

مجلة جامعة حمص

سلسلة العلوم الأساسية



مجلة علمية محكمة دورية

المجلد 47 . العدد 6

1447 هـ - 2025 م

الأستاذ الدكتور طارق حسام الدين رئيس جامعة حمص

المدير المسؤول عن المجلة

أ. د. وليد حمادة	رئيس تحرير مجلة جامعة حمص للعلوم الإنسانية
أ. د. درغام سلوم	رئيس تحرير مجلة جامعة حمص للعلوم الطبية والهندسية والأساسية والتطبيقية

عضو هيئة التحرير	د. محمد فراس رمضان
عضو هيئة التحرير	د. مضر سعود
عضو هيئة التحرير	د. ممدوح عبارة
عضو هيئة التحرير	د. موفق تلاوي
عضو هيئة التحرير	د. طلال رزوق
عضو هيئة التحرير	د. أحمد الجاعور
عضو هيئة التحرير	د. الياس خلف
عضو هيئة التحرير	د. روعة الفقس
عضو هيئة التحرير	د. محمد الجاسم
عضو هيئة التحرير	د. خليل الحسن
عضو هيئة التحرير	د. هيثم حسن
عضو هيئة التحرير	د. أحمد حاج موسى

تهدف المجلة إلى نشر البحوث العلمية الأصيلة، ويمكن للراغبين في طلبها

الاتصال بالعنوان التالي:

رئيس تحرير مجلة جامعة حمص

سورية . حمص . جامعة حمص . الإدارة المركزية . ص . ب (77)

. هاتف / فاكس : ++ 963 31 2138071

. موقع الإنترنت : www.homs-univ.edu.sy

. البريد الإلكتروني : journal.homs-univ.edu.sy

ISSN: 1022-467X

شروط النشر في مجلة جامعة البعث

الأوراق المطلوبة:

- 2 نسخة ورقية من البحث بدون اسم الباحث / الكلية / الجامعة) + CD / word من البحث منسق حسب شروط المجلة.
 - طابع بحث علمي + طابع نقابة معلمين.
 - إذا كان الباحث طالب دراسات عليا:
يجب إرفاق قرار تسجيل الدكتوراه / ماجستير + كتاب من الدكتور المشرف بموافقة على النشر في المجلة.
 - إذا كان الباحث عضو هيئة تدريسية:
يجب إرفاق قرار المجلس المختص بإنجاز البحث أو قرار قسم بالموافقة على اعتماده حسب الحال.
 - إذا كان الباحث عضو هيئة تدريسية من خارج جامعة البعث :
يجب إحضار كتاب من عمادة كليته تثبت أنه عضو بالهيئة التدريسية و على رأس عمله حتى تاريخه.
 - إذا كان الباحث عضواً في الهيئة الفنية :
يجب إرفاق كتاب يحدد فيه مكان و زمان إجراء البحث ، وما يثبت صفته وأنه على رأس عمله.
 - يتم ترتيب البحث على النحو الآتي بالنسبة لكليات (العلوم الطبية والهندسية والأساسية والتطبيقية):
عنوان البحث .. ملخص عربي و إنكليزي (كلمات مفتاحية في نهاية الملخصين).
- 1- مقدمة
 - 2- هدف البحث
 - 3- مواد وطرق البحث
 - 4- النتائج ومناقشتها .
 - 5- الاستنتاجات والتوصيات .
 - 6- المراجع.

- يتم ترتيب البحث على النحو الآتي بالنسبة لكليات (الآداب - الاقتصاد - التربية - الحقوق - السياحة - التربية الموسيقية وجميع العلوم الإنسانية):
- عنوان البحث .. ملخص عربي و إنكليزي (كلمات مفتاحية في نهاية الملخصين).
- 1. مقدمة.
- 2. مشكلة البحث وأهميته والجديد فيه.
- 3. أهداف البحث و أسئلته.
- 4. فرضيات البحث و حدوده.
- 5. مصطلحات البحث و تعريفاته الإجرائية.
- 6. الإطار النظري و الدراسات السابقة.
- 7. منهج البحث و إجراءاته.
- 8. عرض البحث و المناقشة والتحليل
- 9. نتائج البحث.
- 10. مقترحات البحث إن وجدت.
- 11. قائمة المصادر والمراجع.
- 7- يجب اعتماد الإعدادات الآتية أثناء طباعة البحث على الكمبيوتر:
 - أ- قياس الورق 25×17.5 B5.
 - ب- هوامش الصفحة: أعلى 2.54- أسفل 2.54 - يمين 2.5- يسار 2.5 سم
 - ت- رأس الصفحة 1.6 / تذييل الصفحة 1.8
 - ث- نوع الخط وقياسه: العنوان . Monotype Koufi قياس 20
- كتابة النص Simplified Arabic قياس 13 عادي - العناوين الفرعية Simplified Arabic قياس 13 عريض.
- ج. يجب مراعاة أن يكون قياس الصور والجداول المدرجة في البحث لا يتعدى 12سم.
- 8- في حال عدم إجراء البحث وفقاً لما ورد أعلاه من إشارات فإن البحث سيهمل ولا يرد البحث إلى صاحبه.
- 9- تقديم أي بحث للنشر في المجلة يدل ضمناً على عدم نشره في أي مكان آخر، وفي حال قبول البحث للنشر في مجلة جامعة البعث يجب عدم نشره في أي مجلة أخرى.

10- الناشر غير مسؤول عن محتوى ما ينشر من مادة الموضوعات التي تنشر في المجلة
11- تكتب المراجع ضمن النص على الشكل التالي: [1] ثم رقم الصفحة ويفضل استخدام التهميش الإلكتروني المعمول به في نظام ورد WORD حيث يشير الرقم إلى رقم المرجع الوارد في قائمة المراجع.

تكتب جميع المراجع باللغة الانكليزية (الأحرف الرومانية) وفق التالي:

آ . إذا كان المرجع أجنبياً:

الكنية بالأحرف الكبيرة - الحرف الأول من الاسم تتبعه فاصلة - سنة النشر - وتتبعها معترضة (-) عنوان الكتاب ويوضع تحته خط وتتبعه نقطة - دار النشر وتتبعها فاصلة - الطبعة (ثانية . ثالثة) . بلد النشر وتتبعها فاصلة . عدد صفحات الكتاب وتتبعها نقطة .
وفيما يلي مثال على ذلك:

-MAVRODEANUS, R1986- **Flame Spectroscopy**. Willy, New York, 373p.

ب . إذا كان المرجع بحثاً منشوراً في مجلة باللغة الأجنبية:

— بعد الكنية والاسم وسنة النشر يضاف عنوان البحث وتتبعه فاصلة، اسم المجلد ويوضع تحته خط وتتبعه فاصلة — المجلد والعدد (كتابة مختزلة) وبعدها فاصلة — أرقام الصفحات الخاصة بالبحث ضمن المجلة.
مثال على ذلك:

BUSSE,E 1980 Organic Brain Diseases **Clinical Psychiatry News** , Vol. 4. 20 – 60

ج . إذا كان المرجع أو البحث منشوراً باللغة العربية فيجب تحويله إلى اللغة الإنكليزية و التقيد بالبنود (أ و ب) ويكتب في نهاية المراجع العربية: (المراجع In Arabic)

رسوم النشر في مجلة جامعة البعث

1. دفع رسم نشر (50000) ل.س أربعون ألف ليرة سورية عن كل بحث لكل باحث يريد نشره في مجلة جامعة البعث.
2. دفع رسم نشر (200000) ل.س مئة ألف ليرة سورية عن كل بحث للباحثين من الجامعة الخاصة والافتراضية .
3. دفع رسم نشر (200) مننًا دولار أمريكي فقط للباحثين من خارج القطر العربي السوري .
4. دفع مبلغ (15000) ل.س ستة آلاف ليرة سورية رسم موافقة على النشر من كافة الباحثين.

المحتوى

الصفحة	اسم الباحث	اسم البحث
28-11	هيا سمعان د. بسام كسيبي د. ندى محفوض	تحري جزيني عن الإمعانيات المقاومة للميروبينيم والإيميبيديم عند المرضى.
60-29	وعد زعير د. ندى محفوض	الاستجابة المناعية لبعض مكونات الغلاف الخلوي للكليسيلا الرئوية المسببة لمرض ذات الرئة على القداد (الهامستر)
86-61	علاء البابا د. عبد الهادي دله د. ثناء شريتح	اصطناع و دراسة طيفية لصبغ أوز مشتق من 4- هيدروكسي حمض البنزويك ومعقداته مع أيونات المعادن (Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+})
114-87	علاء البابا د. عبد الهادي دله د. ثناء شريتح	اصطناع و دراسة طيفية لأساس شيف مشتق من 3- أمينو- 4- هيدروكسي حمض البنزويك ومعقداته مع أيونات المعادن (Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+})
136-115	د. عبد الكريم العبدالله	تحليل اتجاهات تدفق الالفا في جنوب الفائق المشرقي في سوريا ومدلولها الباليو جغرافي

تجري جزيئي عن الإمعائيات المقاومة للميروبيينيم والإيمبيينيم عند المرضى.

*هيا سمعان ** أ.د. بسام كسيبي *** أ.م. د ندى محفوظ

الملخص:

شملت هذه الدراسة (800) عينة من عزولات الإمعائيات (482) عزلة من الإيشريكية الكولونية *Escherichia coli* -166 عزلة من الإمعائية *Enterobacter* -84 عزلة كليسيلا رئوية *Klebsiella pneumoniae* -58 عزلة منقلبة *Proteus* -10 عزلات سالمونيلا (*Salmonella*) والتي أجري لها اختبار الحساسية للصادات بطريقة الانتشار القرصي مع استخدام اثنين من عائلة الكاربينيمات (ميروبيينيم وإيمبيينيم) وعن طريق جهاز DL-96. من بين (800) عزلة جرثومية كان هناك (78) عزلة جرثومية مقاومة للإيمبيينيم و(87) عزلة جرثومية مقاومة للميروبيينيم و(35) عزلة مقاومة للميروبيينيم والإيمبيينيم معاً. تم تحديد هوية الجراثيم بالاعتماد على الصفات الزرعية المجهرية والاختبارات البيوكيميائية ونظام SPSS (Analytical Profile Index). بيّنت الدراسة الإحصائية باستخدام برنامج SPSS وجود فرق إحصائي هام بين نوع العينة وأجناس الإمعائيات المقاومة للكاربينيمات. كما تم إجراء في هيئة الطاقة الذرية في دمشق استحصال بلاسميدات لخمسة عينات عينة من كل نوع من أنواع الإمعائيات وإجراء تفاعل البوليميراز المتسلسل (PCR) ومن ثم قراءة النتائج بعد إجراء رحلان كهربائي للعينات فاتضح وجود عدد من الجينات المقاومة لكل عينة جرثومية وهذا ما أكدته نتائج تحسس أقراص الصادات للميروبيينيم والإيمبيينيم.

الكلمات المفتاحية: جراثيم، الإمعائيات، مقاومة، ميروبيينيم، إيمبيينيم.

*طالبة ماجستير في قسم علم الحياة-كلية العلوم-جامعة حمص-سورية.

**أستاذ دكتور في قسم علم الحياة-كلية العلوم- جامعة حمص- سورية.

**أستاذ مساعد في قسم علم الحياة-كلية العلوم- جامعة حمص- سورية.

Molecular detection of meropenem and imipenem-resistant Enterobacteriaceae in patients.

*Haya Semaan **Bassam Kseibi ***Nada Mahfoud

Abstract:

This study(800) included of a sample of Enterobacteriaceae isolates (482 *Escherichia coli* isolates - 166 *Enterobacter* isolates - 84 *Klebsiella pneumoniae* isolates - 58 *Proteus* isolates - 10 *Salmonella* isolates) which were tested for antibiotic susceptibility by the disc diffusion method using two antibiotics including two members of the carbapenem family meropenem and imipenem using a DL-96 device. Among (800) bacterial isolates, there were (78) bacterial isolates resistant to imipenem, (87) bacterial isolates resistant to meropenem, and (35) isolates resistant to both meropenem and imipenem. The identification was based on cultural and microscopic characteristics, biochemical tests, and the Analytical Profile Index (API) system. The statistical study using the SPSS program showed that there was a significant statistical difference between the type of sample and the carbapenem-resistant Enterobacteriaceae species. Then, in Atomic Energy Commission in Damascus a plasmid extraction was done for five samples from each type of Enterobacteriaceae, a polymerase chain reaction was performed, and then the results were read after performing electrophoresis of the samples. It became clear that there were a number of resistance genes for each bacterial sample, and this was confirmed by the results of the disc diffusion method to meropenem and imipenem.

Keywords: Germs, Enterobacteriaceae, resistant, meropenem, imipenem.

*Student of Master Degree in Department of Biology- Faculty of Science- Homs University- Syria.

**Professor at Degree in Department of Biology- Faculty of Sciences- Homs University- Syria.

***Associate Professor- at Degree in Department of Biology- Faculty of Sciences- Homs University- Syria.

المقدمة والدراسات المرجعية:

ازداد انتشار الإمعائيات المقاومة للكارباينيمات بشكل كبير في السنوات الأخيرة وأصبحت مشكلة صحية عامة عالمية نظراً لأنّ الكارباينيمات تعتبر آخر الأدوية المفضلة للعلاج عند الإصابة بالالتهابات الجرثومية (1). يعود الدور المهم للكارباينيمات إلى أنها من مجموعة بيتالاکتام التي تمتلك نطاق واسع وفعالية عالية ضد الجراثيم إيجابية وسلبية الغرام ونتيجة لذلك تستخدم كعوامل الخط الأخير وتسمى بالملاذ الأخير للمضادات الحيوية. ظهرت في السنوات الأخيرة مسببات الأمراض المقاومة للأدوية المتعددة MDR التي أدت إلى البدء بمقاومة الكارباينيم التي بدأت تزداد مقاومتها يوماً بعد يوم في جميع أنحاء العالم (2).

الأمعائيات أو الجراثيم الأمعائية (الاسم العلمي *Enterobacteriaceae*) هي فصيلة من الجراثيم تتبع رتبة الأمعائيات من طائفة المتقلبات غاما. وهي عائلة كبيرة من العصيات سلبية الغرام تتضمن الكثير من الجراثيم

غير المؤذية والمتعايشة، وتتضمن الكثير من مسببات الأمراض مثل السلمونيلا واليرسينية والإشريكية الكولونية والشيغلا. تشمل هذه العائلة مسببات أخرى للأمراض مثل المتقلبة والأمعائية والسرانية. (3)

يسبب قسم من جراثيم الإمعائيات أمراض معدية عند البشر حيث تسبب الأمعائية (*Enterobacter*) والبروتيس (*Proteus*) والكليسيلا (*Klebsiella pneumoniae*) والإشريكية الكولونية (*Escherichia coli*) عدوى المسالك البولية (UTI). تتواجد الأمعائيات في أحيان نادرة في أماكن أخرى في الجسم وتسبب عدوى خطيرة مثل الالتهاب الرئوي والخراج والتهاب السحايا والإنتان. قد تلوث الأجهزة الطبية في المستشفيات وتؤدي إلى إصابة المرضى بالإنذانات المكتسبة بالمشافي . (4)

إنّ الكارباينيمات من مثبطات تصنيع الجدار الخلوي، فهي تمنع عملية تصنيع البيبتيدوغليكان التي تعد جزءاً مهماً من هيكلية جدار الخلية الجرثومية ويؤدي تثبيط البيبتيدوغليكان إلى تحلل وموت الخلايا (5) كما تصنف الكارباينيمات أنها من بين المضادات الحيوية المبيدة للجراثيم وتعد الكارباينيمات نفوذة بشكل محدود للغشاء الخارجي للجراثيم سلبية الغرام لذلك تعتمد على وجود بورتينات بروتين الغشاء الخارجي (OMP) لتسهيل دخولها إلى الجراثيم. (6)

تتم آلية مقاومة الكارباينيمات للجراثيم سلبية الغرام من خلال ثلاث آليات رئيسية :

1- إنتاج أنزيمات بيتالكتاماز (كارباينيماز) التي تعمل على تعطيل المضاد الحيوي قبل أن يبدأ تأثيره العلاجي .

2- تغيير في مضخات التدفق التي تزيل المضاد الحيوي بشكل فعال .

3- تغيير في التعبير عن طريق مضخة البورين مما يؤدي إلى انخفاض دخول الكارباينيم إلى البلازما بسبب الطفرات في البروتينات التنظيمية النسخية. (7)

في دراسة أجراها مولتو وزملاؤه في شمال إفريقيا تضمنت 196 مريض ركزت على العدوى بالإمعاثيات المقاومة للكاربابينيمات، التي تتم العدوى بها عن طريق المشافي فكانت نسبة الكليسيلا الرئوية *Klebsiella pneumoniae* المقاومة للكاربابينيمات 72.2% والإشريكية الكولونية *Escherichia coli* المقاومة للكاربابينيمات 13.5% أما الإمعاثية *Enterobacter* المقاومة للكاربابينيمات فكانت 8.3%. كان الكاربيميناز الأكثر انتشاراً (New Delhi metallo-beta-lactamase 1) بنسبة 43.1% و OXA-48 و 42.9% مع سلالة ST101 و ST147 في الكليسيلا الرئوية وسلالات ST410 و ST167 و ST38 في الإشريكية الكولونية. كما بلغت نسبة الوفيات المرتبطة بالعدوى 37%. (8) كان الاستخدام السابق للمضادات الحيوية والاستشفاء السابق من عدوى سابقة والعمليات الجراحية والقبول بوحدة العناية المركزة والإقامة الطويلة في المستشفى من أكثر العوامل المرتبطة بعدوى استعمار الإمعاثيات المقاومة للكاربابينيم. كما كانت عدوى الإمعاثيات المقاومة للكاربابينيم مرتبطة بشكل كبير بالوفاة. (9)

في دراسة أجراها ناسيري وزملاؤه في إيران حول انتشار الإمعاثيات المقاومة للكاربابينيم وهذا يؤدي إلى أهمية تدابير الوقاية والسيطرة على العدوى لمعرفة تواتر الكليسيلا الرئوية والإشريكية الكولونية. كان معدل انتشار الكليسيلا الرئوية المقاومة للكاربابينيم 36% والإشريكية الكولونية 24% وكان جين bla OXA-48 هو السبب الأكثر شيوعاً لمقاومة الكاربابينيم. (10)

وفي دراسة أجراها مالكوين وزملاؤه في دول جنوب شرق آسيا لمعرفة مقاومة الكاربابينيم لجراثيم الإشريكية الكولونية *Escherichia coli*. كانت الدول اندونيسيا-الفلبين-تايوان-فيتنام-ماليزيا-سنغافورة-كمبوديا وبروناي. كان العدد الإجمالي للمرضى 526 مريض وكانت نسبة مقاومة الإشريكية الكولونية أقل من الكليسيلا الرئوية. وكانت مقاومة البوليمكسين أعلى من مقاومة الكاربابينيم. كان أكثر أنواع الكاربابينيمز شيوعاً هو NDM metallo-β-lactamases and OXA β-lactamases. (11)

وفي دراسة أجراها هونغ ذو وزملاؤه لثمانية عشر عاملاً من عوامل الخطر لعدوى الكليبيسيلا الرئوية بشكل عام والكليسيلا الرئوية المقاومة للكاربابينيم بشكل خاص (CRKP) Carbapenem-Resistant Klebsiella pneumonia فكانت عوامل الخطر: الدخول إلى وحدة العناية المركزة-استخدام القثطرة الوريدية المركزية-التهوية الميكانيكية-استخدام القثطرة البولية-الاستخدام السابق للمضادات الحيوية-التعرض للكاربابينيمات-التعرض للأمينوغلوكونات-مدة أطول من الإقامة في المشفى-الاستشفاء السابق خلال الست شهور السابقة(12)-ال فشل الكلوي-الاضطرابات العصبية-استخدام الأنبوب الأنفي المعدي-غسيل الكلية-التعرض للكينولون و الفلوروكينولونات و الفانكوميسين.(13)

أهمية البحث :

عدوى الجراثيم المقاومة للكاربابينيمات مصدر قلق للأطباء بسبب للانتشار الإقليمي السريع والخيارات العلاجية المحدودة والنتائج الضارة للمرضى من حيث ارتفاع نسب الوفيات وهي ليست فقط مشكلة الشخص المصاب إنما تؤثر بمدى فعالية العلاج للمرضى الآخرين في المستقبل فهي مشكلة يصعب علاجها حيث تكون الجراثيم المقاومة للكاربابينيمات مقاومة لجميع المضادات الحيوية المتاحة و من هنا أتت الأهمية كونها تهدد الصحة العامة وإن معرفة نسب انتشار الإمعانيات المقاومة للكاربابينيمات تساعد في محاولة الحد من انتشارها و لاسيما في المشافي.

