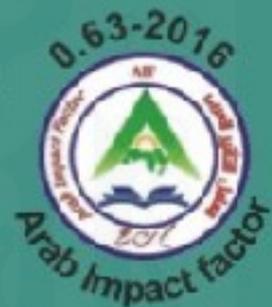




للعلوم الصرفة

- ★ تشفير الصور باستخدام طريقة الفوضوي اعتماداً على شدة وموقع بكسل
- ★ تحضير وتشخيص بعض قواعد شف المشتقات ثنائي هيدروبيريدين ومشتقات نتروأريل بايرازول في الوسط المائي
- ★ تحضير لاصق بابلوجي بوليمري دوائي لعلاج الجروح والالتهابات
- ★ دراسة كيموهيوية وتقدير كمي لبعض الفيتامينات الذائبة في الدهون في الجل المستخلص من نبات الصبار Aloe vera
- ★ تحضير المركبات الحلقية غير المتجانسة السداسية الكيتونية المشتقة من حامض الأيبورونين
- ★ تحضير مشتقات الأيميدات من عقاري (ميثا امينواسيتوفينون والبروموهكسين) واختبار فعاليتها ضد البكتريا
- ★ العوامل الكيميائية لمياه مجاري المجمع السكني في مدينة الدور



www.alutroha.com

تصدر عن دار الاطروحة للنشر العلمي

صاحب الامتياز
المشرف العام لدار الاطروحة

ابراهيم زيدان

معمدة من قبل

جامعة سامراء
جامعة غرب كردفان السودانية
الجامعة الليبية الكندية للعلوم الحديثة
جامعة الاستقلال الفلسطينية
جامعة الزهراء (ع) الايرانية
كلية الحكمة الجامعة
كلية المعارف الجامعة
كلية شط العرب الجامعة
كلية الإمام الكاظم (ع) للعلوم الاسلامية

المستشار القانوني

احمد عاصي ابراهيم

العلاقات العامة

اشواق جميل الاغا

محمد الصادق ابراهيم

مرتضى جبار

رقم الايداع في دار الكتب والوثائق ببغداد

(٢١٧٧) لسنة ٢٠١٦



رئيس التحرير

د. د. جليل كريم الخفاجي

هيئة التحرير

د. د. نادر فاضل حبوبي / الجامعة المستنصرية
د. د. حازم لويس منصور / الجامعة المستنصرية
د. د. هيفاء غازي رشيد / الجامعة المستنصرية
د. د. فريال محمد علي السلامي / الجامعة المستنصرية
د. د. زياد محمد عبود / الجامعة المستنصرية
د. د. هادي مدلول الميالي / جامعة القادسية
د. د. شوكت كاظم جواد الشكرجي / جامعة الكوفة
د. د. ابراهيم عمر سعيد الحمداني / جامعة تكريت
د. د. علي حسين حمود الموالي / جامعة البصرة
د. م. د. حسين علي خضر العيداني / جامعة البصرة
د. م. د. عبيد حسن عبد / جامعة الفلوجة
د. م. د. ميسون طارق توفيق / جامعة بغداد
د. م. د. عواطف رزوقي مزعل الدبيسي / الجامعة المستنصرية
د. م. د. بروج محمد رزوقي / جامعة ديالى
د. م. د. هناء كاظم موسى غزاي / جامعة البصرة
د. م. د. بشرى عبد المحسن عبد العزيز / جامعة البصرة
د. م. د. جنان عدنان عبد اللطيف البيروتي / جامعة بغداد
د. م. د. ابتسام خليفة جاسم / جامعة بغداد
د. م. د. مهند سامي العلواني / جامعة الزاوية الليبية

تعنون المراسلات باسم السيد المشرف العام :

العراق / بغداد / مكتب بريد بغداد الجديدة / ص. ب (٢٠٢١٦) al.utroha.magazin@gmail.com E-mail:

موبايل: 00964-7713965458 / 00964-7902714258 / 00964-7804765560

الهيئة الاستشارية العلمية الدولية

1. د. موسى جاسم محمد الحميش / رئيس جامعة سامراء
2. د. سيد علي فضل المولى / رئيس جامعة غرب كردفان السودانية
3. د. المبروك مفتاح ابو شينة / رئيس جامعة افريقيا للعلوم الانسانية والتطبيقية الليبية
4. د. عبد السلام عصمان بيت المال / رئيس الجامعة الليبية الكندية للعلوم الحديثة
5. د. وائل ابو صالح / جامعة الاستقلال الفلسطينية
6. د. انيسة خزعلي / رئيسة جامعة الزهراء (ع) الايرانية
7. د. جاسم محمد علي خلف التميمي / عميد كلية التربية للبنات / جامعة ديالى

شروط النشر في مجلة الاطروحة العلمية المحكمة

- تنشر المجلة البحوث العلمية في المجالات المعرفية المتعلقة بجميع العلوم في طبعاتها المتخصصة المذكورة في اعلاه بمنهجية البحث العلمي وخطواته المتعارف عليها عالميا بجميع اللغات بما فيها اللغة الكوردية على ان تكون مطبوعة بنظام (Word) ولم يسبق نشرها، وفي حالة قبوله يجب الا ينشر في اية دورية مندون اذن كتابي من رئيس التحرير.
- يجب الا يزيد البحث في جميع الاحوال عن (٢٠) عشرين صفحة بضمنها المراجع والحواشي والجداول والاشكال والملاحق على ان تكون في نهاية البحث لأسباب فنية تتعلق بالنشر، ويكون نوع الحرف المستخدم Arial- (ايريال) ١٤مثن البحث ويكون العنوان الرئيس بحجم ٢٤ بولد اما اسم الباحث ١٦ بولد واسم الكلية والجامعة ١٤ بولد، في حين يكون حجم حرف الهوامش والمصادر ١٢ بولد، وفي حال زيادة البحث عن عددا للصفحات المقررة يتحمل الباحث / الباحثة فرقا في الاجور عن كل صفحة زيادة، اما الصفحة الملونة فتكون اجورها بعشرة الاف دينار للعراقيين وللعرب والاجانب بعشرة دولارات.
- يكتب عنوان البحث بالإنكليزية ان كان البحث بالعربية ، وان كان بالإنكليزية او بأية لغة اجنبية اخرى تكتب ترجمته الى العربية .
- تكون الخلاصات مطبوعة باللغتين العربية والانكليزية او العربية والفرنسية او العربية والكوردية .
- ترسل البحوث على البريد الالكتروني للمجلة : al.utroha.magazin@gmail.com

اجور النشر لاغراض الترقية العلمية :

١ - بحث الترقية العلمية للعراقيين:

- ١٢٥ الف دينار+ اجور الاشتراك بأربع نسخ من المجلة (العدد الذي سينشر فيه البحث).
- يكون التسديد بحوالة لمن هو خارج بغداد باسم المشرف العام (ابراهيم زيدان خلف) .
- ملاحظة : يتحمل الباحث رسوم الحوالة .

اجور النشر من خارج العراق :

- للعراقيين ١٥٠ دولارا او مايعادلها باليورو + اجور الاشتراك باربع نسخ من المجلة (العدد الذي سينشر فيه البحث).
- للعرب والاجانب ٢٠٠ دولار او مايعادلها باليورو
- ملاحظة : يتحمل الباحث رسوم الحوالة .

يكون التسديد لمن هو خارج العراق بحوالة بنظام(الويسترن يونين) باسم المشرف العام

(IBRAHIM ZAIDAN KHALAF)

- ٢ - اجور النشر للبحوث الاخرى (لطلبة الدراسات العليا) على الا يتجاوز عدد صفحات البحث عن (١٤) صفحة فولسكاب بضمنها المراجع والحواشي والجداول والاشكال والمباحث ويكون حجم الحرف (١٤) ، وعند زيادة الصفحات عن العدد المقرر يتحمل الباحث/ الباحثة فرقا في الاجور عن كل صفحة .
- داخل العراق : ١٠٠ الف دينار + اجور الاشتراك بأربع نسخ من المجلة (العدد الذي سينشر فيه البحث).
- من خارج العراق : ١٠٠ دولار او ما يعادلها باليورو

ملاحظة مهمة جدا

- في حال رفض البحث من قبل الاساتذة المحكمين لعدم صلاحيته للنشر ، تعاد اجور النشر للباحث بعد اقتطاع مبلغ مكافاة الاستاذ المقوم ورسوم الحوالة عند اعادة المبلغ اليه .

رسوم (موافقة النشر) :

-دعما للباحثين وفي مقدمتهم طلبة الدراسات العليا تكون رسوم (موافقة النشر) فقط بخمسين الف دينار للعراقيين و ١٠٠ دولار للعرب والاجانب .
- تكون الرسوم اعلاه بمثابة مقدمة لأجور نشر البحث في حال رغبة الباحث / الباحثة مستقبلا في نشر بحثه / بحثها .

للتواصل معنا على هواتفنا ايضا (فايبر وواتس اب ايضا) :

00964-7713965458

00964-7902714258

أو زيارة مقرنا في بغداد الجديدة / مجمع سرمن رأى / مجاور شركة الطيف للتحويل المالي
/ مقابل مطعم النعمان / الطابق الارضي

موقع المجلة :

على لنكد ان : https://www.linkedin.com/home?trk=nav_responsive_tab_home

<https://twitter.com>

على تويتر :

❖ نبذة تاريخية ❖

(مجلة الاطروحة)

تصدر المجلة في بغداد عن (دار الاطروحة للنشر العلمي) بموافقة وارشاف وزارة التعليم العالي والبحث العلمي ، وقد استأنفت اصدارها في آب عام ٢٠١٦ بعد توقفها عام ٢٠٠٣ بسبب ظروف الاحتلال الامريكي للعراق ومانجم عنه من دمار وقتل وتهديد لأساتذة الجامعات واغتيال لبعضهم ، علما صدر منها ستة اعداد ما بين عامي ٢٠٠٢ - ٢٠٠٣ حين كانت تصدر بصيغة ملحق لمجلة (كلية المعلمين) بالجامعة المستنصرية ، لكون النظام السابق لا يسمح للأشخاص بإصدار المطبوعات ، ثم حصلت موافقة معالي وزير التعليم العالي والبحث العلمي (الاستاذ الدكتور عبد ذياب العجيلي) في عام ٢٠٠٩ على استئناف اصدارها مجلة مستقلة بإشراف الوزارة ، فصدر عددها الاستثنائي الاول في آب عام ٢٠١٦ بعد اكتمال اجراءات تسجيلها لدى المركز الدولي لتسجيل الدوريات فحصلت على التصنيف الدولي (ISSN2518-0606) ، ثم حصلت على معامل التأثير العربي (Arab impact 0.63-2016) ، وقد اعتمدت من قبل لجنة الترقيات العلمية في وزارة التربية ، ولدار الاطروحة للنشر العلمي ومجلتها موقع الكتروني (www.alutroha.com)

- تصدر المجلة حاليا الان بأربع طبعات متخصصة في العلوم التالية :

- ١ - مجلة الاطروحة للعلوم الانسانية المحكمة
- ٢ - مجلة الاطروحة للعلوم الصرفة المحكمة
- ٣ - مجلة الاطروحة للعلوم التطبيقية المحكمة
- ٤ - مجلة الاطروحة للعلوم الهندسية والتكنولوجيا المحكمة
- ٥ - مجلة الاطروحة للعلوم الطبية والصحية والصيدلة المحكمة

اهداف المجلة :

- تسعى الى خدمة البحث العلمي وتنميته لدى اعضاء الهيئات التدريسية وطلاب الدراسات العليا من دون تمييز في الجنسية او العرق او الدين او الطائفة او القومية .
- تسعى الى حفظ الحقوق العلمية والفكرية والثقافية للباحثين من خلال نشرها وتوثيقها .

فهرست العدد

الصفحة	المـبحـوث	اطروحتنا
٩	بـقـلـم المـشـرف العـام	لماذا هذه الطبعة؟
		ت
١١	أ.د. زياد محمد عبود زينب محمد عيسى	١ - تشفير الصور باستخدام طريقة الفوضوي اعتماداً على شدة وموقع بكسل
٢١	م.م. معاذ جبار طرفة م.م. احمد خالد حسين	٣ - تحضير وتشخيص بعض قواعد شف لمشتقات ثنائي هيدروبيريدين ومشتقات نتروأريل بايرازول في الوسط المائي
٤٩	أ.د. فريال محمد علي محمد علوان فرحان مريم عبد الغفور أحمد	٤ - تحضير لاصق بايلوجي بوليمري دوائي لعلاج الجروح والالتهابات
٦٣	أ.م. خلف فارس عطية السامرائي م. نهى علي هادي السامرائي	٥ - دراسة كيموحيوية وتقدير كمي لبعض الفيتامينات الذائبة في الدهون في الجل المستخلص من نبات الصبار Aloe vera
٧٥	أ.م.د. غزوان حسن عبد الوهاب أ.م.د. هلال مسعود عبدالله م.م. معن زيدان خلف	٦ - تحضير المركبات الحلقية غير المتجانسة السداسية الكيتونية المشتقة من حامض الايبوبروفين
٨٥	أ.م.د. ملاذ خلف رشيد اسامة محمد مهدي	٧ - تحضير مشتقات الاليميدات من عقاري(ميثا امينواسيتوفينون والبروموهكسين) واختبار فعاليتها ضد البكتريا
١٠١	أ.م.د. ياسين حسين عويد م. أفراح طعمة خلف	٩ - العوامل الكيميائية لمياه مجاري المجمع السكني في مدينة الدور

اطروحتنا

لماذا هذه الطبعة ؟



صاحب الامتياز

المشرف العام لدار الاطروحة

والتطبيقية واسع جدا ، ولا بد من الفصل بينهما ليأخذ كل حقل مجاله في نشر البحث العلمي ، ومن هنا عقدنا العزم بعد الاتكال على الله سبحانه وتعالى وتشجيع الباحثين في الجامعات العراقية الذين وجدوا في طبقات مجلة الاطروحة متنفسا في فضاء اوسع بعيدا عن مزاجية وسلطة بعض لجان الترقيات العلمية المركزية التي ضيقت على

بهذه الطبعة تكون (مجلة الاطروحة العلمية المحكمة) قد اقتربت من التخصص اكثر في طبقاتها ، فبعد ان انطلقت بطبعتها الخاصة بالعلوم المصرفية والتطبيقية حال صدور طبعتها المتخصصة بالعلوم الانسانية ، وجدت ان من المناسب جدا للباحثين ان يجدوا بحوثهم منشورة في طبعة اكثر تخصصا من ذي قبل ، فمجال العلوم المصرفية

عن الالاف من الباحثين العراقيين الذين وجدوا فيها المنقذ من سلطة وسطوة بعض هذه اللجان ، ولاننكر هنا استجابة وتفاعل بعض اللجان في الجامعات العراقية مع (مجلة الاطروحة) واستقبالهم لها بتقدير واهتمام كبيرين ، فبعضها اكتفى ببعض الملاحظات لاعتمادها والبعض وجد فيها منبرا عراقيا علميا جديدا لنشر البحث العلمي فسارع الى اعتمادها كما فعلت (جامعة سامراء) الموقرة التي وجدنا فيها عقليات علمية وطنية متنورة نظيفة للغاية لاتفكر الا بدعم المطبوع العلمي العراقي الذي يخدم باحثها ويوفر لهم فرصة كبيرة في النشر ، وبعضهم فتح لها قلبه قبل باب مكتبه الرسمي وطالبنا بمفاتحته لاعتمادها ، في حين وجدنا اصحاب المصالح الضيقة قد افتعل العراقي امام المجلة والتي سرعان ما ستزول امام الواقع الجديد ، وان غدا لناظره قريب .

الكثير من الباحثين فرصة الحصول على استحقاقهم في الترقية العلمية بسبب التعليمات التي وضعها البعض متجاهلا تعليمات وزارة التعليم العالي والبحث العلمي الموقرة ، حتى وجدنا البعض من هذه اللجان قد خالف اعمام الوزارة الموقرة وحرم الباحث من حقه في اختيار المجلة العلمية لنشر بحثه فيها ، فهذه اللجنة ترى في مجلة الاطروحة على سبيل المثال (مجلة اهلية) وان استأنفت اصدارها بموافقة الوزارة ، والبعض يرى انها غير معتمدة من قبل الوزارة في الترقية العلمية وكأن اعمام الوزارة الذي سبق استئناف صدورها بعام غير مفهوم بالنسبة له ، وهو يعلم جيدا ان الاعتماد ابتداء من ٦ تموز عام ٢٠١٥ قد اصبح من صلاحية الجامعات ولا علاقة للوزارة به لا من قريب او بعيد ، وكل هذه الذرائع الوهمية انما لمحاربة المجلة التي كسرت الحصار

Encrypt images using chaotic depending on the intensity and location of the pixel

تشفير الصور باستخدام طريقة الفوضى

بالاعتماد على شدة وموقع بكسل

Prof. Dr. Ziad M. Abood

Zainab M. Essa

Al-Mustansriyah University- College of Education- 2016

Abstract

In any communication, security is the most important issue in today's world. The information security has become one of the most significant problems in data communication. Lots of data security and data hiding algorithms have been developed in the last decade. Cryptography and steganography are the two major techniques for secret communication. In this paper, the secret text is first encrypted by using chaotic which has very good performance and is a most powerful technique. Now this encrypted text is embedded using LSB method. Our proposed system gives two stages of security for secret. The main aim of proposed method to increase security of embedding and extraction phase using chaotic encryption, steganography and change pixel. In order to evaluate performance the proposed algorithm performs series of tests. These tests include, PSNR and MSE.

Keywords: *Cryptography, Steganography, chaotic.*

المستخلص:

يعد عامل الأمانة في أي اتصال من أهم العوامل المهمة في وقتنا الحالي. أصبح أمن المعلومات واحدة من أهم المشاكل في نقل البيانات. وقد وضعت الكثير من أمن البيانات والمعلومات وخوارزميات الاخفاء في العقد الماضي. يعد التشفير وإخفاء المعلومات نوع ان من التقنيات الرئيسية للاتصالات السرية دون الكشف عن المعلومات المنقولة. في هذه الدراسة، تم تشفير نص السريل أول مرة باستخدام

نظرية الفوضى التي تمتاز بأداء قوى وصعب عن طريق تشفير نص مشفرة باستخدام طريقة LSB . والهدف الرئيسي من الطريقة المقترحة هي زيادة الأمن في إخفاء وتشفير المعلومات ثم مرحلة استخراج باستخدام التشفير الفوضى، إخفاء المعلومات وتغيير موقع بكسل للصورة التي استخدمت كغطاء للاخفاء المعلومات. وتم حساب PSNR وmse من أجل تقييم أداء الخوارزمية المقترحة.

1- Introduction

Since the beginnings of human information transfer, the wish to communicate in secrecy has existed. Whether planning a surprise birthday party or overthrowing a government, exchanging information in secret is essential. There has been multi solutions to this problem, the most usually used and investigated being "cryptography" [1].Historically, sensitive data has been protected using encryption.

Encryption uses powerful mathematics to convert plaintext into an unreadable cipher text that is transmitting over a channel to the recipient [2]. When a message is encrypted it is done so using a "secret key". To decrypt a message, the secret key is used to reverse the operation. For an ease dropper to defeat the system he or she must get the secret key. Typically it is supposed that this must be done by searching through the entire key space; a so

called “brute-force” attack. As this is a very time consuming endeavor, the “encrypted message” is considered safe [1][3]. Second method of information transfer, called “steganography” is the art of hiding information in ways that prevent the detection of hidden messages. It includes a vast array of secret communication methods that conceal the very existence message. Steganography has its place in security. It is not intended to replace cryptography but supplement it. Hiding a message with steganography methods reduces the chance of a message being detected. If the message is also encrypted then it provides another layer of protection. Therefore, some stenographic methods combine traditional cryptography with steganography, the sender encrypts the secret

message prior to the overall communication process, as it is more difficult for an attacker to detect embedded cipher text in a cover. Consequently strong steganography systems do not need prior encryption stage [4].

2- Chaotic System

A chaotic system is a nonlinear deterministic dynamical system which exhibits pseudorandom behavior. The output values of chaotic systems vary depending on specific parameters and initial conditions. Different parameter values yield different periods of oscillations at the output of the systems [5].

Signals of chaotic are cannot be very predictable and “random-likenature”, that more attraction characteristic of “deterministic chaotic systems” it could lead tonovel (engineering) applications. A few of the common characteristics

between “chaos and cryptography” are being sensitive to “variables and parameters changes”. The significant dissimilarity between “chaos and cryptography” located on the fact, “chaos” use the system are recognized only on “real numbers”, however “cryptography” use the system are recognized on “finite number of integers”. Though, therefore we believe that the disciplines learned from each other. [6] A chaotic map is a function of its domain and

range in the same space, and the starting point of the trajectory is called the “initial value (condition)”. Chaotic dynamics have a unique attribute that can be seen clearly by imagining the system starting twice with slightly different initial conditions. Chaos theory attempts to explain the result of a system that is sensitive to initial conditions, complex, and shows unpredictable behavior. [7] The following types of chaotic map: Logistic Map, Henon Map and Lorenz System.

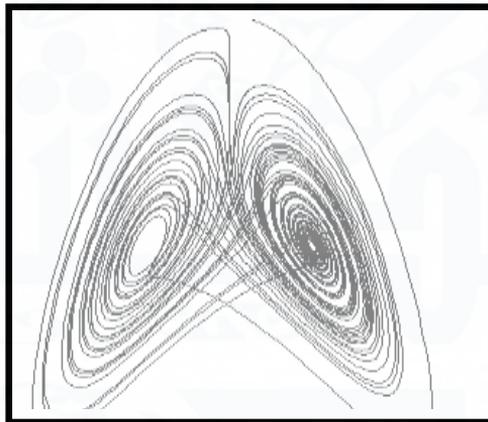


Fig.1 The chaotic attractor of Lorenz when $(a= 10, r = 28, b= 8/3, x=0.000992, y=1$ and $z=0.000993)$.

Steganography with Images

The “stego-image” is last product after secret message is inserted in “cover object”. Secret message will be hidden in a “cover-image” by applying an inserted algorithm to create a “stego-image”. The transfer of the “stego-image” via a communication channel is implemented via a sender to a receiver. [8, 9] To show up the covert message that is hidden via the sender, the receiver wants to have the de-stego algorithm which is parameterized via a “stego-key” to abstract the secret message. That is the purpose of a “steganographic” system where an attacker who does not holding the “stego-key” or the name of file to accessing it absolutely will not be capable to decide whether the file is even present. [10] In an effectual

“steganographic system”, a typical cover medium should not be distinguishable from a stegoobject.

“Steganography Mechanism Digital images” has be commonplace and nowhere are these images more prevalent than on the WWW in the Internet. The “digital images” use as a carrier medium is appropriate for hiding data because of their insensitivity for the human visual system (HVS) [12]. that large number for web pages are impressively advanced with “color images” and thus Internet users browsing during the web no longer observe to sites having images or to the downloading of images and information files from the Web. Besides, there is a big number of plenty bits in an image. The plenty bits for an object are those bits that can be changed but the change cannot be visibly noticed via human eyes [13]

3- The Proposed Method

This paper provides an overview of the proposed system, presenting the images used in this study and these images on

different dimensions and with file format (PNG) and with Color model (CMYK, YIQ). Table (1) contains CMYK images and YIQ.

Table (1) RGB and HSV images dataset



Table (2) Cover images size and models

No. images	Size images	Color model
#1-	2718*1808	CMYK
#2-	1280*1024	CMYK
#3-	2560*1600	CMYK
#4-	2718*1808	YIQ
#5-	1280*1024	YIQ
#6-	2560*1600	YIQ

3-1 Diagram of proposed system

The proposed system consists of the technique that used encryption text,

steganography and change pixel by (cross correlation, Intensity) and images quality calculation as shown in figure (2):

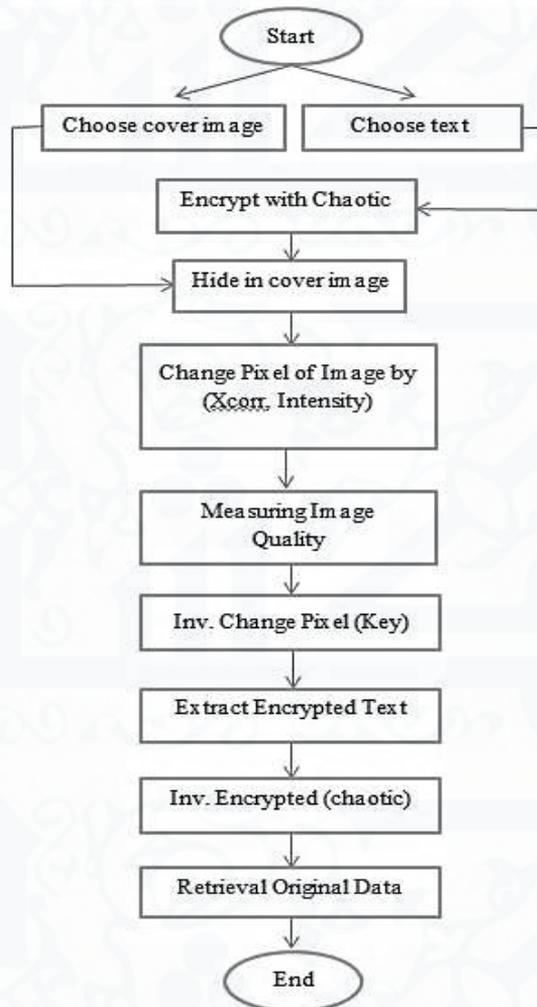


Fig.2 The proposed system

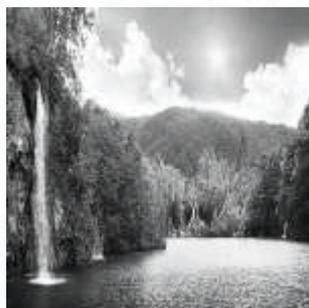
4- Results and Discussions

It will be review the results that were obtained through the implement chaotic encryption method with LSB and change pixel. Cross correlation in this method, matching region

change in two images (stego-image (full), template), must be the full image larger than template image. Change pixel intensity In this method calculate mean, mode and median, for image after divided image to blocks,

these blocks equal size and then add threshold to each block. The performance of the proposed approach has

been studied using two kinds of measures (PSNR, MSE). Shows in tables (3, 4):



Template for CMYK

Template for YIQ

Fig.3 Shows template (CMYK, YIQ)

Table (3) CMYK, YIQ cross correlation change

Image no.	PSNR _{RED}	MSE _{RED}	Color model
#1-	99	0.8247	CMYK
#2-	99	1.2303	CMYK
#3-	99	1.1231	CMYK
#4-	99	0.7130	YIQ
#5-	99	1.4740	YIQ
#6-	99	0.6171	YIQ

Table (4) CMYK, YIQ threshold change

Image no.	PSNR _{RED}	MSE _{RED}	Color model
#1-	27.0312	128.8118	CMYK
#2-	26.8829	133.2889	CMYK
#3-	26.9928	129.9578	CMYK
#4-	26.8819	133.3175	YIQ
#5-	26.9840	130.2201	YIQ
#6-	26.9295	131.8663	YIQ

We observed that PSNR of the tested images using the proposed cross correlation change has maximum value (99 dB). MSE of the tested images using the proposed cross correlation change has minimum value (0.6171).

Conclusions:

This paper presented a description of increase security. The algorithm is employed effectively over an insecure channel and working against attacks by producing high

imperceptible stego-images. Apply chaotic encryption give better result with change pixel (cross correlation, Intensity) depended on measurement results (PSNR and MSE). Chaotic encrypt different size of texts that contains numbers, letters and special character. In additional, used LSB method for hide-encrypted data in cover images with models (CMYK, YIQ), format (PNG).

References

- [1] IkhlasFalihAlsudany," Analysis and Detection of Information Hiding in Digital Images", M.Sc., University of Technology, 2006.
- [2] Neenu Daniel, Lini Abraham, An improved Color Image Encryption Algorithm with Pixel Permutation and Bit Substitution, IJRET: International Journal of Research in Engineering and Technology Vol. 02 Issue: 11, Nov-2013.
- [3]Mohammad Ali, AmanJantan, Image Encryption Using Block-Based Transformation Algorithm, IAENG International Journal of Computer Science, vol. 35, issue 1. pp. 15-23, 2008.
- [4] Najla'aAbdHamza Muhsassan, New Robust Information Hiding Technique, MSc. University of Technology, 2005.
- [5] Ghada S. Karam, Ziad M. Abood , Rafal N. Saleh,

- Enhancement of Underwater Image using Fuzzy Histogram Equalization, International Journal of Applied Information Systems. Vol 6, No. 6, November 2013.
- [6] A. V. Prabu, S. Srinivasarao, TholadaApparao, M.JaganmohanRao, K. BabuRao, Audio Encryption in Handsets, International Journal of Computer Applications, Vol. 40, No.6, February 2012.
- [7] Mina Mishra and V. H. Mankar, Message Embedded Cipher Using 2-D Chaotic Map, International Journal of Chaos, Control, Modeling and Simulation (IJCCMS) Vol. 1, No.1, July 2012.
- [8] Ziad M Abood, Edges Enhancement of Medical Color Images Using Add Images, IOSR Journal of Research & Method in Education, vol.2, 4, 52-60, 2013.
- [9] Mahmoud Maqableh, A Novel Triangular Chaotic Map (TCM) with Full Intensive Chaotic Population Based on Logistic Map, Journal of Software Engineering and Applications, 2015.
- [10] Pritha Roy and AsokeNath, New Steganography approach using encrypted secret message inside Audio and Video media, International Journal of Advance Research in Computer Science and Management Studies, Vol. 2, Issue 12, December 2014.
- [12] G. Viji and J. Balamurugan, LSB Steganography in Color and Grayscale Images without using the Transformation, Bonfring International Journal of Advances in Image Processing, 2011.
- [13] C. P.Sumathi¹, T. Santanam and G. Umamaheswari, A Study of Various Steganographic Techniques Used for Information Hiding, International Journal of Computer Science & Engineering Survey (IJCSES) Vol. 4, No.6, December 2013.

تحضير وتشخيص بعض قواعد شف

لمشتقات ثنائي هيدروبيريدين

ومشتقات نترواريل بايرازول في الوسط المائي

Synthesis and Characterization of Some Schiff-bases for DiHydroPyridine derivative and nitro aryl pyrazole derivatives in the Aqueous Medium

م.م. معاذ جبار طرفة

م.م. احمد خالد حسين

جامعة سامراء - كلية التربية - قسم الكيمياء

E-mail : muathjabbar@gmail.com

A.M. Muath Jabbar Tarfa

A.M. Ahmed Khaled Hussain

Chemistry Department – College of Education – University of Samarra

الخلاصة

تتضمن هذه الدراسة تحضير مشتق ثنائي هيدروبيريدين (1) (DHP) بواسطة تفاعل الغلق الحلقي للهكسامين مع الاستيل اسيتون بوسط مائي ، ومن ثم تحضير قواعد شف من التكاثف بينمشتق (DHP) المحضّر مع الهيدرازين المائي بنسب مولية مختلفة ، كذلك تحضير مركب ثنائي مثيل بايرازول بوسط مائي بواسطة تفاعل الغلق الحلقي للاستيل اسيتون مع الهيدرازين المائي ومن ثم تكاثف هذا المشتق مع معوضات نتروفينيلبنزالديهايد لانتاج نترواريلبايرازول متعدد التعويض. شخّصت المركبات المحضرة طيفياً باستخدام طيف الاشعة تحت الحمراء (FT-IR) وباستخدام طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون H^1 -NMR وللكاربون C^{13} -NMR.

الكلمات المفتاحية: ثنائي هيدروبيريدين (DHP) ، استيل اسيتون ، الغلق الحلقي ، هكسامين ، الوسط المائي ، قواعد شف ، نتروبايرازول ، مشتقات البيرازول .

