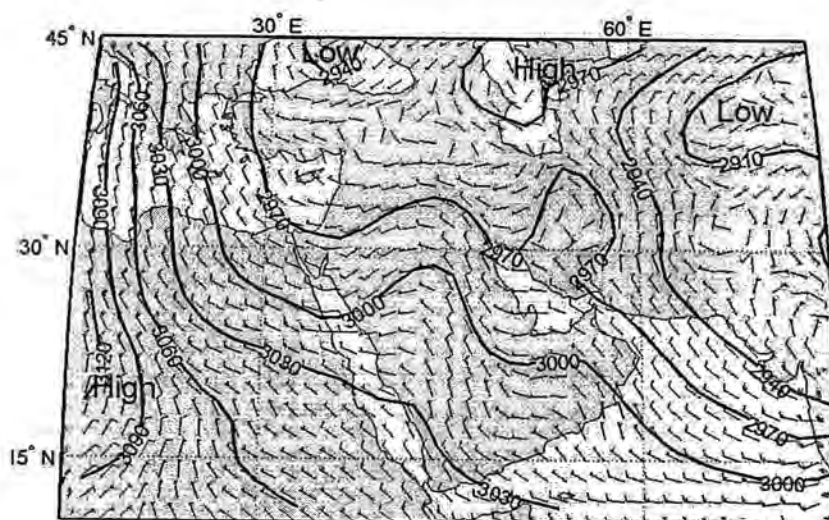


Figure-7: Predicted wind and geopotential height 700hPa chart valid to July 1, 2010 at 12 UTC

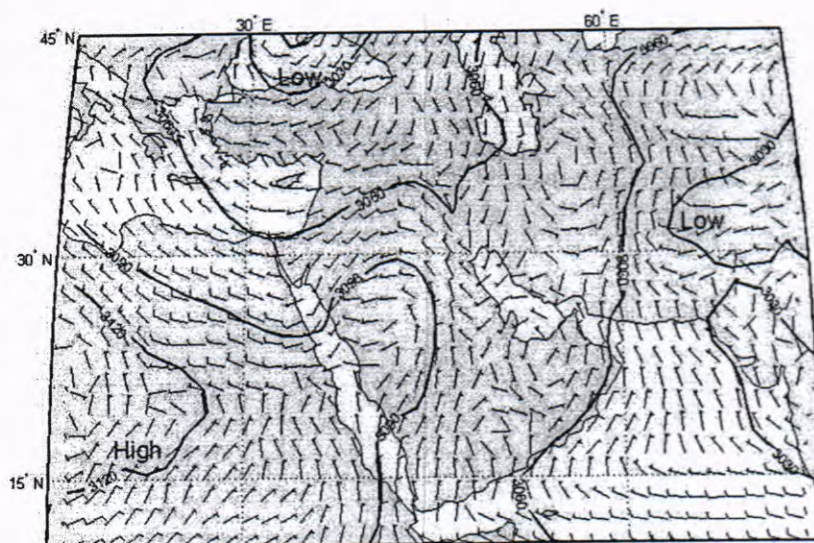


Figure-8: Actual wind and geopotential height 700hPa chart on July 1, 2010 at 12 UTC (base on ECMWF data set)

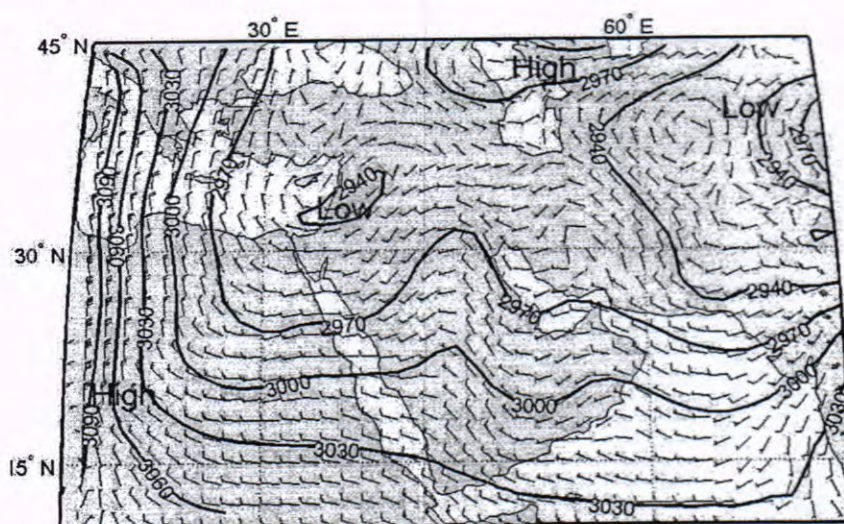


Figure-9: Predicted wind and geopotential height 700hPa chart valid to July 2, 2010 at 00 UTC

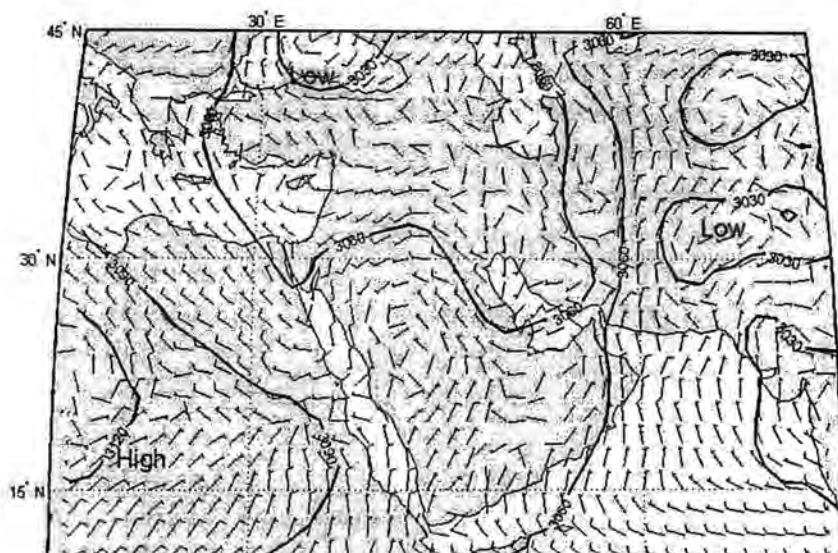


Figure-10: Actual wind and geopotential height 700hPa chart on July 2, 2010 at 00 UTC (base on ECMWF data set)

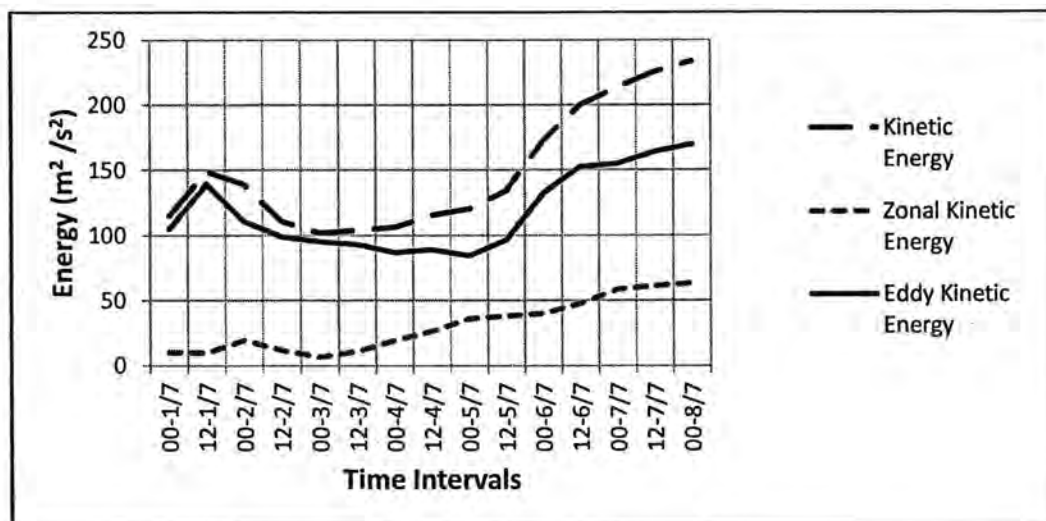


Figure-11: Averages of kinetic energy, zonal kinetic energy, and eddy kinetic energy of the period from 1 to 8 July 2010 at 12 hour prediction intervals.

CONCLUSIONS

In this paper we have reviewed the Non-Divergent Barotropic Model literature and applied this model for Middle East region for two sets of initial values. Prediction of wind and geopotential heights at 700 hPa level was achieved for 1st January 2010 data set. The results revealed that the model did not have a skill over the domain of the integration. The failure of this model in simulating this case study appears to be due to the crucial role of convection and associated divergent motions which is not taken into account because the assumption of nondivergency.

Further computations were done for the invariants of kinetic energy, zonal kinetic energy, and the eddy kinetic energy. Results of These entire invariants take the same trend with maximum values within 4th and 5th of January. This may belong to the impact of the arrival of the low pressure system in these days. The same experiment was carried out for 1st July 2010 with fixing the other parameters. The prediction in this case showed a better skill than those of January. However, the results are affected significantly by the inialization process for the original data, i.e. this process may generate small errors that could grow up gradually through the subsequent steps of integration. Owing to the relatively simple nature of this dynamic model, the determination and application of boundary conditions may be inaccurate which in turn cause a significant error. Results of the computations of the invariants of kinetic energy, zonal kinetic energy, and eddy kinetic energy show that the invariants increased slightly with time intervals. Also, it was found that the kinetic energy is about ten times less than the kinetic energy in the January case. That was a result of the activity of the energetic low pressure systems in winter.

REFERENCES

1. Haltiner, G. J., and R. T. Williams: Numerical prediction and dynamic meteorology. 2nd ed., Wiley, New York, (1980).
2. Wallace, J. M. and P. V. Hobbs: Atmospheric sciences - an introductory survey. 2nd ed., Elsevier, Inc., (2006).
3. Mak, M.: Atmospheric dynamics. Cambridge University Press, (2011).
4. Krishnamurti, T. N. and L. Bounoua: An introduction to numerical weather prediction techniques. CRC Press, Inc., (1996).
5. Krishnamurti, T. N., H. S. Bedi, V. M. Hardiker, and L. Ramaswamy: An introduction to global spectral modeling. 2nd ed., Springer, (2006).
6. Holton, J. R.: An introduction to dynamic meteorology. 4th ed., Elsevier Academic Press, (2004).
7. Krishnamurti, T. N., A. Kumar, and X. Li: Results of extensive integrations with simple NWP models over the tropics during FGGE. *Tellus*, **39**, 152-160, (1987)
8. Jacobson, M. Z.: Fundamentals of atmospheric modeling. 2nd ed., Cambridge University Press, (2005).
9. Warner, T. T.: Numerical weather and climate prediction. Cambridge University Press, (2011).0

مجلة علوم المستنصرية

تصدر عن كلية العلوم الجامعة المستنصرية

رئيس التحرير
أ.د. رضا ابراهيم البياتي

هيئة التحرير

عضوا
عضوا
عضوا
عضوا
عضوا
عضوا
عضوا

د. انعام عبد الرحمن ملوكي
د. فائق فاضل القزاز
د. ايمان ناطق ناجي
د. ابراهيم رمضان عاكول
د. منعم حكيم الجبوري
د. عمر عباس حسن
د. كريم قاسم حسين
د. سعد عويد بديوي

الهيئة الاستشارية

رئيسا
عضوا
عضوا
عضوا
عضوا
عضوا

أ.د. طارق صالح عبد الرزاق
أ.د. حسن هاشم سلمان
أ.د. طارق سهيل نجم
أ.د. علي حسين دحية
أ.د. عبد المنعم صالح رحمن
أ.د. ليلى صالح العلي

الكادر الفني

همسة علي احمد
ميساء نزار مصطفى
فارانت هايك ساموئيل
شذى جاسم محمد

مجلة علوم المستنصرية

هي مجلة علمية رصينة تصدر عن عمادة كلية العلوم في الجامعة المستنصرية في تخصصات الكيمياء والفيزياء وعلوم الحياة وعلوم الحاسبات وعلوم الجو. تقوم المجلة بنشر البحوث العلمية التي لم يسبق نشرها في مكان آخر بعد إخضاعها للتقويم العلمي من قبل مختصين وباللغتين العربية او الانكليزية وتُصدر المجلة عددين سنوياً بكلا اللغتين.

تعليمات النشر في المجلة

1. يقدم الباحث طلباً تحريرياً لنشر البحث في المجلة ويكون مرفقاً بأربع نسخ من البحث مطبوعة على ورق ابيض قياس (A4, 21.6×27.9 cm) مع ترك حاشية بمسافة انج واحد لكل اطراف الصفحة ومطبوعة بأستخدام برنامج (Microsoft Word, 97-2003) بصيغة (doc.).
2. يرفق مع البحث ملخص باللغة العربية وآخر باللغة الإنجليزية على ان لا تزيد كلمات الملخص عن (150) كلمة.
3. عدد صفحات البحث لا تتجاوز 10 صفحة بضمنها الاشكال والجداول على ان تكون الاحرف بقياس 14 نوع (Time New Roman) وبمسافة مزدوجة بين الاسطر. وينبغي ترتيب اجزاء البحث دون ترقيم وبالخط العريض (Bold) كالآتي: صفحة العنوان، الخلاصة باللغة العربية، الخلاصة باللغة الإنجليزية، مقدمة، المواد وطرائق العمل (الجزء العملي)، النتائج والمناقشة، الاستنتاجات وقائمة المراجع.
4. 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.
5. ترقم الجداول والاشكال على التوالي حسب ورودها في المخطوط، وتزود بعناوين، ويشار إلى كل منها بالتسلسل نفسه في متن البحث.
6. يشار الى المصدر برقم يوضع بين قوسين بمستوى السطر نفسه بعد الجملة مباشرة [1]، [2]، [3] وهكذا. تطبع المصادر على ورقة منفصلة، ويستخدم الاسلوب الدولي المتعارف عليه عند ذكر مختصرات اسماء المجلات.
7. يتبع الاسلوب الاتي عند كتابة قائمة المصادر على الصفحة الاخيرة كالآتي: ترقيم المصادر حسب تسلسل ورودها في البحث، يكتب الاسم الاخير (اللقب) للباحث او الباحثين ثم مختصر الاسمين الاولين فعنوان البحث، مختصر اسم المجلة، المجلد، العدد، الصفحات الاولى والاخيرة، سنة نشر البحث. وفي حالة كون المصدر كتاباً يكتب بعد اسم المؤلف او المؤلفين عنوان الكتاب، الطبعة، الصفحات، سنة النشر، المؤسسة الناشرة، الدولة مكان الطبع. بخصوص اجور النشر يتم دفع مبلغ (50000) خمسون الف دينار عند تقديم البحث للنشر وهي غير قابلة للرد ومن ثم يدفع الباحث (25000) عشرون الف دينار اخرى عند قبول البحث للنشر.

جميع البحوث ترسل الى:

رئيس تحرير المجلة

أ.د. رضا ابراهيم البياتي

كلية العلوم- الجامعة المستنصرية

البريد الالكتروني: mustjsci@yahoo.com

المحتويات

رقم الصفحة	الموضوع
16-1	تحضير عدة مختبرية لقياس بعض خواص الماء الكيميائية ازهار محمود حليم، ليلي لطيف علوان و شذى علي شفيق
24-17	التأثير التثبيطي لراشح بكتريا <i>Lactobacillus rhamnosus</i> في نمو بكتريا <i>Staphylococcus aureus</i> وتكوينها الغشاء الحيوي جيهان عبدالستار سلمان ودجلة عبدالله علي مير
34-25	استخدام مستخلص طحالب <i>Chara sp.</i> لمعالجة تلوث المياه رويدة فاهم كامل ، أحمد عيدان الحسيني ، زينة محمد مهدي
42-35	دراسة تأثير التدخين على بعض المعايير الدموية و الكيموحيوية في مرضى السكري النوع الثاني زينب رشيد حميد عبد الكريم و علي شلش سلطان
48-43	الكشف عن جينات <i>vanA</i> و <i>vanB</i> بين عزلات بكتريا المكورات العنقودية والمعوية المقاومة لمضادتي Teicoplanin و Vancomycin محمد فرج المرجاني و مها مخلف كاظم و زينه عبد الصاحب هادي
56-49	تأثير المجال المغناطيسي على انبات بعض البذور سهاد علي شفيق ، شذى علي شفيق ، وفاء جميل رشيد
62-57	تأثير السماد الحيوي <i>Trichoderma harzianum</i> والسماد الكيميائي التراسول ماغنوم (NPK)Ultrasol Magnum على نمو نبات اللوبياء (<i>Vigna sinensis</i>) ديار صكبان علوان
80-63	دراسة هرمونية لتأثير بذور نبات الحبة الحلوة (الشمار) <i>Foeniculum</i> <i>vulgare</i> في الغدد اللبنية لاناث الجرذان ألفت قيس عبد الجبار و نوري محمد السوداني و سالم رشيد العبيدي
94-81	تحضير ودراسة حركية التحلل الضوئي لمعقدين جديدين للبلاتين (IV) مع مشتقين من المركب 4,3,1 اوكساديازول وصال متعب خميس
104-95	تأثير درجة الحرارة على المحتوى المائي للتربة لمدينة بغداد ثائر كاظم جواد و أسامة طارق الطائي

تحضير عدة مختبرية لقياس بعض خواص الماء الكيميائية

ازهار محمود حليم¹، ليلى لطيف علوان² و ثدى علي شفيق³¹مركز بحوث البيئة/الجامعة التكنولوجية²قسم الجودة والاعتمادية الجامعة التكنولوجية³قسم علوم الحياة/كلية العلوم لجامعة المستنصرية

تاريخ تقديم البحث 2012/12/6 - تاريخ قبول البحث 2013/6/24

ABSTRACT

Laboratory kit for measuring some chemical properties of water was prepared; this kit included eight tests like pesticides, bacteria, chrome, cadmium, cyanide, iron, nitrate and nitrite and calcium and magnesium assay.

The kit as a strip test contain all necessary solutions for each test with preserved the specialized of each test.

All solutions was loaded on cellulosic filter paper with dimensions (5×5) mm known sensitive zone, the concentration of intended element by color intensity and comprised the result with color chart of each elements prepared for this purpose.

All tests spent 30-60 seconds to appear and progress the color, except the bacterial assay needed 24-48 hrs to appear the final result.

The dip stick was so sensitive which reached to 0.01 µg in some tests in addition to this dip stick keep its activity for one month while we keep it in dry and dark place.

الخلاصة

تم تحضير عدة مختبرية تتضمن ثمان فحوصات للماء هي فحص المبيدات، فحص البكتيريا، فحص الكروم، فحص الكاديوم، فحص السيانيد، فحص الحديد، فحص النترات والنترات، وفحص الكالسيوم والمغنيسيوم. العدة عبارة عن شريط قياس Strip test يحتوي على كافة المحاليل الضرورية لاجراء الفحص المعني مع المحافظة على خصوصية كل فحص يتم تحميلها على ورقة ترشيح من السيلولوز بابعاد 5ملم×5ملم وتعرف بالمنطقة المتحسسة، ويتم قياس تركيز العنصر قيد الاختبار عن طريق ظهور اللون على المنطقة المتحسسة ومقارنة النتيجة مع دليل لوني خاص بكل فحص تم اعداده خصيصا لهذا الغرض. جميع الفحوصات المستخدمة في هذا البحث استغرقت وقت تراوح بين 30-60 ثانية لظهور وتطور اللون عدا فحص البكتيريا الذي احتاج الى فترة حضانة تراوحت بين 24-48 ساعة لحين قراءة النتيجة. كما ان الشريط يتميز بحساسيته العالية التي وصلت في بعض الفحوصات الى 0.01 ملغرام اي ان الشريط بإمكانه التحسس لتراكيز واطنة جدا من العنصر مما يعطي ميزة اخرى للاستخدام. كما ان الشريط يحتفظ بفعاليته الكيميائية والتفاعلية لمدة وصلت الى شهر عند حفظه في مكان بارد ومظلم وجاف ومن الممكن زيادة فترة فعاليته اذا ما تم تصنيعه وفق طريقة علمية صحيحة.

المقدمة

يعد الماء أهم العناصر البيئية وتأتي أهميته بعد الهواء مباشرة، يمثل اكبر المركبات الكيميائية الموجودة في الكائنات الحية ويكون حوالي 75% من الوزن الكلي لمختلف الخلايا ويتخلل الماء في أجزاء كل خلية اذ يحتاج الإنسان من 2.5-3 لتر يوميا من مياه الشرب بضمنها المياه الداخلة في تكوين الغذاء. كما ان معدل استهلاك الإنسان للمياه يوميا يعادل حوالي 35 غم مقابل 1 كغم من وزن الجسم. ويفقد جسمه يوميا حوالي 300-400 غم من هذه المياه عن طريق التنفس فقط [1، 2].

والماء شأنه شأن كل مكونات النظام البيئي يعاني من تراكم مستمر للملوثات بأشكالها المختلفة والتي تسبب التغير في خصائصه الطبيعية جراء الاستخدام المفرط وغير المبرمج والهادف للموارد الطبيعية فضلا عن التطور الصناعي الهائل وما ينتج عنه من مخلفات ونفايات سامة هددت ولا زالت تهدد حياة الكائنات الحية لذلك جاء تعريف التلوث المائي على انه أي تغير في الخصائص الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية للمياه والذي يسبب تغييراً في طبيعتها بطريقة مباشرة أو غير مباشرة بحيث تصبح المياه اقل أو معدومة الصلاحية للاستعمالات الطبيعية سواء

كانت للشرب أو للاستهلاك المنزلي أو الزراعي وغيرها، وهذا يعني التحول غير الملانم لمحيطنا الحيوي كله أو جزءه [3، 4].

نتيجة للتدهور المستمر في نوعية المياه بدأت بعض البلدان ومنها العراق في رصد نوعية مياهها ويضم مشروع رصد المياه التابع للنظام العالمي للرصد البيئي الذي بدأ العمل في تنفيذه عام (1977) بإنشاء 344 محطة ويتولى المشروع جمع البيانات عن زهاء (50) مؤشراً مختلفاً لنوعية المياه من بينها قياسات أساسية مثل الأوكسجين المذاب والمتطلب الحيوي للأوكسجين والبكتريا البرازية، فضلاً عن تحليل المكونات والملوثات الكيماوية [5، 6].

تحتاج عملية رصد نوعية المياه مختبرات على درجة عالية من التطور والتجهيز بالأجهزة- والمعدات المتطورة والمعقدة كجهاز امتصاص الطيف الذري Atomic spectrophotometer وجهاز الكروموتوغرافيا السائلة عالية الاداء High performance liquid chromatography والكروموتوغرافيا الغازية gas chromatography لقياس بعض المركبات العضوية في عينات الماء كالمبيدات والمركبات الهيدروكربونية والمشتقات النفطية وغيرها من المركبات، يحتاج هذا النوع من الاختبارات الوقت والكلفة العالية وكادر عمل ذو خبرة كبيرة لتحليل وحساب النتائج ومقارنتها بالحدود المسموح بها والموضوعة من قبل منظمة الصحة العالمية أو الجهات ذات العلاقة، فضلاً عن استحالة حمل هذه الاجهزة الى الحقل لاجراء الفحوصات انيا لذلك طور الباحثون مجموعة من الادوات التشخيصية تعرف الاوراق المتحسنة حيويًا bioactive sensor هي عبارة عن اداة متحسنة مثبتة على طور صلب تحمل معلومات عالية الخصوصية تتفاعل مع جزيئات يراد الكشف عنها ومعرفة تراكيزها [7].

ان استخدام الاوراق المتحسنة حيويًا للكشف عن المركبات العضوية وغير العضوية اصبح شائع الاستخدام في مجالات التحليل كافة، طبية، بيئية، صناعية، زراعية وغيرها من المجالات، لانها تمتاز بسهولة استخدامها وانخفاض كلفتها وتحسنتها العالي فضلاً عن خصوصيتها وقابليتها العالية للخرن و الحمل والنقل الى أماكن إجراء الفحص [8].

المواد وطرائق العمل

فحص المبيدات pesticide assay

المحاليل reagents

جميع المواد المستخدمة في البحث تم الحصول عليها من مناشيء عالمية بصورة نقية للاستخدامات المختبرية ولم يجري عليها اي تنقية اضافية.

حضرت جميع المحاليل كما ورد في [9].

محلول الترس: حضر بتركيز 10 ملي مولار في 5% من الميثانول بدالتين حامضيتين 7 و 8 لتحضر محلول الخزين من المبيدات والصبغة ويستعمل للاذابة وزيادة الالفة بين الانزيم والمبيد

محلول الخزين من مبيدي المالاثيون والكارباريل malathion and carbaryl

تحضر هذه المحاليل انيا ولا تستخدم لأكثر من ثلاث ساعات لتقليل الاخطاء الناتجة من التحلل السريع لهذه المواد، باذابة 0.1 مليلتر من محلول المبيد في لتر من محلول الترس بتركيز 10 ملي مولار باس هيدروجيني 7.

محلول صبغة الاندو فينيل اسيتيت (IPA) indo phenyl acetate حضر المحلول بتركيز نهائي 10 ملي مولار.

محلول الهلام sol-gel

استخدمت سلكات الصوديوم لاقتناص كل من الانزيم AChE والصبغة IPA على ورقة الاختبار حضر بأذابة 2.6 غم من سلكات الصوديوم و 5 غم من راتنج التبادل الايوني Dowex exchange resin في 10 مليلتر من الماء المقطر، عدل الاس الهيدروجيني الى 4 اذيب المزيج باستخدام المحرك المغناطيسي لمدة 5 دقائق رشح بورقة ترشيح Wattman 1 ثم عقم باوراق ترشيح ذات ثقوب بقطر 0.45 مايكرو ميتر.

محلول الانزيم : AchE solution

من دراسات سابقة وجد ان الاس الهيدروجيني الامثل لعمل كل من الانزيم ومحلول الصبغة هو 8 كما ان التركيز الامثل للانزيم 500 وحدة / مليلتر والتركيز الامثل للصبغة كان 0.5 ملي مولار لذلك استخدمت هذه القيم المثلى لكل من الاس الهيدروجيني وتركيز الصبغة والانزيم طيلة فترة التجربة.

تحضير شريط القياس .

استخدمت اوراق ترشيع نبيذة ذات ثقب بقطر 0.45 مايكروليتر، بابعاد (5×5) سم لتحميل المحاليل عليها باستخدام ماصة باستور زجاجية، تم اضافة مزيج من الكليسرول بتركيز 30% وال Triton X-100 بتركيز 0.1% قبل عملية التحميل لتقليل الشد السطحي للورقة وزيادة اللزوجة بعدها اضيفت وبالطريقة ذاتها طبقة من محلول السلكا المحضر في اعلاه، ثم طبقة من خليط الانزيم بتركيز 500 وحدة / مليلتر مع محلول الصبغة بتركيز 0.5 ملي مولار، ثم اضيفت طبقة ثانية من السلكا، تركت اوراق الترشيح لتجف بدرجة حرارة الغرفة لمدة 24 ساعة قطعت الى مربعات بابعاد (5×5) ملليمتر الصقت اوراق الترشيح على حامل من الورق المقوى بابعاد (10×0.5) سم لتكون جاهزة لاجراء الفحص .

طريقة اجراء الفحص

اخذت تراكيز متدرجة من المبيدين المالاتيون والكارباريل (سيطرة، 0.5، 1، 1.5، 2، 2.5، 5، 7.5، 10) ملي مولار في حاويات زجاجية سعة 10 مليلتر، غمست اوراق الترشيح المتحسنة في هذه التراكيز من المبيدين وتم مراقبة عملية ظهور وتطور اللون على اساس التركيز.

2. فحص البكتريا bacterial assay

أ. المحاليل reagents

حضرت جميع المحاليل لاجراء هذا الفحص كما ورد في [10] .

الوسط الزرعي H₂S medium .

حضر الوسط الزرعي بأذابة المواد ادناه في 50 مليلتر من الماء المقطر باستخدام جهاز المحرك المغناطيسي وبتركيز X20 عدل الاس الهيدروجيني الى 6.8، (ببتون 20 غم، سترات الامونيوم الحديدية 0.75 غم، ثايوسلفات الصوديوم 1 غم، سيستين 0.25 غم فوسفات الصوديوم ثنائية الهيدروجين 1.5 غم).

تحضير شريط القياس H₂S strip preparation حضر شريط القياس باضافة 10 مليلتر من الوسط المحضر في اعلاه الى ورقة ترشيح نوع Wattman 1، تركت ورقة الترشيح لتجف بدرجة حرارة 50 °م لمدة 24 ساعة قسمت الى ثمانية اجزاء متساوية ووضعت في حاوية زجاجية للتعقيم بدرجة حرارة 121 °م تحت ضغط 15 بار / انج المربع لمدة 15 دقيقة لتكون جاهزة لاجراء الفحص .

ب. طريقة اجراء الفحص

للتأكد من عمل اشرطة القياس المحضرة في الفقرة اعلاه اخذ 10 مليلتر من الماء المقطر المعقم والحاوي على اعداد متدرجة من بكتريا *E coli* (سيطرة، 100، 1000، 10000، 100000) خلية / ملليمتر غمس في كل حاوية زجاجية قطعة من شريط القياس المجفف والمعقم والمحضر في الفقرة اعلاه، حضنت الانابيب بدرجة حرارة 37 °م لمدة 24 ساعة بعدها قرأت النتيجة.

3. فحص الكروم Chrome assay

أ. المحاليل reagents

جميع المحاليل المستخدمة في هذا الفحص حضرت وفق المصدر [11] .

المحلول الخزين للكروم

حضر باذابة 0.282 غم من داكرومات البوتاسيوم ($K_2Cr_2O_7$) لتحضير المحلول الخزين بتركيز نهائي 100 ملغم /لتر وحضرت مجموعة من التراكيز (سيطرة، 0.01، 0.05، 0.1، 1، 5، 10) ملغم /لتر لاجراء الاختبار عليها.

محلول الداى فينيل كاربازايد Di phenyl carbazide solution
حضر هذا المحلول من اذابة 0.5 غرام في 50 مليلتر من الاسيتون حرك المحلول لحين الذوبان التام، حفظ في قنينة معتمة لحين الاستخدام.

محلول تراي كابريل مثيل امونيوم ammonium tricapryl methyl solution
حضر المحلول باذابة 0.1 غرام في 100 مليلتر من الاسيتون حرك الخليط لحين الذوبان التام، حفظ في قنينة معتمة لحين الاستخدام.

ب. تحضير شريط القياس

استخدمت اوراق ترشيح نبيذة ذات ثقب بقطر 0.45 مايكروليتر، بابعاد (5×5) سم لتحميل المحاليل الصقت اوراق الترشيح على حامل من الورق المقوى بابعاد (10×0.5) سم لتكون جاهزة لاجراء الفحص، غمست اوراق الترشيح في خليط مكون من 0.2% داى فينيل كاربازايد و 0.1% تراي كابريل مثيل امونيوم في الاسيتون لمدة خمس دقائق ، بدرجة حرارة الغرفة، بعدها جففت اوراق الترشيح بالهواء وقطعت الى شرائح بابعاد (5×5) ميليمتر

الصقت اوراق الترشيح على حامل من الورق المقوى بابعاد (10×0.5) سم لتكون جاهزة لاجراء الفحص.

ت. طريقة اجراء الفحص

اخذت تراكيز متدرجة من محلول الكروم (سيطرة، 0.01، 0.05، 1، 5، 10) ملغم /لتر في حاويات زجاجية سعة 10 مليلتر ، غمست اوراق الترشيح المتحسنة في هذه التراكيز ولمدة 10 ثانية، ازيل المحلول الزائد من ورقة القياس وتم مراقبة عملية ظهور وتطور اللون على اساس التركيز.

4. فحص الكاديوم Cadmium assay

جميع المحاليل المستخدمة في هذا الفحص حضرت وفق المصدر [12].
أ. المحاليل

المحلول الخزين للكاديوم

حضر باذابة 0.236 غم من نترات الكاديوم $Cd(NO_3)_2$ من الماء المقطر ليصل الى تركيز نهائي مقداره 100 ملغم /لتر، حضرت مجموعة من التراكيز من المحلول الخزين (سيطرة، 0.01، 0.05، 1، 5، 10) ملغم /لتر لاجراء الاختبار عليها.

محلول 2-hydroxy-4-n-butoxy-5-bromopropiophenone thiosemicarbazone
حضر بتركيز نهائي مقداره $10 \times 5 \times 10^{-4}$ مولار باذابة كمية مناسبة من هذه المادة في 100 مل من البنزن، عدل الاس الهيدروجيني الى 10 واستخدم كمحلول كاشف لانه يتفاعل مع ايون الكاديوم في المحيط القاعدي بدرجة حرارة الغرفة ليعطي لون اصفر يمكن قياسه طيفيا عند طول موجي 440 نانو متر.

ب. تحضير شريط القياس

استخدمت اوراق ترشيح نبيذة ذات ثقب بقطر 0.45 مايكروليتر، بابعاد (5×5) سم، غمست اوراق الترشيح في 10 مل من محلول 2-hydroxy-4-n-butoxy-5-bromopropiophenone thiosemicarbazone لمدة 48 ساعة، بدرجة حرارة الغرفة، جففت بالهواء وقطعت الى شرائح ابعاد (5×5) ميليمتر، الصقت اوراق الترشيح على حامل من الورق المقوى بابعاد (10×0.5) سم لتكون جاهزة لاجراء الفحص.

ت. طريقة اجراء الفحص عليها والإحتياجات المائية. لا يمكن فصلها عن التنميه ، حتى ان

أخذت تراكيز متدرجة من محلول الكاديوم (سيطرة، 0.01، 0.05، 1، 5، 10) ملغم/لتر في حاويات زجاجية سعة 10 مليلتر، غمست أوراق الترشيح المتحسنة في هذه التراكيز ولمدة 10 ثانية، أزيل المحلول الزائد من ورقة القياس وتم مراقبة عملية ظهور وتطور اللون على أساس التركيز.

5. فحص السيانييد الحر Free Cyanide assay

جميع المحاليل المستخدمة في هذا الفحص حضرت وفق المصدر [13].

أ. المحاليل والكواشف

المحلول الخزين للسيانييد

حضر محلول الخزين بأذابة 6.5 غم من مادة سيانييد البوتاسيوم في 1000 مليلتر من حامض الكبريتيك المخفف بتركيز 0.01 مولار (0.533 مليلتر من الحامض المركز في 1000 مليلتر من الماء المقطر) ليصبح التركيز النهائي للسيانييد 6.5 ملغم/لتر حضرت مجموعة من التراكيز من المحلول الخزين (سيطرة، 0.027، 0.054، 0.135، 0.67، 1.35) ملغم/لتر وذلك بإضافة حجوم معلومة من محلول سيانييد البوتاسيوم إلى 100 مليلتر من حامض الكبريتيك المخفف لأجراء الاختبار عليها.

ب. محلول حامض البيكريك

حضر بإضافة 2.56 غم من المحلول المركز لهذا الحامض إلى 100 مليلتر من الماء المقطر.

محلول كاربونات الصوديوم

حضر بأذابة 5 غم من كاربونات الصوديوم في 100 مليلتر من الماء المقطر .

محلول البكريت القاعدي

حضر المحلول بإضافة حجوم متساوية من حامض البكريك المحضر أعلاه إلى محلول كاربونات الصوديوم، يمزج المحلولين جيداً لحين الحصول على محلول قاعدي .

ت. تحضير شريط القياس

استخدمت أوراق ترشيح نبيذة ذات ثقب بقطر 0.45 مايكروليتر، بأبعاد (5×5) سم، غمست أوراق الترشيح في 10 مل من محلول البكريت القاعدي لمدة ساعتين، بدرجة حرارة الغرفة، جففت بالهواء وقطعت إلى شرائح أبعاد (5×5) ميليمتر، الصقت أوراق الترشيح على حامل من الورق المقوى بأبعاد (10×0.5) سم لتكون جاهزة لأجراء الفحص .

ث. طريقة إجراء الفحص

أخذت تراكيز متدرجة من محلول السيانييد (سيطرة، 0.027، 0.054، 0.135، 0.67، 1.35) ملغم/لتر في حاويات زجاجية سعة 10 مليلتر، غمست أوراق الترشيح المتحسنة في هذه التراكيز ولمدة 10 ثانية، أزيل المحلول الزائد من ورقة القياس وتم مراقبة عملية ظهور وتطور اللون على أساس التركيز.

6. فحص الحديد

جميع المحاليل المستخدمة في هذا الفحص حضرت وفق المصدر [14].

أ. المحاليل والكواشف

محلول الخزين للحديد

حضر محلول الخزين بأذابة 0.07 غم من مادة كبريتات الحديدوز الامونياكي $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2$ في 1000 مليلتر، أضيف مقدار 2.5 مليلتر من حامض الكبريتيك المركز إلى محلول الخزين .

محلول الفينينثرولين مونوهيدريت

حضر المحلول بأذابة 0.1 غم من 10-phenanthroline monohydrate في 100 مليلتر من الماء المقطر

محلول الهيدروكسيل امين
حضر بأذابة 10 غم من الهيدروكسيل امين هايدرو كلورايد في 100 مليلتر من الماء المقطر .
محلول خلاص الصوديوم
حضر بأذابة 10 غم من خلاص الصوديوم في 100 مليلتر من الماء المقطر .

ب. تحضير شريط القياس
استخدمت اوراق ترشيح Wattman-1، بأبعاد (5×5) سم الصقت اوراق الترشيح على حامل من الورق المقوى بأبعاد (10×0.5) سم لتحميل المحاليل عليها، حضر مزيج من المحاليل التالية (محلول الفينيلثيولين مونوهايدريت، محلول الهيدروكسيل امين، محلول خلاص الصوديوم) بإضافة حجوم متساوية من المحاليل الثلاثة بدرجة حرارة الغرفة، غمست اوراق الترشيح لمدة ساعة ثم تركت لتجف بدرجة حرارة الغرفة لمدة 48 ساعة قبل استخدامها .

طريقة اجراء الفحص
اخذت تراكيز متدرجة من محلول الحديد (سيطرة، 0.02، 0.05، 0.1، 1.35) ملغم /لتر في حاويات زجاجية سعة 10 مليلتر، غمست اوراق الترشيح المتحسنة في هذه التراكيز ولمدة 10 ثانية، ازيل المحلول الزائد من ورقة القياس وروقت عملية ظهور وتطور اللون على اساس التركيز.

7. فحصي النترات والنترت
جميع المحاليل المستخدمة في هذا الفحص حضرت وفق المصدر [15] .

ا. المحاليل والكواشف
محلول الخزين للنترات
حضر محلول الخزين لايوني النترات والنترت بأذابة 50 ملغرام من كل من نترات الصوديوم ونترت الصوديوم كل على انفراد في لتر من الماء المقطر منزوع الايونات لنحصل على تركيز نهائي من كلا المحلولين مقداره 50 ملغرام/لتر.

محلول الخزين من الصبغة
حضر بأذابة 1.25 غم من النافثول الى 100 مليلتر من الايثانول المطلق ترك الخليط على خلاط مغناطيسي لمدة ساعة واحدة للتجانس، رشح المحلول باستخدام اوراق ترشيح Wattman-1 وخن في زجاجة داكنة بدرجة حرارة الغرفة لحين الاستخدام.

محلول العمل من الصبغة
اخذ مقدار 0.1 مليلتر من محلول الصبغة الخزين ومزج مع حامض الكبريتيك المخفف بنسبة نهائية تصل الى 12.5 % (حجم/حجم) .
خليط المحاليل

حضر بأذابة 0.08 غرام من حامض السولفانيليك و1.875 غم من خلاص الصوديوم و0.375 غم من مسحوق الزنك في 100 مليلتر من الماء المقطر منزوع الايونات خزن المحلول في قنينة داكنة لحين الاستخدام.

محلول هيدروكسيد الصوديوم
حضر المحلول بأذابة 20 غرام من مسحوق هيدروكسيد الصوديوم في 100 مليلتر من الماء المقطر منزوع الايونات للحصول على نسبة نهائية هي 20 % (وزن /حجم).

ب. تحضير شريط القياس
استخدمت اوراق ترشيح Wattman-1، بأبعاد (5×5) سم الصقت على حامل من الورق المقوى بأبعاد (10×0.5) سم لتحميل المحاليل عليها، مزجت حجوم متساوية من المحاليل التالية (محلول العمل من الصبغة، خليط من المحاليل، محلول هيدروكسيد الصوديوم) والمحضرة في الفقرات اعلاه بدرجة حرارة الغرفة، غمست اوراق الترشيح لمدة ساعة كاملة لتحميل المحاليل عليها، تركت لتجف بدرجة حرارة الغرفة لمدة 48 ساعة .

طريقة اجراء الفحص

اخذت تراكيز متدرجة من محلول النترات (سيطرة، 0.2، 0.5، 1، 5، 10، 25، 50) ملغم /لتر ومحلول النتريت (سيطرة، 0.01، 0.05، 1، 5، 10) ملغم /لتر في حاويات زجاجية سعة 10 مليلتر، غمست اوراق الترشيح المتحسنة في هذه التراكيز ولمدة 10 ثانية، ازيل المحلول الزائد من ورقة القياس وروقت عملية ظهور وتطور اللون على اساس التركيز.

8. فحص الكالسيوم والمغنيسيوم

حضرت المحاليل الخاصة بالفحص وفق المصدر [16].

المحاليل والكواشف

محلول الخزين من الكالسيوم و المغنيسيوم

حضر المحلولين باذابة 200 ملغم من مسحوق كاربونات الكالسيوم CaCO_3 في لتر من الماء المقطر و168 ملغم من مسحوق كاربونات المغنيسيوم MgCO_3 في لتر من الماء المقطر للحصول على تركيز نهائي من المحلولين والبالغ 2 مولار .

ب . تحضير الغشاء الحساس لايوني الكالسيوم والمغنيسيوم

حضر الغشاء من خلط 25 ملغم من polyvinyl chloride و 63 ملغم من tributylphosphate (TBP) و0.85 ملغم من صبغة Nile blue و0.71 ملغم من sodium diocetylphthalate (DOP) tetrakis chlorophenyl borate (TCPB) المركبات اعلاه في مليلتر واحد من tetrahydrofuran (THF) مزجت المكونات جيداً باستخدام ماصة دقيقة، اضيف حجم 20 مايكروليتر من الخليط على ورقة بوليستر بابعاد (14×40) مليلتر وفرشت برفق للحصول على طبقة رقيقة بسمك 0.5 مليليت، ترك الغشاء ليجف في جو مشبع ببخار (THF) لصق الغشاء الحساس المصنع على حامل من الورق المقوى بابعاد (10×0.5) سم .

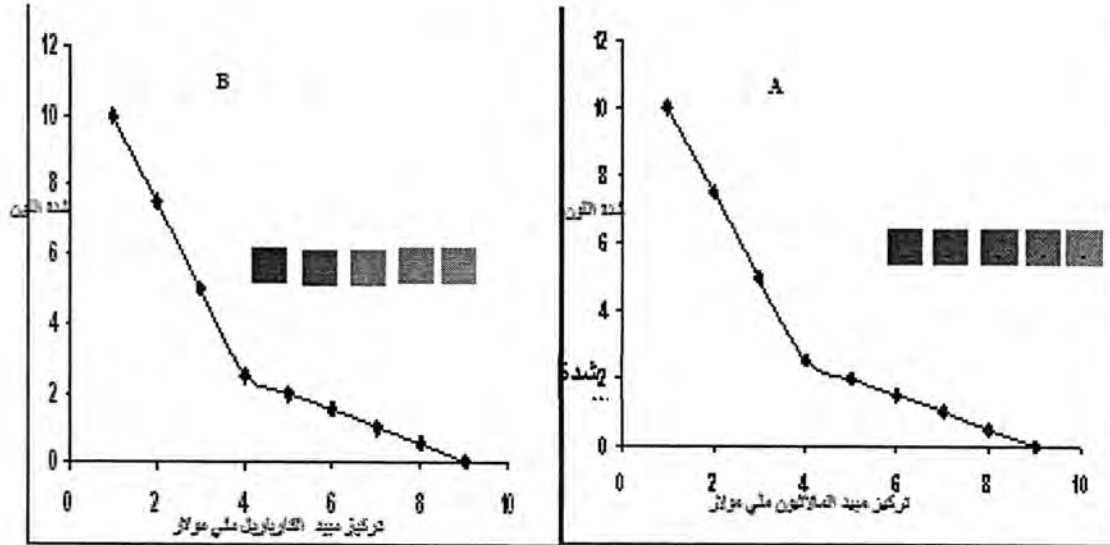
اخذت تراكيز متدرجة من محلول كاربونات الكالسيوم (سيطرة، 50، 75، 100، 125، 250، 500) ملغم /لتر ومحلول كاربونات المغنيسيوم (سيطرة، 1، 5، 10، 25، 50، 100) ملغم /لتر في حاويات زجاجية سعة 10 مليلتر، غمست اوراق الترشيح المتحسنة في هذه التراكيز ولمدة 10 ثانية، ازيل المحلول الزائد من ورقة القياس وتم مراقبة عملية ظهور وتطور اللون على اساس التركيز.

النتائج والمناقشة

فحص المبيدات

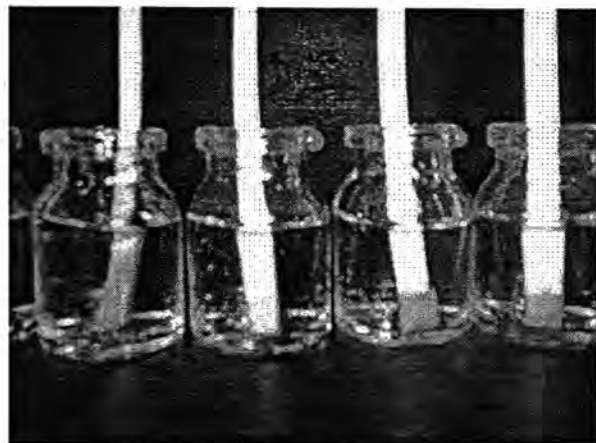
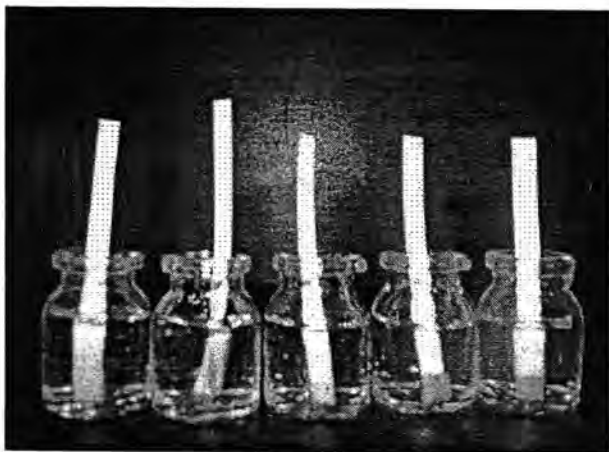
يتميز الفحص بالسرعة والحساسية العالية، يظهر من الشكل 1 ان تطور اللون في شريط القياس مرتبط بمقدار تركيز المبيدات في المحلول، من الدراسات السابقة في مجال تطوير شريط قياس لتحديد تراكيز المبيدات في البيئة (تربة، مياه، غذاء) تم تحديد قيمة الدالة الحامضية المثلى والبالغة 8 والتركيز الامثل للانزيم AchE وحدة / مليلتر والتركيز الامثل للمادة المثبطة PVA 0.5 % وزن /حجم [9] لذلك تم اعتماد هذه القيم في اجراء الفحص .

ان حساسية الشريط عند التراكيز الواطنة من مبيد المالاتيون كانت اكبر منها عند مبيد الكارباريل وقد يعود السبب الى ان هذا المبيد يميل للارتباط بانزيم الاسيتايل كولين استريز عن التراكيز الواطنة



شكل-1: (A) العلاقة بين تركيز مبيد المالاثيون وشدة اللون في شريط القياس (B) العلاقة بين تركيز مبيد الكاربaryl وشدة اللون في شريط القياس

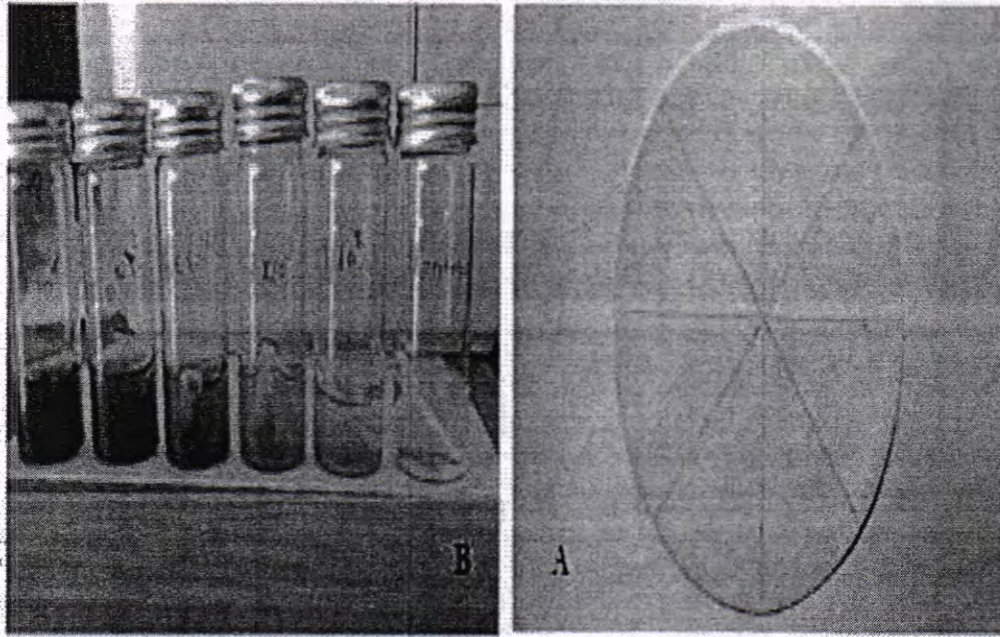
ان الاوراق البيولوجية المتحسنة المستخدمة في تحديد تركيز المبيد في عينة الماء تعتمد بصورة اساسية على الفعالية البيولوجية لجزيئة الانزيم اكثر من التركيب الكيميائي والخواص الفيزيائية للمبيد [17,18] حيث نجد كلما زاد تركيز المبيد انخفضت شدة اللون نتيجة التثبيط الحاصل في فعالية الانزيم حتى تصل ادنى مستوياتها عند التركيز 9 ملي مولار وفي كلا المجموعتين من المبيدات وكما هو واضح في الشكل 1 و2. وهذا ما اتفق مع دراسات عديدة في هذا المجال [19,20]. اعتمدت طريقة الاوراق البيولوجية المتحسنة واصبحت وسيلة جذب في الدراسات الطبية والبيئية لتحديد تراكيز العديد من المركبات الكيميائية لحساسيتها العالية وخصوصيتها الكبيرة في تعيين جزيئة واحدة فقط من بين خليط من المواد في العينة الواحدة. حيث تمتاز هذه الاوراق المعدة مختبريا بسرعة اجراء الفحص والتي تصل الى 3 دقائق، الحساسية العالية التي تصل الى 0.5 ملي مولار انخفاض الكلفة، قابلية الحمل الى اماكن مختلفة وسهولة الخزن والاستخدام.