أهداف البحث :

-دراسة معدل انتشار ذراري الإمعانيات المقاومة للعلاج بالكاربابينيمات.

-تحديد نوع الجرثوم الأكثر انتشاراً من بين عائلة الإمعانيات.

-تحديد اعتبارات علاج المريض المصاب بالعدوى المقاومة للكاربابينيم ونتائج العلاج.

المواد وطريقة البحث:

جمعت (800) عينة جرثومية لمرضى مراجعين لمخابر الزرع الجرثومي في المشافي العامة والخاصة ومخابر التحليلات المرضية في مدينة حمص خلال الفترة الممتدة منذ بداية الشهر الأول عام 2022 إلى الشهر السادس من عام 2024.

زرع العينات: زرعت العينات مباشرة بعد نقلها للمخبر على أوساط: الأغار المغذي والأغار الدموي *Blood agar* ووسط ماكونكي *MacConkey* و الإيوسين الميتيلن الأزرق (EMB) ووسط SS Agar ووسط مولر هنتون حضنت هوائياً بدرجة 37 لمدة 24 ساعة.

تحديد هوية الجراثيم المعزولة: شخّصت الجراثيم اعتماداً على الصفات المظهرية والاختبارات الكيميائية الحيوية (14): صبغة غرام، اختبار الاوكسيداز، اختبار الكاتلاز، اختبار الإندول واختبار أحمر الميثيل واختبار فوكس بروسكاور كما تمت الاستعانة بنظام *Analytical profile index API* (15) لتأكيد تشخيص الجراثيم المدروسة إذ تم اعتماد التعليمات المرفقة بعنيدة التشخيص وعند اختبار حساسية الجراثيم للمضادات الحيوية، تم اتباع طريقة الانتشار بالأغار باستخدام أقراص مشبعة بالمضادات الحيوية (16). كما تم استخدام جهاز التتميط الجرثومي والتحسس باستخدام جهاز DL-96II (MICROBIAL IDENTIFICATION AND AST SYSTEM) لتتميط وتحسس الجراثيم إيجابية وسلبية الغرام والفطور.

النتائج والمناقشة :

تم استعمال اثنين من أفراد عائلة الكارباينيمات المتوفرة حالياً في سوريا وهي الميروبينيم والإيميبينيم في اختبار الحساسية والعزلات التي كانت مقاومة للكاربينيمات تم تسجيل مقاومتها للصادات الأخرى لمعرفة فيما إذا كان هناك مقاومة مع باقي الزمر الدوائية المستعملة.

تمت دراسة راجعة مدتها سنتين بين عامي (2022-2024) على 800 عينة من عزلات الإمعانيات في مشافي حمص مع 518 عينة من مرضى مقيمين داخل المشافي بنسبة 65% و 282 عينة بنسبة 35% من خارج المشفى. جميع العينات خضعت لاختبار الحساسية بطريقة الانتشار القرصي الذي استعمل فيه الميروبيينيم والإيمبيينيم من عائلة الكاربابينيمات. شكلت عينات البول النسبة الأكبر من عينات الدراسة بنسبة 47% بينما كانت عينات الحرق والبراز بنسبة قليلة 1% لكل منهما، أما عينات القشع فكانت 23% وكانت عينات القيح بنسبة 17% وعينات المفرزات بنسبة 11%. توزعت عينات القيح والقشع بنسب متساوية بين داخل المشفى وخارج المشفى. وكانت عينات البول والحرق والبراز والمفرزات أعلى بين مرضى مقيمين داخل المشفى. تضمن البحث خمس أجناس من عائلة الإمعانيات (الإيشريكية الكولونية، الكليسيلا الرئوية، المتقلبة، الإمعانية، السالمونيلا) كانت الإيشريكية الكولونية هي الأكثر شيوعاً بين هذه الأجناس. شملت الدراسة 482 عينة من الإيشريكية الكولونية بنسبة 60% من مجمل العينات تلتها الإمعانية 166 عينة بنسبة 21% ثم الكليسيلا الرئوية 84 عينة بنسبة 10% ثم المتقلبة 58 عينة بنسبة 8% ثم كانت السالمونيلا 10 عينات بنسبة 1%.

كان عدد العينات المقاومة للكاربابينيمات (ميروبيينيم-إيمبيينيم) 130 عينة من مجمل عينات الدراسة. كانت 105 عزلات مقاومة للكاربابينيم من مرضى داخل المشفى بنسبة 81% و 15 عزلة من مرضى خارج المشفى بنسبة 19%. توزعت العينات المقاومة للكاربابينيمات بين أجناس الإمعانيات حيث كانت 67 عينة مقاومة بنسبة 52% وبينما كانت الكليسيلا الرئوية 34 عزلة مقاومة بنسبة 26% أما الإمعانية كانت 22 عينة بنسبة 17% والمتقلبة كانت 3 عينات بنسبة 2% وسالمونيلا 4 عينات بنسبة 3%. كان عدد عزلات الإيشريكية الكولونية 482 عينة منها 67 عزلة مقاومة للكاربابينيمات بنسبة 14% بينما شكلت الكليسيلا الرئوية 84 عينة منها 34 عزلة مقاومة للكاربابينيمات بنسبة 4%، كان عدد عزلات الإمعانية 166 عزلة وجد منها 22 عزلة مقاومة للكاربابينيم بنسبة 13% بينما كانت عدد

عزلات المتقلبة 58 عزلة منها 3 عينات مقاومة للكاربابينيم بنسبة 5% وكانت عدد عينات سالمونيلا 10 عينات وجد منها 4 عينات مقاومة للكاربابينيم بنسبة 40%. شكلت الإمعائيات المقاومة للميروبيينيم 78 عزلة بنسبة 44% بينما شكلت الإمعائيات المقاومة للإيمبيينيم 85 عزلة بنسبة بنسبة بنسبة 39% بينما عزلات الميروبيينيم الإيمبيينيم المقاومة معاً كانت 35 عزلة بنسبة 19% أي هناك مقاومة متصالبة بين الميروبيينيم والإيمبيينيم.

أبدت عينات الإمعائيات المقاومة للكاربابينيمات نسب مقاومة عالية للصادات الأخرى المستعملة (سيفوتاكسيم، سفثيرياكسون، ليفوفلوكساسين، أموكسيسيلين مع كلافونيك أسيد) بينما أبدت حساسية منخفضة للأميكاسين.

نتائج التركيز المثبط الأدنى MIC و التركيز المبيد الأدنى MBC بالنسبة للصاد الحيوي الميروبيينيم:

نوع الجرثومة	التركيز المثبط الأدنى (MIC) ميكروغرام/ملتر	التركيز المثبط الأدنى (MBC) ميكروغرام/ملتر
سالمونيلا	256	512
الايشريكية الكولونية	128	256
الايشريكية الكولونية	256	512
الايشريكية الكولونية	128	256
الكليبيسيلا	512	1024
الإمعائية	512	1024
المتقلبة	256	512

العلاقة بين التركيز المثبط الأدنى والتركيز المبيد الأدنى:

بعد حساب نسبة التركيز المبيد الأدنى /التركيز المثبط الأدنى في جميع السلالات الجرثومية و مقارنة القيم نستنتج أن الميروبيينم له تأثير مبيد للجراثيم.

نتائج التركيز المثبط الأدنى MIC و التركيز المبيد الأدنى بالنسبة للصاد الحيوي الإيمبيينم:

نوع الجرثومة	التركيز المثبط الأدنى (MIC) ميكروغرام/ملتر	التركيز المثبط الأدنى (MBC) ميكروغرام/ملتر
سالمونيلا	128	256
الايشريكية الكولونية	64	128
الايشريكية الكولونية	128	256
الايشريكية الكولونية	128	256
الكليبيسيلا	512	1024
الإمعانية	256	512
المتقلبة	128	256

العلاقة بين التركيز المثبط الأدنى والتركيز المبيد الأدنى:

بعد حساب نسبة التركيز المبيد الأدنى /التركيز المثبط الأدنى في جميع السلالات الجرثومية و مقارنة القيم نستنتج أن الإيمبيينم له تأثير مبيد للجراثيم.

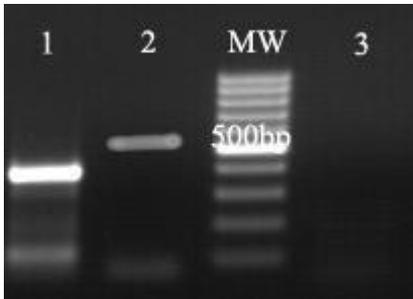
تم استحصال البلاسميدات في مخابر هيئة الطاقة الذرية في دمشق باستخدام كيت GF- plasmid DNA extraction 1 من شركة vivantis حسب التعليمات الواردة في الكتيب المرفق و من ثم إجراء تفاعل PCR باستخدام 50 نانوغرام من البلاسميدات المستحصلة سابقاً بوجود مرئسات لمورثات محافظة لمقاومة الكاربابينيمات لدى الجراثيم التي تم التحقق من مقاومتها لهذه المجموعة من الصادات الحيوية سابقاً.

جدول بالمرئسات المستخدمة في تفاعل التضخيم المتسلسل:

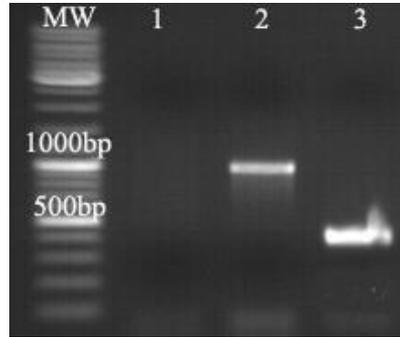
Bacteria	Sequence 5'-3'	Gene	Tm° C	Size bp
<i>E. coli</i>	GGTTTGGCGATCTGGTTTT C	<i>NDM-9</i>	5	620
	CGGAATGGCTCATCACGAT C		6	
	CGTCTAGTTCTGCTGTCTT G	<i>KPC-2</i>	5	798
	CTTGTCATCCTTGTTAGGC G		5	
	TGCTGTGAATCCTGCACCAGT TT	<i>OXA-1</i>	5	384
	TGGGATAAAACCCCAAAGGAA TGGA		3	
<i>K. pneumoniae</i>	CGTCTAGTTCTGCTGTCTT G	<i>KPC-33</i>	5	798
	CTTGTCATCCTTGTTAGGC G		5	
	ATGTGCAGCACCAGTAAAGTGA TGGC	<i>CTX-M-3</i>	6	593
	TGGGTGAAGTGACCAGAATCAG CGG		5	
<i>S. typhimurium</i>	TGAGCAAGTTATCTGTATTC	<i>I</i>	5	740
	TTAGTTGCTTAGTTTTGATG		<i>M</i>	
		<i>P</i>		

تحري جزيئي عن الإمكانيات المقاومة للميروبيتينم والإيميبينيم عند المرضى

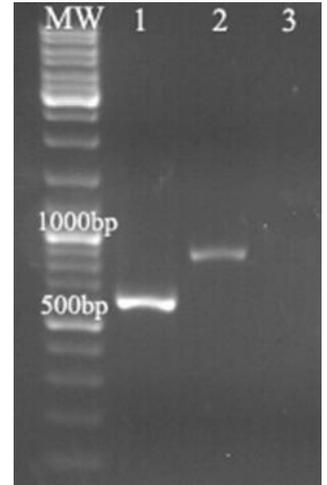
	GGTTTGGCGATCTGGTTTT C	<i>NDM-5</i>	5	621
	CGGAATGGCTCATCACGAT C		6	
<i>P. mirabilis</i>	ATGTGCAGCACCAGTAAAGTGA TGGC	<i>CTX-M-</i>	6	593
	TGGGTGAAGTGACCAGAATCAG CGG	<i>212</i>	5	
	TGCTGTGAATCCTGCACCAGT TT	<i>OXA-1</i>	5	384
	TGGGATAAAACCCCAAAGGAA TGGA		3	
<i>E. cloacae</i>	GGTTTGGCGATCTGGTTTT C	<i>NDM-1</i>	5	621
	CGGAATGGCTCATCACGAT C		6	



الشكل رقم (3)



الشكل رقم (2)

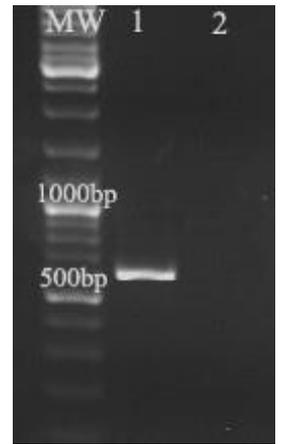
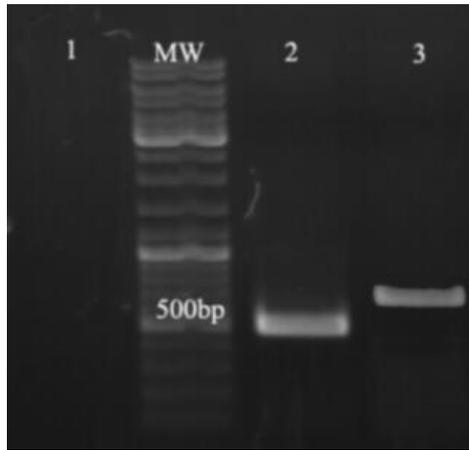
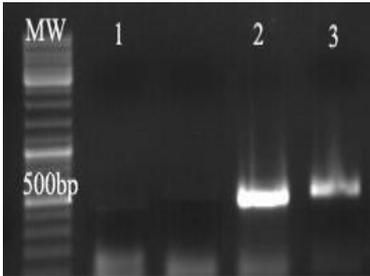


الشكل رقم (1)

بيّن الشكل 1: ناتج ترحيل تفاعل PCR على هلامة الأغاروز: 1% المسار MW واسم جزيئي معياري، المسار 1: مورثة 9 NDM لدى جراثيم E.COLI، المسار 2: مورثة KPC 2 لدى جراثيم E.COLI، المسار 3: شاهد سلبي بدون DNA

بيّن الشكل 2: ناتج ترحيل تفاعل PCR على هلامة الأغاروز: 1% المسار MW واسم جزيئي معياري، المسار 1: شاهد سلبي بدون DNA، المسار 2: مورثة KPC 2 لدى جراثيم E.COLI، المسار 3: مورثة OXA1 لدى جراثيم E.COLI.

بيّن الشكل 3: ناتج ترحيل تفاعل PCR على هلامة الأغاروز: 1% المسار MW واسم جزيئي معياري، المسار 1: مورثة OXA1 لدى جراثيم E.COLI، المسار 2: مورثة CTX-M لدى جراثيم P.Mirabilis، المسار 3: شاهد سلبي بدون DNA.



بيّن الشكل 4: ناتج ترحيل تفاعل PCR على هلامة الأغاروز: 1% المسار MW واسم جزيئي معياري، المسار 1: مورثة 1 NDM1 لدى جراثيم Enterobacter sp.، المسار 2: شاهد سلبي بدون DNA.

بيّن الشكل 5: ناتج ترحيل تفاعل PCR على هلامة الأغاروز: 1% المسار MW واسم جزيئي معياري، المسار 1: شاهد سلبي بدون DNA، المسار 2: مورثة CTX-M3 لدى جراثيم K.pneumoniae، المسار 3: مورثة KPC33 لدى جراثيم K.pneumoniae.

بيّن الشكل 6 : ناتج ترحيل تفاعل PCR على هلامة الأغاروز: 1% المسار MW: واسم جزئي معياري، المسار 1: شاهد سلبي بدون DNA، المسار 2: مورثة NDM5 لدى جراثيم S.typhimurium، المسار 3: مورثة IMP لدى جراثيم S.typhimurium.

المناقشة :

أدى انتشار جراثيم الإمعائيات المقاومة للأدوية المتعددة إلى مشكلة هامة في علاج إنتانات خطيرة ومهددة للحياة تسببها هذه الجراثيم وحيث تعتبر الكاربابينيمات من الأدوية الهامة سريرياً في علاج إنتانات الإمعائيات. ركزنا في هذا البحث على دراسة نسب انتشار مقاومة الإمعائيات ومقارنتها بين المرضى المقيمين داخل المشفى والمرضى المقيمين خارج المشفى. تفسر المقاومة الدوائية المتعددة عند الإمعائيات بسبب إنتاجها للبيتا لاكتاماز (17) وهذه البيتا لاكتاماز تحلمه السيفالوسبورينات ذات الطيف الواسع والمونوباكتامات والبنسيلينات. توجد الجينات التي تشفر ESBLs على نفس البلازميدات كجينات تشفر المقاومة للأمينوغليكوزيدات والسلفوناميدات أيضاً.

إنّ تسجيل المقاومة للسيفالوسبورينات والكاربابينيمات ستؤدي إلى صعوبات كبيرة في المعالجة كونها تمثل الأجيال الأحدث من الصادات ذات الطيف الواسع المستعملة في علاج الجراثيم المقاومة للأدوية.

كان الكاربيميناز الأكثر انتشاراً (NDM New Delhi metallo-beta-lactamase) (1) وهذا ما يوافق دراسة مولتو وزملاؤه في إفريقيا (8) وأيضاً يتوافق مع دراسة مالكوين وزملاؤه في شرق آسيا (11). وهذا ما يخالف ما جاء في دراسة ناسيري وزملاؤه (10) بأنّ جين bla-Oxa-48 هو الجين الأكثر شيوعاً لمقاومة الكاربابينيم.