Abstract

The present study includes preparation of dihydropyridine derivative (DHP) (1) by the ring-closure reaction between acetylacetone and (hexamine) in aqueous medium, and then synthesis of some new Schiff-bases by the condensation reaction of DHP derivative with hydrazine hydrate with different molar ratios. And involves preparation of dimethylpyrazole in aqueous medium by the ring-closure reaction between acetylacetone and hydrazine hydrate and then condensation reaction of the synthesized pyrazole with nitro benzaldehydes to get nitroarylpyrazole-multisubstituents. These new synthesized derivatives were verified by (FT-IR, H^1 -NMR, C^{13} -NMR).

KeyWords : Dihydropyridine , Acetylacetone , Ring-Closure , Hexamine , Aqueous medium, Schiff bases, nitropyrazole, Pyrazole derivatives.

المعالجة الكيميائية لامراض السرطان
المقاوم لعدة ادوية ، (multidrug-
resistance-reversing
agents) وكمضاد للتدرن البكتيري
وكمضاد للصرع [2] وكمضاد للالتهابات
[3] وكمهدئ للألام [4] وفي علاج
الذبحة الصدرية [5] الى جانب استخدام
مشتقاته كعوامل مختزلة ناجحة وفعالة
لكثير من مركبات الكيتو [6] وكمثبطات
P-glyco بروتينات [7].

حضرت مشتقات ثنائي هيدروبيريدينات
اول مرة بطريقة هانتزش بوجود حامض
الخليك او التصعيد بالأيثانول لفترة طويلة
معطية ناتجاً قليلاً [8] ، اجريت تحسينات
على طريقة تحضير هذه المشتقات مثل

١. المقدمة Introduction

يتكون مركب ٤،١-ثنائي هيدروبيريدين
من حلقة اروماتية سداسية تكون فيها ذرة
النتروجين واقعة في الموقع رقم (1)
وتكون مشبعة في الموقعين ٤،١ من الحلقة
ويشار لها اختصاراً (1,4-DHP)
وتتملك فعالية حيوية متنوعة [1] اذ تعد
هذه المشتقات الاكثر شهرة بسبب
امتلاكها مدى واسع من التأثير الحيوي
والعلاجي من بين الايزومرات الخمسة
الممكنة نظرياً لثنائي هيدروبيريديناتاذا
استخدمت كعامل منظم لقناة الكالسيوم
(calcium-channel
modulating agent) في معالجة
امراض القلب والاعوية الدموية وفي

تجاه مشتقات البايرازول المعوّضة بحلقات نتروأريل المتنوعة [39].

شمل التوجه المعاصر للكيمياء وللتطبيقات الكيميائية تطوير عمليات كيميائية حديثة وآمنة بيئياً اذ نال استخدام الماء كمذيب اهتماماً خاصاً لدى الباحثين في الكيمياء الخضراء كمذيب صديق للبيئة [40-46] و اسفر استخدامه بديلاً عن المذيبات العضوية الخطرة المعروفة عن فوائد متعددة مثل سهولة انجاز التجربة و رخص الكلفة وكفاءة عالية وفي كثير من التفاعلات العضوية المتضمنة متفاعلات ذائبة بالماء كما يوفر أمان من الحريق وتحسين الطرائق العامة للاصطناع المعتمد على توافر المواد الاولية في الوسط المائي [47-49] وسهولة عزل الناتج وزيادة انتقائية مدى واسع من التفاعلات العضوية وزيادة سرعة التفاعل [50].

تهدف هذه الدراسة الى تحضير بعض قواعد شف من تكاثف مجموعة الاستيل لمشتق ثنائي هيدروبيريدين مع مجموعة الامين للهيدرازين المائي بالتسخين لما لقواعد شف من اهمية و تطبيقات واسعة في المجال الحيوي كالبروتينات وفي بناء السكريات الالديهيدية المحفزة انزيمياً وفي تفاعلات حذف مجموعة

تكاثف الالديهيدات واملاح الامونيوم وبيتا-كيتواسترات بوجود احماض لويس [9,10] او احماض برونشتد [11-13] او الاحماض الصلبة [14] او القواعد [15,16] او العوامل المساعدة الحيوية [17,18] او العوامل المساعدة العضوية [19] او السوائل الايونية [20,21] كمعوامل مساعدة. وقد جذب استخدام الوسط المائي بغياب او بوجود العوامل المحفزة حديثاً اهتمام الباحثين كونه آمن بيئياً اذ يستمر البحث عن طرق تحضير كفوءة تحت ظروف لطيفة هدفاً منشوداً [22-25].

كما تعد مشتقات البايرازول صنف مهم من المركبات المستخدمة في صناعة الأدوية [26] وكمواد علاجية لأمراض متعددة كما استخدمت بنجاح في الأدوية المستخدمة تجارياً، وابدت مشتقات البايرازول متعدد التعويض الحاملة لمجموعة النترو كمعوض على حلقة الفني لترابط وثيق مع مستقبلات الاستروجين (ER) بنوعها $ER\beta$, $ER\alpha$ [27]

بالأضافة الى فعاليات حيوية اخرى مهمة ومتنوعة [28-34] وأدى هذا الى زيادة الأبحاث في كيمياء الحلقات غير المتجانسة في السنوات الأخيرة المكرسة

NMR bruker 400 MHz
وباستعمال ثنائي مثيل سلفوكسايد
(DMSO) كمذيب . وقيست درجات
الانصهار باستخدام جهاز من نوع
Melting point SMP30)
(Stuart).

Methods of التحضير ٢,٣ synthesis

١,٣,٢ تحضير مشتق ثنائي

هيدروبيريدين-3,5(1)

diacetyl-1,4-dihydro-
2,6-dimethylpyridine
اضيف 5 g (0.05 mole) من الاستيل
استون تدريجياً بواسطة قمع فصل الى
محلول 0.0875 g (0.00625
mole) من الهكسامين المذاب في 25
mL من الماء المقطر مع رج حتى حصول
التجانس ، يكمل حجم المزيج الى 50
mL بالماء المقطر ويرج بلطف حتى
الحصول على محلول شفاف ، بعد ذلك
يحفظ المزيج عند درجة حرارة 3 ± 30
 $^{\circ}\text{C}$ لمدة ٣ ايام اذ تتكون بلورات ابرية
صفراء قصيرة التي تنتج عند اعادة بلورتها
من الايثانول بلورات ابرية صفراء متألقة
رقيقة بنسبة ناتج 53% تنصهر عند درجة
 $196-198$ c $^{\circ}$ مع تفكك [52].

١,٣,٢ تحضير قاعدة شف-3(2)

Acetyl-5-hydrazonoethyl-

الكاربوكسيل [51] ولتحضير مشتقات نثرو
اريل بايرازول متعدد التعويض لما لهذه
المركبات من مدى واسع ومتنوع من
التطبيقات الدوائية والعلاجية.

٢. الجزء العملي Practical part

٢,١. المواد الكيميائية Chemicals

استعملت في هذه الدراسة مجموعة
من المواد الكيميائية ذات النقاوة
العالية وهي :-

Acetylacetone ، Hexamine

، Hydrazine monohydrate

، Abs.Ethanol ،

Nitroaldehydes

جهازت جميعها من شركة

Santa cruz الامريكية .

٢,٢. الاجهزة Instruments

لتحديد صحة الصيغ الكيميائية

للمركبات المحضرة استعملت الاجهزة
التالية :-

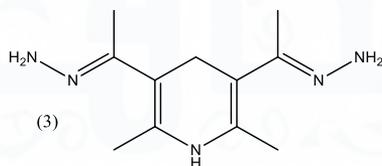
سجلت اطياف الاشعة تحت الحمراء
باستخدام جهاز من نوع (Shimadzu

Infrared
Spectrophotometer Fourier
Transform FTIR-8400S)

ضمن المدى (٤٠٠٠-٦٠٠) سم^{-١}
باستخدام اقراص KBr ، وسجلت اطياف
الرنين النووي المغناطيسي للبروتون
وللكاربون^{١٣} باستخدام جهاز من نوع

dihydro-2,6-
dimethylpyridine

حُرْك مزيج من 0.001 g (0.36
mole) من مشتق ثنائي
هيدروبيريدين (1) مع 0.2 mL من
الهيدرازين المائي 80% باستخدام
محرك مغناطيسي لمدة ساعتين
بدرجة حرارة الغرفة للحصول على
بلورات صفراء لامعة تنصهر بدرجة
c° 246-249 بنسبة ناتج 40%.

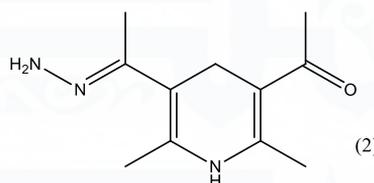


3,5-dihydrazoneoethyl-1,4-
dihydro-2,6-dimethylpyridine

2,6-dimethyl-1,4-
dihydropyridine

حُرْك مزيج من 0.001 g (0.36
mole) من مشتق ثنائي هيدروبيريدين (1)
مع 0.1 mL من الهيدرازين المائي
80% باستخدام محرك مغناطيسي لمدة
نصف ساعة بدرجة حرارة الغرفة للحصول
على بلورات صفراء تنصهر بدرجة -208
c° 210 بنسبة ناتج 61%.

٢،٣،٣ تحضير قاعدة شف -3,5 (3)
dihydrazoneoethyl-1,4-



3-Acetyl-5-hydrazoneoethyl-2,6-
dimethyl-1,4-dihydropyridine

رقم المركب	المعوض	الصيغة الكيميائية	اللون	درجة الانصهار °م	المنتج %
٢	3- hydrazoneoethyl	C ₁₁ H ₁₇ N ₃ O	اصفر	208- 210	61
٣	3,5- dihydrazoneoethyl	C ₁₁ H ₁₉ N ₅	اصفر لامع	246- 249	40

جدول (1): بعض الخصائص الفيزيائية لقواعد شف (2,3) المشتقة من ثنائي

هيدروبيريدين (1) المحضرة

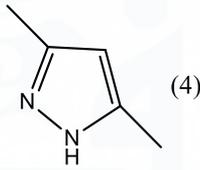
التجفيف تساوي 71% تنصهر عند درجة حرارة [52] 107-108 c°.

٢،٣،٥ تحضير مشتقات 2-) (nitrophenyl,hydroxyl)meth-4-yl 3,5dimethyl-1H-pyrazole (5-7) مَزَج (mmole) 3 (0.3168 g) من مشتق البايرازول (4) مع مولات متكافئة من نثروالديهايد (0.5 g) في دورق دائري ويذاب المزيج في 30mL من الايثانول ويجرى تصعيد لمدة ٣ ساعات بعد ذلك يبخر المذيب تحت الضغط المخللخ و يتم جمع الناتج المطلوب وغسله بالماء المقطّر وتعاد بلورته من الايثانول مع استخدام الفحم المنشط للحصول على مشتقات نثروأريلبايرازول (5-7).

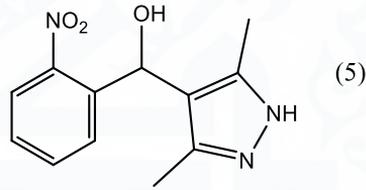
٢،٣،٤ تحضير المشتق ٣ و٥- ثنائي مثيل

1H-بايرازول (4)

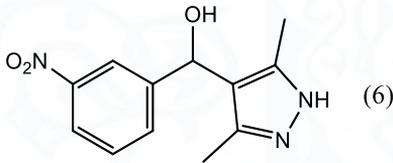
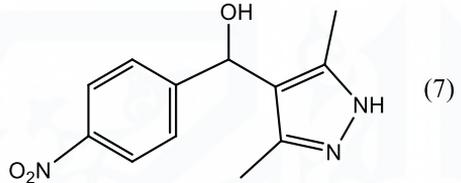
مَزَج الهيدرازين المائي (42.84%) 80% (mmole) في 40 mL من مزيج ١:١ ماء مقطّر: ميثانول واضيف الاستيل اسيتون 4.4 mL بنفس النسبة من المولات تدريجياً مع تحريك مغناطيسي ، تُرك المزيج لمدة نصف ساعة عند درجة حرارة الغرفة ثم وُضع في حمام ثلجي لمدة ٢٤ ساعة بعد ذلك يتكون راسب ابيض جُمع بالترشيح. يؤدي تخفيف المزيج الأصلي بأضافة 40 mL اخرى من الماء المقطّر للحصول على كمية اخرى من مشتق البايرازول المذكور. اعيدت البلورة بالماء المقطّر وكانت درجة انصهار البلورات اللامعة الابرية بعد



3,5-dimethyl-1H-pyrazole



2-(nitrophenyl,hydroxyl)meth-4-yl 3,5-dimethyl-1H-pyrazole

2-(nitrophenyl,hydroxyl)meth-4-yl
3,5-dimethyl-1H-pyrazole2-(nitrophenyl,hydroxyl)meth-4-yl
3,5-dimethyl-1H-pyrazole

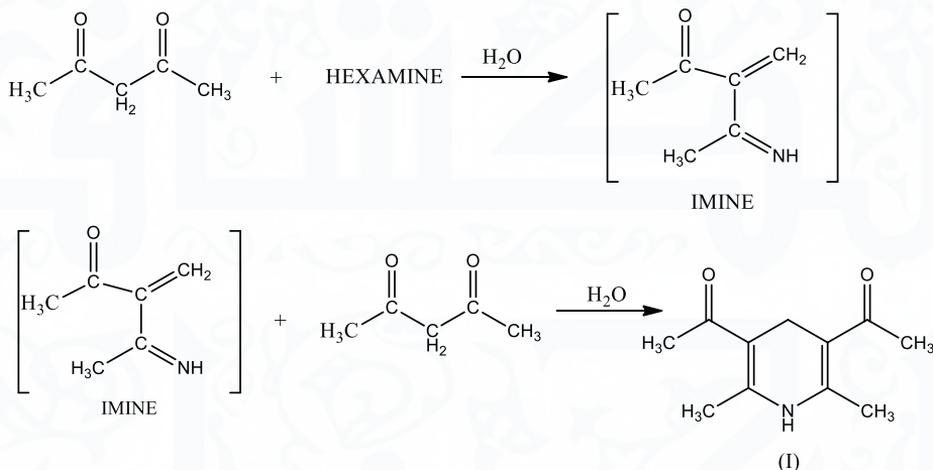
جدول (2): بعض الخصائص الفيزيائية لمشتقات البيرازول (5-7) المحضرة

رقم المركب	المعوض	الصيغة الكيميائية	اللون	درجة الانصهار °م	المنتوج %
5	-(nitrophenyl,hydroxyl)meth-4-yl	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O ₃	برتقالي فاتح	90-92	55
6	-(nitrophenyl,hydroxyl)meth-4-yl	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O ₃	اصفر - برتقالي	100-101	59
7	-(nitrophenyl,hydroxyl)meth-4-yl	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O ₃	برتقالي	107-110	62

٣. النتائج والمناقشة

تعاني مشتقات الاستيل من تفاعل تكاثف مع مشتقات الهيدرازين، وتتضمن ميكانيكية التفاعل هجوم باحث عن النواة لأحدى ذرتي نتروجين الهيدرازين على ذرة كاربون مجموعة الكاربونيل متبوعة بحذف جزيئة ماء مؤدياً الى تكوين قواعد شف .

ويتوقع ان يتكون مشتق ثنائي هيدروبيريدين (I) حسب الميكانيكية الأتية [39]:-

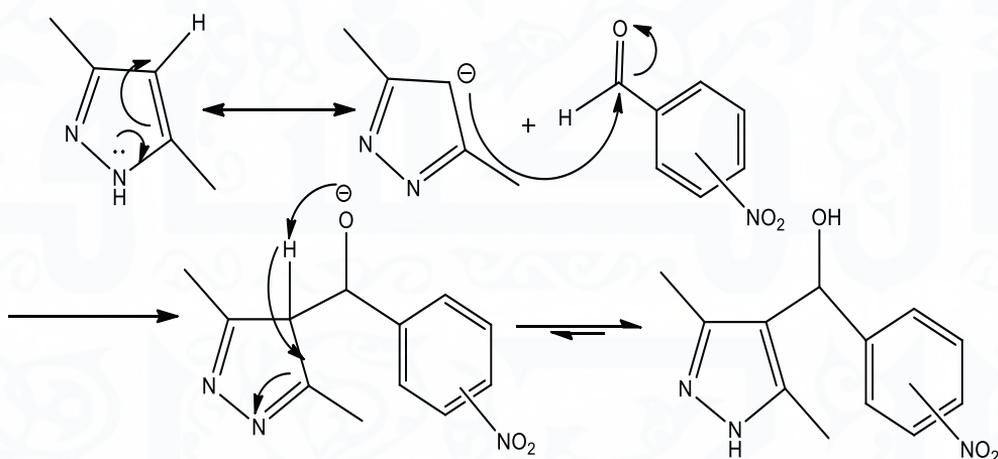


بالأستفادة من ذرة هيدروجين فعّالة على الموقع ٤ من حلقة البايرازول الأروماتية [54] كجزء باحث عن النواة للحصول على معوض انترواريلبايرازول (5-).

7)

يتوقع حصول التفاعل حسب الميكانيكية الآتية [54]:-

كما استخدمت مركبات 3,1-ثنائي كيتونات والهيدرازينات لتحضير مشتقات البايرازول [53] حيث انجز تحضير مشتق البايرازول في وسط مائي وتضمّن التحول تفاعل الاضافة الحلقية المباشرة 3,1-ثنائية القطب بدون عامل محفّز، بعد ذلك اجري تفاعل تكاثف لمشتق البايرازول (4) المحضّر مع نتروالديهايدات



المتجانسة ، كما ظهرت اشارة عند (8.282) جزء بالمليون تعزى لبروتوني مجموعة (NH₂) المجاورة لمجموعة الازو-ميثين (C=N) ، وظهرت اشارة عند (3.332) جزء بالمليون تعزى لبروتوني مجموعة (CH₂) في الحلقة غير المتجانسة ، وظهرت اشارة عند (3.261) جزء بالمليون تعزى لبروتونات مجموعتي المثيل (CH₃) في موقع الفا بالنسبة لذرة نتروجين الحلقة غير المتجانسة، وظهرت اشارة عند (2.132) جزء بالمليون تعزى لبروتونات مجموعة الاستيل (COCH₃)، وكذلك ظهرت اشارة عند (2.099) جزء بالمليون تعزى لبروتونات مجموعة المثيل المجاورة لذرة كربون مجموعة الازو-ميثين دلالة على تكوين المركب المحضر [55].

وقد أظهر طيف الاشعة تحت الحمراء لقاعدة شف (3) المحضرة الشكل (٤) وجود حزم امتصاص اصرة (C-H) الاليفاتية، مجموعة (C=N) ، مجموعة (C=C)، مجموعة (N-H) للحلقة غير المتجانسة ، حزمتي مجموعة (NH₂) عند مناطق ذبذبة (٢٩١٠) سم^{-١}، (١٦٧٠) سم^{-١}، (١٥٩١) سم^{-١} ، (٣٢٥٩)

تمت متابعة حصول التفاعلات من خلال مقارنة الخصائص الفيزيائية للمركبات واختبار كروموتوغرافيا الطبقة الرقيقة كما شخصت المركبات التي حضرت عن طريق اطياف الاشعة تحت الحمراء واطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون والكربون^{١٣}. وظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون لمشتق ثنائي هيدروبيريدين (1) الشكل (1) اشارة عند منطقة (8.285) جزء بالمليون تعزى لبروتون مجموعة (NH) في الحلقة غير المتجانسة، وظهرت اشارة عند (3.344) جزء بالمليون تعزى لبروتون مجموعة (CH₂) للحلقة غير المتجانسة ، و اشارة عند منطقة (3.259) جزء بالمليون تعزى لبروتونات مجموعتي المثيل الواقعة على ذرة كربون الفا بالنسبة لذرة نتروجين الحلقة غير المتجانسة ، و اشارة عند منطقة (2.097) جزء بالمليون تعزى لبروتونات مجموعتي الاستيل دلالة على تكوين المركب المحضر [55].

واظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون لهذا المركب بالشكل (٣) اشارة عند منطقة (10.1) جزء بالمليون تعزى لبروتون مجموعة (NH) في الحلقة غير

واظهر طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب (4) الشكل (٦) ، وجود حزمة امتصاص عند منطقة تردد (٣٢٠١) سم^{-١} تعود الى تردد المط لآصرة (N—H) . وحزمة ضعيفة الشدة عند منطقة تردد (٣١٠٥) سم^{-١} تعود الى تردد مط الآصرة (C—H) . كذلك ظهور حزمة عند منطقة تردد حوالي (١٦٤٠) سم^{-١} عائدة الى تردد مط آصرة (C=N) . كما اظهر الطيف حزمة عند منطقة تردد (١٥٩٣) سم^{-١} تعود الى تردد المط لآصرة (C=C) دلالة على تكوين هذا المركب [55].

واظهر طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب (5) الشكل (٧) وجود حزم امتصاصا لآصرة

(N-H) ، آصرة (C=N) ، آصرة (C=C) للحلقة الاروماتية ، مجموعة NO₂ ، آصرة (C-H) اليفاتية عند مناطق ذبذبة ٣٢٠٠ سم^{-١} ، ١٦٠٦ سم^{-١} ، ١٥١٩ ، ١٤٦١ سم^{-١} ، (١٣٥٧ ، ١٥٥٠) سم^{-١} ، ٣٠٩١ سم^{-١} ، ٢٩٨٩ سم^{-١} على التوالي

دلالة على تكوين المركب المحضر [55]. واظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون للمركب (5) الشكل (٨) اشارة عند منطقة (10.2) جزء بالمليون تعزى

سم^{-١} ، (٣١٦٨) سم^{-١} على التوالي دلالة على تكوين المركب المحضر [55]

كما اظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون للمركب (3) الشكل (٥) اشارة عند منطقة (196.602) جزء بالمليون تعزى لذرتي كربون مجموعتي الازو- ميثين (C=N) ، و اشارة عند منطقة (145.203) جزء بالمليون تعزى لذرتي كربون الواقعتين في موقع الفا بالنسبة لذرة نتروجين الحلقة غير المتجانسة ، و اشارة عند منطقة (107.586) جزء بالمليون تعزى لذرتي كربون الواقعتين في موقع بيتا بالنسبة لذرة نتروجين الحلقة غير المتجانسة ، و اشارة عند منطقة (39.058) جزء بالمليون تعزى لذرة كربون الواقعة في موقع كاما بالنسبة لذرة نتروجين الحلقة غير المتجانسة ، و اشارة عند منطقة (26.359) جزء بالمليون تعزى لذرتي كربون مجموعتي المثيل المجاورة لمجموعتي الازو-ميثين ، و اشارة عند منطقة (18.645) جزء بالمليون تعزى لذرتي كربون مجموعتي المثيل الواقعة في موقع الفا بالنسبة لذرة نتروجين الحلقة غير المتجانسة دلالة على تكوين المركب المحضر [55].

جزء بالمليون تعزى لبروتون ذرة الكربون
 الرابطة بين الحلقتين ، اما اشارة بروتونات
 مجموعتي المثل للحلقة غير المتجانسة
 فظهرت عند منطقة (2.14) و (2.4)
 جزء بالمليون دلالة على تكوين المركب
 المحضر [55]

لبروتون مجموعة (NH) في الحلقة غير
 المتجانسة ، كما ظهرت اشارة عند منطقة
 (7.9) و (8.1) جزء بالمليون تعزى
 لبروتونات الحلقة غير المتجانسة ، وظهرت
 اشارة عند منطقة (5.7) جزء بالمليون
 تعزى لبروتون مجموعة الهيدروكسيل ،
 كما ظهرت اشارة عند منطقة (3.33)

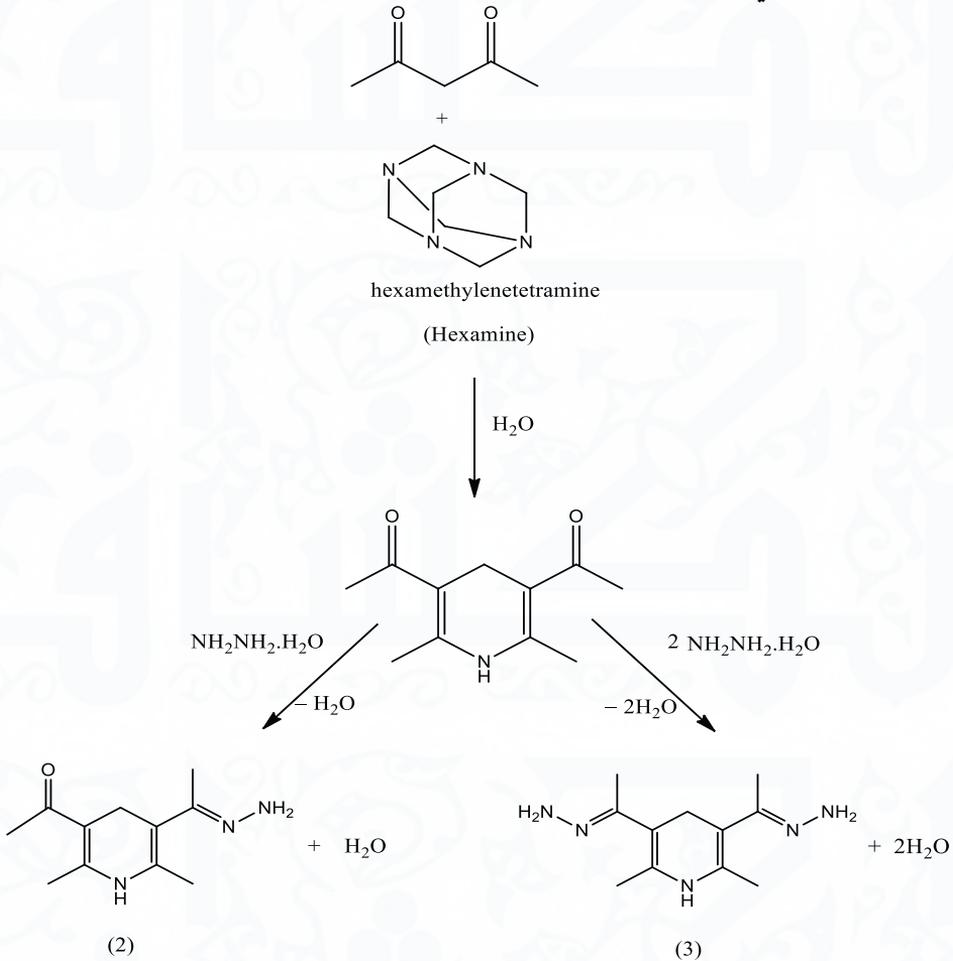
جدول (3) نتائج طيف الاشعة تحت الحمراء (سم⁻¹) لقاعدة شف (3,2) المحضرة

رقم المركب	IR (KBr), $\nu(\text{cm}^{-1})$						
	Hetero ν NH	ν C=O	ν C=N	ν C=C Hetero	C- ν H	Aliphatic ν NH ₂	C- ν N
2	3388	1745	1670	1591	2927	3193	1008
3	3259	-----	1670	1591	2910	3168	1010

جدول (4) نتائج طيف الاشعة تحت الحمراء (سم⁻¹) لمشتقات البايازول (5-7) المحضرة

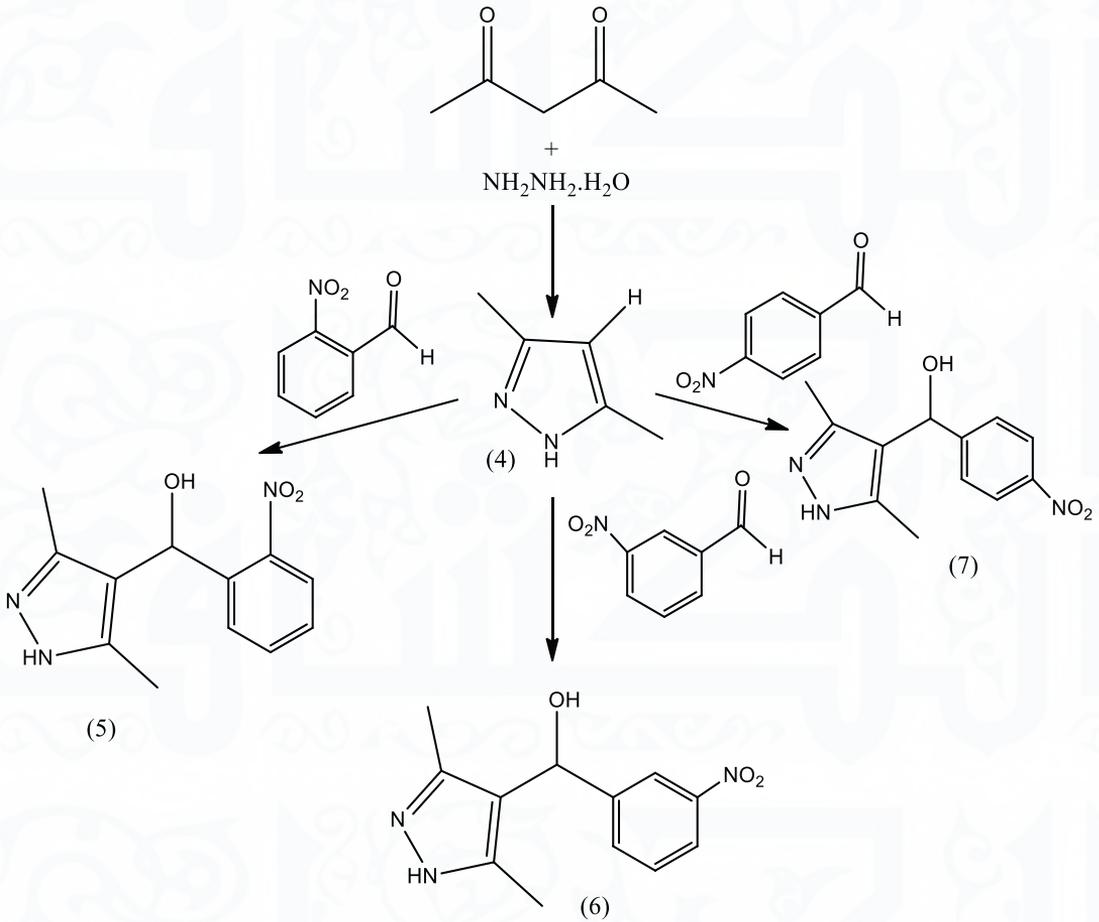
رقم المركب	IR (KBr), $\nu(\text{cm}^{-1})$						
	Hetero ν NH	ν C-H Aromatic	ν C=N	ν C=C Hetero	ν C-H Aliphatic	ν NO ₂	ν OH
5	3200	3091	1606	1519	2989	1357, 1050	3300
6	3240	3082	1615	1511	2990	1355- 1567	3310
7	3230	3089	1610	1525	2992	1359- 1566	3305

تحضير مشتقات ثنائي هيدروبيريدين (1-3)



شكل رقم (٦) يبين خطوات تحضير قواعد شف (2,3)

مخطط تحضير مشتقات البيرازول (5-7)