شكل-2: (A) العلاقة بين تركيز مبيد المالاثيون وشدة اللون في شريط القياس عند التراكيز (0.5، 1، 5، 7.5، 9) ملي مولار، (B) العلاقة بين تركيز مبيد الكاربaryl وشدة اللون في شريط القياس عند التراكيز (0.5، 1، 5، 7.5، 9) ملي مولار

فحص البكتريا Bacterial assay

صمم هذا الفحص للكشف عن بكتريا القولون في عينة الماء، يمتاز هذا النوع من البكتريا بمعيشته داخل امعاء الكائنات من ذوات الدم الحار، وجودها في عينة الماء دليل تلوثه ببراز هذه الحيوانات، تعرف مجموعة بكتريا القولون بقابليتها الامراضية الشديدة التي تصل احيانا الى حدوث اوبئة نتيجة تلوث مياه الشرب بهذا النوع من البكتريا [20,21] لذلك سعت البلدان الى وضع محددات قاسية لوجود هذه البكتريا في مياه الشرب ففي المواصفة العراقية الزمت بعدم وجود خلية واحدة من هذه البكتريا لكل 100 مليلتر من ماء الشرب. يعتمد هذا الفحص على قابلية بكتريا الكولي فورم على انتاج المركب H_2S من هدم الحامض الاميني السيستين الحاوي على مجموعة SH في الوسط المحض، في هذا البحث اضيف الثايسولفات كمصدر للكبريت واستخدمت سترات الأمونيوم الحديدية ككاشف لوني. ينتج H_2S من اختزال الثيسولفات الذي يتفاعل مع املاح الحديد لانتاج راسب اسود غير ذائب من كبريتيد الحديد [22]. يلاحظ من الشكل 3 ان تركيز H_2S يعتمد بصورة اساسية على العدد الكلي لبكتريا القولون في عينة الماء، حيث يزداد الراسب الاسود بزيادة عدد البكتريا في عينة الماء، ويعتبر هذا الاختبار من الاختبارات سهلة الاجراء وغير المكلفة والتي لا تحتاج خبرة كبيرة لاجراءه كما يمكن اجراءه في البيت او الحقل او المختبر للتأكد من وجود او عدم وجود بكتريا القولون في عينة ماء الشرب .

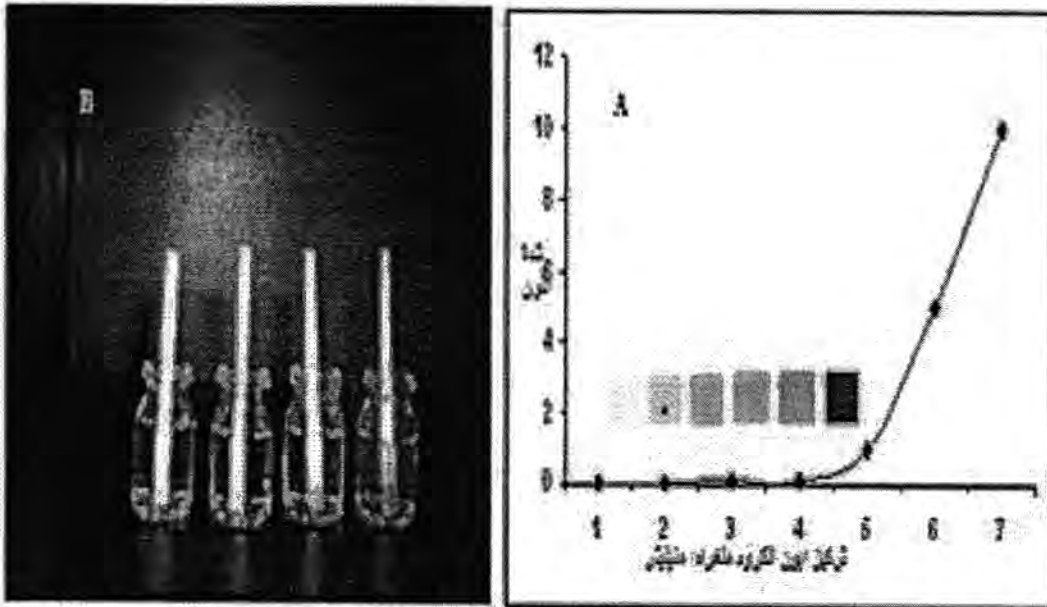


شكل-3: (A) ورقة ترشيح مشبعة بالوسط الزرعي الخاص بتنمية بكتريا القولون (B) عينات ماء حاوية على تراكيز متدرجة من بكتريا *E coli* من اليمين الى اليسار (1000000، 0، 100، 1000، 10000، 100000)

3. فحص الكروم Chrome assay

لاجراء فحص الكروم بطريقة الاوراق البيولوجية المتحسسة استخدمت اوراق ترشيح من نوع واتمان رقم واحد والتي تتكون من الياف لها قابلية امتصاص عالية للمحاليل المحملة عليها وتمثل وسط مناسب للتفاعل وظهور اللون خلالها، يحدث التفاعل اللوني بخطوتين اساسيتين الاولى باكسدة مركب الداى فينيل كاربازايد DPC الى DPCO بواسطة ايون الكروم السداسي $Cr(VI)$ ليتحول الى ايون الكروم ثلاثي التكافؤ $Cr(III)$ والذي يرتبط مع DPCO ليكون المعقد اللوني DPCO- $Cr(III)$ الذي يظهر باللون القرمزي، تعتمد شدة اللون على تركيز ايون

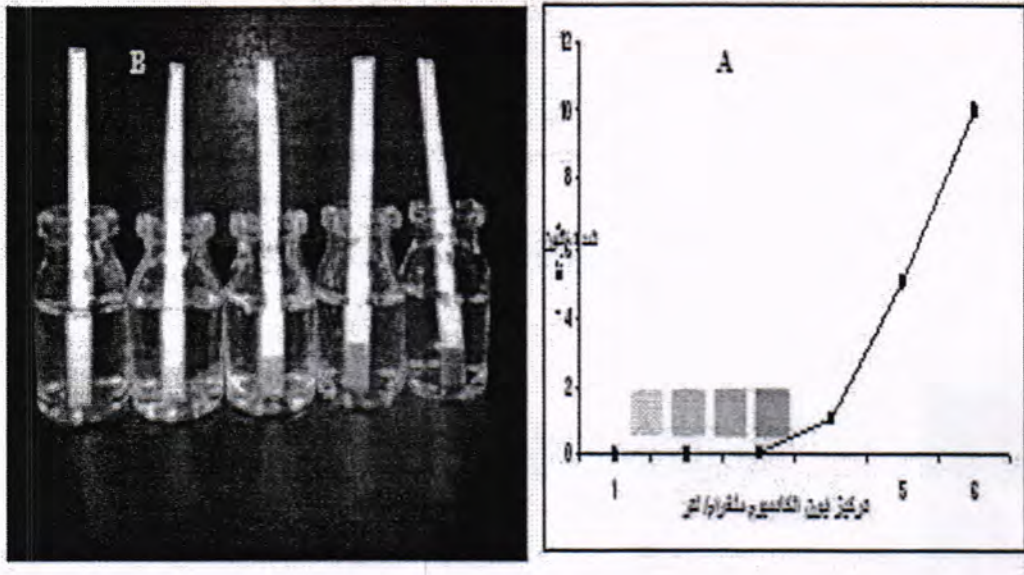
الكروم في المحلول كما وتعتمد على قيمة الدالة الحامضية [23]. امتصاصية هذا المعقد اللوني يمكن قرائتها على الطول الموجي 550 نانو ميتر. يظهر اللون حال غمس الشريط المحمل عليه محلول الداي فينيل كاريزايد في محلول الكروم، لكن جزء من اللون يمكن ان يتسرب الى المحلول لذلك تم وضع مادة بوليميرية لمنع التسرب الحاصل في المعقد اللوني هذه المادة البوليميرية هي تراي كابريل مثيل امونيوم كما ان زمن الغمس تم تحديده ب30 ثانية للحصول على نتيجة ايجابية في هذا الفحص .



شكل-4: (A) العلاقة بين تركيز عنصر الكروم وشدة اللون في شريط القياس التراكيز من اليمين الى اليسار (0، 0.01، 0.05، 1، 5، 10)، (B) العلاقة بين تركيز عنصر الكروم وشدة اللون في شريط القياس التراكيز من اليمين الى اليسار (0، 0.01، 0.05، 1، 5، 10)

4. فحص الكادميوم

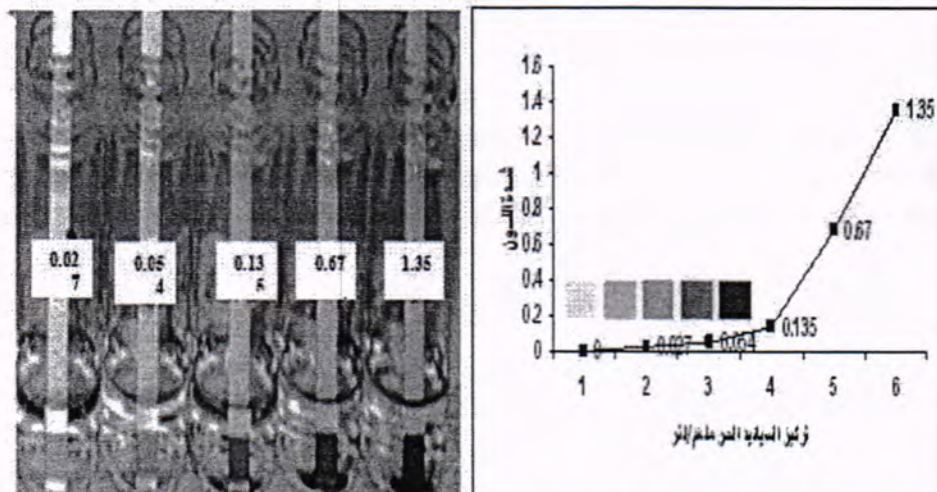
يلاحظ في شكل 5 ان شدة اللون تعتمد على تركيز الكادميوم في المحلول كما ان ظهور وتطور اللون ناشيء من اتحاد ايون الكادميوم بالمركب هايدروكسي بيوتكسي بروموبروموفينون ثايوسيمي كاربازون في المحيط القاعدي لتكوين معقد ثابت لونه يتراوح بين الاصفر الى الاصفر المحمر وافضل ظهور للون عند دالة حامضية تصل الى 10، يستخدم هذا الفحص في كشف وتحديد تركيز ايون الكادميوم عند تركيز يصل الى 1 مايكروغرام /ملييلتر من المحلول اي ان الفحص ذو حساسية عالية ويمكن استخدامه في الكشف عن الكادميوم في المحاليل المحضرة مختبريا وفي عينات الماء ومحاليل التربة المأخوذة من مواقع يشك باحتوائها على هذا العنصر علما ان المواصفة العراقية لوجود عنصر الكادميوم في عينة الماء هي 0.003 ملغم / لتر في حين ان المواصفة الصادرة من منظمة الصحة العالمية لعام 2008 تقتضي بأن لايزيد تركيز الكادميوم في عينة ماء الشرب عن 0.005 ملغم /لتر [24].



شكل-5: (A) العلاقة بين تركيز عنصر الكاديوم وشدة اللون في شريط القياس التراكيز من اليمين الى اليسار (0 ، 0.01 ، 0.05 ، 1 ، 5 ، 10) ملغرام/لتر ، (B) العلاقة بين تركيز عنصر الكاديوم وشدة اللون في شريط القياس التراكيز من اليمين الى اليسار (0 ، 0.01 ، 0.05 ، 1 ، 5 ، 10) ملغرام/لتر

5. فحص السيانييد

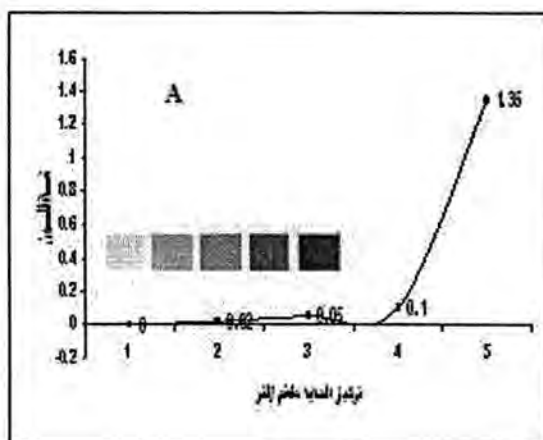
يعتبر فحص السيانييد في عينات الماء من الفحوصات المهمة والضرورية وتأتي اهميته من سميته العالية، تم قياس تركيز السيانييد الحر فقط في هذا الفحص، اعتمد الفحص اللوني لهذا العنصر على تكوين معقد لوني ثابت ناتج من تفاعل السيانييد الحر مع حامض البكريكتكوين معقد لوني يتراوح بين الوردي الى الارجواني وتعتمد شدة اللون على تركيز السيانييد في المحلول وكما هو واضح في الشكل 6.



شكل-6: (A) العلاقة بين تركيز السيانييد الحر وشدة اللون في شريط القياس التراكيز من اليمين الى اليسار (0.027 ، 0.054 ، 0.135 ، 0.67 ، 1.35) ملغم/لتر ، (B) العلاقة بين تركيز السيانييد الحر وشدة اللون في شريط القياس التراكيز من اليمين الى اليسار (0.027 ، 0.135 ، 0.054 ، 0.67 ، 1.35) ملغم/لتر

6. فحص الحديد:

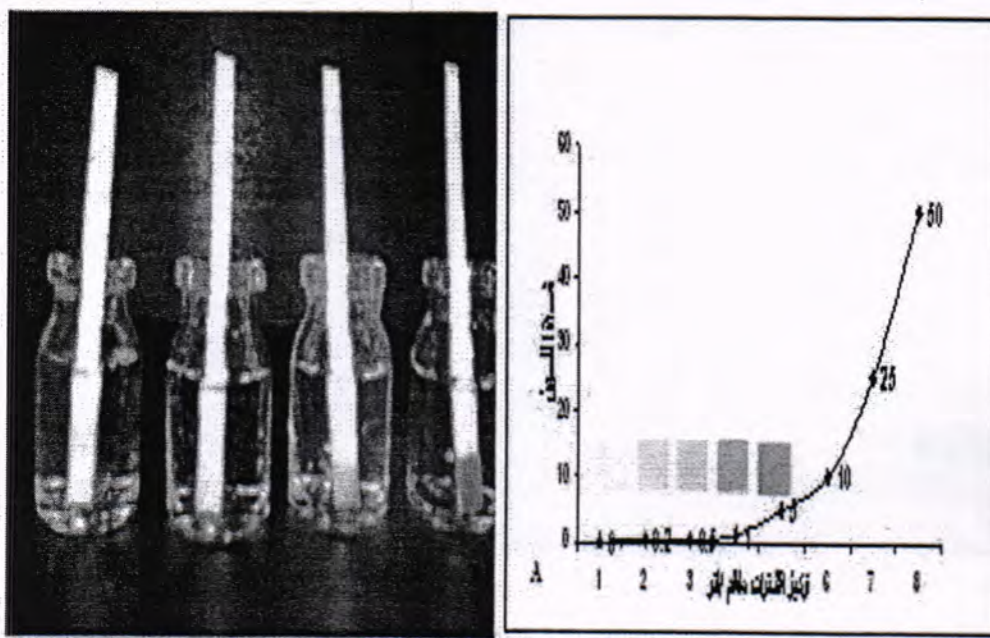
من الشكل 7 يمكن ان نلاحظ مقدار التغير باللون الحاصل نتيجة الزيادة في تركيز ايون الحديدوز، ان التفاعل بين ايون الحديدوز Fe^{2+} والمركب phenanthroline - 10, 1, سيكون معقد لوني ثابت احمر اللون يمكن قراءة امتصاصه عند طول موجي 508 نانومتر، لا تعتمد شدة اللون على قيمة الدالة الحامضية ويمكن ان يتكون هذا المعقد عند مدى من الدالة الحامضية تتراوح بين 2-9 ولا يتغير اللون بمرور الوقت مع ملاحظة ان الحديد يجب ان يكون بهيئة ايون الحديدوز لذلك يجب وضع عامل مختزل (Hydroxyl amine) لتحويل ايون الحديدك الى ايون الحديدوز [14].



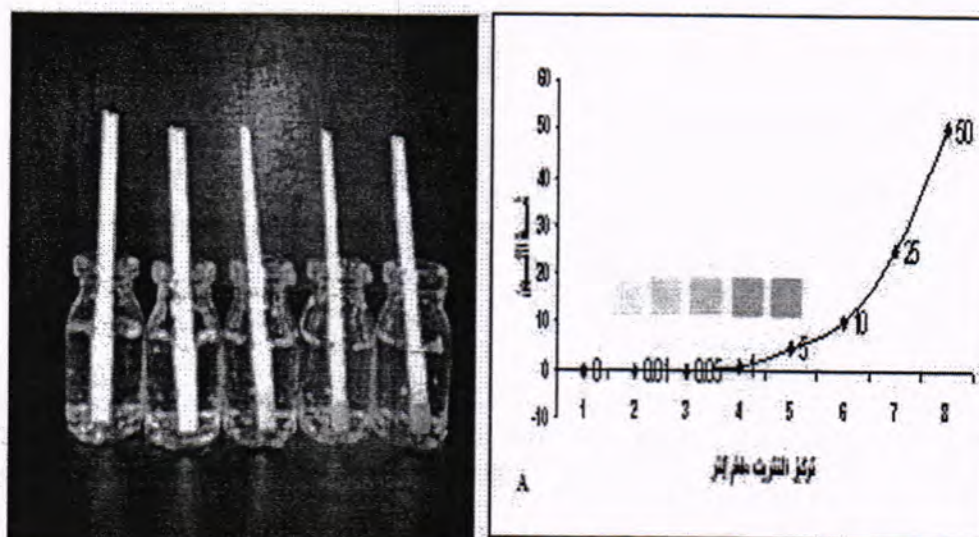
شكل 7: (A) العلاقة بين تركيز الحديد وشدة اللون في شريط القياس التراكيز من اليمين الى اليسار (1.35 ، 0.1 ، 0.05 ، 0.02 ، 0.0) ملغرام/لتر، (B) العلاقة بين تركيز عنصر الحديد وشدة اللون في شريط القياس التراكيز من اليمين الى اليسار (1.35 ، 0.1 ، 0.05 ، 0.02 ، 0.0) ملغرام/لتر

7. فحصي النترا والنتريت :

يعتبر ايوني النترا والنتريت الشكل الاخير لمركبات النتروجين الناتجة من اكسدة المركبات العضوية، يتراوح تركيز النترا في المياه 0-50 ملغرام /لتر والحد الاقصى المسموح به حسب المواصفة العراقية لعام 2001 هو 50 ملغرام /لتر في حين ان الحد الاقصى المسموح به لايون النتريت تصل الى 3 ملغرام /لتر. تعد هذه التراكيز عالية اذا ما قورنت بالاثار الصحية المترتبة من هذين الايونين لذلك تم تصميم شريط قياس من اوراق بيولوجية متحسسة للكشف عن تراكيز هذين الايونين في عينات من المياه التي تكون حاوية على مدى من هذين الايونين. يعتمد هذا الاختبار على اختزال ايون النترا بالزنك وتحويله الى ايون النتريت الذي بدوره يتفاعل مع حامض السلفونيليك ومحلول الصبغة N-1-naphthylethylendiamine ليكون معقد لوني وردي الى ارغواني اللون يعتمد لونه على تركيز النترا والنتريت في المحلول [15] وكما هو واضح في الشكل 8 و 9 .



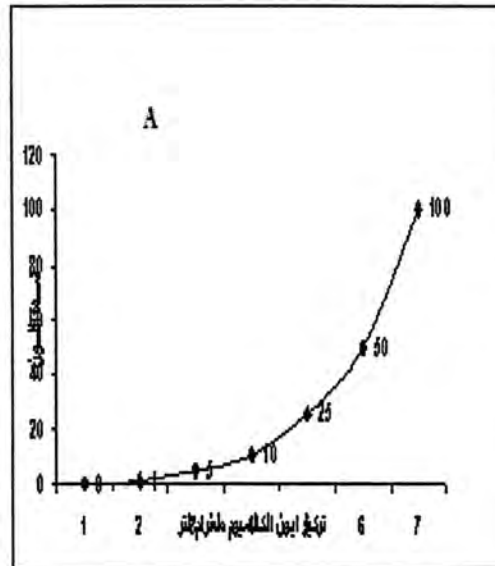
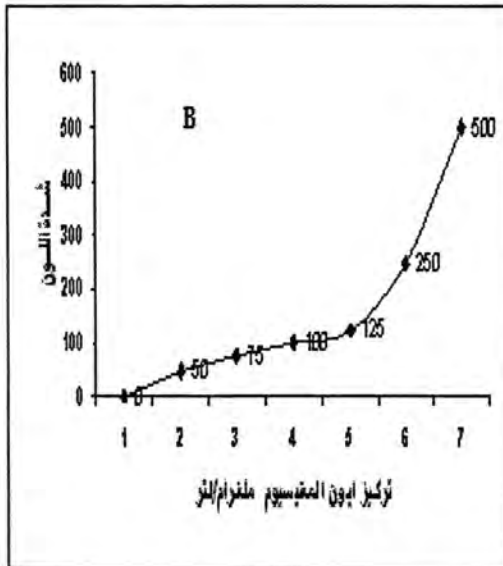
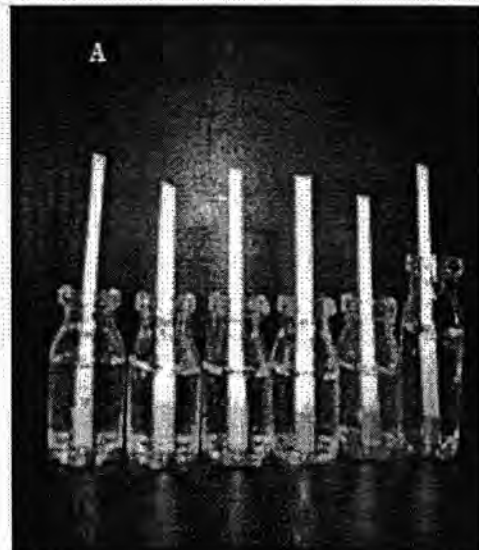
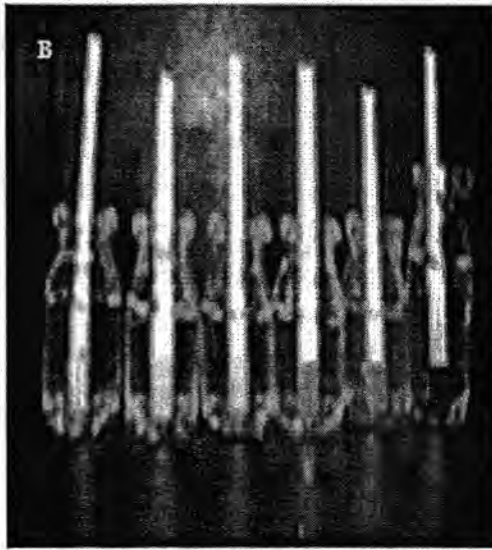
شكل-8: (A) العلاقة بين تركيز النتراة وشدة اللون في شريط القياس التراكيز من اليمين الى اليسار (1،5،10،25،50)، (B) العلاقة بين تركيز ايون النتراة وشدة اللون في شريط القياس التراكيز من اليمين الى اليسار (0.05،0.01،0.0،0.2،0.5،1.0)



شكل-9: (A) العلاقة بين تركيز النتريت وشدة اللون في شريط القياس التراكيز من اليمين الى اليسار (5،1،0.05،0.01،0.05)، (B) العلاقة بين تركيز ايون النتريت وشدة اللون في شريط القياس التراكيز من اليمين الى اليسار (0.05،0.01،0.05،1.0،5.0)

8. فحص الكالسيوم والمغنيسيوم :

ان فحصي الكالسيوم والمغنيسيوم في عينات الماء يشكل اهمية كبيرة لانهما يسببان مايعرف بالعسرة الدائمة او المؤقتة. يدخل فحص العسرة ضمن الفحوصات الكيميائية التي يتم اجرائها على عينات الماء ومجموع تركيز هدين الايونين التي يتم تحديدها بالتسحيح ضد EDTA سيمثل العسرة الكلية لعينة الماء (25) تعد هذه الطريقة زهيدة لكنها تحتاج بعض المهارة والخبرة وتحتاج الى وقت لتعيين تركيز ايوي الكالسيوم والمغنيسيوم وقت ينتج اخطاء جراء التحضير واجراء الفحص



شكل 9: (A) العلاقة بين تركيز الكالسيوم وشدة اللون في شريط القياس التراكيز من اليمين الى اليسار (0.0، 0.2، 0.5، 1، 5، 10، 25، 50، 100)، (B) العلاقة بين تركيز ايون المغنيسيوم وشدة اللون في شريط القياس التراكيز من اليمين الى اليسار (0.0، 0.2، 0.5، 1، 5، 10، 25، 50، 100).

المصادر

1. Abdulatif, E. (1979): Human and environment. ministry of culture, p54-60.
2. WHO, World Health organization. (1996). Guideline For Drinking Water Quality. Health Criteria and Other Supporting information. (2). 2nd Ed. Geneva
3. Maulod, B; Al-Saady, H. and Al-Aadamy, H. (1990): Environment and scientific pollution, Dar Al-Hekmah for publishing Baghdad University.
4. Scholz, C.R., and Okum, D.A., 1992 " Surface Water Treatment for Communities in Developing Countries" John Wiley & Sons Inc. city.

5. Evison, L.M., 1988 Comparative Studies on The Survival of Indication Organisms and Pathogens in fresh and Sea Water, Water Sci- Tech. 20., (11/12):. 305-315
6. WHO, 1993 "Guidelines for Drinking water Quality, 2nd Edition.1and 2, Geneva.
7. Bachman,T;Leca,B;Viallet,F.Marty,J.;Fournier,D.andSchmid,R.(2000):Improved multianalyte detection of organophosphate and carbamate with disposal multielectrode biosensors using recombinant mutants of drosophila acetylcholinesterase and artificial neural networks.Biosens.bioelectron.15,193-201.
8. Pedrosa,A; Josiane, C.; Sergio A.; Machado and Mauro B.(2008): Determination of Parathion and Carbaryl Pesticides in Water and Food Samples Using a Self Assembled Monolayer /Acetylcholinesterase Electrochemical Biosensor, *Sensors* vol 8, 4600-4610
9. Hossain ,M; Latham; E.;McFadden,J.,;andBrenan , D.(2009):Reagent less bidirectional lateral flow bioactive paper sensors for detection of pesticides in beverage and food samples .Anal.Chem.No. 21, Vol 81,9055-964.
- 10.Mosley,M.and Sharp,S.(2005): The hydrogen sulphide (H₂S) paper-strip test. South Pacific applied geoscience commission technical report 373 ,WHO. Suva,Fiji island.
- 11.Kong,F. and Ni, Y. (2009): Development of cellulosic paper –based test strips for Cr(VI) determination .BioResources 4(3),1088-1097.
- 12.Parikh, K.; Patel,M. and Patel K.(2009): New spectrophotometric method for determination of cadmium “New spectrophotometric method for determination of cadmium” Journal of chemistry 6(S1),S496-S500.
- 13.Brito,V;Ramalho,R.;Rabacow,A;Moreno,S.andCereda,M(2009):Colorimetric method for free and potential cyanide analyses of cassava detection of orgatissue .Jornal of catholic university.
- 14.Truman State Univesity,(2008): spectrophotometric determination of iron .CHIM 222 lab manual.
- 15.Niki,K;Kiso,Y.; Takeuchi, T, ; Hori , T.; Oguchi , T.; Yamada , T. and Nagai , M. (2010) : A spot test for nitrite and nitrate detection by color band length and number of colored zebra –bands formed in a mini –column. Anal. Methods .
- 16.Vallvy,C;Ramos,F.;Galves,C. andGomes, G.(2004):Magnesium selective test strip,Talanta 65,239-245.

- 17.Kintzios,S,(2007): Cell-based sensoros in clinical chemistry.Mi Ni Rev.Clin.Chem.7,1019-1026.
- 18.Daunert,S.;Barrett,G.;Felciano,J;Shetty,R.;Shrestha,Sand;SmithW(2000): Genetically engineered whole-cell sensing system coupling biological regnation with report genes. Chem.Rev100,27054-2738.
- 19.Hazbun,J.andParker,M.(1983): Simplified test for the detection of feacal pollution in drinking water .Third national rural water supply and sanitation workshop,Solomon island.
- 20.Martin,M.;Castillo,G.;andDutka,B.(1997): Evaluation of drinking water treatment plant efficiency in microorganism removal by the colphage,totalcoliform and H₂Spaper strip tests,Water Sci.Technol35,403-407.
- 21.WHO (2002). Evaluation of the H₂S for detection of faecal contamination in drinking water. WHO/SDE/WSH/02.08. World Health Organization, Geneva.
- 22.Hazbun, J.A.and Parker, M. 1983. Simplified test for the detection of faecal pollution in drinking water. Third National Rural Water Supply and Sanitation Workshop, Solomon Islands.
- 23.Scindi ,Y. Panadey,A.; Reddy,A. and Manohar,S.(2004): "Chemically selective membrane optode for Cr(VI) determination in aqueous samples " Analytica Chemica Acta 515 , 311-321.
- 24.APHA (1995). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1995). Eds. Eaton, A., Clesceri, L., and Greenberg, A. 19th Edition. Washington, D.C. American Public Health , pp 9-19.
- 25.Fresenius,K.;Quintin,W.andSchnider(1988):Water and analyses ,Springer's ,Brlin,pp294-298.

التأثير التثبيطي لراشح بكتريا *Lactobacillus rhamnosus* في نمو بكتريا *Staphylococcus aureus* وتكوينها الغشاء الحيوي

جيهان عبدالستار سلمان ودجلة عبدالله علي مير
قسم علوم الحياة / كلية العلوم / الجامعة المستنصرية

تاريخ تقديم البحث 2013/5/14 - تاريخ قبول البحث 2013/6/24

ABSTRACT

Lactobacillus rhamnosus was isolated from vagina of healthy women. Isolate was subjected to the cultural, microscopical and biochemical examinations for identification. Inhibitory effect of *L.rhamnosus* supernatant was studied against growth and biofilm formation of clinical *Staphylococcus aureus* isolate by adding the supernatant to Nutrient broth at different volumes included (0.5:3.5, 1:3, 1.5:2.5, 2:2) (ml supernatant:ml N.broth).

Result showed that the adding of supernatant at volumes (1:3, 1.5:2.5, 2:2) lead to inhibit growth of *S.aureus* at 100% after (24)h of incubation period. While the adding of 0.5 ml supernatant to 3.5 ml N.broth lead to inhibit growth of *S.aureus* at ratio 62.5% after (24)h of incubation period. Also the volume 0.5:3.5 had inhibition effect on biofilm formation by *S.aureus*.

الخلاصة

عزلت بكتريا *Lactobacillus rhamnosus* من مهبل النساء السليمات وشُخصت اعتماداً على الفحوصات الزرعية والمجهريّة والكيميحيويّة. أُختبر التأثير التثبيطي لراشح هذه البكتريا في نمو بكتريا *Staphylococcus aureus* المعزولة من مصادر سريرية وتكوينها للغشاء الحيوي، وذلك من خلال اضافة الراشح الى الوسط المغذي السائل وبحجوم مختلفة شملت:

(0.5:3.5, 1:3, 1.5:2.5, 2:2) (مل راشح:مل الوسط المغذي). بينت النتائج أن اضافة الراشح بالحجوم (0.5:3.5, 1:3, 1.5:2.5, 2:2) قد ادى الى تثبيط نمو بكتريا *S. aureus* بنسبة 100% بعد فترة حضن (24) ساعة، فيما ادى اضافة 0.5 مل راشح:3.5 مل وسط مغذي الى تثبيط النمو بنسبة 62.5% ولفترة الحضن (24) ساعة أيضاً. وادى اضافة الراشح بحجم 0.5:3.5 مل وسط مغذي الى تثبيط تكوين الغشاء الحيوي، اذ لوحظ فقدان بكتريا *S.aureus* القدرة على تكوين الغشاء الحيوي لدى معاملتها براشح بكتريا *L.rhamnosus*.

المقدمة

يعود النوع *Lactobacillus rhamnosus* الى الجنس *Lactobacillus* التابع لمجموعة بكتريا حامض اللاكتيك، وتتصف بكونها عصوية، موجبة لصبغة غرام، لاهوائية اختيارية، متبائية التخمر اختيارية، تستخدم كمعززات حيوي (Probiotics) [1]. وتعرف المعززات الحيوية بأنها تلك المنتجات الحاوية على الخلايا المايكروبية الحية بأعداد كافية والتي تؤدي عند تناولها الى تأثيرات مفيدة على صحة المضيف [2]. تستخدم المعززات الحيوية كعلاج للأسهال، اذ لوحظ ان العلاج ببكتريا *L. rhamnosus* ادى الى تقليل تكرار الاسهال في المرضى المصابين بالاسهال الفيروسي (Rota virus)، ووصفت بكتريا المعززات الحيوية *L. rhamnosus* كمادة علاجية ووقائية للحماية من (Rota virus) لدى الاطفال فضلاً عن الحماية من انواع الاسهال المختلفة لدى الاطفال والكبار [3-5]. كما تستخدم هذه البكتريا للسيطرة على اصابات Group B streptococcus (GBC) في النساء والاطفال حديثي الولادة، وذلك لقدرتها على تثبيط بكتريا *Streptococcus agalactiae* [6]. ولبكتريا *L.rhamnosus* دوراً مهماً في اختزال مخاطر اصابات القناة التنفسية في الاطفال [7-8] وعلاج والحماية من الالتهابات الجلدية [9]. وحماية القناة البولية التناسلية من خلال انتاجها Biosurfactant الذي يثبط التصاق الممرضات بالمهبل والمجرى البولي [10]. وتتصف هذه البكتريا ايضاً بقابليتها على تثبيط الممرضات المسببة للالتهابات المهبليّة مثل *Prevotella bivia* و *Gardnerella vaginalis* و *Candida albicans* [11]. ولوحظ ان اعطاء بكتريا *L. rhamnosus* فمويّاً عن طريق المهبل قد كان ناجحاً في علاج اصابات المجاري البولية عند النساء [12]. تنتج بكتريا *L.*

التأثير التثبيطي لراشح بكتريا *Lactobacillus rhamnosus* في نمو بكتريا *Staphylococcus aureus* وتكوينها الغشاء الحيوي جيهان ودجلة

rhamnosus العديد من المواد المثبطة مثل الحوامض العضوية وبيروكسيد الهيدروجين والبكتريوسين ومواد مثبطة ذات اوزان جزيئية واطنة مثل المركبات الشبيهة بالبكتريوسين Microcin ذات التأثير التثبيطي تجاه بكتريا *E.coli*, *Clostridium*, *Bacteroides*, *Salmonella*, *Streptococcus Pseudomonas*, فضلا عن انتاجها للمادة المثبطة 2-Pyrrolidone -5-Carboxylic acid (PCA) بكميات كبيرة والتي تكون فعالة جداً ضد البكتريا السالبة لصبغة غرام [13]. وتمتلك القدرة على انتاج ال Biosurfactant ذو التأثير المثبط للبكتريا والفطريات والفايروسات [14]. ويعرف Biosurfactant بالمواد الحيوية التي تقلل الشد السطحي والمنتجة من قبل بعض انواع المايكروبات ، وتعمل كمواد ضد مايكروبية ومضادة للالتصاق وتحتوي هذه المواد على تراكيب متعددة مثل polysaccharide-protien complex lipopeptide glycolipids, fatty acid, phospholipids, lipopolysaccharides [15].

نظراً لقلّة الدراسات المحلية حول بكتريا *L. rhamnosus* ولأهمية هذه البكتريا العلاجية والوقائية ودورها في تثبيط الممرضات جاءت هذه الدراسة بهدف التحري عن الفعالية التثبيطية لراشح هذه البكتريا في نمو بكتريا *S.aureus* فضلاً عن تأثيره في تثبيط تكوين الغشاء الحيوي Biofilm لتلك البكتريا المرضية.

المواد وطرائق العمل

عزل وتشخيص بكتريا *Lactobacillus rhamnosus* :

تم عزل بكتريا *Lactobacillus rhamnosus* من المهبل ، وذلك بأخذ مسحة من المهبل باستخدام المسحة القطنية المعقمة ، ثم وضعها في انابيب اختبار حاوية على وسط De-Man-Rogosa-Sharpe (MRS) السائل ، نقلت بعدها الى المختبر تحت ظروف مبردة ، أجريت سلسلة من التخفيف باستخدام المحلول الملحي الفسلجي ، بعدها زرعت على وسط MRS الصلب وحضنت بدرجة حرارة (37) م لمدة (24-48) ساعة تحت ظروف لاهوائية. نقلت المستعمرات النامية الى وسط MRS السائل وحضنت بدرجة حرارة (37) م لمدة (24) ساعة [16]. أخضعت العزلة للفحوصات الزرعية والمجهريّة والكيموحيوية [17] والتي شملت فحص الكاتاليز والاكسيديز والجلاتينيز وفحص انتاج الامونيا من الأرجنين وفحص انتاج الحموضة والخثرة في وسط حليب اللثموس وفحص النمو بدرجة حرارة (15) م و (45) م فضلاً عن فحص تخمر السكريات (الكلوكوز، الكالاكتوز، الرامينوز، الرافينوز، المانيتول، الأرابينوز، التريهالوز، الفركتوز، اللاكتوز و الزايلوز).

بكتريا *Staphylococcus aureus* :

تم الحصول على بكتريا *S.aureus* المعزولة من مصادر سريرية والمنتجة للغشاء الحيوي من مختبر الدراسات العليا/قسم علوم الحياة / كلية العلوم / الجامعة المستنصرية.

تحضير راسح بكتريا *L. rhamnosus* :

حُضر راسح المزرعة السائلة بتنمية عزلة بكتريا *L.rhamnosus* في انبوبة اختبار حاوية على وسط MRS السائل وبنسبة لقاح (2%) ، ثم حُضنت بدرجة حرارة (37) م لمدة (24) ساعة ، وتحت ظروف لاهوائية، بعدها عُرِضت الى الطرد المركزي المُبرّد (6000 دورة/دقيقة) وبدرجة (4) م لمدة (20) دقيقة للحصول على سائل الخلايا الحرة للمزروع، ثم رُشح السائل هذا من خلال مرشحات Millipore بقطر (0.22) مايكرومتر [18].

تقدير الفعالية التثبيطية لراشح بكتريا *L.rhamnosus* في نمو بكتريا *S.aureus* وتكوينها للغشاء الحيوي:

حُضر وسط التنمية المشتركة لبكتريا *S.aureus* وراشح بكتريا *L.rhamnosus* في انابيب اختبار بخلط الراشح مع الوسط المغذي السائل (راسح:الوسط المغذي) بحجوم خلط مختلفة شملت (3.5:0.5, 3:1, 2.5:1.5, 2:2) مل ثم لُفح الوسط ببكتريا *S.aureus* بنسبة لقاح (1%) بحيث

احتوى كل مليلتر واحد منه على (10^8) خلية، فيما احتوت انبوبة معاملة السيطرة على الوسط المغذي السائل لوحده دون اضافة الراشح البكتيري . حُضنت الانابيب كافة بدرجة حرارة (37)م لمدة (24) ساعة ، قُدر بعدها العدد الحي لبكتريا *S.aureus* على وسط الكونغو الاحمر (Congo red agar) حُضر من وسط نقيع القلب والدماغ السائل الحاوي 5% سكروز و 0.08% صبغة الكونغو الاحمر و 10 غم/لتر اغار اغار، حُضر محلول الصبغة على انفراد وُعقم بالموصدة لمدة 15 دقيقة بعدها أُضيف الى وسط نقيع القلب والدماغ المُعقم والمُبرد لدرجة 55 م [19] بطريقة عد الاطباق ثم حُسبت نسبة التثبيط المنوية وفق المعادلة الواردة عن [20].

$$\text{نسبة التثبيط \%} = \frac{\text{عدد الخلايا/مل في معاملة السيطرة} - \text{عدد الخلايا/مل في وسط النمو المشترك}}{\text{عدد الخلايا/مل في معاملة السيطرة}} \times 100$$

ولمعرفة مدى تأثير راشح بكتريا *L.rhamnosus* على تكوين الغشاء الحيوي من قبل بكتريا *S.aureus* تم ملاحظة التغير الحاصل على شكل ولون المستعمرات النامية على وسط الكونغو الاحمر بعد الزرع من الوسط المغذي السائل الحاوي على الراشح ومقارنته مع معاملة السيطرة (الوسط المغذي دون اضافة الراشح).

النتائج والمناقشة

اظهرت نتائج الفحوصات الزرعية للمستعمرات النامية على وسط MRS الصلب الحصول على مستعمرات دائرية ، بيضاء مائلة للصفرة، ذات حافات ملساء ،ناعمة اللمس وتعود مثل هذه الصفات الى المستعمرات التي تكونها الانواع التابعة الى جنس عصيات اللاكتيك *Lactobacillus*.

واظهر فحص الشريحة للخلايا التي أخذت من المستعمرات بأن الخلايا كانت عصوية ،موجبة لصبغة غرام ، غير مكونة للسبورات مما يدعم كونها تعود لجنس *Lactobacillus* [17]. وتبين النتائج من الجدول (1) ان العزلة قيد الدراسة كانت سالبة لفحوصات انزيمات الكاتاليز والأكسيديز و الجلوتينيز وسالبة لفحص انتج الامونيا من الأرجنين واعطت نتيجة موجبة لفحص اللثموس من خلال انتاجها خثرة وحموضة في وسط حليب اللثموس ، وتمكنت من النمو بدرجة حرارة (45) م و (15) م.

اما بالنسبة لفحص تخمر السكريات فقد تمكنت العزلة من تخمير السكريات (الكلوكوز،الرامينوز،التريهالوز،المانيتول،اللاكتوز،الفركتوز والكالاكتوز) فيما لم تتمكن من تخمير سكريات الزايلوز والارابينوز والرافينوز (جدول 2) وبهذا فقد تشابهت في صفاتها التخمرية مع النوع *L.rhamnosus* [17][21][20].

جدول-1: نتائج الفحوصات الكيموحيوية للعزلة *L.rhamnosus* المعزولة من المهبل

الفحوصات الكيموحيوية	
نوع الفحص	النتيجة
الكاتاليز	-
الأكسيديز	-
الجلوتينيز	-
النمو في وسط حليب اللثموس	+
انتاج الامونيا من الأرجنين	-
النمو بدرجة حرارة (45)م	+
النمو بدرجة حرارة (15)م	+

(+):نتيجة موجبة للفحص
(-):نتيجة سالبة للفحص

التأثير التثبيطي لراشح بكتريا *Lactobacillus rhamnosus* في نمو بكتريا *Staphylococcus aureus* وتكوينها الغشاء الحيوي جيهان ودجلة

جدول-2: نتائج فحص تخمر السكريات للعدلة *L.rhamnosus* المعزولة من المهبل

فحص تخمر السكريات	
نوع السكر	نتيجة الفحص
الكلوكوز	+
الكالكتوز	+
المانيتول	+
الفركتوز	+
الرافينوز	-
الرامينوز	+
التريهالوز	+
اللاكتوز	+
الأرابينوز	-
الزاييلوز	-

(+): مخمرة للسكر
(-): غير مخمرة للسكر

تقدير الفعالية التثبيطية لراشح بكتريا *L.rhamnosus* في نمو بكتريا *S.aureus* وتكوينها للغشاء الحيوي :

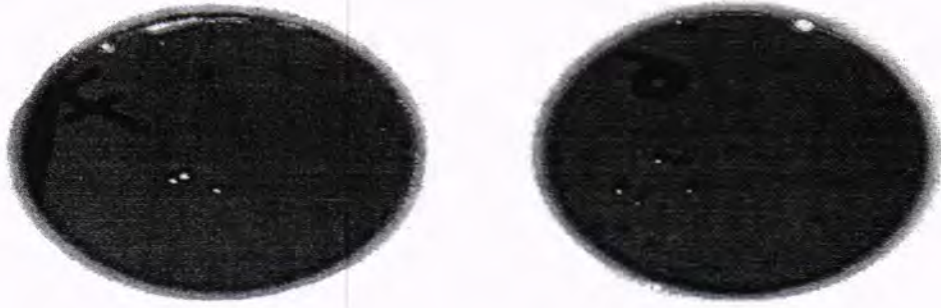
تم تقدير الفعالية التثبيطية لراشح بكتريا *L.rhamnosus* تجاه البكتريا المرضية *S.aureus* من خلال خلط الراشح مع الوسط المغذي المستخدم لتنمية بكتريا *S.aureus* بحجوم خلط مختلفة شملت (2:2, 2.5:1.5, 3:1, 3.5:0.5). بينت النتائج ان أن اضافة الراشح الى الوسط المغذي بالحجوم 2:2 و 2.5:1.5 و 3:1 قد ادى الى تثبيط نمو بكتريا *S.aureus* بنسبة 100% عندما لم تظهر اي مستعمرة عند الزرع على وسط الكونغو الاحمر الصلب بعد تنميتها في الوسط المخلوط مع الراشح مسبقاً وبالحجوم المذكورة ولفترة حضن (24) ساعة. فيما بلغت نسبة التثبيط 62.5% لدى خلط 0.5 مل من الراشح مع 3.5 مل من الوسط المغذي السائل (3.5:0.5) (جدول-2).

جدول-2: التأثير التثبيطي لراشح بكتريا *L.rhamnosus* في نمو بكتريا *S.aureus*

نسبة التثبيط (%)	اعداد البكتريا (خلية/مل)		حجم الراشح المضاف للوسط المغذي (مل)
	وقت الصفر	بعد (24) ساعة	
100%	10×1.5^8	-	2 راشح: 2 وسط
100%	10×1.5^8	-	1.5 راشح: 2.5 وسط
100%	10×1.5^8	-	1 راشح: 3 وسط
62.5%	10×1.5^8	10×6^7	0.5 راشح: 3.5 وسط
	10×1.5^8	10×1.6^9	الوسط المغذي لوحده (معاملة سيطرة)

(-): عدم وجود نمو

فيما يخص فعالية راشح بكتريا *L.rhamnosus* في تثبيط تكوين الغشاء الحيوي لبكتريا *S.aureus* فقد بينت النتائج وجود تأثير تثبيطي لراشح بكتريا *L.rhamnosus* في تكوين الغشاء الحيوي وذلك من خلال ملاحظة التغير الواضح في شكل مستعمرات بكتريا *S.aureus* على وسط الكونغو الاحمر الصلب اذ ظهرت المستعمرات لبكتريا *S.aureus* المعاملة بالراشح بشكل مستعمرات وردية وفي مركزها داكنة مقارنة مع المستعمرات في معاملة السيطرة (غير المعاملة بالراشح) والتي ظهرت بشكل مستعمرات سوداء داكنة جافة بلورية وهذا يدل على ان بكتريا *S.aureus* قد تغيرت من بكتريا منتجة للغشاء الحيوي الى غير منتجة شكل (1). وهذا يتفق مع ما اشار اليه [23] و [19] الى ظهور مستعمرات بكتريا *S.aureus* المنتجة للغشاء الحيوي على وسط الكونغو الاحمر بشكل مستعمرات سوداء داكنة جافة بلورية فيما تكون غير المنتجة للغشاء الحيوي بشكل مستعمرات وردية مركزها داكن.



B

A

شكل-1: مستعمرات بكتريا *S.aureus* على وسط الكونغو الاحمر قبل وبعد المعاملة براشح بكتريا *L.rhamnosus*
 A: قبل المعاملة بالراشح (معاملة سيطرة)
 B: بعد المعاملة بالراشح

يتبين من النتائج اعلاه قابلية راشح بكتريا *L.rhamnosus* على تثبيط نمو بكتريا *S.aureus* وتكوينها للغشاء الحيوي ، ويعزى الفعل التثبيطي هذا لقدرة بكتريا *L.rhamnosus* على انتاج العديد من المواد المثبطة [10]. اذ تمتلك بكتريا *Lactobacillus* القدرة على تثبيط البكتريا المرضية من خلال انتاجها للمواد المثبطة المختلفة مثل البكتريوسين وبيروكسيد الهيدروجين وحامض اللاكتيك [24]. وتحتوي رواشح بكتريا *Lactobacillus* الحامضية والمتعادلة على العديد من النواتج الأيضية المثبطة للممرضات مثل حامض اللاكتيك وبيروكسيد الهيدروجين و Biosurfactant ومواد ايضية اخرى تنتج بكميات قليلة [25]. ويكون لبكتريا *L.rhamnosus* دور في تثبيط نمو وتكوين الغشاء الحيوي من قبل *Gardnerella vaginalis* وأشار الى ان ال Biosurfactant المنتج من بكتريا *L.rhamnosus* كان له الدور في تثبيط النمو وتكوين الغشاء الحيوي وليس للحامض أو بيروكسيد الهيدروجين المنتج [26]. كما أشار [25] الى ان بكتريا *Lactobacillus* تعد ناجحة في منع تكوين الغشاء الحيوي ووصف ال Biosurfactant المنتج من بكتريا *Lactobacillus* بكونه فعال في تثبيط تكوين الغشاء الحيوي لبكتريا *E.coli* , *S.aureus* , *Listeria monocytogenes* و *Salmonella arizonae*، فضلاً عن دوره في تثبيط تكوين الغشاء الحيوي من قبل خميرة *Candida albicans* [27]. ويعزى التأثير التثبيطي لل Biosurfactant في تثبيط تكوين الغشاء الحيوي الى امتلاكه قابلية التأثير على التصاق المايكروبات من خلال تأثيره على القابلية الكارهة للماء لسطوح الخلايا الداخلية بعد امتصاصها لل Biosurfactant [28].

الاستنتاجات

يتبين من النتائج قابلية راشح بكتريا *L.rhamnosus* على تثبيط نمو بكتريا *S.aureus* وتكوينها للغشاء الحيوي ، مما يشجع على التحري عن مكونات ذلك الراشح وتنقيتها واستعمالها كمادة وقائية .

المصادر

1. Caralampopoulos,D. and Rastall,R.A. (2009).Prebiotics and Probiotics Science and Technology.Springer Dordrecht Heide Iberg London New York.
2. Tamime,A.(2005). Probiotic Dairy Products. Blackwell publishing Ltd. UK.