بحسب المشافي في مدينة حمص فإنّ زيادة خطر العدوى بمقاومة الكاربابينيم كان يزداد بالدخول إلى وحدة العناية المركزة واستخدام قنطرة وريدية مركزية ومدة أطول من الإقامة في المستشفى والاستخدام السابق للمضادات الحيوية وهذا ما يتوافق مع دراسة مولتو وزملاؤه (8) وهونغ نو وزملاؤه (22).

الاستنتاجات:

- 1-انتشار الإمعائيات المقاومة للكاربابينيمات عند مرضى المقيمين داخل المشافي بنسبة أعلى من انتشارها عند مرضى خارج المشفى.
- 2-شكّلت الإيشريكية الكولونية النسبة الأكثر انتشاراً بين عائلة الإمعائيات.
- 3-بعد إجراء استحصال بلازميدات وإجراء تفاعل البوليميراز المتسلسل (PCR) للعينات الجرثومية المقاومة للميروبيينيم والإيميبيينيم كانت العينات المقاومة تحوي جين مقاوم ضمن بلاسميداتها.

التوصيات:

- 1-الحد من الاستعمال العشوائي والمفرط للمضادات الحيوية العامل الأهم بين الأسباب الرئيسية في نشوء المقاومة وعدم استعمالها كإجراء وقائي وعدم صرفها إلا بموجب وصفة طبية والتحدث إلى المرضى عن كيفية تناول المضادات الحيوية بشكل صحيح وعن مقاومة المضادات ومخاطر إساءة الاستعمال.
- 2-إجراء بحوث ودراسات بشكل دائم عن تطورات مقاومة المضادات الحيوية لمراقبة مدى انتشار الجراثيم والمضادات الحيوية المؤثرة فيها وخاصة أنّ مقاومة المضادات الحيوية تؤدي إلى تمديد فترة الركود في المستشفى وارتفاع التكاليف الطبية وزيادة معدل الوفيات.

المراجع:

- 1-Macareño-Castro, J., Solano-Salazar, A., Mohiuddin, M., & Espinoza, J. L. (2022). Fecal microbiota transplantation for

Carbapenem-Resistant Enterobacteriaceae: A systematic review. *Journal of Infection*, 84(6), 749-759.

2- Kahan, J. S., Kahan, F. M., Goegelman, R., Currie, S. A., Jackson, M., Stapley, E. O., ... & Birnbaum, J. (1979). Thienamycin, a new β -lactam antibiotic I. Discovery, taxonomy, isolation and physical properties. *The Journal of antibiotics*, 32(1), 1-12.

3- عبيد-ميخائيل، علم الجراثيم(الجزء النظري)، منشورات جامعة دمشق، كلية الصيدلة. 2000.

4- الدبش، محمد خليل، إباد عمر. بسائط في الجراثيميات الطبية. جامعة دمشق. 2001.

5- Papp-Wallace, K. M., Endimiani, A., Taracila, M. A., & Bonomo, R. A. (2011). Carbapenems: past, present, and future. *Antimicrobial agents and chemotherapy*, 55(11), 4943-4960.

6- Meletis, G. (2016). Carbapenem resistance: overview of the problem and future perspectives. *Therapeutic advances in infectious disease*, 3(1), 15-21.

7- Aurilio, C., Sansone, P., Barbarisi, M., Pota, V., Giaccari, L. G., Coppolino, F., ... & Pace, M. C. (2022). Mechanisms of action of carbapenem resistance. *Antibiotics*, 11(3), 421.

8- Kedišaletše, M., Phumuzile, D., Angela, D., Andrew, W., & Mae, N. F. (2023). Epidemiology, risk factors, and clinical outcomes of

carbapenem resistant Enterobacterales in Africa: A systematic review. *Journal of Global Antimicrobial Resistance*.

9– Soontaros, S., & Leelakanok, N. (2019). Association between carbapenem-resistant Enterobacteriaceae and death: A systematic review and meta-analysis. *American journal of infection control*, 47(10), 1200–1212.

10– Nasiri, M. J., Mirsaeidi, M., Mousavi, S. M. J., Arshadi, M., Fardsanei, F., Deihim, B., ... & Tabarsi, P. (2020). Prevalence and mechanisms of carbapenem resistance in *Klebsiella pneumoniae* and *Escherichia coli*: a systematic review and meta-analysis of cross-sectional studies from Iran. *Microbial Drug Resistance*, 26(12), 1491–1502.

11– Malchione, M. D., Torres, L. M., Hartley, D. M., Koch, M., & Goodman, J. L. (2019). Carbapenem and colistin resistance in Enterobacteriaceae in Southeast Asia: review and mapping of emerging and overlapping challenges. *International journal of antimicrobial agents*, 54(4), 381–399.

12– Zhu, W. M., Yuan, Z., & Zhou, H. Y. (2020). Risk factors for carbapenem-resistant *Klebsiella pneumoniae* infection relative to two types of control patients: a systematic review and meta-analysis. *Antimicrobial Resistance & Infection Control*, 9(1), 1–13.

13- Qian, Y., Bi, Y., Liu, S., Li, X., Dong, S., & Ju, M. (2021). Predictors of mortality in patients with carbapenem-resistant *Klebsiella pneumoniae* infection: a meta-analysis and a systematic review. *Annals of Palliative Medicine*, 10(7), 7340350–7347350.

14- Quinn PJ, Quinn PJ, Carter ME, Markey B, Carter GR. *Clinical Veterinary Microbiology*. Wolfe; 1994. 648 p.

15- Edinger, R. C., Migneault, P. C., & Nolte, F. S. (1985). Supplementary rapid biochemical test panel for the API 20E bacterial identification system. *Journal of clinical microbiology*, 22(6), 1063–1065.

16- ASM.org [Internet]. [cited 2024 Sep 18]. Kirby–Bauer Disk Diffusion

Susceptibility Test Protocol. Available from:
<https://asm.org:443/Protocols/Kirby-Bauer-Disk-DiffusionSusceptibility-Test-Pro>.

17- **Denton, Miles**. Enterobacteriaceae. *International Journal of Antimicrobial Agents*. 2007.

الاستجابة المناعية لبعض مكونات الغلاف الخلوي للكبسيلة الرئوية المسببة لمرض ذات الرئة على القداد (الهامستر)

*وعد زعير **د. ندى محفوظ

الملخص

تضمنت الدراسة عزل وتشخيص 13 عزلة من جراثيم الكبسيلة الرئوية من مرضى مراجعين للمخابر الخاصة في مدينة حمص مشخصين بإصابتهم بذات الرئة وبأعمار مختلفة هدفت أيضاً إلى استخلاص المحفظة الجرثومية المغلفة لجراثيم الكبسيلة الرئوية والتحري عن الأضداد المتشكلة في حيوان التجربة (القداد) المحقون بها.

اخضعت للتجربة (12) هامستر سوري (قداد) قسمت إلى 4 مجاميع كل مجموعة تحتوي على 3 هامسترات، تم تحضير المعلق الجرثومي لتحديد الجرعة الممرضة بتحضير التمديدات من (10^{-1} - 10^{-9}) وحقن 1000μ من كل تمديد في منطقة غشاء البريتوان أما مجموعة الشاهد فحقنت ب 1000μ من محلول PBS العقيم واختير التمديد 10^{-6} الذي بلغ عدد الجراثيم عنده ($10^4 \times 7$ CFU/ml) كون جميع الهامسترات المحقونة بهذه الجرعة من الجراثيم ظهرت عليها علامات مرضية ولم تؤدي إلى نفوقها.

استخلصت المحفظة الجرثومية وتم تأكيد خلوها من البروتينات والدهون واعتماداً على المنحني القياسي لسكر الغلوكوز فقد بلغ تركيز المحفظة 5.82 mg/ml ، وحقت الهامسترات ب 3 جرعات معززة كل جرعة 200μ من مستضد المحفظة (CPS) في منطقة غشاء البريتوان وبفاصل 14 يوم بين الجرعة والأخرى وتم وزن الجسم خلال هذه الأيام وعند اليوم 14 تم حقن الهامسترات بالجرعة الممرضة وبعد 3 أيام تم سحب الدم واجراء تعداد دموي وتم وزن الكبد والطحال وحقت مجموعة أخرى بالجرعة الممرضة فقط فأظهرت النتائج أن هناك فروق معنوية ($P < 0.05$) في وزن الجسم للهامسترات المحقونة بمستضد المحفظة والجرعة الممرضة بالمقارنة مع مجموعة الشاهد، في حين لم يكن هناك فروق معنوية في وزن الكبد والطحال. أظهرت نتائج التعداد الدموي وجود فروق معنوية عالية ($P < 0.01$) في تعداد اللفاويات للمجموعة المحقونة بالجرعة الممرضة فقط والمحقونة بالجرعة الممرضة ومستضد المحفظة والجرعة 10^{-5} ومستضد المحفظة وزيادة معنوية ($P < 0,05$) في الخلايا البيضاء المحببة (GRA). كما تم اجراء اختبار الانتشار المناعي Ouchterlony test وأظهرت النتائج تحفيز استجابة مناعية في الهامستر حيث تم تمديد التركيز الأساسي للمحفظة البالغ 5.82 ملغ / مل بإجراء سلسلة تمديدات للحصول على تركيز محفظة مكافئ للمصل الممدد والذي بلغ 58.2 ميكروغرام/ مل من مستضد المحفظة الذي كافأ التمديد النصفى الأول للمصل وأعطى الخط الترسبي وهذا يدل على وجود تكافؤ ما بين تركيز المستضد والمصل وتحفيز الاستجابة المناعية الخلطية.

الكلمات المفتاحية: كابسيلة رئوية، هامستر، مستضد المحفظة، جرعة ممرضة، اختبار

الانتشار المناعي اشتريوني.

.....
*طالبة ماجستير في قسم علم الحياة-كلية العلوم-جامعة حمص-سورية.

**أستاذ مساعد في قسم علم الحياة-كلية العلوم- جامعة حمص- سورية.

Immune response to some components of the cell envelope of Klebsiella pneumoniae causing pneumonia in hamsters.

***Waad Zair ** Nada Mahfoud**

Abstract

The study included the isolation and diagnosis of 13 isolates of Klebsiella pneumonia bacteria from patients of different ages who visited private laboratories in the city of Homs and were diagnosed with pneumonia. It also aimed to extract the encapsulated bacterial portfolio of Klebsiella pneumonia spores and investigate the antibodies formed in the injected experimental animal (Kaddad).

(12) Syrian hamsters (kaddad) were subjected to our experiment, divided into four groups, each group containing three hamsters; the bacterial suspension was prepared to determine the pathogenic dose by preparing extensions of ($10^{-1} - 10^{-9}$) and injecting 1000 μ L of each concentration in the area of the peritoneum, the control group was injected with 1000 μ L of sterile PBS solution and the dilution was selected 10^{-6} , the number of germs reached (7×10^4 CFU/ml) the fact that all hamsters injected with this dose of germs showed signs of illness and did not lead to their death.

The bacterial capsule was extracted and made sure that it was free of proteins and fats, and its concentration was measured, as it reached 5.82 mg/ml; the hamsters were injected with three booster doses of

each dose of 200 μ L of Capsular antigen (CPS) in the area of the peritoneum with an Interval of 14 days between one dose and the other and the body was weighed during these days and on Day 14 the hamsters were injected with the pathogenic dose. After three days, the blood was drawn A blood count was taken, and the liver and spleen were weighed. Another group was injected with the pathogenic dose, and the results showed significant differences ($p < 0.05$) in the body weight of hamsters injected with capsular antigen and the pathogenic dose compared with the control group. At the same time, there were no significant differences in the weight of the liver and spleen.

The results of the blood count showed highly significant differences ($P < 0.01$) in the lymphocyte of the group injected with the pathogenic dose only and injected with the pathogenic dose and capsular antigen, dose 10^{-5} and capsular antigen, and a significant increase ($P < 0,05$) in granulocyte leukocytes (GRA). An Ouchterlony test was also performed and the results showed stimulation of an immune response in hamsters, The initial capsular concentration of 5.82 mg/ml was extended by a series of extensions to obtain a capsular concentration equivalent to the diluted serum, which amounted to 58.2 μ g/ml of capsular antigen which indicates the existence of parity between the concentration of antigen and serum and stimulation of the humoral immune response.

Keywords: Klebsiella pneumonia, hamster, capsular antigen,
pathogen dose, immune diffusion test Ouchterlony.

.....
*Student of Master Degree in Department of Biology- Faculty of
Science- Homs University- Syria.

**Associate Professor- at Degree in Department of Biology- Faculty
of Sciences- Homs University- Syria.

المقدمة:

ينتمي جنس الكلبسيلا إلى فصيلة الامعائيات (*Enterobacteriaceae*) وهي جراثيم عصوية الشكل، سلبية صبغة غرام، تتواجد على هيئة أزواج أو سلاسل قصيرة، يتراوح عرضها بين (1-0.3) ميكرومتر أما طولها فيتراوح بين (6-0.6) ميكرومتر، وهي جراثيم غير متحركة لا هوائية اختيارية درجة الحرارة المثلى لنموها هي (37) م° [1]. تخمر هذه الجراثيم سكر اللاكتوز Lactose، وقادرة على استهلاك السترات كمصدر وحيد للكربون وتنتج انزيم اليورياز Urease، وانزيم لايسين دي كاربوكسيلاز Lysin decarboxylase لكنها غير منتجة لإنزيم الاورثينين دي كاربوكسيلاز ornithine decarboxylase، سلبية الاوكسيدياز oxidase وفحص الاندول وفحص أحمر الميثيل وإيجابية الكاتالاز catalase ولفحص فوكس بروسكاور voges Proskauer كما أن أنواع هذه الجراثيم تمتلك القابلية على تثبيت النتروجين [2,3] أما درجة الحموضة الأمثل لنمو الكلبسيلا تتراوح بين (6-8) pH [4].

تعد جراثيم الكلبسيلا ممرض انتهازى يمكن أن يحدث إصابة في أي مكان من الجسم والعدوى السائدة هي التهابات الجهاز التنفسي والتهابات المسالك البولية، وفي كثير من الأحيان يسبق العدوى استعمار الجهاز الهضمي حيث يُعتقد أنه مستودع لانتقال الجراثيم [5] كما أنها مقاومة لعملية البلعمة لاحتوائها على المحفظة وهي المستند الأكثر أهمية في حماية الكلبسيلا الرئوية [6]، إذ تغلف جراثيم الكلبسيلا بالمحفظة حيث تتكون من سكريات متعددة معقدة [7] وتشكل المحفظة حزاماً سميكاً من الهياكل الليفية التي تغطي السطح الجرثومي في طبقات ضخمة، بالتالي تظهر مستعمرات الكلبسيلا مخاطية متألثة ذات قوام لزج [8] هذا يؤدي إلى حماية الجراثيم من البلعمة بواسطة الخلايا الحبيبية متعددة الأشكال من ناحية

ويمنع قتل الجراثيم بوساطة عوامل المصل من ناحية أخرى، يطلق على مادة المحفظة اسم المستضد (K) وتتكون من 4 إلى 6 سكريات وأحماض يورنيك كما تم العثور على مكونات غير سكرية مثل مجموعة الفورميل أو الأسيتيل والبيروفات المرتبطة بالكتال [9]. ومن عوامل الضراوة التي تشترك بإمراضيتها أيضاً عوامل الالتصاق المتمثلة بالخلل ونتاج الذيفانات الداخلية مثل متعدد السكريد الشحمي، بين [6] إن لهذه الجراثيم القدرة على تحفيز الجهاز المناعي وبالذات المناعة الخلوية المتمثلة بإنتاج الأجسام المضادة والتي تؤدي دوراً هاماً في القتل أو المساعدة عن طريق البلاعم بعملية الطهاية opsonisation وهذا ما أكده الباحث [10] إلى أن هذه الجراثيم والمسماة K. pneumonia cps ذات المحفظة السميكة لها دور فاعل في تحفيز إنتاج الأجسام الصادة. أما فيما يخص المناعة الخلوية فتعتمد قابلية المضيف وبشكل عام في الدفاع ضد الإصابات الجرثومية على التخلص السريع من الجراثيم بوساطة الخلايا العدلة Neutrophils والبلاعم الكبيرة Macrophages إذ تقوم هذه الخلايا بالتعرف على الجراثيم ثم التهامها وقتلها بعملية البلعمة [6].

عوامل الضراوة:

-مستضدات المحفظة: Capsule antigen

تصنع العديد من أنواع الجراثيم كميات كبيرة من مواد خارج خلوية مؤلفة من متعدد سكريد ويطلق عليها مصطلح (Capsule) أو المادة المخاطية (Slime layer) وهي وحدات متكررة من متعدد السكريد تتكاثف بشكل طبقة وثيقة الارتباط وتحيط بالخلية

الجرثومية [11] وهي مركبات مناعية وغير سامة وقد تم استخدامها كحاثات في اللقاحات البشرية التجريبية السابقة [12]، وبناءً على تنوع مكونات السكريد في المحفظة والهيكل والمستضدات المختلفة تم تقسيم المحفظة في الكلبسيلا الرئوية إلى 79 نمط مصلي على الأقل، تم وصف 8 أنواع K1 K2 K5 K16 K20 K54 K57 KN1 والأكثر شيوعاً هو K1 و K2 [13].

تعد المحفظة في جراثيم *Klebsiella* من عوامل الضراوة المحورية القادرة على إحداث الأمراض في المضيف [14] تحتوي على حامض Hyaluronic acid كما في جراثيم *Streptococcus* أو حامض Sialic acid كما في جراثيم *Neisseria meningitis* [15] وتقوم المحفظة بحماية الجراثيم والتهرب من الجهاز المناعي للمضيف وذلك بمقاومتها للبلعمة والمتممة والببتيدات الصادة وذلك حسب دراسات سابقة أظهرت أن أنواع المحفظة K1,K2 تفتقر إلى المانوز والرامنوز والتي يمكن التعرف عليها من خلال مستقبلات البلاعم لحث البلعمة [16].

ليست كل الأنماط المصلية مرتبطة بالأمراضية في هذه الجراثيم إلا أنه في دراسة سابقة للأنماط المصلية لعينات جمعت من الصينيين في الدول الآسيوية تبين أن معدلات الاستعمار المعوي للأنماط المصلية (K1,K2) كانت بين 18,8 – 87,7 % [17].

أهمية البحث وأهدافه:

تشكل الكليسيلا الرئوية سبباً لالتهاب الجهاز التنفسي والسبب الثاني الأكثر شيوعاً لالتهاب المسالك البولية وازداد خطر الإصابة بهذه الجراثيم بعد مقاومتها للعديد من الصادات الحيوية. لذلك قمنا في دراستنا بتسليط الضوء على سكريات المحفظة الجرثومية لمعرفة أثر حقن هذه المحفظة الجرثومية في حيوان التجربة من الناحية المناعية وقدرة هذا الحيوان على تشكيل أضداد لهذا المستضد، وأيضاً لشح الدراسات المتعلقة بهذه الجراثيم مناعياً جاءت هذه الدراسة لتهدف إلى ما يلي:

1- عزل وتشخيص جراثيم الـ *Klebsiella pneumoniae* من مرضى مصابين

بإصابات تنفسية.

2- استخلاص المحفظة الجرثومية المغلفة لجراثيم الكليسيلا والتحري عن الأضداد

المتشكلة في حيوان التجربة (القداد) المحقون بها.