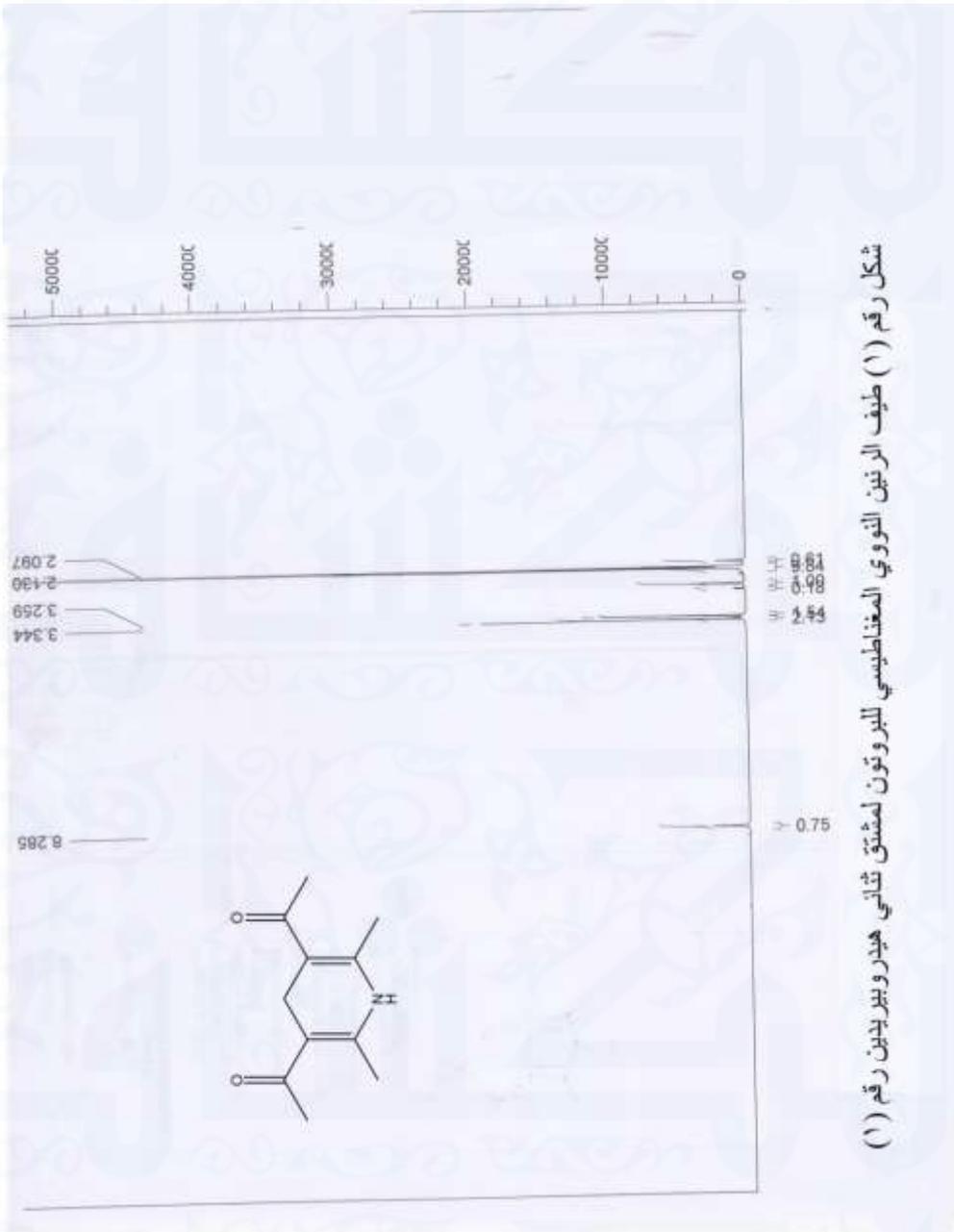


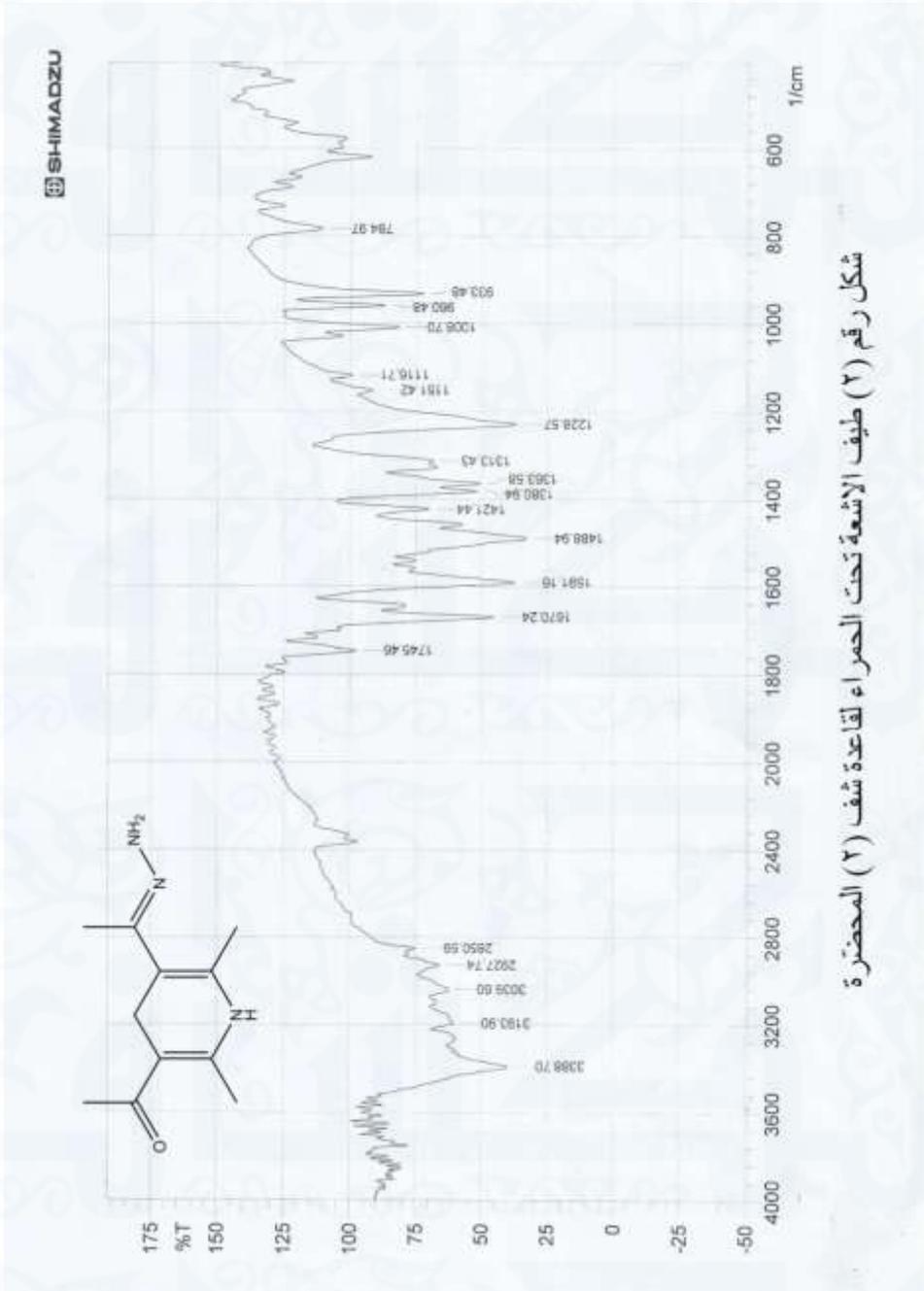
شكل رقم (7) يبين خطوات تحضير مشتقات البيرازول (4-7)

في وسط التفاعل المائي مع سهولة عزل الناتج المتكون واجراء ظروف تفاعل آمنة وبدون استخدام أي عامل محفز. كما ادى استخدام الماء كمذيب الى سهولة توفير ظروف التفاعل وسهولة اجراء التكاثر وسهولة عزل الناتج وزيادة الانتقائية وزيادة سرعة التفاعل .

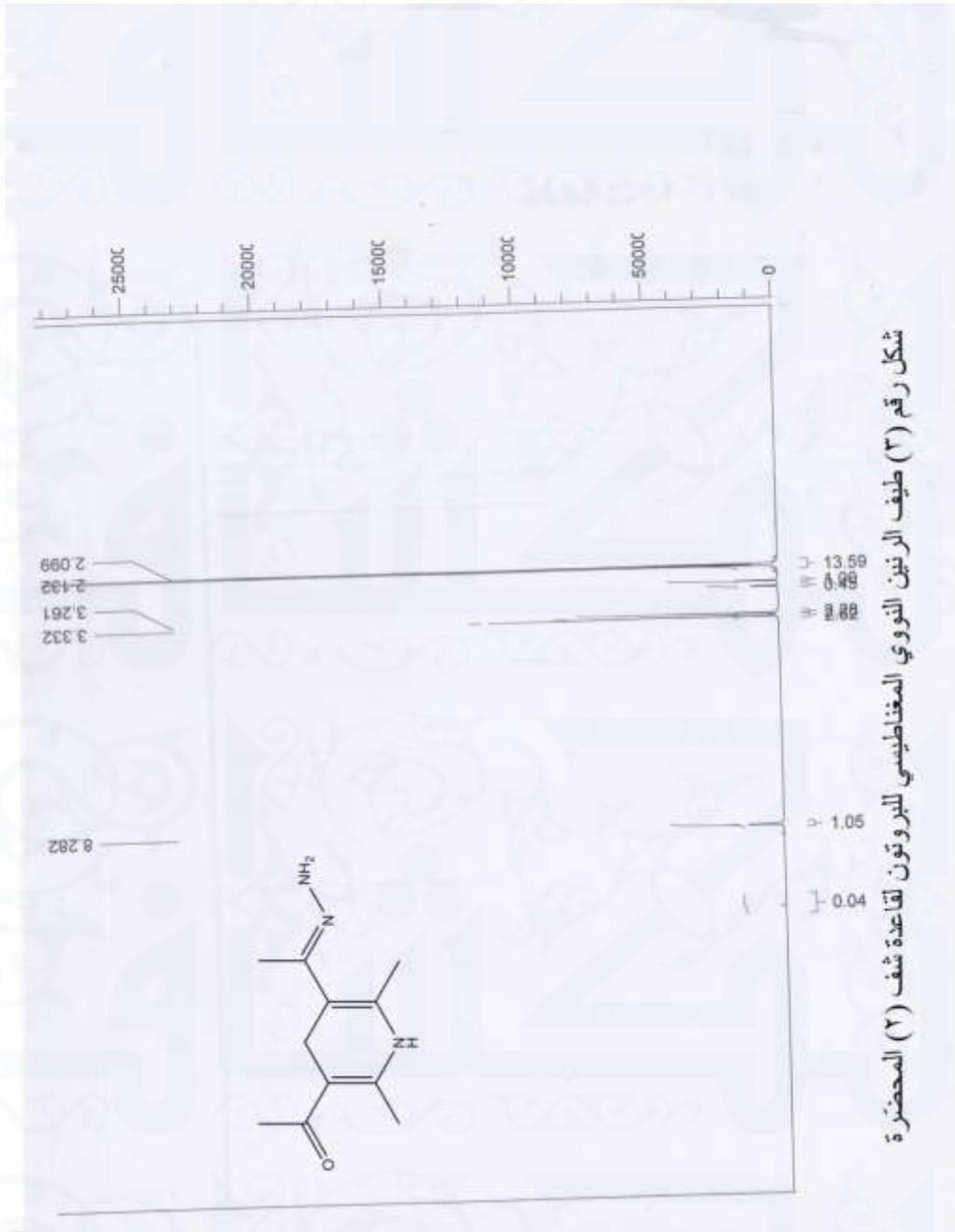
٤.٤ الاستنتاجات

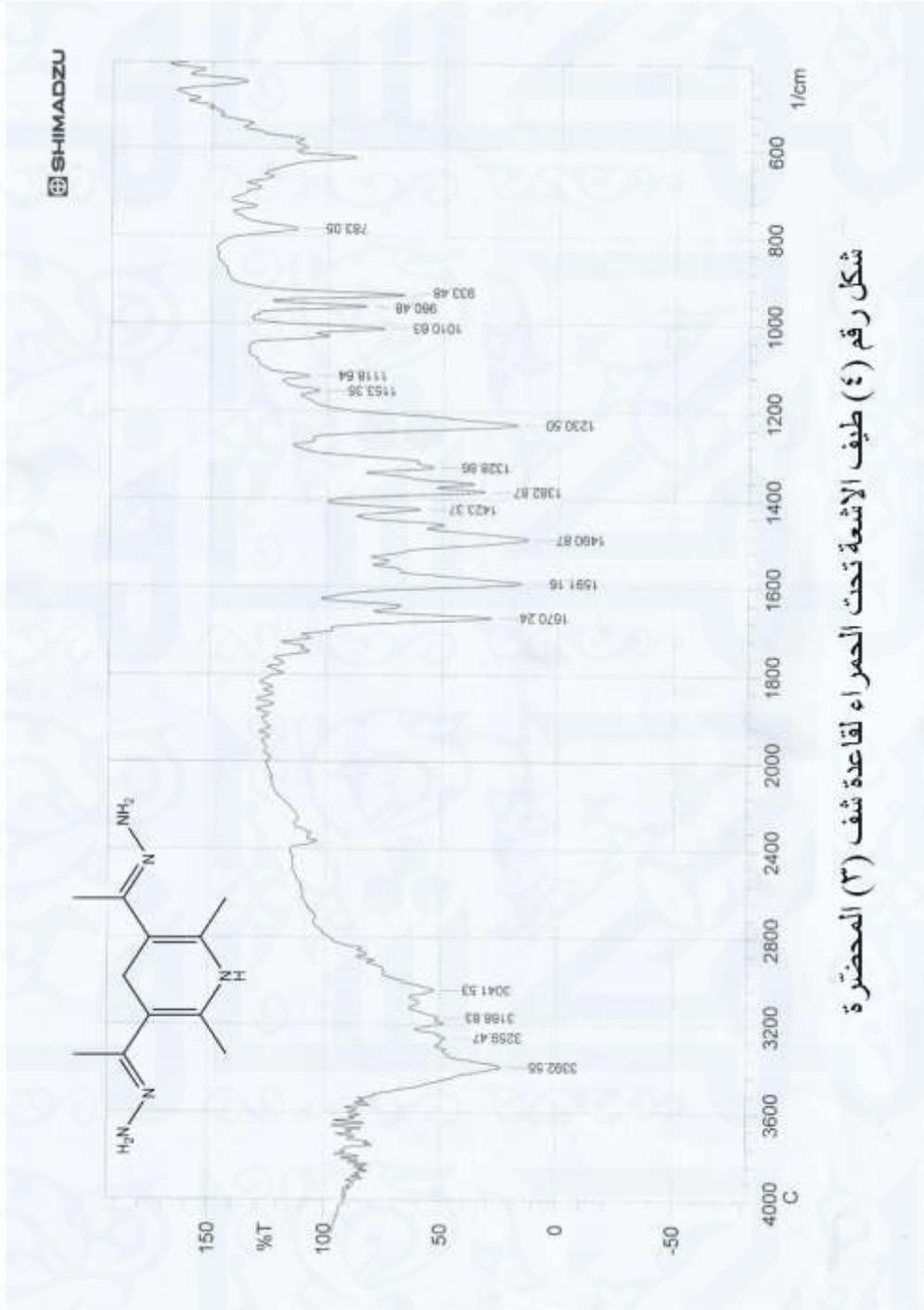
ان استخدام مركب سداسي مثيلين رباعي امين كمصدر ثنائي للامونيا والفورمالديهايد مع مشتق 1,3-ثنائي كيتون يقود لغلق ناجح وكفاء لينتج مشتقات ثنائي هيدروبيريدين عند منطقة متعادلة تقريباً للأس الهيدروجيني $\text{PH} = 7.1$ دونما توليد امونيا او فورمالديهايد حر



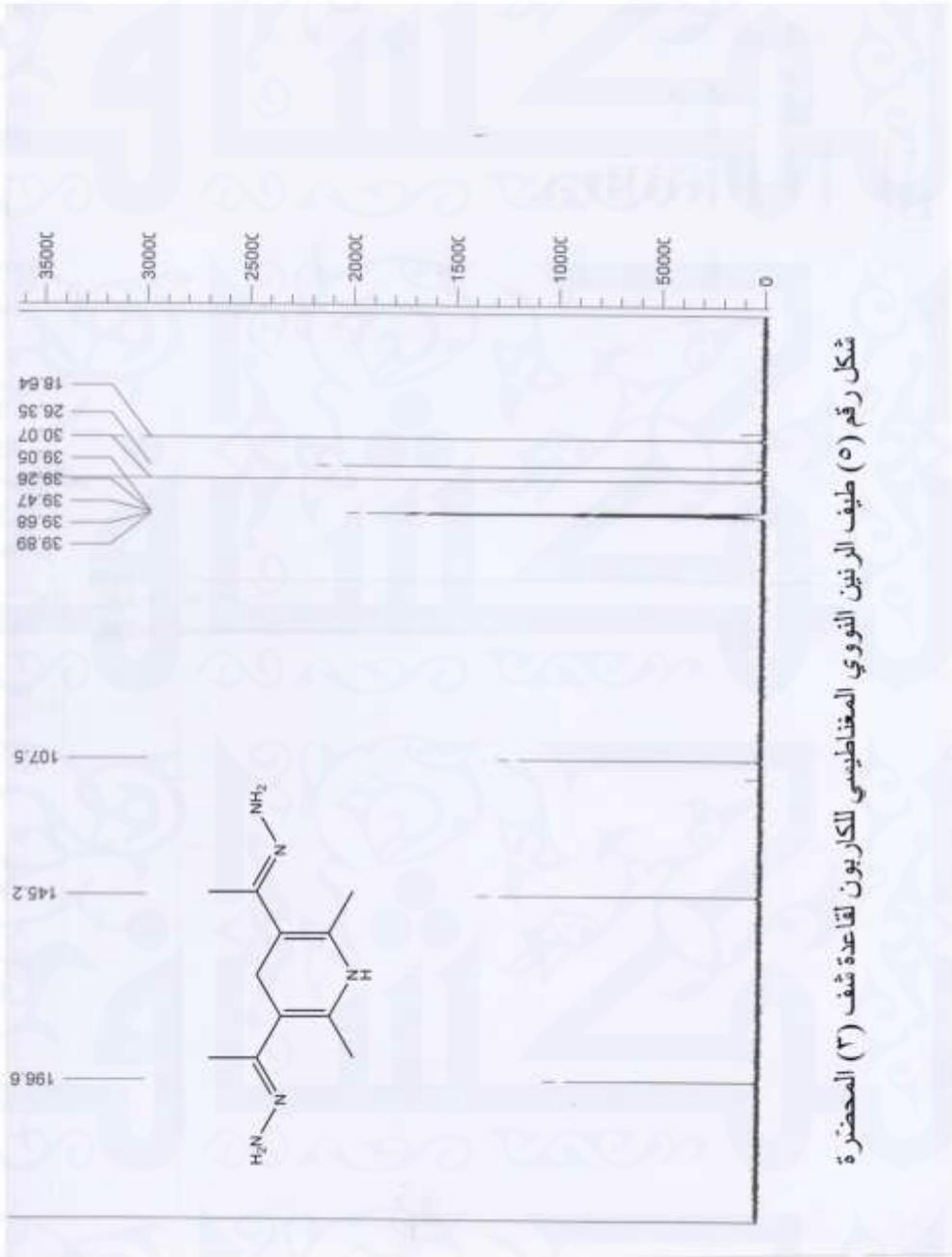


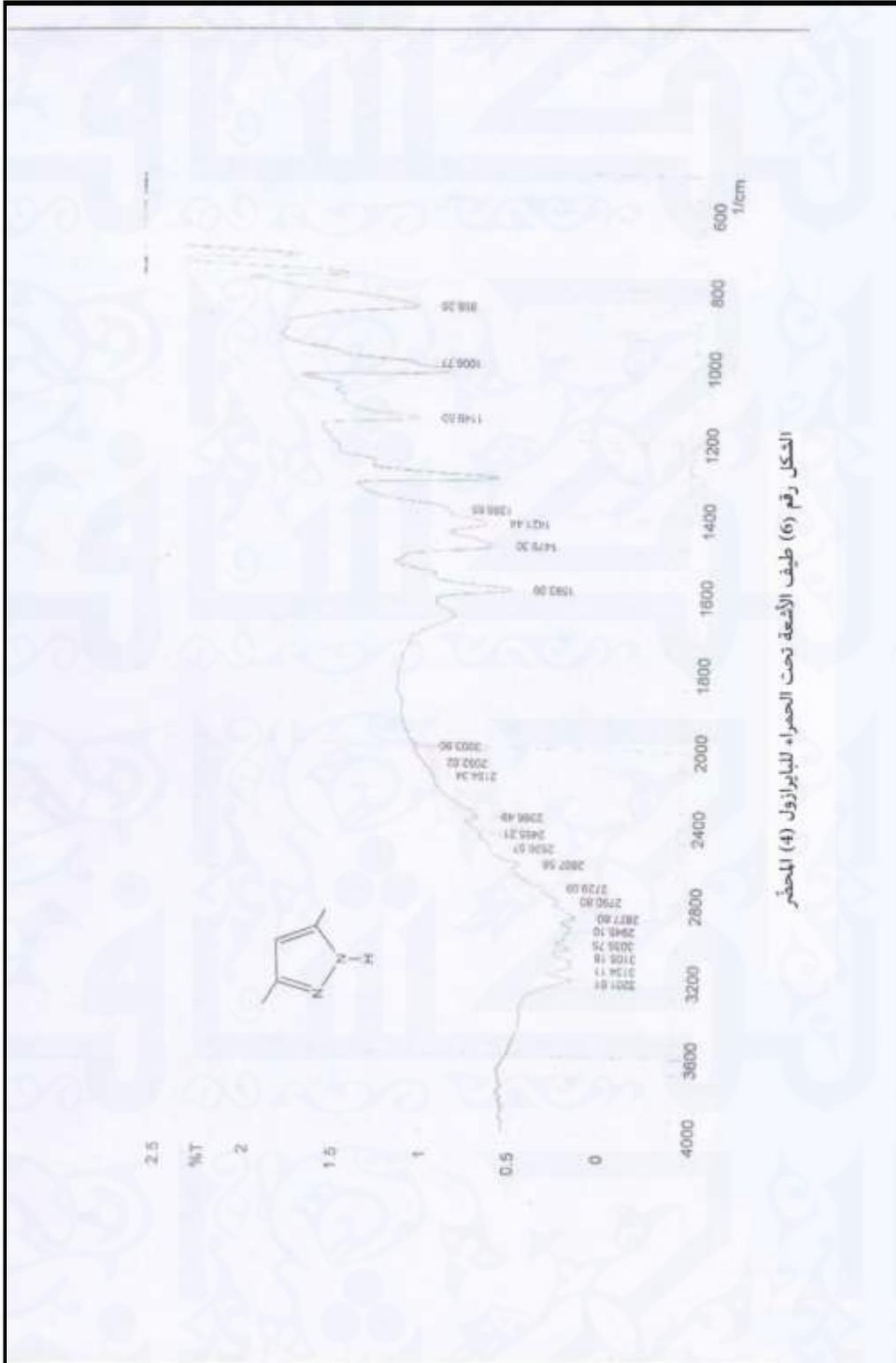
شكل رقم (٢) طيف الأشعة تحت الحمراء لتقاعدة شيف (٢) المحضرة





شكل رقم (٤) طيف الأشعة تحت الحمراء لفاصلة شف (٣) المحضرة





المصادر

- 1-G.Swarnalath,G. Prasanthi, 1,4-dihydropyridines: A Multifunctional Molecule-A Review. International journal of Chem Tech Research ,vol.3,No.1,pp75-89,2011.
- 2-Edraki,N.Mehdipour, A.R.;Khoshnevis. Drug Discovery Today ,pp,14,1058, 2009.
- 3-B.Sushilkumar,S.Dvanand, Synthesis and anti-inflammatory activity of 1,4-dihydropyridines.Acta pharmaceutica (Zagreb).pp52,281-287,2002.
- 4-S.Gullapall,P.Ramarao.L-type Ca²⁺ channel modulation by dihydropyridines potentiates-k-opioid receptor agonist induced acute analgesia and inhibits development of tolerance in rats. Neuropharmacology,pp,42,4 67-475,2002.
- 5-R.Peri,S.Padmanabhan, S.Singh,S.Rutledge.Permanently Charged Chiral 1,4-Dihydropyridines:Molecular Probes of L-Type Calcium Channels. Journal of Medicinal Chemistry,pp.43,2906-2914,2010.
- 6-A.Saini,S.Kumar,J.S. Sandhu.Hantzsch reactions: Recent advances in Hantzsch 1,4-dihydropyridines. Journal of scientific and Industrial Research.vol.67,pp,95-111,2008.
- 7-X.Zhou,L.Zhang,E.Tseng. New 4-Aryl-1,4-Dihydropyridines and 4-Arylpyridines as p-Glycoprotein Inhibitors Drug Metabolism and Disposition,pp.33,321-328,2005.
- 8-J. Yang,C.Jaing,D.Fang.A clean procedure for the synthesis of 1,4-dihydropyridines via Hantzsch reaction in water. Green Chemistry Letters and Reviews,No3,262-267,2013.
- 9-C.Reddy,M.Raghu. Facile ZrCl₄ promoted four-component coupling one-pot synthesis of polyhydroquinoline derivatives through unsymmetricHantzsch reaction. Indian J Chem B.P,1578-1582,2008.
- 10-K.S.Sastry,L.C.Yao. Molecular iodinecatalyzed one-pot synthesis of 4-substituted 1,4-dihydropyridine derivatives via Hantzschreaction.Tetrahydr on Lett.p,5771-5774, 2005.
- 11-M.Zolfigol,M.Safaiee. synthesis of 1,4-dihydropyridines under solvent-free conditions. Synlett,pp,5.827-829,2004.
- 12-G.Nandi, S.Samai, Singh MS. Biginelli and Hantzsch-type reactions leading to

- highly functionalized dihydropyrimidinone, thiocoumarin, and pyridopyrimidinone frameworks via ring annulation with β -oxodithioesters. *J Org Chem*.pp,75, 7785-7795,2010.
- 13-J-C, Liang, J-L.Yeh, C-S .Wang, S-F.Liou, C-H. Tsai. The new generation dihydropyridine type calcium blockers, bearing 4-phenyl oxypropanolamine, display α -/ β -Adrenoceptor antagonist and long-Acting antihypertensive activities. *Bioorg Med Chem*.pp, 10,719-730,2002.
- 14-E. Rafiee, S. Eavani, S. Rashidzadeh, M .Joshaghani. Silica supported 12-tungstophosphoric acid catalysts for synthesis of 1,4-dihydropyridines under solventfree conditions. *InorgChim Acta*.pp,362,3555-3562, 2009.
- 15-C .Antonyraj, S. Kannan. Hantzsch pyridine synthesis using hydrotalcites or hydrotalcite-like materials as solid base catalysts. *ApplCatal A: Gen*.pp 338:121-129,2008.
- 16-L. Shen, S. Cao, J. Wu, Li H, Zhang,. K₂CO₃-assisted one-pot sequential synthesis of 2-trifluoromethyl-6-difluoromethylpyridine-3,5-dicarboxylates under solvent-free conditions. *Tetrahedron Lett*.pp 51,4866-4869. 2010.
- 17-JH. Lee. Synthesis of Hantsch 1,4-dihydropyridines by fermenting bakers' yeast. *Tetrahedron Lett*.pp 46,7329-7330. 2005.
- 18-J-L.Wang, B-K.Liu, C. Yin, Q. Wu, X-F.Lin. Candida antarctica lipase B-catalyzed the unprecedented threecomponentHantzsch-type reaction of aldehyde with acetamide and 1,3-dicarbonyl compounds in nonaqueous solvent. *Tetrahedron*.pp,67,2689-2692.2011.
- 19-S. Baghbanian, S. Khaksar, S.Vahdat, M.Farhang. One-step, synthesis of Hantzsch esters and polyhydroquinoline derivatives using new organocatalyst *Chin Chem Lett*.pp,21,563-567. 2010.
- 20-K.Pajuste, A.Plotniece, K.Kore, L.Intenberga, B.Cekavicus, D.Kaldre. Use of pyridinium ionic liquids as catalysts for the synthesis of 3,5-bis(dodecyloxycarbonyl)-1,4-dihydropyridine derivative. *Cent Eur J Chem*.pp,9,143-148. 2011.
- 21-B. Reddy, K.Rajesh, V. Vijayakumar. Ionic liquid[tbmim]Cl₂/AlCl₃ under ultrasonic irradiation towards synthesis of 1,4-

- DHP's. Arab J Chem. doi.org/10.1016/j.arabjc.01.027,2011.
- 22-F.Tamaddon, Z.Razmi, A.Jafari. Synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones and 1,4-dihydropyridines using ammonium carbonate in water. Tetrahedron Lett. pp,51,1187-1189,2010.
- 23-G.Palmisano, F.Tibiletti, A.Penoni, F.Colombo, S.Tollari. Ultrasound-enhanced one-pot synthesis of 3-(Het) arylmethyl-4-hydroxycoumarins in water. Ultrason Sonochem, pp18,652-660,2011.
- 24-J.Safari, S.Banitaba, S.Khalili. Cellulose sulfuric acid catalyzed multicomponent reaction for efficient synthesis of 1,4-dihydropyridines via unsymmetrical Hantzsch reaction in aqueous media. J Mol Catal A: Chem.,p335,1-2,2011.
- 25-A.Kumar, S.Sharma. A grinding-induced catalyst- and solvent-free synthesis of highly functionalized 1,4-dihydropyridines via a domino multicomponent reaction. Green Chem.pp,13,2017-2020. 2011.
- 26-S. S. Chobe, G.Mandawad ,O. S.Yemul, S.S.Kinkar and B. S. Dawane. An efficient one-pot synthesis of substituted pyrazolo [3,4 b:4',3'e]pyridine derivatives via the Hantzsch three component condensation using bleaching earth catalyst and their invitro Antimicrobial evaluation. International Journal of ChemTech Research. Vol. 3, No.2, pp 938-943, 2011.
- 27-K. R. Jaisankar, K. Kumaran, S. Raja Mohamed Kamil.Synthesis of Novel Heterocyclic Pyrazole-3-carboxamides using Nitrilimines. International Journal of ChemTech Research Vol.5, No.1, pp 80-84, 2013.
- 28-V.Karthikeyan,R.Joel Karunakaran. Synthesis And Antimicrobial Activity Of Imidazolo-Pyrazole Compounds Using Silver Triflate As Catalyst. Int. J. ChemTech. Res, pp 1490-1496, 2012.
- 29-John, B.T.; David, J.T. Comprehensive Medicinal Chemistry II, Therapeutic Areas II: Cancer, Infectious Diseases, Inflammation and Immunology and Dermatology, Elsevier Science:Vol. 7, 2006.
- 30-O. Prakash, R. Pundeer, P. Ranjan, K.Pannu, Y. Dhingra and K. Aneja. Synthesis and antibacterial activity of 1,3-Diaryl-4-cyanopyrazoles” Ind. J. of Chem.,pp, 48B, 563-568. 2009.
- 31-A. K. Yadav, K. G.Baheti ,P. Rawat. Synthesis, Pharmacological Screening of Ethyl (5-Substitutedacetamido)-3-

- Methylthio-1-Phenyl-1h-Pyrazole-4-Carboxylate As Anti-Inflammatory And Analgesic Agents. International Journal of PharmTech Research. Vol.8, No.5, pp 828-835, 2015.
- 32-A.A.Mohamed, E.D.A. Gamal, R Abuo. and A.H. Alaa, Synthesis of novel pyrazole derivatives and evaluation of their antidepressant and anticonvulsant activities, European J. Med. Chem., pp , 44, 3480-3487, 2009.
- 33-W.H.Robert, The antiarrhythmic and antiinflammatory activity of a series of tricyclic pyrazoles, J. Heterocycl. Chem., pp13, 545-553,2009.
- 34-K Anandarajagopal, J. AnbuJebaSunilson, A. Illavarasu, N. Thangavelpandian and R.Kalirajan, Antiepileptic and antimicrobial activities of novel 1-(unsubstituted/substituted)-3,5-dimethyl-1H-pyrazole derivatives, Int. J. ChemTech. Res, 2(1), 45-49, 2010.
- 35-B. S. Dawane., S.G. Konda., B. M Shaikh., R. B. Bhosale. An improved procedure for synthesis of some new 1,3-diaryl-2-propen-1-ones using PEG-400 assolvent and their microbical activity; Acta Pharm. Vol,59,pp 473-482, 2009.
- 36-E. Nassar., Synthesis, (in vitro) Antitumor and Antimicrobial Activity of some Pyrazoline, Pyridine, and Pyrimidine Derivatives Linked to Indole Moiety. Journal of Amercian science;pp6(8), 2010.
- 37-Kanagarajan etal. In vitro Microbiological evaluation of 1,1'-(5,5'-(1,-phenylene)-bis(3-aryl-1H-pyrazole-5,1-(4H,5H)- diyl))diethanones, novel bisacetylatedpyrazoles. Organic and Medicinal chemistry letters, pp1:8, 2011.
- 38-P.Prasanna raja, M S.Riyazulah, and V.Sivakumar. Synthesis and Biological evaluation of some chalcone derivatives; Int..J. Chem. Tech Res,pp,2(4) 2010.
- 39-T. Thakor, J. Savjani. Synthesis and Cell line study of Pyrazole Substituted Coumarin Derivatives, International Journal of PharmTech Research. Vol.6, No.4, pp 1397-1406, 2014.
- 40-N.Aziz and M.R.Saidi, Highly chemo-selective addition of amines to epoxides in water.Organic Letters.vol.7.No.17,pp.3649-3651,2005.
- 41-L.Chao-Jun,Organic reactions in agutousmrdia with a focus on carbon-carbon bond formation : A Decade Update,Chemical

- Reviews, vol.105, No.8, pp.30-95-3165, 2005.
- 42-M.A.Fernandez-Rodriguezs, Q.L.Shen and J.F.Hart-wig. A General and Long -Lived catalyst for the palladium-catalyzed coupling of Arylhalides with thio. Journal of the American Chemical Society, vol.128, No.7, pp.2180-2181, 2006.
- 43-R.N.Butler and A.G.Coyne. Water : Natural's Reactions Enforcer - Comparative Effects for Organic Synthesis in-Water and on-Water. Chemical Reviews, vol.110, No.10, pp.6302-6337, 2010.
- 44-Z.L.Shen, K.Kua Kiat Goh, H.-L.Cheong, C.H.A .Wong, Y.-C.Lai, Y.-S.Yang and T.-P.Loh. Synthesis of Water-Tolerant Indium Homo-Enolate in Aqueous Media and Its Application in the Synthesis of 1,4-Dicarbonyl Compounds via Palladium-Catalyzed Coupling with Acid Chloride. Journal of the American Chemical Society. vol.132, No.45, pp.15852-15855, 2010.
- 45-Lindstrom, U.M. Organic Reactions in Water : Principles Strategies and Applications. Blackwell, Oxford, (2007).
- 46-Shapiro. N. and Vigalok. A High Efficient Organic Reactions on Water "on Water", in Water", and Both. Angewandte Chemie, 1250, 2891-2894, (2008).
- 47-G.Evans, T.J.K.Gibbs, R.L.Zenckins, S.L.Coles, M.B.Hursthouse. Kinetics of Iminium Ion Catalysis. Angewandte Chemie International Edition, Vol.47, No.14, pp.2820-2823, 2008.
- 48-D.Zhu, L.Xu, F.Wu and B.Wan. A Mild and Efficient Copper-Catalyzed Coupling of Aryl Iodides and Thiols Using an Oximephosphine Oxide Ligand. Tetrahedron Letters, Vol.47, No.32, pp.5781-5784, 2006.
- 49-L.Rout, T.K.Sen and T. Punniyamurthy. Efficient Cu O- Nanoparticle catalyzed C-S Cross-Coupling of Thiols with Iodobenzene. Angewandte Chemie International Edition, Vol.46, No.29, pp.5583-5586, 2007.
- 50-Li, C.J. and Chan, T.H. Comprehensive Organic in Aqueous Media. Wiley and Sons, New York, (2007).
- 51-Z. S. AL-Garawi, I. Hameed, R. Ttomi , A.Hussein. Synthesis and Characterization of New Amino Acid-Schiff Bases and Studies their Effects on the Activity of ACP, PAP and NPA Enzymes (In Vitro). E-Journal of Chemistry, pp 9,962-969, 2012.