3. Fang,H.W; Fang,S.B.; Chiang Chiau,J.S.;Chun-Yan Yeung,C.Y.; Chan,W.T.; Jiang,C.B.; Cheng,M.L.and Lee,H.C. Inhibitory effects of *Lactobacillus casei* subsp.*rhamnosus* on *Salmonella* lipopolysaccharide induced inflammation and epithelial barrier dysfunction in a co-culture model using Caco-2/ peripheral blood mononuclear cells. *Journal of Medical Microbiology.*, 59: 573–579(2010).
4. Canaani, RB; Cirillo P, Terrin G, Cesarano L, Spagnuolo MI, De Vincenzo A, Albano F, Passariello A, De Marco G, Manguso F, Guarino A . Probiotics for treatment of accute diarrhoea in children: randomised clinical trial of five different preparations. *BMJ.*, 335 (7615): 340 (2007).
5. Österlund, P; Ruotsalainen T, Korpela R, Saxelin M, Ollus A, Valta P, Kouri M, Elomaa I, Joensuu H . *Lactobacillus* supplementation for diarrhoea related to chemotherapy of colorectal cancer: a randomised study. *Br. J. Cancer.*, 97 (8): 1028–34 (2007).
6. Ruíz,F.O; Gerbaldo,G; García,M.J; Giordano,W; Liliana Pascual,L. and Barberis,I.L. Synergistic effect between two bacteriocin-like inhibitory substances produced by *Lactobacilli* Strains with inhibitory activity for *Streptococcus agalactiae*. *Curr Microbiol* .,64 (4):349-56 (2012).
7. Hojsak, I.; Snovak, N.; Abdović, S.; Szajewska, H.; Mišak, Z. and Kolaček, S. *Lactobacillus GG* in the prevention of gastrointestinal and respiratory tract infections in children who attend day care centers: A randomized, double-blind, placebo-controlled trial. *Clin. Nutr.*, 29 (3): 312–6(2009).
8. Hatakka, K.; Savilahti, E.; Pönkä, A.; Meurman, J.H.; Poussa, T.; Näse ,L.; Saxelin, M. and Korpela, R .Effect of long term consumption of probiotic milk on infections in children attending day care centres: double blind, randomised trial. *BMJ.*, 322 (7238): 1327 (2001).
9. Boyle, R.J.; Bath-Hextall, F.J; Leonardi-Bee, J.; Murrell, D.F. and Tang ,M.L. Probiotics for the treatment of eczema: a systematic review. *Clin Exp Allergy* .,39 (8): 1117–27 (2009).
10. Gupta, V. and Garg, R. Probiotics. *Indian Journal of Medical Microbiology*; 27 (3): 202–9 (2009).
11. Coudeyras S., Jugie G., Vermerie M. and Forestier C. Adhesion of Human Probiotic *Lactobacillus rhamnosus* to Cervical and Vaginal

- Cells and Interaction with Vaginosis-Associated Pathogens. *Infect Dis Obstet Gynecol* ., 2008:549-640 (2008).
12. Falagas,M.E.; Betsi,G.I.; Tokas,T. and Athanasiou,S. Probiotics for Prevention of Recurrent Urinary Tract Infections in Women A Review of the Evidence from Microbiological and Clinical Studies. *Drugs* ., 66 (9): 1253-1261(2006).
 13. Yang,Z. Antimicrobial compounds and extacellular polysaccharides produced by lactic acid bacteria:structures and properties. Academic Dissertation, Department of Food Technology, University of Helsinki.(2000).
 14. Sekhon, K.K; Khanna ,S.and Cameotra,S.S. Enhanced biosurfactant production through cloning of three genes and role of esterase in biosurfactant release. *Microbial Cell Factories*., 10:49(2011).
 15. Gudiñna,E.J.; Teixeira,J.A. and Rodrigues ,L.R. Isolation and functional characterization of biosurfactant produced by *Lactobacillus paracasei*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*., 76: 298–304(2010).
 16. Gardiner , G.E. ; Heinemann , C. ; Bruce , A.W. ; Beuerman , D. and Reid , G . Persistence of *Lactobacillus fermentum* RC –14 and *Lactobacillus rhamnosus* GR-1 but not *L. rhamnosus* GG in the human vagina by Randomly amplified polymorphic DNA. *Clin and Diagn . Lab. Immunol.*, 9(1): 92 – 96(2002).
 17. Hammes ,W.P. and Vogel , R.F. The Genus *Lactobacillus* . In : The Lactic Acid Bacteria, The Genera of Lactic Acid Bacteria . Wood , B.J.B. and Holzapfel , W.H.(Eds.). Vol. 2, Blackie Academic and Professional, London.PP: 19-54 (1995) .
 18. Thavasi ,R.; Singaram Jayalakshmi ,S. and Banat I.M. Application of biosurfactant produced from peanut oil cake by *Lactobacillus delbrueckii* in biodegradation of crude oil. *Bioresource Technology*; 102: 3366–3372(2011).
 19. Sasirekha, B.; Usha, M.S.; Amruta, A. J.; Ankit, S.; Brinda, N. and Divya, R. Evaluation and comparison of different phenotypic tests to detect methicillin resistant *Staphylococcus aureus* and their Biofilm production . *International Journal of PharmTech Research*.,4(2): 532-541(2012).

20. Suskovic , J.;Brick , B.; Matosic , S. and Maric , V. *Lactobacillus acidophilus* M92 as potential probiotics strain . J. Milchwissen Schaft ., 52(8) : 430 – 35(1997).
21. Kandler , O. and Weiss , N . Genus *Lactobacillus* . In:Bergeys Manual of Systematic Bacteriology. (Sneath , P.H.A.; Mair , N.S. and Hold , J.G. ed .) . vol.2 William and Wilkins co., Baltimore . M.D. U.S.A. pp:1209-1234 (1986).
22. Carr , F.J.; Chill , D. and Maida , N . The lactic acid bacteria : A literature survey . Critical Reviews in Microbiology, 28(4)): 281-370 (2002) .
23. Mathur, T.; Singhal,S.; Khan,S.; Upadhyay,DJ.; Fatma,T. and Rattan,A. Detection of biofilm formation among the clinical isolates of Staphylococci: An evaluation of three different screening methods. Indian Journal of Medical Microbiology., 24 (1):25-9(2006).
24. Westbroek, M. L., Davis, C. L., Fawson, L. S. and Price, T. M. Interactions of *Lactobacilli* with Pathogenic *Streptococcus pyogenes*. Infectious Diseases in Obstetrics and Gynecology., article id 289743(2010).
25. Maldonado,N.C.; Silva de Ruiz,C.; Cecilia,M. and Nader-Macias,M.E. A simple technique to detect *Klebsiella* biofilm-forming-strains. Inhibitory potential of *Lactobacillus fermentum* CRL 1058whole cells and products. Communicating Current Research and Educational Topics and Trends in Applied MicrobiologyA. Méndez-Vilas (Ed.)Formatex ., 52- 59(2007).
26. Saunders, S., Bocking, A., Challis, J. Effect of *Lactobacillus* challenge on *Gardnerella vaginalis* biofilms. Colloides and Surfaces B: Biointerfaces.,55: 138–42(2010).
27. Fracchia,L.; Cavallo,M.; Allegron,G. and Martinotti,M.G. A *Lactobacillus*-derived biosurfactant inhibits biofilm formation of human pathogenic *Candida albicans* biofilm producers.Current Research,Technology and Education Topics in Applied Microbiology Biotechnology A.Mendez-Vials(Ed),Formatex.,827-837(2010).
28. Rodrigues ,L.R. ; Jos'e, A. ; Henny, C.; van der M. and Ros'ario O. Isolation and partial characterization of a biosurfactant produced by *Streptococcus thermophilus* . Biointerfaces., 53 : 105–112(2006).

استخدام مستخلص طحلب *Chara sp.* لمعالجة تلوث المياه

رويدة فاهم كامل ، أحمد عيدان الحسيني ، زينة محمد مهدي
وزارة العلوم والتكنولوجيا- دائرة بحوث وتكنولوجيا البيئة ومعالجة المياه
تاريخ تقديم البحث 2013/3/12 - تاريخ قبول البحث 2013/6/26

ABSTRACT

The effect of aqueous and alcoholic extract of *Chara sp.* which belong to chlorophyta which used to inhibition of bacterial growth for three species of negative gram bacteria *Escherichia coli* , *Pseudomonas aeruginosa* , *Klebsiellapneumoniae* .GC. mss system which has been used for determine some of active compound in alcoholic abstract for this algae such as Benzylalcohol, alpha-isobutyl-2,4,5-trimethyl and 1H-3a,7-methanoazulen-5-01, octahydro-3,8,8-trimethyl-6-methylene which inhibit the bacterial growth through zone inhibition . (29.5) mm in alcoholic abstract after 48 hour for *Escherichia coli* ,(34.5)mm for *Pseudomonas aeruginosa* and (33)mm for *Klebsiellapneumoniae*..as well as to aqueous abstract the high zone inhibition recorded after 72 hour it was (16.2) mm for *Escherichia coli* ,(15) mm for *Pseudomonas aeruginosa* and (13.4) mm for *Klebsiellapneumoniae* .

الخلاصة

اختبر تأثير المستخلص المائي والكحولي لطحلب *Chara sp.* الذي يعد من الطحالب التي تعود الى شعبة الطحالب الخضراء إذ استخدم لتنشيط النمو البكتيري لثلاثة أنواع من البكتيريا السالبة لصبغة كرام والتي هي *Pseudomonas aeruginosa* و *Escherichia coli* و *Klebsiellapneumoniae* حيث استخدم جهاز GC. Mass للتحري عن وجود عدد من المركبات الفعالة للمستخلص الكحولي لهذا النوع من الطحالب ومنها المركبات 1H-3a,7-methanoazulen-5- و Benzylalcohol, alpha-isobutyl-2,4,5-trimethyl و 01, octahydro-3,8,8-trimethyl-6-methylene والتي قامت بتنشيط النمو البكتيري من خلال قياس اقطار مناطق التنشيط حيث كانت (29.5) ملم في المستخلص الكحولي بعد مرور 48 ساعة للبكتريا *Escherichia coli* و (34.5) ملم للبكتريا *Pseudomonas aeruginosa* و (33) ملم للبكتريا *Klebsiellapneumoniae* . بالنسبة للمستخلص المائي فسجلت اعلى قطر لمنطقة التنشيط بعد مرور 72 ساعة حيث كانت (16.2) ملم لبكتريا *Escherichia coli* و (15) ملم لبكتريا *Pseudomonas aeruginosa* و (13.4) ملم لبكتريا *Klebsiellapneumoniae* .

المقدمة

تتعرض المياه وخصوصا السطحية منها الى اخطار التلوث بالكثير من مسببات المرضية كالبكتريا الموجبة والسالبة لصبغة كرام وكذلك بقية الاحياء المجهرية المتواجدة في المياه عند رميها الى المياه السطحية بدون معالجة مناسبة تعمل على تغير الصفات الصحية للمياه وتجعلها غير صالحة للاستهلاك البشري والحيواني وقد تزايد الطلب على مواد معقمة بديلة طبيعية للمياه عن المعقمات الكيميائية الحالية والتي ادت الاستخدامات الواسعة لها ولفترات طويلة الى ظهور سلالات بكتيرية مقاومة لها فضلا عن تأثيراتها الجانبية [1] حيث ان للطحالب القدرة على انتاج الفيتامينات اذ وجدت مادة Thiamine في الوسط الغذائي لطحلب *Coccomyxa* كذلك تفرز الطحالب مواد كاربوهيدراتية في الوسط الغذائي الذي تنمو فيه كما في طحلب *Oscillatoria splendid* [2] وتنتج الطحالب المثبطات الذاتية والمضادات الحيوية Antibiotics ، Autoinhibitors، وقد لوحظت حالة التنشيط الذاتي بسبب تجمع بعض نواتج الايض في الاوساط الغذائية كما في حالة نمو طحلب *Nostocpunctiforme* وتنتج الطحالب السموم اذ تعد الطحالب الخضراء المزرقة *Anabena sp.* ، *Microcystis sp.* سامة وكذلك الطحالب السوطية *Dinoflagellates* لها القدرة على انتاج السموم التي تسبب موت بعض الطيور والثدييات التي تعيش في المياه وتشرب منها كما ان للطحالب القدرة على انتاج الانزيمات مثل انزيمات التحلل البروتيني Proteolytic enzyme وانزيم Glutaminase [3]. تهدف الدراسة

الحالية الى استخدام المركبات الفعالة الموجودة في داخل خلية الطحالب الخضراء لخفض الاعداد البكتيرية من مياه الفضلات باستخدام طحلب *Charasp.*

المواد وطرائق العمل

تحضير عزلة الطحلب *Chara sp.*

- تم جلب العزلة الطحلبية المتمثلة بطحلب *Charasp.* من نهردجلة وبكميات كبيرة بعد التأكد من نقاوتها من خلال اتباع طريقة [4] المتبعة لتنقية عزلات الطحالب ، اذ تم غسل عزلة طحلب ال *Charasp.* لكبر حجمه اكثر من مرة بالماء المقطر وذلك لضمان نظافة العزلة من اي عالق. بعد ذلك تم تجفيف تلك العزلة باستخدام اشعة الشمس لضمان عدم تلف المركبات الفعالة ثم تم طحن العزلة والاحتفاظ بها في مكان بارد بدرجة حرارة 4°م.

استخلاص المركبات الفعالة من الطحلب

الاستخلاص الكحولي

- تم استخلاص المركبات الفعالة من طحلب *Charasp.* حسب طريقة [5] اذ تم الحصول على 30 غرام وزن جاف/ لتر . وطريقة الاستخلاص كما يأتي :
- 1- تمت اذابة 250 ملغرام من مجفف الطحلب في 10 مل من الايثانول تركيز 95 % ثم يرج المذيب لمدة 30-60 دقيقة باستخدام حاضنة هزازة بدرجة حرارة 25 مئوية وبسرعة 70 دورة / دقيقة .
- 2 - تم نبذ المستخلص مركزيا بسرعة 3000 دورة /دقيقة لمدة 15 دقيقة للتخلص من البقايا الخلوية ويوضع الراشح في انبوبة نظيفة ويعاد نبذة بسرعة 6000 دورة / دقيقة لمدة 10 دقائق
- 3 - تم تكرار عملية استخلاص المجفف ثلاث مرات بنفس الطريقة لاستخلاص معظم مكونات الطحلب .
- 4 - جمع المستخلص الكحولي النهائي وتم التخلص من المذيب باستخدام المبخر الدوار بدرجة حرارة 40م° لتحصل بعدها على المستخلص فقط بشكل مسحوق اخضر غامق .
- 5 - اضيف 2 مل من الماء المقطر الى الراسب ورج جيدا ثم اضيف بعدها 5 مل من كلوريد المثيلين ورج جيدا للحصول على طبقتين يتم فصلهما باستخدام قمع الفصل . جمع الجزء العضوي وتم تركيزه بدرجة حرارة المختبر للحصول على المستخلص النهائي كما في صورة رقم (1) .



صورة-1: يوضح الناتج النهائي لعملية الاستخلاص الكحولي لطحلب *Charasp.* للكشف عن المركبات الفعالة

أستخدم جهاز Gas Chromatography-Mass (GC-Mass) للكشف والتحري عن وجود أنواع المركبات الفعالة لمستخلص الطحلب الكحولي ، كذلك تم استخدام جهاز Fourier transformation Infrared (FTIR) للتأكد عن وجود أنواع المركبات الفعالة مع أطوالها الموجية .

الاستخلاص المائي

تم استخلاص المركبات الفعالة من طحلب *Charasp.* حسب طريقة [6] وكما يأتي:-
وزن 50 غرام من المادة الجافة ووضعت في ورق مخروطي سعة 1000 لتر يحتوي على 500 مل ماء مقطر تغلق فوهة الفلاسك بقطن طبي ، بعدها تم مزجها بواسطة هزاز كهربائي Shaker لمدة ساعتين ثم يترك المزيج عند درجة حرارة المختبر ، وبعد مرور 24 ساعة يرشح المزيج بواسطة أوراق ترشيح ثم وزع الراشح بأنابيب اختبار وتعرض لجهاز الطرد المركزي بسرعة 2000 دورة / دقيقة لمدة 10 دقائق اهمل الراشح واخذ الراسب ثم صب باطباق بتري ووضع في الفرن بدرجة حرارة 37°م لحين الجفاف ثم يقشط ويوزن .

تحضير تراكيز المستخلصات الطحلبية الكحولية

تم تحضير تراكيز المستخلصات لطحلب *Charasp.* الكحولي والمائي والتي كانت بتراكيز (1, 2, 2.5, 1.5) ملغرام / مل لكل مستخلص .

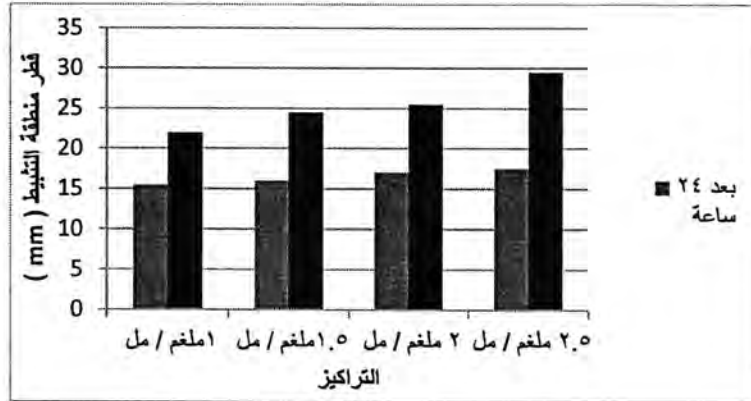
عزل وتشخيص الأنواع البكتيرية:

عزلت الأنواع البكتيرية *Escherichia coli* و *Klebsiella pneumoniae* باستخدام طريقة Most Probable Number العدد الأكثر احتمالاً وأجريت الاختبارات التكميلية والتأكدية ثم نميت العزلات على وسط MacConkey agar وبظروف بيئية مناسبة بدرجة حرارة 37°م ولمدة 24 ساعة. تم تهيئة العزلات للتشخيص بجهاز Vitek- 2 compact وبعد تشخيصية خاصة بذلك [7]. عزلت بكتيريا *Pseudomonas aeruginosa* بطريقة Membrane Filter technique باستخدام ورق ترشيح بقطر 0.45 ملي مايكرون ووضعت ورقة الترشيح على وسط *Pseudomonas agar* وحضنت بظروف بيئية مناسبة بدرجة 37°م ولمدة 24 ساعة. تم تأكيد النمو باستخدام فحص Oxidase و Catalyze بعد حضن الوسط بدرجة 42°م ، ثم هينت العزلة للتشخيص بجهاز Vitek- 2 compact وبعد تشخيصية خاصة [7]. تم تنمية الأنواع البكتيرية في المرق المغذي Nutrient broth كل منها على حدى وحضنت بظروف بيئية مناسبة بدرجة 37°م ولمدة 24 ساعة ثم عمل تخافيف عشرية لقياس الكثافة البكتيرية بمقارنتها بأنابيب محلول مكفرلاند، اتبعت طريقة الانتشار في الحفر Well Diffusion Assay Method حيث أضيف 100 مايكروليتر من العالق البكتيري الذي يحوي (1.5×10^8) خلية /مليتر من خلال مقارنه أنبوبة العالق البكتيري بمحلول مكفرلاند والذي عادل الأنبوب رقم 0.5 من أنابيب محلول مكفرلاند الذي أعطى طيف امتصاص مقداره 0.3 بطول موجي 450 نانوميتر عند قياسه بجهاز المطياف الضوئي [8] لكل 5 - 10 مل من وسط Muller Hinton agar . صب في أطباق بتري معقمة، وذلك باستخدام طريقة المحورة للعالم Loredana [9] ثم بعدها عمل حفر بقطر 9 مليمتر على سطح الوسط الزراعي باستخدام الثاقب الفليني المعقم بمجموعتين، مجموعة سيطرة ومجموعة المعاملة وبمعدل مكررين.

النتائج والمناقشة

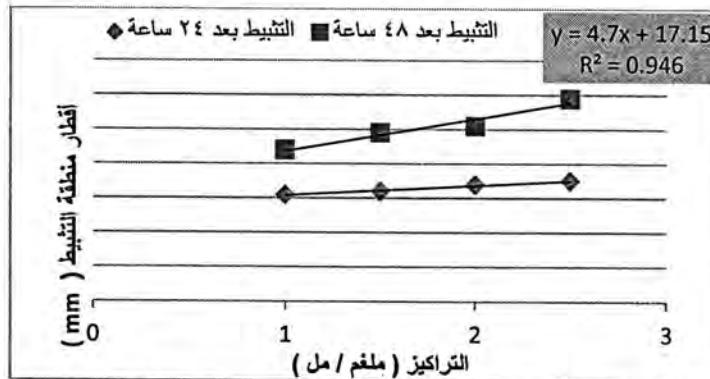
تأثير المستخلص الكحولي لطحلب *Charasp.*

ثبطت مستعمرات بكتيريا *Escherichia coli* خلال 24 ساعة باستخدام المستخلص الكحولي لطحلب *Chara sp.* بتركيز (1, 1.5, 2, 2.5) ملغرم / مل اذ وصلت اقطار مناطق التثبيط الى (15.5, 17, 16.5, 17.5) مليتر على التوالي. وازدادت اقطار مناطق التثبيط بعد مرور 48 ساعة حيث وصلت اقطار مناطق التثبيط الى (22, 25.5, 29.5, 22) ملم. كما في الشكل (1) .



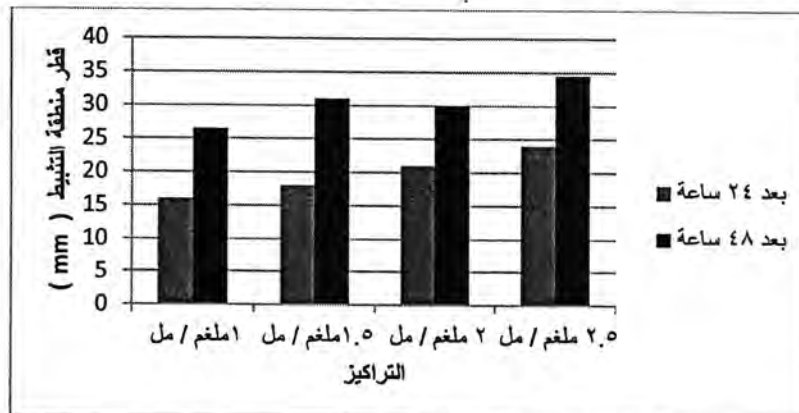
شكل-1: الفعالية التثبيطية للمستخلص الكحولي لطحلب *Chara sp.* تجاه بكتيريا *Escherichia coli*

أشار معامل الارتباط بين تراكيز مستخلص طحلب *Chara sp.* الكحولي والبالغة (1, 1.5, 2, 2.5 ملغم / مل) وأقطار مناطق التثبيط المقطرة بالمليمتر خلال 24 و 48 ساعة من المعاملة كما في شكل (2).



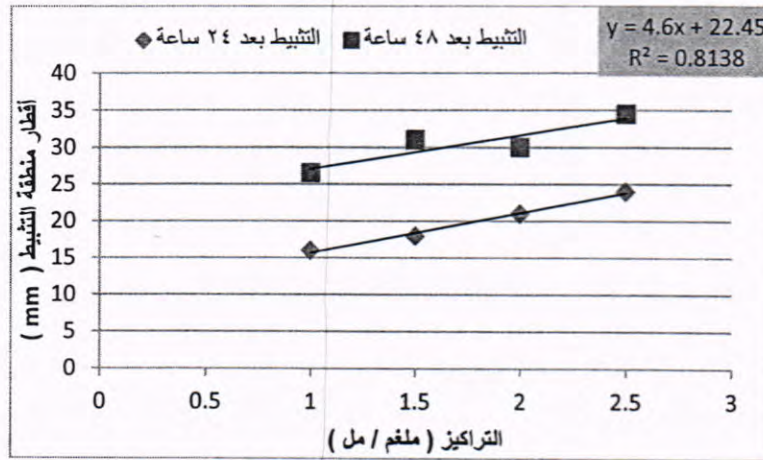
شكل-2: يوضح معامل الارتباط بين تراكيز مستخلص طحلب *Chara sp.* الكحولي مع قطر منطقة التثبيط لبكتيريا *Escherichia coli*

كما ثبت نمو بكتيريا *Pseudomonas aeruginosa* خلال 24 ساعة باستخدام نفس التراكيز الى (19, 21, 17, 24) ملم وازدادت ايضا اقطار مناطق التثبيط بعد مرور 48 ساعة ، حيث وصلت الى (26.5, 31, 30, 34.5) ملم كما في شكل (3) .

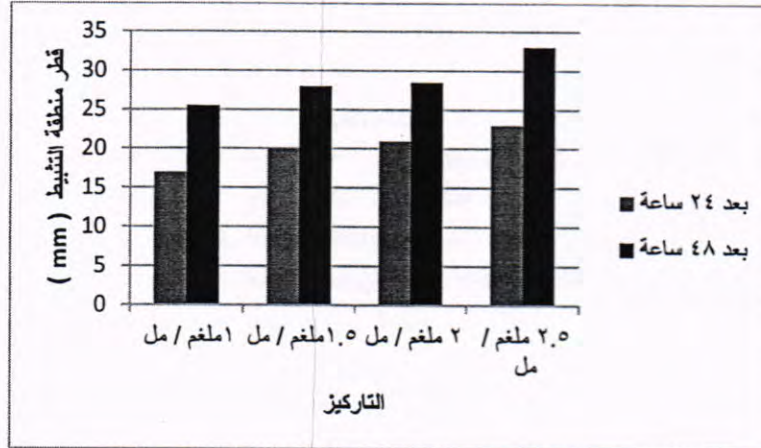


شكل-3: الفعالية التثبيطية للمستخلص الكحولي لطحلب *Chara sp.* تجاه بكتيريا *Pseudomonas aeruginosa*

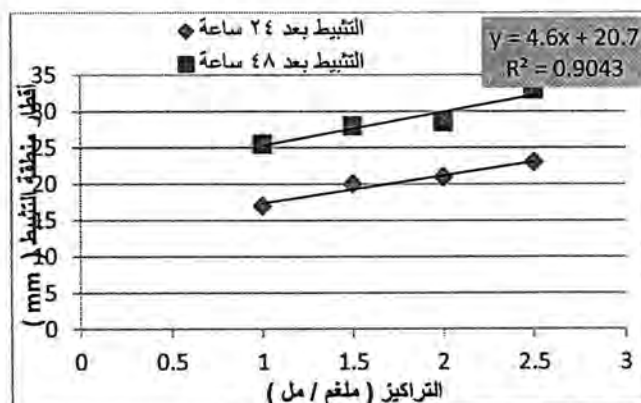
أشار معامل الارتباط بين تراكيز المستخلص لطحلب *Charasp.* والبالغة 2, 1.5 , (2.5, 1) ملغرام /مل وأقطار مناطق التثبيط بالمليمتر خلال 24 و 48 ساعة من المعاملة كما مبين في شكل (4).



شكل-4: يوضح معامل الارتباط بين تراكيز المستخلص الكحولي لطحلب *Chara sp.* مع قطر منطقة التثبيط لبكتيريا *Pseudomonas aeruginosa* لكن النسبة لمستعمرات بكتيريا *Klebsiellapneumoniae* فقد تثبتت خلال 24 ساعة (17 , 18 , 20) ملم اما بعد مرور 48 ساعة حيث ازدادت درجة التثبيط اذ وصلت الى (25.5 , 28 , 28.5 , 33) ملم . كما في الشكل (5) .



شكل-5: الفعالية التثبيطية للمستخلص الكحولي لطحلب *Chara sp.* تجاه بكتيريا *Klebsiellapneumoniae* . أشار معامل الارتباط بين تراكيز مستخلص طحلب *Chara sp.* الكحولي والبالغة 2, 1.5 , (2.5, 2, 1) ملغرام /مل وأقطار مناطق التثبيط بالمليمتر ، خلال 24 و 48 ساعة من المعاملة كما في شكل (6) .

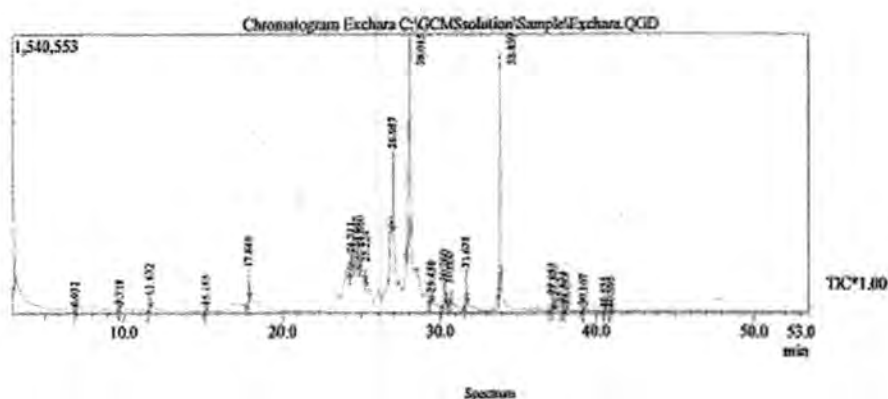


شكل-6: يوضح معامل الارتباط بين تراكيز مستخلص الكحولي لطحالب *Charasp* مع قطر منطقة التثبيط لبكتيريا *Klebsiellapneumoniae*

جدول-1: يوضح الفعالية التثبيطية للمستخلص الكحولي لطحالب *Chara sp.* بتركيزات مختلفة لثلاث أنواع من البكتيريا .

أنواع البكتيريا	<i>Chara sp.</i>							
	تثبيط بعد 24 ساعة (mm)				تثبيط بعد 48 ساعة (mm)			
	التركيز (ملغم / مل)				التركيز (ملغم / مل)			
	1	1.5	2	2.5	1	1.5	2	2.5
<i>Escherichia coli</i>	15.5	16	17	17.5	22	24.5	25.5	29.5
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	16	18	21	24	26.5	31	30	34.5
<i>Klebsiellapneumoniae</i>	17	20	21	23	25.5	28	28.5	33

وكانت نتائج الدراسة الحالية اعلى مما توصل اليه الباحثون في هذا المجال حيث وجد *patra* وجماعته [10] ان معدل قطر التثبيط الذي ظهر لديهم لا يتجاوز 10 ملم من دون تخفيف للمستخلصات بخصوص الافرازات الداخلية للطحالب واستخدمت المذيبات العضوية المختلفة للحصول عليها وكان لها تأثيرات مضادة على هذه البكتيريا مثل الطحالب الخضراء *Chlorella minatissima* و *Chlorellasp.* و *Caulerppaprdifera* و *Scenedesmussp.* والطحالب البنية *Dictyota sp.* و *Stypopodiumzonale* و *Sargassum sp.* والطحالب الحمر *Aspavagopsistaxiformis* و *Halipiltonvirgatum* ويعزى التأثير التثبيطي لاعداد البكتيريا للاحماض الدهنية المتواجدة في مستخلص الطحالب الذي يسبب امتزاز على سطح الخلية البكتيرية وتغيرات في الجدار الخلية البكتيرية مما يؤدي الى تحلل نهائي للخلية البكتيرية [11]. وكانت نتائج الدراسة الحالية أفضل من كثير من النتائج التي كانت تشير الى ان الفعالية التثبيطية لراشالطحالب *oscillatoriaanguntissima* و *Colothrixparietina* تجاه بكتيريا *Escherichia coli* حيث اعطت مناطق تثبيط بمقدار 6-10 ملم [4]. يعزى سبب الفعالية التثبيطية لمستخلصات خلايا الطحالب لاحتوائها على مركبات دهنية وبروتينية ستيرويدية وصبغات لها تأثير مثبت للبكتيريا اذ اشارت دراسات سابقة الى ان الصبغة ومشتقاتها مثل الكلوروفيل والكاروتين تكون لها فعالية تثبيطية اتجاه البكتيريا اذ تم تشخيص مركبين هما *phaeophtin* , *Chlorophylide* و اظهرت لها فعالية تجاه البكتيريا كما اشارت دراسات اخرى الى ان الاحماض الدهنية لها فعالية مضادة للبكتيريا الموجبة والسالبة لصبغة كرام اذ تمتلك الاحماض الدهنية المنفردة او المجمعة اما تأثيرا تثبيطيا *Bacteriostatic* او قاتلا *Bacteriocidal* على البكتيريا [12]. اما في الدراسة الحالية فتم الكشف عن المركبات الفعالة المتواجدة في طحالب *Charasp.* كما في شكل (7) والجدول (2) .

شكل-7: يوضح المركبات الفعالة حسب الاطوال الموجية لطحلب *Charasp.*جدول-2: يوضح المركبات الفعالة المتواجدة في المستخلص الكحولي لطحلب *Chara sp.*

الطول الموجي (nm)	المركب الفعال	صيغة وشكل المركب
95	1H-3a,7-methanoazulen-5-ol,octahydro-3,8,8-trimethyl-6-methylene.	
108	](phenylmethoxy) carbonyl[1-L-Arginine,N2-2-Arginine,N2-carboxy, N2-benzyl ester	
119	Benzoic acid,2-amino,methyl ester	
121	4-Hydroxyheptanophenone	
129	1-phenyl-1-penten-5-ol	
135	Phenol,2,4,6-trimethyl	
157	1H-Indene,3-(bromomethyl)-1,1-dimethyl	
173	Acetic acid ,3-(6,6-dimethyl-2-methylenecyclohex-3-enylidene)-1-methylbutyl ester .	

تأثير المستخلص المائي لطحلب *Chara sp.* تبين من خلال النتائج ان الفعالية التثبيطية للمستخلص المائي ظهرت بعد مرور 24 ساعة عند التراكيز (2.5 , 2) ملغرام /مل ولم يعطى اي فعالية تثبيطية عند التراكيز (1.5 , 1) حيث كان قطر منطقة التثبيط للبكتيريا *Escherichia coli* بعد مرور 24 ساعة (12) ملم عند التراكيز 2.5 ملغرام /مل وقطر منطقة التثبيط بعد مرور 48 ساعة (15 , 12.2) ملم عند التراكيز (2.5 , 2) ملغرام /مل على التوالي . في حين كان قطر منطقة التثبيط بعد مرور 72 ساعة (16.2 , 14 , 11) ملم عند التراكيز (2.5 , 2 , 1.5) ملغرام /مل ولم يظهر اي تثبيط عند التركيز (1) ملغرام /مل . اما بالنسبة لبكتيريا *Pseudomonas aeruginosa* فلم يكن هناك اي تأثير على نمو البكتيريا عند التراكيز (1.5 , 1) ملغرام /مل للمستخلص بعد مرور 24 ساعة وظهرت الفعالية التثبيطية عند التراكيز (2.5 , 2) ملغرام /مل فكانت اقطار مناطق التثبيط (12.6 , 11) ملم على التوالي وازدادت الفعالية التثبيطية بعد مرور 48 ساعة فكانت اقطار مناطق التثبيط (13 , 14) ملم عند التركيز (2.5 , 2) ملغرام /مل على التوالي . في حين اصبحت اقطار مناطق التثبيط بعد مرور 72 ساعة (15 , 13 , 11.8) ملم عند التراكيز (2.5 , 2 , 1.5 , 1) ملغرام /مل على التوالي . اما بالنسبة لبكتيريا *Klebsiella pneumoniae* فلم يظهر عليها اي تثبيط عند التراكيز (2 , 1.5 , 1) ملغرام /مل بعد مرور 24 ساعة وظهر التثبيط فقط عند التركيز (2.5) ملغرام /مل حيث وصل قطر منطقة التثبيط الى (13) ملم لكن بعد مرور 48 ساعة كانت اقطار مناطق التثبيط عند التراكيز (2.5 , 2) ملغرام /مل (12 , 11) ملم على التوالي . وكانت نتائج التثبيط بعد مرور 72 ساعة عند التراكيز (2.5 , 2) فظهرت زيادة في اقطار مناطق التثبيط حيث وصلت الى (13.4 , 13) ملم على التوالي . لم توجد اي دراسة على الاستخلاص المائي للطحالب وتأثيرها في تثبيط النمو البكتيري لكن من خلال الدراسات السابقة وجد تأثير المستخلصات المائية النباتية في نمو الطحالب حيث بينت دراسة [13] ان احتواء كل من حرائر الذرة واوراق اليوكالبتوس على المركبات الفعالة وان معاملة الطحلب بتركيز مختلفة من المركبات الفينولية والتريبنية والقلويدية ادت الى تثبيط نمو الطحلب بدرجات مختلفة تمثل في قلة الوزن الجاف وقصر اطوال الخيوط الطحلبية ونقصان في تركيز الكلوروفيل - أ ، وقد اشار العديد من الباحثين الى ان المركبات الفينولية تعد مثبطات نمو للكثير من النباتات وقد اكد [14] ان المركبات الفينولية في مخلفات اوراق اشجار اليوكالبتوس هي المسؤولة عن وجود منطقة واسعة حول هذه الاشجار خالية من النباتات في منطقة كاليفورنيا . وفي دراسة اخرى وجد تأثير المستخلص المائي للنباتات المائية من ضمنها نبات زهره النيل تجاه العزلات البكتيرية فقد اظهرت الاحياء المجهرية المختبرة تبايناً في مدى تأثرها بالمستخلصات لنبات زهره النيل ، وقد يعود سبب ذلك الى وجود علاقة كبيرة بين التركيب الكيميائي للنبات والفعالية التثبيطية تجاه الاحياء المجهرية وتختلف فعالية المستخلصات النباتية بحسب نوع النبات وغالباً ما تعود الى مجموعة من المكونات او لمكون كيميائي واحد [15] . فضلاً عن ذلك فقد تباينت طرائق الاستخلاص المستخدمة واختلاف قطبية المذيب المستخدم فقد تؤدي الى الاختلاف بالمحتوى من المجاميع الفعالة ويتفق ذلك مع [16] . ويعود سبب الاختلاف في فعالية بين المستخلصات النباتية ايضا الى نوع المستخلص والطريقة المتبعة في الاستخلاص وقطبية المذيب المستخدم ويتفق كذلك مع مذكره [17] ان اختلاف الفعالية التثبيطية للمستخلصات النباتية تجاه الاحياء المجهرية يعتمد على نوع النبات والكائن المجهرى . نستنتج من خلال هذه الدراسة ان الفعالية التثبيطية للمستخلص الكحولي افضل من الفعالية التثبيطية للمستخلص المائي من خلال اقطار مناطق التثبيط التي ظهرت 24 ساعة في حين ان المستخلص المائي لم يعطى اي فعالية تثبيطية الا بالتراكيز العالية بعد 24 ساعة و48 ساعة وكذلك استنتج ان المستخلص الكحولي اعلى فعالية تثبيطية بعد مرور 48 ساعة في حين اعطى المستخلص المائي اعلى فعالية تثبيطية بعد مرور 72 ساعة وان المستخلص الكحولي والمائي لطحلب *Chara sp.* لها القدرة على تثبيط انواع

من بكتيريا *Escherichia coli* و *Pseudomonas aeruginosa* و *Klebsiella pneumoniae*. واخيرا اوصي بالكشف عن المركبات الفعالة في المستخلص المائي ودراسة الفعالية التثبيطية لأنواع أخرى من الطحالب الخضراء والخضراء المزروعة تجاه أنواع أخرى من البكتيريا الموجبة والسالبة لصبغة كرام.

المصادر

1. Cervenka, L.; Peskova, I.; Foltynova, E.; Pejchalova, M.; Brozkova, I. and Vytrasova, J. (2006). Inhibitory effect of some spices and herbs extracts against *Aerobacter butzleri*, *A. cryaerophilus* and *A. akirrowii*. Current microbial. 53:435-439.
2. Metting, B. and Pyne, J.W.(1996). Biologically active compounds from micro algae, enzyme. Microb. Technol. 8: 386-394.
3. Hellebust, J.A. and Lewin, J.(1977). Heterotrophic nutrition. In: The Biology of Diatoms. (ed. by Werner, D.) Botanical Monographs, Univ. Calif. Press Berkeley, PP.169-197.
4. Prescott, L.M.; Harley, J.P. and Klein, D.A. (2002). Microbiological. 5th ed- London. MC Graw Hill companies
5. Naviner, M.; Berge, J.B.; Durand, P. and Le Bris, H.(1999). Antibacterial activity of the marine diatom *Skeletonema costatum* against aquacultural Pathogens. Aquaculture. 174 : 15 – 24
6. Zheng Mu, M., Sakai, Y., Sato, H., Nagase, H., Kito, M., Mizuno, K., One, H. and Nakane, H. (1990). Antimutagenic activity by the medical plant in Tradition Chinese medicines Shoyakugaku. Zasshi, 44(3) : 225- 229.
7. David H. Pincus, (2009). Microbial Identification Using the BioMerieux Vitek system. Encyclopedia of Rapid Microbiological Methods. BioMerieux, Inc. Manual. P:3-10.
8. سهاد عدنان أحمد، (2008) دراسة الفعالية التثبيطية لمستخلصات نبات المرمية *Salvia officinalis* قسم /في نمو بعض أنواع البكتيريا المرضية. الجامعة التكنولوجية. المجلة العراقية للثقافة الحياتية (1)7:51-63
9. Loredana B., Anna Di D., Marianna P., Diomira L., Virginia C., Mauro R., Ezio R. and Maurilio De F., (2005). Small surface-associated factors mediate adhesion of factors isolated strain of *Lactobacillus fermentum* to Caco-2 cells. Research in Microbiology. 156. P:830-836
10. Patra, J.K.; Rath, S.K.; Jena, K.; Rathod, V.K. and Thatoi, H. (2008). Evaluation of Antioxidant and Antimicrobial Activity of Seaweed (*Sargassum* sp.) Extract: A study on Inhibition of Glutathione-S-Transferase Activity. Turk. J. Biol. 32: 119-125
11. Martins, R.F.; Ramos, M.F.; Herfindal, L.; Sousa, J.A. Skarven, K. and Vasconcelos, V.M. (2008). Antimicrobial and Cytotoxic Assessment of Marine Cyanobacteria -*Synechocystis* and *Synechococcus*. Mar. Drugs, 6(1): 1-11.

12. Aubert, M.; Aubert, J and Gauthier, M. (1979). Antibiotic substances from marin flora. In: Marine algae in pharmaceutical science (eds.H.A. Hoppe; T.Levring and Y.Tanaka). Water de Gruyter, Berlien.pp.267-292.
13. الدوش ، ساهرة عباس محمد . (2004) تأثير المستخلصات المائية لأوراق اليوكالبتوس وحرائر الذرة الصفراء في السيطرة على نمو الطحلب *Cladophoraglomerata*. رسالة دكتوراه ، كلية علوم ، جامعة بغداد.
14. Del-Moral, R. and Muller, C.H. (1969). Fog drip, Amechanism of toxin transport from *Eucalyptus globulus*. Cited from Rice, E.I. (1984). Allelopathy 2nd ed. Academic press. New Yourk
15. الجنابي ، نضال محمد صالح (2004) ، تأثير بعض المستخلصات النباتية كمضادات الاحياء المجهرية ، ومضادات اكسدة وتطبيقاتها في بعض الانظمة الغذائية ، اطروحة دكتوراه ، كلية الزراعة ، جامعة بغداد.
- 16 . الذهب ، ازهار عمران ، (1998) الفعالية التضادية لمستخلصات نباتية عراقية في بعض البكتريا الممرضة . رسالة ماجستير ، كلية العلوم ، جامعة بابل.
17. Giese j (1994) .Antimicrobials assuring food safety. food technology, june, 102 -110 .

دراسة تأثير التدخين على بعض المعايير الدموية والكيموحيوية في مرضى السكري النوع الثاني

الجامعة المستنصرية، كلية العلوم، قسم علوم الحياة

زينب رشيد حميد عبد الكريم وعلي شلش سلطان

تاريخ تقديم البحث 2012/12/6 - تاريخ قبول البحث 2013/4/27

ABSTRACT

The present study was conducted on (105) diabetic patients type 2. The first group included (45) smokers. The 2nd group (60) non smokers who visited the specialized Diabetic and Endocrinology center. The results showed in 1st group a significant increase ($P < 0.05$) in (HbA1c %) in comparison with the 2nd non smoker group. (F.B.G) was measured for both groups. The results indicated an increase above the normal level for (F.B.G) in the smoker group when compared with non smoking group. The level of hemoglobin (Hb) and packed cell volume (PCV%) and Erythrocyte sedimentation rate (E.S.R) mm/hr were measured for both groups and the result showed significant increase ($P < 0.05$) for each index (Hb) and (PCV%) and decrease in the (E.S.R) value of smokers than non smokers. we concluded from this study that smoking has led to arise in levels of (HbA1c %), and the level of fasting glucose in the first group compared with the second group, and this related to the glucose intolerance and positive relationship between the high (HbA1c%) and fasting blood glucose in the first group when compared with the second group.

الخلاصة

أجريت الدراسة الحالية على (105) مريضاً بالسكري النوع الثاني، شملت المجموعة الأولى (45) مدخنين والمجموعة الثانية (60) من غير المدخنين من الوافدين إلى مركز الغدد الصم والسكري التابع لوزارة صحة بغداد. أظهرت النتائج في مجموعة مرضى السكري النوع الثاني من المدخنين ارتفاعاً معنوياً ($P \leq 0.05$) في مستويات الهيموكلوبين المسكر HbA1c% مقارنة مع المجموعة الثانية من غير المدخنين، وقد تم قياس كلوكوز الدم الصيامي لكلا المجموعتين وكانت النتائج تشير إلى حصول زيادة عن المستوى الطبيعي للـ (F.B.G)، وكانت هذه الزيادة معنوية ($P \leq 0.05$) للـ (F.B.G) لدى مجموعة المدخنين عند مقارنتها مع مجموعة غير المدخنين، كما وقد تم قياس مستوى خضاب الدم (Hb) وحجم كريات الدم الحمراء المضغوطة (PCV) ومعدل ترسيب كريات الدم الحمراء (ESR) لكلا المجموعتين أيضاً وأظهرت النتائج وجود ارتفاع ملحوظ عند ($P \leq 0.05$) لكل من مؤشر (Hb) و (PCV%) وانخفاضاً في قيمة (ESR) لمجموعة المدخنين بالمقارنة مع غير المدخنين، نستنتج من هذه الدراسة بأن التدخين قد أدى إلى ارتفاع في مستويات (HbA1c%)، وكذلك مستوى الكلوكوز الصيامي في المجموعة الأولى مقارنة مع المجموعة الثانية، وهذا يعود إلى عدم تحمل الكلوكوز (Glucose intolerance) بسبب التدخين إضافة إلى العلاقة الإيجابية بين ارتفاع (HbA1c%) والسكر الصيامي في المجموعة الأولى مقارنة مع المجموعة الثانية.

المقدمة

تعرف منظمة الصحة العالمية (9) السكري بأنه مرض مزمن يحدث عندما لا يستطيع البنكرياس إنتاج الأنسولين بكمية كافية مما يؤدي إلى ارتفاع مستوى السكر في الدم، مع حصول مضاعفات عديدة تشمل الاعتلال الكلوي (Nephropathy)، والاعتلال العصبي (Neuropathy)، واعتلال شبكية العين (Retinopathy)، ومرض القلب التاجي (CHD) وغيرها. يرافق التدخين الشديدة أو المسرف (active smoking) على نحو مستقل عدم تحمل الكلوكوز (glucose intolerance)، وخلل في مستوى الكلوكوز الصيامي (F.B.G)، إذ يعد التدخين مهياً لعامل الخطورة للنوع الثاني من داء السكري، ولقد أوضح (1) أن 12% من حالات مرض السكري النوع الثاني في الولايات المتحدة عزيت إلى التدخين. كما يعد التدخين من العوامل الرئيسية المسببة للعديد من الأمراض مثل سرطان الرئة، والنوبات القلبية، ومن الممكن أن يتسبب في حدوث عيوب خلقية (11,12). ودخان السكائر هو خليط من المواد الكيميائية والتي تشمل أول أكسيد الكربون وحامض الفينيل، و سيانيد الهيدروجين (HCN)، و أكاسيد النتروجين فضلاً عن البنزين، والفورمالديهايد وغيرها والتي تسبب تهيجاً في الأغشية المخاطية في العين

والجهاز التنفسي مع الإحساس بالدوخة والصداع و الغثيان. كما يعمل CO على تقليل قدرة الدم على نقل الأوكسجين إلى عضلة القلب مما يؤدي الى حصول الذبحات الصدرية. تعتبر مقاومة الأنسولين (IR) الحالة الفسلجية التي يصبح فيها هرمون الأنسولين أقل فعالية في خفض مستوى السكر في الدم وبالتالي ارتفاع مستوى السكر في الدم اذ يساهم التدخين في استحداث وتطور مرض السكري من خلال نقصان التحسس للأنسولين في حالة التدخين لمدة قصيرة او طويلة (13). ولقد وجد بان الأفراد المدخنين 16-25 سيكارة باليوم لديهم خطر تطور الإصابة بمرض السكري النوع الثاني بمقدار (3.27) مرة مقارنة مع الأشخاص غير المدخنين، وإشارة إلى ما تقدم من تأثير التدخين في حصول العديد من التغيرات والأمراض المختلفة ولاسيما لدى مرضى السكري النوع الثاني (16). فلقد هدفت هذه الدراسة لمعرفة تأثير التدخين على بعض المعايير الدموية في مرضى السكري النوع الثاني .

المواد وطرائق العمل

تم سحب الدم الوريدي بمقدار (7 ml) واستخدم (2ml) منها لإجراء فحص الهيموكلوبين المسكر (HbA1c%) باستخدام (Stanbio. U.K) HBA1C.kit و (3ml) لإجراء فحص الكلوكوز الصيامي (F.B.G) باستخدام (Audit diagnostics.Ireland) Glucose kit (29)، كذلك تم استخدام (2ml) من الدم المسحوب لتقدير تركيز الهيموكلوبين وذلك عن طريق تحضير محلول درابكن (drabkin solution) باذابة (1gm) من بيكاربونات الصوديوم (sodium bicarbonate) و (0.05 gm) من سيانيد البوتاسيوم الحديدي (potassium ferric cyanide) في لتر من الماء المقطر (30). وكذلك قياس معدل ترسيب كريات الدم الحمر (ESR) باستخدام محلول سترات البوتاسيوم الثلاثية (trisodium citrate) و تم تحضير هذا المحلول باذابة (38gm) في لتر من الماء المقطر (17) وكذلك قياس حجم كريات الدم الحمر المضغوطة (PCV%) اتبعت طريقة (microhematocrit) لقياس حجم كريات الدم الحمر المضغوطة (pcv%) وذلك باستخدام جهاز الطرد المركزي ذو السرعة العالية (microhematocrit centrifuge) والذي يعطي قيمة ثابتة لحجم كريات الدم الحمر المضغوطة خلال 5 دقائق من جمع الدم المسحوب في أنابيب حاوية على مانع التخثر (EDTA- k) (26).

التحليلات الإحصائية Statistical Analyses

أجريت التحليلات الإحصائية باستعمال البرنامج الإحصائي الجاهز (SPSS) (Statistical Package for Social Science) . وقد تم استخراج المعدلات واستعمال اختبار T - test للمقارنة بين معدلات العينات المستقلة (Independent -sample T-test) ، لتحليل نتائج الدراسة، واستخدام اقل فرق معنوي Least- significant differences; LSD) على مستوى احتمالية 0.05 و 0.01 وذلك لتقييم الفروق بين المجاميع المختلفة. (27)

النتائج والمناقشة

تأثير التدخين على مرضى السكري النوع الثاني في :-

مستوى الكلوكوز الصيامي (F.B.S) في الدم :-

بلغ مستوى السكر الصيامي لدى مرضى السكري النوع الثاني ($12.40 \pm 0.71 \text{ mmol/L}$) مقارنة مع المجموعة الثانية من مرضى السكري غير المدخنين ($11.41 \pm 0.64 \text{ mmol/L}$) كانت الفروقات معنوية ($P \leq 0.05$) بين المجموعتين جدول رقم (1).

مستوى الهيموكلوبين المسكر (HbA1c) :-

أظهرت النتائج في الجدول (1) ، وجود فروق معنوية ($P \leq 0.05$) في مستوى الهيموكلوبين المسكر لدى مرضى السكري النوع الثاني من المدخنين ($6.14 \pm 0.23\%$) مقارنة مع مرضى السكري النوع الثاني من غير المدخنين ($5.32 \pm 0.18\%$) .

تركيز الهيموكلوبين (Hb gm/dl) :-

يبين الجدول رقم (2)، ارتفاعاً معنوياً في معدل تركيز الهيموكلوبين لمرضى السكري النوع الثاني من المدخنين (14.60 ± 0.22) مقارنة مع مجموعة مرضى السكري النوع الثاني من غير المدخنين (12.91 ± 0.18)؛ وذلك عند مستوى معنوية ($p \leq 0.05$).

حجم كريات الدم الحمر (PCV%) :-

يظهر الجدول رقم (2)، ارتفاعاً في معدل حجم كريات الدم الحمر لمرضى السكري النوع الثاني من المدخنين (46.05 ± 0.78) مقارنة مع المجموعة الثانية من غير المدخنين (40.63 ± 0.50) عند مستوى معنوية ($P \leq 0.05$).

معدل ترسيب كريات الدم الحمر (E.S.R mm/h) :-

بلغت قيمة معدل ترسيب كريات الدم الحمر لمرضى السكري النوع الثاني من المدخنين (16.6 ± 2.51) مقارنة مع المجموعة الثانية من غير المدخنين (30.45 ± 3.30) وقد كان الانخفاض معنوياً عند مستوى ($p \leq 0.05$) في المجموعة الأولى مقارنة مع المجموعة الثانية جدول رقم (2).