المواد وطرائق العمل

الأوساط الزرعية المستخدمة:

حضرت الأوساط الزرعية الملائمة لنمو العزلات الجرثومية حسب تعليمات الشركة المصنعة والمنتجة على العبوات وضبط الأس الهيدروجيني إلى 7 ثم عقت بالموصدة بدرجة حرارة 121 م° وضغط 15 رطل/ انش² لمدة 15 دقيقة، ومن ثم حضنت الأطباق في درجة حرارة 37 م° لمدة 24 ساعة للتأكد من عدم تلوثها [18].

-جمع العينات:

جمعت (13) عزلة من الكلبسيلا الرئوية من مرضى ذات الرئة المراجعين للمخابر الخاصة في مدينة حمص في الفترة ما بين (22/11/2022- ولغاية 5/1/2023). زرعت العزلات على وسط آغار الدم وآغار مكونكي، وحضنت بدرجة حرارة 37 م° ولمدة 18-24 ساعة.

-تشخيص العزلات الجرثومية والصفات المجهرية:

شخصت العزلات الجرثومية من خلال دراسة الصفات الزرعية العامة للمستعمرات النامية على وسط آغار ماکونکی وآغار الدم، وبعدها درست أشكال المستعمرات الظاهرة وحددت على أساس لونها وحجمها وشكلها وقوامها. ثم أجري الفحص المجهری بعد صبغها

بصبغة غرام [19] وفُحصت تحت العدسة الزيتية للمجهر الضوئي للتعرف على شكلها
وتجمعها.

-إجراء الاختبارات الكيموحيوية التشخيصية:

اجريت الاختبارات الكيموحيوية الآتية كما جاء في [18]:

1- اختبار الاوكسيداز والكاتالاز

2- اختبار إطلاق غاز الاندول

3- اختبار احمر الميثيل والفوكس بروسكاور

4- اختبار تمثيل السترات

وبالمقارنة مع النتائج المرجعية المبينة في [13] تم التشخيص الأولي لجراثيم K.

pneumoniae بعد اجراء كافة الاختبارات البيوكيميائية المذكورة وتأكيدها بنظام API

E 20.

-اختبار التحسس للصادات الحيوية Antibiotic susceptibility test

حُست العزلات الجرثومية المدروسة لصادات حيوية شائعة الاستخدام، اتبعت طريقة الانتشار بالآغار باستخدام أقراص مشبعة بالصادات الحيوية [20]، ثم تم تقييم نتائج الحساسية للصادات الحيوية بعد قياس أقطار مناطق التثبيط حول كل قرص.

استخلاص السكريات المتعددة الكلية وتقدير كميتها:

تم استخلاص السكريات المتعددة الكلية وتقدير كميتها حسب طريقة Allen et al, (1987) [21].

الكشف عن البروتينات:

تم الكشف عن وجود البروتينات بالاعتماد على طريقة Bradford حسب [22].

الكشف عن الدهون: تم الكشف عن وجود الدهون بالاعتماد على طريقة الأكرولين حسب [23].

المرحلة الأولى: تهيئة حيوانات التجربة وتحديد الجرعة الممرضة للكلبسيلا الرئوية

:Infective dose

استعمل في هذه التجربة (12) هامستر سوري (القداد) مع مراعاة نظافة مياه الشرب والعلف والتعقيم بين الحين والآخر، وضعت الهامسترات في أماكن مفروشة بنشارة الخشب وتم تغذية الحيوانات باستخدام العلف الجاهز ومياه الشرب العادية.

لتحديد الجرعة الممرضة التي تظهر علامات مرضية على الهامستر ولكن لا تؤدي إلى موته حُضِر العالق الجرثومي وذلك بأخذ 10 مل من مرق نقيع القلب والدماغ المعقم ولقح بـ 1 مل من مزروع حديث من الـ *klebsiella pneumoniae* وحضن بدرجة حرارة 37م° مدة 18 ساعة، ثم أُجري لها عملية طرد مركزي وبسرعة 6000 دورة/ دقيقة لمدة 5 دقائق، ثم غسل راسب الخلايا مرتين بمحلول داريئ ملحي فوسفاتي PBS معقم ذو pH 7.2، عُلق الراسب بـ 1000 ميكرو لتر من PBS ومُزج جيداً وحُددت عكارتة بالمقارنة مع أنبوب ماكفرلاند 0.5، ثم حضرت التمديدات الآتية:

(10^{-1} ، 10^{-2} ، 10^{-3} ، 10^{-4} ، 10^{-5} ، 10^{-6} ، 10^{-7} ، 10^{-8} ، 10^{-9}) ومن كل تمديد تم عد الخلايا باستخدام طريقة العد بالأطباق وتدوين النتائج، اختبرت التمديدات (10^{-5} ، 10^{-6} ، 10^{-7}) وأخذ من هذه التمديدات الثلاث 1000 ميكرو لتر وحقنت بمنطقة غشاء البريتوان للهامستر.

قُسمت الهامسترات إلى 4 مجاميع كل مجموعة تحتوي على 3 هامسترات حُقنت بالمجاميع الثلاثة الأولى بـ 1000 ميكرو لتر من كل تمديد في منطقة غشاء البريتوان أما المجموعة الرابعة فقد عدت مجموعة شاهد وحقنت بـ 1000 ميكرو لتر من PBS وتم مراقبة الحيوانات مدة 15 يوم لتحديد الجرعة الممرضة غير المميتة وفق ما جاء في [24]

المرحلة الثانية:

تم سحب دم الهامسترات المحقونة وتم تعداد الخلايا الدموية بعد 15 يوم من الحقن ومقارنتها مع تعداد الخلايا الدموية للشاهد المحقون بـ 1000 ميكرو لتر PBS بمنطقة غشاء البريتوان.

المرحلة الثالثة: اختبار سلامة عديد السكريد المحفظي للكليسيلا الرئوية

تم حقن 3 من الهامسترات بمقدار 1000 ميكرو لتر من مستضد السكريد المحفظي بمنطقة غشاء البريتوان ومراقبتها مدة أسبوع للتأكد من عقامة اللقاح المستعمل على حيوان التجربة (عدم ظهور علامات مرضية على الفئران دليل على عقامة اللقاح) [25].

المرحلة الرابعة:

وزن الهامسترات قبل الحقن ثم حقن الهامسترات بـ 3 جرعات معززة كل جرعة 200 ميكرو لتر من (CPS) في منطقة غشاء البريتوان وبفاصل 14 يوم بين الجرعة والأخرى ووزن الجسم خلال هذه الأيام وعند اليوم الـ 14 حقن الهامسترات بالجرعة الممرضة من الجراثيم وفي اليوم الثالث تم سحب الدم وقرأت النتائج ثم تم تشريح الهامسترات ووزن كل من الكبد والطحال.

المرحلة الخامسة: اختبار الانتشار المناعي Ouchterlony test:

تم إجراء اختبار الانتشار المناعي عن طريق إجراء سلسلة تمديدات لـ (CPS) ووضعت في الحفرة المركزية وسط الطبق كلاً على حدة وتمديدات المصل الصاد وضعت في الحفر الخارجية ظهور خط الانتشار المناعي يعني النتيجة إيجابية.

النتائج والمناقشة:

-الصفات المزرعية:

تمت دراسة الصفات المزرعية على وسط الآغار المغذي فأظهرت نتائج الزرع مستعمرات بيضاء ملساء زبدية القوام مدورة ومحدبة وجميع هذه الصفات تتفق مع المواصفات العامة لمستعمرات الكبسيلة الرئوية التي تم ذكرها في [26]، وعلى وسط ماكونكي باعتباره وسط تفرريقي - انتقائي، فهو انتقائي من جهة لأنه يحتوي على صبغة Crystal Violet المثبطة لنمو الجراثيم الموجبة لصبغة غرام كما يحتوي على ملح Bile salt المثبط لنمو الجراثيم السالبة لصبغة غرام ما عدا مجموعة الجراثيم المعوية (Enteric Bacteria) ومن ناحية أخرى يعد هذا الوسط وسطاً تفريقياً لأنه يميز بين الجراثيم المخمرة وغير المخمرة لسكر اللاكتوز، فيحتوي هذا الوسط على اللاكتوز والأحمر المتعادل الذي يعد دليلاً للرقم الهيدروجيني (pH Indicator) لذا فإن المستعمرات المخمرة لسكر اللاكتوز تنتج حامضاً يعمل على تغيير اللون إلى الأحمر [27] ، لذلك بدت المستعمرات مخاطية القوام زهرية اللون بسبب قدرة الجراثيم على تخمر اللاكتوز، أما على وسط الآغار المدمى

فقد كانت شفاقة لماعة مع عدم قدرتها على تحلل الدم وكان التحلل من النوع غاما وجميع هذه الصفات تتفق مع الصفات العامة لمستعمرات الكلبسيلا الرئوية التي تم ذكرها في [28] [29].

-الفحص المجهرى بعد تلوينها بصبغة غرام: بينت نتائج الفحص المجهرى للعزلات الجرثومية بعد تحضير الشرائح المجهرية كما ذكر سابقاً في [19] أن جراثيم الكلبسيلا الرئوية أخذت شكل عصيات حمراء اللون كونها (سالبة لصبغة غرام) مستقيمة أطرافها مستديرة وهذا ما يتفق مع ما بينه [29].

-الاختبارات الكيموحيوية للجراثيم:

أجريت الاختبارات الكيموحيوية وشُخصت *K. pneumonia* بالاعتماد على

صفاتنا المظهرية والاختبارات الكيموحيوية وفق الجدول (1).

الجدول (1): الاختبارات الكيموحيوية والزرعية لتشخيص جراثيم *K. pneumonia*

نتيجة الاختبار	اسم الاختبار
-	Oxidase test
+	Catalase test
-	Indol production test
-	Methyl red test
+	Voges proskauertest
+	Citrate utilization test

وبالاعتماد على نتائج الاختبارات المجهرية والزربية والكيموحيوية وفقاً لما ورد في [9] إن
العزلات هي من نوع *K. pneumonia* وللتأكد من التشخيص تمّ استخدام عدّة التشخيص
Api20 E التي تمتاز بالسهولة والسرعة لتأكيد نتائج التشخيص الكيموحيوي جدول (2).

جدول (2): نتائج اختبارات المسطرة البيولوجية Api 20 E على الكليسييلة الرئوية

النتيجة	الاختبار
+	Orth-Nitrophenyl-β-Galactoside (ONPG)
-	Decarboxylation of the amino acid arginine by arginine De hydrolase (ADH)
+	Decarboxylation of the amino acid lysine by lysine decarboxylase (LDC)
-	Decarboxylation of the amino acid ornithine by ornithine decarboxylase (ODC)
+	Utilization of citrate as only carbon source (CIT)

-	Production of hydrogen sulfide (H ₂ S)
+	Test for the enzyme urease (URE)
-	Tryptophan deaminase (TDA)
-	Indole test production (IND)
+	The Voges-Proskauer test (VP)
-	Test for the production of the enzyme gelatinase which liquefies gelatin (GEL)
+	Fermentation of glucose (GLU)
+	Fermentation of Mannose (MAN)
+	Fermentation of inositol (INO)
+	Fermentation of sorbitol (SOR)
+	Fermentation of rhamnose (RHA)
+	Fermentation of sucrose (SAC)
+	Fermentation of melibiose (MEL)
+	Fermentation of amygdalin (AMY)
+	Fermentation of arabinose (ARA)

-نتائج مقاومة العزلات الجرثومية لبعض الصادات الحيوية:

حُدثت مقاومة العزلات الجرثومية قيد الدراسة تجاه 7 صادات حيوية شائعة الاستخدام وتم قياس قطر منطقة التثبيط اعتماداً على طريقة Bauer- Kirby كما أوصت CLSI باستخدام آغار مولر هنتون [20] وقد استعملت مجموعة من صادات الأمينوكلايكوسيدات ومجموعة البنسلينات ومجموعة السيفالوسبورينات ومجموعة الكاربابينيمات.

أظهرت العزلات قيد الدراسة مقاومة تجاه صاد Cefotaxime وهو من سيفالوسبورينات الجيل الثالث وبلغت النسبة 69,23 % وهذه نتيجة توافق [30] إذ كانت مقاومة العزلات لهذا الصاد 70 % وتختلف هذه النتائج عن دراسات الباحثين [11] [31] إذ بلغت نسبة المقاومة 100 % و 81,8% على التوالي تجاه هذا الصاد ويعود الاختلاف في مقاومة هذا الصاد إلى الاستعمال الواسع له وامتلاك بعض جراثيم الكبسيلة الرئوية بلازميد كبير الحجم يمنحها المقاومة لصاد Cefotaxime [32].

وأظهرت العزلات قيد الدراسة مقاومة لصاد Ceftriaxone والذي يعود إلى مجموعة السيفالوسبورينات الجيل الثالث وبلغت النسبة 76,92% حيث تختلف هذه النتائج عن دراسة [33] حيث بلغت نسبة المقاومة 27 % وقد يكون هذا مرتبطاً بامتلاك انزيمات β - lactamase (السيفالوسبوريناز) التي تكون قادرة على تعطيل السيفالوسبورينات من خلال شطر حلقة β - lactam للدواء [33].

بلغت نسبة مقاومة العزلات قيد الدراسة تجاه الصاد Amikacen وهو من مجموعة الصادات الأمينوكلايكوسيدات واسعة الطيف التي تعمل على مواقع تخليق البروتينات في الخلايا الجرثومية وتعود هذه المقاومة إلى تحويل الانزيمات [34] 15,38% وهي نتيجة قريبة لما توصل إليه [33] حيث بلغت النسبة 17,5% وتختلف عن [30] إذ بلغت نسبة المقاومة 90% ويعود السبب في المقاومة نتيجة الاستعمال المتكرر لهذه الصادات منذ سنوات.

من جهة أخرى بلغت حساسية العزلات قيد الدراسة تجاه صاد Amikacin في هذه الدراسة 53,84% وكانت النسبة متقاربة مع ما جاء [36] حيث بلغت نسبة الحساسية لهذا الصاد 56% ولا تتفق مع [11] [36] حيث بلغت 81,8% و66% على التوالي، ويعود سبب حساسية العزلات لهذا الصاد بسبب نطاق علاجه الضيق Narrow Therapeutic Index والمتمثل بسميته داخل الجسم وآثاره الجانبية [37].

من مجموعة البنسلينات التي تعمل على منع تركيب جدار الخلية الجرثومية Amoxi/Clavulanic -Acid وجد أن مقاومة الجراثيم في دراستنا لهذا الصاد كانت بنسبة 69,23% تتفق مع ما ورد في دراسة [38] حيث كانت نسبة المقاومة 69% ولا تتفق مع [39] إذ بلغت نسبة المقاومة 82%.

أما صاد Imipenem الذي ينتمي لمجموعة البيتا لاكتام فهو مقاوم لمعظم انزيمات البيتا لاكتاميز، لكن يتحطم بالانزيم الكلوي Dehydropeptidase عندما يعطى لوحده لذا يعطى مع مركب Cilastatin لمنع هذا التنشيط [40].

من نتائج فحص الحساسية لهذا الصاد كانت نسبة حساسية العزلات قيد الدراسة 76,92 % حيث تختلف هذه النسبة عما جاء في دراستي [31] [11] فقد بلغت نسبة الحساسية للعزلات 100% لهذا الصاد.

لوحظ أن العزلات قيد الدراسة مقاومة بنسبة 30,76 % اتجاه صاد Meropenem أما بالنسبة لحساسية هذا الصاد فقد بلغت في هذه الدراسة 46,15 % ولا تتفق مع ما ورد في [41] حيث كانت نسبة الحساسية 92,5 %.

من خلال هذه النتائج التي توصلنا إليها تبين أن معظم العزلات كانت مقاومة لأكثر من صاد حيوي في حين سجلت أعلى نسبة حساسية لصاد Imipenem لذلك يمكن أن يكون هذا الدواء الأفضل لعلاج حالات الالتهاب الناتجة عن الكليسيلا الرئوية.

-نتيجة الكشف عن خلو مستضد المحفظة من البروتينات والدهون:

بينت نتيجة الكشف عن خلو مستضد المحفظة (ذات التركيب الكيميائي عديد السكريد) المبين في [11] من البروتينات وكانت النتيجة سلبية وذلك حسب طريقة Bradford [22] وخلوها من الدهون لعدم ظهور بخار ورائحة لاذعة وهذا ما ذكر في طريقة الأكرولين

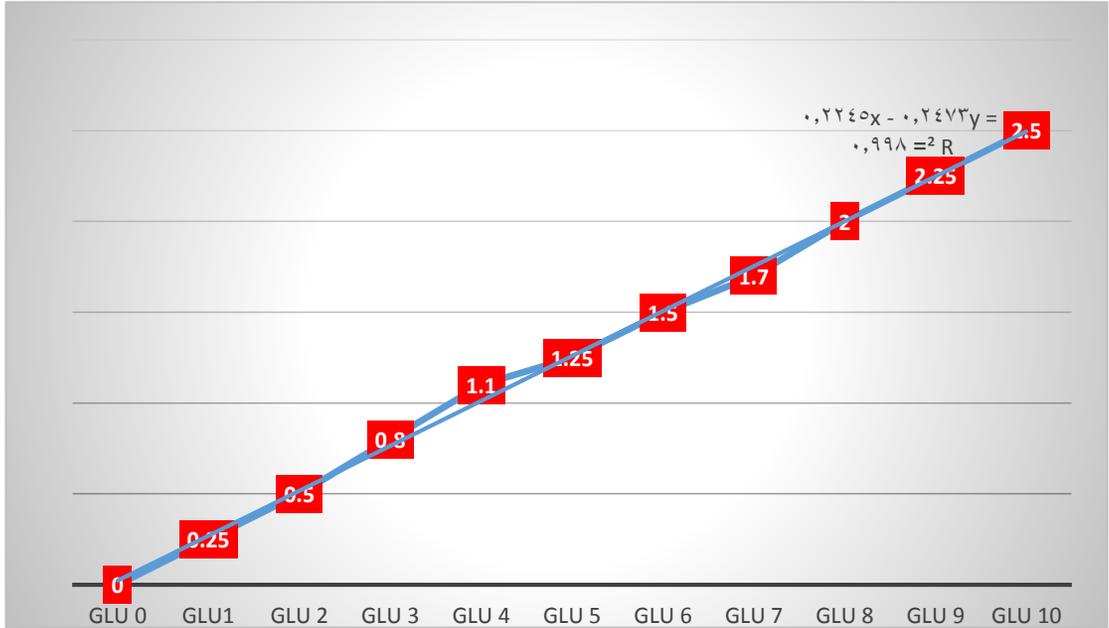
[23] وبالاعتماد على المنحنى القياسي للجلوكوز فقد بلغ تركيز السكريات في مستضد

المحفظة 5.82 ملغ / مل. جدول (3). شكل (1).