52-S.S.Ali.A SYSTEMATIC STUDY OF THE REACTIONS OF ETHYL ACETOACETATE AND OTHER β -KETO COMPOUNDS WITH AMINO COMPOUNDS.

ph.D.Thesis,University of the Punjab PAKISTAN (1994).

53-B. B.F.

Mirjalili,A.Bamoniri, M.A.Amrollahi, H. Emtiazi.Mg(ClO₄)₂: AN EFFICIENT CATALYST FOR THE SYNTHESIS OF. 1,3,5-TRISUBSTITUTED PYRAZOLES. Digest Journal of Nanomaterials

and Biostructures. Vol. 5, No 4, pp. 897-902, 2010. .

54-S.Amit, S.Waghmare, S. Pandit. DABCO catalyzed rapid one-pot synthesis of 1,4-dihydropyrano [2,3-c] pyrazole derivatives in aqueous media. Journal of Saudi Chemical Society. Pp,21, 286–290 , 2017.

55-M.Sliverstien and X.Webster, "Spectrometric Identification of Organic Compounds"6th ed John-Wiely and Sons,Inc. New Yourk,.108 (1998).

تحضير لاصق بايولوجي بوليمري

دوائي لعلاج الجروح والالتهابات

Synthesis of Drug Bio Adhesive Polymer For Treatment of Wounds and Infections

ا.د. فريال محمد علي

قسم الكيمياء، كلية العلوم، الجامعة المستنصرية

محمد علوان فرحان

مريم عبد الغفور أحمد

قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة ديالى، العراق

الخلاصة :-

تحضير لاصق بايولوجي بوليمري دوائي جديد لعلاج الجروح والالتهابات البكتيرية من تطعيم حامض الاكريليك على الجيلاتين بطريقة البلمرة بالجذور الحرة بدرجة حرارة (٧٠ مئوي) باستخدام بيرسلفات الصوديوم كبادئ، ثم تعويض الدواء الاميني (الاموكسيلين) على اللاصق البوليمري عن طريق التصعيد بدرجة (٩٠ مئوي). شُخص البوليمر البايولوجي الدوائي اللاصق المحضر (AZ) بواسطة مطيافية الاشعة تحت الحمراء FTIR وطيف الرنين النووي المغناطيسي HNMR وقد طبقت الدراسات البايولوجية على الفئران وظهرت نتائج العلاج الجيد والتميز في تأثيره على الفئران في البيت الحيواني .

Abstract:-

New drug adhesive bio polymer was prepared to treatment the wounds and inflammations, this new polymer was prepared from grafting of acrylic acid on to gelatin as spacers by free radical method using sodium per sulfate (sps) as an initiator at (70 °C), then substitution the amino drugs on the new polymer such as (Amoxicillin) by reflux at (90 °C) (AZ). The prepared adhesive drug polymer was characterized by FTIR, ¹H-NMR spectroscopes

المقدمة :-

1-البوليمرات الطبية الحيوية :-

البوليمرات الطبية الحيوية هي التي ليس لها تأثير سلبي بطبيعة البيئة الفسيولوجية. حيث انها لا تتحلل ولا تؤثر على أي وظيفة حيوية على المدى الزمني. ويجب ان لا تحدث عملية اطلاق نواتج سامة عند الاستعمال. وان أي تغير يحدث في البوليمر من شأنه ان يحدث تغير في الخصائص الميكانيكية. مثلا قد يؤدي التبلور ، الهشاشة ، او التلين من الاكسدة وامتصاص المركبات البيولوجية (مثل البروتينات والدهون). وترسب المواد غير العضوية في الانسجة يؤدي الى اخلال الوظائف هذا مهم بشكل خاص في الظروف العملية كما هو الحال في طبيعة الدم. ودرجة الحرارة الجسم ٣٧ درجة مئوية. ^(١) البوليمرات الطبية لا ينبغي ان تحمل صفات سامة او مهيجة ولا يحصل لها استجابة فسيولوجية سمية او سلبية بعد التحرر الدوائي والمعالجة البيولوجية ويجب ان تمتاز بالانطباقية البيولوجية والتحلل البيولوجي Bio compatibility

(2)(and biodegradable)

النظام الهلامي اشكال كلاسيكية تستخدم للاعطاء الموضوعي لعدة ادوية. تعرض فوائدها مختلفة سهلة التطبيق مثل قابلية الانتشار وقابلية على الاقتران الاحيائي وايضا تظهر عدد من الخصائص الكيميائية و الفيزيائية المسجلة التي تجعل الانظمة تاخذ بنظر الاعتبار لتطبيقات. ^(٣)

٢- تصنيف البوليمرات الطبيعية
(Classification of natural Polymers):-

نباتي الاصل مثل السليلوز ، هيمسيلولوز، النشا ، البكتين ، سكري ، الصنوبري ، صمغ الغوار ، الجراد الصمغ الفول. والحيواني الاصل مثل الجيلاتين، كيتين، املاح الجينية، كاركرجينين، السليليوم. البوليمرات المشتقة من النباتات المستخدمة في المستحضرات الصيدلانية حيث تستخدم في تصنيع انظمة صلبة متجانسة مصفوفة واستعمالها في انظمة حقن وتركيبات سائل لزج. ^(٤-٦)

وقد ادت المواد البوليميرية ادوارا مختلفة مثل المواد اللاصقة وفي تغليف الحبوب الدوائية بالبوليمرات التي لها طلاء والقدرة

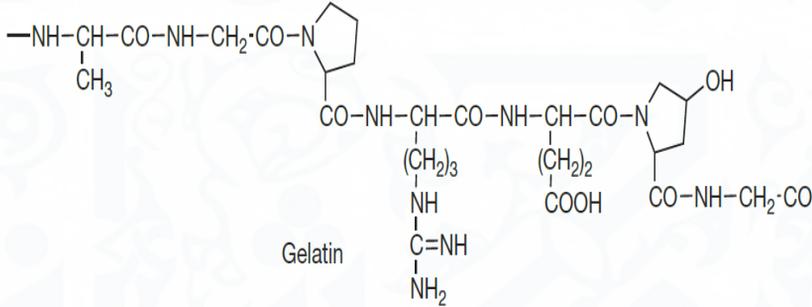
وهو بوليمر حيوي^(٩)، يستخدم بشكل واسع في الصناعات الغذائية والطبية^(١٠)، وكذلك في الصناعات التجميلية بسبب خاصيته اللزجة، ليعمل كمثخن ومثبت. الجيلاتين مادة صلبة، قابل للذوبان في الماء^(١١)، شفاف، عديم اللون، يتكون من الأحماض الامينية حيث يستخلص من الكولاجين المستخرج من الأنسجة مثل العظام وجلود الحيوانات من خلال التحلل الحراري باستخدام إما أحماض أو قلويات، المجاميع الوظيفية للجيلاتين هي الأمين (NH2)

على اللزوجة، والتي لها القابلية الذوبانية وعوامل التبلور والمواد الاصقة بايولوجيا^(٧) واخيراً ركزت البوليمرات الدوائية على البوليمرات الطبيعية كالجيلاتين^(٨).

ومن البوليمرات الطبيعية التي تم استخدامها في بحثنا هذا هو الجيلاتين حيث تم تطعيمه بحامض الاكريليك ومن ثم تعويضه بالدواء الاميني مثل (أموكسيلين)

١-٢ الجيلاتين (Gelatin):-

والكاربو كسيل (COOH) والأمايد (CONH2) والمبينة في الشكل (١)



شكل (١) تركيب الجيلاتين

سيرين، % ليوسين، % فالين، % فيل ألينين (١٥-١٢)

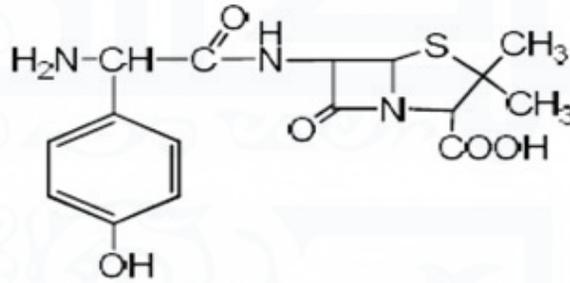
٣- β -لاكتام المضادات الحيوية (- β Lactam antibiotic):-

الاحماض امينية المكونة لتركيب الجيلاتين هي كل من ٢٧% كلايسين، ٢٥% بروكلين وهيدروكسي بروتين، ١٠% حامض الكلوتامك، ٩% الينين، ٨% أرجنين، ٤% حامض الاسبارتك، ٤% لايسين،

٣-١ الاموكسيسيلين
: (Amoxicillin)

هو من مشتقات β -لاكتام للمضادات الحيوية المستخدمة في علاج الالتهابات البكتيرية الناجمة عن التعرض للكائنات الحية الدقيقة المستقرة في القناة الهضمية وله امتصاص اعلى من البنسلين. وهو المضاد الحيوي الذي يوصف للأطفال بشكل واسع. واحيانا يستخدم لمعالجة حب الشباب.
 $C_{16}H_{19}N_3O_5S^{(19)}$

β -لاكتام من المضادات الحيوية الحاوية على حامل الخاصة الدوائية وهي ذرة الكربون الثنائية الالفاتية لحامض الكاربوكسيل حيث ان بيتا الكاربون واللاكتام هو اميد حلقي.^(١٦-١٧) من هذه المضادات البنسلين، الامبيسيلين، الاموكسيلين، وهي تعتبر اقدم المضادات الحيوية لعلاج العديد من الالتهابات بسبب قوتها، نشاطها، انخفاض معدل التفاعل العكسي، توافر مشتقاتها.^(١٨)



شكل (٢) التركيب الكيميائي الاموكسيلين

الحرارة على الهيكل البنائي للجيلاتين، ثم أضيف المزيج في دورق دائري وسخن على حمام مائي بدرجة (٧٠ مئوية) لمدة (١٥ دقيقة) مع التحريك المستمر، بعدها أضيف (٢٥،٠ غرام) من حامض الاكريك الى محلول الجيلاتين الساخن وصعد المزيج لمدة ساعة واحدة بدرجة (٧٠ مئوية) مع التحريك المستمر بمحرك مغناطيسي، جُمع الاصق البوليمري الناتج

٤- الجزء العملي Experimental:-

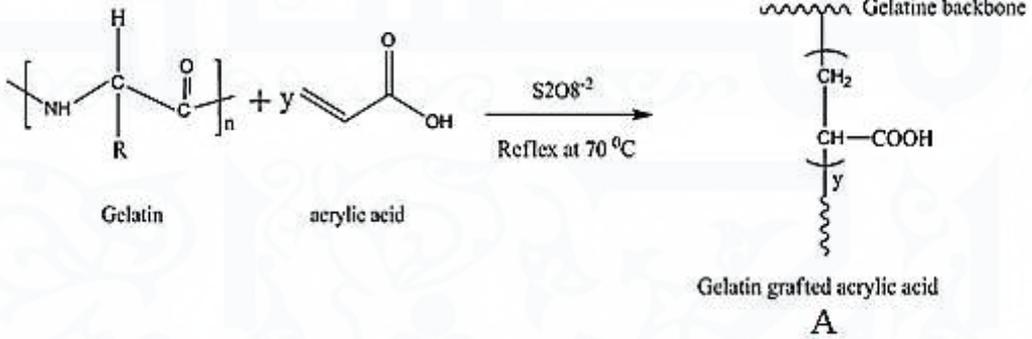
تحضير الادوية البوليميرية اللاصقة:-

٤-١ تحضير بوليمر لاصق مطعم بحامض الأكرليك ، للبوليمر الطبيعي الجيلاتين
-(A):-

أذيب (١ غرام) جيلاتين في (٥ مل) استون و (٥ مل) ماء مقطر، ثم أضيفت كمية قليلة من ثنائي كبريتات الصوديوم (SPS) كبادئ مولد للجذور

(Oven) وكانت من (١١٤-١٢٠ درجة مئوية). كما في المخطط أدناه:

(A). وقيست درجة انصهاره بعد تجفيفه بدرجة (٤٥ مئوي) في فرن التجفيف



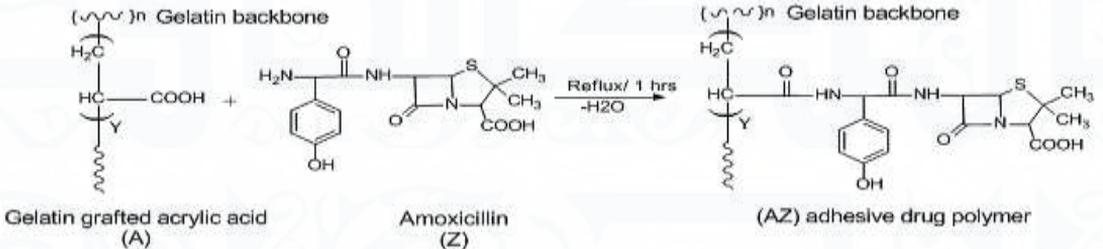
مخطط رقم (١) تكوين جيلاتين مطعم بحامض الاكريلك

DMF، صُعد المزيج مع التحريك المستمر لمدة ساعة واحدة بدرجة (٩٠ مئوي)، جُمع الناتج (الدواء البوليميري الاصق) (AZ) وقيست درجة انصهاره بعد تجفيفه بدرجة (٤٥ مئوي) في فرن التجفيف، وكانت من (٩٠ - ١١٥ مئوي). كما في المخطط ادناه:

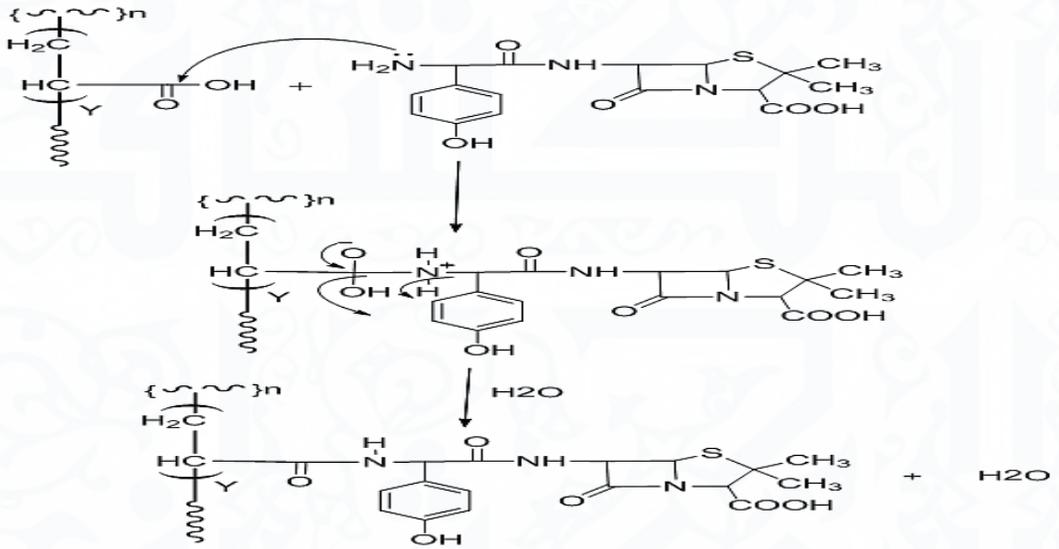
٤-٢- تحضير دواء بوليميري لاصق

(جيلاتين مطعم ب-N أموكسيلين ايلأكريلأمايد) (AZ)

أذيب (٠,٨ غرام) أموكسيلين في (١٠ مل) دايوكسان، وأضيف الى محلول (A) المحضر في الخطوة (١)، ثم أضيف الى المزيج (٠,٥ مل) داي مثل فورمايد



مخطط رقم (٢) تفاعل المركب (A) مع الاموكسيلين (Z)



مخطط رقم (٣) ميكانيكية تفاعل المركب (A) مع الأموكسيلين (Z)

جميع الصفات الفيزيائية للمركبات المحضرة أدرجت في جدول رقم (١)

جدول رقم (١) الصفات الفيزيائية للبوليمرات المحضرة

رمز البوليمر	الصيغة البنائية	اللون	درجة الانصهار بالمتوي
A	<p>Gelatin backbone</p>	اصفر فاتح	١٢٠ - ١١٤
AZ	<p>Gelatin backbone</p>	حليبي	١١٥ - ٩٠

5- النتائج والمناقشة:-

٥-١- تشخيص المركبات المحضرة بواسطة طيف الأشعة تحت الحمراء FTIR:- (٢٠)

اثبت التركيب الكيماوي للجيلاتين من خلال طيف الأشعة تحت الحمراء شكل (3) والذي اظهر حزم الامتصاص (٣٢٩٤) سم^{-١} تعود الى اهتزاز مط اصرة-NH أمايد للجيلاتين، و(٢٩٢٦-٢٨٥٠) سم^{-١} تعود الى مط اصرة (C-H) الاليفاتية، و (١٥٤٨ - ١٥٣٩) سم^{-١} تعود الى الاهتزازات الانحنائية (COO⁻) (للكاربوكسيليت، الحزمة عند (١٦٢٧) سم^{-١} تعود الى مط الأصرة (C=O) للأمايد.

اما طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (A) (جيلاتين مطعم بحامض الاكريليك)، شكل (4) فقد أظهر حزمة امتصاص عريضة عند (٣٥٠٠ - ٢٤٠٠) سم^{-١} تعود

الى مط الأصرة OH-الكاربوكسيلية لحامض الاكريليك، حزمة عند (٢٩٧٠) سم^{-١} تعود الى مط الأصرة CH- الألفاتية، قمة عند (١٦٣٣) سم^{-١} تعود الى مط الاصرة C=O الأمايد للجيلاتين، حزمة عند (١٧١٢) سم^{-١} تعود الى مط مجموعة الكاربونيل C=O لحامض الاكريليك.

طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (AZ) جيلاتين مطعم ب (N- أموكسيلينايل أكري أمايد) شكل (5) أظهر حزمة امتصاص عند (٣٢٢٥) سم^{-١} تعود الى مط الأصرة NH-أمايد، حزمة عند (١٦٤٩) سم^{-١} تعود الى مط أصرة (C=O) مجموعة الامايد، حزمة عن (١٦١٤) سم^{-١} تعود الى الاهتزاز الانحنائي للأصرة NH-الامتصاصات الأخرى وضحت في جدول رقم (٢) و(٣)

جدول رقم (٢)

Comp No.	v(N-H) cm ⁻¹ amide	v(C=O) cm ⁻¹ amide	v(C-O) cm ⁻¹ acid	v(C=O) cm ⁻¹ carboxylic	v(O-H) cm ⁻¹ carboxylic	v(C-N) cm ⁻¹	v(C-H) aliphatic cm ⁻¹	v other band cm ⁻¹
Gelatin	3294	1627	-	-	-	1334	2850-2926	1539-1548 (C=O) Carboxylate For gelatin
A	3151	1633	1296	1712	2400 - 3500 Very broad	1348	2970	1531 (C=O) Carboxylate For gelatin

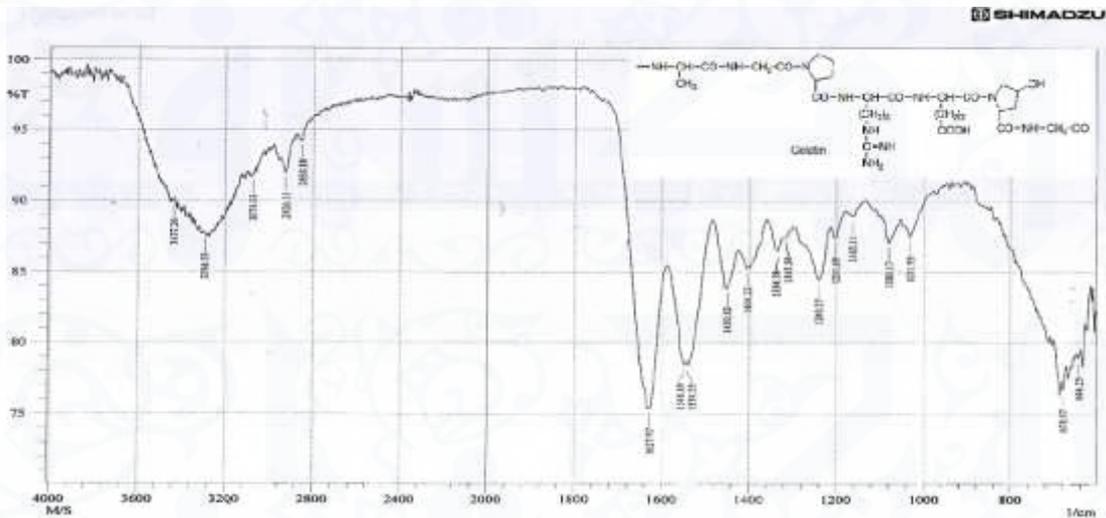
جدول رقم (٣)

Comp No.	$\nu(\text{N-H})$ cm^{-1} amide	$\nu(\text{C=O})$ cm^{-1} amide	$\nu(\text{C=C})$ cm^{-1} Aromatic	$\nu(\text{C-H})$ cm^{-1} Aromatic	$\nu(\text{C-N})$ cm^{-1}	$\nu(\text{C-H})$ aliphatic cm^{-1}	NH- bending for amid
AZ	3225	1649	1516-1545	3101	1369	2910-2964	1614

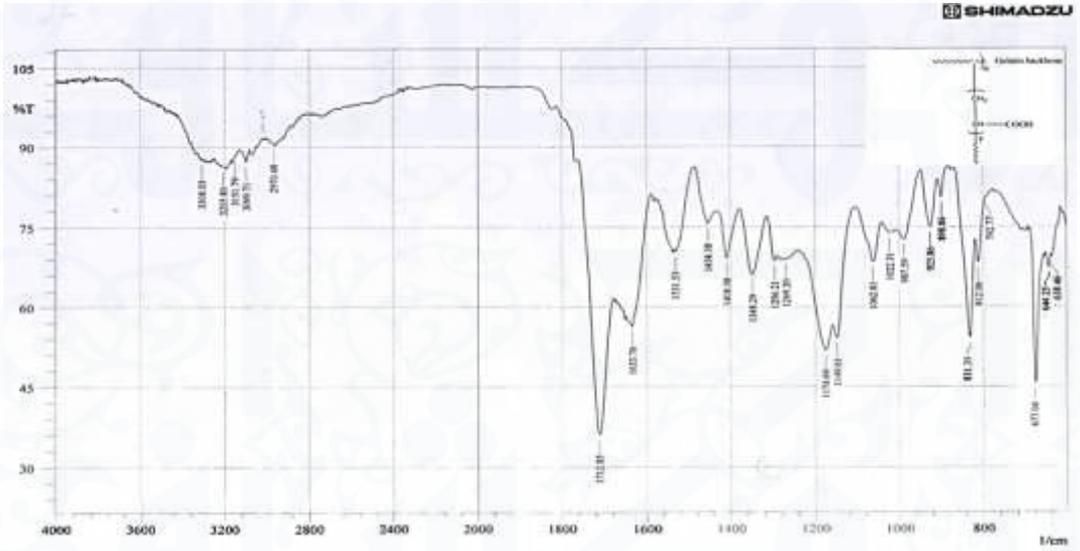
واشارة عند 2.64 ppm تعود لبروتون
Ar-CH، واطارة احادية عند 4.2
ppm تعود الى مجموعة الهيدروكسيل
Ar-OH، واطارة متعددة عند 2.54
ppm تعود ل CH الالفاتية-CH2-
المرتبطة CH-CH2- بمجموعة
الكاربوني للحامض الاكريلك، واطارة عند
7.2 – 7.3 ppm تعود لبروتون الحلقة
الاروماتية واطارة متعددة عند 7.1-7.7
ppm تعود لبروتونات CH الاروماتية.