جدول-1: يوضح معدلات ($M \pm SE$) مستوى السكر الصيامي (F.B.S mmol/L) ومستوى السكر التراكمي (HbA1c%) لدى مرضى السكري النوع الثاني من المدخنين وغير المدخنين.

Patients group	NO. of patients	Fasting blood sugar mmol/L	HbA1c %
Diabetic smoker	45	12.40 ± 0.71^a	6.14 ± 0.23^a
Diabetic non smoker	60	11.41 ± 0.62	5.32 ± 0.18

a = تمثل فرقاً معنوياً بين المجموعتين تحت مستوى معنوية ($P \leq 0.05$).
القيم = تمثل المعدل $\pm$ الخطأ القياسي ($M \pm SE$)

جدول-2: يوضح معدلات ($M \pm SE$) الهيموكلوبين (Hb gm/dl) ؛ حجم كريات الدم الحمر المضغوطة (PCV%) ومعدل ترسيب كريات الدم الحمر (ESR mmol/h) لدى مرضى السكري النوع الثاني من المدخنين وغير المدخنين.

Patients group	NO. of patients	Hb gm/dl	PCV %	E.S.R mm/h
Diabetic smoker	45	14.60 ± 0.22^a	46.05 ± 0.78^a	16.60 ± 2.51^a
Diabetic non smoker	60	12.91 ± 0.81	40.63 ± 0.58	30.45 ± 3.30

a = تمثل فرقاً معنوياً بين المجموعتين تحت مستوى معنوية ($P \leq 0.05$).
القيم = تمثل المعدل $\pm$ الخطأ القياسي ($M \pm SE$)

من خلال النتائج تبين وجود فروقات معنوية ($P < 0.05$) في قيم الكلوكر الصيامي بين المجموعتين في دراستنا الحالية الا أنها كانت اعلى من القيم الطبيعية المعتمدة في المختبرات ($3.3-6.1 \text{ mmol/L}$) ومن خلال نتائجنا تبين ان هناك زيادة في مستوى السكر الصيامي في مرضى السكري النوع الثاني من المدخنين ($12.40 \pm 0.71 \text{ mmol/L}$) ومستوى الهيموكلوبين المسكر (HbA1c%) (6.14 ± 0.23) وهذا يتفق مع ما اشار اليه (3,4) الى ان سرعة تكوين (HbA1C%) لها علاقة رئيسية مع ارتفاع سكر الكلوكر في الدم ولقد تبين ان ارتفاع قيمة السكر الصيامي من (75.8 mg/dl) الى (88.8 mg/dl) بعد تدخين السيكارة لفترة 30 دقيقة مما ادى الى ارتفاع (HbA1c) من (5.3%) الى (8.14%) كذلك اتفقت نتائجنا مع ما جاء ذكره من قبل (5) الى ارتفاع الكلوكر الصيامي ($> 7.2 \text{ mmol/L}$) والهيموكلوبين المسكر (HbA1c $\geq 7\%$) في 211 مريضاً بينهم 31 (15%) من المدخنين وكذلك مع ما اشار اليه (7) في دراستهم شملت (15%) من المدخنين من مرضى السكري النوع الثاني والبالغ عددهم (50). واكدت الدراسة الى وجود علاقة موجبة بين (HbA1c) ومستوى كلوكوز السكر الصيامي ، ان ارتفاع الكلوكر الصيامي في المجموعة الاولى اكثر من المجموعة الثانية ربما

يعكس ارتفاع مستوى الانسولين في الدم (hyperinsulinemia) وهذا مماثل لما سجله (8) ارتفاعاً في مستوى كلوكوز الدم (133.36 ± 23.45 mg/dl) في المدخنين مقارنة مع غير المدخنين (86.95 ± 19.32 mg/dl)، وذلك في الافراد المدخنين خمسة سكاثر باليوم لمدة (6) اشهر والاقصى لمدة سنتين، والذين بلغ معامل كتلة الجسم لديهم BMI (25 ± 3). بينت دراستنا علاقة ايجابية بين معدل الكلوكوز الصيامي و HbA1c% (0.256). وهذا يتفق لما اشار اليه (6) عند تسجيله ارتباطاً عالي المعنوية بين FBG و HbA1c ($r=0.338$). خلال النتائج تبين هناك ارتفاعاً في معدل خضاب الدم (Hb gm/dl) في مجموعة مرضى السكري النوع الثاني من المدخنين، اذ سجل (23) ارتفاعاً في خضاب الدم بمقدار (156 ± 0.4 g/l) في الذكور المدخنين مقارنة مع غير المدخنين (152 ± 0.5 g/l) وفي النساء المدخنات (137 ± 0.4 g/l) مقارنة مع غير المدخنات (133 ± 0.5 g/l) وهذا يشير الى زيادة اول اوكسيد الكربون المنتج من التدخين واتحاده ب(Hb) لتكوين (carboxyhemoglobin) مما يؤدي بالنتيجة الى اختزال قدرة خضاب الدم للارتباط ب O2 وبالتالي ارتفاع مستوى خضاب الدم لتعويض النقص الحاصل في O2 كما سجل (15) ارتفاعاً في اعداد كريات الدم البيض و هيموكلوبين الدم في الاشخاص حديثي التدخين (15.2 ± 1.0 gm/dl) مقارنة مع غير المدخنين (14.8 ± 1.0 gm/dl) وأشاروا الى ان المتلازمة الايضية اكثر معنوية في الاشخاص المدخنين. وتتفق نتائجنا مع ما اشار اليه (22) في دراستهم فلقد بلغت قيم (Hb) في مرضى السكري النوع الثاني من المدخنين (16.26 ± 1.96 gm/dl) مقارنة مع السيطرة (14.65 ± 1.48 gm/dl) من مرضى السكري النوع الثاني من غير المدخنين، ولقد ازدادت قيم (Hb) لدى المدخنين والمستشقين في آن واحد (16.38 ± 1.43 gm/dl). ولقد تبين من نتائج دراستنا ارتفاع في قيم (PCV%) (46.05 ± 0.78) في مرضى السكري النوع الثاني من المدخنين مقارنة مع غير المدخنين (40.63 ± 0.58). ان زيادة مستوى خضاب الدم (Hb gm/dl) تؤدي الى زيادة في اعداد كريات الدم الحمر لتعويض النقص الحاصل في مستوى O2 عند ارتباط CO الناتج من التدخين مع كريات الدم الحمر وبالتالي زيادة قيمة (PCV%) (25). كما أوضح (14) من ان عادة التدخين (smoking habit) للافراد له تأثير واضح في زيادة (PCV%) بمقدار (1.19 ± 0.54) في الذكور و (2.18 ± 0.68) في الاناث من المدخنين والمصابين بالذوي (الجلطات) العابرة (Transient ischemic). كما بين (24) ارتفاعاً في كل من خضاب الدم (16.05 ± 0.34 gm/dl) وال (PCV%) (46.5 ± 0.94) في المدخنين (10 اشخاص) وبمعدل 20 سيكارة في اليوم، مقارنة مع غير المدخنين (13.3 ± 0.31 gm/dl) و (PCV%) (41.65 ± 1.02) وأوضحوا أن زيادة Hb و PCV% يعود الى زيادة تركيز الدم (Hemoconcentration). كما اكد (31) ارتفاعاً ($P < 0.01$) في قيم الهيموكلوبين في الرجال المدخنين مقارنة مع غير المدخنين (14.5 ± 1.3 V.S 12.8) وفي النساء المدخنات وغير المدخنات (13.4 ± 1.7 V.S 12.8) وكانت قيم pcv% بين الرجال المدخنين وغير المدخنين (44.1 ± 3.7 V.S 42.5 ± 4.7) وفي النساء المدخنات وغير المدخنات (41.2 ± 3.3 V.S 39.5 ± 3.2). اظهرت النتائج وجود زيادة معنوية ($P < 0.05$) في قيم معدل ترسيب كريات الدم الحمر (ESR) (30.45 ± 3.30 mm/h) في مرضى السكري النوع الثاني من غير المدخنين وانخفاضها في المدخنين (16.6 ± 2.51 mm/h) وان سبب ذلك لربما يعزى الى زيادة مستويات الفيبرينوجين في هذه المجموعة والذي يزداد في حالات الالتهابات المزمنة كالروماتزم والتهاب المفاصل، اذ يعمل ارتفاع الفايبيرينوجين على زيادة التصاق كريات الدم الحمر مع بعضها البعض بشكل اسرع ويزيد من ميلها الى التجمع مما يزيد قيم ESR ($18, 19, 20$). كما ان انخفاض قيمة pcv% (40.63 ± 0.58) في المرضى غير المدخنين مقارنة مع المدخنين قد ادى الى ارتفاع (ESR) وذلك لوجود ارتباط عكسي بين قيمة (ESR) وقيم (PCV, Hb gm/dl) في هذه المجموعة وبهذا فان انخفاض (PCV%) قد ساهم في رفع قيم ESR لربما بسبب قلة اعداد كريات الدم الحمر وبالتالي زيادة معدل ترسيبها (21)، ومع ذلك فان قيم ESR كانت

مرتفعة في المجموعتين عند المقارنة مع القيم الطبيعية ل ESR اذ تكون القيمة في الذكور بعمر ($0-15$) (<50) و ($0-20$) (>50) ، وفي النساء ($0-20$) (<50) و ($0-30$) (>50) .

الاستنتاجات

- 1- ارتفاع قيم الهيموكلوبين ومكداس الدم ($\text{pcv}\%$) في مجموعة مرضى السكري النوع الثاني من المدخنين مقارنة مع غير المدخنين من مرضى السكري النوع الثاني.
- 2- العلاقة الايجابية بين ارتفاع الكلوكرز الصيامي والنسبة المئوية للهيموكلوبين المسكر $\text{HbA1c}\%$ (0.335) في مجموعة المدخنين، مقارنة مع غير المدخنين اذ ان النسبة المئوية للهيموكلوبين المسكر $\text{HbA1c}\%$ يعتبر مقياس لمستوى السكر في الدم وله دور في بيان مدى تناول الادوية المخفضة للسكر بصورة صحيحة إذ يكون ارتفاعه متناسباً مع زيادة مستوى السكر في الدم والعكس صحيح.
- 3-العلاقة العكسية السلبية بين ارتفاع قيم Hb ، $\text{PCV}\%$ مع انخفاض ESR في المجموعة الأولى وبالعكس انخفاض Hb مع $\text{PCV}\%$ وزيادة ESR بالمجموعة الثانية وان ذلك لربما يعود إلى زيادة مستوى الفيبرينوجين والذي يساهم في زيادة ESR في المجموعة الثانية إضافة الى بروتينات الدم الأخرى مثل (C-reactive protein و $\alpha 2$ -macroglobulin).

التوصيات

- 1- نوصي بضرورة إجراء الدراسات على مستوى مجموعة كبيرة من مرضى السكري النوع الثاني لغرض بيان تأثير التدخين على مجاميع من الذكور ومجاميع من الإناث بصورة منفصلة او مستقلة .
- 2- قياس مستوى هرمون الأنسولين في دم مرضى السكري النوع الثاني لبيان العلاقة بين مستوى الانسولين وتأثيره على مستوى السكر الصيامي وعلى قيم مكداس الدم ($\text{PCV}\%$) ولغرض تقييم مقاومة الأنسولين (Insulin Resistance (IR).
- 3- ضرورة اجراء اختبارات تأثير مرض السكري النوع الثاني على مستويات البروتينات المختلفة بما فيها الفيبرينوجين وانعكاس ذلك على قيم ($\text{PCV}\%$ ، ESR).

المصادر

- 1- Ding,EL. And HU,FB. Smoking and type 2 diabetes under recognized risk and disease burden JAMA,298:2675-2676 (2007).
- 2- Mohsen,A.F.,Elhazmi,PHD.,FRCpath,A.R,Alswailem,MD.,A.Swarsy,PHD.A.A. Almeshari,MD.,R, Sulaimani,MD., Am,Alswailem,MD.,G.M., Maghool,MD,L. Lipoids and related parameters in Saudi type 2 D.M.patients.annals of Saudi medicine ,vol:19,NO 4, (1999).
- 3- Bunn,H.F. NON-enzymatic glycosylation of protein .Relevance to diabetes.AM.J.MED.70:325-330 (1981).
- 4- Goldstein,D.E.,Little,R.R.,Lorenz,R.A.,Malona,J.I. and Nather,D. Tests of glycemia in diabetes- diabetes care 18(6):896-909(1995).
- 5- Eid,M.,Mafauzy,M. and Faridah,A.R. Glycaemic control of type 2 diabetes on follow up At hospital university saints Malaysia . Malaysian .J. of med sci. 10(no2):40-49(2003).

- 6- Samatha,P.,Siva Prabodh,V.,Chowdary,WS. and Ravi Shekar. Glycated hemoglobin and serum lipid profile Association in type 2 diabetes mellitus .J. o f Parham ceutical and Bio.med. Res 17(12)1-4(2012).
- 7- Pasupathi,P.,Manivannan,P.,uma,M. and Deepa,H. Glycatedhaemoglobin (HbA1c) as a stable indicator of type 2 diabetes. International .J.ofpharma. And Bio. Res .1(2):53-56(2010).
- 8- Gupta,V.,Twari,S.,AGarwal,C.C.G.,Shukla,P.,Chandra,H.,andShama n,p.effect of short term cigararte smoking on insulin resistance and lipid profile in asymptomatic ,adults .Indian ,j .physiolpharmacol 50 (3) :285-290.(2006).
- 9- WHO. The metabolic syndrome : In definition diagnosis and classification of diabetes mellitus and its complications ,report of WHO consultations .dept .of non communicable disease surveillance , geneva 1(3):12.(1999).
- 10- Ashes to Ashes: the history of smoking and health . edited bys , lock, L.A., Reynolds and E.M, Tansy 2ndED.Rodopi 15,2(1998).
- 11- Gately,Iain. Tobacco: Aculturai history of how an Exotic plant seduced Civilization ISBN- 802-3960-4(2003).
- 12- Goldberg, Ray. Drugs Across. The spectrum 5thed- Thomson Brooks/Cole Isbno ,495:345-350(2005).
- 13- Huda Diken,Mustaf Kelle,Cemil Turner. Effect of cigarette on blood antioxidant status in short term and long term smokers Turk. J. Med Sei .31:553-557(2001).
- 14- Harrison ,MJG,. Pollock, S., Thomas ,D. and Marshall ,J. Haematocrite , hypertension and smoking in patients with transit ischemic attacks and in age sex matcher controls. J. of Neurology , neurosurgery ,and pasychiatry 45:550-551.(1982).
- 15- Ishizaka,N .,Ishizaka ,Y.,Toda ,E.,Nagal,R. and Yamakado,M . Association between smoking ,hematological parameters,and metabolic syndrome in Japanese men .diabetes .care.29(3):741(2006).
- 16- Kawakami ,N.,Takatsuka ,N.,Shimizu,H. ,Ishibashi ,H. effect of smoking on the incidence of non-insulin-dependent diabetes mellitus .Replication and extension in aJapance cohort of male employees .AMJ.Epidemiol,145:103-109 (1997).

- 17- Lascari,A.D. The erythrocytes sedimentation rate. Pediatric clinical of north America, 19,113(1972).
- 18- Ingelsson ,Erik ,Arnlov, J.and Sundtsrom,J. Inflammation ,as measured by the erythrocyte sedimentation rate ,is an independent predictor for the development of heart failure . J. of A.M.coll.of candio.45(11):1802-1806(2005).
- 19- International Council Standardization in hematology expert panel on blood archeology (ICSH) . Recommendations for measurement of erythrocyte sedimentation rate .CLin .Pathol , 46:198-208(1993).
- 20- Bain, B.J. Some influences on the ESR and the Fibrinogen level in healthy subject. Clin.lab, Hematology . 5:45-50(1983).
- 21- Erikssen, G., Liestel,K., Bieruholt, J.V., Stormorker, H., Thaulow, E. and Erikssen, J. Erythrocyte sedimentation rate a possible Marker of atherosclerosis and a strong predictor at coronary heart disease mortality: European heart .J.21-1614-1620(2002).
- 22- Mahsud ,M.A.J. ,Ichen,A. and Hussain,J. Hematological changes in tobacco using type 2 diabetic patients .G.J.M.S. VOL 8(NO.3) 8-11 (2010).
- 23- Nordenberg , D., Yip, R., and Binkin ,NJ. The effect of cigarette smoking on hemoglobin levels and anemia screening JAMA,26:246(12): 1556-1559(1990).
- 24- Surmen-Gür, Esma ,Erdiac ,Aduan, Serdar, Zehra and Gür , Hakan. influence of acute exercise on oxidative stress in chronic smokers. J. of sports and medicine .2:98-105(2003).
- 25- Vaya, A., Miray,Y.,Martinez ,M.,Villa,P. ,Ferreando,F.,et al. Biological risk factor for deep vein Thrombosis, clin. Hemorheol micocrinc,26:41-53.(2002).
- 26- Dacie, J.V.and Lewis, S.M..Practical hematology.10th edition Churchill,ltd London .12,5(2006).
- 27- " المعهد العربي للتدريب SPSS بشير سعد سفول . " دليلك الى البرنامج الاحصائي والبحوث الاحصائية (2003) .
- 28- Trivelli, L.A., Ranney ,H.M. and Lei,H.T. Hemoglobin components in patients with diabetes mellitus. New England of medicine 284,353-357 (1971).
- 29- Trinder P. Determination glucose in blood using glucose oxidase with an alternative oxygen acceptar. Ann.Clin.Biochem,6:24027 (1969).

- 30- Lema OE,Cater JY,Arube PA,Munafu CG, Wangai MW,Rees PH. Evaluation of the alkaline haematin D-575 method for haemoglobin estimation in east Africa.Bull World Health Organ, (72):937-41 (1994).
- 31- Kume, A., Kume,T., Masuda,K. ,Shibuya,F. and Yamazaki, H. Dose-dependent effect of cigarette smoke on blood biomarkers in healthy japanase volunteers observations from smoking and non-smoking .J.OF health science 55(2):259-264(2009).

الكشف عن جينات *vanA* و *vanB* بين عزلات بكتريا المكورات العنقودية والمعوية المقاومة لمضاد Vancomycin و Teicoplanin

محمد فرج المرجاني و مها مخلف كاظم و زينة عبد الصاحب هادي
قسم علوم الحياة / كلية العلوم / الجامعة المستنصرية

تاريخ تقديم البحث 2013/4/23 - تاريخ قبول البحث 2013/6/26

ABSTRACT

50 *Staphylococcus aureus* isolates and 33 *Enterococcus* spp. isolates were collected from clinical samples included : burn and wound swabs and urine and blood samples . The sensitivity of isolates to Teicoplanin and Vancomycin was tested by disk diffusion method , and the results showed that 7 *Staphylococcus aureus* isolates (14 %) were resistant to vancomycin ,and 9 *Enterococcus* spp. isolates (27.2%) were resistant to vancomycin . On the other hand, all *Staphylococcus aureus* isolates were sensitive to Teicoplanin and 3 *Enterococcus* spp. isolates (9 %) were resistant to teicoplanin . The range of the minimum inhibitory concentrations of Vancomycin were (16-512 µg/ml) and (4-512 µg/ml) in *Staphylococcus aureus* and *Enterococcus* spp. isolates respectively . Results of DNA extraction from Vancomycin resistant isolates ,showed that some isolates have one plasmid band. The detection of *van* genes by PCR showed that all isolates of *Staphylococcus aureus* and *Enterococcus* spp with MICs $\geq$ (64) µg/ml had *vanA* genotype resistance, while two clinical isolate with MIC (32) µg/ml had *vanB* genotype resistance.

الخلاصة

تم الحصول على 50 عذلة تعود لبكتريا *Staphylococcus aureus* و 33 عذلة تعود لبكتريا *Enterococcus* spp. من عينات سريرية مختلفة شملت الجروح والحروق والدم والادرار من مستشفيات مختلفة في مدينة بغداد .

أختبرت حساسية جميع العزلات للمضادات الحيوية تيكونلانين (Teicoplanin) و فانكوميسين (Vancomycin) بطريقة الاقراص و أظهرت النتائج أن (7) عزلات تعود لبكتريا *Staphylococcus aureus* (14 %) كانت مقاومة للفانكوميسين ، وكانت جميع هذه العزلات حساسة للتيكونلانين اما بالنسبة لعزلات *Enterococcus* spp. فكانت (9) عزلات منها (27.2 %) مقاومة للفانكوميسين و كانت 3 عزلات منها مقاومة للتيكونلانين (9 %).

تم تحديد التركيز المثبط الأدنى (MIC) للفانكوميسين للعزلات التي أظهرت مقاومة تجاه هذا المضاد ، وقد بينت النتائج ان قيمة MIC تراوحت بين (16_512 مايكروغرام /مل) بالنسبة لعزلات بكتريا *Staphylococcus aureus* وبين (4_512 مايكروغرام /مل) بالنسبة لعزلات بكتريا *Enterococcus* spp. أظهرت نتائج ترحيل الدنا المستخلص من العزلات المقاومة لمضاد الفانكوميسين احتواء بعض العزلات على حزمة بلازميدية واحدة او أكثر. بينت نتائج التحري عن جينات مقاومة Vancomycin في العزلات المقاومة للفانكوميسين باستخدام تقنية PCR أن جينات المقاومة *vanA* هي الأكثر إنتشارا بين العزلات المحلية بالمقارنة مع جينات *vanB* إذ احتوت العزلات جميعها - لبكتريا المكورات المعوية والعنقودية وذات $\leq$ (64) MIC مايكروغرام/مل - على جين *vanA* عدا عزلتين ذات MIC (32) مايكروغرام /مل إذ احتوت كل منهما على جين *vanB* .

المقدمة

صنف جنس *Staphylococcus* ضمن عائلة *Micrococaceae* ويعد مسببا للعديد من الامراض منها التهاب ذات الرئة وتسمم الدم والتهاب شغاف القلب ونقي العظم وأخماج الجروح بعد العمليات [1]. يوجد الجنس *Enterococcus* متعايشا (Commensal) في القناة المعوية المعوية للإنسان والحيوان ، ويُنظر للأنواع التابعة له على أنها ممرضات ذات مستويات ضراوة واطنة ولفترة طويلة. وبدأ الإهتمام يزداد بها منذ عام 1970 عندما لوحظ أنها أصبحت من الأسباب الرئيسة للإصابات المكتسبة عن طريق المستشفيات (Nosocomial Infections) وذات نسب إمراضية ونسب وفيات عالية [2]. عُزلت سلالات من بكتريا *Enterococcus* spp مقاومة لمضاد الفانكوميسين (VRE) لأول مرة من عينة سريرية في

محمد ومها وزينه

اليابان عام 1996 وكانت تحمل عامل المقاومة من النوع A وبعد ذلك التاريخ بدأت تزداد نسبة الإصابة بهذه البكتريا في هذا البلد وبعدها سُجلت حالات إصابة بهذه البكتريا في بلدان آسيوية أخرى مثل كوريا الجنوبية وتايوان اللتان شهدتا زيادة في نسبة عزل هذه البكتريا من الإنسان والحيوانات وخاصة الحقلية [3].

تكمّن خطورة الإصابة بهذه السلالات البكتيرية في مقاومتها لمضادات متعددة ، وقابليتها على إكتساب عوامل وراثية تشفر لمقاومة العديد من المضادات الجرثومية من أهمها مقاومة الفانكوميسين وتبادل هذه المقاومة مع بكتريا أخرى مثل *S. aureus* ، وكذلك إستعمارها للقناة المعوية مما يجعلها مصدراً لنشر جينات المقاومة عن طريق الإقتران ضمن النوع نفسه أو الأنواع الأخرى العائدة للجنس نفسه ، أو الأجناس البكتيرية الأخرى ، وبالتالي صعوبة علاجها مما يزيد من ضرورة إيجاد بدائل جديدة لعلاج الإصابات الناتجة عنها [4 و 5].

تعود مضادات Vancomycin و Teicoplanin الى مضادات الكلايكوببتيد وتعمل على تثبيط بناء الجدار الخلوي وتكون فعالة ضد البكتريا الموجبة لصبغة كرام خاصة بكتريا *Staphylococcus aureus* المقاومة للمثسليين و بكتريا *Enterococcus faecalis* [1]. تم وصف عدة أنواع من مقاومة الفانكوميسين بالإمكان تمييز كل نوع عن الآخر بالإعتماد على تتابع الجين التركيبي لإنزيم Ligase المقاوم للفانكوميسين وهي (*vanA* و *vanB* و *vanC* و *vanE* و *vanG*) ويتم التحري عن هذه الأنواع بتقنية (PCR) التي من خلالها يُمكن التمييز بين كل جين من هذه الجينات وبالتالي تحديد الطراز الوراثي لكل جين فضلاً عن الطراز المظهري وخاصة للنوعين *vanA* و *vanB* اللذين يُشفران لمستويات عالية لمقاومة الفانكوميسين فضلاً عن إنتقالهما بين الأنواع البكتيرية المختلفة مما يجعلها مصدراً خطراً لنشر المقاومة بين أنواع المكورات المعوية والأجناس الأخرى [7]. بالرغم من الأهمية الطبية والوبائية لانتشار سلالات بكتريا المكورات المعوية والعنقودية المقاومة للفانكوميسين والتيكوبلانين جاءت هذه الدراسة بهدف التحري عن جينات *van A* و *van B* بين العزلات المحلية لبكتريا المكورات العنقودية والمعوية المقاومة لهذه المضادات.

المواد و طرائق العمل

1. العزلات البكتيرية

جمعت عينات سريرية مختلفة شملت عينات ادرار ودم ومسحات من الجروح والحروق للتحري عن بكتريا *Staphylococcus aureus* و *Enterococcus spp.* . زرعت العينات على وسط اكار الدم ثم نقلت الى الأوساط الانتقائية بعدها شخصت العزلات اعتماداً على الصفات المجهرية والزرعية على وسط المانيتول الملحي ووسطى أكار E.J. وأكار Bile esculine وأجراء عدد من الفحوصات الكيموحيوية من ضمنها فحص إنتاج أنزيم coagulase وحسب ما جاء في [8] . كما أجري التشخيص التوكيدي بنظام API Staph و API Rapid ID 32- Strep الذي يتألف من شريط حاوي على ركائز مجففة في أنابيب دقيقة مفردة ، يُعاد تعليقها من خلال إضافة حجم مناسب من محلول NaCl الذي سبق و أن لُفح بالعزلة البكتيرية المراد دراستها. وبعد حضن الشريط لمدة (4) ساعات بدرجة حرارة (37)°م قُرأت النتائج بإستخدام جهاز mini API .

2. فحص الحساسية لمضادي الفانكوميسين والتيكوبلانين

تم اختبار حساسية العزلات تحت الدراسة لمضادي الفانكوميسين والتيكوبلانين (30 مايكروغرام/مل) بطريقة الأقراص على وسط مولر هنتون الصلب ، وتم تحديد المقاومة والحساسية اعتماداً على الأقطار القياسية حسب CLSI [9].

3. تحديد التركيز المثبط الأدنى (MIC) لمضاد الفانكوميسين.

تم تحديد التركيز المثبط الأدنى (MIC) لمضاد الفانكوميسين بطريقة التخفيف المتضاعفة المتسلسلة بالوسط الزرعي الصلب وحسب ما ورد في [10].

4. عزل DNA البكتيري:

تم عزل دنا العزلات البكتيرية المقاومة لمضادتي Teicoplanin و Vancomycin باعتماد عدة أستخلاص الدنا المجهزة من شركة promega (USA) من العزلات البكتيرية المشخصة و رحلت نتائج الإستخلاص باستعمال هلام الاكاروز (0.8%).

5. الكشف عن جينات *vanA* و *vanB* باستعمال تقنية PCR

أختيرت البودائ النوعية المُستهدفة لجينات *vanA* و *vanB* في عزلات الدراسة كما مُبين في جدول (1)، تم تحضير محاليلها الخزينة حسب تعليمات شركة Alpha DNA المُجهزة لها باستعمال الماء المقطر اللأأيوني المُعقم للحصول على تركيز (100) بيكومول/مايكروليتر.

جدول-1: تتابعات و تراكيز البودائ وحجم الناتج المُتوقع لكل بادئ

ت	البادئ	تتابع البادئ 5'—3'	عدد القواعد bp	التركيز Pmol	حجم D.W μL	حجم الناتج bp
1	<i>vanA</i> -F	GGGAAAACGACAATTGC	17	12708	1270	732
	R	GTACAATGCGCCGTTA	17	18900	1890	
2	<i>vanB</i> -F	AAGCTATGCAAGAAGCCATG	20	12513	1250	536
	R	CCGACAATCAAATCATCCTC	20	11664	1160	

تم أخذ حجم من محلول 2x PCR master mix الذي يتكون من [دارئ التفاعل 2x Green Go taq reaction ذي الرقم الهيدروجيني (8.5) الحاوي على (50) وحدة \ مل من إنزيم البلمرة Go Taq DNA polymerase بالإضافة للقواعد النيروجينية الأربعة بتركيز (400) ملي مولار لكل من dATP و dGTP و dCTP و dTTP و (3) ملي مولار من $MgCl_2$ وإضافته إلى حجم مماثل من محلول (Nuclease Free Water) وبعدها مُزج جيداً باستعمال المازج و حُفظ في (-20)°م لحين الإستعمال. تم إجراء خطوات التضاعف للتحري عن الجين *vanA* حسب ما جاء في [11] والجين *vanB* حسب ما جاء في [12]. أُجري الترحيل الكهربائي في هلام الاكاروز ثم فُحص الهلام بعد إنتهاء الترحيل من خلال تعريضه لمصدر للأشعة فوق البنفسجية وتم تقدير الأحجام الجزيئية للقطع المتضاعفة بالمقارنة مع موقع الحزم للدليل الحجمي المستعمل والمُرحل مع نواتج التضاعف.

النتائج والمناقشة

تم الحصول على 50 عزلة تعود لبكتريا *Staphylococcus aureus* و 33 عزلة تعود لبكتريا *Enterococcus* spp. (22 منها تعود للنوع *Enterococcus faecalis* و 11 تعود للنوع *Enterococcus faecium*) من عينات سريرية مختلفة شملت الجروح والحروق والدم والادرار من مستشفيات مختلفة في مدينة بغداد. شُخصت العزلات البكتيرية النامية مبدئياً اعتماداً على صفاتها المظهرية عند تنميتها على وسط آكار الدم في ظروف هوائية بدرجة حرارة 37°م لمدة 24 ساعة، فظهرت مستعمرات بكتريا *Staphylococcus* spp. كبيرة يتراوح قطرها 1-3 ملم، منتظمة، وملساء، ومحدبة، ولماعة، ومعتمة ذات قوام زبدي. تحاط هذه المستعمرات بمنطقة تحلل ضيقة. أظهر الفحص المجهرى للشرائح المصبوغة بملون كرام خلايا كروية عنقودية الترتيب وموجبة لملون كرام، هذا يتوافق ومميزات بكتريا *Staphylococcus* spp. وحسب ما ورد في [8]. أما بالنسبة لبكتريا *Enterococcus* spp. فقد أظهر الفحص المجهرى لمسحات محضرة من المزروع البكتيري لعزلاتها باستعمال ملون غرام بأنها خلايا كروية مفردة أو ببيضوية متطاولة أحياناً أو على شكل أزواج، وظهرت بشكل سلاسل قصيرة موجبة لملون غرام وغير مكونة للسبورات وبعد زرع العينات على وسط آكار Ez، ظهرت جميع عزلاتها النامية على هذا الوسط على شكل مستعمرات صغيرة جداً، شفافة وملساء وذات حافات مستديرة ومرتفعة قليلاً، وقد ظهرت مستعمراتها معتمة على وسط

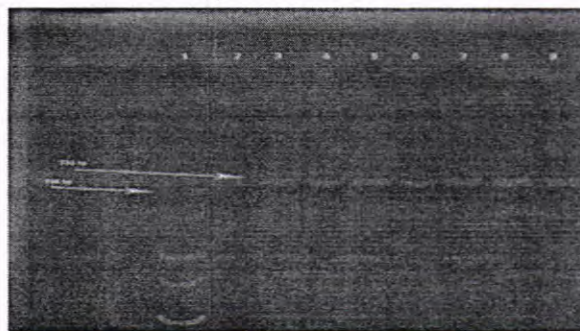
Bile Esculin Agar بسبب قابليتها على تحليل الإسكولين وهذا يتفق مع ما ذكر في [8]. فضلاً عن ذلك استعمل نظام التشخيص (API Rapid ID 32- Strep) الذي يتضمن (32) اختباراً كيموحيوياً وتمت قراءة نتائج الاختبارات باستعمال جهاز mini API للتشخيص التاكدي للعزلات حتى النوع.

أختبرت حساسية جميع العزلات للمضادات الحيوية تيكونبلانين (Teicoplanin) و فانكوميسين (Vancomycin) وأظهرت النتائج أن (7) عزلات تعود لبكتريا *Staphylococcus aureus* (14 %) كانت مقاومة للفانكوميسين ، وكانت جميع هذه العزلات حساسة للتيكونبلانين اما بالنسبة لعزلات *Enterococcus spp.* فكانت (9) عزلات منها (27.2 %) مقاومة للفانكوميسين و كانت 3 عزلات منها مقاومة للتيكونبلانين (9 %).

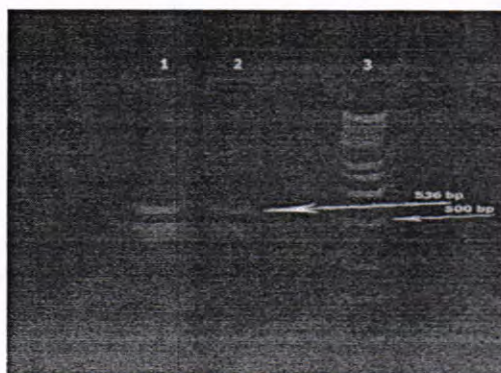
تم تحديد التركيز المثبط الأدنى (MIC) للفانكوميسين للعزلات قيد الدراسة التي أظهرت مقاومة تجاه هذا المضاد في فحص الحساسية بالاقراص، وقد بينت النتائج ان قيمة MIC تراوحت بين (16_ 512 مايكروغرام /مل) بالنسبة لعزلات بكتريا *Staphylococcus*

aureus وبين (4_ 512 مايكروغرام /مل) بالنسبة لعزلات بكتريا *Enterococcus spp.* إن الإستعمال المفرط والواسع للمضادات الكلاريكوبيبتيدية مثل Avoparcin و Virginiamycin كمحفزات لنمو الحيوانات الحقلية و Vancomycin و Teicoplanin لعلاج الإصابات الناجمة عن بكتريا المكورات المعوية لدى الإنسان أدى إلى ظهور سلالات مقاومة لهذه المضادات . وقد عُزلت سلالات مقاومة لهذه المضادات من إصابات عند الإنسان ووجد أن أصل هذه السلالات هو من الحيوانات وكان تفسير الباحثين لهذه الظاهرة هو إنتقال هذه السلالات عن طريق الحيوانات الحقلية بالإضافة لمُنتجات اللحوم [13]. تكمن خطورة الإصابة بالبكتريا المقاومة للفانكوميسين في قابليتها على إكتساب عوامل وراثية تشفر لمقاومة مضادات جرثومية عديدة ومنها Vancomycin و تبادل هذه العوامل مع أجناس أخرى مثل حالة تبادل هذه المقاومة بين بكتريا *S.aureus* وبكتريا *Enterococcus spp.* مما يشكل أحد المشاكل الصحية الرئيسية لأن أنتشار هذه السلالات يقلل من خيارات العلاج الممكنة أمام الأطباء.

من جانب آخر بينت نتائج الدراسة الحالية أن جينات المقاومة *vanA* هي الأكثر إنتشاراً بين العزلات المحلية بالمقارنة مع جينات *vanB* إذ إحتوت العزلات جميعها - لبكتريا المكورات المعوية والعنقودية وذات MIC ≤ (64) مايكروغرام/مل - على جين *vanA* عدا عزلتين ذات MIC (32) مايكروغرام /مل إذ إحتوت كل منهما على جين *vanB* (شكل 1) . تتفق هذه النتيجة مع ما ذكره [14] ان السلالات ذات الطراز الجيني *vanA* تظهر مقاومة للفانكوميسين والتيكونبلانين بمستوى عالي بينما ذات الطراز *vanB* فتظهر مقاومة للفانكوميسين وحساسية للتيكونبلانين ، لكن بعض الدراسات أظهرت نتائج مغايرة ، إذ تم عزل سلالات من عينات مرضية وبعد دراسة التركيب المظهري والوراثي لهذه العزلات في كوريا الجنوبية للتحري عن مسببات وباء في فترات متقطعة وجد في بداية الأمر أن أغلب هذه العزلات أظهرت التركيب المظهري *vanB* أي أنها كانت مقاومة للفانكوميسين وحساسة للتيكونبلانين، ولكن عند التحري عن وجود جينات المقاومة بتقنية PCR باستخدام البوداي (Primers) المتخصصة لكل جين وجد أنها تحمل الجين *vanA* وبذلك تم التأكد من أن هذه العزلات كانت تحمل التركيب المظهري *vanB* في حين أنها تحمل التركيب الوراثي *vanA* [15] ، كما أوضحت دراسة أجريت من قبل [16] وجود البلازميد *vanA* Inc18-like الواسع الإنتشار بين أنواع بكتريا VRE المُشفر لمقاومة الفانكوميسين بين أنواع هذه البكتريا الذي يحمل *Tn1546* ومن خلال تحليل IS لهذا الجين القافز وجد أنه يحمل IS مطابقاً لما تحمله البلازميدات الشبيهة بالبلازميد Inc18 المحمولة من قبل *S.aureus* المقاومة للفانكوميسين (VRSA) ، مما يُفسر التشابه في الطراز المظهري بين VRSA و VRE نتيجةً لحصول الإقتران الذي أدى لإنتقال البلازميد الذي يحمل الجين *vanA* من سلالات VRE الى بكتريا *S.aureus* .



شكل-1: الترحيل الكهربائي لنتائج تفاعل PCR باستعمال البوادي النوعية لجين *van A*
 المسار (1) الدليل الحجمي المسار (4) العزلة Es21 المسار (7) العزلة Es31
 المسار (2) العزلة Eu23 المسار (5) العزلة Es27 المسار (8) العزلة Es32
 المسار (3) العزلة Eu30 المسار (6) العزلة Es29 المسار (9) العزلة Es35
 * تركيز الهلام (1) %، الفولتية (75) فولت لمدة (45) دقيقة.



شكل-2: الترحيل الكهربائي لنتائج تفاعل PCR لبكتريا VRE باستعمال البوادي النوعية لجين *van B*
 المسار (1) العزلة Es41 المسار (2) العزلة Eu7 المسار (3) الدليل الحجمي
 * تركيز الهلام (1) %، الفولتية (75) فولت لمدة (45) دقيقة.

المصادر

1. Brooks, G. F., Butel, J.S. and Morse, S.A. Jawetz, Melnick and Adelberg's Medical Microbiology (22nd ed). McGraw- Hill. U.S.A. P. 197-202. ,2001.
2. Creti, R.; Imperi, M.; Bertuccini, L.; Fabretti, F., Orefici, G.; DiRosa, R. & Baldassarri, L. Survey for virulence determinants among *Enterococcus faecalis* isolated from different sources. *J. Med. Microbiol.* 53:13-20. 2004.
3. Zheng, B.; Tomita, H.; Xiao, Y.H.; Wang, S.; Li, Y. & Ike, Y. Molecular Characterization of Vancomycin-Resistant *Enterococcus faecium* Isolates from Mainland China. *J. Clin. Microbiol.* 45(9):2813-2818. 2007.
4. Zirakzadeh, A. & Patel, R. Vancomycin-Resistant Entero-cocci: Colonization, Infection, Detection, and Treatment.. *May. Clin. Proc.* 81:529-536. 2006.
5. Weigel, L.M.; Donlan, R.M.; Shin, D.H.; Jensen, B.; Clarck, N.C.; McDougal, L.K.; Zhu, W.; Musser, K.A.; Thompson, J.; Kohlerschmidt, D., Dumas, N.; Limberger, R.J. & Patel, J.B. High level Vancomycin-Resistant

- Staphylococcus aureus* Isolates Associated with a Polymicrobial Biofilm. J. Antimicrob. Agent. Chemother. 51:231-238. 2007.
6. Chauhan, S.; D'Cruz, S. and Sachdev, A., Bacterial endocarditis treated with intramuscular teicoplanin. Singapore Med J; 48(9) : e248. 2007.
7. Kolar, M.; Pantucek, R.; Bardon, J.; Cekanova, L.; Kesselova, M.; Sauer, P.; Vagnerova, I. & Koukalova, D. Occurrence of vancomycin-resistant enterococci in humans and animals in the Czech Republic between 2002 and 2004. J. Med. Microbiol. 54:965-967. 2005.
8. Forbes, B.A.; Sahm, D.F. & Weissfeld, A.S. Baily and Scott's: Diagnostic Microbiology. 12th edition. Mosby, Inc. Baltimore, USA. p:266-277. 2007.
9. CLSI . Performance Standards for Antimicrobial Susceptibility Testing, 19th supplement, CLSI document M100-S19. 29(3). CLSI, Wayne, Pennsylvania, USA. 2009.
10. Alalem, A.M. Antibiotic resistant *S. aureus* infection studies in hospitals . Athesis, Middle East Technical University. 2008
11. Dutka-Malen, S.; Evers, S. & Courvalin, P. Detection of Glycopeptide Resistance Genotypes and Identification to the species level of Clinically Relevant Enterococci by PCR. J. Clin. Microbiol. 33(1):24-27. 1995.
12. Kariyama, R.; Mitsuhashi, R.; Chow, J.W.; Clewell, D.B. & Kumon, H. Simple and reliable Multiplex PCR assay for surveillance isolates of vancomycin-resistant enterococci. J. Clin. Microbiol. 38: 3092-3095. 2000.
13. Hershberger, E.; Oprea, S. F.; Donabedian, S. M.; Perri, M.; Bozigar, P.; Bartlett, P. & Zervos, M. J. Epidemiology of antimicrobial resistance in enterococci of animal origin. J. Antimicrob. Chemother. 55:127-130. 2005.
14. Naas, T.; Fortineau, N.; Snanoudj, R.; Spicq, C.; Durrbach, A. & Nordmann, P. First Nosocomial Outbreak of Vancomycin-Resistant *Enterococcus faecium* Expressing a vanD-Like Phenotype Associated with a *vanA* Genotype. J. Clin. Microbiol. 43(8):3642-3649. 2005.
15. Oh, J.Y.; Au, S.; Jin, J.S.; Lee, Y.C.; Cho, D.T. & Lee, J.C. Phenotypic and Genotyping Differences of the Vancomycin-Resistant *Enterococcus faecium* Isolates from Humans and Poultry in Korea. J. Microbiol. 45(5):466-472. 2007.
16. Zhu, W.; Clark, N.C.; McDougal, L.K.; Hageman, J.C.; McDonald, L.C. & Patel, J.B. Vancomycin-resistant *Staphylococcus aureus* isolates associated with Inc18-like *vanA* Plasmid in Michigan. J. Antimicrob. Agent. Chemother. 52:452-457. 2008.

تأثير المجال المغناطيسي على انبات بعض البذور

سهاد علي شفيق¹، شذى علي شفيق²، وفاء جميل رشيد³
^{1,2,3} وزارة العلوم والتكنولوجيا - دائرة تكنولوجيا البيئة والمياه
² الجامعة المستنصرية - كلية العلوم - قسم علوم الحياة
 تاريخ تقديم البحث 2013/4/8 - تاريخ قبول البحث 2013/6/26

ABSTRACT

This study was carried out, the effect of external magnetic fields on some different seeds varieties at the Department of field applications - Research Center and water laboratories - the Department of Environment and Water Technology on seeds of corn *Zea mays* L., wheat fungal infected *Triticum aestivum* and *Rosa sp.* for the spring season 2012. Used magnetic system which manufactured by employees of the department conducted the magnetization process seeds and strongly magnetic fixed at 2500 gauss where each experiment included five levels of magnetization seeds and for different time periods (0, 1/2, 1, 2, 3) hour. The results indicate that magnetic treatment of seeds has led to improved plant phenotypic and physiological characteristics in activation seeds by measuring the percentage of germination and the length of the stem. the best period to expose the seeds of the magnetic field at the time two to three hours for maize and wheat seed at the time one and three hours either seeds *Rosa sp.* were at the time Two hours.

الخلاصة

تمت دراسة تأثير المجالات المغناطيسية الخارجية على بعض اصناف البذور في مختبر المنظومات المغناطيسية التابع لقسم التطبيقات الحقلية- مركز بحوث ومختبرات المياه- دائرة تكنولوجيا البيئة والمياه على صنف الذرة الصفراء *Zea mays* L.، الحنطة المصابة بالفطريات *Triticum aestivum*. وبذور الجوري *Rosa spp.* للموسم الربيعي لعام 2012، استخدمت المنظومة المغناطيسية التي صنعت من قبل منتسبي القسم اجريت عملية مغنطة البذور فيها وبشدة مغناطيسية ثابتة وهي 2500 كاوس حيث شملت كل تجربة خمس مستويات لمغنطة البذور وفترات زمنية مختلفة (0.0, 1/2, 1, 2, 3) ساعة. اشارت النتائج الى ان المعالجة المغناطيسية للبذور قد ادت الى تحسين صفات النباتات المظهرية والفسلجية في تنشيط البذور من خلال قياس النسبة المئوية للنمو للنبات وطول الساق. ان افضل مدة لتعرض البذور للمجال المغناطيسي كانت عند الزمن ساعتين وثلاث ساعات بالنسبة للذرة الصفراء ولبذور الحنطة عند الزمن ساعه وثلاث ساعات اما بذور الجوري كانت عند الزمن ساعتين.

المقدمة

من الأسس العلمية المعروفة، ان اي نظام بايولوجي حي عندما يتم تعريضه الى مجالات مغناطيسية بشدة معينة سوف تتأثر بعض خصائصه الفيزيائية الحيوية بهذه المجالات، وربما تؤدي الى تغييرها. كمثال على هذا التغير ما يحصل للبذور عند تعرضها للمجالات المغناطيسية الخارجية فأنها سوف تؤثر على نسبة الانبات وكذلك تؤثر على معدل نمو النبات على الأقل في ظل ظروف انبات معين [1] وفي براءة الاختراع الامريكية المرقمة 4188751 اثبتت [2] في عام 1980 ان المعالجة المغناطيسية لاصناف عديدة من البذور قبل الزراعة ادت الى تحسين غلة المحاصيل. وكذلك اظهرت الفحوصات ان البذور المعالجة تنبت في وقت مبكر وتسرع في نضج المحصول. صنع المخترع [3] جهاز مغناطيسي لمغنطة البذور تم تسجيله في براءة الاختراع المرقمة 3765125 عام 1973، حصل من خلاله على نتائج اوضحت ان هناك زيادة في معدل الانبات وكذلك زيادة في المساحة الكلية لاوراق النبات. ناقش [4] ظاهرة تغير الخواص الفيزيائية الحيوية والوراثية لاي نظام احيائي ضمن محيط مغناطيسي قوي لفترة زمنية معينة، وتأثر معدل انبات البذور ونمو النبات بالمجالات المغناطيسية في بحث اجراه عام 1970. اما الباحث [5] فقد استنتج من خلال ما حصل عليه من نتائج في بحثه الذي استخدم فيه البذور المعرضة الى المجال المغناطيسي، بان بعض الخصائص الفيزيائية قد تغيرت وان هذا التغيير انعكس ايجابيا على انتاجية النباتات. وفي مسعى لاختصار زمن

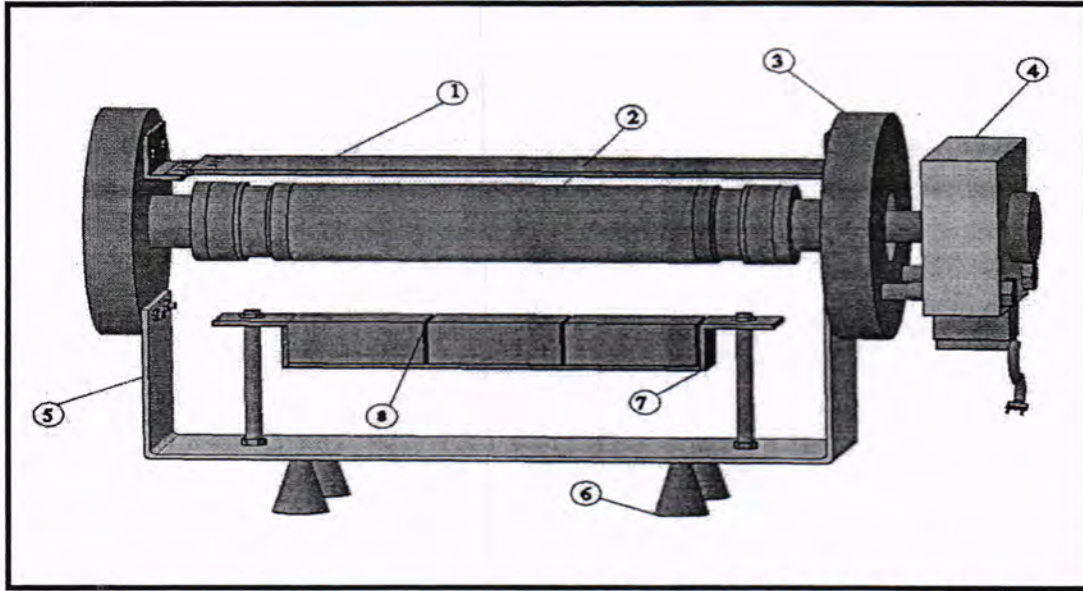
التعريض الضروري المناسب لمعالجة البذور لاستعمالها بشكل تجاري سجل [6] براءة الاختراع المرقمة 3675367 عام 1972 ، والتي تتضمن تحريك البذور في انبوب طويل يحتوي على مغناطيس كهربائي مربوط في وسطه .تنتقل البذور داخل الانبوب عن طريق حزام ناقل لتعرض الى المجال المغناطيسي في اماكن متعددة اثناء دورانها وسقوطها من الناقل الى حاوية التجميع .لاحظ المخترع ان ناتج البذور المعالجة بهذه الطريقة كان اكثر من البذور غير المعالجة علما ان المجال المغناطيسي المسلط على البذور في هذه الطريقة كان ثنائي القطب (شمالي وجنوبي) ومن الدراسات الحديثة التي اجريت حول تأثير المجالات المغناطيسية على النباتات المكثرة خارج الجسم الحي *in vitro* فقد توصل [7] الى ان تعريض بادرات نبات الخوخ *Prunus persica* L. الى المجال الكهرومغناطيسي ادى الى زيادة تكوين الافرع العرضية في الجذور وتحسين نموها كذلك وجد الباحثين رسول ويونس [8] استجابة نبات الذرة البيضاء للمجال المغناطيسي والمياه الممغنطة في عدد من الصفات المدروسة التابعة للنمو الخضري والجذري ، كما درس باشي [9] قدرة المجال المغناطيسي بشدة 200 ملي تسلا في زيادة اطوال الجذور وكثافته مادة الكلوروفيل لنبات الكاردينيا *Gardenia jasminoids* خارج الجسم الحي *In vitro* من خلال تعريض الفروع للمجال المغناطيسي القطب الشمالي او القطب الجنوبي .

اهداف البحث

- 1- ايجاد طريقة وجهاز لمعالجة البذور او الشتلات بالمجال المغناطيسي قبل الزراعة لغرض تحسين نوعيتها و انتاج نباتات ذات
مميزات جيدة من نواحي كثيرة ، مثل الطول وقطر الساق والانتاجية وغيرها
- 2- توفير جهاز وطريقة للتحكم بسرعة دوران حاوية البذور حيث يمكن ربط انواع متعددة من محركات التدوير .
- 3- توفير جهاز يستوعب بدون تلف ، كل اشكال البذور والشتلات عندما تدور وتقلب في المجال المغناطيسي احادي القطب .
- 4- توفير جهاز لتعريض البذور او الشتلات الى الماء والمخصبات وهي تتعرض للمجال المغناطيسي.