جدول (3): يوضح نتائج تراكيز مختلفة للجلوكوز عند طول موجة 440 نانومتر

تركيز الجلوكوز	OD 440 nm
0	0.0
1	0.25
2	0.5
3	0.8
4	1.1
5	1.25
6	1.5
7	1.7
8	2
9	2.25
10	2.50

الاستجابة المناعية لبعض مكونات الغلاف الخلوي للكلبسييلة الرئوية المسببة لمرض ذات الرئة على
القداد (الهامستر)



شكل (1): المنحنى القياسي لتراكيز مختلفة من الغلوكوز

-تحديد الجرعة الممرضة لجراثيم الكلبسييلة:

تم تحديد الجرعة الممرضة لجراثيم الكلبسييلة الرئوية بعد حقن الهامسترات في منطقة غشاء

البريتوان بمجموعة التمديدات التي تم ذكرها سابقاً وبلغ عدد الجراثيم

(7 × 10⁴ CFU/ml) للتمديد 10⁻⁶ حيث أن جميع الهامسترات المحقونة بهذه الجرعة

من الجراثيم كانت على قيد الحياة ولكن ظهرت عليها أعراض مرضية وهي حمى، بول

حليبي، وخمول. كانت هذه الأعراض مشابهة لما جاء في [6] في حين تختلف النتيجة في

الجرعة الممرضة فقد بلغت في دراسته

(3×10^9 CFU/ml) كما وتختلف معه من حيث حيوانات التجربة المستخدمة فقد اعتمد

في تجربته على الارانب أما في دراستنا فقد تم الاعتماد على الهامستر السوري.

- التحقق من عقامة وسلامة اللقاح:

تم التحقق من عقامة مستضد المحفظة عن طريق زرع 1000 ميكرو لتر من المحفظة

على الآغار المغذي والآغار المدمى ولم يظهر أي نمو جرثومي على الأوساط وبعد حقنها

بالحامستر لم يظهر عليها أعراض مرضية.

- سحب الدم من الهامستر:

تم سحب الدم من الهامستر بعد 3 أيام من الحقن واجراء عدة قياسات تضمنت وزن الجسم

والكبد والطحال وحساب العدد التفريقي لكريات الدم البيضاء وذلك حسب [42] جدول

(4,5).

الاستجابة المناعية لبعض مكونات الغلاف الخلوي للكليسييلة الرئوية المسببة لمرض ذات الرئة على
القداد (الهامستر)

جدول (4): نتائج تعداد أنواع الكريات الدم البيضاء في مجموعة الشاهد والمحقونة بالجرعة

المرضة من جرثيم الكليسييلة الرئوية ومستضد المحفظة

sig	المعاملات				المعاملة
	مستضد المحفظة + جرعة ممرضة 5	مستضد المحفظة + جرعة ممرضة 6	جرعة ممرضة فقط	الشاهد	
0.004**	13.3 ±3.04	57.8 ± 6.08	72.64 ± 8.31	64.6 ± 7.49	لمفاويات
0.019*	1.31 ± 0.08	0.17 ± 0.02	0.12 ± 0.02	0.33 ± 0.007	الخلايا البيضاء المحبية 10 ³ /ml GRA

أظهرت النتائج وجود فروق معنوية عالية ($P < 0.01$) في تعداد اللمفاويات وزيادة معنوية ($P < 0.05$) في الخلايا البيضاء المحببة (GRA) وهذا يختلف مع ما وجدته [42] الذي لم يجد فروق معنوية في معدل أعداد الكريات البيضاء وذلك ربما بسبب اختلاف حيوان التجربة المستخدم واستخدامه لجرثيم الكليسييلة المضعفة فقط في تجربته.

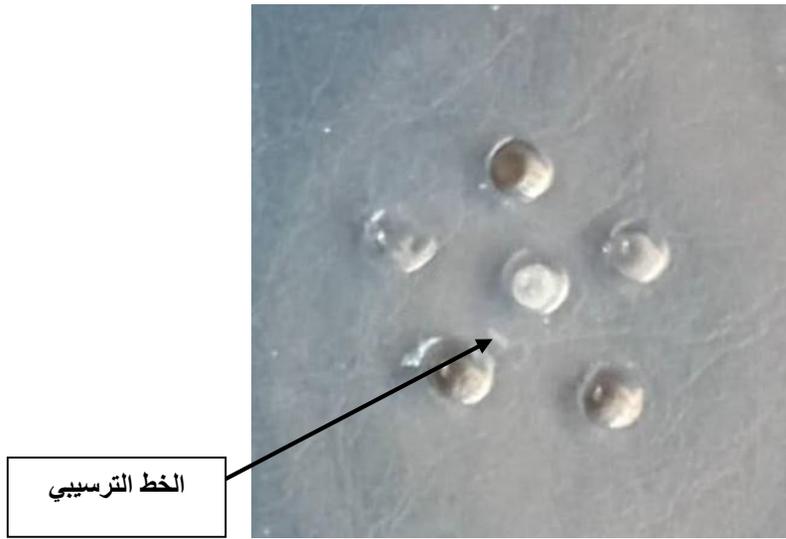
جدول (5): نتائج وزن الجسم والكبد والطحال مقدراً بالغرام (g) لمجموعة الشاهد بالمقارنة مع المجموعة المحقونة بالجرعة الممرضة فقط ومستئذ المحفظة فقط والجرعة الممرضة ومستئذ المحفظة معاً

sig	المعاملات				المعاملة
	مستئذ المحفظة + جرعة ممرضة	مستئذ المحفظة فقط	جرعة ممرضة فقط	الشاهد	
0.047*	106 ± 3.11	105.33 ± 4.08	103 ± 3.27	102 ± 2.14	وزن الجسم
0.16 (N.S)	6 ± 0.88	4 ± 0.76	5 ± 0.29	4 ± 0.53	وزن الكبد
0.54 (N.S)	1 ± 0.04	1.3 ± 0.03	1 ± 0.05	1 ± 0.07	وزن الطحال

من جانب آخر أظهرت النتائج أن هناك فروق معنوية ($P < 0.05$) في وزن الجسم للهامسترات المحقونة بالجرعة الممرضة والمحقونة بمستئذ المحفظة بالمقارنة مع الهامسترات غير المحقونة بكلا المعاملين وهذا ما أكدته دراسة [42] أن الزيادة في وزن الجسم تنتج عن التغيير في بعض المسارات الأيضية والتي كانت ربما بسبب دخول مستئذ الى جسم الهامستر وهذا مؤشر لاستجابة الهامستر للمستئذ، في حين لم يكن هناك فروق معنوية في وزن الكبد والطحال.

- نتائج اختبار الانتشار المناعي Ouchterlony test:

أظهرت نتائج اختبار الانتشار المناعي Ouchterlony تحفيز استجابة مناعية خلطية في الهامستر حيث بلغ تركيز مستضد المحفظة (58.2 µg/ ml) والمصل الذي أعطى الخط الترسيبي هو التخفيف النصف الأول وهذا يدل على وجود تكافؤ ما بين تركيز المستضد والمصل الصاد مما أدى إلى تشكيل معقد ضد- مستضد وتحفيز استجابة مناعية خلطية وهذا ما أكدته بعض التجارب التي أجريت في أمريكا حيث أن مستخلص المحفظة متعددة السكريد تحفز المناعة الخلطية وتمنح الحماية ضد عدوى K. pneumoniae [43].



الشكل (2): الخط الترسيبي عند التخفيف النصف الثاني

الاستنتاجات:

- 1- أظهر اختبار Ouchterlony حدوث استجابة مناعية خلطية بعد حقن مستضد المحفظة في الغشاء البريتواني للهامستر.
- 2- تركيز مستضد المحفظة (58,2 µg/ ml) هو التركيز الأفضل لتحفيز الاستجابة المناعية في دراستنا.

التوصيات:

- 1- التوسع في دراسة الناحية المناعية لمستضد المحفظة بهدف إيجاد لقاح فعال ضد جراثيم الكلبسيلا الرئوية.
- 2- إجراء دراسة مناعية متقدمة عن مستضد محفظة الكلبسيلا الرئوية.

المراجع:

- [1]. Pavan, H. K., Shreevatsa, B., Dharmashekara, C., Shruthi, G., Prasad, K. S., Patil, S. S., & Shivamallu, C. (2022). Review of known and unknown facts of *Klebsiella pneumoniae* and its relationship with antibiotics. *Biomedical & Pharmacology Journal*, 15(2), 643-650.
- [2]. Sharmeen, R., Hossain, M. N., Rahman, M. M., Foyosal, M. J., & Miah, M. F. (2012). In vitro antibacterial activity of herbal aqueous extract against multi-drug resistant *Klebsiella* sp. Isolated from human clinical samples. *International Current Pharmaceutical Journal*, 1(6), 133-137.
- [3]. Hansen, D. S., Aucken, H. M., Abiola, T., & Podschun, R. (2004). Recommended test panel for differentiation of *Klebsiella* species on the basis of a trilateral interlaboratory evaluation of 18 biochemical tests. *Journal of clinical microbiology*, 42(8), 3665-3669.
- [4]. Mitrea, L., & Vodnar, D. C. (2019). *Klebsiella pneumoniae*—A useful pathogenic strain for biotechnological purposes: Diols biosynthesis under controlled and uncontrolled pH levels. *Pathogens*, 8(4), 293.
- [5]. Struve, C., & Krogfelt, K. A. (2004). Pathogenic potential of environmental *Klebsiella pneumoniae* isolates. *Environmental microbiology*, 6(6), 584-590

- [6]. محمد، حسام مجيد، حمادي، خالد محمود. (2022). دراسة مناعية للأرانب المحقونة تجريبيا ببيكتريا الكليسيلا الرئوية والمعزولة من التهابات المجاري البولية في الإنسان. مجلة الدراسات التربوية والعلمية، العدد 20، قسم علم الحياة، كلية التربية، الجامعة العراقية. ص 94-101.
- [7]. Ørskov, I., & Ørskov, F. (1984). 4 serotyping of Klebsiella. In *Methods in microbiology* (Vol. 14, pp. 143-164). Academic Press.
- [8]. Amako, K. A. Z. U. N. O. B. U., Meno, Y. U. K. O., & Takade, A. K. E. M. I. (1988). Fine structures of the capsules of Klebsiella pneumoniae and Escherichia coli K1. *Journal of bacteriology*, 170(10), 4960-4962.
- [9]. Podschun, R., & Ullmann, U. (1998). Klebsiella spp. as nosocomial pathogens: epidemiology, taxonomy, typing methods, and pathogenicity factors. *Clinical microbiology reviews*, 11(4), 589-603.
- [10]. Darwesh, M. F. (2012). Test of efficacy of capsular polysaccharide antigen of Klebsiella pneumonia in stimulation of immune response in albino mice. *Al-Qadisiyah Medical Journal*, 8(14), 15-25.
- [11]. Schembri, M. A., Blom, J., Krogfelt, K. A., & Klemm, P. (2005). Capsule and fimbria interaction in Klebsiella pneumoniae. *Infection and immunity*, 73(8), 4626-4633.
- [12]. Singh, S., Wilksch, J. J., Dunstan, R. A., Mularski, A., Wang, N., Hocking, D., ... & Strugnell, R. A. (2022). LPS O antigen plays a key role in Klebsiella pneumoniae capsule retention. *Microbiology Spectrum*, 10(4), e01517-21.
- [13] Zhu, J., Wang, T., Chen, L., & Du, H. (2021). Virulence factors in hypervirulent Klebsiella pneumoniae. *Frontiers in microbiology*, 12, 642484.
- [14] Damian, M., Usein, C. R., Palade, A. M., Ceciu, S., & Cosman, M. (2009). Molecular epidemiology and virulence characteristics of Klebsiella pneumoniae strains isolated from hospital-associated infections. *The Open Epidemiology Journal*, 2(1).
- [15]. Clements, A., Gaboriaud, F., Duval, J. F., Farn, J. L., Jenney, A. W., Lithgow, T., ... & Strugnell, R. A. (2008). The major surface-associated saccharides of Klebsiella pneumoniae contribute to host cell association. *PLoS One*, 3(11), e3817.
- [16]. Athamna, A. B. E. D., Ofek, I. T. Z. H. A. K., Keisari, Y., Markowitz, S., Dutton, G. G., & Sharon, N. (1991). Lectinophagocytosis of encapsulated Klebsiella pneumoniae mediated by surface lectins of guinea pig alveolar macrophages and human monocyte-derived macrophages. *Infection and immunity*, 59(5), 1673-1682.

- [17]. Lin, Y. T., Siu, L. K., Lin, J. C., Chen, T. L., Tseng, C. P., Yeh, K. M., ... & Fung, C. P. (2012). Seroepidemiology of *Klebsiella pneumoniae* colonizing the intestinal tract of healthy Chinese and overseas Chinese adults in Asian countries. *BMC microbiology*, 12, 1-7.
- [18]. Varghese, N., Joy, p.p. (2014). Microbiology laboratory manual.
- [19]. Bartholomew, J. W., & Mittwer, T. (1952). The gram stain. *Bacteriological reviews*, 16(1), 1-29.
- [20]. Hudzicki, J. (2009). Kirby-Bauer disk diffusion susceptibility test protocol.
- [21]. Allen, P., Hart, C. A., and Saunders, J. R. (1987). Isolation from *Klebsiella* and characterization of two *rca* genes that activate colonic acid capsular biosynthesis in *Escherichia coli*. *Microbiology*, 133(2), 331-340.
- [22]. Bradford, M. M. (1976). A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Analytical biochemistry*, 72(1-2), 248-254.
- [23]. A.O.A.C. (2008). Official methods of analytical chemists international arlington, Virginia, USA.
- [24]. Ramakrishnan, M. A. (2016). Determination of 50% endpoint titer using a simple formula. *World journal of virology*, 5(2), 85.
- [25]. الشمري، مهدي حسين محيل. الرماحي، انغام جاسم محمد علي. الفتلاوي، حقي عبد العباس. (2010). امكانية استخدام مستضد Virulence Antigen كلقاح ضد البكتيريا *Salmonella typhi* في حيوان المختبر. مجلة جامعة الكوفة لعلوم الحياة (2) 2.
- [26]. Adwan, G. (2016). *Prevalence and molecular characterization of β -lactamases in clinical isolates of *Klebsiella pneumoniae* from North of Palestine*. An-Najah National University. Nablus. Palestine.
- [27]. Jung, B., & Hoilat, G. J. (2022). MacConkey medium. In *StatPearls [internet]*. StatPearls Publishing.
- [28] Al-Jader, Z. W., & Ibraheem, S. N. (2022). Molecular detection of some pathogenic bacteria (*Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas aeruginosa* and *Escherichia coli*) from human saliva. *Journal of Microbial Biosystems*, 7(1), 32-38.
- [29]. Wu, X., Liu, J., Feng, J., Shabbir, M. A. B., Feng, Y., Guo, R., ... & Wang, Y. (2022). Epidemiology, environmental risks, virulence, and resistance determinants of *Klebsiella pneumoniae* from dairy cows in Hubei, China. *Frontiers in microbiology*, 13, 1-14.
- [30]. محمد، حسام مجيد. حمادي، خالد محمود. (2022). عزل وتشخيص بكتريا الكلبسيلا الرئوية من إصابات المجاري البولية في الإنسان ودراسة حساسيتها للصادات الحيوية. مجلة الدراسات التربوية والعلمية، العدد 20، قسم علم الحياة، كلية التربية، الجامعة العراقية. ص 154-158.

- [31]. حمدي، نغم معد. نجيب، ليث مصلح. (2016). عزل وتشخيص بكتريا الكليسيلا *klebsiella spp* من مواقع بينية مختلفة واجراء دراسة مقارنة لحساسية العزلات تجاه بعض الصادات الحيوية. مجلة جامعة الأنبار للعلوم الصرفة. العدد الأول. كلية العلوم. جامعة الأنبار. ص 1-6.
- [32]. Li, L., & Lim, C. K. (2000). A novel large plasmid carrying multiple β -lactam resistance genes isolated from a *Klebsiella pneumoniae* strain. *Journal of applied microbiology*, 88(6), 1038-1048.
- [33]. Nasehi, L., SHAH, C. F., Nikbin, V. A. S., & Nematzadeh, S. H. (2010). PER, CTX-M, TEM and SHV Beta-lactamases in clinical isolates of *Klebsiella pneumoniae* isolated from Tehran, Iran. 13 (3). 111-118.
- [34]. Hashim, S. T., Saleh, T. H., Abdul, F. R., & AL-Rubaii, B. A. L. (2020). Mechanism action and resistance style of antibiotics. *International Journal of Medical and Biomedical Studies*, 4(2). 128-136.
- [35]. Sarojamma, V., & Ramakrishna, V. (2011). Prevalence of ESBL-producing *Klebsiella pneumoniae* isolates in tertiary care hospital. *International Scholarly Research Notices*, 2011(1), 1-5.
- [36]. Shilpa, K., Thomas, R., & Ramyashree, A. (2016). Isolation and Antimicrobial sensitivity pattern of *Klebsiella pneumoniae* from sputum samples in a tertiary care hospital. *Int J Biomed Adv Res*, 7(2), 53-57.
- [37]. Aquino, M., Tinoco, M., Bicker, J., Falcão, A., Rocha, M., & Fortuna, A. (2023). Therapeutic drug monitoring of amikacin in neutropenic oncology patients. *Antibiotics*, 12(2), 373.
- [38]. Jamil, I., Zafar, A., Qamar, M. U., Ejaz, H., Akhtar, J., & Waheed, A. (2014). Multi-drug resistant *Klebsiella pneumoniae* causing urinary tract infections in children in Pakistan. *African Journal of Microbiology Research*, 8(4), 316-319.
- [39]. Toroglu, S., & Keskin, D. (2011). Antimicrobial resistance and sensitivity among isolates of *Klebsiella pneumoniae* from hospital patients in Turkey. *International Journal of Agriculture and Biology*, 13(6). 942-946.
- [40]. المرجاني، محمد فرج. (2011). الصادات الحيوية المقاومة للبكتيرية للصادات الحيوية. كلية العلوم. الجامعة المستنصرية.
- [41]. Amin, A., Ghumro, P. B., Hussain, S., & Hameed, A. (2009). Prevalence of antibiotic resistance among clinical isolates of *Klebsiella pneumoniae* isolated from a Tertiary Care Hospital in Pakistan. *Malaysian Journal of Microbiology*, 5(2), 81-86.
- [42]. العاني، يوسف رافع جمعة. نجيب، ليث مصلح. وآخرون. (2011). دراسة بعض التغيرات المناعية الناتجة عن تلقيح الأرانب المحلية ببكتريا *klebsiella* المضعفة. مجلة الأنبار للعلوم البيطرية، العدد (2)، كلية الطب البيطري، كلية العلوم، جامعة الأنبار. ص 188 – 192.
- [43]. Ahmad, T. A., El-Sayed, L. H., Haroun, M., Hussein, A. A., & El Sayed, H. (2012). Development of immunization trials against *Klebsiella pneumoniae*. *Vaccine*, 30(14), 2411-2420.