٥-٢- تشخيص المركبات المحضرة بواسطة
طيف الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$
شخص الاصق البايولوجي البوليمري
للمركب (AZ) بواسطة طيف الرنين
النووي المغناطيسي، الشكل (6) واعطى
الاشارات التاليه، اشارة احادية عند 1.55
ppm تعود لبروتون -CH₃ واطارة ثنائية
عند 2.1 ppm تعود لبروتون -NH-
CH-CH، واطارة احادية عند 6.7
ppm تعود لبروتون CO-NH الامايد،

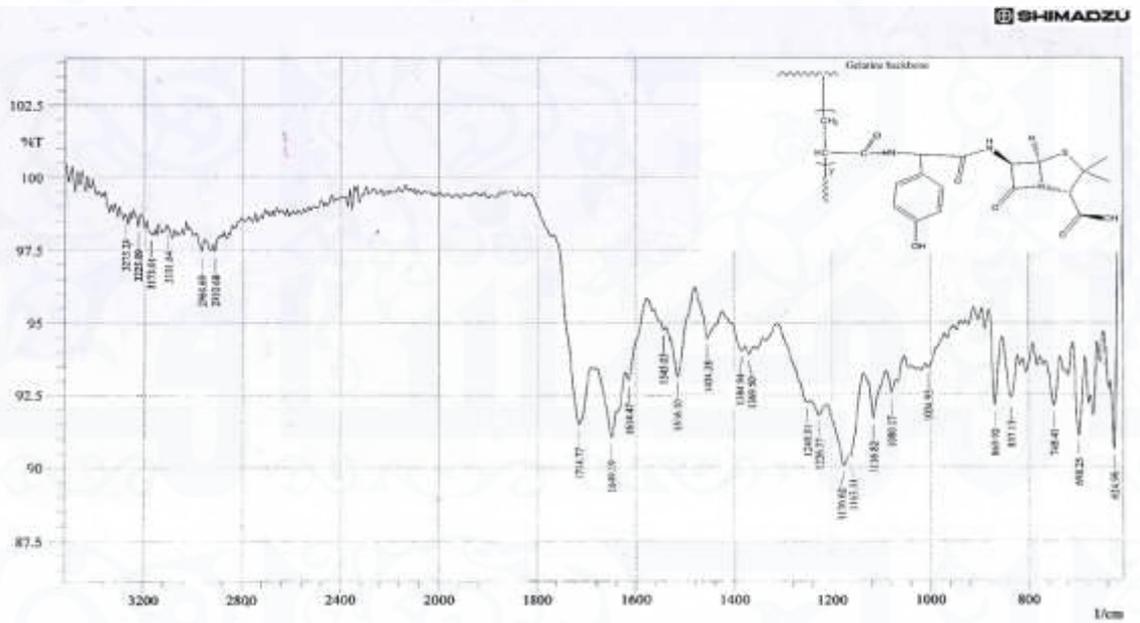
شكل رقم (3) طيف الاشعة تحت الحمراء للجيلاتين



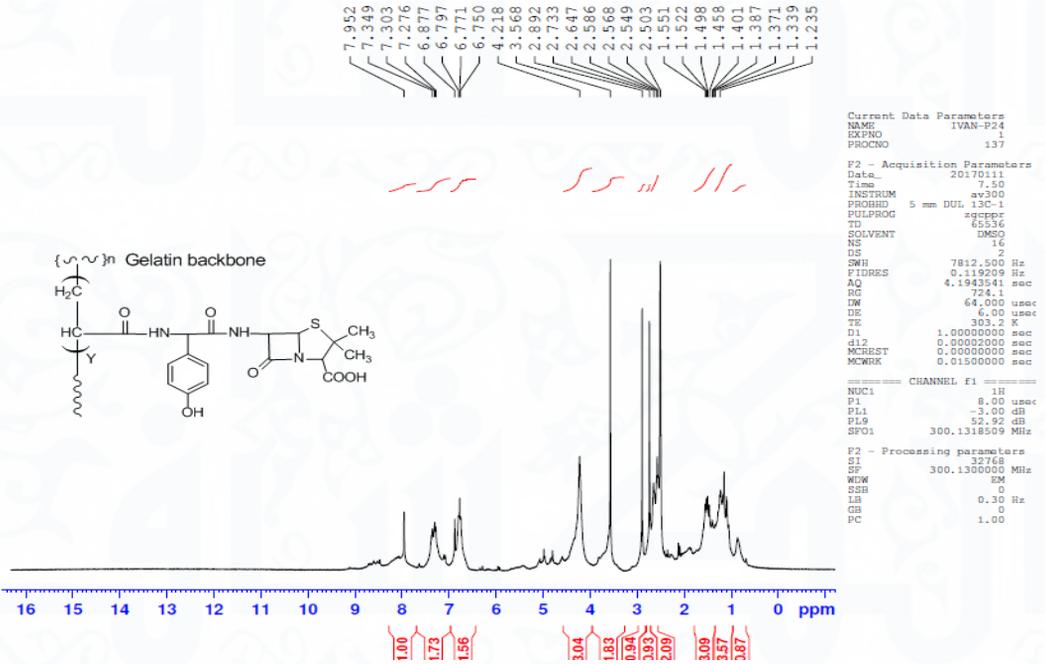
شكل رقم (4) طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (A)



شكل رقم (5) طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (AZ)



شكل رقم (6) طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب (AZ)



الاستنتاجات:-

وقد تم تطبيق الاصق البايولوجي البوليمري على فئران مختبريه مصابه بجروح والتهابات بكتيرية وقد امتثلت للشفاء التام وبفتره زمنيه قصيره والصور ادناه توضح في شكل رقم (٨)

قبل المعالجة

بعد المعالجة



المصادر

References

- 1- Lyman D.J., and Ann. N.Y., Acad. Sci., Vol.146, P. 30, (1968).
- 2- Lu S., Anseth K.S., (Release behaviour of high molecular weight solutes from poly "ethylene glycol" -based degradable networks), *Macromolecules*, Vol. 33, P.2509-15, (2000).
- 3-Hamidi M, Azadi A, Rafiei P. Hydrogel nanoparticles in drug delivery. *Adv Drug Deliv Rev* 2008; 60(15): 1638-1649.
- 4- Pandey R., and Khuller G.K., (Polymer based drug delivery systems for mycobacterial infections), *Curr. Drug Deliv*, Vol. 1, P. 195-201, (2004).
- 5- Chamarthy S.P., and Pinal R., (Plasticizer concentration and the performance of a diffusion-controlled polymeric drug delivery system), *Colloids Surf. A. Physio chem. Eng. Asp*, Vol. 33, P. 25-30, (2008).
- 6- Alonso-Sande M., Teijeiro D., Remuñán- López C., and Alonso M.J., (Glucomanan a promising polysaccharide for biopharmaceutical purposes), *Eur. J. Pharm. Bio pharm.*, Vol. 72 Suppl. 2, P. 453-62, (2009).
- 7- Guo J., Skinner G.W., Harcum W.W., and Barnum P.E., (Pharmaceutical applications of naturally occurring water-soluble polymers), *PSTT.*, Vol. 1, P. 254-261, (1998).
- 8- Kathryn E.U., Scott M.C., and Robert S.L., (Polymeric systems for controlled drug release), *Chem. Rev*, Vol. 99, P. 3181-3198, (1999).
- 9-Bergo R. A. ,Carvalho A. C. , Vadala V. C. , Guevara P. J., (Physical properties of gelatin films plasticized with glycerol, studied spectroscopic methods), *Materials Science Forum*, 663-637(1) : 753-758, (2010).
- 10- Mohammad ShafiurRahman *, Ghalib Said Al-Saidi, NejjibGuizani, Thermal characterisation of gelatin extracted from yellowfin tuna skin and commercial mammalian gelatin, *Food Chemistry* 108 472-481, (2008)
- 11- Dr Jane Tiedtke and Dr Olaf Marks, *Cosmetochem International*, Switzerland
Dr Jacques Morel, *Cosmetochem*, France,
Stimulation of Collagen Production in Human Fibroblasts, *Natural ingredients* , p. 15-18, (2007)
- 12- 1Chancharern, P., 2Laohakunjit, N., 2Kerdchoechuen, O. and

- 1*Thumthanaruk, B., Extraction of type A and type B gelatin from jellyfish (Lobonemasmithii), International Food Research Journal 23(1): 419-424 (2016)
- 13- GABRIELA BUHUS, CATALINA PEPTU, MARCEL POPA and JACQUES DESBRIÈRES, controlled release of water soluble antibiotics by carboxymethyl cellulose- and gelatin-based hydrogels cross linked with epichlorohydrin, Cellulose chemistry and technology, 43 (4-6), 141-151 (2009)
- 14- JanaS ,Gandhi A , Sen KK , BasuSk , Natural Polymers and their Application in Drug Delivery and Biomedical Field, Journal of PharmaSciTech 1(1):16-27, (2011)
- 15-OloladeOlatunji, Natural Polymers Industry Techniques and Applications, University of Lagos,Akoka, Lagos Nigeria,2016, ISBN 978-3-319-26412-7, DOI 10.1007/978-3-319-26414-1
- 16- Lanca A.S., de Sousa KP., Atouquia J, Prazeres DM., Monteiro GA., and Silva MS., (Trypanosomabrucei: immunisation with plasmid DNA encoding invariant surface glycoprotein gene is able to induce partial protection in experimental African trypanosomiasis), Exp. Parasitol., Vol. 127(1), P. 18-24, (2011).
- 17- Dassanavake R.P.,Shanthalingam S., and Herndon C. N. et al., (Mannheimiahaemolytica s erotype A1 exhibits differential pathogenicity in two related species, Oviscanadensis and Ovisaries), Veterinary Microbiology, Vol. 133(4), P. 366-371, (2009).
- 18- Silva M.S., Prazeres D.M., Lanca A., Atouquia J., and Monteiro G.A., (Trans-sialidase from Trypanosomabrucei as a potential target for DNA vaccine development against African trypanosomiasis), Parasitology Res., Vol. 105, P. 1223-1229, (2009).
- 19- Omudhome O., and Marks W., (Amoxicillin, amoxil, dispermox, trimox), In. Jay W. Marks, editor, (2010).
- 20- Silverstein R.M., Webster F.X., Kiemle D.J., (Spectrometric identification of organic compounds), 7th ed., state university, new york, John Wiley and Sons Inc., (2005).

دراسة كيموحيوية وتقدير كمي لبعض الفيتامينات الذائبة في الدهون في الجل المستخلص من نبات الصبار Aloe vera

*A study of some qualitative tests aeralution and
estimation of the fat- soluble vitamins in the gel
extracted from the Aloe Vera*

نهى علي هادي السامرائي

Ass.Teacher. Nuha Ali. Hadi al-Samarrai

ا.م.خلف فارس عطية السامرائي

Ass.ProfessorKhalaf F. Attiya

قسم الكيمياء / كلية التربية / جامعة سامراء / سامراء - العراق

الخلاصة

تضمنت الدراسة استخلاص العصارة (الجل) من نبات الصبار *Aloe Vera* و اجراء بعض الكشوفات الاستدلالية على المستخلص المائي، حيث تم الاستدلال على وجود السكريات والفلافونيدات و الاحماض الامينية بكمية كبيرة وكمية معتدلة من الفينولات و الصابونيات وكمية قليلة من الاحماض الامينة وخلوه من القلويدات، وتم تقدير الرطوبة و المواد الصلبة الكلية و الرماد و محتوى الزيت و التي كانت ٩٨،٥٥٪، ١،٤٥٪، ٠،١٩٪، ٠،١١٣٪ على التوالي. و قدرت الفيتامينات الذائبة بالدهون فسجل اعلى تركيز لفيتامين g/ml 9.645μ E اما اقل تركيز سجل لفيتامين K $1.79 \mu g/ml$ اما فيتامين D_3 ، D_2 ، A فسجلت التراكيز 7.42، 1.84، 16.63 على التوالي بوحدة $\mu g/ml$.

الكلمات المفتاحية:-الكشوفات الاستدلالية، القيم التغذوية، الفيتامينات الذائبة بالدهون

Summary

The study included extract juices (gel) of cactuses Aloe Vera and some tests aeralution the aqueous extract , where it was inferred the presence of sugars a large amount and a moderate amount of phenols and Alsabonyat a small amount of acid honest and free of flavonoids and alkaloids , was estimated moisture and total solids and ash content of the oil , which was 98.55 % , 1.45 % , 0.019 % and 0.113 % , respectively the gel respectively estimated soluble vitamins fat scored the highest concentration of vitamin E 9.645 µg / ml The lowest record for vitamin concentration K 1. 79µg / ml ama vitamin a D2, D3 concentrations recorded a 16.63 , 1.84 , 7.42, µg / ml unit, respectively.

Key words: - tests aeralution, nutritional values, fat-soluble vitamins

AlonCapensis ,AlonSpicafa
., BarbadosAlon

ان المستخدم من النبات هو جل الاوراق (العصارة) وتتوفر بعدة هيئات حيث يكون الجل بتركيز مختلفة او عصارة مجففة ومطحونة^(٤). يحتوي الجل على العديد من الفيتامينات ومنها الفيتامينات الذائبة بالدهون وتشمل فيتامين A,E,D,K بالاضافة الى احتوائه على فيتامين C وحمض الفوليك وكذلك احتوائه على الكولين. حيث تبرز اهمية الفيتامينات A,E,C تعمل مضادات اكسدة تحمي الجسم من الامراض وكذلك احتوائه على بعض المركبات الايضية التي تعمل مضادات اكسدة من اهمها المركبات

المقدمة:

يعد نبات الصبار *Aloe Vera* احد نباتات العائلة الزنبقية *Liliaceae* ومن ذوات الفلقة الواحدة ويعد من النباتات المعمرة وان موطنه الاصلى هي الغابات الاستوائية واستزرع في العراق في بداية السبعينات^(١). ولقد اكدت البحوث على ان نبات الصبار هو من اقدم النباتات التي استعملت للاغراض الطبية اذ تشير المخطوطات التاريخية الى استعماله في علاج بعض الامراض قبل اكثر من ٦٠٠٠ سنة^(٢,٣)، وللصبار اسماء شائعة عديدة في كل انحاء العالم منها على سبيل المثال لا الحصر *Alonvera* ,

هذه الاوعية وعاء آخر ثم توضع قطع الاوراق في الاوعية المخرمة وتترك تنزف عصارتها، حيث تنزل الى الوعاء السفلي وتكرر العملية كلما انتهت العصارة من الأوراق الاولى، حيث تستبدل بجديدة وهكذا. ثم يؤخذ العصير وينقى بإمراره على غربيل لتصفيته من الشوائب وبقايا قطع الأوراق ثم يؤخذ الجل ويخلط ويتجانس ويوضع في وعاء زجاجي معتم بدرجة حرارة منخفضة (-٢٠) درجة حرارية^(٦).

٢- تحضير المستخلص المائي :- ١٠ غرام من الجل المذاب في ١٠٠ مل من الماء المغلي والمبرد . .

٣-الكشوفات النوعية :- تم اجراء الكشوفات الكيميائية على المستخلص المائي لجل الصبار باستعمال الطرائق القياسية للكشف عن مركبات الايض الثانوية وكما يلي:-

- ١-٣-الكشف عن القلويدات: تم استخدام كشف دراجندوف Test Dragendroff حيث يتكون لون برتقالي مع راسب احمر يدل على وجود القلويدات^(٧).
- ٢-٣-الكشف عن الفلافونيدات تم استخدام كشف شنودة Shinoda's

الفينولية و الفلافونيدات وتلعب دوراً هاماً وأساسياً في حماية الخلية من الاجهاد التأكسدي، وتعمل هذه المضادات على إزالة الجذور الحرة في حال تكونها أي تمنع من عملية استمرار الانتشار للجذور الحرة ، وهي مركبات واهبة للإلكترون تتفاعل مع الجذور الحرة وتكون مركبات غير فعالة ليس لها القدرة على مهاجمة خلايا الجسم^(٥)

الهدف من الدراسة :- ان الهدف من الدراسة اجراء بعض الكشوفات اللونية على الجل المستخلص من نبات الصبار *Aloe Vera* واستخلاص الزيت من الجل وقياس الفيتامينات الذائبة بالدهون بتقنية HPLC

طرائق العمل :

❖ تهيئة النبات :-تم شراء نبات الصبار نوع اللوافيرا من المشاتل المحلية في مدينة سامراء وكانت طول ورقة النبات ١٥ سم .

- ١-تحضير او استخلاص الجل :- تم قطع اوراق الصبار وتنظيفها من الاشواك وغسلها جيدا بالماء ثم بالماء المقطر وتقطيعها الى قطع صغيرة ثم تقشيرها وقشطها ثم توضع في أوعية من الصاج او القصدير قاعدتها مخرمة ويوضع تحت

الرطب المحفوظ في الاوعية المعتمدة بعد استخلاصه بيوم واحد في خطوة تحضير او استخلاص الجبل (طريقة العمل رقم ١) باستخدام الميثانول كمذيب^(١٢)

٢- الرطوبة: قدرت الرطوبة في ١٠٠ غم من الجبل الرطب وعلى اساس الفرق بالوزن^(١٣).

٣-٢- المواد الصلبة الكلية تم تقدير محتوى المادة الصلبة الكلية بعد ان تم التخلص من الماء عن طريق التجفيف^(١٣)

٤-٢- الرماد: تم تقدير النسبة المئوية للرماد من خلال حرق الجبل الرطب بدرجة حرارة مرتفعة^(١٣)

٣-: التقدير الكمي والنوعي للفيتامينات الذائبة بالدهون باستخدام كروماتوغرافيا السائل ذي الاداء العالي.

- قدرت بجهاز كروماتوغرافيا السائل عالي الاداء HPLC و باستخدام عمود الفصل C18 (10x3mm I.d)^(١٤) في شركة الحقول البيضاء - بغداد/ العراق اذ تم فصل الفيتامينات الذائبة بالدهون (A,E,D₂,D₃,K) في الزيت المستخلص.

طريقة تحضير العينة: يؤخذ 50µl من الزيت المستخلص تذاب باستخدام ٥ مل من مزيج متكون من (3:2) ايزوبرانول

test اذ يتكون لون أحمر يدل على وجود الفلافونيدات^(٨).

٣-٣- الكشف عن الصابونيات : تم استخدام كشف كلوريد الزئبق Mercuric Chloride's Test وبتكون راسب ابيض يدل على وجود الصابونيات^(٩).

٤-٣- الكشف عن الفينولات والتانين: تم استخدام كشف خلات الرصاص Lead acetates Test يتكون لون كريمي جيلاتيني مع راسب يدل على وجود التانين والفينولات^(١٠)

٥-٣- الكشف عن السكريات : وذلك باستخدام كاشف مولش حيث يتكون لون بنفسجي على جدار الانبوبة يدل على وجود السكريات^(١١).

٦-٣- الكشف عن الاحماض الامينية و الببتيدات: وذلك باستخدام كشف البايوريت بظهور لون بنفسجي الى وردي يدل على وجود الاصرة الببتيدية^(١١).

٢- تقدير الزيت والرطوبة والمواد الصلبة الكلية و الرماد في جل الصبار Aloe Vera :-

١-٢- استخلاص زيت الصبار :- تم استخلاص الزيت بطريقة الاستخلاص بالسوكسلت باخذ ١٠٠غم من الجبل

اليها $25\mu\text{l}$ من حامض الفورميك. يُؤخذ
 $25\mu\text{l}$ من العينة المحضرة و تحقن
 بجهاز HPLC. ويمكن حساب تركيز
 الفيتامين بالعينة من المعادلة التالية

وماء ثم يضاف 1 مل KOH بتركيز
 5M.
 توضع العينة في حمام مائي هزازتحت
 درجة 80 C^0 لمدة ساعة، بعد التبريد
 يُؤخذ $500\mu\text{l}$ من العينة ويضاف

Area of sample

$$\text{Conc. of Vitamin } (\mu\text{g/ml}) = \frac{\text{Area of sample}}{\text{Area of standar}} \times C$$

Area of standar

C = تركيز المحلول القياسي = 25 مايكروغرام / سم³

والفلافونيدات وكذلك احتوائه على كمية
 معتدلة من الفينولات و الصابونيات وخلوه
 من القلويدات وكما الجدول رقم (١).

النتائج والمناقشة :

١- أظهرت النتائج احتواء المستخلص
 المائي للجل على كمية كبيرة من
 السكريات والاحماض الامينية

جدول (١)

الكشوفات الاستدلالية مركبات الايض الثانوية في المستخلص المائي لجل الصبار *Aloe Vera*

الكشف عن	اسم الكاشف	وجوده في المستخلص المائي
الفلافونيدات	كشف المحلول القاعدي	+++
السكريات	مولش	+++
الاحماض الامينية والبيتيدات	البايوريت	+++
الصابونيات	كشف الرغوة	++
الفينولات والتانين	خلات الرصاص	++
القلويدات	كشف دراجندوف	-

(-) = لا يوجد (+) = كمية قليلة جدا " (+) = كمية قليلة (++) = كمية معتدلة (+++) = كمية كبيرة

ماتوصل اليه [KhanamZakia](#)
 واخرون^{١٥} بالنسبة للصابونين للمستخلص
 المائي وكذلك تتفق النتائج للفينولات
 والتانين للمستخلص المائي مع ماتوصل

ان النتائج التي تم التوصل لها تتفق مع
 ماتوصل اليه ([KhanamZakia](#))
 واخرون^{١٥} في الكشف عن الفلافونيدات
 في المستخلص المائي ولكن لاتتفق مع

النتائج أن فعالية المركبات المضادة للأكسدة مثل الفلافونيدات تتم من خلال حماية LDL-C من الأكسدة (16) فضلاً عن ذلك فإن للمركبات الفلافونيدية خواصاً مضادة والفلافونيدات للميكروبات واسعة الطيف Broad Spectrum وذلك لقابليتها على إذابة البروتينات الخلوية وتحطيم الغشاء الخلوي (17)

٢- تقدير بعض القيم التغذوية في جل الصبار *Aloe Vera*: تم تقدير الرطوبة و المواد الصلبة الكلية و الرماد و الزيت في الجل المستخلص من نبات الصبار وكما في الجدول رقم (٢)

جدول (٢)

بعض التقديرات التغذوية في الجل المستخلص من نبات الصبار *Aloe Vera*

بعض التقديرات التغذوية	النسبة المئوية
الرطوبة	٪٩٨،٥٥
المواد الصلبة الكلية	٪١،٤٥
الرماد	٪٠،٠١٩
الزيت	٪٠،١١٣

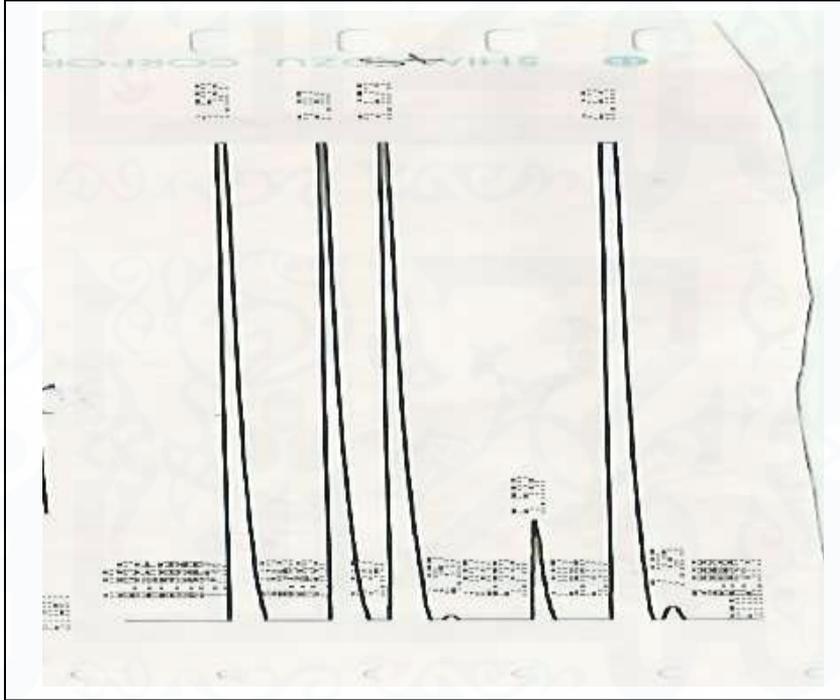
المئوية للزيت و المواد الصلبة الكلية و الرماد فانها لا تتفق مع ماتوصل اليه (ElbandyS. M, واخرون) (18) ويعود السبب ربما في ذلك الى طبيعة المنطقة ومناخها. اما قيمة المواد الصلبة الكلية فان القيمة المدروسة لا تتفق مع القيمة التي حصل

اليه *KhanamZakia* (واخرون) (15) باستخدامه كشف كلوريد الحديدك وكذلك يتفق بالنسبة للقلويد للمستخلص المائي باستخدامه كشف وكنر. الفلافونيدات من المواد المضادة للأكسدة يأتي من كونها مركبات كاسحة لأنواع الأوكسجين الفعال وإقتناص فلز الحديد فضلاً عن تثبيط عدد من الإنزيمات وقد وجد أن الفلافونيدات تسهم في تحويل الليبوبروتين واطى الكثافة-LDL (LDL-C) و تثبيط Cholesterol و أكسدتها من خلال زيادة تكاثر الخلايا للمفاوية Lymphocyte وأظهرت

إذا تبين احتواءه على ٪٩٨،٥٥ رطوبة و ١،٤٥ ٪ مواد صلبة كلية و ٠،٠١٩ ٪ رماد و ٠،١١٣ ٪ من الزيت المستخلص ووجد من خلال الدراسة ان النسبة المئوية للرطوبة قريبة من القيمة التي توصل لها (ElbandyS. M, واخرون) (18) اما النسبة

القياسية اذ تراوحت التراكيز من اعلى تركيز سجل ليفيتامين $\mu\text{E g/ml}$ الى اقل تركيز سجل ليفيتامين A, $1.79\mu\text{g/mlk}$ اما فيتامين D_2, D_3 فسجلت التراكيز $16.63, 1.84, 7.42\text{g/ml}$ على التوالي وكما في الجدولين رقم (٤) و(٥) والشكلين رقم (١) و(٢)

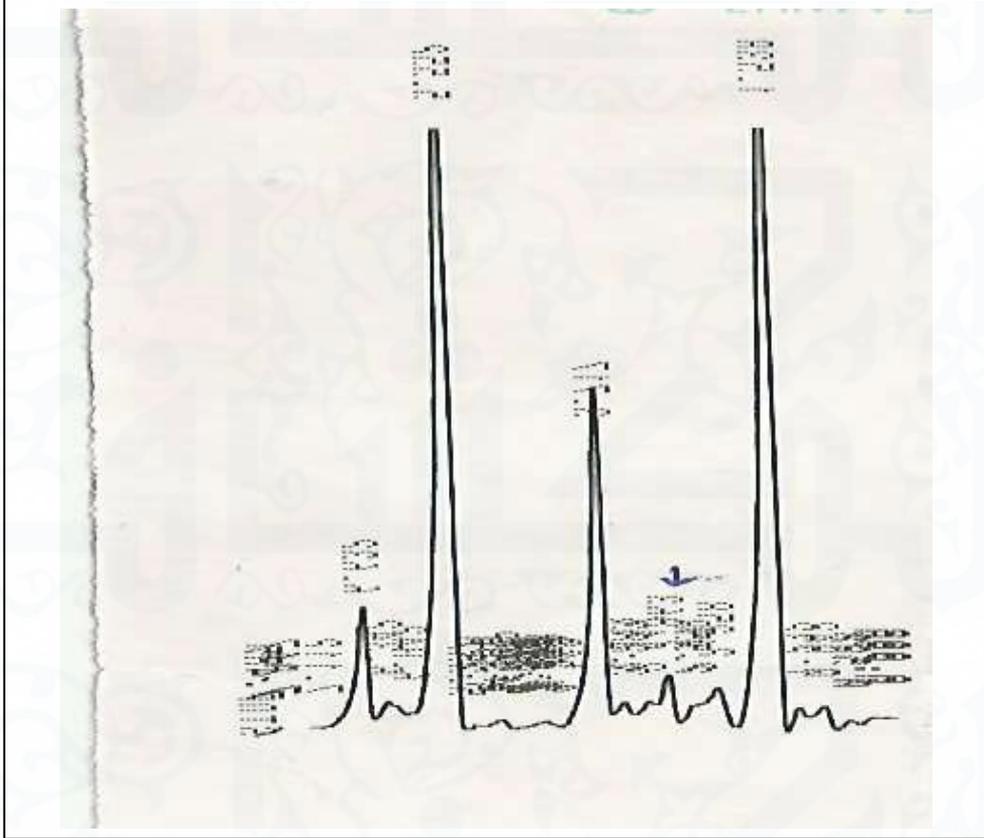
عليها (Bhargava BS) ^(١٩) حيث وجد ان قيمة المواد الصلبة الكلية تقع بين (٥،٠-١٠،٥) غم ٣-التقدير الكمي والنوعي للفيتامينات الذائبة بالدهون باستخدام كروماتوغرافيا السائل ذي الاداء العالي: قدرت تراكيز الفيتامينات D_3, D_2, E, AK في الزيت المستخلص وذلك بمقارنة زمن احتجازها مع زمن احتجاز المواد



شكل (١) الفيتامينات القياسية الذائبة بالدهون والمفصولة بجهاز HPLC باستخدام عمود الفصل C-18 Acclaim DB (10x3mm I.d)، الطور الصلب، اما الطور المتحرك

A were (water:formic acid:tetrahydrofuran 90:8:2 v/v)
B were (acetone:tetrahydrofuran:formic acid 70:28:2 v/v)

كما يبين الشكل رقم (٢) الفيتامينات الذائبة بالدهون المفصولة من الزيت المستخلص من جل الصبار **aloe vera**



شكل (٢) الفيتامينات الذائبة بالدهون والمفصولة بجهاز HPLC باستخدام عمود الفصل (10×3mm

C18 Acclaim ،الطور الصلب **Aloe Vera** في الزيت المستخلص من جل الصبار **I.d)**

DB

اما الطور المتحرك (water:formic acid:tetrahydrofuran 90:8:2

v/v)

B were (acetonitrile:tetrahydrofuran:formic acid 70:28:2 v/v

جدول (٤) تركيز وزمن الاحتجاز ومساحة الحزمة للفيتامينات القياسية المفصولة

Sec	Vit.	R.t	Peak Area	Con. µg/ml
1-	Vit. A	1.52	95131	25 µg/ml
٢-	Vit. D ₂	2.87	81259	
3-	Vit.D ₃	3.67	89039	
4-	Vit.E	5.53	15201	
5-	Vit.k	6.63	143245	

جدول (٥) النسبة المئوية و تركيز وزمن الاحتجاز ومساحة الحزمة للفيتامينات المفصولة في الزيت

المستخلص من جل الصبار *Aloe Vera*

Sec	Vit.	R.t	Peak Area	Con. µg/ml	%vit.
1-	Vit. A	1.52	63294	16.63	66.53
٢-	Vit. D ₂	2.87	6000	1.84	7.38
3-	Vit.D ₃	3.67	26457	7.42	29.71
4-	Vit.E	5.53	5864	9.64	38.57
5-	Vit.k	6.63	10308	1.79	7.16

من الضرر الحاصل من الجذور الحرة ، اذ يعمل على تثبيط اكسدة الدهون في الغشاء عن طريق تفاعل الفاتكوفيرول مع جذر البيروكسيل مكون جذر الفاتكوفيروكسائل *tocopheroxyl* - α وهذا الجذر الاخير يتفاعل مع مضادات ذائبة في الماء مثلفيتامين C ليعود الى الفا تكوفيرول او قد يكون التفاعل غير عكسي يتأكسد الى الفا تكوفيرايلكويونون *tocopherylquinone*^(٢١). اما فيتامين K فله دور مهم في عملية تجلط الدم ولفيتامين D اهمية كبيرة تكمن في المحافظة على مستويات الكالسيوم

يعد فيتامين A هو احد الفيتامينات الذائبة في الدهون *Lipophilic* يلعب دور مهم تنشيط الخلايا البانية للعظام وهو أحد مضادات الأكسدة القوية وكاسح للجذور الحرة سواء بشكل مستقل أو كجزء من نظام الانزيم. اذ يعمل على حماية غشاء الخلية من الاكسدة وذلك من خلال التفاعل مع جذر الاوكسجين O_2 - وبالتالي منع اكسدة الاحماض الدهنية غير المشبعة ويتفاعل مباشرة مع جذر البيروكسي^(٢٠) يمتاز فيتامين E بأنه احد مضادات الاكسدة الطبيعية اذ يلعب دورا مهما في الحفاظ على اغشية الخلايا

حديثه، فإن مستوى فيتامين "د" المرتفع يحد من خطر الإصابة بالسرطان لدى البالغين، مثل سرطان القولون و سرطان الثدي و سرطان المبايض و سرطان البروستات وتحسين وظائف العضلات كما أظهرت الدراسات أن نقص فيتامين "د" يتسبب في انخفاض اللياقة البدنية، مما ينجم عنه عدم القدرة على الوصول إلى النتائج المرجوة من التدريبات. بينما يسهم إمداد الجسم بكمية كافية من فيتامين "د" في تحسين وظائف العضلات (٢٢).

والفسفور ويفيد القلب إذ إن فيتامين "د" يحافظ على مرونة الأوعية الدموية. أما نقص فيتامين "د" فيرفع خطر الإصابة بارتفاع ضغط الدم وأمراض القلب والأزمات القلبية والحماية من السكري إذ أظهرت دراسات حديثة أن إمداد الجسم بكمية كافية من فيتامين "د" يحد من خطر الإصابة بالسكري من النوع الثاني بنسبة تصل إلى ٨١%، وما يترتب عليه من أمراض مثل تلف الأعصاب ومشاكل العين والكلى ومحاربة السرطان إذ وفقاً لدراسات

المصادر:

- 1- Chakravarty, H.L. 1976 . Plant wealth of Iraq, an dictionary of economic plant. Botany directoraty ministry of agriculture and agrarian reform .Baghdad –Iraq:1-51.
- 2- Pe II, R.; P, WJ; Matini, DQ and Liu. Z. 2011. Mnltiparameter andlysis of commercial Aloe vera materials and compisonto Aloe barbadensis miller extracts Subtropical plant Science, 50 :1-14.
- 3- Kumari, Sp ;K, VSrridevil and M.V.V.C. Lakshmi .2014. Studies on pnytochemical Screening of aqueous extract collected. two medicinal plants .J.Chem.Bio.Phy.Sci.Sec.B. Vol 2, No.3, 1326-1332-ISSN.
- 4- Ross I, A. 2007. Medicinal plants of the world chemical constitional and modern medicinal uses Totowa, N.J. Humana press.
- 5- Arita, M.; Sato, Y.; Arai, H. and Inoue, K. Binding of atocopherylquinone, an oxidized form of a-tocopherol, to glutathione S-transferase in the liver cytosol. FEBS. Lett., 1998; 436: 424–426 .
- ٦- الوحش، مي محمد موسى (٢٠٠٨). موسوعة الاعشاب والنباتات الطبية. دار دجلة الاردن - عمان.
- 7- Ross I.A. "Medicinal plants of the world chemical constitional and modern medicinal uses" Totowa, N.J. Humana press. 2009.
- 8- Robbers J.E. Speedie Tyler , MK VE. Pharmacognosy and Pharmacobiotechnology. Baltim ore: Wilkins. 1996.
- 9- Kumanov F , Bozadzhiva E, Andreeva M, et al. Clinical trial of the drug "Tribestan." savr Med. 1982; 4: 211-215.
- 10- Gibbs, R.D. Chemotaxonomy of Flowering Plants. Montreal and London, McGill Queen's University Press,. 1974.
- 11- Rashant ,T.; Bimlesh, K., Mandeep, K.; Gurpreet, K. and Harleen, K. Phytochemical screening and Extraction : A Review. Int. Pharm. Sci. 2011; 1(1): 98-106.
- 12- V.K. Chandegara , A.K. Varshney. Aloe Vera L. processing and products Int. j. med. Arom. Plant. 2013. ISSN 2249-4340.
- 13- AOAC. *Official methods of analysis of the association of analytical Chemists*, Washington D.C. 1990 : 12-13.
- 14- Kaliyaperumal Logaranjan , Thiyagarajan Devasena, Kannaiyan Pandian . Quantitative Detection of Aloin and Related Compounds Present in Herbal Products and Aloe vera Plant Extract Using HPLC Method, American Journal of Analytical Chemistry, 2013, 4, 600-605.
- 15- [Khanam Zakia](#) , [Hui Sam Kong](#), [Nur Hazerra Binti Mohd Zakaria](#), [Chua Hui Ching](#). Determination of polyphenolic content, HPLC analyses and DNA cleavage activity of Malaysian *Averrhoacarambola* L . fruit extracts. [Journal of King Saud University - Science](#) 2015, Page s 331–337
- 16- Carrero, P.; Oretaga, H.; Matinez, B.J.; Gomez, C. Dand Lasuncion, M. Flavonoid-induced ability of minimally modified low density lipoprotein to support lymphocyte

- proliferation. **Biochem. Pharmacol.** 1998;55(7):1125-1129.
- 17-Vissh,R.A. Stereo selective synthesis of arteether from aremisinin.**J.Nat.Prod.** 1990;53(1):216-217.
- 18- Elbandy .M.A, Abed .S.M, Gad S.S.A. and M.G. Abdel-Fadeel. Aloe vera Gel as a Functional Ingredient and Natural Preservative in Mango Nectar. **World Journal of Dairy & Food Sciences** 9 (2): 191-203, 2014 ISSN 1817-308X © IDOSI Publications, 2014
- 19-Bhargava BS, Raghupathi HB (2005)Methods of Analysis of soils, Plants, Waters, Fertilizers and Organic Manures; Second edited by Tondon HLS., Fertilizer Development and Consultation organization, New Delhi, 87-88.
- 20- Buchwald-Werner, S., Fujii, H. Prokinetic and antispasmodic constituent discovered in *Perillafrutescens* – development of a gut health ingredient. **Planta Med.** 2012 ; 78(11): 61.
- 21- GiuseppinaNegri , Daniel de Santi , Ricardo Tabach . Chemical composition of hydroethanolic extracts from *Siparunaguianensis*, medicinal plant used as anxiolytics in Amazon region . **Braz. J. Pharmacogn** 2012; 22.5: 1024-1034.
- 22-Beard JA, Bearden, A, Striker, R (2011). "Vitamin D and the anti-viral state". **Journal of clinical virology : the official publication of the Pan American Society for Clinical Virology.** 50 (3): 194–200.