المواد وطرائق العمل

- 1- مكونات الجهاز المغناطيسي
تمت دراسة قابلية المجال المغناطيسي على انبات بذور الحنطة ، الذرة الصفراء والجوري حيث تم اجراء هذه التجربة باستعمال جهاز المجال المغناطيسي في مختبر المنظومات المغناطيسية التابع لقسم التطبيقات الحقلية لمركز بحوث و مختبرات المياه التابعة لوزارة العلوم و التكنولوجيا و يوفر هذا الاختراع اجهزه مغناطيسية ذات مواصفات محدده يمكن من خلالها العمل على مغنطة البذور بمختلف انواعها و بالشده المطلوبه بفترة زمنية معلومه و ان اعلى شدة يمكن ان يولدها الجهاز هي 4000 كاس. هذه الاجهزة تتكون بشكل اساسي من حاوية المواد النباتية ، حيث يتم تثبيتها بواسطة عجلات ، توضع بشكل افقي على قاعدة حديدية . يتم تثبيت هذه الحاوية فوق مجموعة من المغناطيس مثبتة داخل حجره يمكن العمل على تحريكها للاسفل والاعلى ، بحيث تخترق خطوط المجال المغناطيسي لهذه المغناطيس جدران الحجره ومحتوياتها . يتم تعزيز كثافة الفيض المغناطيسي وتجانسه من خلال وضع صفيحة حديدية فوق الحجره . يتم غلق احد اطراف الحجره اما الطرف الثاني فيتم غلقه بواسطة سدادة يمكن فتحها وذلك لادخال او اخراج البذور. تربط الحاوية بمحرك كهربائي عن طريق ناقل حركة دوراني بحيث يمكنها من الحركة بشكل دوراني حول محورها المركزي . هذه الحركة ستمكن البذور التي بداخل الاسطوانة من التعرض الى المجال المغناطيسي وبكل الاتجاهات وهو هذا المطلوب (الشكل -1)



شكل-1: مخطط توضيحي لجهاز مغنطة البذور

1-صفحة معدنية 2-انبوب الحاوية 3-شفة ربط 4-المحرك 5-القاعدة الحديدية 6-الارجل 7-كابينة المغاطيس 8-المغناطيس

تم تنفيذ عدة تجارب في مختبر المنظومات المغناطيسية التابع لقسم التطبيقات الحقلية لمركز 2

تحضير البذور واعدادها للمغنطة

يجب ان تنتمي البذور لمجموعة واحدة قبل معالجتها مع مراقبة البذور ويجب ان تكون متمثلة النسل والأنتاج وظروف التخزين ، تخلط البذور خلط جيد وعلى ان لا تتجاوز الرطوبة 14% ولا حاجة لتكرار المعالجة المغناطيسية عدة مرات. الطريقة الفيزيولوجية للتعرف على نتيجة مغنطة البذور يمكن ملاحظتها من خلال الصفات الخضرية الخارجية للنباتة في قياس طول النبات الناتجة عن البذور ويمكن تطبيق المعالجة المغناطيسية للبذور بأحدى الطريقتين التاليتين :-

أ- مغنطة البذور بعد غمسها بالماء:-نضع البذور في وعاء فيه ماء ونغمرها بالماء لمدة 30 دقيقة بعدها يتم اخراج البذور من الماء وتوضع في المنظومة المغناطيسية التابعة لمغنطة البذور ولفترات زمنية مختلفة (0.0, 1, 1/2, 2, 3) ساعة علماً ان الشدة المغناطيسية المستخدمة ثابتة وتبلغ 2500 كاوس.

ب- مغنطة البذور الجافة:-هذه الطريقة تستعمل للمعالجة المغناطيسية للبذور عند الزرع على مساحات زراعية كبيرة (الذرة،الدخن،الحنطة السوداء ،الخ) ولكون كميات البذور كبيرة يتعذر غمرها في الماء في هذه الحالة يكفي تمرير البذور في المنظومة المغناطيسية وتكون نتائج المعالجة المغناطيسية افضل اذا استعملنا مع مغنطة البذور المياه الممغنطة في الري.

2-تأثير استخدام المجال المغناطيسي في انبات انواع مختلفة من البذور

تم دراسة تأثير المجال المغناطيسي على صنف الذرة الصفراء *Zea mays L.* ، الحنطة المصابة بالفطريات *Triticum aestivum* وبذور الورد *Rosa sp.* للموسم الربيعي لعام 2012 واختيرت شدة مغناطيسية ثابتة 2500 كاوس ، غمرت البذور بالماء لمدة نصف ساعة قبل وضعها في المنظومة المغناطيسية لمغنطتها وزرعت البذور بدون مغنطة في خمس اصص وضع في كل واحدة خمسة بذور وتمت اعادة العملية هذه بعد تعريض البذور للمغنطة على فترات زمنية مختلفة وهي (0.0, 1, 1/2, 2, 3) ساعة . تم حساب معدل النمو للبذور في كل يوم وذلك بتقسيم عدد النباتات على عدد البذور المزروعة بالسندانة الواحدة ثم ضربها بالنسبة المئوية

وبالتالي نحسب معدل النمو في كل سندانة ثم نقسم مجموع معدل النمو في كل سندانة على عدد السنادين في كل مرحلة. ونفس الطريقة بالنسبة لمعدل طول الساق نجمع اطوال السيقان النابتة ونقسمها على عدد السيقان لكل سندانة ونحسب معدل طول الساق لكل سندانة وبما انه يوجد خمس سنادين لكل مرحلة نقسم مجموع معدل طول الساق لكل سندانة على خمس سنادين الناتج الحاصل هو معدل طول الساق لكل مرحلة .

النتائج والمناقشة

تأثير المجال المغناطيسي على انبات بذور الذرة الصفراء
ان البذور كائن ساكن يتحول الى نبات في المستقبل وحالة البذرة تحدد مصير النبتة المستقبلية وجودتها . ان المعالجة المغناطيسية للبذور تؤدي الى تحسين مواصفات الأنبات وانهاش نموها خلال فترة الأنبات لذلك يجب ان تعالج البذور مباشرة قبل زرعها يوضح الجدول (1) نسبة انبات بذور الذرة الصفراء بعد معاملتها بشدة مغناطيسية 2500 كاوس ولفترات زمنية مختلفة ان افضل مدة لتعريض البذور للمجال المغناطيسي كانت المعاملة S4 تليها المعاملة S3 بالنسبة للذرة الصفراء حيث كانت زيادة في نسبة الانبات وبالاخص في اليومين الخامس والسادس على التوالي . وفيما يخص حساب اطوال الساق يظهر الجدول (2) زيادة معنوية في اطوال ساق نبات الذرة الصفراء عند المعاملة A3 و A4 مقارنة مع معاملة السيطرة ولحين انتهاء الفتره الزمنية للتجربة 40 يوم.

جدول-1: تأثير شدة المجال المغناطيسي 2500 كاوس والفترات الزمنية المختلفة في النسبة المئوية لأنبات بذور الذرة الصفراء

اليوم	S ₀	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄
1	20%	33%	20%	36%	40%
2	53.3%	60%	26.6%	46.6%	46%
3	60%	60%	53%	60%	80%
4	66%	73.3%	73.3%	66.6%	93.3%
5	80%	80%	73.3%	80%	100%
6	80%	93.3%	80%	100%	100%
7	80%	93.3%	80%	100%	100%
8	80%	93.3%	80%	100%	100%
9	80%	100%	93.3%	100%	100%
10	80%	100%	93.3%	100%	100%
11	80%	100%	93.3%	100%	100%
12	80%	100%	93.3%	100%	100%
13	80%	100%	93.3%	100%	100%
14	80%	100%	93.3%	100%	100%
15	80%	100%	93.3%	100%	100%

S₀ : نسبة انبات البذور غير المعاملة (السيطرة)

S₁ : نسبة انبات البذور بعد المعاملة في زمن نصف ساعة

S₂ : نسبة انبات البذور بعد المعاملة في زمن ساعة

S₃ : نسبة انبات البذور بعد المعاملة في زمن ساعتين

S₄ : نسبة انبات البذور بعد المعاملة في زمن ثلاث ساعات

جدول 2- تأثير شدة المجال المغناطيسي 2500 كاوس و الفترات الزمنية المختلفة في اطوال ساق نبات الذرة الصفراء المقدرة (سم)

اليوم	A ₀	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄
20	1.3	2.65	2.6	3	3.5
27	2.5	5	5	8.3	6.5
28	2.5	5	5	6.3	6.5
29	2.8	5.2	5.2	6.5	7
30	3	5.5	5.5	6.8	7
31	3	5.5	5.5	6.8	7
32	3	5.5	5.5	6.8	8
33	3.1	5.6	5.6	6.9	8
34	3.1	5.7	5.6	6.9	8
35	3.1	5.7	5.6	6.9	8.5
36	3.1	5.7	5.6	6.9	8.5
37	3.2	5.8	5.7	7	8.5
38	3.2	5.8	5.7	7	9
39	3.2	5.8	5.7	7	9
40	3.2	5.8	5.7	7	9.5

S0 : اطوال ساق البذور غير المعاملة (السيطرة)

S1 : اطوال ساق البذور بعد المعاملة في زمن نصف ساعة

S2 : اطوال ساق البذور بعد المعاملة في زمن ساعة

S3 : اطوال ساق البذور بعد المعاملة في زمن ساعتين

S4 : اطوال ساق البذور بعد المعاملة في زمن ثلاث ساعات

تأثير المجال المغناطيسي على انبات بذور الحنطة المصابة بالفطريات

تم زراعة بذور الحنطة المصابة بالفطريات وكانت الشدة المستخدمة 2500 كاوس وبفترات زمنية مختلفة فظهرت النتائج كما مبين في الجدول (3) معدل نسبة انبات البذور كانت عالية عند المعاملة S2 و S4 وبفرق معنوي عند مستوى احتمالية $P < 0.05$ مقارنة مع معاملة السيطرة S0 و المعاملتين S3 و S1 ولمدة 20 يوم . في حين لم تظهر اختلافات معنوية في اطوال ساق نبات الحنطة عند جميع المعاملات بالشدة مغناطيسية نفسها المقدرة 2500 كاوس في اليوم الخامس الى اليوم العشرين من التجربة بينما كانت قيم اطوال الساق عاليه في اليوم الاخير الخامس والعشرين من التجربة وبفرق معنوي عند معاملة السيطرة كما يظهر الجدول (4) .

جدول 3- تأثير شدة المجال المغناطيسي 2500 كاوس و الفترات الزمنية المختلفة في النسبة المئوية لانبات بذور الحنطة المصابة بالفطريات

اليوم	S0	S1	S2	S3	S4
4	0.0 %	20%	0.0%	0.0%	0.0%
5	0.0%	20%	100%	40%	100%
6	20%	20%	100%	40%	100%
7	40%	20%	100%	40%	100%
8	60%	40%	100%	40%	100%
9	60%	40%	100%	60%	100%
10	60%	40%	100%	60%	100%
11	60%	60%	100%	60%	100%
12	60%	60%	100%	60%	100%
13	60%	60%	100%	60%	100%
14	60%	60%	100%	60%	100%
15	60%	60%	100%	60%	100%
16	60%	60%	100%	60%	100%
17	60%	60%	100%	60%	100%
18	60%	60%	100%	60%	100%
19	60%	60%	100%	60%	100%
20	60%	60%	100%	60%	100%

S0 : نسبة انبات البذور غير المعاملة (السيطرة)

S1 : نسبة انبات البذور بعد المعاملة في زمن نصف ساعة

S2 : نسبة انبات البذور بعد المعاملة في زمن ساعة

S3 : نسبة انبات البذور بعد المعاملة في زمن ساعتين

S4 : نسبة انبات البذور بعد المعاملة في زمن ثلاث ساعات

جدول-4: تأثير شدة المجال المغناطيسي 2500 كاوس و الفترات الزمنية المختلفة في اطوال ساق نبات الحنطة المصابة بالفطريات المقدرة (سم)

اليوم	S0	S1	S2	S3	S4
5	2±0.0	7±0.02*	5±0.0*	5±0.01*	5±0.03*
10	4±0.02	5±0.02	5±0.02	5±0.01	5±0.03
15	4.5±0.01	5.5±0.01*	5±0.01	5.5±0.01*	5.5±0.02*
20	4.5±0.01	6±0.04*	5.5±0.0*	6±0.01*	6±0.01*
25	5±0.01	8±0.05*	8±0.04*	8±0.03*	10±0.04*

S0 : اطوال ساق البذور غير المعاملة (السيطرة)

S1 : اطوال ساق البذور بعد المعاملة في زمن نصف ساعة

S2 : اطوال ساق البذور بعد المعاملة في زمن ساعة

S3 : اطوال ساق البذور بعد المعاملة في زمن ساعتين

S4 : اطوال ساق البذور بعد المعاملة في زمن ثلاث ساعات

تأثير المجال المغناطيسي على انبات بذور نبات الجوري

تم دراسة تأثير المجال المغناطيسي على النسبة المئوية لانبات الجوري ، كما موضح بالجدول (5) حصول زيادة معنوية في النسبة المئوية لانبات بذور الورد لجميع المعاملات ولاسيما المعاملة S4 من اليوم الثاني والمعاملة S3 من اليوم الرابع الى اليوم الرابع عشر . اما زيادة في اطوال الساق فقد اظهرت جميع المعاملات S1 ، S2 ، S3 ، و S4 زيادة معنوية في اطوال ساق نبات الجوري مقارنة مع معاملة السيطرة S0 ولمدة 25 يوم كما موضح في الجدول (6) .

جدول-5: تأثير شدة المجال المغناطيسي 2500 كاوس و على فترات زمنية مختلفه في نسبة انبات بذور نبات الجوري

اليوم	S0	S1	S2	S3	S4
4	0.0	0.0	0.0	20%	60%
5	0.0	60%	20%	80%	100%
6	0.0	80%	40%	80%	100%
7	0.0	80%	40%	80%	100%
8	0.0	80%	60%	80%	100%
9	0.0	80%	80%	80%	100%
10	0.0	80%	80%	80%	100%
11	0.0	80%	80%	80%	100%
12	0.0	80%	80%	80%	100%
13	0.0	80%	80%	80%	100%
14	0.0	80%	80%	80%	100%
15	20%	80%	80%	80%	100%
16	20%	80%	80%	100%	100%
17	20%	80%	80%	100%	100%
18	20%	80%	80%	100%	100%
19	20%	80%	80%	100%	100%
20	20%	80%	80%	100%	100%

S0 : نسبة انبات البذور غير المعاملة (السيطرة)

S1 : نسبة انبات البذور بعد المعاملة في زمن نصف ساعة

S2 : نسبة انبات البذور بعد المعاملة في زمن ساعة

S3 : نسبة انبات البذور بعد المعاملة في زمن ساعتين

S4 : نسبة انبات البذور بعد المعاملة في زمن ثلاث ساعات

جدول-6: تأثير شدة المجال المغناطيسي 2500 كاوس وعلى فترات زمنية مختلفة في اطوال ساق نبات الجوري المقدرة ب (سم)

اليوم	S0	S1	S2	S3	S4
5	0.0 ± 0.0	6 ± 0.0*	2 ± 0.01*	6 ± 0.01*	10 ± 0.01*
10	1 ± 0.01	7 ± 0.1*	4 ± 0.1*	8 ± 0.2*	14 ± 0.01*
15	1.5 ± 0.02	8 ± 0.02*	4 ± 0.1*	9 ± 0.1*	14 ± 0.02*
20	2 ± 0.02	9 ± 0.05*	4 ± 0.03*	10 ± 0.2*	18 ± 0.1*
25	4 ± 0.01	10 ± 0.04*	5 ± 0.01*	15 ± 0.01*	18 ± 0.3*

S0 : اطوال ساق البذور غير المعاملة (السيطرة)

S1 : اطوال ساق البذور بعد المعاملة في زمن نصف ساعة

S2 : اطوال ساق البذور بعد المعاملة في زمن ساعة

S3 : اطوال ساق البذور بعد المعاملة في زمن ساعتين

S4 : اطوال ساق البذور بعد المعاملة في زمن ثلاث ساعات

ان المعالجة المغناطيسية للبذور لها عدة تطبيقات في مجالات الحياة ومنها الزراعة. فقد كانت لها تأثيرات ايجابية في صفات النمو الخضري من خلال قياس النسبة المئوية للأنبات وطول الساق من خلال قياس النسبة المئوية للأنبات وطول الساق وان افضل مدة لتعريض البذور للمجال المغناطيسي كانت عند الزمن ساعتين وثلاث ساعات بالنسبة للذرة الصفراء ولبذور الحنطة عند الزمن ساعه وثلاث ساعات اما بذور الجوري كانت عند الزمن ساعتين . ان التأثير الايجابي للمجال المغناطيسي في بعض الصفات المدروسة ربما يعود سببه الى تأثيره على سير العمليات الحيوية الجارية في النبات كتسهيل حركة الماء داخل الخلايا الملامسة للوسط الغذائي من خلال تحسين نفاذية الاغشية الخلوية وزيادة التبادل الايوني نتيجة تغيير الجهد الازموزي داخل وخارج الخلية [10] وهذا ما ذكره [11] بان تعريض النباتات للمجال المغناطيسي يسبب زيادة امتصاص عدد كبير من العناصر المعدنية وزيادة تركيزها في الاوراق . اكد [12] في دراسة له على نبات الذرة الصفراء ان استعمال المجال المغناطيسي 0.15 تسلا لمدة 10 دقائق قد حفز نمو سيقان الذرة الصفراء وزاد من الانبات وطاقة الانبات وكذلك زيادة الوزن الرطب وطول الساق بنسبة 72 % و 25 % على التوالي مقارنة بمعاملة السيطرة مفندا ذلك ان الطاقة المغناطيسية تعمل على تسريع عمليات الايض Metabolism . ووجد [13] زيادة في نسبة انبات حبوب الحنطة وارتفاع البادرات وحاصل الحنطة عند تعريض تربة نباتات الحنطة المزروعة الى مجال مغناطيسي 200 مايكروتسلا. كما ان استعمال المياه الممغنطة المالحة يسهم في زيادة حاصل عرانيص وحبوب الذرة الصفراء بمقدار 11 - 15 % . [14] وادى الري بالماء الممغنط الى زيادة معنوية في جميع مواصفات النمو الخضري والجذري في نباتات البرتقال المحلي *Citrus sinensis* المطعمة على اصول النارج عمر سنة واحدة والى زيادة معنوية في محتوى اوراق شتلات البرتقال من عناصر Zn, S, Fe, K, P, N مقارنة بمعاملة السيطرة [15] ووجد [16] في دراسته حول الري بالمياه الممغنطة وتأثيرها على صفات التربة الكيميائية وبعض صفات النمو في نبات الذرة الصفراء الحقلية ا انخفاضاً في درجة التوصيل الكهربائي EC وايونات HCO_3^- و SO_4^{2-} والنسبة المئوية للصوديوم الممتز وايونات اخرى في التربة مقارنة بالري بالمياه العادية دليل على وجود عملية غسل Leaching لها، كما اثرت المياه الممغنطة بزيادة معنوية على معدلات اطوال النباتات والوزن الجاف وحاصل الحبوب وتركيز الفسفور والبوتاسيوم في النبات قياساً بالمياه العادية فضلاً الى قلة تركيز النتروجين في النبات في معاملة المياه الممغنطة مقارنة بالمياه العادية.

REFERENCES

1. Davis, A. R. (1977) .Apparatus and Method for Exposing Seeds to a Magnetic Field .US. Patent, No. 4020590.

2. Saruwatari , M. (1980) .Magnetic Seed Treating Device . US. Patent , No. 4188751.
3. Amburn , R. D. (1973) . Apparatus For treating seeds. US. Patent, No. 3765125.
4. Pittman , U. J. ; et al. (1970) . Physiological and Chemical Features of Magnetically Treated Winter Wheat Seeds and Resultant Seedlings. Canadian journal of Plant Science, May, 50(3), pp.211-217.
5. Mustafa , S. M. (1973) . Effect of Seed Exposure to Magnetic Field on Plant Physical Properties and Yield . ASAE Paper No. 73-316
6. Amburn , R. D. (1972) .Apparatus for Magnetically treating Seeds.US. Patent, No. 3675367.
7. عاصي ، اياد عبيد 2009 . تأثير الوسط الغذائي والمجال المغناطيسي في الاكثار والصفات التشريحية لاصل الخوخ *Prunus persica* L. Batch صنف محلي ببضاوي بالزراعة النسيجية . اطروحة دكتوراه - كلية الزراعة والغابات - جامعة الموصل .
8. رسول ، رعد احمد : يونس ، هند خزل 2012 . تأثير المجال المغناطيسي والماء الممغنط في نمو حاصل الذرة البيضاء . مجلة التربية والعلم ، المجلد (25) العدد (1) .
9. باشي ، عمار زكي قصاب 2012 . تأثير المجال المغناطيسي في تضاعف وتجذير الفروع للنبات *Cardenia jasminoides* خارج الجسم الحي *In vitro* . مجلة جامعة تكريت للعلوم الزراعية . المجلد (12) ، العدد (4) .
10. Negishi , Y. A. ; Hashimoto , M. and Dooarota , C. 1999. Growth of Pea epicotyl in low magnetic field . Adv. Space Res. 123(12): 29-32.
11. Estiken , A. and Turan, M. 2004 Alternating magnetic field effects on yield and plant nutrient elements composition of strawberry (*fragaria ananassa* CJ Camarosa) , Agri. Scandinavica section B- soil and plant Sci. 54 (3) : 135-139.
12. Aladjadjian, A.; 2002 Study of the influence of magnetic field on some biological characteristics of *Zea mays*. Journal of central European Agriculture. 3: 89-94.
13. Gu, J., Q Zhou, Q. Lin, R. Hu and X Liu. 2004. Response of soil wheat ecosystem to soil magnetization and related ecological indicators. *ying yong sheng tai xue bao*. Nov.; 15 : 2045-8.
14. فهد ، علي عبد وقتيبة محمد وعدنان شبار فالح وطارق لفقة رشيد . 2005 . التكيف المغناطيسي لخواص المياه المالحة لاغراض ري المحاصيل (الذرة الصفراء والحنطة) . مجلة العلوم الزراعية العراقية . 36 (1) : 29 - 34 .
15. الكعبي ، محمد جاسم محمد. 2006 . تأثير استعمال الماء الممغنط في ري ورش اليوريا والحديد والزنك في نمو شتلات البرتقال المحلي. رسالة ماجستير، كلية الزراعة . جامعة بغداد.
16. لجوذري ، حياوي ويوه. 2006 . تأثير نوعية مياه الري ومغنطتها و مستويات السماد البوتاسي في بعض صفات التربة الكيميائية ونمو وحاصل الذرة الصفراء. رسالة ماجستير. كلية الزراعة . جامعة بغداد.

تأثير السماد الحيوي *Trichoderma harzianum* والسماد الكيميائي التراسول ماغنوم (NPK)Ultrasol Magnum على نمو نبات اللوبياء (*Vigna sinensis*)

ديار صكيان علوان

قسم علوم الحياة، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة ديالى

تاريخ تقديم البحث 2012/11/11 - تاريخ قبول البحث 2013/2/26

ABSTRACT

This study is carried out to Detect the effect of adding the Chemical fertilizing Ultrasol Magnum (NPK) and the biofertilizing of *Trichoderma harzianum* individually and interaction on the growth of cowpea plant (*Vigna Sinensis*).

The results of the study has shown that adding chemical fertilizing Ultrasol Magnum (NPK) to set her with the bio fertilizing *T.harzianum* in T4 interaction has gave best result. It has been noticed the measure of the plant features which are plant length (cm), dried weight for green and root group (gm). Were (24cm, 0.81g, 0.28g) respectively. which were higher than the results in other Treatments.

Moreover, adding chemical fertilizing of Ultrasol Magnum (NPK) individually in T2 Treatment caused significant increasing in the plant features and growth from control treatment T1 which reached (19.5cm, 0.71g, 0.210g) Respectively. The same as Treatment T3 which was adding that biofertilizing *T.harzianum* individually that exceeded the comparative treatment as well as T2 and T3.

الخلاصة

نفذت هذه الدراسة لاستبيان تأثير اضافة السماد الكيميائي التراسول ماغنوم (NPK) والسماد الحيوي *Trichoderma harzianum* بصورة منفردة ومتداخلة على نمو نبات اللوبياء *Vigna Sinensis* وقد اثبتت نتائج الدراسة ان اضافة السماد الكيميائي التراسول ماغنوم (NPK) بصورة متداخلة (متكاملة) مع السماد الاحيائي *T.harzianum* في المعاملة T4 اعطت افضل النتائج، اذ نلاحظ ان قياسات صفات النمو المدروسة (طول النبات /سم، الوزن الجاف للمجموع الخضري والجذري /غم) والبالغة (24سم، 0.81غم، 0.28غم) لكل من طول النبات والوزن الجاف للمجموع الخضري والجذري على التوالي اعلى من قياسات الصفات المدروسة لبقية المعاملات.

كما ادت اضافة السماد الكيميائي التراسول ماغنوم (NPK) بصورة منفردة في المعاملة T2 الى زيادة معنوية في معايير نمو النبات عن معاملة المقارنة (T1)، اذ بلغت (19.5 سم، 0.71غم، 0.210غم) على التوالي، شأنها شأن المعاملة T3 وهي معاملة اضافة السماد الاحيائي *T.harzianum* بصورة منفردة التي تفوقت على معاملة المقارنة في صفتي الوزن الجاف للمجموعين الخضري والجذري، كما تفوقت المعاملة T2 على المعاملة T3 عند مقارنة النتائج.

المقدمة

تبعاً لتزايد السكان في العالم وادخال نظام الزراعة المكثفة وزيادة التوسع الرأسي في الانتاج لمواجهة مشكلة الغذاء والكساء كذلك لقلّة الامداد العضوي الى الاراضي لارتفاع تكلفته . فقد اصبح الزاماً اعادة النظر في السياسة السمدية بصفة مستمرة في العالم اجمع لحفظ الاتزان الغذائي اللازم للنبات (1).

انتشرت اضافة الاسمدة بواسطة المغذيات النباتية ومنها العناصر الكبرى NPK والعناصر الصغرى Fe، B، Zn، Mn، Cl، Cu. اذ ان اضافتها للنبات تعد من العوامل المهمة لزيادة كمية الحاصل وتحسين نوعيته (2). الا ان المشكلة الرئيسية التي تواجه المزارع هي عدم توفر الاسمدة الكيميائية بأسعار مناسبة بالاضافة لكثرة استعمالها بشكل كبير جدا اصبح يهدد بالخطر صحة الانسان والحيوان، بل والنبات نفسه نتيجة الاثر المتبقي والمتراكم لبعض الاسمدة، اذ ان الاستعمال المفرط لهذه الاسمدة ادى الى ظهور منتجات زراعية ملوثة (3). فضلا عن ان معظم الاسمدة الكيميائية تتعرض عند اضافتها للتربة للفقد

تأثير السماد الحيوي *Trichoderma harzianum* والسماد الكيميائي التراسول ماغنوم (NPK)Ultrasol Magnum على نمو نبات اللوبياء (*Vigna sinensis*)

ديار

بطرائق مختلفة فالنتروجين يفقد بالتطاير والغسل والفسفور يتعرض للتثبيت فيتحول الى فسفور غير جاهز بسبب مستوى الكلس العالي لاسيما في التربة العراقية (4) . لذا تحول مفهوم الانتاج الزراعي من ستراتيجية الوصول الى (اقصى انتاج) الى ستراتيجية (المستوى الامثل للانتاج) اي نظافة وخلو المنتج من بقايا الازمدة والمبيدات وسميتها (5) .

ذكر (6) ان استعمال تقنية الازمدة الحيوية هي البديل الناجح في التقليل من الاعتماد على الازمدة الكيميائية وفي هذا الاطار تعد تقنية استعمال المخصبات الحيوية من اهم الحزم التقنية من خلال الاستعمال المتكامل للامدة الكيميائية (المعدنية) او الحيوية (الميكروبية والعضوية) (7) وبما ان زراعة نبات اللوبياء Cowpea (*Vigna Sinensis*) والذي ينتمي الى العائلة البقولية تتطلب التسميد من خلال اضافة الازمدة الكيميائية الفوسفاتية و النتروجينية بغية الحصول على نباتات ذات نمو جيد وانتاج غزير (8) ، لذا هدفت هذه الدراسة الى :-

استبيان تأثير التسميد الكيميائي بالسماد التراسول ماغنوم (NPK) والسماد الاحيائي *Trichoderma harzianum* بصورة منفردة و مزدوجة (السماد الكيميائي + السماد الاحيائي) على نمو نبات اللوبياء Cawpea .

المواد وطرائق البحث

تعقيم التربة

عقمت التربة باستخدام مبيد كاربينانول Karpetanol SI (مبيد زراعي سام جهازى فطري- بكتيري) انتاج شركة Stahler International GmbH Co-KG الالمانية حسب التوصية المثبتة على غلاف المبيد ، تم ري التربة بالماء لمدة ساعة قبل استخدام محلول المبيد، ثم اضيف المبيد رشا على التربة بتركيز 3 مل / لتر بواقع 3 لتر / م² من محلول المبيد وغطي بقطعة من البولي اثيلين وترك لمدة سبعة ايام ثم رفع الغطاء وقلبت التربة مرة ثانية .

تنفيذ التجربة

تضمنت التجربة (4) معاملات بثلاثة مكررات كما موضحة في الجدول (1) مصممة وفق التصميم التام العشوية C.R.D ، اذ تمت الزراعة في اكياس نايلون مساحتها 0.94 م² . اضيف الفطر *Trichoderma harzianum* على شكل مستحضر Granular biocont 10 cfu *T.harzianum* مادة الفعالة سبورات وكلاميدو سبور الفطر 19 x ، اذ تمت اضافة خلطا من التربة للمعاملتين T3 و T4 وبواقع 1 لتر . م³ حسب التوصية المثبتة على غلاف المستحضر ، كما اضيف السماد الكيميائي التراسول ماغنوم (NPK) الى المعاملتين T2 و T4 في مراحل مختلفة من حياة النبات حسب توصيات شركة دبانة الزراعة ، اذ اضيف اولا عند تحضير التربة للزراعة التراسول ماغنوم العالي الفسفور (NPK 15-30-15) بواقع 500 غم / 10 م² اذ اضيف 0.4 غم، ثم زرعت الاكياس ببذور نبات اللوبياء *Vigna sinensis* بمعدل 10 بذور لكل كيس . تم السقي حسب حاجة النبات وبعد اسبوعين من الانبات اضيف التراسول ماغنوم المتعادل (NPK 20-20-20) بواقع 250 غم / 10 م² اذ اضيف 0.2 غم ، واخيرا اضيف التراسول ماغنوم عالي البوتاس (NPK 13-2-43) بعد مرور اسبوعين بواقع 500 غم / 10 م² اذ اضيف 0.4 غم. جدول-1: معاملات التجربة .

رمز المعاملة	المعاملة
T1	control
T2	السماد الكيميائي التراسول ماغنوم (NPK)
T3	السماد الاحيائي <i>T.harzianum</i>
T4	السماد الكيميائي التراسول ماغنوم NPK + السماد الاحيائي <i>T.harzianum</i>

الصفات المدروسة :

أخذت القياسات بعد مرور (45) يوم من الزراعة (9) وحللت النتائج احصائيا حسب (10).

1- طول النبات (سم)

تم قياس اطوال النباتات من التربة الى اعلى قمة للنبات ثم استخرج المعدل (11).
2- الوزن الجاف للمجموع الخضري والجذري تم حساب الوزن الجاف للمجموعين الجذري والخصري حسب (12) ، اذ تم فصل المجموع الجذري عن المجموع الخضري من قاعدة الساق وازيلت التربة المحيطة بالجذور عن طريق غسلها تحت ماء جاري، جففت الاجزاء الخضريّة والجذرية في الفرن الكهربائي (Oven) على درجة حرارة (80م) لمدة (48) ساعة . وقيس الوزن الجاف للمجموعين الخضري والجذري بصورة منفصلة بالميزان الحساس نوع DENVER INSTRUMENT الماني الصنع .

النتائج والمناقشة

نلاحظ من النتائج المشار اليها في الجدول (2) حدوث زيادة معنوية في اطوال النباتات والوزن الجاف للمجموعين الجذري والخضري في المعاملة T2 عن معاملة المقارنة T1 بسبب اضافة السماد الكيميائي التراسول ماغنوم (NPK) مما ادى الى تجهيز النبات بالعناصر الكبرى (N , P , K) الضرورية للنمو والتي تؤدي دورا مهما في نمو النبات وتؤثر على الاجزاء المختلفة منه وعلى كمية وجودة المحصول ، من خلال تأثيرها على معدل البناء الضوئي ، اذ تدخل في مكونات المركبات العضوية واهمها المواد الكربوهيدراتية ، البروتينية والدهون والانزيمات وغيرها كما تحقق التوازن الايوني في الانسجة النباتية وتؤثر على الضغط الازموزي للخلايا النباتية ورقم حموضة عصير الخلية والاجزاء الاخرى منها (13) في حين يكون الفسفور ضروري لانقسام الخلايا وتكوين الجذور وتطورها بالاضافة الى دوره في تكوين البذور والثمار والازهار اما البوتاسيوم (K) فتعمل على ثبات البروتينات وتنظيم نفاذية الجدار الخلوي ويعادل حموضة الخلية وينظم الاستفادة من الماء وميكانيكية الثغور (13,1) .

اما المعاملة T3 وهي معاملة التسميد بالفطر الاحيائي *T.harzianum* فلم تعطي زيادة معنوية في اطوال النباتات عن معاملة المقارنة الا انه قد احدثت زيادة معنوية في الوزن الجاف للمجموعين الخضري والجذري وقد يكون سبب ذلك ان كافة انواع الفطر *Trichoderma spp.* يفرز مادة ما منظمة للنمو تسبب في زيادة بعض معايير نمو النبات ، اذ اشارت الدراسات الى قدرة الفطر *Trichoderma spp.* في انتاج منظمات النمو ومنها الاوكسين IAA ، وقد بلغ هذا الانتاج 200 مايكروغرام/مل من الوسط الغذائي فضلا عن قدرة عزلات الفطر على انتاج الجبرلينات (14) ، ويتمثل تأثير منظمي النمو IAA و GA3 بشكل متداخل في تنشيط انقسام الخلايا واستطالتها في قمة الافرع وفي المرستين تحت القمي ومن ثم زيادة عدد الافرع ، اذ يحفز منظم النمو GA3 نمو واتساع الخلية بسبب زيادة النشا المتحلل وغيرها من السكريات المضاعفة وزيادة ليونة جدر الخلايا ومن ثم توسع الخلايا في سلاميات بعض النباتات فضلا عن تحفيز انتاج الاوكسين وزيادة معدل تكوينه وانخفاض معدل هدمه لان منظم النمو GA3 ينشط بعض الجينات في كروموسومات الخلية مما يؤدي الى تنشيط تكوين DNA و mRNA ومن ثم تكوين بعض الانزيمات مثل *Ritronuclease* و *Protease* و *Amylase* و *Plwspatase* (15 ; 16 ; 17) ان هذه النتيجة تتفق مع ما توصل اليه (18) اللذان ذكرا ان عزلات الفطر عززت نمو نبات الفاصوليا من خلال تعزيز محتواه من منظمي النمو GA3 و IAA ، اذ كانت هنالك زيادات معنوية في مستويات تلك المنظمات . او لقدرة هذا الفطر على زيادة جاهزية العناصر الغذائية في التربة كالفسفور و النتروجين والبوتاسيوم والحديد والنحاس والزنك والمغنيز الضرورية لنمو النبات (19 ; 20 ; 21) ، وبالتالي زيادة تركيزها داخل النبات وتحسين معايير النمو وهذا يتفق مع ما ذكره (22) الذي ذكر ان الفطر الاحيائي قد حقق

تأثير السماد الحيوي *Trichoderma harzianum* والسماد الكيميائي التراسول ماغنوم (NPK)Ultrasol Magnum على نمو نبات اللوبياء (*Vigna sinensis*)

ديار

زيادة ملحوظة في معايير النمو المدروسة لنبات فول الصويا ومنها الوزن الجاف للمجموع الخضري والجذري، كما يتفق مع مذكره (23) الذي ذكر ان تركيز K،P،N في اوراق الذرة الصفراء عند اي مرحلة من مراحل النمو يزداد بزيادة مستوى لقاح الفطر *T.harzianum*. نستنتج من نتائج الجدول (2) ان المعاملة T4 وهي المعاملة التسميد بالفطر *T.harzianum* مضافا له التسميد بالسماد الكيميائي التراسول ماغنوم (NPK) قد تفوقت معنويا على معاملة المقارنة T1 وكذلك على بقية المعاملات في جميع صفات النمو المدروسة وهذا يرجع الى التأثير المزدوج للعامل الاحيائي والسماد الكيميائي بالإضافة الى زيادة نشاط او فعالية الفطر *T.harzianum* (السماد الاحيائي) في هذه المعاملة عن فعاليتها في المعاملة T3 عندما اضيف منفردا بدون سماد كيميائي وذلك لان اضافة السماد الكيميائي ادت الى زيادة اعداد الفطر وزيادة طاقته وفعاليتها بسبب توفر العناصر الغذائية اللازمة لنمو الفطر مثل النتروجين الضروري لبناء الخلية وكذلك عنصر الفسفور واليوتاسيوم التي تعتبر من العناصر الكبرى Macroelement الضرورية لنمو الفطر، فضلا عن اكسدة السماد الكيميائي تزيد من حموضة التربة وبالتالي توفر ظروف ملائمة لنمو الفطر (24؛ 25).

جدول-2: تأثير السماد الكيميائي (NPK) والفطر الحيوي *T.harzianum* في صفات نمو النبات.

المعاملات	نوع السماد	طول النبات (سم)	الوزن الجاف الخضري (غم)	الوزن الجاف الجذري (غم)
T1	Control	16.1	0.48	0.146
T2	السماد الكيميائي التراسول ماغنوم (NPK)	19.5	0.71	0.210
T3	السماد الاحيائي <i>T.harzianum</i>	17	0.60	0.206
T4	السماد الكيميائي التراسول ماغنوم + <i>T.harzianum</i> السماد الاحيائي	24	0.81	0.280
L.S.D		1.8274	0.1711	0.0486

الاستنتاجات

- اضافة السماد الكيميائي التراسول ماغنوم احدث تحسين في معايير نمو النبات .
- اضافة السماد الاحيائي *T.harzianum* احدث تحسين في معايير نمو النبات .
- اضافة السماد الكيميائي التراسول ماغنوم متداخلا مع السماد الاحيائي *T.harzianum* اعطى نتيجة افضل من اضافة السمادين بصورة منفردة.

المصادر

- 1- عمران ، محمد السيد . 2004 . خصوبة الاراضي وتغذية النبات . كلية الزراعة - جامعة المنوفية - القاهرة .
- 2- خلف ، ياسر زيدان . 2008 . دراسة الارتباط بين صفات النمو الحاصل بتأثير رش العناصر على نبات الحنطة في مراحل مختلفة . رسالة ماجستير - كلية التربية - جامعة ديالى .
- 3- Lisansky , S . G . and Oombs , J . 1994 . Developments in the market for biopesticides. Proc . Britsh Crop Prot . Conf , Pest and Diseases . 3: 1049 – 1054 .
- 4- الكرطاني ، عبدالكريم عريبي . 1995 . تأثير فطريات الماكورايزا *Glomus mosseae* و الفسفور في نمو وحاصل فول الصويا . اطروحة دكتوراه - كلية الزراعة - جامعة بغداد

- 5- عبدالله ، تاج الدين السر . 1998. الدورة التدريبية حول انتاج واستخدام المخصبات الحيوية المنظمة العربية للتنمية الزراعية – الخرطوم – السودان .
- 6- الحداد ، محمد السيد مصطفى . 1998 . دور الاسمدة الحيوية في خفض التكاليف الزراعية وتقليل تلوث البيئة وزيادة انتاجية المحصول – الدورة التدريبية القومية حول انتاج المخصبات الحيوية ، الاردن
- 7- المنظمة العربية للتنمية والزراعة (AOAD). 1998 . الدورة التدريبية القومية حول استخدام المخصبات الحيوية المملكة الاردنية الهاشمية من 16 – 21 / 5 / 1998.
- 8- الخفاجي، مكي علوان وفيصل عبد الهادي المختار. 1998. انتاج الفاكه والخضر – كلية الزراعة – جامعة بغداد .
- 9- الذهبي، رباب مجيد عبد. 2006. تأثير التلقيح بأنواع فطريات *Penicillium* , *Aspergillus* & *Trichoderma* وتداخلها مع فطر المايكورايزا *Glomus mosseae* في نمو وانتاج نبات الباذنجان . رسالة ماجستير – كلية التربية – جامعة ديالى.
- 10- الراوي، خاشع محمود وعبد العزيز خلف الله . 1980 . تصميم وتحليل التجارب الزراعية. مطبعة دار الكتب للطباعة والنشر. جامعة الموصل.
- 11- IPGRI , 1996 . Descriptors for tomato (*Lycopersicon* Spp.) International Plant Genetic Resources . Institute , Rome , Italy . PP.44.
- 12- Zhang , J.; Kirkham , M.b . 1995 . Water Relations of water stressed split.root C4 (*sorghum biocolor* Poaceae) and C3 (*Helianthus annuus* L.) (Asteraceae) plants . American .J.of Botany – 82(10) :1220 – 1229
- 13- عبد الجواد، عبد العظيم احمد و نعمة عبد العزيز نور الدين وطاهر بهجت فايد . 2007 . علم المحاصيل (القواعد والاسس). الطبعة الأولى . الدار العربية للنشر والتوزيع- جمهورية مصر العربية- القاهرة.
- 14- Valerie , G; Antown ,H.and Tweddell , R. 2004 . Growth stimulation of greenhouse tomato plants by *Pseudomonas putid* and *Trichoderma atroviride* Proceedings 33rd . PGRSA Annual Meeting.
- 15- Amar ,S. 2003. Fruit Physiology and production. Kalyani publishers , New pp. delhi 65
- 16- Gomi, K. and matsuka, M. 2003. Gibberellin signaling pathway. Current Opinion Plant Biology 6:489-493 in
- 17- Hopkins, W.G. and Huner, N.P.A. 2004. Introduction to Plant Physiology. 3ed. Wiley and Sons, Inc. U.S.A John
- 18- طه ، خالد حسن وبسام يحيى ابراهيم . 2010 . طرز حيوية جديدة من الفطر *Trichoderma harzianum* كفاءة في انتاج بعض منظمات النمو. مجلة زراعة الرافدين 38 (2).

- 19- Altomare , C.T., Norvell , W. A.Bjorkman ,T. and Harman , G . E .1999. solubilization of phosphate micronutrients by the plant growth promoting and biocontrol fungus *Trichoderma harzianum* rifai.1295.22.Appl.Environ Micro- biol.65:2269 – 2933 . (Abst).
- 20- Brunder ,M . 1991.M . 1991 . Mycorrhizas in natural ecosystems. Adv.Ecol -20 .Res . 21:171-313.
- 21- الشيباني ، جواد عبد الكاظم . 2005 . تأثير اضافة المادة العضوية ال(compost) والمبيد الحيوي (*Trichoderma harzianum*) والتسميد الحيوي الفطري (*Glomus mosseae*) والبكتيري (*chroococcum Azotobacter*) في نمو وحاصل نبات الطماطة اطروحة دكتوراه – كلية الزراعة – جامعة بغداد.
- 22- السعدي، ماجدة هادي مهدي. 2004. فعالية البكتريا *Rhizobium japonicum* والفطر *Trichoderma spp.* لامراض تعفن جذور فول الصويا *Glycine max.L.Merill*. رسالة ماجستير-كلية الزراعة-جامعة بغداد.
- 23- عبدالحميد، بهاء عبدالجبار. 2009. كفاءة الفطر *Trichoderma harzianum* في جاهزية بعض العناصر الغذائية. مجلة ديالى للعلوم الزراعية. 1 (2) : 30- 41 .
- 24- السهيلي ، ابراهيم عزيز خالد وقيصر نجيب صالح وعبد اللطيف سالم اسماعيل . 1980 . الفطريات- التعليم العالي والبحث العلمي – جامعة بغداد .
- 25- قاسم ، غياث محمد ومضر عبد الستار علي . 1989 . علم احياء التربة المجهرية – جامعة الموصل .

دراسة هرمونية لتأثير بذور نبات الحبة الحلوة (الشمار) *Foeniculum vulgare* في الغدد اللبنية لآناث الجرذان

ألفت قيس عبد الجبار¹ و نوري محمد السوداني² و سالم رشيد العبيدي³

¹ قسم علوم الحياة/ كلية العلوم/ الجامعة المستنصرية

² قسم علم الأمراض/ كلية الطب/ جامعة بغداد

³ دائرة الدراسات و التخطيط و المتابعة/ وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
تاريخ تقديم البحث 2013/4/2 - تاريخ قبول البحث 2013/6/26

ABSTRACT

During the past centuries described many of the herbs and plants Milk-generating. It was among these herbs fennel seeds (sweet bean). As reported by the prescription of herbal medicine practitioners in many parts of the world. Therefore, shed light on the effect of fennel *Foeniculum vulgare* plant generating in the mammary gland when it effect on the hormonal level of (Estrogen , Progesterone and Prolactin) of the female rats of the three physiological situations (Virgin , Pregnant and Lactating) rats .. Used (90) rat Sprague-Dawley and divided into three groups key (Virgins , Pregnant and Lactating). Each group includes (30) animal, given her the fruit of a plant in concentration of (5% and 10%) of the daily diet for a period of (10 and 20) day except control groups had taken animal feed, then we used Immunoenzyme assay to measure the hormonal level (Estrogen, Progesteron and Prolactin) in blood serum after (10) and (20) days. Show that increase in their hormones (Estrogen, Progesterone and prolactin) of (virgins , pregnant and lactating) rats. This gives an indication that the seeds of a plant fennel of both concentration of (5% and 10%) for two terms (10 and 20) days of a clear impact on the growth and development of the mammary glands of virgins rats, in addition the treated with concentration (10%) for a period of (20) days stimulating and more strong diuretic milk for pregnant and lactating rats than in virgins was poorly, therefore this means that the fruit of the plant fennel concentration (10%) of the daily diet for a period of (20) days possible use a diuretic for milk and other concentrations to Increase the chance of growth and development of the mammary glands.

الخلاصة

خلال القرون الماضية وصفت العديد من الأعشاب والنباتات كمدرة للحليب. وقد كان من بين هذه الاعشاب بذور الحبة الحلوة (الشمار). حيث ذكرت الوصفات الطبية من قبل ممارسي طب الاعشاب في اماكن عديدة من العالم. و على أثر ذلك أجريت هذه الدراسة بهدف تسليط الضوء على تأثير نبات الحبة الحلوة (الشمار) *Foeniculum vulgare* في الغدد اللبنية من خلال تأثيرها على مستوى الهرمونات الثلاث (الاستروجين و البروجسترون و البرولاكتين) لآناث الجرذان بالحالات الفسلجية الثلاث (العذراء و الحامل و المرضع).. أستخدم (90) جرذ نرويجي أبيض نوع Sprague-Dawley و قسمت الى ثلاث مجاميع رئيسية (عذارى و حوامل و مرضع) كل مجموعة تضم (30) حيوان ، اعطيت لها بذرة نبات الحبة الحلوة (الشمار) بتركيز (5% و 10%) من الغذاء اليومي لمدة (10 و 20) يوما "كلا" حسب مجموعته عدا مجاميع السيطرة فقد تناولت العلف الحيواني المخصص لها، و أتبعته طريقة الفحص المناعي-الأنزيمي Immunoenzyme assay لقياس التراكيز الهرمونية (هرمون الاستروجين و البروجسترون و البرولاكتين) بعد (10) و (20) يوما. تبين ان هنالك زيادة معنوية لمستوى الهرمونات للجرذان العذارى و الحوامل و المرضعات. وهذا يعطي مؤشرا ان بذرة نبات الحبة الحلوة (الشمار) قد عملت على زيادة فرصة نمو و تطور الغدد اللبنية لآناث الجرذان.

المقدمة

ان دراسة النباتات الطبية من حيث قيمتها الغذائية والدوائية ذات أهمية اقتصادية كبيرة للاستفادة منها وبيان دورها الطبي والغذائي فالغذاء يتألف من العديد من المركبات الكيميائية الحيوية الفعالة المتواجدة كليا في النباتات و التي تستخدم العديد منها لاغراض التجارة الطبية لآلاف السنين [1]. و من بينهم نبات الحبة الحلوة (الشمار) *Foeniculum vulgare* والذي

ينتمي الى العائلة الخيمية Umbelliferae، و هو أحد النباتات الطبية المهمة في العراق و العالم لما يتميز به من فوائد طبية و غذائية و تعد بذور الشمار أو حبة الحلوة كما تعرف في العراق من أكثر المواد استهلاكاً من قبل مركز طب الاعشاب العراقي كونها تدخل في تحضير العديد من الخلطات العشبية العلاجية [2]. يوصف بأنه من النباتات العشبية العطرية القوية المعروفة من نباتات حوض المتوسط التي تزرع سنوياً [3].

يُعد نبات الشمار من النباتات الطبية المدرة للحليب [4]. ينصح به الى مرضى السكر و التهاب القصبات الشعبية و لعلاج حصى الكلية و ايضاً " مدر للبول و مفيد للمعدة [5 و 6 و 7 و 8].

الغدة اللبنية Mammary gland

الغدة اللبنية، تركيب مميز في اللبائن، تنجز مهمتها الفريدة بإنتاج و تحرير كمية كافية من الحليب من الام الى الرضيع من خلال شبكة واسعة من القنوات المتفرعة [9]. تتألف جميع الغدد اللبنية من (15-25) فصاً، و كل فص Lobule يتكون من مجموعة فصيصات Lobules وكل فصيص مكون من وحدة نسخية Alveolar unit، تفصل الفصوص عن بعضها البعض بواسطة النسيج الضام الكثيف Dense connective tissue مع الكثير من النسيج الدهني Adipose tissue. يملك كل فص انابيب نسخية Tubulo-alveolar التي يمر الحليب منها الى قنوات الحليب Mammary duct فجيوب الحليب Lactiferous sinuses أو Ampulla ثم الى قناة عصارة الحليب Lactiferous duct التي تفتح في الحلمة Nipple [10; 11]. او ان تصب في صهريج الحلمة Nipple cistern ومنها تطرح الى الخارج عن طريق قناة تدعى القناة الخيطية [12].

تطور الغدة اللبنية Mammary development

الغدة اللبنية من الانسجة الفريدة التي تعيد تطورها و تمايزها الوظيفي و من ثم الارتداد، و من الاعضاء القليلة التي لا تكمل تطورها الشكلي Morphologic development بعد الولادة Postnatal، و انما في مرحلتين فسلجيتيين هما: مرحلة البلوغ Puberty و مرحلة الحمل Pregnancy، إذ ان تطور الغدة اللبنية يحدث بصورة مبدئية عندما تنجز الهرمونات الاستيرويدية (الاستروجين Estradiol و البروجستيرون Progesterone) التنظيم المميز الذي يقود الى نضج هذا النسيج [13].

السيطره على تطور الغده اللبنية Control of mammary gland development

تشمل عملية السيطرة على تطور الغدد اللبنية طيفاً "معقداً" من الآليات التفاعلية: اذ ان هناك سيطرة موضعية على مستوى الغدة نفسها، و هناك سيطرة غدية صماء جهازية Systemic endocrinal control، و سيطرة الاجنة في الرحم بالاضافة الى سيطرة الرضيع بعد الولادة [14]. كما يبدي نسيج الغدة اللبنية ليونة عالية و تطور مبرمج للغدة اللبنية، اما باتجاه ايجابي أو باتجاه سلبي، تبعاً " لتأثيرات العوامل البيئية المتعددة و منها الغذاء [15; 16].