اصطناع و دراسة طيفية لصبغ آوز مشتق من

4- هيدروكسي حمض البنزويك ومعقداته مع

أيونات المعادن (Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+})

علاء البابا* د. عبد الهادي دله** د. ثناء شريتح***

ملخص البحث

تم تحضير مرتبطة جديدة (AZ) تنتمي لأصبغة الأزو:

4-هيدروكسي-3- [4- نتروفيل ديازينيل] حمض البنزويك ومعقداتها المعدنية مع

أيونات المعادن (Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}):

حيث اصطنعت المرتبطة على مرحلتين وفق تفاعل الديازة وذلك بتزواج 4- هيدروكسي حمض البنزويك مع بارا نترو الأنيلين بنسبة مولية (1:1) ، ومن ثم تفاعل المرتبطة الناتجة مع أيونات المعادن (Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) بنسبة مولية (2:1) و (1:1) مما أدى لتشكيل معقدات معدنية أحادية و ثنائية النوى .

دُرست بعض الخصائص الفيزيائية والطيفية للمرتبطة والمعقدات المصنعة بوساطة مطيافية الرنين النووي المغناطيسي (^1H-NMR , $^{13}C-NMR$)، ومطيافية الأشعة ما تحت الحمراء (FT-IR) ، ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis)، وبينت نتائج هذه الدراسة أنها كانت متفقة مع الصيغ التركيبية المقترحة لهذه المعقدات.

كلمات مفتاحية: مرتبطة ، معقدات معدنية ، تفاعل الديازة ، 4- هيدروكسي حمض البنزويك .

(* طالب دكتوراه : قسم الكيمياء- كلية العلوم – جامعة حمص – حمص – سوريا.

اصطناع و دراسة طيفية لصبغ أوز مشتق من
4- هيدروكسي حمض البنزويك ومعقداته مع أيونات المعادن (Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+})
(**) أستاذ الكيمياء اللاعضوية : قسم الكيمياء- كلية العلوم – جامعة حمص – حمص – سوريا.
(***) أستاذ الكيمياء العضوية : قسم الكيمياء- كلية العلوم الثانية – جامعة حمص – حمص – سوريا.

Synthesis and spectral study of an azo dye derived from 4-hydroxybenzoic acid and its complexes with metal ions (Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) A.Albaba*), Ab.Dallah**), Th.Shriteh***)

Abstract :

A new ligand (Az) belonging to the azo dyes was prepared:

4-hydroxy-3-[4-nitrophenyldiazenyl] benzoic acid and its metal complexes with metal ions: (Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+})

Where the ligand was synthesized in two stages according to the dialysis reaction by coupling 4-hydroxybenzoic acid with para-nitroaniline in a molar ratio (1:1), and then the resulting ligand reacted with metal ions (Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) in a molar ratio (1:2) and (1:1) which led to the formation of mononuclear and binuclear metal complexes, Some physical and spectral properties of the ligand and the synthesized complexes were studied by spectroscopy Nuclear magnetic resonance (^{13}C -NMR, ^1H -NMR), infrared spectroscopy (FT-IR), and Ultraviolet-Visible spectroscopy (UV-Vis), and the results of this study were in agreement with the proposed structural formulas of these complexes.

Keywords: ligand, metal complexes, dialysis reaction, 4-hydroxybenzoic acid

*) PhD student, Department of chemistry-Faculty of science-Homs university Homs-Syria.

***) professor of inorganic chemistry, Department of chemistry-Faculty of science-Homs university Homs-Syria.

****) professor of organic chemistry, Department of chemistry-Faculty of second science-Homs university Homs-Syria.

1- مقدمة :

ينتمي 4- هيدروكسي حمض البنزويك الى الأحماض الفينولية الطبيعية ويكون على شكل بلورات بيضاء شاحبة ومن الممكن عزله من الجزر والعنب وزيت النخيل وخشب الصندل الأحمر والكثير من النباتات، ويمكن أيضاً تحضيره كيميائياً ، ويتميز بقابليته للتحلل الحيوي[1]، كما بينت الأبحاث أن هذا المركب أظهر نشاطاً مضاداً للبكتيريا سالبة وموجبة الغرام وكمضاد فطريات وطفريات وأيضاً يستخدم على نطاق واسع كمادة حافظة في الأغذية والأدوية والمستحضرات الصيدلانية[2].

و تجدر الإشارة الى أهمية المشتقات المحضرة من هذا المركب ، حيث أبدت إستراته نشاطاً متزايداً ضد العديد من أنواع الجراثيم بازدياد طول السلسلة الألكيلية[3]، كما بينت احدى الدراسات أن لهذا المركب ومشتقاته فعالية مثبطة لنمو خلايا سرطان البروستات[4] ونؤوه الى أهمية المعقدات المعدنية المحضرة من مشتقات هذا المركب كحمض الصفصاف (2- هيدروكسي حمض البنزويك) ، وتبين في أحد الأبحاث أن حمض الصفصاف يسلك سلوك مرتبطة ثنائية السن ويشكل معقدات مع أيونات : $(Mn^{2+}, Mn^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Co^{3+}, Ni^{2+}, Cr^{3+})$ واتضح أن معقدات الأيونات ثنائية الشحنة تتمتع بنشاط أعلى ضد فطريات الأسبيرجلوس [5] ، كما درست معقدات حمض الصفصاف مع أيونات $(Cr^{3+}, Fe^{3+}, VO^{2+})$ وتم التحقق من ثباتها في المحاليل المائية [6].

وتعتبر أصبغة الأزو من أكثر المركبات العضوية المصنعة أهمية نظراً لتنوعها وكثرة أصنافها ولتطبيقاتها العديدة في أبحاث العلوم والتكنولوجيا نظراً لتعدد استخداماتها في مجالات مختلفة[7]، وفي سياق متصل أبدت أصبغة الأزو الناتجة من تزواج بعض مشتقات الأمينات الأولية العطرية مع (4- هيدروكسي حمض البنزويك) فعالية ضد جراثيم المكورات الذهبية والإشريكية الكولونية والسالمونيلا[8]، وكذلك درست القدرة

اصطناع و دراسة طيفية لصبغ أوز مشتق من
4- هيدروكسي حمض البنزويك ومعقداته مع أيونات المعادن (Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+})

الإرجاعية والصبغية والمضادة للفطور لبعض الأصبغة المشتقة من 3- نثرو حمض الصفصاف [9]، كما حُضر صبغ أزو مشتق من 5-أمينو حمض الصفصاف ومعقداته أحادية وثنائية النوى مع أيونات (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) وتبين أنها تتمتع بخواص مضادة لمجموعة من الفطريات المسببة لبعض أمراض النبات كتعفن الجذور [10]

2- هدف البحث:

- تحضير مرتبطة جديدة مشتقة من 4-هيدروكسي حمض البنزويك بتفاعل الديازة والتأكد من هوية الناتج الأساسي طيفياً (طيف IR ، طيف NMR ، طيف UV-Vis) ، مع التنويه أنه لم نصادف أثناء المسح المرجعي تحضير مثل هذه المرتبطة ومعقداتها.
- دراسة تشكل معقداتها المعدنية مع أيونات المعادن (Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) ، وذلك لقلّة الدراسات والبحوث على مثل هذا النوع من المرتبطات والمعقدات ولأهميتها الكبيرة في مجالات الكيمياء الحيوية والصناعة وفي مجال البيئة ولتكون إضافة جديدة إلى علم الكيمياء التساندية.

3- مواد و طرائق البحث:

3-1 - الأجهزة والمواد الكيميائية المستخدمة:

- ✓ جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) :
Bruker – Infrared Spectrophotometer Fourier Transform spectrum
FT/ IR – 4100
- ✓ جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-Vis) :
Jascow – (UV-Visible) Spectrophotomete
- جهاز الرنين المغناطيسي النووي ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$) :
spectrum NMR proton and carbon device 400 MHz model Bruker
by Switzerland company .
- ✓ جهاز قياس درجة الانصهار : Electrothermal Melting Point Apparatus
- ✓ صفائح كرماتوغرافيا الطبقة الرقيقة من الألمنيوم مطلية بالسليكا جل 60F_{254}
قياس 20 X 20 من شركة Merck الألمانية.

- ✓ جهاز الأمواج مافوق الصوتية Ultra sonic ، ميزان حساس .
- ✓ سخان مزود بمحرك مغناطيسي ، ومجموعة من الأدوات الزجاجية المختلفة.

المواد الكيميائية المستخدمة:

- 4- هيدروكسي حمض البنزويك بنقاوة %99.
- بارا نترو الأنيلين بنقاوة %99.
- محلول حمض كلور الماء بنقاوة %37.
- نترت الصوديوم %98.
- هيدروكسيد الصوديوم بنقاوة %99.
- كربونات الصوديوم بنقاوة %99.
- كلوريد الكوبالت اللامائي % 98
- كلوريد النحاس اللامائي % 98
- كلوريد الزنك الثنائي اللامائي بنقاوة %99.
- محلول الأمونيا بنقاوة %25.
- مذيبات عضوية مختلفة (ايتانول ، ثلاثي إيثيل أمين ، ثنائي ميثيل فورم أميد ، ثنائي ميثيل سلفوكسيد ، ثنائي كلور الإيثان).

من إنتاج الشركات الآتية: Sigma– Aldrich , Fluka , Merck , BDH

وقد استخدمت مباشرة بدون إعادة بلورة أو تنقية لأنها ذات درجة نقاوة عالية.

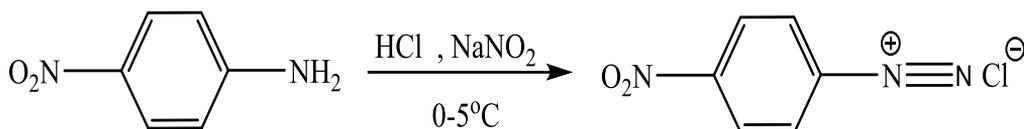
3-2- اصطناع المرتبطة (Az) :

تم اصطناع المرتبطة على مرحلتين :

المرحلة الأولى: تحضير ملح الديازونيوم (4- نترو بنزن ديازونيوم كلورايد) :

اصطناع و دراسة طيفية لصبغ أوز مشتق من
4- هيدروكسي حمض البنزونيك ومعداته مع أيونات المعادن (Co²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺)

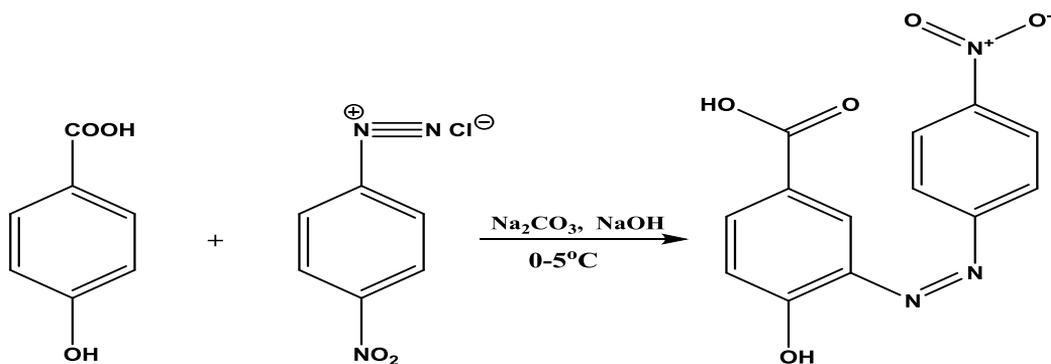
يضاف إلى ورق كروي أحادي العنق (0.138gr, 1mmol) من 4- نثرو الانيلين النقي و 8ml ماء مقطر و 1ml من حمض كلور الماء المركز مع التحريك في حمام ثلجي بحيث تكون درجة الحرارة 0-5°C، ثم يضاف بالتدريج قطرة قطرة من محلول مائي من نثريت الصوديوم (0.1gr, 1mmol) عند درجة الحرارة نفسها حيث يتغير لون المحلول من أصفر فاتح إلى أصفر غامق مما يدل على تشكل ملح الديازونيوم، ويحفظ مزيج التفاعل في الثلج مع التحريك لضمان عدم تخرب الملح.



4-nitrobenzenediazonium chloride

الخطوة الثانية: تزوج ملح الديازونيوم مع 4- هيدروكسي حمض البنزونيك:

يضاف إلى ورق آخر (0.138gr, 1mmol) من 4- هيدروكسي حمض البنزونيك بعد حله بمحلول يتكون من (0.3gr من كربونات الصوديوم + 0.12gr من هيدروكسيد الصوديوم) منحلة بأقل كمية ممكنة من الماء المقطر مع التحريك و باستخدام حمام ثلجي، ثم يضاف محلول ملح الديازونيوم المحضر سابقاً إلى هذا المحلول ببطء قطرة قطرة إلى و عند نفس درجة الحرارة المنخفضة ليبدأ تفاعل التزوج مع الاستمرار بالتحريك لمدة 2 ساعة.



ثم يُعادِل مزيج التفاعل باستخدام محلول مخفف لكربونات الصوديوم حتى الوصول الى (pH=7)، ليترسب الناتج ويُفصل بالترشيح، ويتم غسله عدة مرات بالماء المقطر بهدف التخلص من آثار الأملاح المنحلة، وبعدها يُجفف في ديسكيتير يحوي كلور الكالسيوم والسيليكا جل فتم الحصول على بلورات بلون بنفسجي داكن و بدرجة انصهار 188°C ومردود %69.63 وتم التأكد من نقاوته باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC.

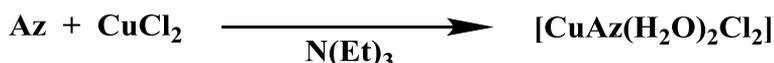
3-3- اصطناع معقد الكوبالت (II) مع المرتبطة [Az] :

- ❖ يُذاب (0.143g , 0.5 mmol) من المرتبطة المصنعة في أربينة سعة (100ml) مزودة بمحرك مغناطيسي في (10ml) ايتانول.
- ❖ يُذاب (0.130 g , 1mmol) من كلوريد الكوبالت اللامائي في (10ml) ايتانول ويُضاف إلى محلول المرتبطة بالتقريب وكان لون المحلول بني مصفر ثم يُضاف عدة نقاط من ثلاثي إيثيل الأمين فنلاحظ بدء تشكل راسب بني مسود و نتوقف عن إضافة ثلاثي إيثيل الأمين عند الوصول لـ pH=7-8 .
- ❖ يستمر التحريك لمدة (2) ساعة وعند درجة حرارة الغرفة (25°C) ، فيتشكل راسب بلون أسود.
- ❖ يُرشح الراسب الناتج و يُغسل بالايثانول الساخن عدة مرات ثم بثنائي إيثيل الإيتر ثم يُجفف وكان وزن الراسب (0.104 g) و المردود (%39.39).
- ❖ تمّ التحقق من عدم وجود أيونات الكلور Cl^- في الكرة الخارجية للمعقد ، وذلك باستخدام محلول نترات الفضة حيث لم نلاحظ تشكل راسب أبيض من AgCl.
- ❖ تبين وجود أيونات الكلور Cl^- في الكرة الداخلية للمعقد ، حيث نلاحظ تشكل راسب أبيض من AgCl وذلك بعد اضافة محلول نترات الفضة الى محلول المعقد المخرب بحمض الأزوت والتسخين ، و تم قياس الناقلية الكهربائية المولية لمحلول المعقد ذي التركيز 10^{-3} M فكانت تساوي $10^{-1} \cdot \text{Cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$ بالتالي فهو غير كهربي.
- ❖ يمكن التعبير عن التفاعل السابق بالمعادلة الآتية:



3-4-اصطناع معقد النحاس (II) مع المرتبطة [Az] :

- ❖ يُذاب (0.143g , 0.5 mmol) من المرتبطة المصنعة في أرلينة سعة (100ml) مزودة بمحرك مغناطيسي في (10ml) إيتانول.
- ❖ يُذاب (0.068g , 0.5mmol) من كلوريد النحاس اللامائي في (10ml) إيتانول ويُضاف إلى محلول المرتبطة بالتقريب وكان لون المحلول بني مصفر ثم يُضاف عدة نقاط من ثلاثي إيثيل الأمين فنلاحظ بدء تشكل راسب بني و نتوقف عن إضافة ثلاثي إيثيل الأمين عند الوصول لـ $\text{pH}=7-8$.
- ❖ يستمر التحريك ولمدة (2) ساعة وعند درجة حرارة الغرفة، فيتشكل راسب بلون بني.
- ❖ يُرشح الراسب الناتج ويُغسل بالإيتانول الساخن عدة مرات ثم بثنائي إيثيل الإيتر ثم يُجفف وكان وزن الراسب (0.096g) و المردود (42.25%).
- ❖ تمّ التحقق من عدم وجود أيونات الكلور Cl^- في الكرة الخارجية للمعقد ، وذلك باستخدام محلول نترات الفضة حيث لم نلاحظ تشكل راسب أبيض من AgCl .
- ❖ تبين وجود أيونات الكلور Cl^- في الكرة الداخلية للمعقد ، حيث نلاحظ تشكل راسب أبيض من AgCl وذلك بعد اضافة محلول نترات الفضة الى محلول المعقد المخرب بحمض الأزوت والتسخين ، و تم قياس الناقلية الكهربائية المولية لمحلول المعقد ذي التركيز 10^{-3} M فكانت تساوي $10^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. بالتالي فهو غير كهليلتي ، حيث يُعتبر المحلول كهليلتياً عندما تكون الناقلية بحدود $10^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.
- ❖ يمكن التعبير عن التفاعل السابق بالمعادلة الآتية:



3-5-اصطناع معقد الزنك (II) مع المرتبطة [Az] :

- ❖ يُذاب (0.143g , 0.5 mmol) من المرتبطة المصنعة في أرلينة سعة (100ml) مزودة بمحرك مغناطيسي في (10ml) إيتانول.
- ❖ يُذاب (0.137 g , 1mmol) من كلوريد الزنك اللامائي في (10ml) ميتانول ويُضاف إلى محلول المرتبطة بالتقريب وكان لون المحلول أصفر ثم يُضاف عدة نقاط

من الأمونيا (25%) فنلاحظ بدء تشكل راسب بلون برتقالي ونتوقف عن إضافة الأمونيا عند الوصول لـ pH=7-8 .

❖ يستمر التحريك ولمدة (2) ساعة وعند درجة حرارة الغرفة، فيتشكل راسب بلون برتقالي داكن.

❖ يُرشح الراسب الناتج ويُغسل بالايثانول الساخن عدة مرات ثم بثنائي إيثيل الإيتر ثم يُجفف وكان وزن الراسب (0.202 g) والمردود (75.65%).

❖ تمّ التحقق من عدم وجود أيونات الكلور Cl^- في الكرة الخارجية للمعقد ، وذلك باستخدام محلول نترات الفضة حيث لم نلاحظ تشكل راسب أبيض من $AgCl$.