تحضير المركبات الحلقية غير المتجانسة

السداسية الكيتونية المشتقة من حامض الايبوبروفين

Preparation of hexahetro cyclic compounds of ketone derivative of ibuprofen

م.م.معن زيدان خلف \ كلية التربية للعلوم الصرفة \ جامعة تكريت \ العراق

أ.م.د.غزوان حسن عبد الوهاب \ كلية التربية للعلوم الصرفة \ جامعة تكريت \ العراق

أ.م.د.هلال مسعود عبدالله \ كلية التربية ابن الهيثم \ جامعة بغداد \ العراق

الخلاصة

تم تحضير سلسلة من الحلقات السداسية (البايرازينون والفتالازينون) من تفاعل الهيدرازيد حامض الايبوبروفين مع الانهيدريدات (ماليك، فتاليك، سكسينيك، ٣-نايترو فتاليك) بوجود حامض الخليك كمذيب او بطريقة الصهر بدون استخدام مذيب. وتم تشخيص المركبات المحضرة بالطرق الفيزيائية والطيافية (مطيافية الاشعة تحت الحمراء وطيف الرنين النووي المغناطيسي H^1-NMR , $C^{13}-NMR$ وتم متابعتها بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC)

Abstract

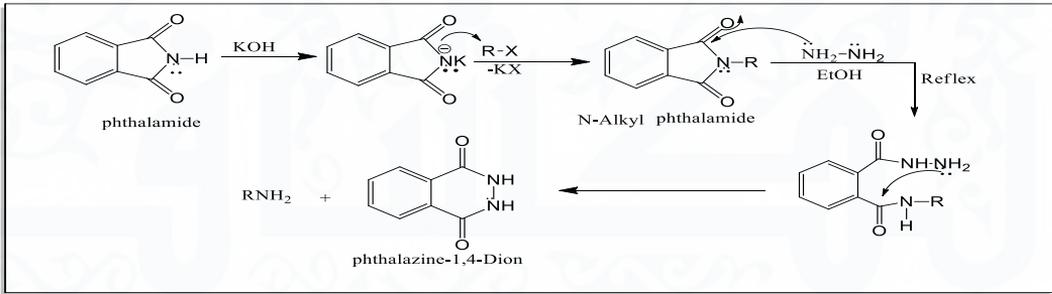
A series of hexa-rings (pyrazine and phthalazinone) from the interaction of hydrazide and ibuprofen with anhydrides (malic, phthalic, succinic, 3-nitro phthalic) were prepared with acetic acid as a solvent or melting method without the use of solvent. The compounds were recorded by physical and spectroscopic methods Red and magnetic resonance spectroscopy H^1-NMR , $C^{13}-NMR$ and was followed by TLC chromatography

المقدمة

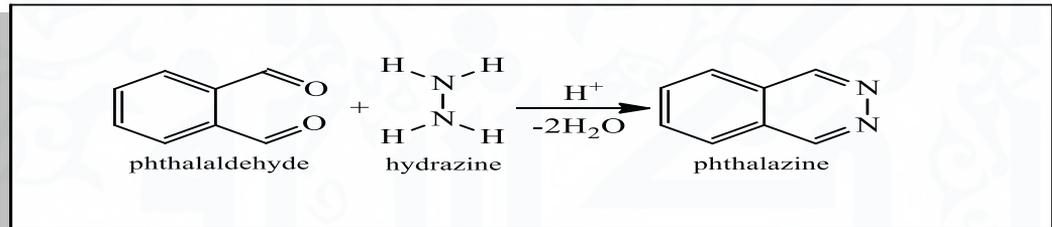
مشتق للفثالازين وعرفت هذه الطريقة باصطناع جبريل باستعمال فثاليميد البوتاسيوم مع هاليد الالكيل كخطوة لتحضير الكيل فثالايميد ومن ثم مفاعله مع الهيدرازين بوجود ايثانول الذي يعطي مركب وسطي يعاني من حلقه ضمنية

وهو من المركبات الحلقية غير المتجانسة التي تمتلك ذرتي نتروجين حاويه على مجموعتي كاربوني للحلقات غير الاورماتيه^(١).

ان الاهتمام العلمي لمشتقات الفثالازين مرتكز على تطبيقاته الواسعة الانتشار^(٢). واستخدمه كعوامل علاجية ، وتم تحضير



وحضرت ايمينات ثنائية بصورة مركبات حلقية من تكاثف الهيدرازين مع المركبات ثنائية الكاربونيل حيث يتفاعل الفثالاالديهايد مع الهيدرازين ليعطي مركبات حلقية غير متجانسة تحتوي مجموعتين من الازوميثين (Azomethine) أو الايمين (Imine)^(٣).



الأجهزة المستخدمة.

جامعة- آل البيت-المملكة الأردنية الهاشمية / عمان بواسطة جهاز: Ultra shield 300 MHz.Bruker 2003
٢ - مطياف الرنين النووي المغناطيسي للكربون (¹³C-NMR) تمت القياسات

١. مطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون Bruker 300 MHz (H-) ، تمت القياسات باستخدام DMSO-d6 كمذيب وتم القياس في

1-(2-(4-isobutylphenyl)propanoyl)-1,2,-dihydro(pyridazine)-(-,3,6)-dione

١ - باستخدام مذيب (٤)

مزج (٠,٠٠٦ مول ، ١,٤٨ غم) من (M1) مع (٠,٠٠٦ مول، ٠,٦٥غم) من انهيدريد (الماليك) في ٢٥ مل من حامض الخليك الثلجي ، صعد المزيج لمدة ١٠ ساعات ، برد المزيج وسكب على جريش الثلج ، جمعت البلورات المتكونة بالترشيح وجففت واعيدت بلورتها من الايثانول . يلاحظ الجدول (٢-٣) الذي يبين بعض الثوابت الفيزيائية والخواص الطيفية للمركبات المحضرة. وتم تحضير المشتقات بنفس الطريقة المذكوره.

- بدون استخدام مذيب (الصهر المباشر) مع (٠,٠٠٦ مول ، ٠,٦٥ غم) من انهيدريد الماليك (M1) مزج (٠,٠٠٦ مول ، ١,٤٨ غم) من (Hot Plate) في دورق مناسب ومقاوم للحرارة (بدون استخدام مذيب) سخن الخليط على مسخن حراري لمدة (١٠-١٥) دقيقه لحين تغير طبيعة منصهر المواد المتفاعلة من ناحية اللون والقوام ، جمع الناتج واعيدت بلورة الراسب الاصفر من الايثانول المطلق^(٥). وكانت نسبة الناتج (٧٨٪) ودرجة الانصهار (١٤٦-١٤٤)°م .

في جامعة ال البيت -المملكة الأردنية الهاشمية / عمان.

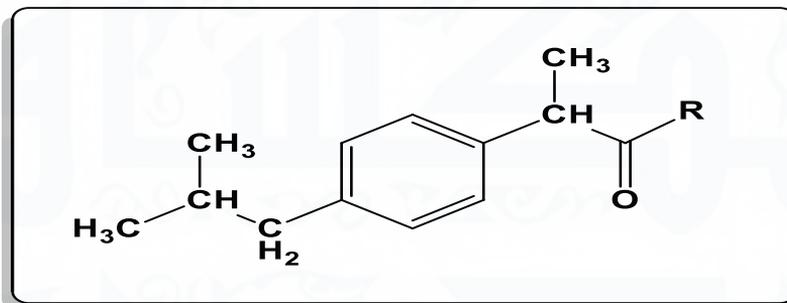
٣- جهاز قياس طيف الأشعة تحت الحمراء (I.R) نوع-FTIR 600.FTIR Spectrometer U.K تمت القياسات باستخدام أقراص KBr وبمدي (٤٠٠-٤٠٠٠) سم-١ وتم القياس في جامعة بغداد - كلية التربية - ابن الهيثم - المختبر الخدمي المركزي .

٤. جهاز قياس درجة الانصهار نوع Stuart.Melting Point Apparatus وتم القياس في جامعة بغداد - كلية التربية (ابن الهيثم) . المختبر الخدمي المركزي .

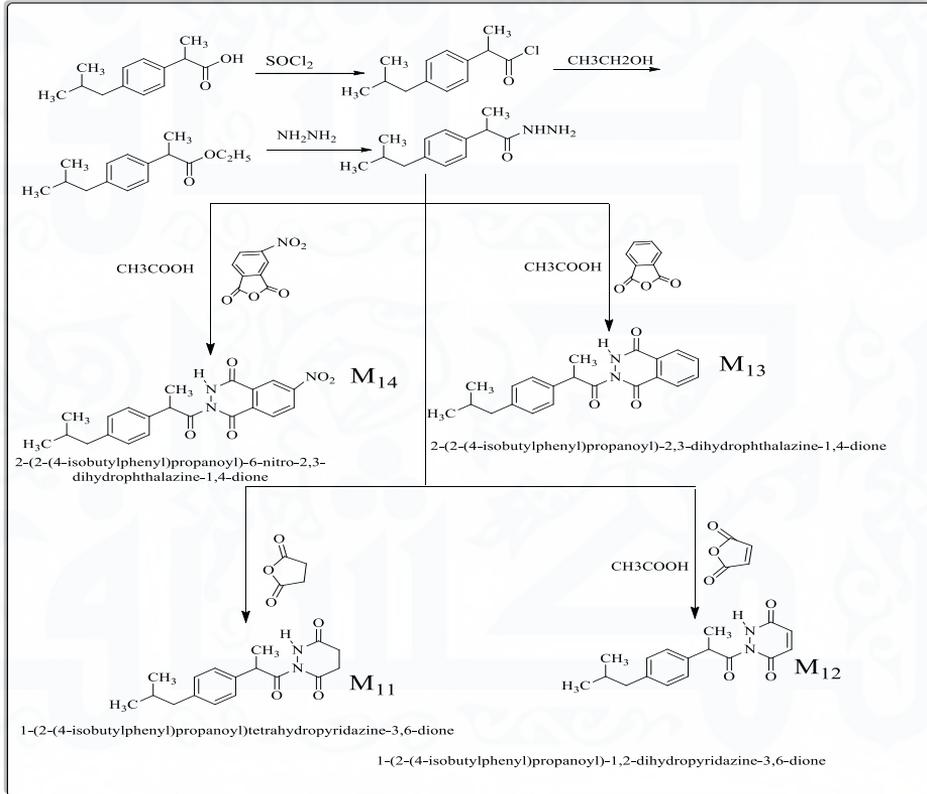
٥. كروموتوغرافيا الطبقة الرقيقة Thin Layer Chromatography TLC (Fluka))، وقد استعملت صفائح سليكاجيل - G فلوروسينت المنشطة بسمك ٠,٢ ملم لتتبع سير التفاعلات وتدقيق نقاوة النواتج ، وكان التظهير باليود .

طريقة العمل :

تحضير (١-٢) - (٤-ازوبيوتيل فينيل) بروبانويل (١،٢) - داي هيدرو (بايرازين، ٦،٣ ديون)



Comp . NO	R	Colour	Molecular formula	M.P°C	Yield %		Rec.solv.
					Solvent R.T	Non Solvent R.T	
M11		White	C ₁₇ H ₂₂ N ₂ O ₃	120-122	60	70	Ethanol
M12		yellow	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O ₃	144-146	71	78	Ethanol
M13		Brown	C ₂₀ H ₂₃ N ₂ O ₃	155-158	75	85	Ethanol
M14		Pumbic	C ₂₀ H ₂₃ N ₃ O ₅	155-158	70	80	Ethanol



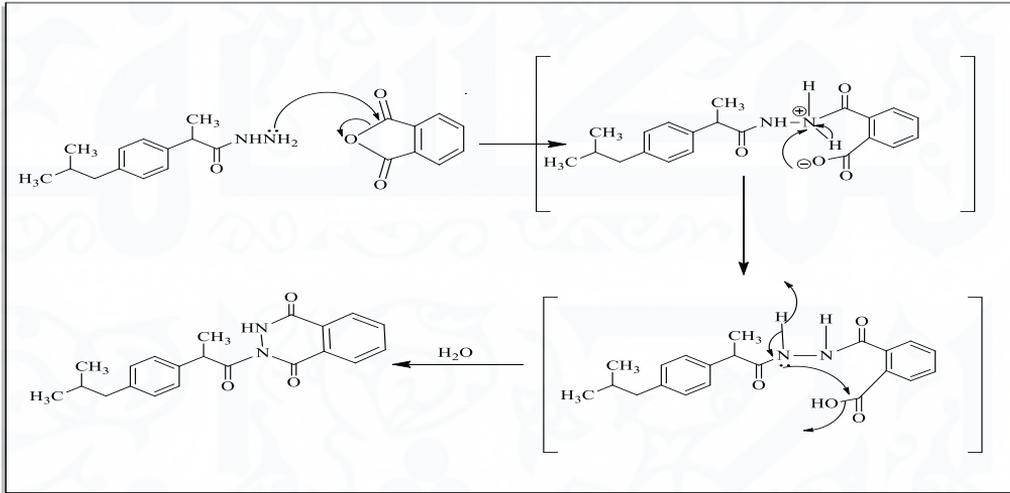
المخطط التالي يوضح تحضير مركبات الفثالازينون والبايرازينون

(الفثاليك ، الماليك ، السكسينك ، ٣-
 نيتروفتاليك) باستخدام حامض الخليك
 كمذيب ويصعد المزيج لمدة ١٥ ساعة او
 بدون استخدام مذيب بعملية الصهر
 وحدوث التفاعل حسب الميكانيكية
 التالية^(٦):

النتائج والمناقشة

تحضير وتشخيص (M11-M14)

مركبات البيرازينون والفثالازينون من
 حضرت هذه المركبات من مفاعلة
 المركب (اثيل -٢- -٤- ايزوبيوتيلفينيل
 بروبان هيدرازيد مع اربعة انهدريدات

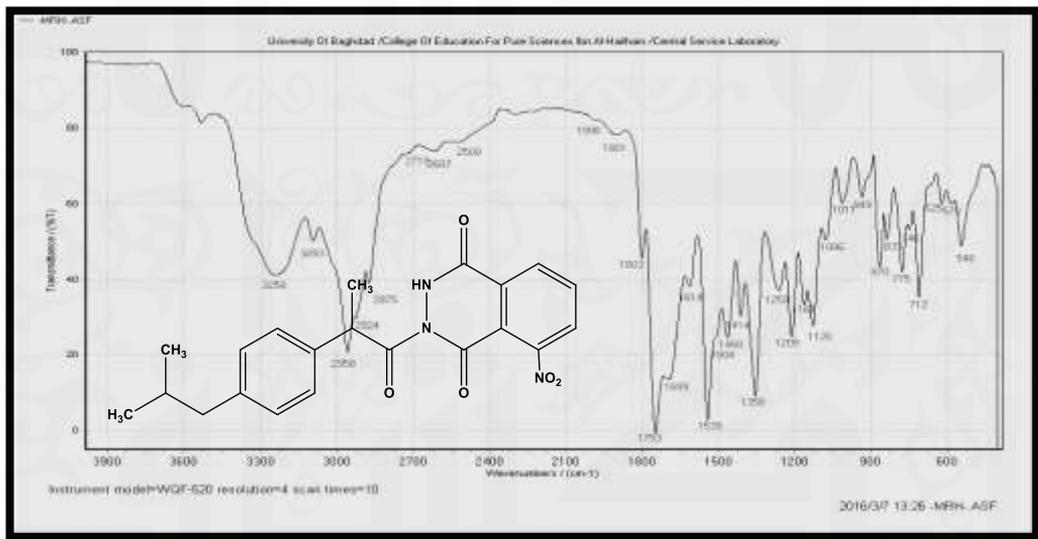


سم^{١-} تعود لمجموعة كاربونيلا لاميدية
 (C=O) وحزمة امتصاص عند (١٣٦٥-
 ١٢٥٩ سم^{١-} تعود لمط الاصرة (C-N)
 وحزم امتصاص مط عند (١٠٨٦-١٠٥٩)
 سم^{١-} تعود لمط الاصرة (N-N) ووجود
 حزم امتصاص للاصرة (C-H) الاروماتية
 عند (٣٠٩٣-٣٠٢٠) سم^{١-} وحزم امتصاص
 C-H الفاتي عند تردد (٢٨٦١-٢٩٦٨)
 سم^{١-}

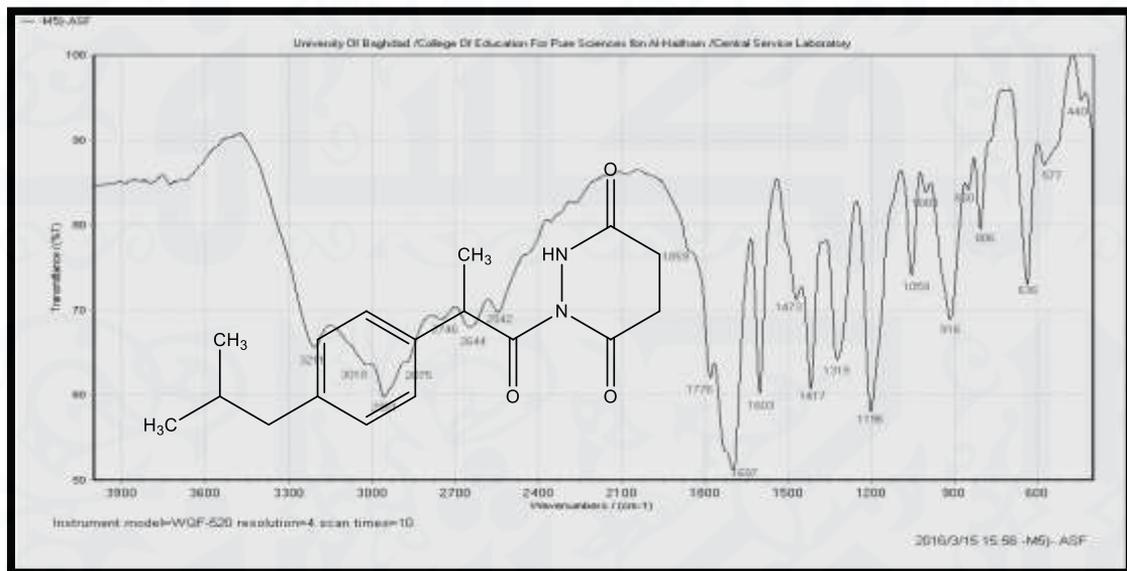
وقد تم التأكد من صحة تركيب المركبات
 باستخدام طيف الاشعة تحت الحمراء كما
 في الجدول (2-3) والشكل (٣-١٠)
 والتي تتميز باختفاء حزمة امتصاص المط
 لمجموعة (NH₂) وضهور مط عند
 (٣٢١١-٣٤٩١) سم^{١-} تعود الى مط الاصرة
 (N-H) فضلا عن وجود حزم امتصاص
 عند (١٧٧٦-١٧١٢) سم^{١-} تعود لمط
 مجموعة كاربونيلا لفتاليميد . فضلا عن
 وجود حزم امتصاص عند (١٦٤٥-١٦٩٧)

الجدول (٣-٢) قيم الامتصاصات الطيفية (M11-M14)

COMP NO	V (N-H) Cm ⁻¹	V (C=O) Cm ⁻¹	V (C-H) Aroma	(C-H) Alpha	(C=O) Lacton	(N-N) (C-N)	Others
M11	٣٢١١	١٦٩٧	٣٠١٨	٢٩٥١ ٢٨٧٥	١٧٧٦	١٠٥٩ ١٣١٩	-
M12	٣٤٩١	١٦٤٥	٣٠٥١	٢٩٦١ ٢٨٧٠	١٧١٢	١٠١٩ ١٢٦١	C=C 1591
M13	٣٢٧٥	١٦٧٤	٣٠٢٠	٢٩٥٤ ٢٨٦٨	١٧٣٤	١٠٧٨ ١٣٦٥	(C=C) Ar١٥٩٥ ١٥٠٨
M14	٣٢٥٩	١٦٨٩	٣٠٩٣	٢٩٥٨ ٢٩٢٤ ٢٨٧٥	١٧٥٣	١٠٨٦ ١٢٥٩	NO2 ASym 1539 Sym 1358



طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب (M14)

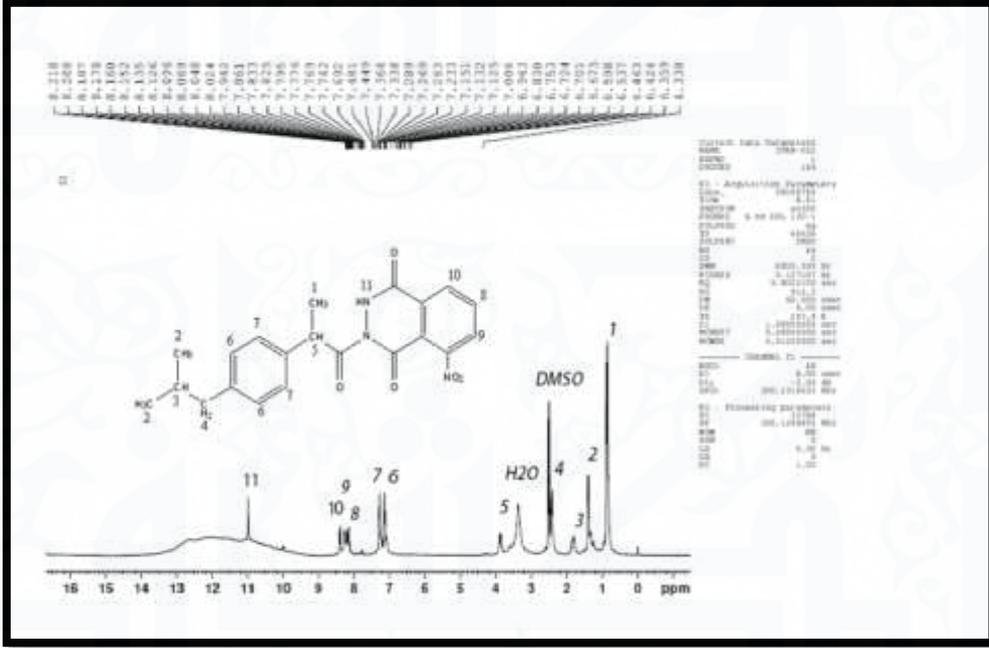


طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب (M11)

عند الموقع ٣،٩ جزء من المليون العائدة لبروتون $\text{CH}-\text{C}=\text{O}$ المرتبطة بمجموعة الكاربونيل نتيجة تأثير هذا البروتون بمجموعة الكاربونيل وعددها 1H وكذلك اظهر الطيف اشارات متعددة عند الموقع ٧،١-٧،٨ جزء من المليون تعود لبروتونات الحلقة الاروماتية المرتبطة بمجاميع المثل عددها 4H وايضا اظهر الطيف اشارات متعددة عند الموقع ٨-٨،٥ جزء من المليون تعود لبروتونات الحلقة الاروماتية المرتبطة بمجموعة NO_2 لوجود مجاميع ساحبة تظهر في المجال الواطئ LOW FIELD واظهر الطيف اشارة احادية عند الموقع ١١ جزء

اظهر طيف $\text{H}^1\text{-NMR}$ للمركب (M14) في مذيب ثنائي مثيل سلفوكسايد DMSO_d^6 اشارة احادية عند الموقع ٠،٩ جزء من المليون العائدة لبروتونات $(\text{CH}_3)_2$ وعددها 6H واظهر الطيف اشارة احادية عند الموقع ١،٢ جزء من المليون تعود لبروتونات $\text{C}-\text{CH}_3$ مجموعة المثل وعددها 3H وكذلك اظهر الطيف اشارة عند الموقع ١،٧ PPM تعود لبروتون CH المرتبط بمجموعتي مثل وعددها 1H واظهر الطيف اشارة احادية عند الموقع ٢،٥ PPM العائدة لبروتون CH_2 الالفاتية المرتبطة بالحلقة الاروماتية وعددها 2H وكذلك اظهر الطيف اشارة احادية

من المليون تعود لبروتونات N-H تعود لحلقة الفثالازين .



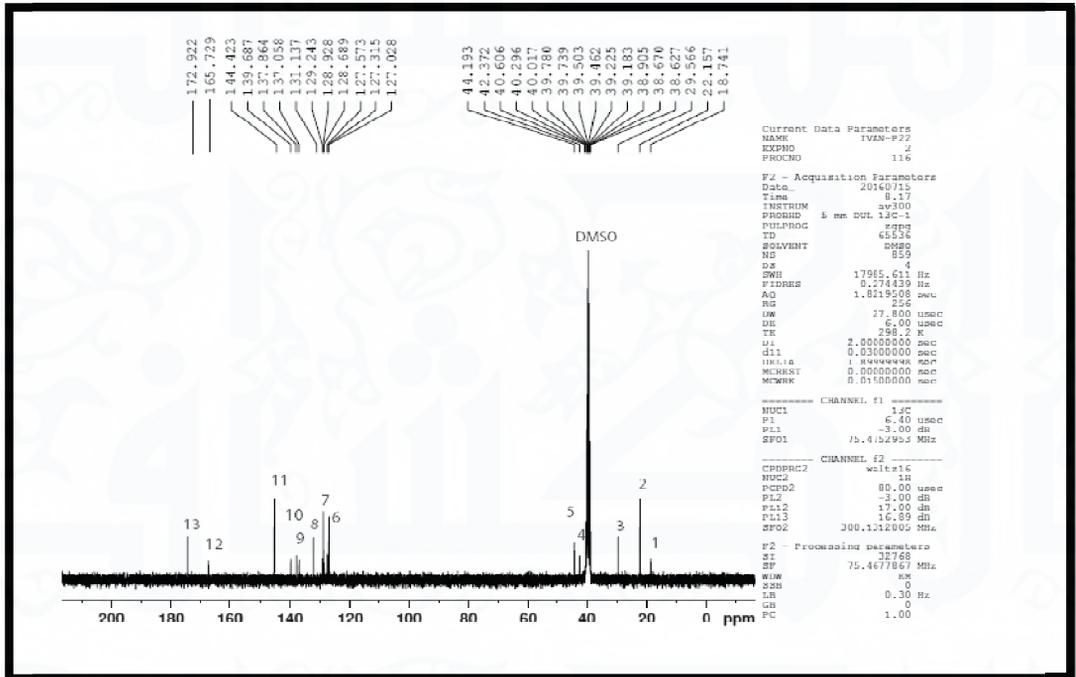
طيف الرنين النووي المغناطيسي H^1 -NMR للمركب (M14)

جزء من المليون العائدة للمذيب $DMSO-d_6$ واطهر الطيف اشارة ضمن المدى ٤٢,٣٧٢ جزء من المليون تعود الى ذرة الكاربون $C-C=O$ وكذلك اظهر الطيف اشارة عند الموقع ٤٤,١٩٣ جزء من المليون تعود لكاربون CH_2 المرتبط بالحلقة الاروماتية وكذلك اظهر الطيف حزمًا متعددة عند الموقع ١٢٧,٠٢ - ١٣٩,٦٨ جزء من المليون لكاربون الحلقات الاروماتية وكذلك اظهر الطيف اشارة عند الموقع ١٤٤,٤٢ جزء من المليون تعود لكاربون مجموعة الكاربونيل لحلقة

اظهر طيف C^{13} -NMR للمركب M14 في مذيب $DMSO-d_6$ حزمة عند الموقع ١٨,٧٤ جزء من المليون العائدة لكاربون مجموعة المثيل ($C-CH_3$) وكذلك اظهر الكاربون اشارة واحدة عند المدى ٢٢,١٥ PPM التي تعود الى ذرات لكاربون مجموعتي المثيل (CH_3)₂ وكذلك اظهر الطيف اشارة عند الموقع ٢٩,٥٦ جزء من المليون التي تعود الى كاربون $CH(CH_3)_2$ المرتبطة بمجموعتي المثيل وكذلك اظهر الطيف اشارة عند الموقع ٣٨,٦٧ - ٤٠,٦٠

الكاربونيل الامايدية .

الفتالازين وظهور اشارة عند الموقع
١٧٢.٩٢٢ جزء من المليون تعود لمجموعة



References :

- [1] J.Li, Zhao , X. yuan , J. xu and P. gong molecules ,11,(2006) ,574-580.
[2] J .Tao , L. H. Cao , C. F. wang and D .Z. wang J . chin .chem .Soc, 53, (2006), 1193-1198
[3]- A. foroumadi , Z. Kiani and f. soltani ,IL farmaco 58,(2003) ,1073-1076.
[4]A.Ikikler , N. Demirbas ,A . Demirbas and A. polish .J. chem . 70,(1996) ,114.

- [5]- J .Tao , L. H. Cao , C. F. wang and D .Z. wang J . chin .chem .Soc, 53, (2006), 1193-1198
[6] D. Bhattacharjee , and D. Popp; *J. Heterocyclic Chem.* , 17, p: 315
[7] Nu. F .Nu-AIHitti ., *M .Sc. Thesis*, University of Tikrit (2015).

تحضير مشتقات الایمیدات من عقاري (میتا امینواسیتوفینون والبروموهکسین) واختبار فعاليتها ضد البكتريا

Preparation of imides derivatives of TTC (meta amino acetophenone and bromohexene) and evolution against bacteria

ا. م. د. ملاذ خلف رشيد

كلية التربية للبنات / قسم الكيمياء / جامعة تكريت

اسامة محمد مهدي

كلية التربية / قسم الكيمياء / جامعة سامراء

chemistosama1@gmail.com

المخلص

تم تحضير سلسلة من مشتقات الایمیدات من عقاري (المیتا امینواسیتوفینون والبروموهکسین) وذلك بتفاعل العقارين مع بعض الانهیدریدات الحلقية (السیکسنیکوالمالیک والفثالیکوالنفثالیک) بطريقة مباشرة ومن ثم اختزالها باستعمال العامل المختزل صودیوم بوروهیدرید (NaBH_4) والایثنول المطلق کمذیب واستعملت هذه المركبات في تحضير مشتقات الایمیدات الاثرية بتفاعلها مع کلورید البنزایل بوجود کاربونات الصودیوم (K_2CO_3) وثنائي مئیل فورمامید (DMF) کمذیب. اثبتت صحة التراكيب المحضرة باستخدام الطرائق الفیزیائية والطيفية کمطیافية الأشعة فوق البنفسجية (UV) ومطیافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) ومطیافية الرنين النووي المغناطسي للبروتون ^1H -NMR بالإضافة الى مطیافية الكتلة (GC.Mass).