السيطرة الهرمونية Hormonal control

الأسترايديول Estradiol أو الاستروجين Estrogen

الاستروجينات هي عائلة الهرمونات التي تتكون في انسجه المبيض وكذلك خارج انسجة المبيض [17]. ففي الاناث غير الحوامل، يفرز الاستروجين بكميات معنوية فقط من المبايض و كمية صغيرة جداً من قشرة الغدة الادرنالية Adrenal cortices. في فترة الحمل، تفرز كميات هائلة من الاستروجين Estrogen من المشيمة الذي هو أحد الهرمونات المهمة لتطور انسجة السدى في الثدي، و تمدد نمو النظام القنوي في مرحلة المراهقة Adolescence، و ترسب الدهن في الثدي وكذلك النمو الفصيصي -النسخي lobuloalveolar في مرحلة الحمل، ولكن بصورة قليلة جداً، إذ ان البروجستيرون والبرولاكتين هما اللذان يقومان بزيادة فرصة النمو و الاداء الوظيفي في هذه التراكيب [18].

البروجستيرون Progesterone

يصنف البروجستيرون بصوره واسعة كمحفز هرموني لتكوين الحليب، و يعد المحفز الرئيس لتكوين DNA البطانة الظهارية للغدة اللبنية [19]. و أظهرت الدراسات ان البروجستيرون ضروري للتفرع الجانبي و التكوين السنخي [20]. إذ يساعد في تنامي النظام الفصيصي - السنخي للغدة اللبنية ومتى ما تطور النظام القنوي، يعمل البروجستيرون بالتناسق مع الاستروجين بخاصة ، و مع الهرمونات الأخرى على نمو الفصيصات وتبرعم الاسناخ، وتطور الخواص الافرازية لخلايا الاسناخ، وبذلك يسبب انتفاخ الثدياء [18].

البرولاكتين Prolactin

البرولاكتين هرمون ببتيدي يصنع و يفرز بواسطة الغدة النخامية الامامية Anterior pituitary gland ولاسيما من ماموتروفس Mammothrophs التي هي خلية حمضية Acidophilic cell [21; 22]. يُنتج البرولاكتين أيضا "موقعا" من الغدة اللبنية و يعتقد ان لديه دور في التكون الجيني للحليب Lactogenesis، مثلا" في اطالة مدة الانتاج الحليبي [23]. و على الرغم من أن الاستروجين والبروجستيرون ضروريان للتطور الفيزيائي للثداء في الحمل، فإن التأثير الخاص لهذين الهرمونين هو تثبيط الافراز الحقيقي للحليب ومن الناحية الاخرى، فلهرمون البرولاكتين تأثير معاكس تماما [24]. إذ إنه يحفز إفراز الحليب [18].

المواد وطرائق العمل

عُدد الفحوصات Kits

استخدمت العدد الخاصة المطلوبة لقياس الهرمونات

- 1- 725-300 / AccuBind prolactin Elisa, for prolactin (PRL) hormone.
1. 4825-300 / AccuBind progesterone Elisa, for progesterone (PRO) hormone.
2. 4925-300 / AccuBind Estradiol (E2) Elisa, for estradiol (EST) hormone.

الحيوانات المستخدمة في التجربة

استخدمت الجرذان البيض نوع (Sprague-Dawley) التي أُشترت من مركز تربية الحيوانات المختبرية التابع لكلية الطب/جامعة بغداد .
أُستخدم (90) جرذ أبيض، مقسمة بحسب الحالة الفسلجية {عذارى بالغة بعمر شهرين و كان معدل أوزانها (60غم) و (حوامل في الثلث الاول للحمل) و كان معدل أوزانها (200غم) و} مرضعات بعد اليوم الاول للولادة { و كان معدل أوزانها (190غم) } . قُسمت حيوانات التجربة الى (3) مجاميع رئيسة و كل مجموعة قُسمت الى (6) مجاميع فرعية ضمت كل منها (5) حيوانات، و وضعت في اقفاص بلاستيكية خاصة بتربية الجرذان، مزودة بغطاء حديدي مشبك يحتوي على معلف امامي ومجهز بقناني خاصة بشرب الماء مزودة بحلمة في نهايتها، وكانت فترة الاضاءة (10) ساعات تقريبا طوال فترة الدراسة، قدم للحيوانات علف مركز بشكل طليق طوال فترة التجربة بالنسبة الى حيوانات السيطرة و لمدة (10) و (20) يوما"، أما حيوانات التجربة فاعطيت بذرة النبات و بتركيزين (5% و 10%) من غذائها اليومي و لمدة (10) يوم و (20) يوما" لكل من التركيزين .

طريقة تحضير العليقة النباتية Preparation of food of plant material

استخدمت في تجارب البحث العليقة النباتية من اجل توفير طريقة تطبيقية غير مكلفة اقتصاديا وكما يلي:-

تحضير العليقة الغذائية من بذرة نبات الحبة الحلوة (الشمار)

تم الحصول على النبات من قسم طب الاعشاب/دائرة الامور الفنية التابع لوزارة الصحة، وبعد ان تم تصنيفها من قبل المختصين في هذا القسم، اقترح ان تكون العليقة النباتية تتكون من الطحين الاسمر و تركيز بذرة النبات المعطى لحيوانات التجربة (5%) و (10%) من الغذاء

اليومي للجرذ الواحد و التي تتوافق مع طريقة اعطاء بذور نبات الشامر ضمن الدستور
الامريكي للاعشاب الطبي [25]. و بموافقة قسم طب الاعشاب بوزارة الصحة.

تصميم التجربة

تم في هذه التجربة دراسة تأثير بذرة نبات الحبة الحلوة (الشمار) *Foeniculum vulgare*
بتركيز (5%) و (10%) من الغذاء اليومي لمدة (10) و (20) يوما على مستوى هرمونات
الثلاث (الاستروجين و البروجستيرون و البرولاكتين) لأنثى الجرذان اثناء مرحلة البلوغ
Puberty والحمل pregnancy والرضاعة Lactating.

❖ المرحلة الاولى: دراسة تأثير بذرة نبات الحبة الحلوة (الشمار) على مستوى تراكيز
الهرمونات الثلاث (الاستروجين و البروجستيرون و البرولاكتين) للجرذان العذاري.
استخدمت في هذه المرحلة (30) انثى من الجرذان البالغة جنسيا (بعمر شهرين)، ووضعت في
اقفاص كبيرة وقسمت عشوائيا الى مجموعتين حيوانات سيطرة و أربعة مجاميع معاملة بالنبات،
وكل مجموعة تضم (5) حيوانات، ثم عوملت الحيوانات على النحو التالي:-

*مجموعة السيطرة Control group

استمرت حيوانات هذه المجموعة بتناول العلف الحيواني المركز بصورة حرة طيلة فترة
التجربة حيث استمرت المجموعة الاولى لمدة (10) أيام و المجموعة الثانية لمدة (20) يوما.

• مجموعات المعاملة Treated groups

المجموعة الاولى: أعطيت حيوانات هذه المجموعة العليقة النباتية المتضمنة بذرة نبات الشامر
بتركيز (5%) من الغذاء اليومي لكل جرذ منها لمدة (10) أيام .
المجموعة الثانية: أعطيت حيوانات هذه المجموعة العليقة النباتية المتضمنة بذرة نبات الشامر
بتركيز (5%) من الغذاء اليومي لكل جرذ منها لمدة (20) يوما.
المجموعة الثالثة : أعطيت حيوانات هذه المجموعة العليقة النباتية المتضمنة بذرة نبات الشامر
بتركيز (10%) من الغذاء اليومي لكل جرذ منها لمدة (10) أيام.
المجموعة الرابعة: أعطيت حيوانات هذه المجموعة العليقة النباتية المتضمنة بذرة نبات الشامر
بتركيز (10%) من الغذاء اليومي لكل جرذ منها لمدة (20) يوما.

❖ المرحلة الثانية: دراسة تأثير بذرة نبات الحبة الحلوة (الشمار) على مستوى تراكيز
الهرمونات الثلاث (الاستروجين و البروجستيرون و البرولاكتين) للجرذان اثناء مرحلة الحمل
أستخدمت في هذه التجربة (30) من الاناث الحوامل ، ووضعت في اقفاص كبيرة وذلك بعد ان
تم توحيد عمر الحمل و جعله متقاربا". تم التأكد من حصول الاخصاب عن طريق مشاهدة
الحيامن في المسحة المهبلية Vaginal smear، وملاحظة السداة المهبلية Vaginal plug في
اليوم الثاني من اطلاق الذكور. ثم قسمت عشوائيا الى مجموعتين حيوانات سيطرة وأربعة
مجاميع معاملة بالنبات، و كل مجموعة تضم (5) حيوانات، وفي اليوم (5) من فترة الحمل عوملت
الحيوانات على النحو التالي:-

*مجموعة السيطرة Control group

استمرت حيوانات هذه المجموعة بتناول العلف الحيواني المركز بصورة حرة طيلة فترة
التجربة حيث استمرت المجموعة الاولى لمدة (10) أيام و المجموعة الثانية لمدة (20) يوما.

* مجموعات المعاملة Treated groups

المجموعة الاولى: أعطيت حيوانات هذه المجموعة العليقة النباتية المتضمنة بذرة نبات الشامر
بتركيز (5%) من الغذاء اليومي لكل جرذ منها لمدة (10) أيام .
المجموعة الثانية: أعطيت حيوانات هذه المجموعة العليقة النباتية المتضمنة بذرة نبات الشامر
بتركيز (5%) من الغذاء اليومي لكل جرذ منها لمدة (20) يوما.
المجموعة الثالثة : أعطيت حيوانات هذه المجموعة العليقة النباتية المتضمنة بذرة نبات الشامر
بتركيز (10%) من الغذاء اليومي لكل جرذ منها لمدة (10) أيام.

المجموعة الرابعة: أعطيت حيوانات هذه المجموعة العليقة النباتية المتضمنة بذرة نبات الشمار بتركيز (10%) من الغذاء اليومي لكل جرذ منها لمدة (20) يوماً.

❖ المرحلة الثالثة: دراسة تأثير بذرة نبات الحبة الحلوة (الشمار) على مستوى تراكيز الهرمونات الثلاث (الاستروجين و البروجسترون و البرولاكتين) للجرذان اثناء مرحلة الرضاعة تم استخدام (30) أنثى مرضعة وقسمت عشوائيا الى مجموعتين حيوانات سيطرة و أربعة مجاميع معاملة بالنبات ، بعد اليوم الاول من الولادة ، و كل مجموعة تضم (5) حيوانات، و عوملت الحيوانات على النحو التالي:-

*مجموعة السيطرة Control group

استمرت حيوانات هذه المجموعة بتناول العلف الحيواني المركز بصورة حرة طيلة فترة التجربة حيث استمرت المجموعة الاولى لمدة (10) أيام والمجموعة الثانية لمدة (20) يوماً.

* مجموعات المعاملة Treated groups

المجموعة الاولى: أعطيت حيوانات هذه المجموعة العليقة النباتية المتضمنة بذرة نبات الشمار بتركيز (5%) من الغذاء اليومي لكل جرذ منها لمدة (10) أيام .

المجموعة الثانية: أعطيت حيوانات هذه المجموعة العليقة النباتية المتضمنة بذرة نبات الشمار بتركيز (5%) من الغذاء اليومي لكل جرذ منها لمدة (20) يوماً.

المجموعة الثالثة: أعطيت حيوانات هذه المجموعة العليقة النباتية المتضمنة بذرة نبات الشمار بتركيز (10%) من الغذاء اليومي لكل جرذ منها لمدة (10) أيام.

المجموعة الرابعة: أعطيت حيوانات هذه المجموعة العليقة النباتية المتضمنة بذرة نبات الشمار بتركيز (10%) من الغذاء اليومي لكل جرذ منها لمدة (20) يوماً.

وبعد مضي 10 و 20 يوماً لكل جرذ من تناوله العليقة النباتية، خُدرت الحيوانات بواسطة الكلوروفورم للمجاميع المعاملة وغير المعاملة، و تُبِت على فليئة التشريح و سُحب الدم مباشرة من عضلة القلب بواسطة المحقنة الطبية سعة (10) مل ثم حُفظ في انابيب الاختبار و باستخدام جهاز الطرد المركزي Centrifuge بسرعة (3000) دورة/دقيقة لمدة (10) دقائق، تم فصل مكونات الدم والحصول على مصل الدم، و وضع بعد ذلك المصل في انابيب ابندروف سعة (1) مل في جهاز الطرد المركزي Centrifuge بسرعة (1500) دورة/دقيقة لمدة (10) دقائق للحصول على مصل دم خال من الخثرة الدموية، ثم حُفظ المصل في انابيب ابندروف بدرجة حرارة منخفضة (-18)°م لحين اجراء الفحوصات الهرمونية.

الدراسة الهرمونية Hormonal study

بعد ان نُبِذت مكونات الدم بجهاز الطرد المركزي لحيوانات السيطرة و المعاملة، أخذ المصل لاستعماله في قياس الهرمونات التالية:

1-الاستراديول (EST) Estradiol .

2-البروجسترون (PRO) Progesterone .

3-البرولاكتين (PRL) Prolactin .

إذ يعتمد مبدأ العمل فيها على التحليل المناعي الانزيمي (EIA) Enzyme-immunoassay في تحديد مستويات الهرمونات EST, PRO, PRL . تبعا لطريقة [26] .

النتائج والمناقشة

1-4الاستراديول Estradiol أو الأستروجين Estrogen

أظهرت التجارب التي أجريت على الجرذان البيضاء نوع Sprague-Dawley المعاملة ببذرة نبات الشمار بتركيز (5% و 10%) من الغذاء اليومي و لمدة (10) أيام و (20) يوماً و للحالات الفسلجية الثلاث (العذراء و الحامل و المرضع)، انها تتمتع بقدرة على رفع مستوى هرمون الاستراديول على النحو الاتي :

أ- مجموعة العذارى Virgin group :-

في الوقت الذي كان معدل متوسط تراكيز هرمون الاستراديول عند عذارى جرذان السيطرة (70.1) بيكوغرام/مل لمدة (10) أيام ، فإنه أرتفع ارتفاعاً طفيفاً و الذي بلغ (73.5 و 75.3) بيكوغرام/مل من جراء المعاملة ببذرة نبات الحبة الحلوة (الشمار) بتركيز (5% و 10%) من الغذاء اليومي لمدة (10) أيام. في حين أرتفع معدل متوسط تراكيز هذا الهرمون معنوياً ($P < 0.05$) عند معاملة العذارى لمدة (20) يوماً الى (78.9 و 83.4) بيكوغرام/مل عند مقارنته مع معدل متوسط تراكيز الهرمون لحيوانات السيطرة (71.2) بيكوغرام/مل لمدة (20) يوماً. و أيضاً ظهر ارتفاع معنوي ($P < 0.05$) لمعدل متوسط تراكيز هرمون الاستراديول عند مقارنة معدل متوسط تراكيز هذا الهرمون (83.4) بيكوغرام/مل للعذارى المعاملة بتركيز (10%) لمدة (20) يوماً مع المعاملة بالتركيز نفسه (75.3) بيكوغرام/مل لمدة (10) أيام. على نحو ما في الشكل (1).

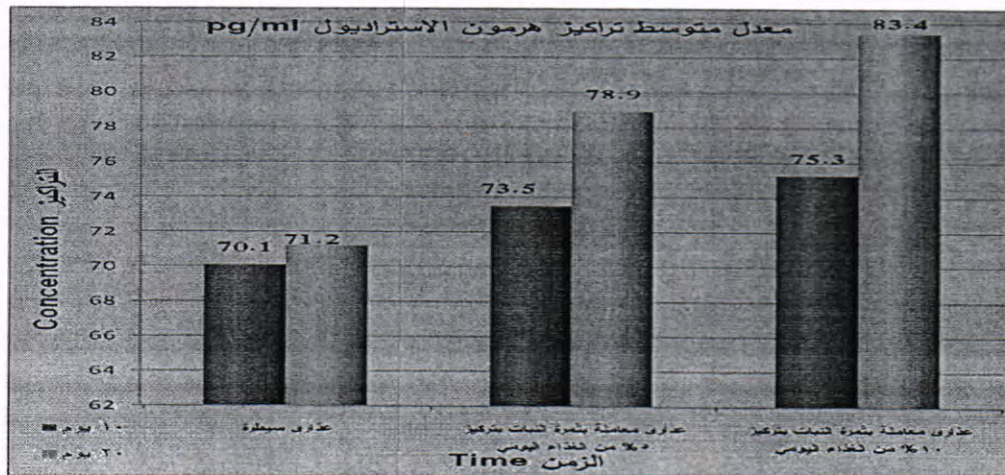
ب- مجموعة الحوامل Pregnant group :-

- أظهرت نتائج التحليل الاحصائي، تأثير بذرة نبات الحبة الحلوة (الشمار) بتركيز (5% و 10%) لمدة (10 و 20) يوماً، باتجاه ارتفاع معدل متوسط تراكيز هرمون الاستراديول معنوياً ($P < 0.05$) عند مقارنة معدل متوسط تراكيز الهرمون الذي بلغ (120 و 125.6) بيكوغرام/مل لحوامل الجرذان المعاملة بتركيز (5% و 10%) لمدة (10) أيام على التوالي، مع معدل متوسط تراكيزه (112.5) بيكوغرام/مل للجرذان الحوامل سيطرة لمدة (10) أيام.
- و أيضاً مقارنة معدل متوسط تراكيز هرمون الاستراديول و الذي بلغ (125.6) بيكوغرام/مل لحوامل الجرذان المعاملة ببذرة النبات بتركيز (10%) من الغذاء اليومي لمدة (10) أيام مع معدل متوسط تراكيزه البالغ (120) بيكوغرام/مل للمعاملة بتركيز (5%) للمدة نفسها.
- مقارنة معدل متوسط تراكيز الهرمون و الذي بلغ (148 و 162.9) بيكوغرام/مل لدى حوامل الجرذان المعاملة بتركيز (5% و 10%) لمدة (20) يوماً على التوالي، مع معدل متوسط تراكيز الهرمون (113.2) بيكوغرام/مل لحوامل السيطرة لمدة (20) يوماً.
- و مقارنة معدل متوسط تراكيز هرمون الاستراديول البالغ (162.9) بيكوغرام/مل لحوامل الجرذان المعاملة ببذرة النبات بتركيز (10%) من الغذاء اليومي لمدة (20) يوماً مع معدل متوسط تراكيزه لحوامل الجرذان المعاملة بتركيز (5%) للمدة نفسها (148) بيكوغرام/مل.
- و كذلك مقارنة معدل متوسط تراكيز هرمون الاستراديول البالغة (148 و 162.9) بيكوغرام/مل لحوامل الجرذان المعاملة ببذرة النبات بتركيز (5% و 10%) من الغذاء اليومي لمدة (20) يوماً على التوالي مع معدل متوسط تراكيزه (120 و 125.6) بيكوغرام/مل للحوامل المعاملة بالتركيز نفسها لمدة (10) أيام على التوالي . على نحو ما في الشكل (2).

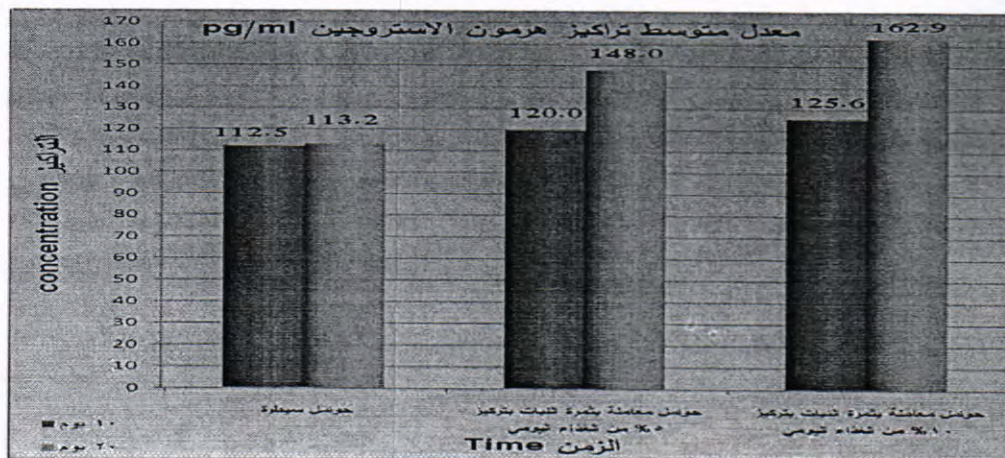
ج- مجموعة المرضعات Lactating group :-

- أظهرت التجارب التي أجريت على مرضعات الجرذان، تأثير بذرة نبات الحبة الحلوة (الشمار) بتركيز (5% و 10%) من غذائها اليومي لمدة (10) أيام من خلال ظهور ارتفاع في معدل متوسط تراكيز هرمون الاستراديول (93.8) بيكوغرام/مل لمرضعات الجرذان المعاملة ببذرة النبات بتركيز (5%) لمدة (10) يوماً و ارتفاعاً معنوياً ($P < 0.05$) في معدل متوسط تراكيز الهرمون (99.8) بيكوغرام/مل للمعاملة بتركيز (10%) لمدة (10) أيام لدى مقارنتهما مع معدل متوسط تراكيز الهرمون البالغ (91.6) بيكوغرام/مل لمرضعات السيطرة لمدة (10) أيام.
- وكذلك أظهرت التجارب ارتفاعاً معنوياً ($P < 0.05$) عند مقارنة معدل متوسط تراكيز الهرمون البالغ (99.8) بيكوغرام/مل لدى مرضعات الجرذان المعاملة ببذرة النبات بتركيز (10%) لمدة (10) أيام مع معدل متوسط تراكيز الهرمون (93.8) بيكوغرام/مل للمعاملة بتركيز (5%) للمدة نفسها .

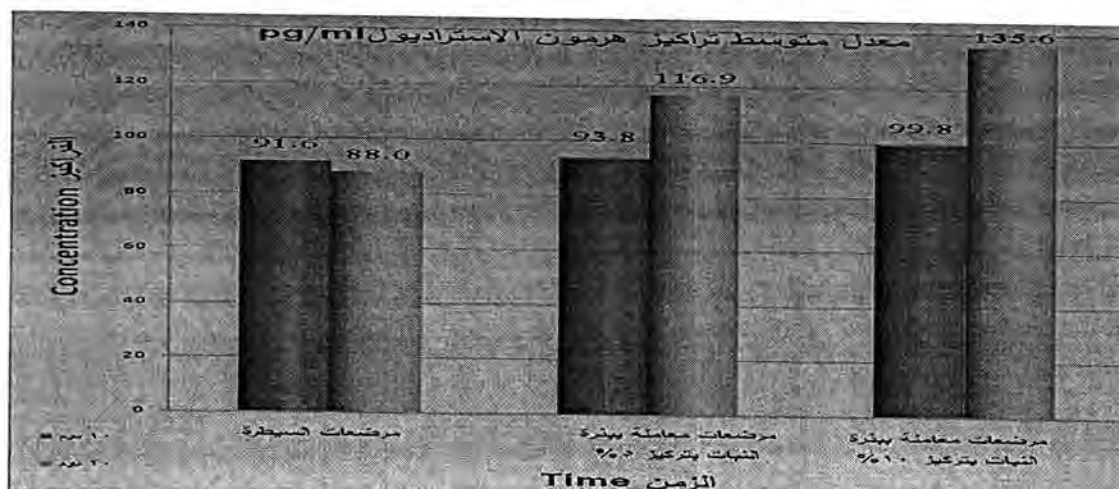
- أما بالنسبة الى تأثير بذرة نبات الحبة الحلوة (الشمار) بتركيز (5% و 10%) لمدة (20) يوما" على معدل متوسط تراكيز هرمون الاستراديول،
- فقد ظهر ارتفاع معنوي ($P < 0.05$) لمعدل متوسط تراكيز هذا الهرمون عند مقارنة معدل متوسط تراكيز الهرمون (116.9 و 135.6) بيكو غرام/مل لمرضعات الجرذان المعاملة بتركيز (5% و 10%) لمدة (20) يوما" على التوالي، مع معدل متوسطه البالغ (88) بيكو غرام/مل لمرضعات السيطرة لمدة (20) يوما".
- و أيضا" ارتفاع معنوي ($P < 0.05$) لمعدل متوسط هرمون الاستراديول (135.6) بيكو غرام/مل لمرضعات الجرذان المعاملة ببذرة النبات بتركيز (10%) لمدة (20) يوما" عن معدل متوسط هرمون الاستراديول (116.9) بيكو غرام/مل للمرضعات المعاملة بتركيز (5%) من الغذاء اليومي للمدة نفسها.
- وكذلك ظهر ارتفاع معنوي ($P < 0.05$) لمعدل متوسط تراكيز هرمون الاستراديول عند مقارنة معدل متوسط تراكيزه (116.9 و 135.6) بيكو غرام/مل للمرضعات المعاملة بتركيز (5% و 10%) لمدة (20) يوما" عن المعاملة لمدة (10) أيام (93.8 و 99.8) بيكو غرام/مل على التوالي. على نحو ما في الشكل (3)



شكل-1: يوضح معدل متوسط تراكيز هرمون الاستراديول pg/ml للجرذان العذاري المعاملة ببذرة نبات الحبة الحلوة (الشمار) بتركيز (5% و 10%) من الغذاء اليومي لمدة (10 و 20) يوما"



شكل-2: يوضح معدل متوسط تراكيز هرمون الاستراديول pg/ml للجرذان الحوامل المعاملة ببذرة نبات الحبة الحلوة (الشمار) بتركيز (5% و 10%) من الغذاء اليومي لمدة (10 و 20) يوما"



شكل-3: يوضح معدل متوسط تراكيز هرمون الاستراديول pg/ml للجرذان المرضعات المعاملة ببذرة نبات الحبة الحلوة (الشمار) بتركيز (5% و 10%) من الغذاء اليومي لمدة (10 و 20) يوما

البروجستيرون Progesterone

أظهرت التجارب ارتفاعاً معنوياً ($P < 0.05$) في تراكيز هرمون البروجستيرون للجرذان للحالات الفسلجية الثلاث (العذارى و الحوامل و المرضعات) على النحو التالي:

أ مجموعة العذارى Virgin group

أظهرت النتائج ارتفاعاً معنوياً ($P < 0.05$) لمعدل متوسط تراكيز هرمون البروجستيرون البالغة (9.5 و 10.7) نانوغرام/مل للجرذان العذارى المعاملة ببذرة نبات الحبة الحلوة (الشمار) بتركيز (5% و 10%) لمدة (10) أيام على التوالي عند مقارنتهما مع معدل متوسط تراكيز الهرمون (7.6) نانوغرام/مل لعذارى السيطرة لمدة (10) أيام.

أما بالنسبة إلى تأثير بذرة النبات بتركيز (5% و 10%) من الغذاء اليومي لمدة (20) يوماً، فقد أظهرت التجارب ارتفاعاً معنوياً ($P < 0.05$) لمعدل متوسط هرمون البروجستيرون عند

- مقارنة معدل متوسط تراكيز الهرمون البالغ (11.1 و 13.7) نانوغرام/مل للجرذان العذارى المعاملة ببذرة النبات بتركيز (5% و 10%) من الغذاء اليومي لمدة (20) يوماً مع معدل متوسط تراكيز الهرمون البالغ (7.4) نانوغرام/مل لمجموعة عذارى السيطرة لمدة (20) يوماً.
- و مقارنة معدل متوسط تراكيز الهرمون البالغ (13.7) نانوغرام/مل للجرذان العذارى المعاملة بتركيز (10%) لمدة (20) يوماً مع معدل متوسطه البالغ (11.1) نانوغرام/مل للعذارى المعاملة بتركيز (5%) للمدة نفسها.

- وكذلك ظهر ارتفاع معنوي ($P < 0.05$) في معدل متوسط تراكيز هرمون البروجستيرون للجرذان العذارى و الذي بلغ (11.1 و 13.7) نانوغرام/مل و المعاملة ببذرة النبات بتركيز (5% و 10%) لمدة (20) يوماً عند مقارنته مع معدل متوسطه البالغ (9.5 و 10.7) نانوغرام/مل للمعاملة لمدة (10) أيام على التوالي. على نحو ما في الشكل (4).

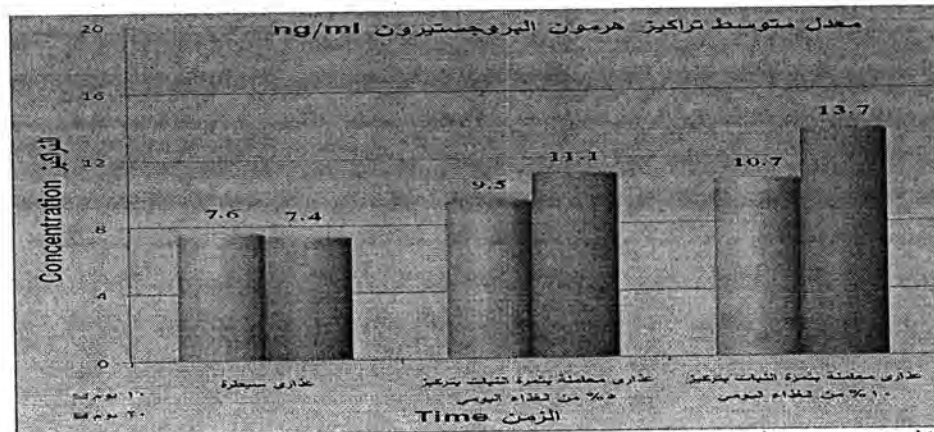
ب مجموعة الحوامل Pregnant group

شمل تأثير بذرة نبات الحبة الحلوة (الشمار) بتركيز (5% و 10%) من الغذاء اليومي لمدة (10) و (20) يوماً على معدل متوسط تراكيز هرمون البروجستيرون لمجموعة حوامل الجرذان على النحو التالي

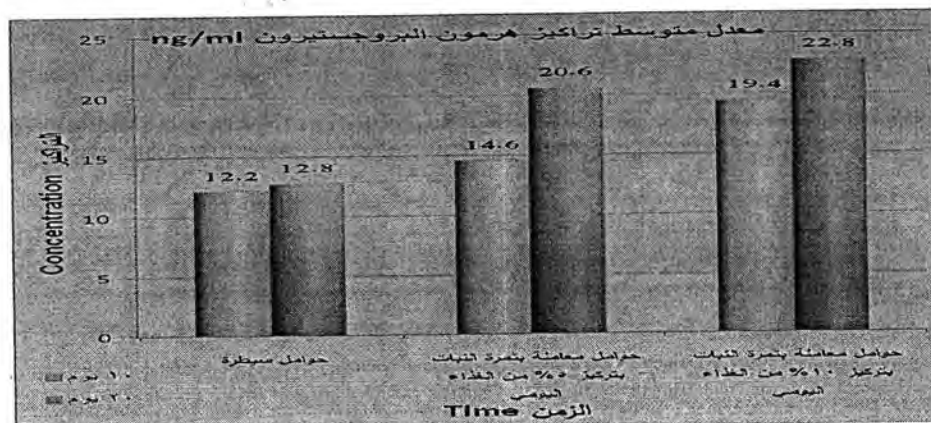
- هناك ارتفاع طفيف في معدل متوسط تراكيز هرمون البروجستيرون و الذي بلغ (14.6) نانوغرام/مل للجرذان الحوامل المعاملة ببذرة النبات بتركيز (5%) من الغذاء اليومي لمدة (10) أيام ، في حين ظهر ارتفاع معنوي ($P < 0.05$) في معدل متوسط تراكيز هرمون

- البروجستيريون البالغ (19.4)نانو غرام/مل للحوامل المعاملة بتركيز (10%) لمدة (10) أيام عند مقارنتهما مع معدل متوسطه (12.2)نانو غرام/مل لمجموعة الحوامل السيطرة لمدة (10) أيام.
- وأيضاً " أظهرت النتائج ارتفاعاً معنوياً" ($P < 0.05$) لمعدل متوسط تراكييز هرمون البروجستيريون (19.4)نانو غرام/مل للجردان الحوامل المعاملة بتركيز (10%) لمدة (10) أيام عند مقارنته مع معدل متوسط تراكييز الهرمون البالغ (14.6)نانو غرام/مل للمعاملة بتركيز (5%) للمدة نفسها.
 - أما تأثير بذرة النبات بتركيز (5% و 10%) من الغذاء اليومي لمدة (20) يوماً، فقد أظهرت التجارب ارتفاعاً معنوياً" ($P < 0.05$) في معدل متوسط تراكييز هرمون البروجستيريون للجردان الحوامل و الذي بلغ (20.6 و 22.8)نانو غرام/مل للمعاملة بتركيز (5% و 10%) من الغذاء اليومي لمدة (20) يوماً" على التوالي، عند مقارنتهما مع معدل متوسطه (12.8)نانو غرام/مل لمجموعة الحوامل (سيطرة) لمدة (20) يوماً".
 - وكذلك ظهر ارتفاع معنوي ($P < 0.05$) في معدل متوسط تراكييز هرمون البروجستيريون (22.8)نانو غرام/مل لجردان الحوامل المعاملة ببذرة النبات بتركيز (10%) لمدة (20) يوماً" عند مقارنته مع معدل متوسطه (19.4)نانو غرام/مل للمعاملة بالتركيز نفسه لمدة (10) أيام على التوالي. على نحو ما في الشكل (5).
 - ج- مجموعة المرضعات Lactating group
 - وقد أثرت بذرة نبات الحبة الحلوة (الشمار) بتركيز (5% و 10%) من الغذاء اليومي للجردان المرضعات لمدة (10 و 20) يوماً" على مستوى تراكييز هرمون البروجستيريون، و أظهرت النتائج الآتي
 - بالنسبة الى تأثير بذرة النبات بتركيز (5% و 10%) من الغذاء اليومي لمدة (10) يوماً، فقد ظهر ارتفاع معنوي ($P < 0.05$) في معدل متوسط هرمون البروجستيريون و الذي بلغ (23.6 و 28.3)نانو غرام/مل للمرضعات المعاملة بتركيز (5% و 10%) لمدة (10) أيام، عند مقارنته مع معدل متوسطه الذي بلغ (15.3)نانو غرام/مل لمجموعة المرضعات (سيطرة) لمدة (10) أيام ، وأيضاً" ارتفاع معنوي ($P < 0.05$) في معدل متوسط تراكييز هرمون البروجستيريون الذي بلغ (28.3)نانو غرام/مل للمرضعات المعاملة بتركيز (10%) عن معدل متوسطه البالغ (23.6)نانو غرام/مل للجردان المعاملة بتركيز (5%).
 - بالنسبة الى تأثير بذرة النبات بتركيز (5% و 10%) لمدة (20) يوماً، فقد ظهر ارتفاع معنوي ($P < 0.05$) في معدل متوسط هرمون البروجستيريون الذي بلغ (28 و 33.6)نانو غرام/مل للمرضعات المعاملة بتركيز (5% و 10%) لمدة (20) يوماً، عند مقارنته مع معدل متوسطه (15.8)نانو غرام/مل لمجموعة المرضعات (سيطرة) لمدة (20) يوماً" ، وأيضاً" ارتفاعاً معنوياً" ($P < 0.05$) لهرمون البروجستيريون الذي بلغ (33.6)نانو غرام/مل للمرضعات المعاملة بتركيز (10%) عن معدل متوسطه البالغ (28)نانو غرام/مل للجردان المعاملة بتركيز (5%).
 - وكذلك ظهر ارتفاع معنوي في معدل متوسط تراكييز هرمون البروجستيريون ($P < 0.05$) البالغ (28.0)نانو غرام/مل للجردان المرضعات المعاملة بتركيز (5%) لمدة (20) يوماً" عند مقارنته مع معدل متوسطه البالغ (23.6)نانو غرام/مل للجردان المعاملة بالتركيز نفسه لمدة (10) أيام. على نحو ما في الشكل (6).

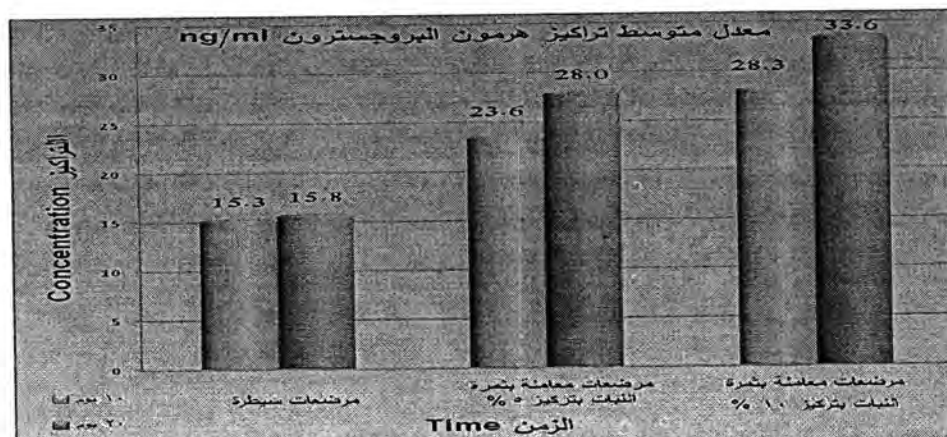
دراسة هرمونية لتأثير بذور نبات الحبة الحلوة (الشمار) *Foeniculum vulgare* في الغدد اللبنية لأنثى الجرذان
الفت و نوري و سالم



شكل-4: يوضح معدل متوسط تراكيز هرمون البروجستيرون ng/ml للجرذان العذاري المعاملة ببذرة نبات الحبة الحلوة (الشمار) بتركيز (5% و 10%) من الغذاء اليومي لمدة (10 و 20) يوما".



شكل-5: يوضح معدل متوسط تراكيز هرمون البروجستيرون ng/ml للجرذان الحوامل المعاملة ببذرة نبات الحبة الحلوة (الشمار) بتركيز (5% و 10%) من الغذاء اليومي لمدة (10 و 20) يوما".



شكل-6: يوضح معدل متوسط تراكيز هرمون البرولاكتين ng/ml للجرذان المرضعات المعاملة ببذرة نبات الحبة الحلوة (الشمار) بتركيز (5% و 10%) من الغذاء اليومي لمدة (10 و 20) يوما".

هرمون البرولاكتين Prolactin

أما تأثير بذرة نبات الحبة الحلوة (الشمار) لكل من التركيزين (5% و 10%) من الغذاء اليومي لمدة (10 و 20) يوما" على مستوى تراكيز هرمون البرولاكتين للحالات الفسلجية الثلاث (العذراء و الحامل و المرضع) فكانت على النحو الآتي

أ. مجموعة العذارى Virgin group

أظهر تأثير بذرة نبات الحبة الحلوة (الشمار) لكل من التركيزين (5% و 10%) من الغذاء اليومي لمدة (10 و 20) يوماً ارتفاعاً معنوياً ($P < 0.05$) في معدل متوسط تراكيز هرمون البرولاكتين عن طريق

- مقارنة معدل متوسط تراكيز هرمون البرولاكتين البالغ (5.1 و 5.8) نانوغرام/مل على التوالي للجرذان العذارى المعاملة بتركيز (5% و 10%) لمدة (10) أيام ، بمعدل متوسطه البالغ (4) نانوغرام/مل لمجموعة عذارى (السيطرة) لمدة (10) أيام.
- مقارنة معدل متوسط تراكيز هرمون البرولاكتين البالغ (6.9 و 7.3) نانوغرام/مل على التوالي، للجرذان العذارى المعاملة بتركيز (5% و 10%) لمدة (20) يوماً، مع معدل متوسطه البالغ (4.2) نانوغرام/مل لمجموعة عذارى (السيطرة) لمدة (20) يوماً
- وكذلك ظهر ارتفاع معنوي ($P < 0.05$) في معدل متوسط تراكيز هرمون البرولاكتين البالغ (6.9 و 7.3) نانوغرام/مل على التوالي للجرذان العذارى المعاملة ببذرة النبات بتركيز (5% و 10%) لمدة (20) يوماً مع معدل متوسطه البالغ (5.1 و 5.8) نانوغرام/مل على التوالي للجرذان المعاملة بالتراكيز نفسها لمدة (10) أيام. على نحو ما في الشكل (7).

ب. مجموعة الحوامل Pregnant group

بالنسبة الى تأثير بذرة نبات الحبة الحلوة (الشمار) بتركيز (5% و 10%) من الغذاء اليومي لمدة (10 و 20) يوماً لمعدل متوسط تراكيز هرمون البرولاكتين للجرذان الحوامل فقد ظهر الآتي

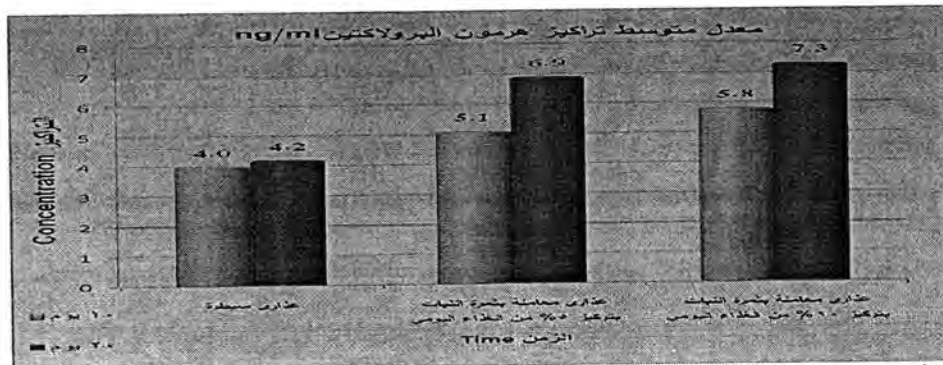
- ارتفاع طفيف في معدل متوسط تراكيز هرمون البرولاكتين الذي بلغ (8.8) نانوغرام/مل للحوامل المعاملة بتركيز (5%) لمدة (10) أيام ، وارتفاع معنوي ($P < 0.05$) في معدل متوسط تراكيز هرمون البرولاكتين الذي بلغ (9.2) نانوغرام/مل للحوامل المعاملة بتركيز (10%) لمدة (10) أيام، عند مقارنتهما مع معدل متوسطه البالغ (8.1) نانوغرام/مل لمجموعة الحوامل (سيطرة) لمدة (10) أيام.
- ارتفاعاً معنوياً ($P < 0.05$) لمعدل متوسط تراكيز هرمون البرولاكتين الذي بلغ (9.2) نانوغرام/مل للجرذان الحوامل المعاملة ببذرة النبات بتركيز (10%) لمدة (10) أيام من مقارنته مع معدل متوسطه البالغ (8.8) نانوغرام/مل الحوامل المعاملة بتركيز (5%) للمدة نفسها.
- أيضاً ظهر ارتفاع معنوي ($P < 0.05$) في معدل متوسط تراكيز هرمون البرولاكتين الذي بلغ (10.3 و 11.3) نانوغرام/مل على التوالي للجرذان الحوامل المعاملة ببذرة النبات بتركيز (5% و 10%) لمدة (20) يوماً، لدى مقارنته مع معدل متوسطه البالغ (8.4) نانوغرام/مل لمجموعة حوامل (سيطرة) لمدة (20) يوماً.
- وكذلك ظهر ارتفاع معنوي ($P < 0.05$) في معدل متوسط تراكيز هرمون البرولاكتين الذي بلغ (10.3 و 11.3) نانوغرام/مل على التوالي للجرذان الحوامل المعاملة ببذرة النبات بتركيز (5% و 10%) من الغذاء اليومي لمدة (20) يوماً، عند مقارنته بمعدل متوسط تراكيز الهرمون البالغ (8.8 و 9.2) نانوغرام/مل على التوالي للجرذان المعاملة لمدة (10) أيام. على نحو ما في الشكل (8).

ج. مجموعة المرضعات Lactating group

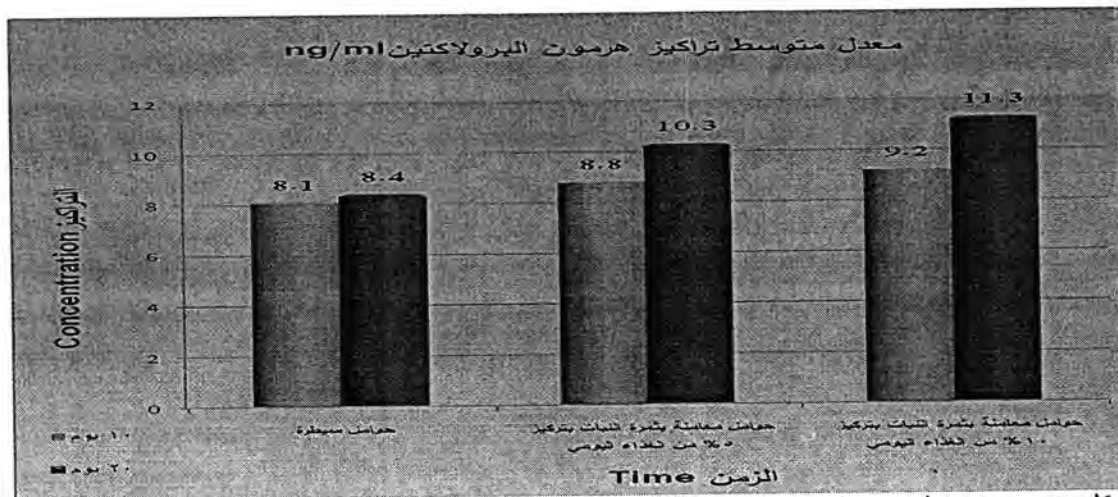
أما بالنسبة الى تأثير بذرة نبات الحبة الحلوة (الشمار) بتركيز (5% و 10%) من الغذاء اليومي لمدة (10 و 20) يوماً على معدل متوسط تراكيز هرمون البرولاكتين للجرذان المرضعات فقد تبين ما يأتي

- ارتفاع طفيف في معدل متوسط تراكيز هرمون البرولاكتين الذي بلغ (10.9) نانوغرام/مل للجرذان المرضعة المعاملة بتركيز (5%) لمدة (10) أيام و ارتفاع معنوي ($P < 0.05$) في معدل متوسط تراكيز هرمون البرولاكتين البالغ (12.9) نانوغرام/مل للجرذان المرضعة المعاملة

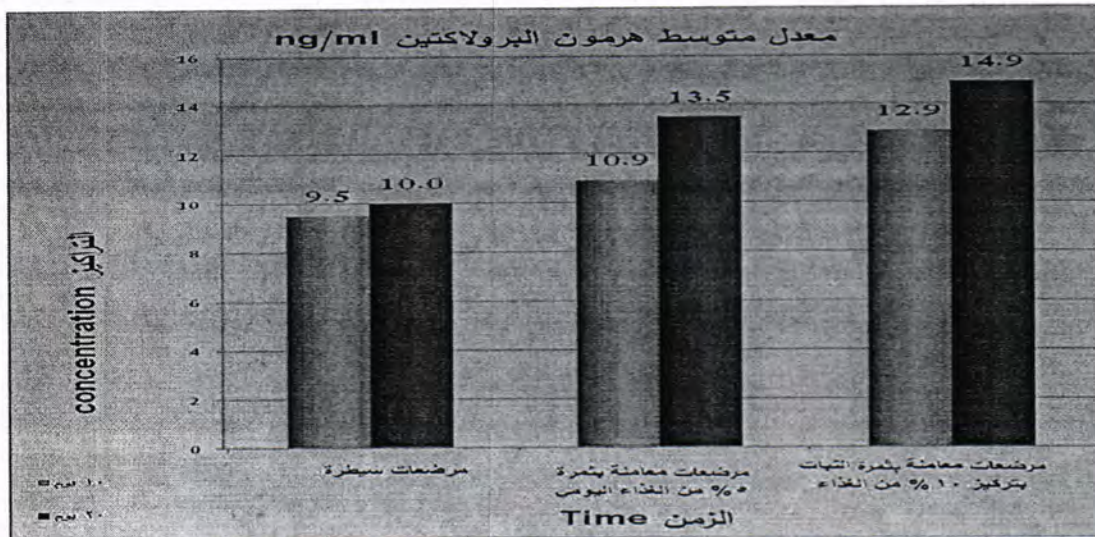
- بتركيز (10%) لمدة (10) أيام مقارنة مع معدل متوسطه البالغ (9.5) نانوغرام/مل للجرذان المرضعة (السيطرة) لمدة (10) أيام.
- ارتفاع معنوي ($P < 0.05$) في معدل متوسط تراكيز هرمون البرولاكتين الذي بلغ (13.5 و 14.9) نانوغرام/مل للجرذان المرضعة المعاملة بتركيز (5% و 10%) لمدة (20) يوماً على التوالي، عند مقارنتهما مع معدل متوسطه البالغ (10) نانوغرام/مل للجرذان المرضعة (السيطرة) لمدة (20) يوماً.
- وكذلك ظهر ارتفاع معنوي ($P < 0.05$) في معدل متوسط تراكيز هرمون البرولاكتين الذي بلغ (13.5) نانوغرام/مل للجرذان المرضعات المعاملة بتركيز (5%) من الغذاء اليومي لمدة (20) يوماً عند مقارنته مع معدل متوسطه البالغ (10.9) نانوغرام/مل للجرذان المعاملة بالتركيز نفسه لمدة (10) أيام. على نحو ما في الشكل (9).



شكل-7: يوضح معدل متوسط تراكيز هرمون البرولاكتين ng/ml للجرذان العذاري المعاملة ببذرة نبات الحبة الحلوة (الشمار) بتركيز (5% و 10%) من الغذاء اليومي لمدة (10 و 20) يوماً.



شكل-8: يوضح معدل متوسط تراكيز هرمون البرولاكتين ng/ml للجرذان الحوامل المعاملة ببذرة نبات الحبة الحلوة (الشمار) بتركيز (5% و 10%) من الغذاء اليومي لمدة (10 و 20) يوماً.



شكل-9: يوضح معدل متوسط تراكيز هرمون البرولاكتين ng/ml للجرذان المرضعة المعاملة ببذرة نبات الحبة الحلوة (الشمار) بتركيز (5% و 10%) من الغذاء اليومي لمدة (10 و 20) يوما

أظهرت النتائج في هذا الجانب من الدراسة الهرمونية أن لما لبذرة نبات الحبة الحلوة (الشمار) بكلا تركيزيها (5% و 10%) من الغذاء اليومي للجرذان لمدة (10 و 20) يوما من تأثير فعال، و برز هذا التأثير بتركيز (5%) من الغذاء اليومي لمدة (10) و (20) يوما، وكان التأثير محفزا لنمو الغدد اللبنية وتطورها، وكان التأثير الأكبر لبذرة نبات الشمار بتركيز (10%) لمدة (10 و 20) يوما، فضلا عن أنها حثت على النمو الفعال للغدة اللبنية، إذ أنها عملت كمدرر للحليب ولاسيما بتركيز (10%) لمدة (20) يوما، وذلك عن طريق وجود مواد أفرزية (بروتينات و كربوهيدرات و دهون) في تجاويف الأسناخ (للحوامل و المرضعات) [27]. فضلا عن ظهور فعالية أفرزية للبذرة بتركيز (10%) لمدة (20) يوما في أسناخ الجرذان العذاري.