❖ تبين وجود أيونات الكلور Cl^- في الكرة الداخلية للمعقد ، حيث نلاحظ تشكل راسب أبيض من $AgCl$ وذلك بعد اضافة محلول نترات الفضة الى محلول المعقد المخرب بحمض الآزوت والتسخين ، و تم قياس الناقلية الكهربائية المولية لمحلول المعقد ذي التركيز $10^{-3} M$ فكانت تساوي $25 \Omega^{-1}.cm^2.mol^{-1}$ بالتالي فهو غير كهربي. يمكن التعبير عن التفاعل السابق بالمعادلة الآتية:



الجدول (1): بعض الخصائص الفيزيائية والمردود للمرتبطة (Az) ومعقداتها المعدنية

Comp.	Formulas (MW) $g.mol^{-1}$	Color	M.p ($^{\circ}C$)	Conductivity $\Omega^{-1}.cm^2.mol^{-1}$	Yield (%)
Az	287.23	بنفسجي	188	-	69.63
$Co^*Az(H_2O)Cl_3$	734.84	أسود	>300	10	39.39
$CuAz(H_2O)_2Cl_2$	528.45	بني	>300	8	42.25
$Zn^*Az(H_2O)Cl_3$	541.35	برتقالي	>300	25	75.65

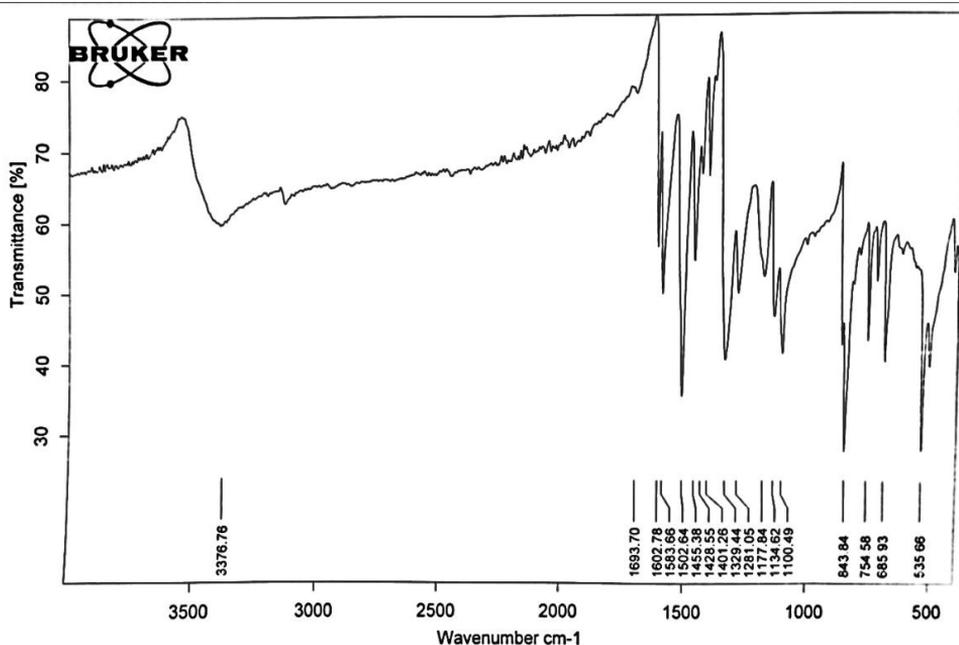
ونشير الى أن الجهاز المستخدم لقياس درجة الانصهار لا يتجاوز الـ $300^{\circ}C$.

4- النتائج والمناقشة:

4-1- دراسة المرتبطة (Az) :

{ طيف الأشعة تحت الحمراء }

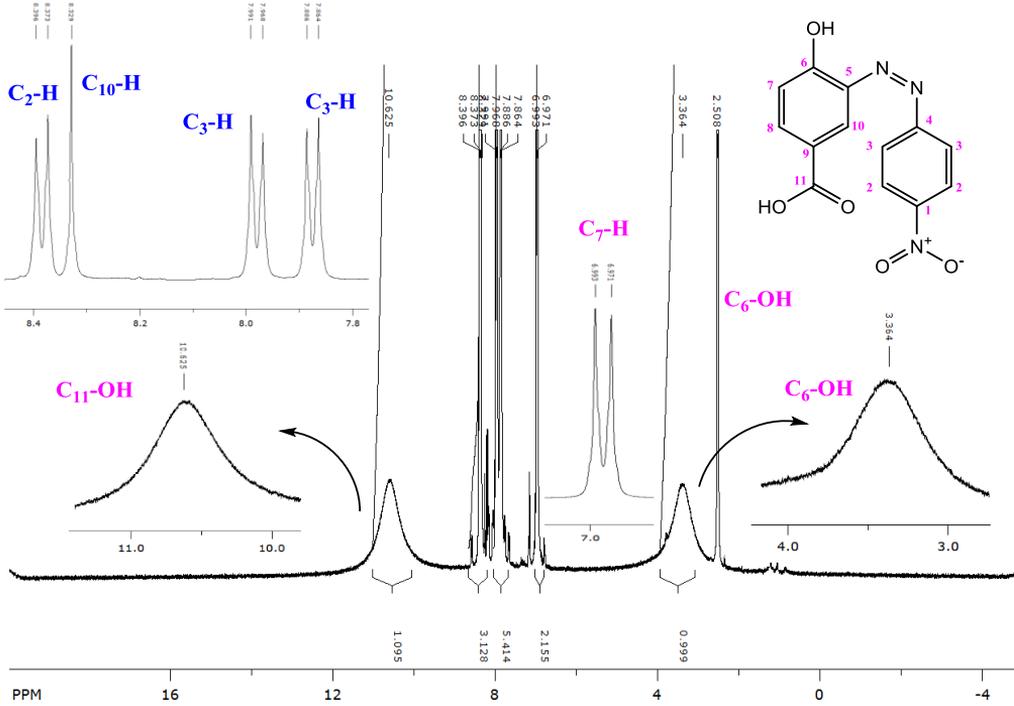
يُظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للمرتبطة (Az) الشكل (1)، عدة عصابات امتصاص مختلفة الشدة فعند العدد الموجي (3376 cm^{-1}) عصابة تعود لامتطاط مجموعة (O-H) الفينولية ، وأظهر الطيف عصابة امتصاص عريضة عند المجال ($2000-3000 \text{ cm}^{-1}$) تعود لإمتطاط (O-H) كربوكسيلية ، كما أظهر الطيف عصابة امتصاص قوية عند (1693 cm^{-1}) تعود لإمتطاط $\text{C}=\text{O}$ في مجموعة الكربوكسيل ، وقم بامتصاص قوي عند ($1602-1583-1455 \text{ cm}^{-1}$) عائدة لاهتزاز الرابطة $\text{C}=\text{C}$ في الحلقات العطرية وظهرت عصابتي امتصاص بشدة قوية عند ($1502-1329 \text{ cm}^{-1}$) عائدة إلى اهتزاز المتناظر وغير المتناظر لمجموعة (NO_2) ، كما لوحظ عصابة امتصاص متوسطة الشدة عند (1428 cm^{-1}) عائدة لزمرة الآزو $\text{N}=\text{N}$ ، وعند (1281 cm^{-1}) قمة تعود لحني الرابطة (C-N) ، وأيضاً عصابة امتصاص عند (1178 cm^{-1}) عائدة لحني الرابطة (C-O) كربوكسيلية وعند (1134 cm^{-1}) تعود لحني الرابطة (C-O) فينولية.



الشكل (1): طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمرتبطة (Az) في (KBr)

{ طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني }

كما سُجل طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني الشكل (2) للمرتبطة Az في ثنائي ميثيل سيلفوكسيد المديتر (DMSO) الذي يظهر له إشارة عند الانزياح 2,51ppm ، ويبين الطيف إنزياحات موضحة في الجدول (2)



الشكل(2): طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ¹H-NMR للمرتبطة Az

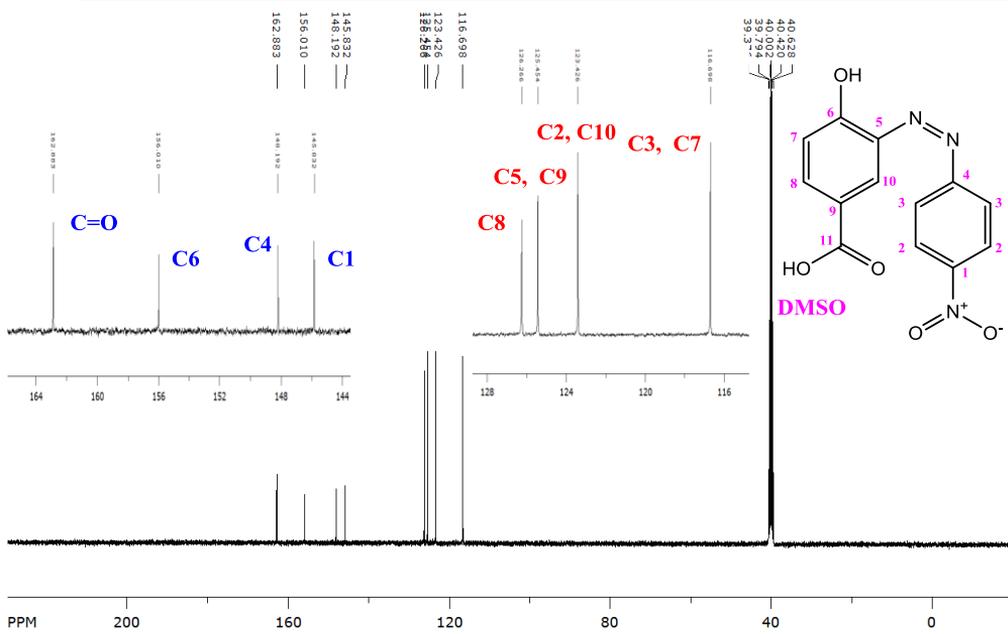
اصطناع و دراسة طيفية لصبغ أوز مشتق من
4- هيدروكسي حمض البنزونيك ومعقداته مع أيونات المعادن (Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+})

الجدول(2): قيم الانزياحات لطيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني $^1\text{H:NMR}$ لـ Az

الانزياح الكيميائي ppm	No
8.40(d, 2H, j=12Hz)	C2-H
7.89(d, 2H, j=12Hz)	C3-H
3.36(s,1H)	C6-OH
6.99(s,1H, j=8Hz)	C7-H
7.99(d,1H, j=8Hz)	C8-H
8.33(s,1H)	C10-H
10.62(s,1H)	C11-OH

{ طيف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني }

كما سجل الرنين النووي المغناطيسي الكربوني الشكل (3) للمرتبطة Az في ثنائي ميثيل سلفوكسيد المديتر (DMSO)، ويبين طيف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني $^{13}\text{C-NMR}$ للصبغ الناتج عدة انزياحات موضحة بالجدول (3) التالي :



الشكل (3): طيف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني $^{13}\text{C-NMR}$ المرتبطة Az

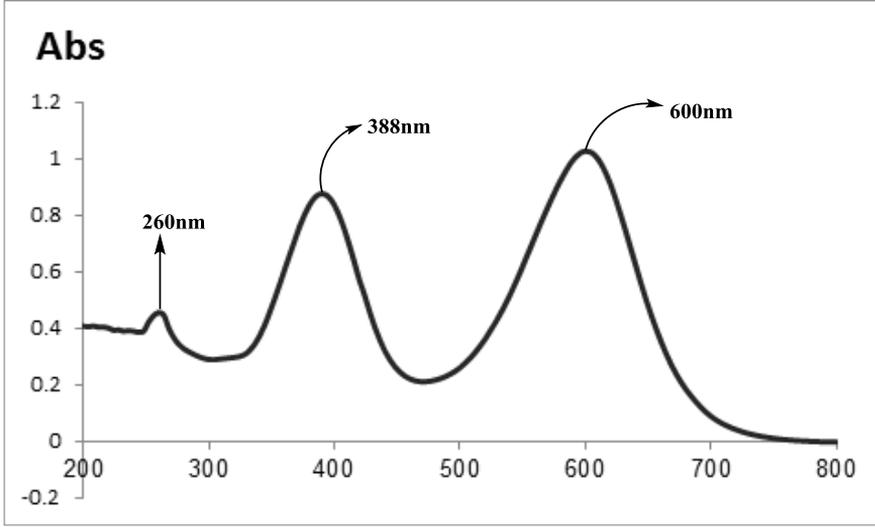
اصطناع و دراسة طيفية لصبغ أوز مشتق من
4- هيدروكسي حمض البنزونيك ومعقداته مع أيونات المعادن (Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+})

الجدول (3): قيم الانزياحات لطيف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني $^{13}\text{C-NMR}$ لـ Az

الانزياح الكيميائي ppm	No
162.88	C=O
145.83	C1
123.43	C2, C10
116.70	C3, C7
148.19	C4
125.45	C5, C9
156.01	C6
126.26	C8

{ مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية }

وأظهرت مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) للمرتبطة (Az) في مذيب دي ميثيل سلفوكسيد (DMSO) وباستخدام خلية من الكوارتز ذات عرض 1cm ،
وبدرجة حرارة الغرفة ثلاثة قمم واضحة عند (260,388,600nm) كما يوضح الشكل
(4) يمكن أن تُعزى إلى الانتقالات الالكترونية للمرتبطة حيث تمثل القمة الأولى عند
(260nm) الانتقال الالكتروني من النوع ($\pi \rightarrow \pi^*$) نتيجة لاحتواء المرتبطة على
روابط ثنائية في الحلقات العطرية والروابط الثنائية في مجموعة (C=O) الكربوكسيلية،
أما القمتين الأعلى امتصاصية عند (388,600nm) تمثل الانتقال الالكتروني من النوع
($n \rightarrow \pi^*$) نتيجة لاحتواء المرتبطة على أزواج الكترونية كثيفة عائدة لمجموعات
(C=O , C-OH , N=N , NO₂).



الشكل (4) : طيف (UV-Vis) للمرتبطة (Az)

4-2- دراسة المعقدات المعدنية المحضرة باستخدام المرتبطة (Az):

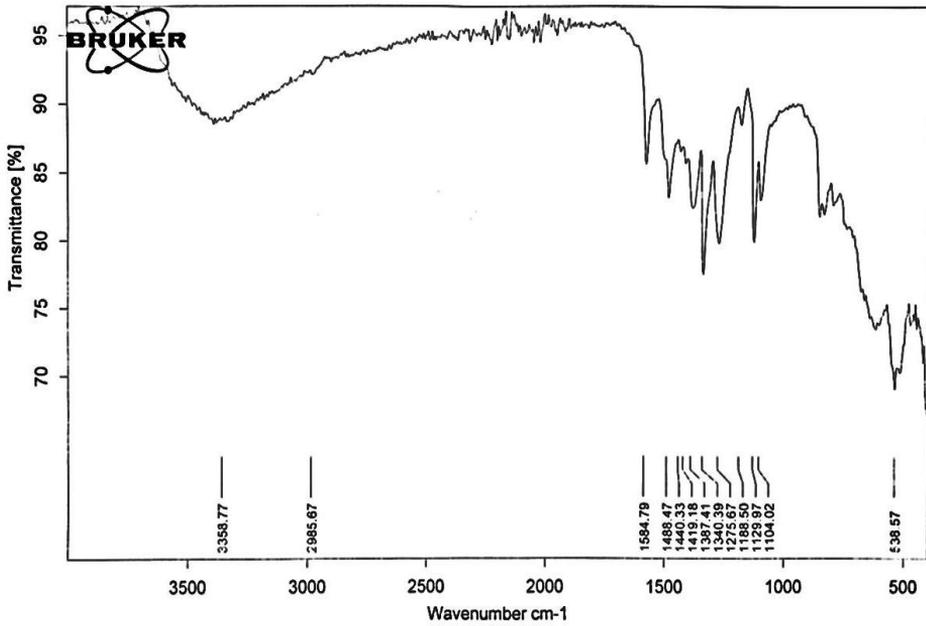
تمت دراسة أطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) وأطياف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية (UV-Vis) والمحتوى المعدني للمعقدات المحضرة وفق التالي:
أولاً : دراسة معقد الكوبالت :

* دراسة معقد الكوبالت بمطيافية الأشعة تحت الحمراء :

نورد في الشكل (5) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Co_2^*Az(H_2O)Cl_3]$ فمن خلال مقارنته مع طيف المرتبطة الحرة ، حيث نلاحظ أولاً انخفاض شدة القمة العائدة لامتطاط الرابطة $C=O$ الكربوكسيلية وانزياحها نحو الأعداد الموجية الأقل وأيضاً اختفاء القمة العريضة العائدة لامتطاط الرابطة OH كربوكسيلية مما يدل على ارتباط المعدن مع زمرة الكربوكسيلات وتشكيل رابطة مشتركة قطبية أقوى، وأيضاً نلاحظ انزياح لعصابة الامتصاص التابعة لامتطاط الرابطة OH (فينولية) من القيمة (3376 cm^{-1}) في المرتبطة إلى القيمة (3358 cm^{-1}) في المعقد مما يدل على حدوث التساند في هذا الموقع وأيضاً الزيادة في عرض القمة قد يكون بسبب وجود جزيئة الماء المتساندة مع الذرة المركزية للمعقد ، كما انزاحت عصابة الامتصاص التابعة لزمرة الأزو $N=N$ من

اصطناع و دراسة طيفية لصبغ أوز مشتق من
4- هيدروكسي حمض البنزونيك ومعداته مع أيونات المعادن (Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+})

القيمة (1428 cm^{-1}) في المرتبطة إلى القيمة (1419 cm^{-1})، وحدث انزياح لموقع عصابة الامتصاص العائدة لحني الرابطة C-N من القيمة (1281 cm^{-1}) في المرتبطة إلى القيمة (1275 cm^{-1})، وأيضاً انزياح لموقع عصابة الامتصاص العائدة لاهتزاز الرابطة C-O كربوكسيل من القيمة (1178 cm^{-1}) في المرتبطة إلى القيمة (1188 cm^{-1}) ، مما سبق يمكن القول بأن ارتباط الأيون المعدني Co^{2+} مع المرتبطة (Az) يتم من خلال ذرات اكسجين مجموعات الكربوكسيلات COO^- و OH الفينولية وأزوت زمرة الآزو.

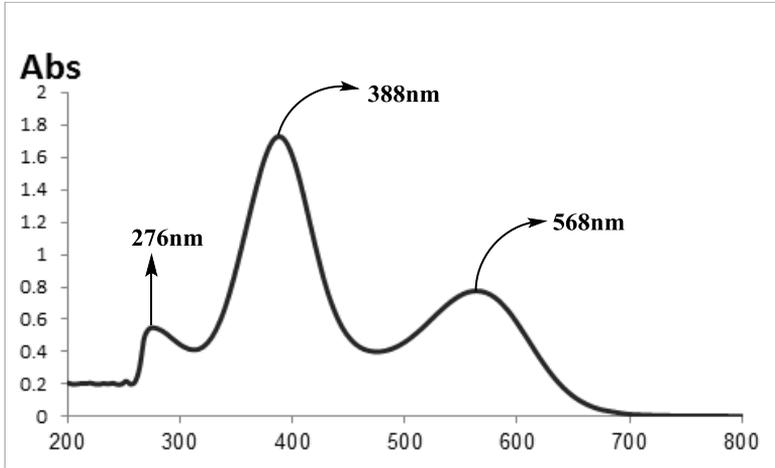


الشكل (5): طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمعدد $[Co_2 * Az(H_2O)Cl_3]$

* دراسة معدد الكوبالت بمطيافية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية :

نلاحظ في طيف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية للمعدد $[Co_2 * Az(H_2O)Cl_3]$ الشكل (6) وجود ثلاث قمم الأولى تقع عند (276 nm) وهي عائدة للانتقال الإلكتروني ($\pi \rightarrow \pi^*$) والتي انزاحت نحو الأطوال الموجية الأعلى، والقمة الثانية والتي تقع عند

(388nm) وهي عائدة لانتقال الالكتروني ($n \rightarrow \pi^*$) وكذلك القمة عند (568nm) عائدة لذات الانتقال والتي انزاحت نحو الأطوال الموجية الأقل نتيجة لتشارك الأزواج الالكترونية الحرة مع المعدن، ونشير الى أن امتصاصية هذه القمة أعلى من مثيلتها في طيف معقد الزنك ربما بسبب تداخل القمة العائدة للانتقالات d-d مع هذه القمة مما زاد في شدتها.