جرى اختبار الفعالية البكتيرية لبعض المركبات المحضرة ضد نوعين من البكتريا (*staphylococsaureus* , *pseudomonas aeruginosa*) واطهرت النتائج ان للمركبات المحضرة فعالية ضد هذه البكتريا.

Abstract

Series of imides derivatives have been prepared from two drugs (*m*-aminoacetophenone and Bromohexine) by the reaction of these drugs with some cyclic anhydrides (succinic , maleic , phathlicand naphthalic) in glacial acetic acid, followed by reduction of carbonyl group using NaBH₄ in absolute ethanol. The resulting products were reacted with benzyl chloride in the of excess of K₂CO₃ and DMF as a solvent to give the ether imides derivatives.

The structures of the prepared compounds have been identified by using the physical and spectral methods such as (UV), (FT-IR), (¹H-NMR) and (GC.Mass). The antibacterial activity of the prepared compounds were tested on (*staphylococsaureus* , *pseudomonas aeruginosa*) which have showed antibacterial activity.

Key words: Imides derivatives , *m*-aminoacetophenone , Bromohixene.

تعد الايميدات المعوضة من المركبات النشطة بيولوجيا والتي تظهر مجموعة واسعة من الأنشطة الدوائية مثل مضادة للالتهابات، مضادة للجراثيم، مزيل القلق، مضادة للفطريات، مضادة للفيروسات، مسكن وخصائص مضادة للورم⁽³⁾. ومن الاستخدامات الصناعية للايميدات الحلقية استخدامها كمواد مانعة للتآكل⁽⁴⁾ وكذلك استعملت معوضات الفثايلاميدات في تحضير مركبات

المقدمة

نظرا لأهمية مركبات الايميدات في مجالات الحياة المختلفة الطبية والصناعية والزراعية وخاصة التطبيقية منها مما دفع الباحثين الى ايجاد طرائق عديدة لتحضيرها وخاصة الحلقية منها⁽¹⁾ ولكونها المواد الاولية المهمة لتكوين المنتجات الطبيعية والأدوية والكيمائيات الزراعية، والبوليمرات على عكس الايميدات مفتوحة السلسلة ذات الاهمية المحدودة⁽²⁾.

(GCC,FLUKA,BDH)

(Aledrich).

الأجهزة المستعملة

قيست درجة الانصهار باستعمال جهاز
Melting Point قياس درجة الانصهار
Digital Advanced SMP30
Stuart-United المجهاز من شركة
Kingdom.

سجلت أطيايف الأشعة تحت الحمراء
FT-IR- للمركبات باستعمال جهاز
400-4000 cm⁻¹ 8300 ذي المدى
SHIMADZU¹ والمجهاز من شركة
وعلى شكل أقراص KBr.

سجلت اطيايف الرنين النووي المغناطيسي ،
1H-NMR¹ للمركبات المحضرة
باستعمال جهاز نوع Ultra Shield
300 MHz, Bruker,
Switzerland في جامعة الشريف
للتكنولوجيا في ايران وباستخدام رباعي
مثيل سيلان كمرجع داخلي وكذلك
استخدام ثنائي مثيل سلفوكسايد
(DMSO-d⁶) كمذيب.

سجلت اطيايف الكتلة لبعض المركبات
باستعمال جهاز نوع GC-Mass QP-
2013.

تحضير مركبات الايميدات (8-1)⁽¹⁰⁾
حضرت الايميدات بمزج مولات
متساوية 0.3mmole من عقاري

الاوزو⁽⁵⁾ وفسي تحضير
البوليمرات⁽⁶⁾ واستعملت في
البوليمرات لزيادة خاصية التوصيل
الكهربائي والاستقرار الحراري
والذوبانية بصورة جيدة⁽⁷⁾ واستعملت
مشتقات الايميدات مثل مركب
البيرايلين (perylene) في صنع
الخلايا الشمسية⁽⁸⁾ وكذلك تكون
الايميدات ومشتقاتها الحلقية
والايفاتية معقدات ملونة مع العديد
من ايونات الفلزات الانتقالية، لذلك
استخدمت في التحليل النوعي
والكمي في مجال الكيمياء
التحليلية⁽⁹⁾.

المواد الكيميائية والمذيبات المستعملة

استعملت المواد الكيميائية
والمذيبات ذوات النقاوة العالية (ميتا
امينو اسيتوفينون، والبرموهكسين،
وانهيدريدات المالك،
والفتاليكوالنافثاليك، والسكسنيك،
وكاربونات البوتاسيوم، وصاديوم
بورو هيدريد، وحامض الخليك ،
وحامض الهيدروكلوريك، والايثانول
المطلق، والميثانول وثنائي مثيل
فورماميد) وهذه المواد مجهزة من
شركات عالمية مختلفة

التسخين لمدة نصف ساعة على حمام مائي دون ان يتبخر المحلول وبعدها اضيف الى المحلول 10 مل من الماء المقطر وسخن لمدة نصف ساعة على حمام مائي، ترك المحلول ليبرد ثم تكون راسب واعيدت بلورته من الايثانول والماء (1:1). والجدول (2) يبين بعض الخصائص الفيزيائية ونسب المنتج للمركبات المحضرة.

تحضير مشتقات الایمیدات الايثرية (-24)

(17) (12)

حضرت من اذابة 0.001mole من مشتقات الایمیدات الكحولية المركبات (9-16) في 10 مل من ثنائي مثلفورما ميد (DMF) في دورق مخروطي مع التحريك المستمر ثم اضيفت 1.04g من كاربونات البوتاسيوم (K_2CO_3) الى الدورق في الخطوة الاولى الى ان تذوب القاعدة وبعدها اضيف 0.002 mole من كلوريد البنزاييل بشكل قطرات الى المحلول الاول ، سخن على حمام مائي عند درجة حرارة (60-70)م لمدة نصف ساعة، نلاحظ تكون راسب ،رشح وجفف وتمت اعادة بلورته من الايثانول. والجدول (3) يبين بعض الخصائص الفيزيائية ونسب المنتج للمركبات المحضرة.

(ميتامينواستوفينو نوا البروموهكسين) مع 0.3mmole من كل من الانهيدريدات الحلقية (السكسينك، والماليك، والفثاليك، والنفتاليك) في 10 مل من حامض الخليك مع التحريك في حمام ثلجي بعدها صعد المحلول في حمام مائي لحين تغير لون المحلول، برد المحلول واضيف له 10 مل من محلول حامض الهيدروكلوريك وبعدها ترك المحلول تحت التحريك لمدة ساعتين ثم اضيف الى المحلول 10 مل من الماء المقطر حيث تكون راسب، رشح وغسل عدة مرات بالماء المقطر ثم جفف واعيدت بلورته بالماء والايثانول (1:1). والجدول (1) يبين بعض الخصائص الفيزيائية ونسب المنتج للمركبات المحضرة.

تحضير مشتقات الایمیدات الكحولية

(16-9) (11)

حضرت مشتقات الایمیدات الكحولية باذابة 0.001 mole من كل من مركبات الایمیدات المحضرة (1-8) في الايثانول المطلق 15 مل، سخن المحلول قليلا ومن ثم اضيف له 0.002mole من العامل المختزل صوديوم بوروهيدريد ($NaBH_4$) واستمر

الجدول (1): بعض الخصائص الفيزيائية ونسب المنتج للمركبات (8-1)

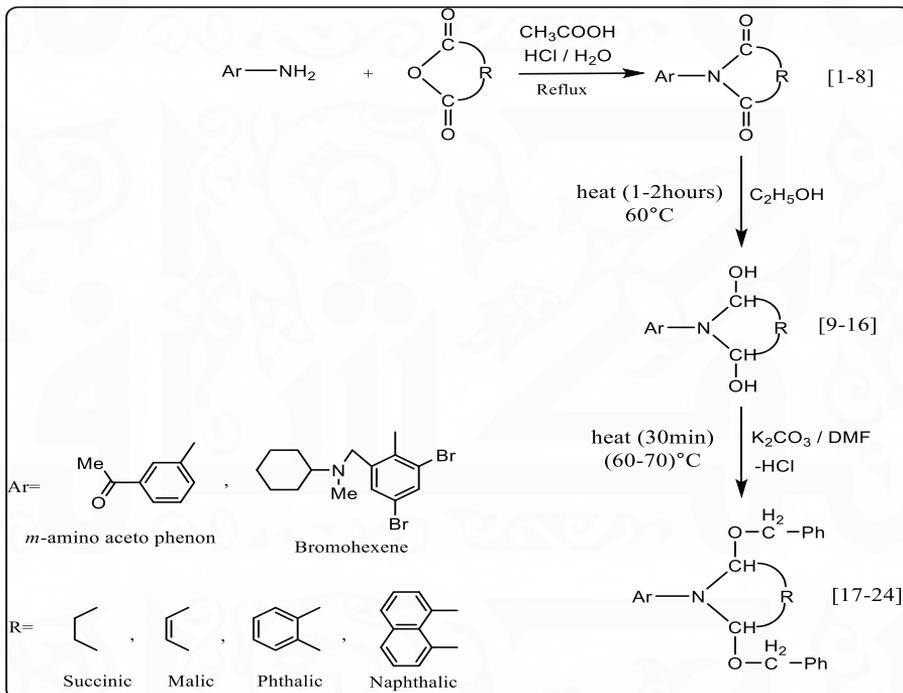
Comp. No.	Compounds Formula	Molecular Weight	Color	M.P (°C)	Yield %
1	C ₁₂ H ₁₁ NO ₃	217	White	204-208	68
2	C ₁₂ H ₉ NO ₃	215	yellow	229-231	67
3	C ₁₆ H ₁₁ NO ₃	265	Milky	181-183	62
4	C ₂₀ H ₁₃ NO ₃	315	yellow	128-132	65
5	C ₁₈ H ₂₂ Br ₂ N ₂ O ₂	485	White	184-182	67
6	C ₁₈ H ₂₀ Br ₂ N ₂ O ₂	406	White	152-156	69
7	C ₂₂ H ₂₂ Br ₂ N ₂ O ₂	506	White	218-222	54
8	C ₂₆ H ₂₄ Br ₂ N ₂ O ₂	556	yellow	268-270	83

الجدول (2): بعض الخصائص الفيزيائية ونسب المنتج للمركبات (16-9)

Comp. No.	Compounds formula	Molecular Weight	Color	M.P(°C)	Yield %
9	C ₁₂ H ₁₃ NO ₃	219	white	107-109	53
10	C ₁₂ H ₁₁ NO ₃	217	White	101-103	77
11	C ₁₆ H ₁₃ NO ₃	267	Milky	131-134	61
12	C ₂₀ H ₁₅ NO ₃	317	yellow	153-155	84
13	C ₁₈ H ₂₄ Br ₂ N ₂ O ₂	460	Yellow	101-104	55
14	C ₁₈ H ₂₁ Br ₂ N ₂ O ₂	458	milky	121-123	91
15	C ₂₂ H ₂₄ Br ₂ N ₂ O ₂	508	White	161-170	82
16	C ₂₆ H ₂₆ Br ₂ N ₂ O ₂	558	white	212-216	90

الجدول (3): بعض الخصائص الفيزيائية ونسب المنتج للمركبات (17-24)

Comp. No.	Compounds Formula	Molecular Weight	Color	M.P (°C)	Yield %
17	C ₂₆ H ₂₅ NO ₃	399	Brown	182-185	51
18	C ₂₆ H ₂₃ NO ₃	379	Brown	150-153	56
19	C ₃₀ H ₂₅ NO ₃	447	Yellow	178-182	66
20	C ₃₀ H ₂₅ NO ₃	497	yellow	243-247	62
21	C ₃₀ H ₂₅ NO ₃	640	White	262-265	69
22	C ₃₀ H ₂₅ NO ₃	638	Yellow	191-193	59
23	C ₃₀ H ₂₅ NO ₃	688	White	262-264	63
24	C ₃₀ H ₂₅ NO ₃	738	Yellow	231-234	67



مخطط (I) خطوات تحضير المركبات (1-24)

النتائج والمناقشة

تفسير اطياف IR

اوضحت اطياف الاشعة تحت الحمراء IR للمركبات المحضرة (8-1) اختفاء حزمة NH_2 للمركبين الدوائيين وظهور حزمة امتصاص مميزة وقوية عند التردد ضمن المدى cm^{-1} (1680-1734) تعود الى مجموعة $\text{C}=\text{O}$ الاليميدية، وحزمة امتصاص عند المدى cm^{-1} (3081-3055) عادة لمجموعة $\text{C}-\text{H}$ الاروماتية بالإضافة الى حزم امتصاص مجموعة CH_2 المتناظرة وغير المتناظرة لحلقة السايكلوهكسان في عقار البروموهكسين عند المدى cm^{-1} (2984-2858)، أما مجموعة $\text{C}=\text{C}$ الاروماتية و $\text{C}-\text{N}$ فقد ظهرت لها حزم امتصاص عند التردد ضمن المدى cm^{-1} (1539) (1427-1200)⁽¹³⁾ على التوالي وكما موضحة بالجدول (4)، اما الشكلان (2,1) يوضحان طيف IR للمركبين (5,2).

اما مشتقات الاليميدات الكحولية (9-16) فقد اظهرت اختفاء حزمة مط مجموعة $\text{C}=\text{O}$ الاليميدية عند الموقع (1695-

cm^{-1} 1718) في اطياف المركبات الاليميدية، وظهور حزمة مط مجموعة الهيدروكسيل OH عند الموقع cm^{-1} (3466-3340)⁽¹³⁾، مع ظهور الحزم الاساسية الاخرى كحزمة مط مجموعة $\text{C}=\text{O}$ الكيتونية في مشتقات عقار الميتا امينواسيتوفينون وحزمة $\text{C}=\text{C}$ الاروماتية وحزمة $\text{C}-\text{O}$ وكذلك حزمة $\text{C}-\text{H}$ الاليفاتية والاروماتية وحزمة مط مجموعة $\text{C}-\text{N}$ وكما موضحة بالجدول (5) بالإضافة الى احتفاظ بقية الحزم الاخرى بمواقعها الاعتيادية مع تغير بسيط في مدياتها. والشكل (3) يبين طيف IR للمركب (13).

مشتقات الاليميدات الاثرية (-24) اوضحت بيانات اطياف IR ظهور الحزم المميزة، اذ نجد اختفاء حزمة مط مجموعة الهيدروكسيل OH عند الموقع ضمن المدى cm^{-1} (3466-3340) نتيجة تكوین مجموعة $(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ التي يظهر لها حزم مط متماثلة وغير المتماثلة عند الموقع cm^{-1} (1175-1015)⁽¹³⁾ على التوالي، مع ظهور الحزم الاساسية الاخرى كحزمة مط $\text{C}=\text{O}$

بمواقعها الاعتيادية مع تغير بسيط في
مدياتها وهي مينة بالجدول (6)،
والشكل (4) يوضح طيف IR
للمركب (21).

الكيتونية في مشتقات
الامينواسيتوفينون ومجموعتي C-H
و C=C الاروماتية وحزمة C-O،
وحزمة مط مجموعة C-N بالإضافة
الى احتفاظ بقية الحزم الاخرى

جدول (4): نتائج امتصاص أطيايف الأشعة تحت الحمراء للمركبات الایمیدات المحضرة (8-1)

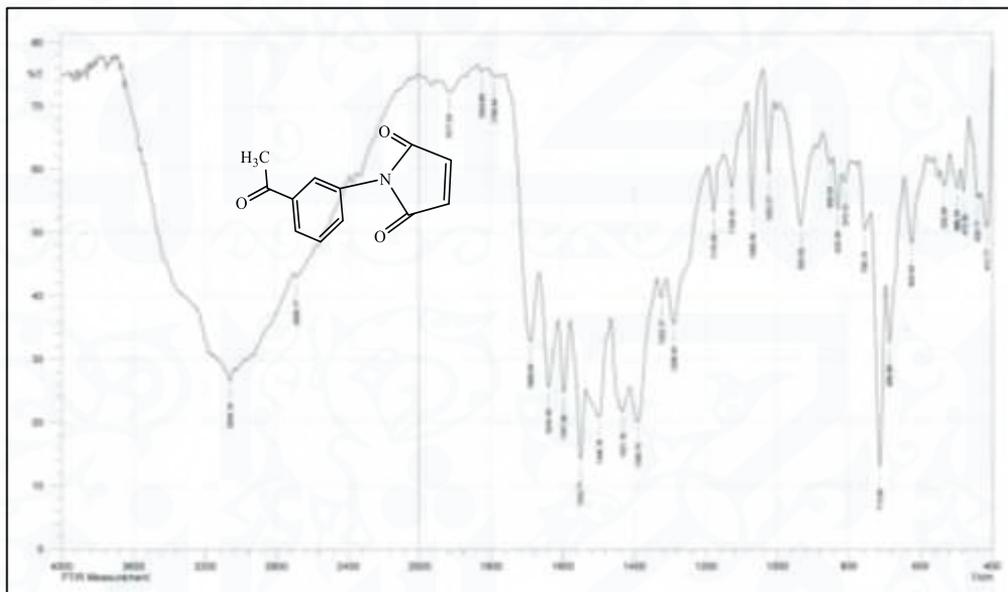
IR , KBr, cm ⁻¹							
No.of Comp.	v(C-H) arom	v _{asy.} (CH ₂) v _{sy.} (CH ₂)	v(C=O) imide ketone	v(C=C) arom	v(C-N)	v(C-N-C) v _{sy.} ,v _{asy.}	Others
1	3081	2989 2984	1695 1647	1581 1538	1402	1085 1124	
2	3059	-- --	1689 1639	1597 1550	1431	1080 1122	
3	3055	-- --	1693 1651	1592 1538	1400	1070 1172	
4	3059	-- --	1681 1640	1594 1551	1426	1075 1140	
5	3059	2981 2954	1680 ---	1585 1539	1427	1093 1141	v(C-Br) 709
6	3059	2877 2954	1689 ---	1597 1550	1431	1100 1150	v(C-Br) 707
7	3062	2858 2935	1718 ---	1581 1532	1367	1068 1190	v(C-Br) 711
8	3062	2885 2933	1718 ---	1581 1532	1372	1053 1100	v(C-Br) 713

جدول (5): نتائج امتصاص أطيف الأشعة تحت الحمراء لمشتقات الایمیدات الكحولية (9-16).

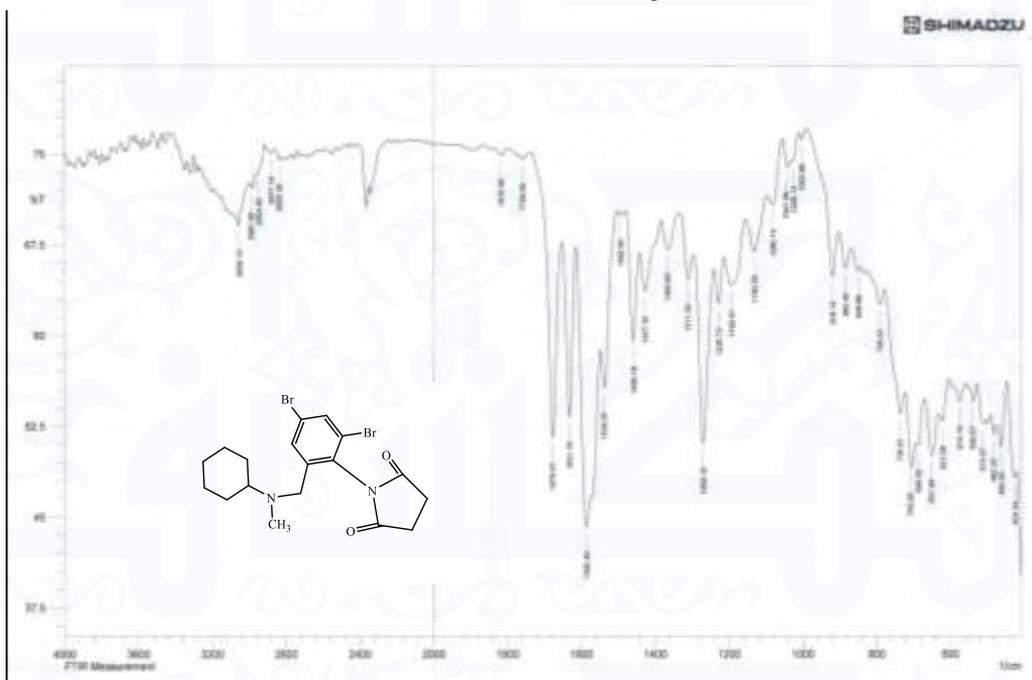
IR , KBr, cm ⁻¹							
No. of Comp.	v(OH)	v(C-H) aliph arom	v(C=C) arom	v(C-O) v(C=O) ketone	v(C-N)	v(C-N-C) V _{sy} , V _{asy} .	Others
9	3259	2988 3030	1590 1555	1368 1690	1420	1211 1672	
10	3346	2995 3074	1600 1550	1201 1720	1423	1091 1124	
11	3370	2991 3054	1598 1548	1211 1723	1428	1096 1117	
12	3416	2989 3070	1588 1553	1209 1730	1428	1086 1133	
13	3439	2933 3099	1590 1531	1220 --	1453	1076 1192	v(C-Br) 724
14	3422	2853 3061	1585 1533	1222 --	1417	1051 1167	v(C-Br) 713
15	3323	2856 3056	1596 1529	1215 --	1415	1040 1160	v(C-Br) 709
16	3340	2933 3014	2863 3069	1229 --	1328	-- 1424	v(C-Br) 723

جدول (6): نتائج امتصاص أطيف الأشعة تحت الحمراء لمشتقات الایمیدات الايثرية (17-24).

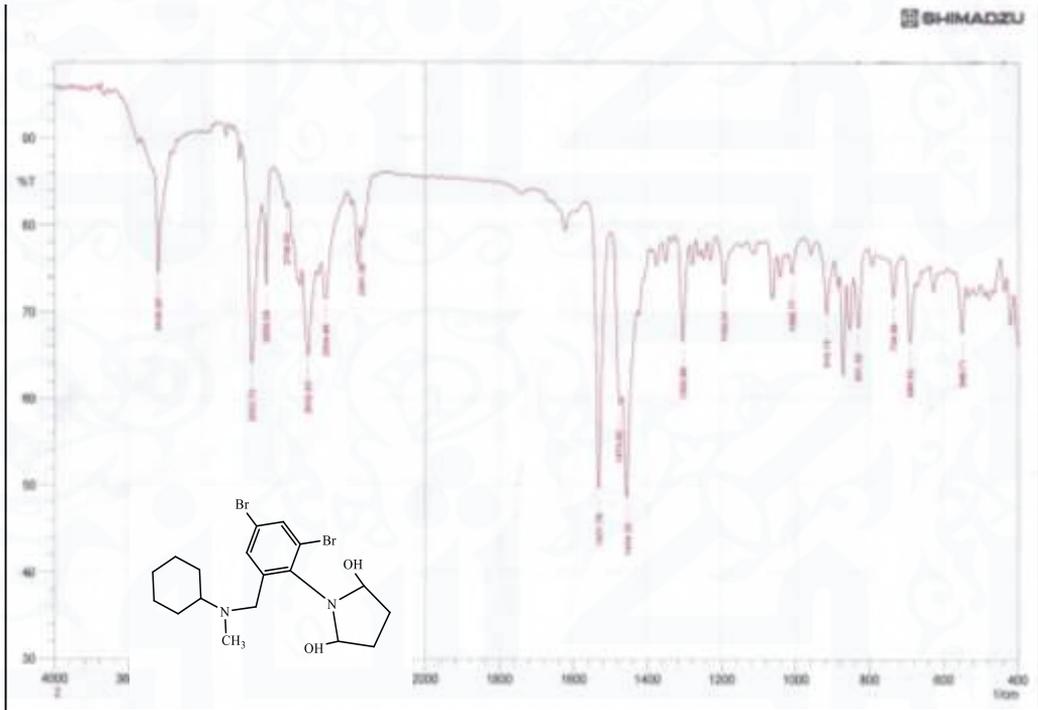
IR , KBr, cm ⁻¹						
No. of Comp.	v(C-H) aliph arom	V _{asy} .(CH ₂) V _{sy} .(CH ₂)	v(C-O) v(C=O) ketone	v(C=C) arom	v(C-N)	v(C-N-C) V _{sy} , V _{asy}
17	2954 3062	2935 2858	1220 1718	1581 1532	1367	1068 1190
18	3062	2935 2858	1212 1718	1581 1532	1372	1053 1100
19	2887 3025	2933 2819	1270 1740	1525	1400	1125 1008
20	2858 3100	2920 2888	1280 1718	1581	1368	1075 1140
21	2968 3062	2916 2858	1253 ---	1554	1406	1192 1171
22	3199	2933 2822	1225 ---	1550	1405	1188 1140
23	2858 3062	2935 2875	1220 ---	1502	1395	1175 1075
24	3014	2856 2823	1292 ---	1525	1395	1125 1008



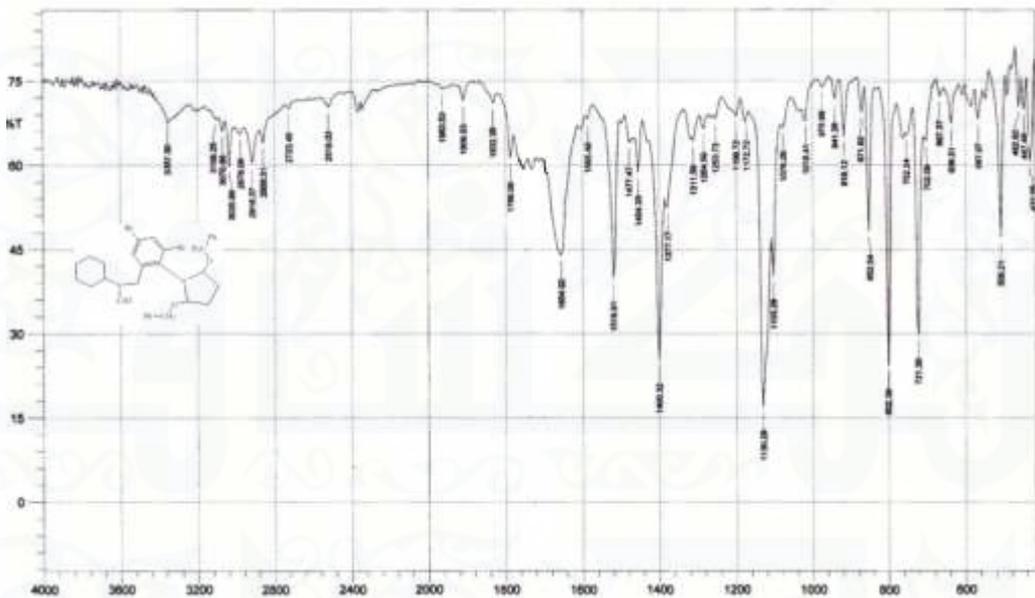
الشكل (1) طيف IR للمركب (2)



الشكل (2) طيف IR للمركب (5)



شكل (3) طيف IR للمركب (13)

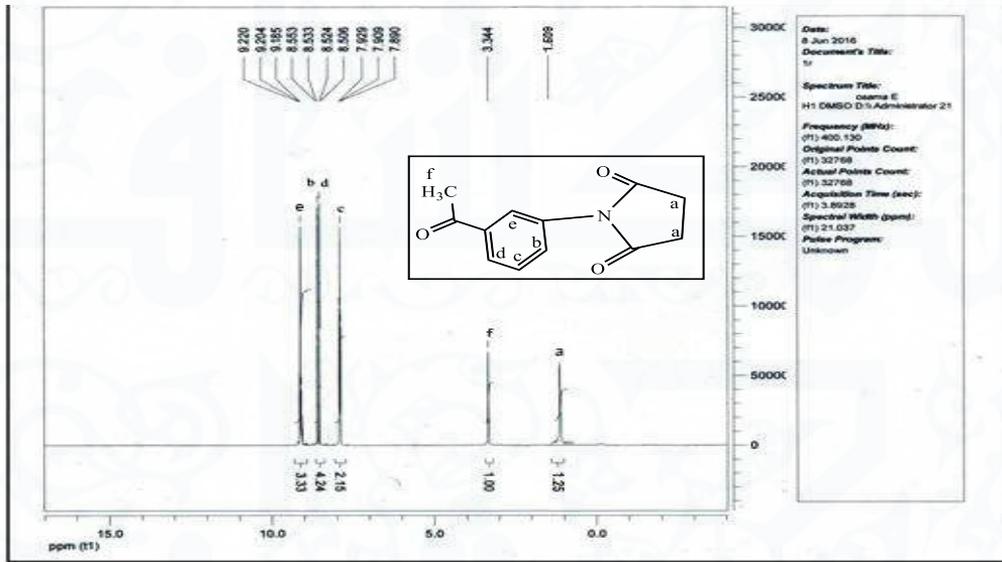


شكل (4) طيف IR للمركب (21)

تفسير طيف $^1\text{H.NMR}$

تقابل بروتونات مجموعة (a)(CH₂) للحلقة الخماسية، بينما أعطى الطيف إشارات عند المواقع $\delta\text{H}=(9.220-7.809)\text{ppm}$ تقابل بروتونات حلقة البنزين المعلمة (b,c,d,e)⁽¹⁴⁾ على التوالي.

أظهر طيف $^1\text{H.NMR}$ للمركب (1) في المذيب DMSO-d₆ المعوض بالديتيريوم إشارة احادية عند الموقع $\delta\text{H}=3.344\text{ppm}$ تقابل ثلاثة بروتونات مجموعة (f)(CH₃) وإشارة احادية عند الموقع $\delta\text{H}=1.608\text{ppm}$

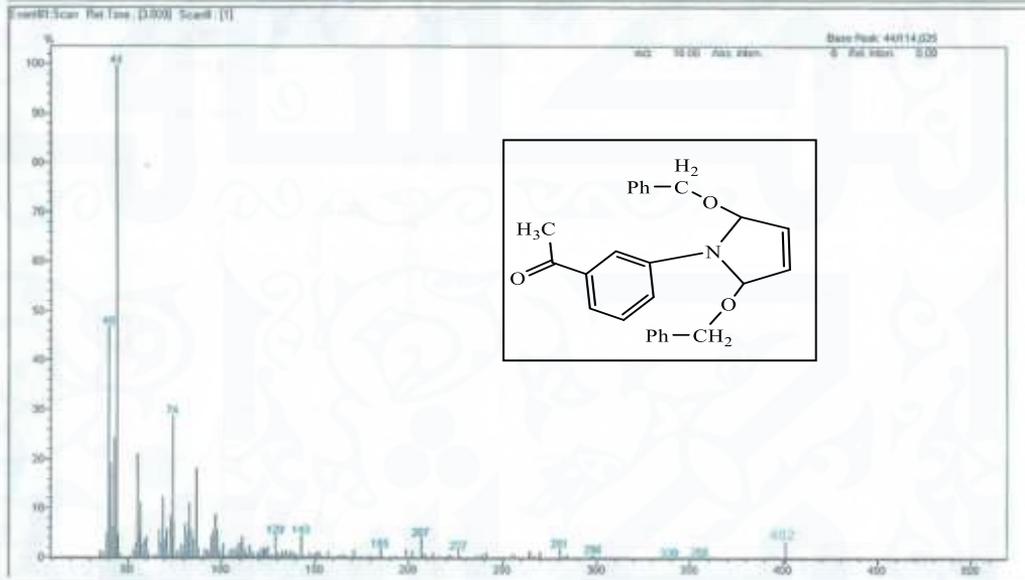


شكل (5) طيف $^1\text{H-NMR}$ للمركب (1)

الجزيئي المقترح للمركب (18)، أما بقية الشواظ في الطيف فهي تبين الاوزان الجزيئية لبعض أجزاء المركب ووفرتها النسبية وكما في الشكل (6).