وهذه التأثيرات لبذرة نبات الشمار بتركيزيها (5% و 10%) للمدتين الزمنيتين (10 و 20) يوما كانت واضحة من خلال ارتفاع مستوى الهرمونات الثلاث (الاستراديول و البروجستيرون و البرولاكتين) بالحالات الفسلجية الثلاث (العذراء و الحامل و المرضع) وظهر ذلك جليا في ارتفاع معدل متوسط الهرمونات الثلاث في عذاري الجرذان و الحوامل و ارتفاعها أيضا في الجرذان المرضعة المعاملة بالبذرة عن غير المعاملة (السيطرة)، وبذلك قد أعطى ارتفاع مستوى معدل هذه الهرمونات الثلاث للحالات الفسلجية الثلاث مؤشرا على زيادة فرصة نمو الغدد اللبنية (لعذاري الجرذان) و تطورها، وزيادة تكوين الحليب و إفرازه (لحوامل و مرضعات الجرذان)، وهذا يشير الى

- أن هرمون الاستروجين واحد من الهرمونات المهمة لنمو الغدة اللبنية Mammogenic، الذي يكون مطلوبا لتطور الغدة اللبنية في مدة البلوغ [28].
- أن هرمون الأستروجين يحفز استطالة قنوات الحليب للغدد اللبنية، وهرمون البروجستيرون يحث على التفرع القنوي و النمو الفصيصي -السنخي [29 - 32].
- يحدث التفرع الجانبي للظهارة الطلائية للقنوات و تكوين البراعم السنخية تحت تأثير هرموني البرولاكتين Prolactin و البروجستيرون Progesterone [33 - 37].
- الغدة اللبنية هي عضو متفرع يخضع لكثير من التطور بعد الولادة تحت سيطرة الهرمونات التناسلية أو التكاثرية. البروجستيرون واحد من الهرمونات الاسترويدية التي لها الدور القيادي في تطور الغدة اللبنية في سن البلوغ و ذلك من حثه على تكوين التفرعات الجانبية لقنوات الغدة اللبنية في الدورة المبيضية و أيضا في المراحل المبكرة من الحمل [38].

- في القوارض البدء بعملية الرضاعة تتطلب الزاميا وجود هرمون البرولاكتين [39 ; 40]. بعد الولادة، هرمون البرولاكتين يُحث الرضاعة من خلال التحفيز المباشر على تصنيع بروتينات الحليب في الظهارة الطلانية للغدة اللبنية و يحفز بصورة غير مباشرة على تكاثر الخلايا الفارزة للحليب [41].
- بالرغم من ان النمو الغدي اللبني Mammogenesis و التكوين الحليبي Lactogenesis يحدثان جراء التفاعل الهرموني المعقد [42]. و مع ذلك، فإن الانخفاض بمستوى تركيز هرمون البرولاكتين يكون ضروريا للنمو الغدي اللبني [42 44] -. و الارتفاع بمستوى تركيز هرمون البرولاكتين يكون ضروري جدا للتكوين الحليبي [44-46].

الاستنتاجات

- 1- اتضح من الدراسة الحالية أن لبذرة نبات الحبة الحلوة (الشمار) و بتركيزها (5% و 10%) للمدتين الزمنية (10 و 20) يوما "تأثيرا واضحا" في الغدد اللبنية لأنثى الجرذان في الحالات الفسلجية الثلاث (العذاري و الحوامل و المرضعات)، إذ يمكن استخدامها في عملية تحضير (نمو و تطور) الغدد اللبنية وأيضا في زيادة افراز الحليب.
- 2- تمتاز بذرة نبات الحبة الحلوة (الشمار) *Foeniculum vulgare* بتركيز (10%) من الغذاء اليومي للجرذان لمدة (10) أيام و بتركيز (5%) من الغذاء اليومي لمدة (20) يوما، بقدرتها العالية عن تركيز (5%) من الغذاء اليومي لمدة (10) أيام، من زيادة فرصة نمو الغدد اللبنية لعذاري الجرذان وتطورها، أي إن لها تأثيرا كتأثير هرمون الاستروجين او البروجستيرون. فضلا عن قدرتها على زيادة بسيطة لتكوين الحليب اثناء فترة الحمل، وزيادة افراز الحليب في الحيوانات المرضعة أي تمتلك تأثيرا كتأثير هرمون البرولاكتين والذي يعد مقياسا لفعالية الغدة اللبنية.
- 3- تمتاز بذرة نبات الحبة الحلوة (الشمار) *Foeniculum vulgare* بتركيز (10%) من الغذاء اليومي للجرذان لمدة (20) يوما، فضلا عن قدرتها العالية على النمو الفعال للغدة اللبنية، بقدرتها على تحفيز الافراز في اسناخ الغدد اللبنية لعذاري الجرذان وزيادة الافراز للحوامل، و كان لها دورا واضحا في زيادة افراز الحليب في الحيوانات المرضعة، أي انها تمتلك تأثيرا كتأثير هرمون البرولاكتين.
- 4- امكانية استخدام بذرة نبات الحبة الحلوة (الشمار) *Foeniculum vulgare* في زيادة فرصة نمو الغدد اللبنية و تطورها بتركيز (5% و 10%) من الغذاء اليومي لمدة (10) أيام و بتركيز (5%) لمدة (20) يوما، في حين يمكن استخدام البذرة بتركيز (10%) من الغذاء اليومي لمدة (20) يوما في زيادة افراز الحليب.

المصادر

1. Aggarwal, B.B. and Shishodia, S. (2006). Molecular target of dietary agents for prevention and therapy of cancer. *Biochemical Pharmacology* 71, 1397-142.
2. الزبيدي، زهير نجيب وهدى بابان و فارس كاظم (1996). دليل العلاج بالاعشاب الطبية العراقية. مركز طب الاعشاب. وزارة الصحة/الطبعة الاولى. 3، 47.
3. Piccaglia, R. and Marotti, M. (2001). Characterization of some Italian types of wild fennel (*Foeniculum vulgare* Mill.). *J. of Agri. and Food Chem.*, 49, 239-244.
4. Tanira, M. O. M., Shah, A. H., Mohsin, A., Ageel, A. M., and Qureshi, S. (1996). Pharmacological and toxicological

- investigations on *Foeniculum vulgare* dried fruit extract in experimental animals. *Phytotherapy Res.*, 10: 33–36.
5. Camejo-Rodrigues, J.S., Ascensão, L., Bone, T.M.À., and Vallès, J. (2003). An ethnobotanical study of medicinal and aromatic plants in the Natural Park of Serra de S. Mamede (Portugal). *J. Ethnopharmacol.* 89, 199–209.
 6. Carvalho, A.M. (2005). *Etnobotánica del Parque Natural de Montesinho. Plantas, tradición y saber popular en un territorio del nordeste de Portugal.* Universidad Autnoma, Madrid.
 7. Novais, H.M., Santos, I., Mendes, S., and Pinto-Gomes, C. (2004). Studies on pharmaceutical ethnobotany in Arr.bida Natural Park. *J. Ethnopharmacol.* 93, 183–195.
 8. Salgueiro, J. (2004). *Ervas, usos e saberes.* MARCA, Associacao de Desenvolvimento Local, Lisboa.
 9. Sternlicht, M.D. (2006) Key stages in mammary gland development: the cues that regulate ductal branching morphogenesis. *Breast Cancer Res.* 8:201.
 10. Thibodeau, G.A. and Anthony, C.P. (1988). *Structure and function of the body.* Brake D K (ed.). 8thed.. Times Mirror/ Mosby College Publishing, USA. 401.
 11. Mescher, A.L. (2010). *Junqueira's: Basic histology.* Mescher A L (ed.). 12th (ed.). Mc Graw Hill Companies, Singapore. 408-411.
 12. Hollmann, K.H. (1974). *Cytology and fine structure of the mammary gland in: lactation comprehensive treatise.* Larson B L and Smith V R (ed.). Academic Press, New York. (1): 3–95.
 13. Daniel, C.W., Silberstein, G.B. and Strickland, P. (1987). Direct action of 17 -estradiolon mouse mammary ducts analyzed by sustained release implants and steroid autoradiography. *Cancer Res.* 47: 6052–6057.
 14. Peaker, M., Wilde, C.J., and Knight, C.H. (1998). Local control of the mammary gland. *Biochem. Symp.* 63:71-79.
 15. Hilakivi-Clarke, L. and De Assis, S. (2006). Fetal origins of breast cancer. *Trends Endocrinol. Metab.* 17: 340–348.
 16. Barker, D.J. (1997). Maternal nutrition, fetal nutrition and disease in later life. *Nutrition* 3: 807–813.

17. Daryl, K. and Graner, M.D. (1993). Hormones of the gonads. In: Harpers Biochemistry. Murry R K, mayes P A, granner D K and Rodwell V. (eds). Appleton and Lange-Norwalk, connect cut/Los Atlas, California. 516-529.
18. Guyton, A.C. and Hall, J.E. (2011). Text book of medical physiology. 12th (ed.): 991-994, 1014-1016.
19. Bocchinfous, W.P., Lindzey, J.K., Hewih, S.C., Clarke, J.A., Myers, P.H., Cooper, R. and Korach, K.S. (2000). Induction of mammary gland development in estrogen receptor-knockout mice. Endocr.. 141(8): 2982-2994.
20. Clevenger, C.V. and Plank, T.L. (1997). Prolactin as an autocrine/paracrine factor in breast tissue. J. Mamm. Glan. Biol. Neopl.; 2: 59-68.
21. Bernichtein, S., Kayser, C., Dillner, K., Moulin, S., Kopchick, J.J, Martial, J.A., Norstedt, G., Isaksson, O., Kelly, P. A. and Goffin, V. (2003). Development of pure prolactin receptor antagonists. J. Biol. Chem.. 278(38): 35988-35999.
22. Rose-Hellekant, T.A., Arendt, L.M., Schroeder, M.D., Gilchrist, K., Sandgren, E.P., and Schuler, L.A. (2003). Prolactin induces ER alpha-positive and ER alpha-negative mammary cancer in transgenic mice. Oncogene. 22(30): 4664-4674
23. Harris, J., Stanford, P.M., Oakes, S.R. and Ormandy, C.J. (2004) Prolactin and the prolactin receptor: new targets of an old hormone. Ann. Med.. 36(6): 414-425
24. Ormandy, C.J., Naylor, M., Harris, J., Robertson, F., Horseman, N.D., Lindeman, J.H., Visvader, J., and Kelly, P.A. (2003). Investigation of the transcriptional changes underlying functional defects in the mammary glands of prolactin receptor knockout mice. J. of Endoc. Mamm. Glan. Neopl.. (2): 297-323.
25. PDR for herbal medicines (1998). Medical economics company. 1st (ed.), 850-851.
26. Tietz, (1994). Textbook of clinical chemistry. 2nd ed. Philadelphia, London: W.B. Saunders.
27. Anderson, S.M., Rudolph, M.C., McManaman, J.L. and Neville, M.C.(2007). Key stages in mammary gland development. Secretary

- activation in the mammary gland: it's not just about milk protein synthesis! *Breast Canc. Res.* 9(1):204.
28. Hovey, R.C., Trott, J.F. and Vonderhaar, B.k.(2002). Establishing a framework for the functional mammary gland: from endocrinology to morphology. *J. Mamm. Gland Biol. Neopl.* 7 (1): 17–38.
 29. Daniel, C.W., Silberstein, G.B. and Strickland, P. (1987). Direct action of 17 -estradiolon mouse mammary ducts analyzed by sustained release implants and steroid autoradiography. *Cancer Res.* 47: 6052–6057.
 30. Lydon, J.P., DeMayo, F.J., Funk, C.R., Mani, S.K., Hughes, A.R., Montgomery, C.A., Shyamala, G., Conneely, O.M. and O'Malley, B.W. (1995). Mice lacking progesterone receptor exhibit pleiotropic reproductive abnormalities. *Genes Dev.* 9 :2266–2278.
 31. Couse, J.F. and Korach, K.S. (1999). Estrogen receptor null mice: What have we learned and where will they lead us? *Endocr. Rev.* 20: 358–417.
 32. Bresciani, T. (1965). Effect of ovarian hormones on the duration of DNA synthesis in cells of the C3H mouse mammary gland. *Exp. Cell Res.* 38: 13–32.
 33. Capecchi, M.R. (2005). Gene targeting in mice: functional analysis of the mammalian genome for the twenty-first century. *Nat. Rev. Genet.* 6:507–12.
 34. Hennighausen, L. and Robinson, G.W. (2005). Information networks in the mammary gland. *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* 6:715–725.
 35. Neville, M.C., McFadden, T.B., and Forsyth, I. (2002). Hormonal regulation of mammary differentiation and milk secretion. *J. Mamm. Glan. Biol. Neopl.* 7:49–66.
 36. MacMahon, B., Cole, P., Lin, T.M., Lowe, C.R., Mirra, A.P., Ravnihar, B., and et al. (1970). Age at first birth and breast cancer risk. *Bull World Health Organ.* 43: 209–221.
 37. Boussadia, O., Kutsch, S., Hierholzer, A., Delmas, V. and Kemler, R. (2002). Ecadherin is a survival factor for the lactating mouse mammary gland. *Mech. Dev.* 115: 53–62.
 38. Briskin, C. and O'Malley, B. (2010). Hormone action in the mammary gland. *Cold Spring Harb. Perspect. Biol.* (2): 3178.

39. Knight, C.H., Calvert, D.T. and Flint, D.J. (1986). Inhibitory effect of bromocriptine on mammary development and function in lactating mice. J. of Endo.. (110): 263-270.
40. Madon, R.J., Ensor, D.M., Knight, C.H. and Flint, D.J. (1986). Effects of an antiserum to rat growth hormone on lactation in rat. J. of Endo.. 111: 117-123.
41. Flint, D.J., Tonner, E., Beattie, J. and Panton, D. (1992). Investigation of the mechanism of action of growth hormone in stimulating lactation in the rat. J. of Endoc.. 134: 377-383.
42. Berne, R. and Levy, N. M. (1993). Prolactin. In: Textbook of Physiology. Berne R and Levy N M (eds.). 3rd ed.. Mosby Tear Book. St Louis, Baltimore Boston, Chicago, London. 920- 923.
43. Speroff, L. , Class, R. and Kase, N. (1983). The breast. In: Clinical gynecologic endocrinology and Infertility. 3rd ed., Williams and Wilkers USA. 243 – 270.
44. Ganong, F.W. (1995). The female reproductive system. In: Review of medical physiology. Ganong, F.W. (ed). 17th ed.. prentice. Hall International INC, USA. 379-417.
45. Robert, O. B. and Sperelakis, N. (1996). Breast development. In: Essentials of Physiology. Robert O B & Sperelakis N (eds.). 2nd (ed.). Little, Brown and Company. 616 – 620.
46. Guyton, A. G. and Hall, J. E. (1996). Female physiology before, during pregnancy and lactation and the female hormones. In: Text book of Medical Physiology. Guyton A G and Hall J E. 9th (ed.), W. B. Saundress Company. 1017– 1032.

تحضير ودراسة حركية التحلل الضوئي لمعقدين جديدين للبلائين (IV) مع مشتقين من المركب 4,3,1 اوكساديازول

وصال متعب خميس

قسم الكيمياء - كلية العلوم - الجامعة المستنصرية

تاريخ تقديم البحث 2011/11/13 - تاريخ قبول البحث 2013/2/26

ABSTRACT

This research includes preparation and characterization of new metal complexes of Pt(IV) using mono and bi dentate Nitrogen ligands with [1:2] ratio of the first ligand (APOD) which have the formula $[Pt(APOD)_2Cl_2]Cl_2$ and [1:1] of the second ligand (APOC). The general formula of Pt(IV) complex with first ligand is 2-hydroxy phenyl-5-(amino phenyl-1,3,4-oxadiazole) whereas, the formula of Pt(IV) complex with the second ligand is $[Pt(APOC)Cl_2]Cl_2$, as APOC represents the ligand 1-[2-(2-hydroxy phenyl)-5-(Pyridine-4-yl)-1,3,4-oxadiazole-3-(2H)-yl] ethanone. The prepared complexes were characterized by using UV-vis., FTIR., Atomic adsorption flame spectra and continuous variation were carried out to identify the molar ratio for the prepared complexes. Molar conductivity measurements which showed that all prepared complexes are neutral. Photo kinetic studies were carried out in ethanol solutions using UV-vis spectroscopy and have been found that all reactions of the prepared complexes were first order. In addition to radiation dissociation rate of complexes was using mercurial lamp at 365nm. All complexes dissociate slowly through radiation. Mechanism of dissociation was suggested after radiation. The spectral methods measurements showed that the expected structures of the prepared complexes are tetrahedral for the first complex and square planer for the second complex.

الخلاصة

تضمن البحث تحضير وتشخيص معقدات جديدة للبلائين الرباعي (IV) باستخدام ليكاندات نيتروجينية (احادية وثنائية السن) بنسبة 2:1 لليكاند الأول APOD وبنسبة 1:1 لليكاند الثاني APOC حيث تم تحضير معقد البلائين (IV) مع ليكاند احادي السن ذات الصيغة العامة $[Pt(APOD)_2Cl_2]Cl_2$ حيث يمثل APOD الليكاند 2-hydroxy phenyl-5-(amino phenyl-1,3,4-oxadiazole) و معقد البلائين (IV) مع ليكاند ثنائي السن ذات الصيغة العامة $[Pt(APOC)Cl_2]Cl_2$ حيث يمثل APOC الليكاند 1-[2-(2-hydroxy phenyl)-5-(pyridine-4-yl)-1,3,4-oxadiazol-3-(2H)-yl]ethanone ولقد شخّصت المعقدات المحضرة بواسطة طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية و طيف الأشعة تحت الحمراء ، والتحليل الكمي بواسطة مطيافية الامتصاص الذري اللهبى وتجربة المتغيرات المستمرة لتعين نسبة الفلز في المعقدات المتكونة فضلاً عن قياس درجات الانصهار. كما أظهرت قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية للمعقدات المحضرة بانها متعادلة (غير ايونية)، كما جرت دراسة حركية ضوئية للمعقدات في المحاليل الكحولية (الايثانول) وذلك باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية ووجد ان جميع التفاعلات للمعقدات المحضرة كانت من المرتبة الاولى. ودرست سرعة تفكك هذه المعقدات بالتشعيع باستخدام مصباح زئبقي بطول موجي 365 نانومتر، لوحظ أن هذه المعقدات تتفكك ببطء أثناء التشعيع. وتم اقتراح ميكانيكية تحللها الضوئي بعد التشعيع. وظهرت الطرق الطيفية المذكورة في هذا البحث ان الشكل الفراغي المتوقع للمعقدات المحضرة هو رباعي السطوح للمعقد الاول والمربع المستوي للمعقد الثاني.

المقدمة

أن الدراسات السابقة اكدت الفعالية الضوئية لمركبات الـ 1,3,4-اوكساديازول الحلقية (1,2).
قد خُضرت معقدات البلائين الثنائي مع ليكاندات متكونة من البريديين والاسيتيت ومجاميع الازايد
وُدُرست تحليلها الضوئي ووجدت انها تتحلل ضوئياً في محاليلها المائية بعد التشعيع الى معقدات
ذات اشكال هندسية مختلفة (3) وقد حضر (Lee) وجماعته (4) معقدات الرينيوم (IV) مع
الاوكسو-الكيل الاولى مع الثنائي بيريديين وتم دراسة حركية بلمرة المركب المتكون
Cis[ReOMe₂(bipy)Cl] وذلك من خلال تسخينه في البنزين وقد وجد ان ثابت سرعة
التفاعل يساوي (1.34×10^{-2}) . وان زمن عمر النصف للتفاعل $(t_{1/2}=52)$ دقيقة.
تم دراسة حركية تحول المركب [ReOMe₂(bipy)(OR)] trans- الى الايزومر (Cis)
اذ وجد ان التفاعل عكسي من الدرجة الاولى ، ومقدار ثابت حركة التفاعل 0.42 دقيقة⁻¹ إذ تم
متابعة تحول الايزومر trans الى الايزومر Cis فقد وجد بأن ثابت سرعة التفاعل يزداد مع
ازدياد درجة الحرارة . وقد قام الـ (Al-Jiboori) وجماعته (5) بدراسة ضوئية حركية لتحلل
معقدات مشتقات البريديين لثنائي اوكسو رينيوم (IV) ، بالمحاليل المائية للتعرف على مدى
استقراريتها . أظهرت النتائج ان جميع التفاعلات هي من المرتبة الاولى ، إذ اتضح ثبوت قيمة
ثابت سرعة التفاعل للمعقد الواحد عند تراكيز مختلفة . وتوجد طرائق متعددة لمتابعة سير
التفاعل ويعتمد اختيار الطريقة المناسبة بشكل رئيسي على طبيعة التفاعل ، إذ تستخدم الطرائق
الطيفية (UV-Vis) بشكل واسع وذلك من خلال قياس شدة الامتصاص لإحدى المواد تبعاً
للتغير في تركيزها إذ يكون لتلك المادة امتصاصاً حاداً مميزاً لها عند طول موجي معين (6)
كذلك تستخدم التوصيلية كأحدى الطرائق الفاعلة في متابعة سير التفاعل الذي يتضمن تغيراً في
عدد أو نوع الايونات الموجودة في محلول ما ، إذ يتم متابعة التغير في التوصيلية تبعاً للتغير في
التركيز مقابل الزمن (7) . وتم استخدام قواعد شيف محضرة من تفاعل 2-hydroxy benzal
مع ethylenediamine ومعقداته مع املاح فلزية للعناصر الانتقالية ، Co(II) ، Fe(II)
Ni(II) and Cu(II) ودرست تحليلها الضوئي في طول موجي 365nm ووجدت انها تتفكك
اثناء التشعيع الى مركبات معينة (8) . وقد درست معقدات البلائين الرباعي التناسق كمادة
محفزة في تفاعلات الكيمياء الضوئية (9).

المواد وطرائق العمل

المواد الكيميائية: استخدمت المواد الكيميائية والمزودة من شركات (BDH) ، (Merk) ،
(Fluka) وبدون تنقية اضافية والاجهزة المستخدمة : مطيافية الاشعة فوق البنفسجية -المرئية
بواسطة الجهاز CECil C3021 -3000 serie ultraviolet spectrophotometer .
ومطيافية الاشعة تحت الحمراء بواسطة الجهاز Thermo Maltson IR 300
spectrophotometer. ومطيافية الامتصاص الذري اللهبى بواسطة جهاز Shimadzu A-A-
670,Flame Spectrophotometer ولتعيين نسبة الفلز للمعقدات المحضرة وقياسات
التوصيلية المولارية للمعقدات بواسطة Philips Conductivity Meter (pw526) وقياسات
درجات الانصهار بواسطة جهاز (Stuart Melting Point Apparatus) وتم استخدام
كروماتوغرافيا السائل عالي الاداء High Performance Liquid Chromatography
باستخدام (HPLC) نوع Shimadzu, LC-6A (Koyota-Japan) وعلى عمود نوع
ODS-C₁₈ (ODS=Octadecyl Silane) وعند الطول الموجي (254)نم. وبتقنية
الاستطراد التتابعي Isoeratic إذ تم استخدام مزيج من الميثانول (30%) والماء المقطر
(70%) طوراً متحركاً (Mobile Phase) وبمعدل سرعة جريان 1 مل . دقيقة⁻¹ .

دراسة التحلل الضوئي بواسطة التشعيع

تم دراسة اجراء التحلل الضوئي لمحاليل قياسية محضرة للمعقدين في الايثانول
بتركيز 1×10^{-4} M في خلايا من الكوارتز للتشعيع عند درجة حرارة المختبر بواسطة مصدر

ضوئي (chromate - vue C₇₅ UVP) من مصباح زئبقي بطول موجي 365 nm. وتم متابعة طيف UV- Visb للمعقدات بعد ازمان (0, 5, 10, 20, 30, 40, 60, 120) دقيقة من التشعيع.

تحضير الليكاندات :

يضاف (5ml, 0.1mole) من الهيدرازين المائي في 25 ml من الايثانول المطلق ببطء الى (3.73ml, 0.05mole) من مثيل سالييلات في 25 ml من الايثانول المطلق ثم يسخن المزيج بعملية التصعيد العكسي (Reflux) لمدة (5) ساعات يتم ترشيح الراسب ويغسل ويتم اعادة البلورة بوساطة الايثانول المطلق ليعطي بلورات بيضاء اللون ابرية (5.32gm, 70%) وهذه تعد المادة الاساس لتحضير الليكاند (APOD) 2-hydroxy phenyl-5-(amino phenyl-1,3,4-oxadiazole حيث يضاف (2.41ml, 0.04mole) من CS₂ المذاب في (1.12g, 0.02mole) من هيدروكسيد البوتاسيوم ببطء في درجة الحرارة 0° C الى مزيج من (3.04gm, 0.02mole) من الحامض الهيدرازيني في 100 ml من الايثانول المطلق ويتم تسخين المزيج بعملية التصعيد العكسي (Reflux) لمدة 7 ساعات ويُبخّر المذيب والمتبقي يذاب في الماء المقطر ويحمض بحامض الهيدروكلوريك المخفف. الراسب يرشح ويغسل ويعاد بلورته بوساطة الايثانول المطلق ليعطي بلورات بيضاء اللون صفائحية (62.483gm, %64). اما الليكاند-1-[2-(2-hydroxy phenyl)-5-(pyridine -4- yl)- 1,3,4- oxadiazol-3-yl]ethanone (APOC) (2H)-yl تم تحضيره حسب المصدر (10,11) ليعطي راسب ابيض مصفر اللون.

تحضير معقدات الليكاندات (APOD) و (APOC):

تم تحضير المعقدين (3) وكالاتي:

أضيف (0.48gm, 1mmole) من ملح الفلز (H₂ptCl₆) المذاب في (10 ml) من الايثانول المطلق إلى (0.5gm, 2mmole) من الليكاند (APOD) المذاب في (10ml) و (0.28gm, 1mmole) من الليكاند (APOC) المذاب في (10ml) من الايثانول المطلق وسخن المزيجين كلا على حدا ، وأجري التصعيد العكسي في حمام مائي (75-80°C) لمدة (1-2hrs)، وبعدها تم تبريد مزيج التفاعل، ورُشح الراسب الملون لمعقد (Pt⁴⁺) وأجريت له اعادة بلورة بالايثانول، وجُفف الراسب واعطى نقاوة عالية وراسب زيتوني وبني على التوالي .

النتائج والمناقشة

أطياف الاشعة تحت الحمراء :

يظهر طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند الاول (APOD) ظهور حزمة عند التردد (1688 cm⁻¹) تشير الى وجود الاصرة (C=N) والتي تُزاح نحو طول موجي اقل (1662cm⁻¹) مما يشير الى تناسق هذه الاصرة مع الفلز. ظهور حزمة عند التردد (1754cm⁻¹) يشير الى الحزمة (C=N) في الليكاند الثاني وحزمة اخرى عند التردد (1600cm⁻¹) تعود الى الاصرة (C=O) وفي المعقد نرى ان حزمة امتصاص الاصرة (C=N) تُزاح نحو طول موجي اقل عند (1710cm⁻¹) بينما الاصرة (C=O) تظهر عند (1690cm⁻¹) اعلى من ترددها في الليكاند مما يدل على تناسق الليكاند مع الفلز.

اي ان دراسة اطياف الاشعة تحت الحمراء تُظهر تغير واضح في حزم الامتصاص لليكاندات المحضرة عن المركبات الاساسية الداخلة في تحضيرها (9) واختلاف واضح في حزم الامتصاص وازاحتها نحو التردد الادنى او الاعلى في المعقدين المحضرين بمقدار (15 - 40cm⁻¹) دلالة على تكون المعقدين وظهور حزم جديدة واختفاء بعض الحزم (14)، كما موضح في الجدول (2) والاشكال (1,2,3,4).

أطياف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية – المرئية

أظهرت أطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لليكاندات المحضرة امتصاصات واضحة في المنطقة فوق البنفسجية المحصورة بين (200-400 nm) التي تعود الى الانتقالات الالكترونية $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ التابعة للصرتين $C=N$ و $C=N$ والحلقة الاروماتية الموجودة في الليكاندات المحضرة الشكل (5) و (6)، وكما في الجدول (1).
وقد تبين وجود ازاحة حمراء في امتصاصات الحزم للمعدين المحضرين في محلول (DMF) حيث تظهر حزمة ضعيفة الشدة عند الطول الموجي (480nm) تدل على المعقد الاول وقم ضعيفة في المنطقة المرئية (502,601,419) تدل على تكون المعقد الثاني حيث ان هذه الحزم لم تكن موجودة في امتصاص الليكاندات. كما موضح في الشكل (7) و (8) والجدول (1).
حساب نسبة الفلز الى الليكاند :

تم حساب نسبة الفلز الى الليكاند بطريقة المتغيرات المستمرة وقد بينت النتائج ان المعقد الاول يتناسق فيه الفلز بنسبة 2:1 فلز الى ليكاند اما المعقد الثاني فيتناسق بنسبة 1:1 فلز الى ليكاند وكما مبين في الشكلين (9) و (10).

التحلل الضوئي :

قد تبين من دراسة الاطياف المتنوعة والقياسات الفيزيائية والكيميائية ان تأثير الضوء الساقط بطول موجي (365nm) $(5.58 \times 10^{-19} \text{ J})$. في عملية تشجيع المعدين المحضرين في هذا البحث في ازمان المذكورة كما في الاشكال (11,12) قد ادى الى تحلل وتفكك المعدين بشكل بطيء الى مكونات جديدة (14).

واستخدمت تقنية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لغرض دراسة وقياس حركات التفاعل للمعدين المحضرين.

وتم متابعة النقصان في شدة الامتصاص في مدد زمنية متعاقبة، ثم أجريت اختبارات مرتبة التفاعل ويتطلب اجراء دراسات حركية للتحلل في الايثانول للمعقدات بطيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمحاليل معقدي البلائين مع الليكاندين (APOD)، (APOC) وضمن (200-900nm). اذ اعطيا طول موجي عند (290nm) و (379). للمعدين على التوالي.

وتم قياس التوصيلية الكهربائية المولارية للمعدين في مذيب Di methyl sulfoxide وباستخدام خلية توصيل ذات ثابت خلية مساوي الى 1 cm^{-1} ، وتم اخذ القياس عند تركيز $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ وعند درجة حرارة الغرفة تمت متابعة الارتفاع والانخفاض الحاصل في قيم التوصيلية الكهربائية في مدد زمنية متعاقبة للمعدين المحضرين الى حين ثبوت قيم التوصيلية الكهربائية وتم تأكيد وجود المكونات الجديدة من قياسات التوصيلية المولارية لمحاليل المعدين قبل وبعد التشجيع في الازمان المذكورة ما اكد وجود تحول في المعدين من الحالة المتعادلة غير ايونية الى ايونية وحسب الجدول (3).

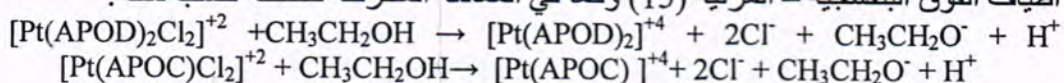
وتم دراسة حركية طيفية بالنسبة للمعدين المحضرين من خلال الاطياف الامتصاصية (16) ووجدت ان سرعة التفكك من المرتبة الاولى وحسب قانونها الرياضي: $\ln(A_t / A_0) = -kt$ تم ايجاد ثابت التفكك للمعدين المحضرين وكما في الجدول (3) A_t , A_0 يمثل امتصاص المعدين البدائي والنهائي بعد ازمان من التشجيع بمصدر ضوئي و k ثابت سرعة التحلل او التفكك و t يمثل الزمن وهذه القيم تبين ان سرعة التحلل او التفكك متباينة بين المعدين لاختلاف التركيب الكيميائي لكليهما وهذا ما يؤكد تغيره في تردد حزم امتصاص مجموعة $C=N$ في اطياف الفوق البنفسجية – المرئية للمعدين المحضرين كما في الجدول (4) وان تحلل وتفكك المعدين بشكل بطيء (تم متابعة حركية التحلل الكحولي للمعدين من خلال متابعة النقصان الحاصل في شدة الامتصاص عند ثبوت الطول الموجي لكل من المعدين وباستخدام خمسة تراكيز مختلفة ، علما ان جميع التراكيز المستخدمة مطووعة لقانون لامبيرت – بير . من خلال الرسم البياني بين شدة الامتصاص والزمن لمعقدي البلائين مع الليكاندات APOC و APOD

و تم تحديد مرتبة التفاعل وايجاد ثابت سرعة التفاعل للتحلل المائي للمعقدين المحضرين وبتراكيز متعددة كذلك تم ايجاد عمر النصف .
وعند مقارنة المعقد APOD مع المعقد AOPC وجد بان ثابت سرعة التفاعل للمعقد بلاتين مع ليكاند APOD يساوي 0.032 اكبر مما عليه في المعقد بلاتين مع ليكاند APOC إذ يساوي 0.0033 أي ان المدة الزمنية اللازمة للتحلل المائي للمعقد بلاتين مع ليكاند APOD أقصر مما عليه في المعقد بلاتين مع ليكاند APOC (حيث العلاقة بين الزمن وثابت التحلل الضوئي عكسية) يمكن أن يعزى ذلك إلى ان المعقد بلاتين مع ليكاند APOD يحتوي على ليكاندات احادية السن بينما المعقد بلاتين مع ليكاند APOC في معقده مع البلاتين يكون ثنائي السن والذي يزيد استقرارية المعقد المتكون فضلاً عن وجود حلقة البريدن في معقد البلاتين مع ليكاند (APOC) اكثر قاعدية من (APOD) مما يعمل على تكوين نواتج معقدات اكثر استقراراً.

ميكانيزم التفكك الضوئي للمعقد APOD و APOC:

في ضوء نتائج أطيف امتصاص الأشعة البنفسجية - المرئية وإطيف الأشعة تحت الحمراء والتوصيلية الكهربائية للمواد الأولية والنواتج المتكونة تم اقتراح الميكانيزم الحركية الضوئية التفكك الضوئي للمعقدات المحضرة.

تتضمن الميكانيزم للمعقد البلاتين من الليكاند APOD هجوم جزيئة الكحول على ذرة الكربون المجاورة لذرة نتروجين حلقة الاوكساديازول مما يؤدي الى تكون ايون الاوكسونيوم (9) وتعمل ذرة النتروجين على سحب بروتون من ايون الاوكسونيوم للتخلص من الشحنة الموجبة ويتكون مركب وسطي غير مستقر انتقالي واصرة هيدروجينية بين ايون الهيدروكسيد وفلز البلاتين ويتكون ايون ايثوكسيد ويسحب النتروجين البروتون من جزيئة الكحول و ثم يفقد المعقد ايون الكلوريد Cl^- السالب ليعطي مركب اكثر استقرارا ويفقد جزيئة الكحول ويشحن الجزيئة بشحنة موجبة ، وتكرر العملية مرة اخرى بوجود الضوء ويفقد ايون الكلوريد Cl^- السالب الثاني ويتحول المعقد الى ايون مشحون بشحنتين موجبتين ويخرج الايثانول بشكل ايونات سالبة وموجبة وبنفس الطريقة لمعقد البلاتين مع الليكاند APOC حيث يتكون مركب وسطي مع الايثانول مؤديا الى خروج ايون الكلوريد السالب وتحلل الايثانول والمعقد الثاني ومما يؤدي الى ازدياد في قيم التوصيلية المولارية وتغير في قيم امتصاص اطيف الفوق البنفسجية - المرئية (15) وكما في المعادلة المقترحة للتفكك حسب ذلك :



جدول -1: الصفات الفيزيائية والكيميائية للبيكاندات والمعقدات المحضرة

No	صيغة المركبات	حزم الامتصاص nm والانتقالات الالكترونية	اللون	درجات الانصهار °C المنتوج %	نسبة الفلز % (المحسوبة) العملية
1	$C_{14}H_{11}O_2N_3$	425, 380.7, 399.4 302	اصفر	220 %55	----
2	$C_{16}H_{14}O_3N_3$	285 243,	برتقالي	209 60%	----
3	$[Pt(APOD)_2Cl_2]$	378, 314 301,, 290 480, 404	زيتوني	340 %80	25.13 (25.259)
4	$[Pt(APOC)Cl_2]$	379, 346 331, 268 601, 502 432, 419	بني	310 %77	35.24 (35.583)

حيث $C_{16}H_{14}O_3N_3 = APOC$ و $C_{14}H_{11}O_2N_3 = APOD$

تحضير ودراسة حركية التحلل الضوئي لمعدين جديدين للبلائين (IV) مع مشتقين من المركب 4,3,1 اوكساديازول وصال

جدول-2: طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاندات والمعقدات المحضرة

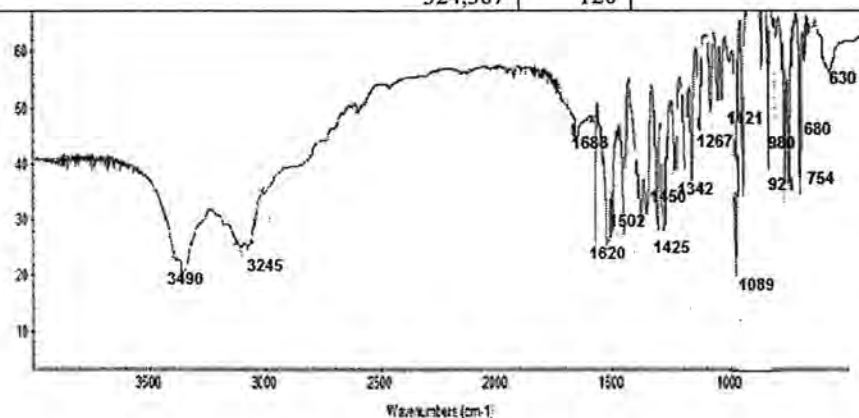
No	المركبات	C=O و C=N cm ⁻¹	M-N cm ⁻¹	M-O cm ⁻¹ M-Cl
1	C ₁₄ H ₁₁ O ₂ N ₃	1688	---	---
2	C ₁₆ H ₁₄ O ₃ N ₃	1600,1754	---	---
3	[Pt(APOD) ₂ Cl ₂]	1662	400 489	320 385
4	[Pt(APOC) Cl ₂]	1690, 1710	501 59	299 300 390 406

جدول-3: ثابت السرعة للتحلل او التفكك الضوئي وعمر النصف للمعقدات المحضرة

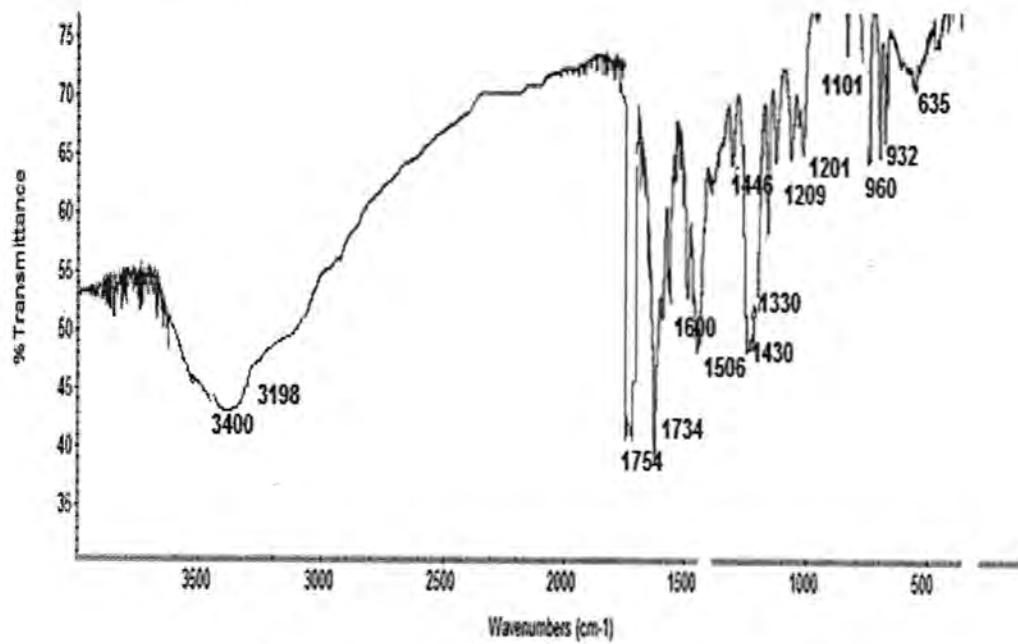
No	المعقدات	K (min ⁻¹)	مرتبة التفاعل	عمر النصف t _{1/2} min لخمسة تراكيز	التوصيلية المولارية في مذيب DMF قبل التشعيع (بعد التشعيع)
1	[Pt(APOD) ₂ Cl ₂]	0.032	المرتبة الاولى	54.32	23 (120)
2	[Pt(APOC) Cl ₂]	0.0033	المرتبة الاولى	89.45	19 (140)

جدول-4: قيم امتصاص الاشعة فوق البنفسجية -المرئية بعد التشعيع المعقدات

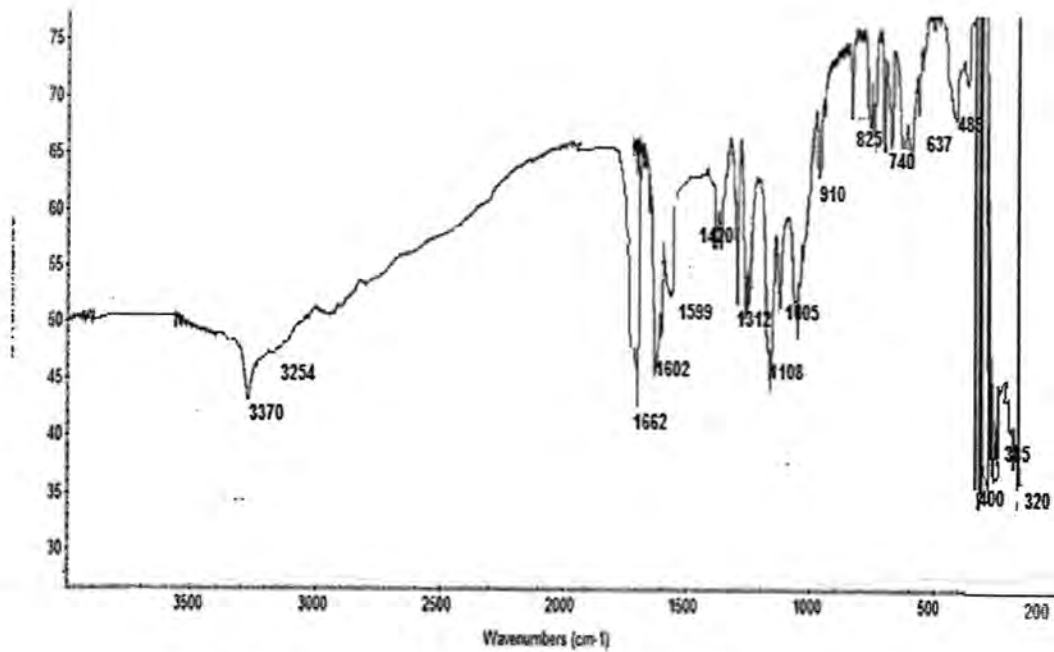
المعقدات	الزمن دقيقة	اطياف الامتصاص الاشعة فوق البنفسجية -المرئية للمعقدات بعد التشعيع nm
[Pt(APOD) ₂ Cl ₂]Cl ₂	0	290, 301, 314, 378, 404, 480,
	5	340,472,397,567,654
	10	338,484,503,565,648
	20	557,330
	30	533, 400,477,338
	40	421,472,337
	60	499,478.344
	120	496, 400, 338
	0	268, 331, 346, 379, 419, 432, 502, 601,
	5	260, 320,450, 499
[Pt(APOC) Cl ₂]	10	240,312, 480
	20	376,400,401,530
	30	310,563
	40	214,358
	60	301,426
	120	324,387



شكل-1: يمثل طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد البلائين مع لليكاند APOD

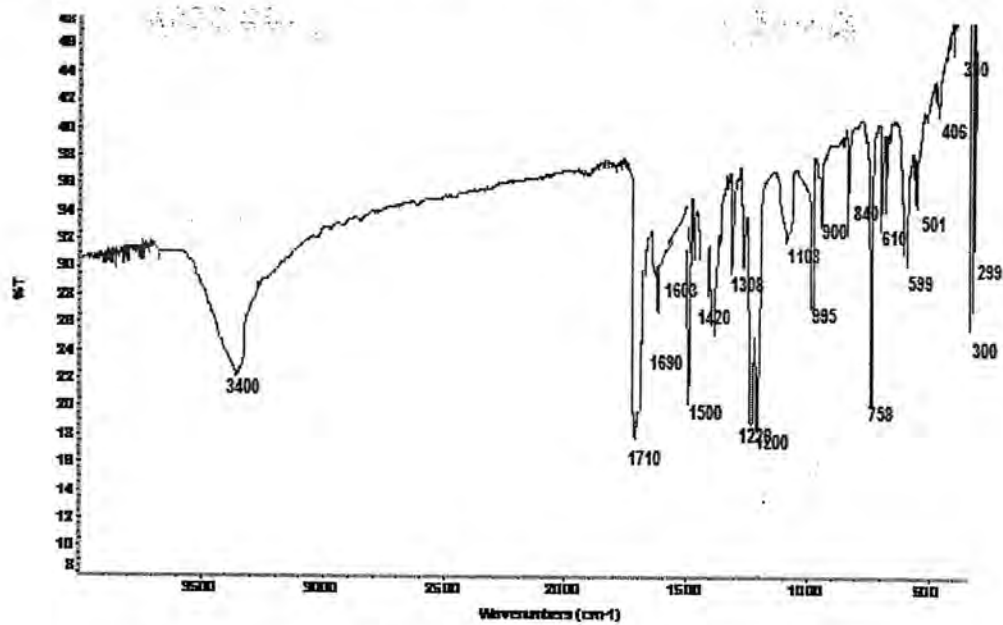


شكل 2: يمثل طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند APOC

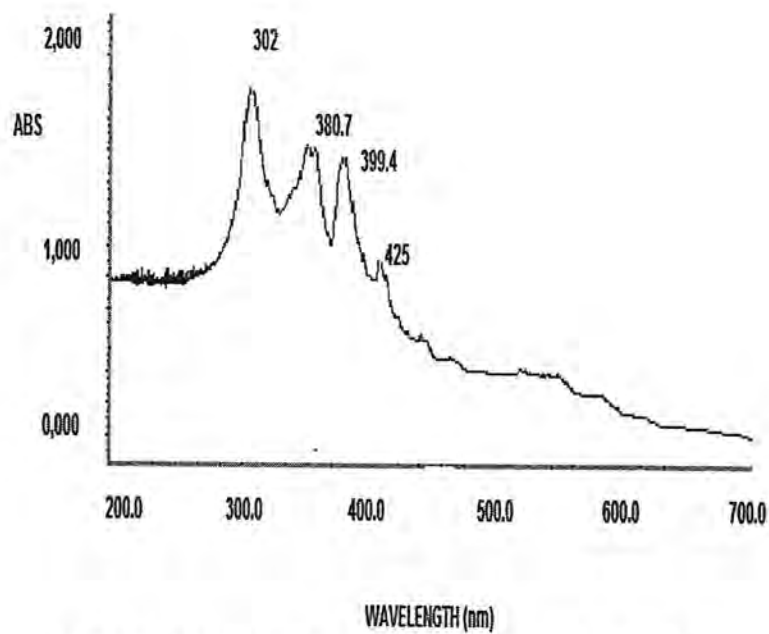


شكل 3: يمثل طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد البلاتين مع لليكاند APOD

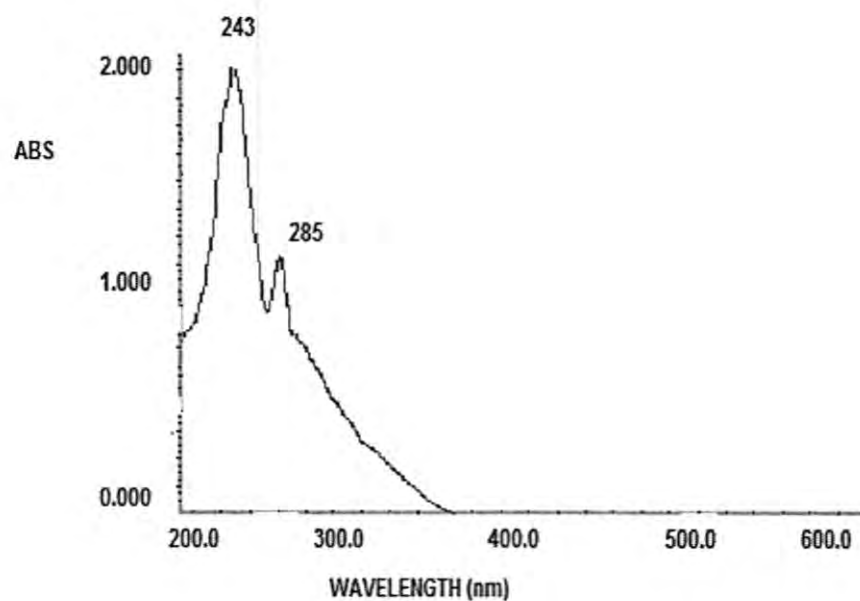
تحضير ودراسة حركية التحلل الضوئي لمعدين جديدين للبلاتين (IV) مع مشتقين من المركب 4,3,1 اوكساديازول
وصال



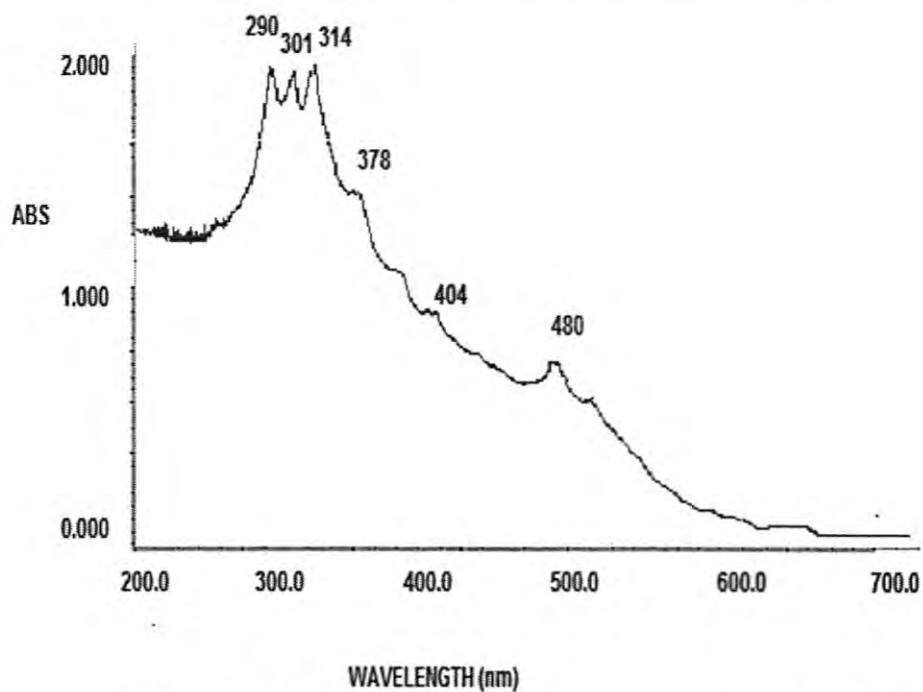
شكل-4: يمثل طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد البلاتين مع الليكاند APOD