تفسير طيف GC.Mass

استخدمت تقنية (GC-Mass) لدعم وتحديد الاوزان الجزيئية لبعض المركبات المحضرة، اذ بينت النتائج ان الوزن الجزيئي للمركب (18) قد اظهر شظية عند الموقع (402) وهي ايضا نفس الوزن



شكل (6) طيف GC.Mass للمركب (18)

الفعالية الحيوية

اعطى فعالية مقدارها صفر، وتم اختبار تأثير المشتقات اليميدية المحضرة على نمو البكتيريا وتراكيز مختلفة (5,7.5,10)mg/ml في نفس الظروف لتجنب تداخل المذيب، ان المركبات المنتخبة والعقارين الميتا امينواسيتو فينون والبروموهكسين قد اظهرت فعالية تثبيطية ضد هذين النوعين من البكتيريا وفعالية اقل من المضاد القياسي وكما موضح بالجدول (7).

تم دراسة تأثير الفعالية الحيوية لبعض المركبات المحضرة بالإضافة الى العقارين المستعملين في التحضير على نوعين من البكتيريا الموجبة والسالبة لصبغة كرام *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*)، اذ تم استعمال مذيب ثنائي مثيل سلفوكسيد (DMSO) و *St.(nyomacinesulfate)* كمضاد قياسي بتركيـز (7.5mg/ml)، واجري نموذج سيطرة (Control) للمذيب الذي

الجدول (7): قيم الفعالية التثبيطية للمركبات المحضرة والعقارين ضد بكتريا
(*Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*)

Sample	St.	a	b	c	Sample	St.	a	b	C
1	20	---	---	11	9	25	10	12	15
3	20	---	---	10	12	25.2	9	11.5	13
4	20.3	7	8	11	13	25	9.5	10.7	12.2
6	20.1	---	---	9	16	25	8	9	12
8	20.1	8	10	14	20	25	9	11	13.5
Bromohixene	21	---	---	---	Bromohixene	25	9	10.2	12
<i>m</i> -aminoacetophenone	20.1	8	10	10	<i>m</i> -aminoacetophenone	25.1	8	10.2	13

a= 5mg/ml

b= 7.5 mg/ml

c= 10 mg/ml

(---) No inhibition.

(St.) Neomycin sulfate 7.5 mg/ml.

References المصادر

- 1-Prado T, Regina S. Cechinel-Filho V. Campos Buzzi F. Corrêa R. Biological evaluation of some selected cyclic imides: mitochondrial effects and in vitro cytotoxicity. *Z. Naturforsch.* 2004; 59(9-10): 663-672.
- 2- Abdel aziz A, Fizabas , Attiasm, AL—Obaid AM , AL-Omar , El-Subb A. Synthesis and biological evaluation of some novel cemic, anti-hyperlipidemia agents. *Eur. J. med. chem.* 2011; 46(9): 4324-4329.
- 3-Simon S, Annette P , Conny Sâthe, Piter S, Miedema, Simone T, Vladimir N, Strocov, Franz Hennies, Jan ER, Alexander F. Ground state potential energy surfaces around selected atoms from resonant inelastic x-ray scattering. *Sci Rep.* 2016; 7: 20054.
- 4-Ping Y, Yancui L, Ke Zeng and Gang Y. Synthesis and characterization of a new imide compound containing phthalonitrile and phenylethynyl end-groups. *Desig. Mono. Poly.* 2015; 18(4): 343-349.
- 5-Gero M, Helmut R. [Transparent Hydrophilic Materials Containing Covalently Attached Phthalimide Azo](#) [Dyes](#). *Macromolecular Chemistry and Physics* 2012; 213(15): 1569-1574.
- 6-Ang CP, Hsiao SH and Yang HW. Synthesis and characterization of new aromatic poly(amide-imide)s derived from 1,4-bis(4-aminophenoxy)-2-t-butylbenzene and various bis(trimellitimidates). *Mat. Chem. Phys.* 2000; 64: 116-122.
- 7- - Shahram M, Atae S, Babanzade E, Abouzari L. Nicotinic-Based poly(amide-ether-imide)s: a new category of soluble, heat-resistant, and flame-retardant polyimides. [Submit an article Back to journal.](#) 2015; Vol.(18), 451-459.
- 8-Silvia R , Tozato Pb, Valdir-Cechinel F, Fa'tima CB, Rogerio C, Silvia M Biological Evaluation of Some Selected Cyclic Imides: Mitochondrial Effects and in vitro Cytotoxicity. *Z. Naturforsch.* 2004; 59c, 663D672.
- 9-Chen li, wonnberger H. Perylene imide for organic photovoltaic, yesterday, Today and tomorrow. *adv. mater.* 2012, 24, 613-6361.

- 10-Soleymani R, Taher M, Hoseynalibeygi
Synthesis of New Poly
(amide-imide)s Derivatives
Based on Amino Acid
Compound *O.orient. J.
Chem.* 2012; Vol. 28(2), 757-
772.
- 11-Carl S, Lecher. Sodium
boro hydride reduction of
vanillin: allow solvent
synthesis of vanillyl
alcohol. Marian College,
Indianapolis, IN,, 2006;.
(317) 955 6005,
- 12-Garcia AL, Carpes M J, Oca
AC, Santos MA, Santana G,
Correia ,CC
Williamson ether
synthesis. *j.org.chem.* 2005,
70 ,1055-1053.
- 13- Donald
L, Pavia. Introduction to
Spectroscopy. 5th
Ed. Paperback
2015; Pp 784.
- 14-Silverstein RM, Webster
FX, Kiemle D, Bryce DL.
Spectrometric
identification of organic
compounds. 7th ed., John
Wiley & Sons. New York,
US. 2005; Pp 142, 154.
- 15-Okumura D, Toyoda M,
Ishihara M, Katakuse I.
Application of a multi-turn
time-of-flight mass
spectrometer, multum ii, to
organic compounds
ionized by matrix-assisted
laser
desorption/ionization. *J.
Mass Spectrum.* 2004;
39(1): 86-90.

العوامل الكيميائية لمياه مجاري المجمع السكني في مدينة الدور *Chemical Factors in Sewage Water of Denotmantcompnet In Dour City*

أ.م.د. ياسين حسين عويد

A.P.D. Yaseen Hussain Owaied

جامعة تكريت/ كلية التربية للبنات/ قسم علوم الحياة

University of Tikrit / College of Education for Women ,

م. أفراح طعمة خلف

Assist. teacher Afrah T. Khalaf

جامعة سامراء/ كلية التربية/ قسم علوم الحياة

College of Education / University of Samarra

Department of Biology

الخلاصة

تضمنت الدراسة جمع عينات شهرية من ثلاث محطات الأولى هي مياه المجاري المعاملة من قبل المحطة التابعة للمجمع السكني قضاء الدور والثانية هي التقاء ماء المجاري بنهر دجلة والثالثة هي مياه نهر دجلة قبل وصولها للمصب، أخذت العينات من هذه المحطات المختارة ابتداءً من شهر تشرين الثاني 2012 ولغاية شهر نيسان 2013 لغرض دراسة بعض العوامل الكيميائية خلال فترة الدراسة وأثرها على نهر دجلة، وتضمنت تلك العوامل القاعدية الكلية والعسرة الكلية و عسرة الكالسيوم و عسرة المغنسيوم وظهرت نتائج الدراسة وجود فروق معنوية بين المحطات وبين اشهر الدراسة .

Abstract

The study includes chosen three stations for water sampling , two of them at Tigris river while one station was chosen at AL-Mugama AL-Sakanysewage before

meeting with Tigris river .Samples were collected monthly started from November 2012 until the end of April 2013. The study included the study of some chemical characteristics for

river water and sewage and noticed the effects of sewage water on quality of these water in Tigris River , these characteristics, total hardness, calcium and

magnesium hardness, chloride, alkalinity. The result shows signifecontdiferance between the stotion and monthes study.

استغلال الموارد المائية لنهري دجلة والفرات من قبل الدول المجاورة فضلا عن زيادة التلوث في نهري دجلة والفرات والذي يؤدي الى زيادة الاصابة بالأمراض المنتقلة عن طريق المياه مثل الكوليرا والتيفويد والزحار والأمراض الطفيلية والفايروسية الاخرى . لوحظ في السنين الاخيرة ان نوعية مياه نهري دجلة والفرات بدأت تتردى بمعدلات متصاعدة وسريعة خلال مجراه وحتى مصبه في شط العرب [3] أن الانسان هو سبب المشكلات البيئية وهو هدفها فان وعيه هو الاساس في تنظيم تفاعلات عناصر البيئة وان رفع المستوى التعليمي والثقافي وتنمية الوعي البيئي للأفراد هي مسؤولية جماعية تتطلب الاقتناع التام بمسؤولية الافراد تجاه البيئة وحرصهم على سلامتها وصحتها [4].

أهداف البحث:

١- التعرف على الملوثات التي تؤثر في مياه نهر دجلة كمصدر من مصادر مياه الشرب .

المقدمة

ان موضوع البيئة وتلوثها والاحطار الناجمة عن التلوث على الانسان والحيوان والنبات هو من المواضيع الرئيسية التي تشغل العالم فالتوسع العمراني والنمو السكاني وتطور الصناعة ادى الى المزيد من استهلاك المياه العذبة وبالتالي زيادة طرح المياه الملوثة المنزلية والصناعية في المياه العذبة [1]. لقد تزايدت الدراسات المتعلقة بتلوث المياه في العقود الاخيرة وذلك لكثرة المؤتمرات والتقارير التي تنشرها المنظمات المختصة بحماية البيئة وصحة الانسان والتي تشير الى زيادة عدد الاصابات بالأمراض وعدد الوفيات في مختلف دول العالم بسبب الامراض المنتقلة بالمياه اذ تشير تقارير منظمة الصحة العالمية الى ان (80%) من الامراض التي تبثلى بها البشرية ناتجة عن تلوث المياه بالأحياء المجهرية الممرضة [2] وعلى صعيد العراق فان الحاجة الى المياه الصالحة للشرب تزداد سنة بعد اخرى بسبب شحة الامطار وزيادة

تم أخذ العينات شهرياً اعتباراً من شهر تشرين الأول لعام 2010 ولغاية شهر أيلول 2011، وجمعت العينات بواسطة حاوية بوليثينية سعة 5 لتر بالنسبة للتحليلات الكيميائية بعد أن تمَّ غسل الحاوية جيداً بماء العينة، وبعدها أخذت إلى المختبر لإجراء التحاليل وإذا لم يتم العمل مباشرة فتحتفظ العينات بدرجة حرارة 4 م لمدة 24 ساعة مع مراعاة عدم تعرض العينة للضوء [5].

1 -القاعدية الكلية

Alkalinity Total

استخدم طريقة [6] لتقدير القاعدية وذلك . ويعبر عن النتيجة بملغم كربونات الكالسيوم / لتر .

2 - الكلوريد Chloride

تم قياس الكلوريد بحسب الطريقة الواردة في [7] وحسب النسبة حسب معادلة الكلوريد. ويعبر عن النتيجة بملغم / لتر .

3-العسرة الكلية Total

Hardness

استخدمت لقياس العسرة الكلية طريقة [7] وتقدير العسرة الكلية بوحد ملغم/لتر كربونات الكالسيوم

4- عسرة الكالسيوم Calcium

Hardness

٢- التعرف على التغيرات الشهرية للعوامل البيئية الكيميائية ومدى تأثيرها على هذه الملوثات.

منطقة الدراسة :

تشمل ثلاث محطات هي .

١-المحطة الأولى S1 :

تمثل المحطة الاولى مياه المجاري (المعاملة من قبل المحطة الثامنة التابعة للمجمع وتسير مسافة قدرها (٣٥٠) متر تقريباً الى ان تصل الى النهر وتصب فيه.

٢-المحطة الثانية S2 :

تمثل منطقة التقاء مياه المجاري بنهر دجلة ولا تحتوي على نباتات كثيفة كما في المحطة الاولى ولكن تحتوي على بعض الاشجار الممتدة منها، ونقطة اتصال المنطقتين يبلغ عرضها حوالي ١,٥ متر.

٣-المحطة الثالثة S3:

وتمثل ماء نهر دجلة قبل اتصاله بماء المجاري ولا تحتوي على غطاء نباتي انما هي منطقة صخرية يجري فيها الماء بسهولة وتقع قرب محطة اسالة المجمع السكني (خلفها) اي انها تقع بين قضاء الدور والقرية الجامعية.

1- طريقة جمع العينات

Sampling Methods

صلاحيتها لأغراض مختلفة ومعاملة المياه في وحدات التنقية [9] وتعزى القاعدية في المياه الى وجود املاح الحوامض والقواعد الضعيفة والقوية [10][11] وان المعدل المتوقع للقاعدية الكلية في المياه الطبيعية يتراوح بين (20-200) ملغرام / لتر [12] سجلت قيم القاعدية اقل قيمة لها هي (200 ملغم / لتر) في المحطة الثالثة خلال شهر كانون الثاني 2013 واعلى قيمة لها هي (355 ملغم / لتر) في المحطة الأولى خلال نفس الشهر 2013 كما في الشكل (1) علماً بان نتائج الدراسة الحالية ظهرت اختلافاً كبيراً مقارنة بالموصفات القياسية لمياه الشرب العراقية 417 لسنة 1989 والعالمية [13] والتي تتراوح بين (125-250 ملغم / لتر).

أعتمدت طريقة [6] عبر عن النتيجة بملغم كاربونات الكالسيوم / لتر .

5- عسرة المغنيسيوم Magnesium Hardness

لقد تم حساب عسرة المغنيسيوم بطرح عسرة الكالسيوم من العسرة الكلية [7].

6- التحليل الاحصائي

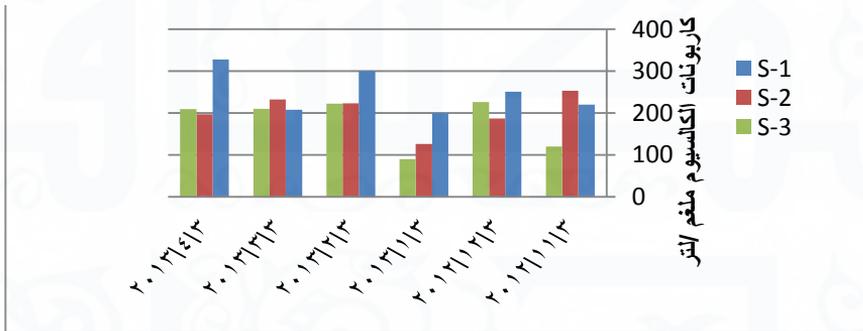
تم تحليل التباين Analysis of variance (ANOVA) الغرض

تحديد الفروق في الخصائص المقاسة سواء الفروق المكانية أم الفروق الشهرية أو التفاعل بينهما بأسلوب تحليل التباين (Factorial - design) وتحت مستوى معنوية (0.05) [8].

النتائج والمناقشة :

A-القاعدية الكلية AlkalinityTotal

هي دالة قياس معادلة الحامض وسعته في الماء وتستعمل لمعرفة نوعية المياه ومدى

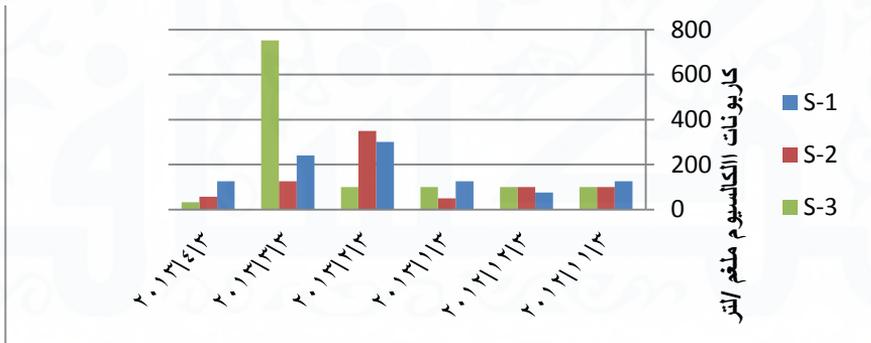


شكل (1) التغيرات الشهرية والموقعية لقيم لقاعدية الكلية

(CaCO₃) اذ كانت ادنى قيمة لها (475 ملغم / لتر CaCO₃) في المحطة الثالثة خلال ثلاثة شهور تشرين الثاني 2012 وكانون الثاني وآذار 2013 كما في الشكل (2). وبينت الدراسة الحالية تشير الى زيادة العسرة الكلية في نهر دجلة فقد وجد [15] ان العسرة الكلية تراوحت بين (30 - 340 ملغم / لتر CaCO₃) ولكن على الرغم من ذلك تعد مياه نهر دجلة عسرة حسب تصنيف منظمة الصحة العالمية [13] وقد اظهر التحليل الاحصائي وجود فروق معنوية زمانية ومكانية بين المحطات عند مستوى معنوي $p < 0.05$.

B- العسرة الكلية Hardness Total

ان عسرة المياه تختلف باختلاف المورد المائي ، اذ تكون المياه السطحية اقل عسرة من المياه الجوفية وهذا يتبع الخاصية الجيولوجية للأرض التي تجري عليها المياه او تمر خلالها . وتكون املاح العسرة في الماء على شكل كاربونات وبيكاربونات وكبريتات و نترات وفي الطبيعة تسبب ايونات الكلوريد والكبريتات والصدويم في رفع قيم العسرة [14]. وتصنف العسرة الى عسرة وقتية وهي عسرة الكاربونات وسببها وجود البيكاربونات وهذه العسرة يمكن ازالتها بتسخين الماء لدرجة الغليان. تراوحت قيم العسرة بين (475 - 1000 ملغم / لتر



شكل (2) التغيرات الشهرية والموقعية لقيم العسرة الكلية

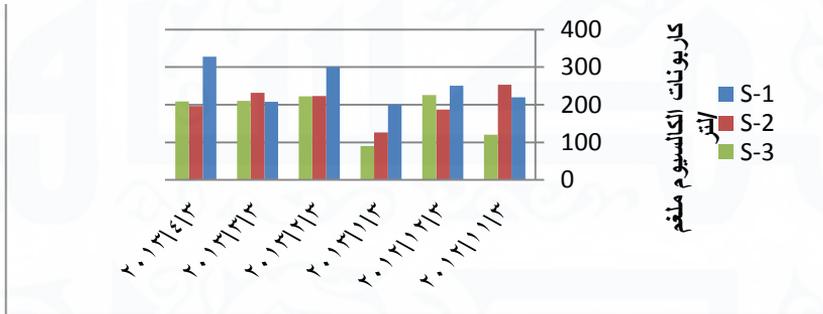
ان ايون الكالسيوم يعد اكثر شيوعاً بين الأيونات الموجبة الذائبة في المياه العذبة ويعود السبب الى انتشاره الواسع في التربة

D- عسرة الكالسيوم والمغنيسيوم Hardness Calcium and Magnesium

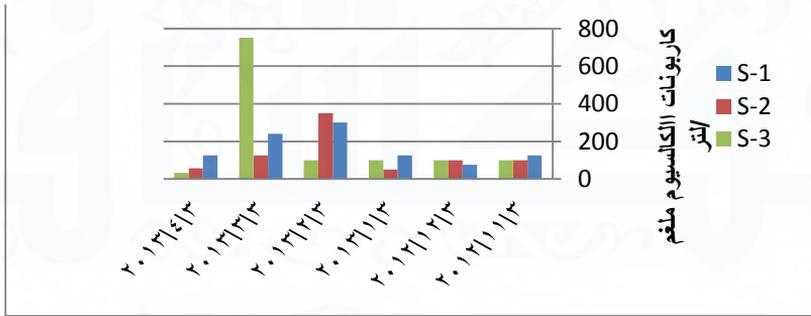
التحليل الاحصائي وجود فروق معنوية مكانية وزمانية بين المحطات عند مستوى معنوي $p \leq 0.05$. اما بالنسبة لعسرة المغنيسيوم اذ سجلت ادنى قيمة وهي (33 ملغرام / لتر) في المحطة الثالثة خلال شهر نيسان 2013 واعلى قيمة لها (752 ملغرام / لتر) خلال شهر آذار 2013 في المحطة نفسها كما في الشكل (4) وقد اظهرت نتائج التحليل الاحصائي وجود فروق معنوية زمانية ومكانية بين المحطات عند مستوى معنوي $p \leq 0.05$. يظهر من النتائج ان قيم عسرة الكالسيوم اعلى من قيمة عسرة المغنيسيوم ويعود السبب الى التكوين الجيولوجي للأرض حيث ان المياه دائما تحتوي على تراكيز من الكالسيوم اعلى من تراكيز ايون المغنيسيوم وهذا ما وجدته [15][20].

والصخور و المصادر الجيولوجية وعمليات التعرية والمخلفات الصناعية والمنزلية مما يؤدي الى زيادة تركيزه في الطبيعة اما ايونات المغنيسيوم فتأتي بالدرجة الثانية بعد ايون الكالسيوم في المياه العذبة ، حيث ان ايونات الكالسيوم والمغنيسيوم يشكلان العسرة في المياه [16][12]. ان ظاهرة سيادة عنصر الكالسيوم على بقية العناصر الاخرى في المياه العراقية في مناطق مختلفة من العراق كل من [17][18][19].

سجلت قيم عسرة الكالسيوم اقل قيمة لها هي (375 ملغم / لتر) في المحطة الثالثة خلال شهر تشرين الثاني 2012 واعلى قيمة لها هي (750 ملغم / لتر) في المحطة الاولى خلال شهر كانون الثاني 2013 كما في الشكل (3) . وقد اظهر



شكل (3) التغيرات الشهرية والموقعية لقيم عسرة الكالسيوم



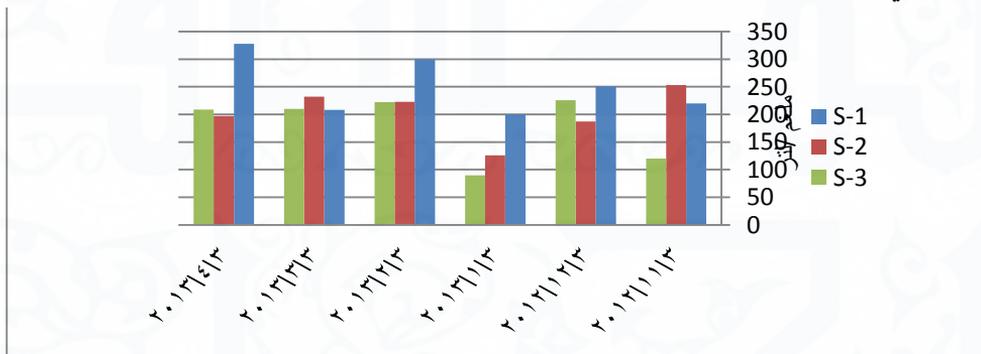
شكل (4) التغيرات الشهرية والموقعية لقيم عسرة المغنيسيوم

في شهر كانون الاول 2012 كما في الشكل (5). ويرجع هذا الارتفاع إلى نتيجة تحليل المواد العضوية وما تحويه مخلفات الصرف الصحي من معقدات ، إضافة إلى ما يحتويه إدرار الإنسان من الكلوريدات التي تصل إلى 6 غم/ يوم [23]. أظهرت نتائج التحليل الاحصائي وجود فروق معنوية مكانية بين المحطة الاولى وباقي المحطات عند مستوى معنوي $p \leq 0.05$ ، كما اظهر التحليل الاحصائي وجود فروق معنوية زمانية عند مستوى معنوي $p \leq 0.05$.

E- الكلوريد Chloride

ان وجود ايون الكلوريد بتركيز عال في الماء يكسبه تأثيراً تآكلياً مما يؤثر في الغلايات والانابيب كما يؤثر في المزروعات اذ ان للتراكيز العالية لها تأثيراً كبيراً على النباتات . ويعتمد ايضا على طبيعة النبات ومدى مقاومته للكلوريد [21][22].

اظهرت الدراسة الحالية ان قيم الكلوريد كانت محصورة بين (17 – 222) ملغم / لتر حيث سجلت اوطأ قيمة في شهري كانون الثاني وشباط 2013 واعلى قيمة



شكل (5) التغيرات الشهرية والموقعية لقيم الكلوريد

الاستنتاجات والتوصيات

الاستنتاجات:

- 1-أوضحت نتائج الدراسة ان المحطة الأولى (مياه المجاري) كان لها تأثير كبير على نوعية المياه في نهر دجلة و زيادة عسرة مياه نهر دجلة في هذه الدراسة عن الدراسات السابقة مما يعني ان النهر يعاني من زيادة تراكيز الاملاح .
- 2- كانت مياه النهر ذات قاعدية عالية .

التوصيات :

- 1-الاهتمام بالوعي البيئي واستخدام وسائل الإعلام المختلفة لتوضيح معنى التلوث وبخاصة تلوث المياه والأضرار الصحية الناجمة عن استخدام المياه من دون معالجة .
- 2-إجراء معاملة مياه المجاري قبل تصريفها إلى النهر للحفاظ على نوعية مياه النهر .
- 3-تعقم مياه نهر دجلة قبل استخدامها والاستخدامات المنزلية .
- 4- ضرورة إجراء دراسات أخرى في المنطقة نفسها للتحري عن تراكيز العناصر الثقيلة.

المصادر:

- ١-علي نظام ، عدنان ، حمد ، ابتسام (2001). المؤشرات الفيزيائية – الكيميائية والجرثومية الصحية لمياه نهر بردى ، مجلة أبحاث البيئة والتنمية المستدامة ، بغداد (العراق) 4(18-29).
- ٢-خلف، صبحي حسين (1987). علم الاحياء المجهرية المائي . وزارة التعليم العالي والبحث العلمي ، جامعة الموصل .

3-AL-Lami A.A.Kassim,T.I.&AL-DulymiA.A(1999)

A(1Alimnlogicalstudy on Tigris River, Iraq. the Sci. J. of Iraqi Atomic Energy commission,1:83-98.

- ٤-الخطيب، السيد احمد (2004). تلوث الماء، سلسلة البيئة والتلوث العدد الثاني ، المكتبة المصرية للطباعة والنشر و التوزيع . مصر.

5-WHO (World Health Organization). (1996) . Guideline for Drinking Water Quality Health Criteria and Other Supporting Information 2nd .

6-ASTM, (1989). Annual Book of ASTM standards(American Society for Testing and Materials). Phiadelphia, U.S.A.pp 1110.

7-ASTM ,(1984) . Annual Book of ASTM standard (American Society for Testing and Materials) printed in Easton Md U.S.A.

Hall, Inc, Simon and Schuster company , Engle wood cliff , New Jersey.

١٧- خميس ، حميد سلمان (1979) . دراسة بيئية على تلوث المياه في وادي تانجرو . رسالة ماجستير ، كلية العلوم ، جامعة السليمانية .

18- AL-Hadad , H.Y.H.A(2000) Atals of the water resources in Erbil province M.Sc. Thesis Art Coll. Salahddin Univ.

19- AL – Nimma , B . A . B . (1982) . A study on the Limnology of the Tigris and Euphrates River . Msc . Thesis . Univ . Salahddin . Iraq.

٢٠- الشواني ، طاووس محمد كامل احمد (٢٠٠١) . دراسة مايكروبيولوجية لنهر الزاب الاسفل من منطقة التون كوبري - الحويجة ، محافظة التأميم ، رسالة ماجستير ، قسم علوم الحياة ، كلية التربية للبنات ، جامعة تكريت ، العراق .

٢١- طليح ، عبد العزيز يونس والقزاز ، خالد لقمان ، (١٩٩٧) ، دراسة لبعض الخصائص الكيمياوية لتقييم مياه نهر الخوصر لاغراض الري ، المؤتمر العلمي الدوري الرابع ، مركز صدام للبحوث .

٢٢- الربيعي ، ميادة عبد الحسن جعفر (1997) . دراسة بيئية عن نهر العظيم وتأثيره على نهر دجلة . رسالة ماجستير - جامعة بغداد .

23-Tebbutt, T.H.Y.(1998). Principles of Water Quality Control , Sth ed., Butter Worth Heinemann , London . 273 pp .

٨- الراوي ، خاشع محمود (1990) . المدخل إلى الإحصاء . جامعة الموصل . دار الكتب للطباعة والنشر .

9-APHA . (1998) , Standard Method for the Examination of water and waste water (20th ed) A.P.H.A. ,1015 Fifteen Street , N.W. Washington DC.

10-Bertam , J. and Balance , R. (1996) water Quality Monitoring E. and FN sponananimportant of chapman and Hall – London . 382 pp .

11- AL-Radayda , J. (2003) . The water chemistry and treatment , AL-Amal . book shop pub- Irbil . Jourdan . 250 pp (In Arabic) in Bapper ,

12-Lind , O. T. (1979) Hand book of common method in limnology C.V. Co.St. Louis . 199. pp .

13- WHO (World Health Organization). (2004) . Guidelines for Drinking – Water Quality (3rd Ed.). Geneva 494 pp.

١٤- عباوي ، سعاد عبد ، وحسن محمد سلمان (١٩٩٠) (الهندسة العملية للبيئة فحوصات الماء ، وزارة التعليم العالي والبحث العلمي ، جامعة الموصل . العراق .

١٥- الدوري ، ايمن عوني سليم (2000 a) ، تأثير المتدفقات الناتجة عن النشاط الصناعي والزراعي على طبيعة مياه نهر دجلة ضمن محافظة صلاح الدين ، رسالة ماجستير ، كلية التربية ، جامعة تكريت .

16-Hammer.M.J.,(1996) Water and waste water technology 3rdedi. Prentice

Contnets

Research		page
For us		7
Atruohatna	By General admin	9
Encrypt images using chaotic depending on the intensity and location of the pixel	Prof. Dr. Ziad M. Abood Zainab M. Essa	11
Synthesis and Characterization of Some Schiff-bases for DiHydroPyridine derivative and nitro aryl pyrazole derivatives in the Aqueous Medium	A.M. Muath Jabbar Tarfa A.M. Ahmed Khaled Hussain	21
Synthesis of Drug Bio Adhesive Polymer For Treatment of Wounds and Infections	Prof. Dr. Friyal M. Ali Mohammed A. Farhan Marim A. Ahmed	49
A study of some qualitative tests aeralution and estimation of the fat- soluble vitamins in the gel extracted from the Aloe Vera	Ass. Teacher. Nuha Ali. Hadi al-Samarrai Ass. Professor Khalaf F. Attiya	63
Preparation of hexahetro cyclic compounds of ketone derivative of ibuprofen	D. Kazuan H. Abdul whab D. Hilal M. Abdulla A.M. Man Z. Khalf	75
Preparation of imides derivatives of TTC (meta amino acetophenone and bromohexene) and evolution against bacteria	D. Mlath Khalf Rashid Osama Mohammed Mhdi	85
Chemical Factors in Sewage Water of Denotmantcompnet In Dour City	A.P.D. Yaseen Hussain Owaied Assist. teacher Afrah T. Khalaf	101

ISSN2518-0606

الاطروحة

Al-utroha

First issued in August 2002 **Refereed Journal Int.**

www.alutroha.com

Published on House Al-utroha for publication of scientific



Pure Sciences

- ★ *Encrypt images using chaotic depending on the intensity and location of the pixel*
- ★ *Synthesis and Characterization of Some Schiff-bases for DiHydroPyridine derivative and nitro aryl pyrazole derivatives in the Aqueous Medium*
- ★ *Synthesis of Drug Bio Adhesive Polymer For Treatment of Wounds and Infections*
- ★ *A study of some qualitative tests aeralution and estimation of the fat- soluble vitamins in the gel extracted from the Aloe Vera*
- ★ *Preparation of hexahetro cyclic compounds of ketone derivative of ibuprofen*
- ★ *Preparation of imides derivatives of TTC (meta amino acetophenone and bromohexene) and evolution against bacteria*
- ★ *Chemical Factors in Sewage Water of Denotmantcompnet In Dour City*