شكل-5: يمثل طيف الاشعة فوق البنفسجية -المرئية لليكاند APOD

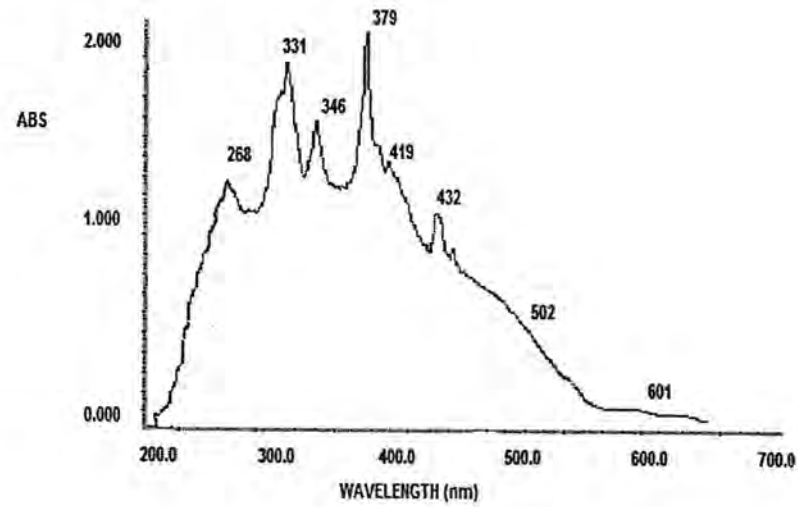


شكل-6: يمثل طيف الاشعة فوق البنفسجية -المرئية لليكاند APOC

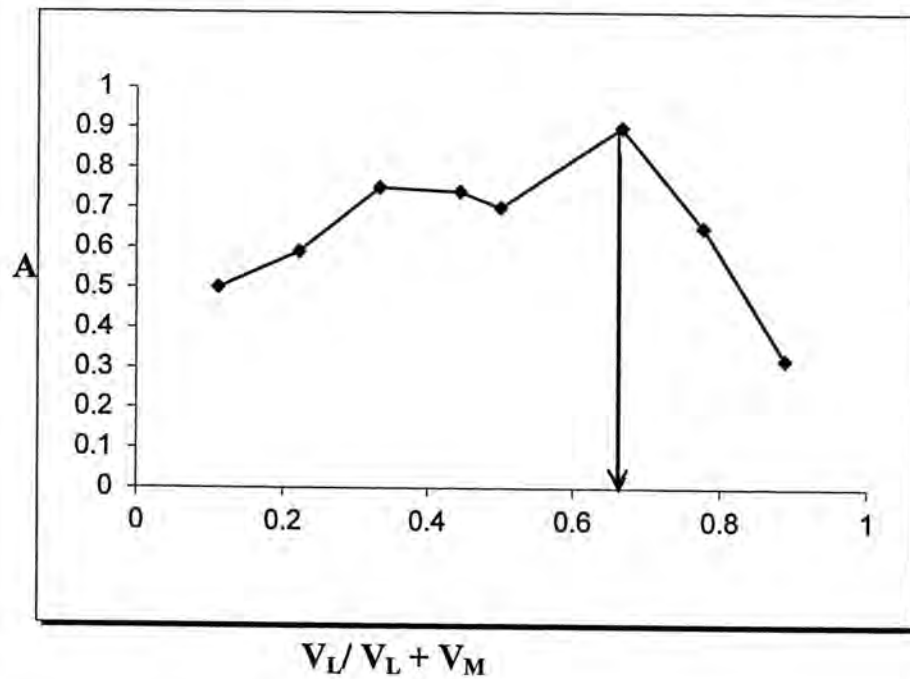


شكل-7: يمثل طيف الاشعة فوق البنفسجية -المرئية لمعقد البلاتين مع لليكاند APOD

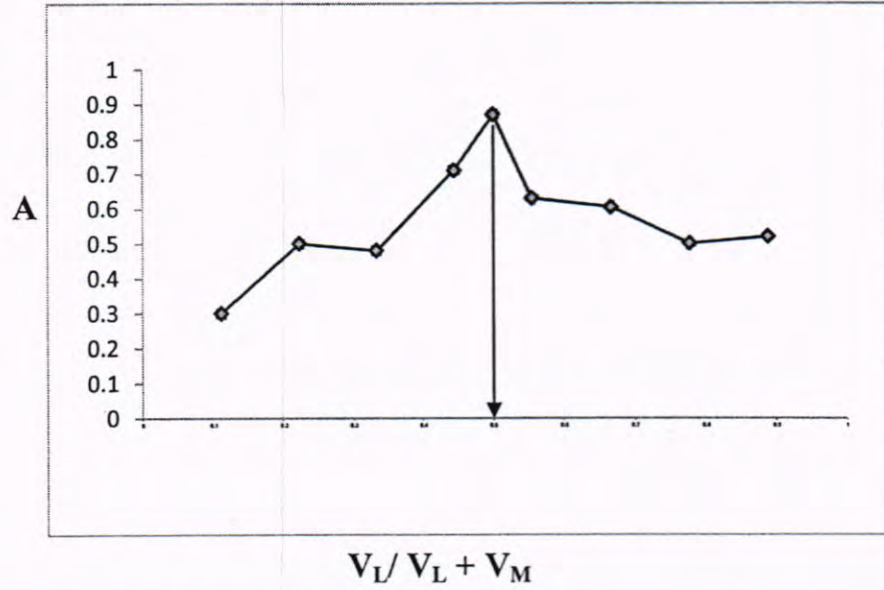
تحضير ودراسة حركية التحلل الضوئي لمعدنين جديدين للبلاتين (IV) مع مشتقين من المركب 4,3,1 اوكساديازول وصال



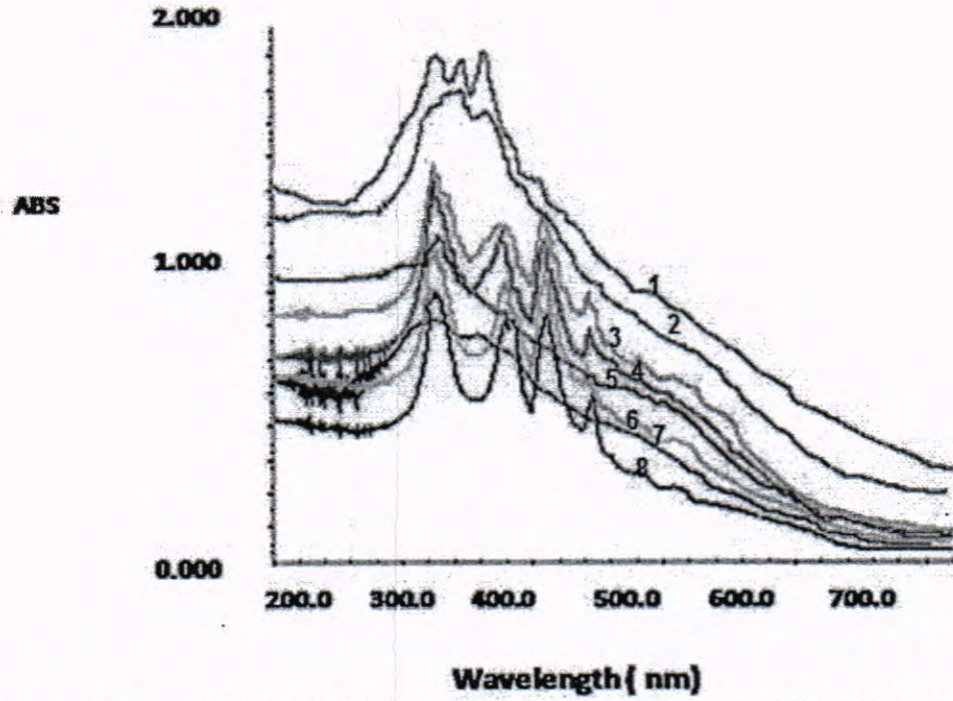
شكل-8: يمثل طيف الاشعة فوق البنفسجية -المرئية لمعدن البلاتين مع الليكاند APOC



شكل-9: منحنى المتغيرات المستمرة لتعيين نسبة APOD:Pt⁺² (كثافة الضوء الممتص عند $\lambda_{max}=300nm$)

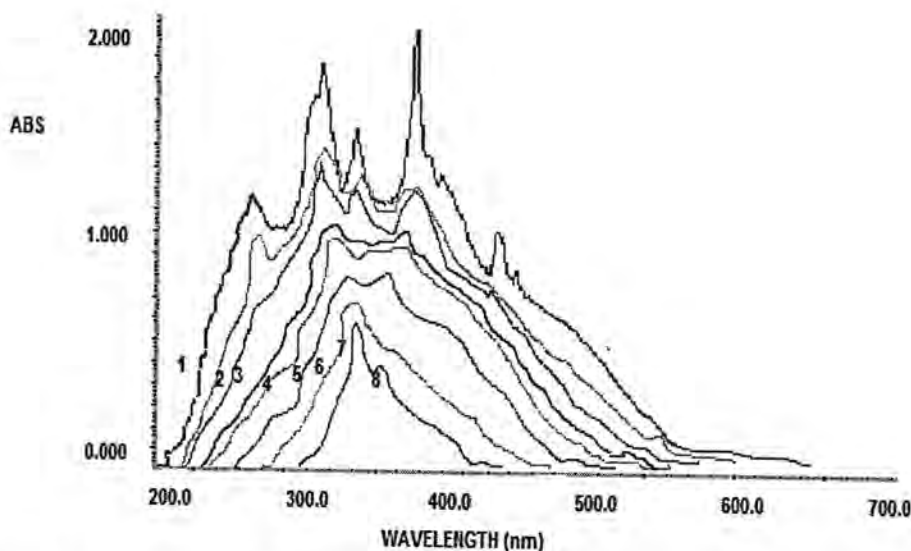


شكل-10: منحنى المتغيرات المستمرة لتعيين نسبة $APOC:Pt^{+4}$ (كثافة الضوء الممتص عند $\lambda_{max} = 250nm$)



شكل - 11 : اطياف الامتصاص UV- visible للمعقد البلاتين مع الليكاند (APOC) بعد التشعيع للازمان (120، 60 ، 40 ، 30 ، 20 ، 10 ، 5، 0 دقيقة.

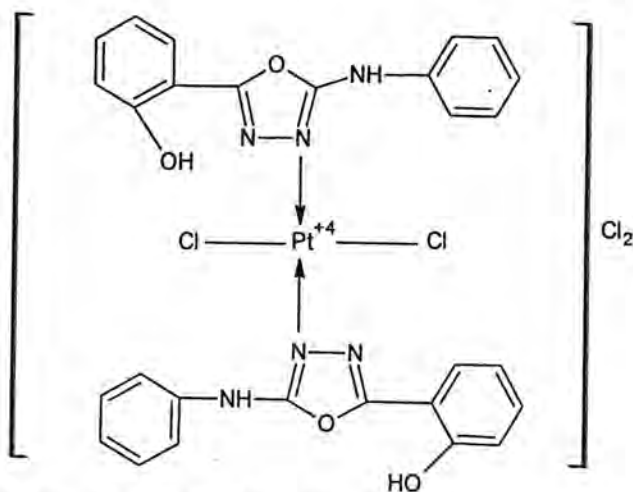
تحضير ودراسة حركية التحلل الضوئي لمعقدين جديدين للبلائين (IV) مع مشتقين من المركب 4,3,1 اوكساديازول وصال



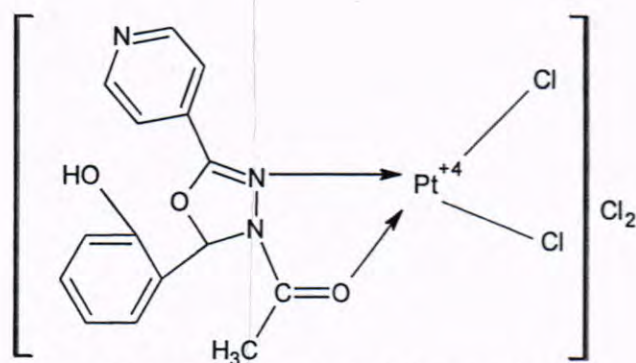
شكل - 12 : اطياف الامتصاص UV- visible للمعقد البلائين مع الليكاند (APOC) بعد التشعيع للازمان (5، 10 ، 20 ، 30 ، 40 ، 60 ، 120 دقيقة.

الصيغ والاشكال المقترحة للمركبات والمعقدات المحضرة

قد تطابقت نتائج القياسات الطيفية والفيزيائية والكيميائية مع الصيغ التركيبية والاشكال الفراغية للمركبات المحضرة بدءاً من المركب الاساسي لتحضير الليكاندات وانتهاءً بالمعقدات المحضرة وان الصيغ التركيبية والاشكال الفراغية المتوقعة للمعقدات احادية السن حيث يرتبط الليكاند بفلز البلائين من خلال المزدوج الالكتروني الموجود على ذرة النتروجين لحلقة الاوكساديازول ليعطي معقداً مربع مستوي وهذا يتفق مع طيف الاشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية وثنائية السن في الليكاند الثاني حيث يتناسق من خلال نتروجين حلقة الاوكساديازول وذرة الاوكسجين لمجموعة الكربونيل المعوضة على ذرة نتروجين حلقة الاوكساديازول لتعطي معقد ذو شكل فراغي مربع مستوي وهذا يتفق مع قياسات طيف الاشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية لليكاند والمعقد (17) وكالاتي :



شكل -13: يمثل المعقد [Pt(APOD)₂Cl₂]

شكل-14: يمثل المعقد [Pt(APOC) Cl₂]

المصادر

1. Atkins P.W. "Physical Chemistry", Oxford Univ. Press (1998).
2. SONG Qing-bao, Li-juan XU and Chun-an MA "Progress on the Synthesis and the Applications of 1,3,4-Oxadiazole" Zhejiang Chemical Industry, Vol. 8, (2009).
3. Fiona S. Mackay, Nicola J. Farrer, Luca Salassa, Hui-Chung Tai, Robert J. Deeth, Stephen A. Moggach, Peter A. Wood, Simon Parsons, and Peter J. Sadler "Synthesis, characterisation and photochemistry of Pt(IV) pyridyl azido acetato complexes" Dalton Trans. April 7;(13):2315–2325 (2009).
4. Jung J.H., Albright T.A., Hoffman D.M. and Lee T.R., J.Chem.Soc.Dalton Trans., 4487, (1999).
5. Al-Jeboori M.J., Himdan T.A. and Al-Hamadani A.A., Iraqi J. Chem., 28, 390, (2002).
6. Ferreira K.Q., Lucchesi AM., Rocha Z.N.D. and Silva R.S.D., Inorg. Chim. Acta, 325(1), 147, (2002).
7. Marji D. and Al-Azzam W., J. Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 33, 277, (1999).
8. Kaiss .R. Ibraheem , Waleed.F. Al-Hity and Mohammed,A. Al-Hadithi ., "Synthesis and Photolysis of Some Transition Metal Complexes of Schiff Base Ligand Derived from Ethylene diamine and Salicylaldehyde", J. of Al-Anbar university for pure science : Vol.1 : (1) (2007).
9. Brian W. Pfennig, Jenny V. Lockard, and Jamie L. Cohen. "Synthesis, Characterization, and Photochemistry of a Dinuclear Cyanide-Bridged Iron(II)-Platinum(IV) Mixed-Valence Compound and Its Implications for the Corresponding Iron(II)-Platinum(IV)-Iron(II) Complex" ., Inorg. Chem. 38: 2941-2946, (1999).
10. Sudhir Bhardwaj, Bharat Parashar, Narendra Parashar and V. K. Sharma, "Microwave assisted synthesis and pharmacological evaluation of some 1, 3, 4-oxadiazole derivatives" Archives of Applied Science Research, 3 (2):558-567(2011).

11. Dhansay Dewangan¹, Alok Pandey , T.Sivakumar , R.Rajavel,Ravindra Dhar Dubey ``Synthesis of some Novel 2, 5-Disubstituted 1, 3, 4-Oxadiazole and its Analgesic, Anti-Inflammatory, Anti-Bacterial and Anti-Tubercular Activity`` International Journal of ChemTech Research ,Vol.2, (3):1397-1412(2010).
12. تحضير ودراسة لبعض معقدات العناصر الانتقالية لبعض النعيمي يسرى جليل احمد , - اوكساديازول , اطروحة ماجستير , الجامعة المستنصرية , بغداد 4,3,1 مشتقات المركب (2004) 76ص.
13. Young Richard W. and Wood Kathryn H.``The cyclization of 3-Acyldithi -ocarbazate esters``Journal of American Chemistry Sociaty, Vol :77:400-403 (1955) .
14. Christopher J. Ziegler and Kenneth S. Suslick, ``Photochemistry of Meta -lloporphyrin Carbene Complexes``J.Am.Chem.Soc.1996,118,5306-5307 (1996).
15. Prakash H.; Natarajan P., ``Flash photolysis studies of charge-transfer photochemistry of nickel(II) and cobalt(III) complexes``, Research on Chemical Intermediates, Vol.29(4) 4: 349-364(16) (2003) .
16. الحيدري عبد المحسن عبد الحميد "التحليل الكيميائي الآلي" جامعة بغداد ، (دار الحكمة ، 1992، (381 للطباعة والنشر) ،
- 17.Irena Kostove``Platinum Complexes as Anticancer agents Recent Patents on Anti-Cancer Drug Discovery`` 1,1-22(2006).

تأثير درجة الحرارة على المحتوى المائي للتربة لمدينة بغداد

ثائر كاظم جواد و أسامة طارق الطائي

قسم علوم الجو، كلية العلوم، الجامعة المستنصرية

تاريخ تقديم البحث 2013/4/28 - تاريخ قبول البحث 2013/6/24

ABSTRACT

Soil Water content plays an important role in both global hydrological cycles and regional climate of development weather patterns, plus its take part on production of precipitation and climate change. The aim of this research is to find out the effect of surface Air temperature on the soil water content and the trend of the soil water content during 33 years at months (January, March, August and October).

Work was carried out with the monthly data of temperature and soil water content taken from (ECMWF), specifically model (ERA-Interim) for the period from 1979 to 2011 through the use of statistical techniques such as simple linear regression and correlation coefficient. The results showed that the greatest value in the first level of the soil water content in January and March and the lowest value in August and October. When the time-series analysis of the soil water content at four levels, the results showed that the greatest value of the soil water content at third level and the lowest value at first level except January. Mann-Kendall and Spearman rho tests showed there is an slight inverse relationship for most months between surface Air temperature and soil water content, when increasing surface Air temperature will be decreases soil water content and this is evident from the values slope and values of the correlation coefficient for both tests.

When data analysis at first level of soil water content in simple linear regression the results showed soil water content at fist level increasing at months (January, August, and October), but in march decreasing this is evident from the values slope and the values of the correlation coefficient for both tests.

الخلاصة

المحتوى المائي للتربة يلعب دورا هاما في كلا الدورات الهيدرولوجية والعالمية والإقليمية وتطوير أنماط الطقس وإنتاج الهطول وتغيير المناخ. الهدف من هذا البحث هو لمعرفة تأثير درجة الحرارة على المحتوى المائي للتربة واتجاه انحدار المحتوى المائي للتربة خلال 33 سنة للأشهر (كانون الثاني، آذار، آب، تشرين الأول). تم تنفيذ العمل مع البيانات الشهرية لدرجة الحرارة والمحتوى المائي للتربة والمأخوذة من المركز الأوروبي (ECMWF) وبالتحديد نموذج (ERA-Interim) للفترة من 1979 إلى 2011 من خلال الاستفادة من بعض التقنيات الإحصائية مثل الانحدار الخطي البسيط ومعامل الارتباط. أظهرت النتائج ان اعظم قيمة للمحتوى المائي للتربة عند المستوى الاول هي في شهر كانون الثاني وآذار وأدنى قيمة له في شهر آب و تشرين الأول. وعند تحليل السلاسل الزمنية للمحتوى المائي للتربة للأشهر المذكورة أعلاه ولأربعة مستويات أظهرت النتائج ان اعظم قيمة للمحتوى المائي للتربة هي عند المستوى الثالث وأدنى قيمة له هي عند المستوى الأول ما عدا شهر كانون الثاني. وبينت اختبارات Mann-Kendall و Spearman rho للرتب بوجود ارتباطات عكسية طفيفة لغالبية الأشهر بين درجة الحرارة والمحتوى المائي للتربة اي عند زيادة درجة الحرارة يتناقص المحتوى المائي للتربة وهذا واضح من قيم ميل الانحدار (slope) السالبة وقيم معامل الارتباط السالبة ولكلا الاختبارين. وعند تحليل بيانات المحتوى المائي للتربة عند المستوى الأول وبطريقة الانحدار الخطي البسيط تبين ان المحتوى المائي للتربة في حالة زيادة عند الأشهر (كانون الثاني، آب، تشرين الأول) اما في شهر آذار فانه في حاله نقصان وهذا ما تبينه نتائج التحليل الإحصائي ولكلا الاختبارين حيث ان اعظم قيمة لمعامل الارتباط سجلت في شهر آب.

المقدمة

ان المحتوى المائي للتربة يلعب دورا هاما في كلا الدورات الهيدرولوجية العالمية والإقليمية [1] [2] وهي احد المعايير الأساسية المرتبطة بعملية التبخر السطحي وتوليد الجريان السطحي وتسرب المياه السطحية الى جوف الأرض وتلعب دورا مهما في تطوير أنماط الطقس وإنتاج الهطول وهي مصدر قلق كبير لعدد من المجالات الزراعية وهي المؤشر الرئيسي لتقييم ظاهرة الجفاف الزراعي والتصحر ويمتلك هذا المتغير ارتباطات متعددة مع المتغيرات الأنوائية الأخرى مما يجعله فعلا من الناحية التنبؤية بشكل كبير وهي متغير مهم للعديد من التطبيقات مثل (التنبؤات العددية بالطقس ، رصد التغير العالمي ، التنبؤ في الجريان السطحي ونمذجة التبخر)، ويعرف المحتوى المائي للتربة بأنه كمية الرطوبة (أو الماء) الموجودة داخل مسام التربة وحول سطح حبيبات التربة منسوبة الى كتلة التربة الجافة تماما [3] ، وهو متغير رئيسي على نطاق واسع في العديد من الدراسات البيئية بما في ذلك الأرصاد الجوية والهيدرولوجيا ، والزراعة وتغير المناخ ومفتاح التفاعل بين الأرض والغلاف الجوي ، وهو من المتغيرات الرئيسية التي تسيطر على تبادل المياه والطاقة الحرارية بين سطح الأرض والغلاف الجوي عن طريق التبخر والنتح النباتي لذلك فمن المهم الرصد الدقيق وتقدير الاختلافات المكانية والزمانية لرطوبة التربة [4]، ويمكن تحديد قيمته المحتوى المائي للتربة عن طريق (i) القياسات الحقلية ، (ii) النماذج التنبؤية ، (iii) الاستشعار عن بعد [5].

يمكن الحصول على التباين وتأثير المحتوى المائي للتربة والتوصل الى التطبيقات العملية المختلفة عن طريق الرصد ونمذجة العمليات الهيدرولوجية وبعض هذه التطبيقات في الأمثلة أدناه:

1. الانحراف عن القيم الفعلية والمرغوب بها لرطوبة التربة أمر بالغ الأهمية في عمليات الموارد المائية واتخاذ القرارات الإدارية.
 2. التنبؤ بالمتغيرات المناخية والطقسية مثل هطول الأمطار ودرجة الحرارة عن طريق تقدير المياه وانتقال الحرارة بين سطح الأرض والغلاف الجوي بعملية التدفق [6] .
 3. التنبؤ بالفيضانات على أساس التوزيع المكاني لدرجة تشبع سطح التربة [7] .
 4. تطوير الري عن طريق معرفة التوزيع المكاني والزمني لرطوبة التربة.
 5. التخطيط الريفي والحضري والذي يكون قبل اختيار المزارع ونوع المحاصيل والذي يعتمد على أساس مستوى رطوبة التربة وذلك لتحقيق أقصى قدر من الاقتصادية والمنفعة البيئية والاجتماعية.
 6. التنبؤ في تغير المناخ العالمي من خلال استمرار أو التغيير في ارتفاع أو انخفاض نسبة رطوبة التربة.
 7. التطبيقات الزراعية عن طريق تقدير نمو العشب بمعرفة رطوبة التربة.
 8. وعمليات بيئية أخرى من خلال النمذجة الهيدرولوجية والتنبؤ بالتعرية.
- ان درجة حرارة الهواء السطحي هي متغير رئيسي في تحديد حرارة سطح الأرض والتوازن المائي وهو يحدد كمية الموجات الطويلة الصادرة من التدفقات الحرارية الأرضية ، ان حجم هذه التدفقات تحدد تدفق الحرارة الكامنة عن طريق عملية التبخر والنتح النباتي لذلك فان التغيرات في درجة الحرارة تؤثر على رطوبة التربة والعكس بالعكس [8] لذلك تم اختيار درجة حرارة باعتبارها من العناصر المهمة في علوم الجو والتي تؤثر على المحتوى المائي للتربة وخصوصا المستوى الاول من التربة وذلك لتأثره بالعوامل الخارجية مثل الأمطار ودرجة الحرارة والرطوبة وأهميته الكبيرة للنباتات ولذلك فانه محل اهتمام ابحاث العلماء والباحثين في مجال التربة والزراعة .

يتم تقسيم التربة الى اربعة مستويات حسب تقسيمات المركز الاوربي للتنبؤ الطقسي المتوسط المدى (ECMWF) European Centre for Medium-range Weather
Forecasts وحسب مشروع Tiled ECMWF Scheme for Surface (TESSEL)

Exchange over Land المستوى الاول وهي الطبقة السطحية من التربة وتكون على عمق (0-7 سم) ويرمز لها بالرمز **SWVL1** اما المستوى الثاني وهو ايضا طبقة قريبة من سطح الارض وتكون على عمق (7-28 سم) ويرمز لها بالرمز **SWVL2** اما المستوى الثالث فيكون على عمق (28-100 سم) ويرمز له بالرمز **SWVL3** اما المستوى الرابع فيكون على عمق (100-289 سم) ويرمز له بالرمز **SWVL4** ، وتقاس هذه البيانات بالوحدات الحجمية (m^3) لذلك يطلق عليه بالمحتوى المائي الحجمي للتربة (Volumetric soil water content) [9]،

يهدف البحث الى دراسة تأثير درجة الحرارة على المحتوى المائي للتربة واتجاه انحدار المحتوى المائي للتربة عند المستوى الاول للأشهر (كانون الثاني، آذار، آب ، تشرين الأول) خلال فترة زمنية هي (33) سنة تمتد من (1979) إلى (2011) لمدينة بغداد من خلال الاستفادة من التقنيات الإحصائية ، لفهم سلوك المحتوى المائي خلال هذه الفترة.

البيانات ومنطقة الدراسة

تم تنفيذ العمل مع البيانات الشهرية لدرجة الحرارة والمحتوى المائي للتربة والمأخوذة من المركز الاوربي (ECMWF) وبالتحديد نموذج (ERA- Interim) **Ecmwf Re Analyses** [10] ، وقد تم تحويل البيانات الى مجموعة متكاملة شهرية لغرض إظهار تأثير التغير الشهري .

تم اختيار مدينه بغداد لهذا العمل الواقعة وسط العراق كما موضح في الشكل (1) حيث تعتبر هذه المنطقة من مناطق السهل الرسوبي حيث تتكون تربته هذه المنطقة من المزيجية الطينية الغرينيه (silty clay loams) والطينية الغرينيه (silty clay) وفقا لتصنيف منظمة الأغذية والزراعة / منظمة اليونسكو في عام 1962 [11] ، الذي تكونت نتيجة تراكم التربة لفترات طويلة بفعل فيضانات نهري دجله والفرات نتيجة لعوامل التعرية والتآكل ، وتتميز هذه التربة بأنها من أكثر الأنواع إنتاجيه في الزراعة .



شكل -1: يتوضح به منطقه الدراسه.

طريقة التحليل

من بين العديد من الاختبارات الإحصائية المتوفرة قد تم اختيار اختبار مان كندال (Mann-Kendall) و اختبار سبيرمان رو (spearman rho) للرتب لهذا العمل وقد تم اختيار تحليل

الانحدار وبالخصوص الانحدار الخطي البسيط للتنبؤ بالعلاقة بين المحتوى المائي ودرجة الحرارة وتم استخدام البرنامج الإحصائي SPSS (Statistical Package for the Social Sciences) لحساب الاختبارات على بيانات المحتوى المائي ودرجة الحرارة وبرنامج sigma plot لحساب قيمة ميل الانحدار وقيمة p-value بطريقة الانحدار الخطي البسيط.

1. اختبار مان كندال للترتيب (Mann-Kendall test)

هو أسلوب يستخدم لاختبار التوجه وقوة العلاقة بين متغيرين وبعبارة أخرى ، هو أداة لإظهار ما إذا كان أي من أرقام المجموعة الواحدة له تأثير على مجموعة أخرى من الأرقام وقد استخدم هذا الاختبار في مجال الهيدرولوجيا والمناخ لاختبار العشوائية مع اتجاه السلسلة الزمنية وهو إجراء قائم على أساس الرتب ، وهو قوي في تأثير التطرف واختبار جيد لبيانات الانحراف ويمكن التعبير عنه بمعادلة Kendall- τ الآتية [12]:

$$\tau = \frac{\sum_{i < j} (sgn(xi - xj)sgn(yi - yj))}{\sqrt{(T_0 - T_1)(T_0 - T_2)}} \quad (1)$$

حيث ان :

$$T_0 = n(n-1)/2$$

$$T_1 = \frac{\sum_k t_k(t_k - 1)}{2}$$

$$T_2 = \frac{\sum_l u_l(u_l - 1)}{2}$$

t_k : هو قيمة الارتباط لقيم x في مجموعة k ، u_l : هو قيمة الارتباط لقيم y في مجموعة l .

n : هو عدد القيم المرصودة، $(xi - xj)$: البيانات المرصودة باتجاه المحور x

$(yi - yj)$: البيانات المرصودة باتجاه المحور y

وتعرف قيمة $sgn(z)$ بالقيم الآتية :

$$sgn(z) = \begin{cases} 1 & \text{if } z > 0 \\ 0 & \text{if } z = 0 \\ -1 & \text{if } z < 0 \end{cases}$$

2. اختبار سبيرمان رو للترتيب (Spearman rho test)

هو اختبار غير حدودي لمجموعة من البيانات المرصودة $\{X_i, i=1,2,\dots,n\}$ قائم على فرضية العدم أي ان جميع قيم X_i تكون مستقلة ولها نفس التوزيع ولحساب معامل سبيرمان رو (Spearman rho) الاحصائي للترتيب (r_s) يجب تحويل النموذج الاصلي X_i الى الرتب بواسطة ترتيبها تصاعدياً من حيث المقدار ومن ثم يتم حساب كمية d_i من خلال $d_i = k_i - i$ حيث تتراوح قيمة i من 1 الى n و r_s تعطى بالعلاقة الآتية [13]:

$$r_s = 1 - \frac{6 \sum_{i=1}^n d_i^2}{n(n^2-1)} \quad (2)$$

اما اذا كانت قيمة n كبيرة ، يمكن اختبار قيمة r_s لأهميتها عن طريق حساب كمية t_s والتي تعطى بالمعادلة

$$t_s = r_s \sqrt{\frac{n-2}{1-r_s^2}} \quad (3)$$

اذا كانت قيمة t_s الكاذبة محسوبة ضمن الحدود الموثوق بها لاختبار ثنائي الطرف من هذا نستنتج انه لا يوجد اتجاه في سلسلة البيانات.

3. الانحدار الخطي البسيط (Simple Linear Regression)

الانحدار الخطي البسيط هو دراسة العلاقة بين متغيرين فقط للوصول إلى علاقة خطية (أي معادلة خط مستقيم) بين هذين المتغيرين وهو اختبار حدودي حيث يفترض ان البيانات تتوزع توزيعاً طبيعياً ولمعرفة قيمة الانحدار يتم حساب ميل الانحدار من خلال المعادلة الخطية الآتية [14]:

$$\bar{Y} = a + b\bar{X} \text{------(4)}$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \text{------(5)}$$

حيث ان :

a : ميل الانحدار (slope) وتبين ميل الخط المستقيم $(\bar{Y} = a + b\bar{X})$.
 b : ثابت الانحدار وتبين قيمة الجزء المقطوع من المحور $\bar{Y}$ للمستقيم $(\bar{Y} = a + b\bar{X})$.

النتائج والمناقشة

المعدل الشهري للمحتوى المائي للتربة عند المستوى الاول للفترة من 1979 لغاية 2011 وللشهر (كانون الثاني، اذار، اب و تشرين الاول) والموضحة في الشكل (2) نلاحظ ان اعظم قيمة للمحتوى المائي للتربة عند المستوى الاول هي في شهر كانون الثاني ($0.279 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$) في سنة 1998 وشهر اذار ($0.2309 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$) في سنة 1992 وادنى قيمة له في شهر اب ($0.1674 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$) في سنة 1985 و تشرين الاول ($0.1705 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$) في سنة 1985، ولبيان سلوك المحتوى المائي للتربة لأربعة مستويات خلال الاشهر اعلاه والموضحة في الاشكال (3)،(4)،(5)،(6) نلاحظ ان اعظم قيمة للمحتوى المائي للتربة هي عند المستوى الثالث لجميع اشهر الدراسة وادنى قيمة له عند المستوى الاول ما عدا شهر كانون الثاني حيث نلاحظ هنالك زيادة واضحة في قيم المحتوى المائي للتربة عند المستوى الأول بسبب كثرة الامطار المتساقطة في هذا الشهر مما يؤدي إلى ارتفاع قيمة المحتوى المائي للتربة عند المستوى الأول ومن ثم المستويات الأخرى من التربة.

الأشكال (7)،(8)،(9)،(10) تبين اتجاه انحدار المحتوى المائي للتربة عند المستوى الاول لفترة 33 سنة لمحطة بغداد لأشهر الدراسة بطريقة الانحدار الخطي البسيط حيث نلاحظ ان المحتوى المائي للتربة في حالة زيادة عند الاشهر (كانون الثاني، اب، تشرين الاول) اما في شهر اذار فانه في حاله تناقص وهذا ما تبينه نتائج التحليل الاحصائي ولكلا الاختبارين Mann-Kendall و Spearman rho للرتب حيث ان أعظم قيمة لمعامل الارتباط سجلت في شهر اب ولكلا الاختبارين Mann-Kendall و Spearman rho للرتب والمتوضحة من معطيات جدول (1)

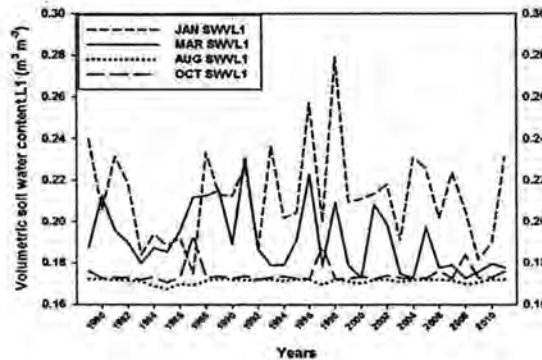
جدول-1: نتائج اختبار توجه المحتوى المائي للتربة عند المستوى الأول لأربعة اشهر ولمدة 33 سنة

الشهر	Mann-Kendall Test		Spearman Test		الانحدار الخطي البسيط (simple linear regression)	
	τ	درجة الارتباط	r_s	درجة الارتباط	slope	p-value
كانون الثاني	0.10	ارتباط طردي طفيف	0.15	ارتباط طردي طفيف	0.0004	0.3074
آذار	-0.25	ارتباط عكسي طفيف	-0.40	ارتباط عكسي متوسط	-0.0004	0.0323
أب	0.30	ارتباط طردي طفيف	0.40	ارتباط طردي متوسط	0.00003	0.029
تشرين الأول	0.17	ارتباط طردي طفيف	0.26	ارتباط طردي طفيف	0.000069	0.441

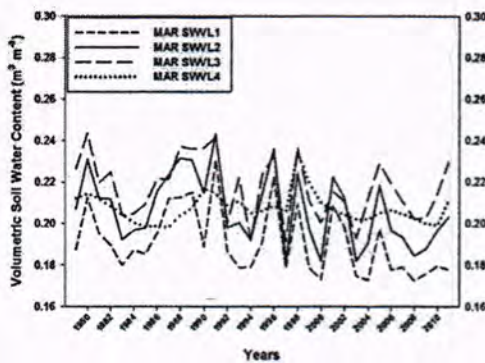
جدول-2: علاقة درجة الحرارة بالمحتوى المائي للتربة عند المستوى الأول لأربعة اشهر ولمدة 33 سنة

الشهر	Mann-Kendall Test		Spearman Test		الانحدار الخطي البسيط (simple linear regression)	
	τ	درجة الارتباط	r_s	درجة الارتباط	slope	p-value
كانون الثاني	-0.1	ارتباط طردي طفيف	-0.1	ارتباط عكسي طفيف	-0.0012	0.55
آذار	-0.3	ارتباط عكسي طفيف	-0.4	ارتباط عكسي متوسط	-0.002	0.05
أب	-0.1	ارتباط طردي طفيف	-0.1	ارتباط عكسي طفيف	-0.00003	0.73
تشرين الأول	-0.1	ارتباط طردي طفيف	-0.2	ارتباط عكسي طفيف	-0.0008	0.23

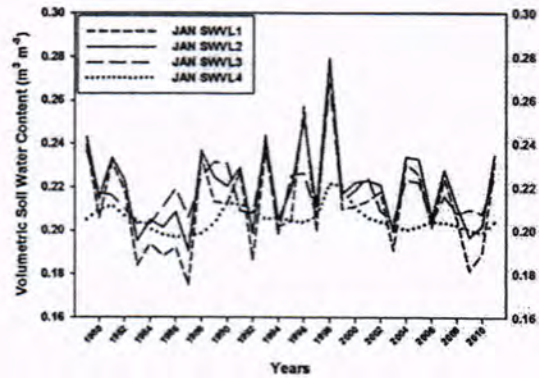
ان علاقة درجة الحرارة بالمحتوى المائي للتربة عند المستوى الأول والمتوسطة في معطيات جدول رقم (2) والاشكال (11)،(12)،(13)،(14) هي علاقة عكسية طفيفة لأشهر الدراسة وللفترة الزمنية نفسها لمدينة بغداد حيث يتناقص المحتوى المائي للتربة عند المستوى الأول بزيادة درجة حرارة السطح وهذا ما توضحه قيم معاملات الارتباط وقيم ميل الانحدار التي نلاحظ ان ادنى قيمة لمعامل ارتباط Mann-Kendall للرتب تقريبا تساوي -0.1 لجميع الاشهر ما عدا شهر آذار فقد سجل اعظم قيمة لمعامل الارتباط ولكلا الاختبارين Mann-Kendall و Spearman للرتب ويساوي -0.3 و -0.4 على التوالي وهذا ايضا واضح ايضا من قيم ميل الانحدار السالبة التي تبين ان العلاقة بين المحتوى المائي ودرجة الحرارة هي علاقة عكسية طفيفة.



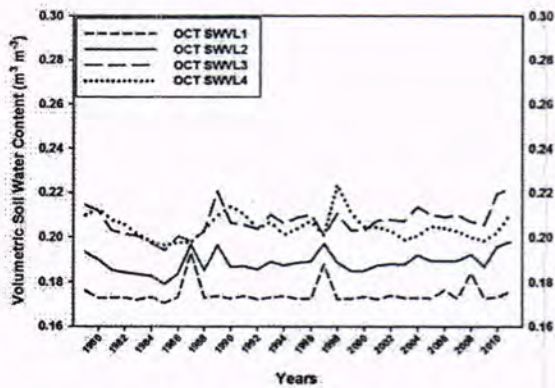
شكل-2: المحتوى المائي الحجمي للتربة عند المستوى الأول خلال 33 سنة للأشهر (كانون الثاني، آذار، آب، تشرين الأول)



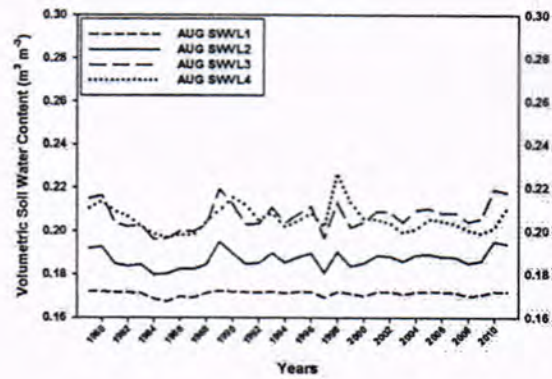
شكل-4: المحتوى المائي الحجمي للتربة لأربعة مستويات خلال 33 سنة لشهر آذار



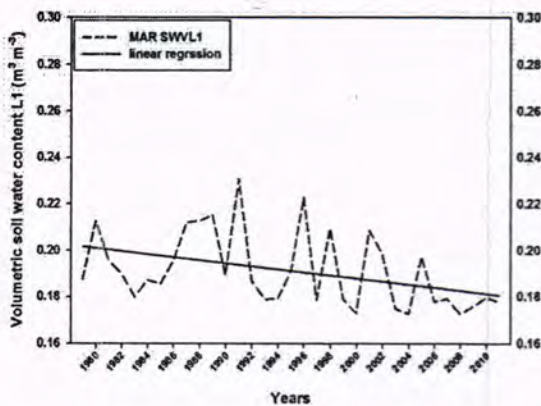
شكل-3: المحتوى المائي الحجمي للتربة لأربعة مستويات خلال 33 سنة لشهر كانون الثاني



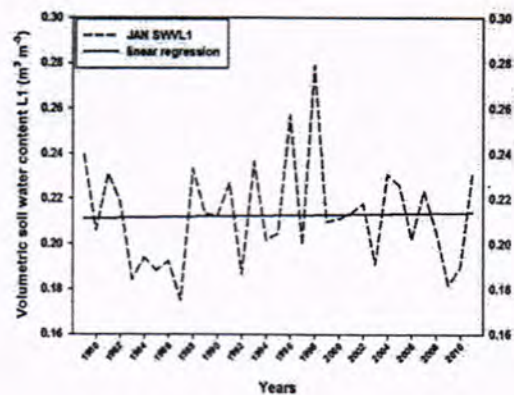
شكل-6: المحتوى المائي الحجمي للتربة لأربعة مستويات خلال 33 سنة لشهر تشرين الأول



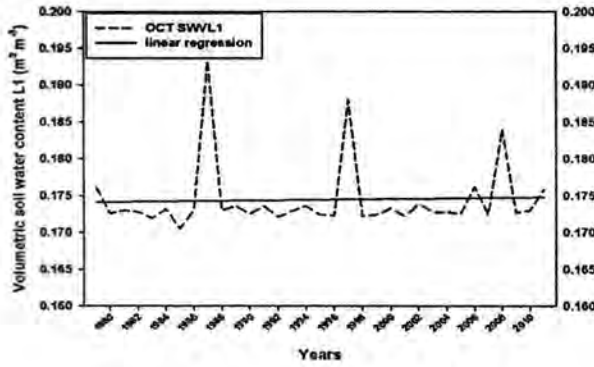
شكل-5: المحتوى المائي الحجمي للتربة لأربعة مستويات خلال 33 سنة لشهر آب



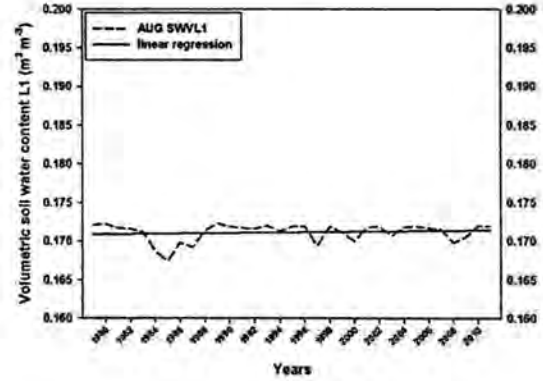
شكل-8: المحتوى المائي الحجمي للتربة عند المستوى الأول خلال 33 سنة لشهر آذار



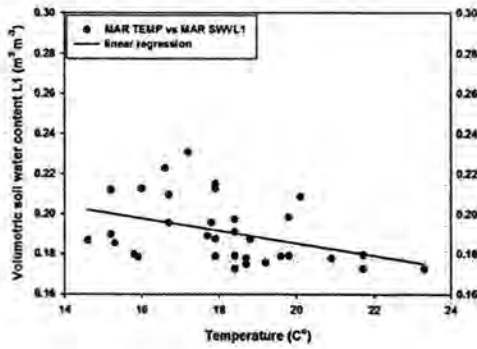
شكل-7: المحتوى المائي الحجمي للتربة عند المستوى الأول خلال 33 سنة لشهر كانون الثاني



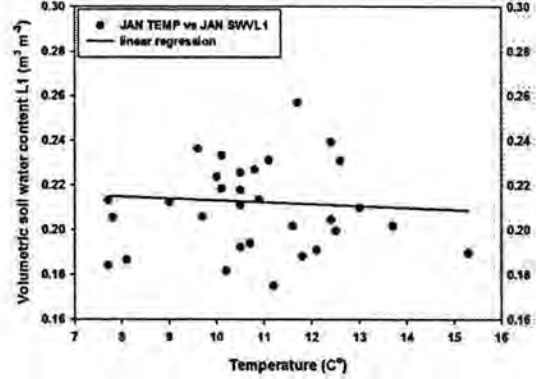
شكل-10: المحتوى المائي الحجمي للتربة عند المستوى الأول خلال 33 سنة لشهر تشرين الأول



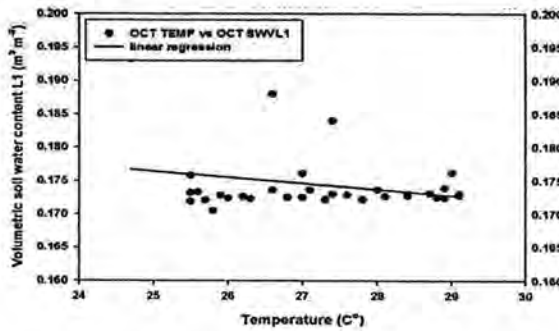
شكل-9: المحتوى المائي الحجمي للتربة عند المستوى الأول خلال 33 سنة لشهر آب



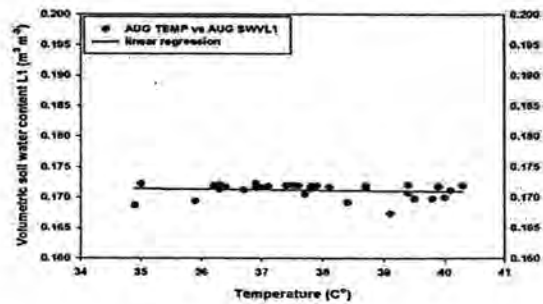
شكل-12: علاقة المحتوى المائي الحجمي للتربة عند المستوى الأول مع درجة الحرارة خلال 33 سنة لشهر آذار



شكل-11: علاقة المحتوى المائي الحجمي للتربة عند المستوى الأول مع درجة الحرارة خلال 33 سنة لشهر كانون الثاني



شكل-14: علاقة المحتوى المائي الحجمي للتربة عند المستوى الأول مع درجة الحرارة خلال 33 سنة لشهر تشرين الثاني



شكل-13: علاقة المحتوى المائي الحجمي للتربة عند المستوى الأول مع درجة الحرارة خلال 33 سنة لشهر آب

الاستنتاجات

قد تم تحليل السلاسل الزمنية الشهرية للمحتوى المائي للتربة عند المستوى الاول خلال 33 سنة للأشهر (كانون الثاني، اذار، آب، تشرين الأول) لمدينة بغداد . أظهرت النتائج ان اعظم قيمة للمحتوى المائي للتربة عند المستوى الاول هي في شهر كانون الثاني واذار وادنى قيمة له في شهر اب و تشرين الاول . وعند تحليل السلاسل الزمنية للمحتوى المائي للتربة للأشهر المذكورة سابقا ولأربعة مستويات خلال 33 سنة أظهرت النتائج ان اعظم قيمة للمحتوى المائي للتربة هي عند المستوى الثالث ولجميع أشهر الدراسة وادنى قيمة له هي عند المستوى الاول ما عدا شهر كانون الثاني نلاحظ ان قيمة المحتوى المائي عند المستوى الاول في زيادة وذلك ويعود السبب لزيادة الأمطار في هذا الشهر.

وعند تحليل بيانات المحتوى المائي للتربة عند المستوى الاول خلال 33 سنة لمحطة بغداد لأشهر الدراسة بطريقة الانحدار الخطي البسيط تبين ان المحتوى المائي للتربة في حالة زيادة عند الأشهر (كانون الثاني ، اب ، تشرين الاول) اما في شهر اذار فانه في حالة نقصان وهذا ما تبينه نتائج التحليل الاحصائي ولكلا الاختبارين Mann-Kendall و Spearman rho للترتيب حيث ان اعظم قيمة لمعامل الارتباط سجلت في شهر اب ولكلا الاختبارين ، ان علاقة درجة الحرارة بالمحتوى المائي للتربة عند المستوى الاول هي علاقة عكسية للأشهر (كانون الثاني، اذار، آب، تشرين الأول) لمدينة بغداد خلال 33 سنة اي عند زيادة درجة الحرارة يتناقص المحتوى المائي للتربة وهذا واضح من قيم ميل الانحدار (slope) السالبة وقيم معامل الارتباط السالبة ولكلا الاختبارين Mann-Kendall و Spearman rho .

المصادر

1. Seuffert, G., P. Gross, C. Simmer, and E. Wood, "The influence of hydrologic modeling on the predicted local weather: Two-way coupling of a mesoscale weather prediction model and a land surface hydrologic model", Journal of Hydrometeorology, vol. 3, pp. 505–523 (2002).
2. Schär, C., D. Lüthi, U. Beyerle, and E. Heise, "The soil– precipitation feedback: A process study with a regional climate model", Journal of Climate, vol.12, pp.722–741 (1999).
3. خليل ، محمود عبد العزيز إبراهيم ، العلاقات المائية ونظم الري ، ص 89 ، 1998 ، جامعه الزقازيق ، كلية الزراعة ، قسم البستنة ، مصر
4. Lingli WANG, John J. QU, "Satellite remote sensing applications for surface soil moisture monitoring: A review ", Journal of Front. Earth Sci. China, vol.3 issue 2, pp. 237–247 (2009)
5. Walker J., "Estimating Soil Moisture Profile Dynamics from Near-Surface Soil Moisture Measurements and Standard Meteorological Data" . Ph.D. dissertation, The University of Newcastle, Australia.
6. Fast, J. D., and McCorcle, M. D., "The Effect of Heterogenous Soil Moisture on a Summer Baroclinic Circulation in the Cent ral United States", Journal of Mon. Wea. Rev., vol.119, pp. 2140-2167 (1991).

7. Entekhabi, D., Nakamura, H., and Njoku, E. G., "Retrieval of Soil Moisture by Combined Remote Sensing and Modeling. In: Choudhury, B. J., Kerr, Y. H., Njoku, E. G., and Pampaloni, P. (Eds.), ESA/NASA International Workshop on Passive Microwave Remote Sensing Research Related to Land-Atmosphere Interactions", Journal of St. Lary, France, pp. 485-498 (1993).
8. VenkatLakshmi , Thomas J. Jackson and Diane Zehrhuhs , "Soil moisture-temperature relationships", Journal of Hydro. Process. Vol.17, pp.3041-3057 (2003).
9. Discretisation of soil layers
http://www.ecmwf.int/products/data/technical/soil/discret_soil_lay.html.
10. Dee DP et. al., "The ERA-Interim reanalysis: configuration and performance of the data assimilation system. Q. J. R. Meteorol. Soc. Vol.137, pp. 553-597 (2011).
11. Buringh, P., "*Soils and soil conditions in Iraq*", Ministry of Agriculture, Baghdad, Iraq, 1960.
12. Kendall's Tau-b Correlation Coefficient
http://support.sas.com/documentation/cdl/en/procstat/63104/HTML/default/viewer.htm#procstat_corr_sect015.htm
13. Mathematics in Education and Industry (MEI), " Spearman's rank correlation", December 2007. <http://www.mei.org.uk/>
14. Yazdani Mohammad Reza, KhoshhalDastjerdiJavad, Mahdavi Mohammad and Sharma Ashish," Trend Detection of the Rainfall and Air Temperature Data in the Zayandehrud Basin.", Journal of Applied Sciences, vol.11, pp. 2125-2134 (2011).