الشكل (6): طيف الاشعة فوق البنفسجية و المرئية للمعقد $[Co_2^*Az(H_2O)Cl_3]$

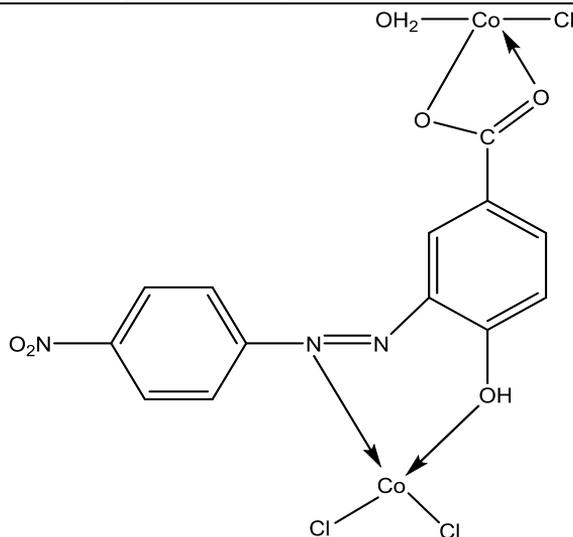
* دراسة نسبة المعدن في معقد الكوبالت :

لقد تمت الدراسة من خلال طريقة الترميد حيث تم ترميد المعقد عند درجات عالية من الحرارة $800^\circ C$ كما يلي :

تم وضع 0.0155 g من معقد الكوبالت في جفنة حرارية وأضيف إليه 1.5ml من حمض الأزوت المركز ثم تم الترميد حتى الدرجة $800^\circ C$ لمدة ساعة ونصف ، فينتشكل لدينا أكسيد الكوبالت CoO ، ومن ثم تم حساب النسب النظرية فكانت تساوي 22.30% بينما التجريبية 21.54%

واعتماداً على الدراسة الطيفية والتجريبية السابقة والخصائص الفيزيائية للمعقد المحضر نقترح له الصيغة:

اصطناع و دراسة طيفية لصبغ أوز مشتق من
4- هيدروكسي حمض البنزويك ومعقداته مع أيونات المعادن (Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+})

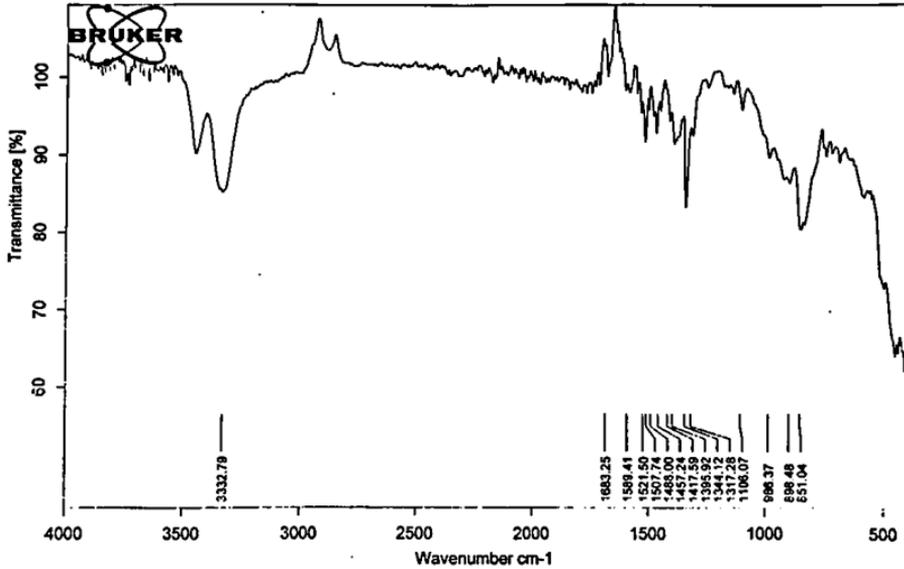


وهو معقد ثنائي النوى و رباعي التساند ويملك بنية رباعي وجوه.

ثانياً : دراسة معقد النحاس :

* دراسة معقد النحاس بمطيافية الأشعة تحت الحمراء :

نورد في الشكل (7) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[\text{CuAz}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$ فمن خلال مقارنته مع طيف المرتبطة الحرة نلاحظ أولاً بقاء القمة العائدة لامتطاط الرابطة $\text{C}=\text{O}$ الكربوكسيلية عند القيمة (1683cm^{-1}) وأيضاً وجود القمة العريضة العائدة لامتطاط الرابطة OH كربوكسيلية مما يدل على عدم ارتباط المعدن مع زمرة الكربوكسيل في هذا المعقد ، ولكن نلاحظ انزياح لعصابة الامتصاص التابعة لامتطاط الرابطة OH (فينولية) من القيمة (3376 cm^{-1}) في المرتبطة إلى القيمة (3332cm^{-1}) في المعقد مما يدل على حدوث التساند في هذا الموقع وأيضاً ظهور عصابة امتصاص عند القيمة (3446 cm^{-1}) عائدة لجزيئات الماء المتساندة مع الذرة المركزية، كما انزاحت عصابة الامتصاص التابعة لزمرة الأزو $\text{N}=\text{N}$ من القيمة (1428 cm^{-1}) في المرتبطة إلى القيمة (1417cm^{-1})، وحدث انزياح لموقع عصابة الامتصاص العائدة لحني الرابطة $\text{C}-\text{N}$ من القيمة (1281 cm^{-1}) في المرتبطة إلى القيمة (1253cm^{-1})، مما سبق يمكن القول بأن ارتباط الأيون المعدني Cu^{2+} مع المرتبطة (Az) يتم من خلال ذرة الاكسجين لمجموعة OH الفينولية وأزوت زمرة الأزو.



الشكل (7): طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمعدن $[\text{CuAz}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$

* دراسة معدن النحاس بمطيافية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية :

نلاحظ في طيف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية للمعدن $[\text{CuAz}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$ الشكل

(8) وجود عدة قمم الأولى تقع عند (260nm) وهي عائدة للانتقال الإلكتروني $(\pi \rightarrow \pi^*)$

، والقمة الثانية تقع عند (376nm) وهي عائدة للانتقال الإلكتروني $(n \rightarrow \pi^*)$

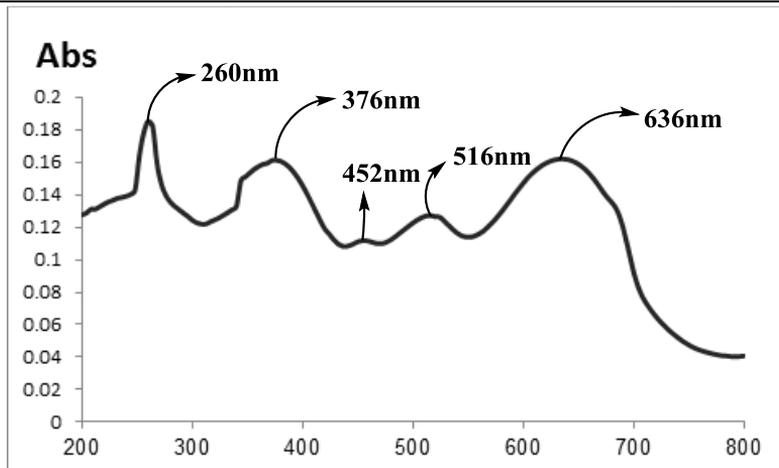
وقد انزاحت نحو الأطوال الموجية الأقل، وكذلك القمة عند (636nm) عائدة لذات

الانتقال وقد انزاحت نحو الأطوال الموجية الأعلى نتيجة لتشارك الأزواج الإلكترونية الحرة

مع المعدن، ونشير الى ظهور قمم بامتصاصية منخفضة عند (452,516nm) عائدة

لانتقالات d-d لأيون النحاس.

اصطناع و دراسة طيفية لصبغ أوز مشتق من
4- هيدروكسي حمض البنزونيك ومعقداته مع أيونات المعادن (Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+})



الشكل (8): طيف الاشعة فوق البنفسجية و المرئية للمعقد $[\text{CuAz}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$
* دراسة نسبة المعدن في معقد النحاس :

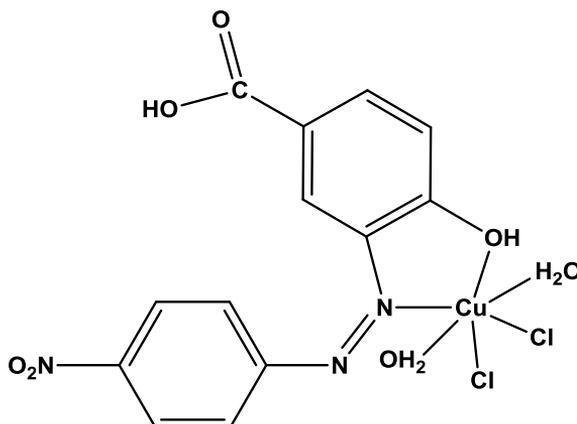
بنفس الطريقة السابقة تم حساب النسبة المئوية النظرية وكانت تساوي: 13.88%

والنسبة المئوية العملية وكانت تساوي: 13.10%

وهذا يؤكد أن معقد النحاس هو معقد أحادي النوى.

واعتماداً على الدراسة الطيفية والتجريبية السابقة والخصائص الفيزيائية للمعقد المحضر

نقترح له الصيغة التالية وهو معقد أحادي النوى و سداسي التساند ويملك بنية ثماني وجوه

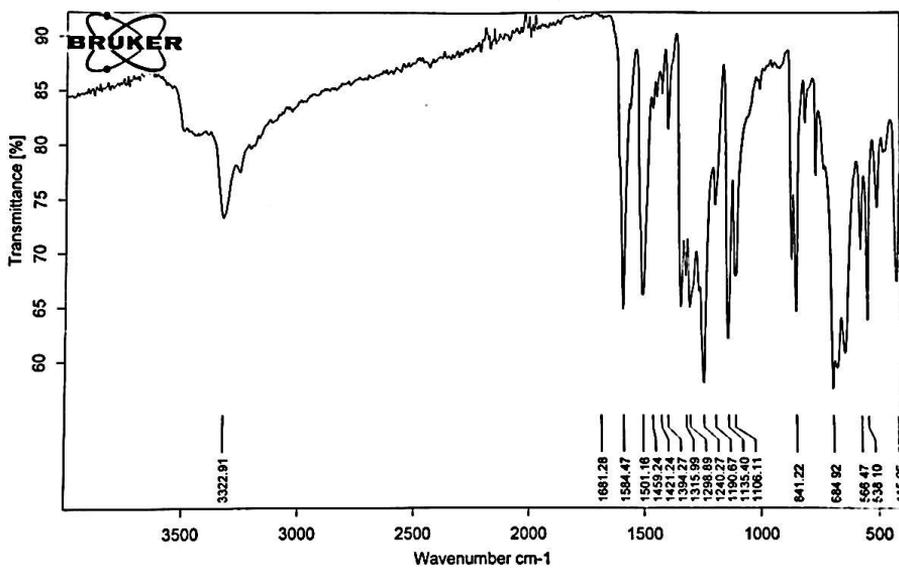


ثالثاً : دراسة معقد الزنك :

* دراسة معقد الزنك بمطيافية الأشعة تحت الحمراء :

نورد في الشكل (9) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Zn_2^*Az(H_2O)Cl_3]$ فمن خلال مقارنته مع طيف المرتبطة الحرة نلاحظ أولاً انخفاض شدة القمة العائدة لامتماط الرابطة $C=O$ الكربوكسيلية وانزياحها نحو الأعداد الموجية الأقل وأيضاً اختفاء القمة العائدة لامتماط الرابطة OH كربوكسيلية مما يدل على ارتباط المعدن مع زمرة الكربوكسيلات وتشكيل رابطة مشتركة قطبية أقوى، وأيضاً نلاحظ انزياح لعصابة الامتصاص التابعة لامتماط الرابطة OH (فينولية) من القيمة (3376 cm^{-1}) في المرتبطة إلى القيمة (3323 cm^{-1}) في المعقد مما يدل على حدوث التساند في هذا الموقع وأيضاً ازدياد في عرض القمة عند (3400 cm^{-1}) قد يكون بسبب وجود جزيئة الماء المتساندة مع الذرة المركزية ، كما انزاحت عصابة الامتصاص التابعة لزمرة الأزو $N=N$ من القيمة (1428 cm^{-1}) في المرتبطة إلى القيمة (1421 cm^{-1}) ، وحدث انزياح لموقع عصابة الامتصاص العائدة لحني الرابطة $C-N$ من القيمة (1281 cm^{-1}) في المرتبطة إلى القيمة (1240 cm^{-1}) ، وأيضاً انزياح لموقع عصابة الامتصاص العائدة لاهتزاز الرابطة $C-O$ كربوكسيل من القيمة (1178 cm^{-1}) في المرتبطة إلى القيمة (1190 cm^{-1}) ، مما سبق يمكن القول بأن ارتباط الأيون المعدني Zn^{2+} مع المرتبطة (Az) يتم من خلال ذرات اكسجين مجموعات الكربوكسيلات COO^- و OH الفينولية وأزوت زمرة الأزو.

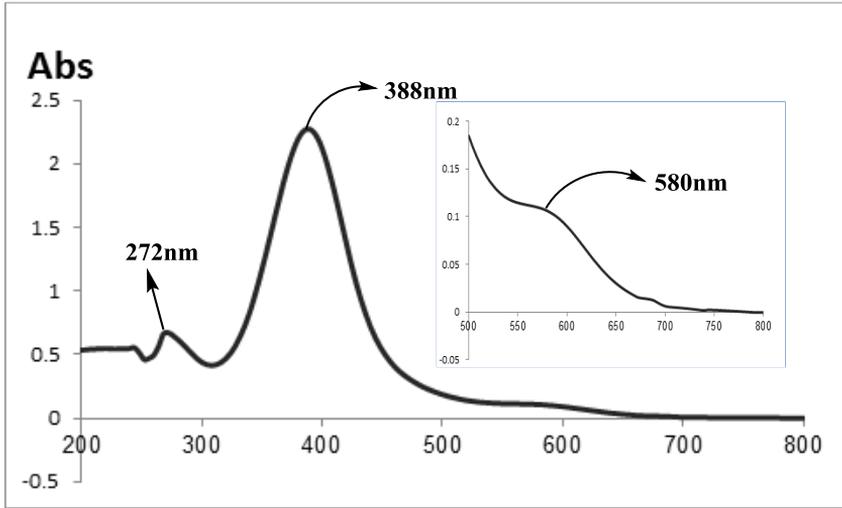
اصطناع و دراسة طيفية لصبغ أوز مشتق من
4- هيدروكسي حمض البنزونيك ومعقداته مع أيونات المعادن (Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+})



الشكل (9): طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمعقد $[\text{Zn}_2^* \text{Az}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$

* دراسة معقد الزنك بمطيافية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية :

نلاحظ في طيف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية للمعقد $[\text{Zn}_2^* \text{Az}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$ الشكل (10) وجود ثلاث قمم الأولى تقع عند (272 nm) وهي عائدة للانتقال الإلكتروني $(\pi \rightarrow \pi^*)$ والتي انزاحت نحو الأعلى ، في حين أن القمة الثانية والتي تقع عند (388nm) تعود للانتقال الإلكتروني $(n \rightarrow \pi^*)$ والقمة الثالثة والتي تقع عند (580 nm) عائدة أيضاً للانتقال $(n \rightarrow \pi^*)$ والتي انزاحت نحو الأطوال الموجية الأقل نتيجة لتشارك الأزواج الإلكترونية الحرة مع المعدن، وتجدر الإشارة الى الانخفاض الواضح بامتصاصية هذه القمة في طيف المعقد نتيجة لمشاركة العديد من الأزواج الإلكترونية الحرة لزمر المرتبطة بعملية التساند مع الذرة المركزية.



الشكل (10): طيف الاشعة فوق البنفسجية و المرئية للمعقد $[Zn_2^*Az(H_2O)Cl_3]$

* دراسة نسبة المعدن في معقد الزنك :

بنفس الطريقة السابقة تم حساب النسبة المئوية النظرية وكانت تساوي: 24.15%

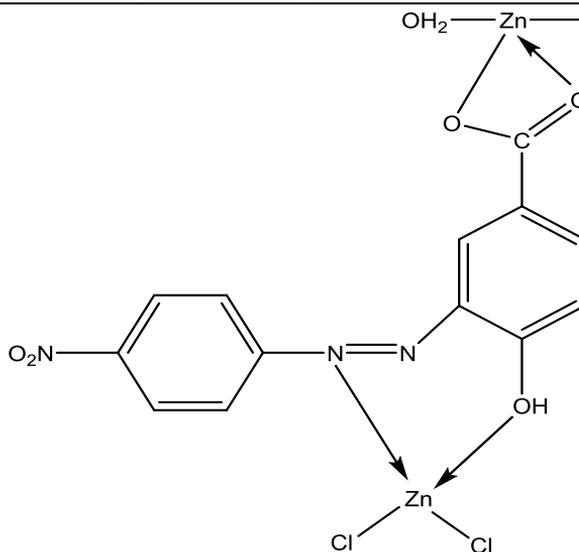
والنسبة المئوية العملية وكانت تساوي: 24.94%

وهذا يؤكد أن معقد النحاس هو معقد أحادي النوى.

واعتماداً على الدراسة الطيفية والتجريبية السابقة والخصائص الفيزيائية للمعقد المحضر

نقترح له الصيغة التالية وهو معقد ثنائي النوى و رباعي التساند ويملك بنية رباعي وجوه.

اصطناع و دراسة طيفية لصبغ أوز مشتق من
4- هيدروكسي حمض البنزونيك ومعقداته مع أيونات المعادن (Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+})



الجدول (4): الخواص الطيفية للمرتبطة (Az) ومعقداتها المعدنية

باستخدام الأشعة ما تحت الحمراء

Comp.	(O-H) cm^{-1}	(N=N) cm^{-1}	(C=C) cm^{-1}	(C-N) cm^{-1}	(C-NO ₂) cm^{-1}
Az	3376 br	1428 w	1602-1583 s	1281 s	1502_1329s
[Co ₂ *Az(H ₂ O)Cl ₃]	3358 br	1419 w	1584 s	1275 s	1488_1340s
[CuAz(H ₂ O) ₂ Cl ₂]	3333 br	1417 w	1589 s	1253 s	1521_1344s
[Zn ₂ *Az(H ₂ O)Cl ₃]	3323 m	1421 w	1584 s	1240 s	1501_1342s

الجدول (5) : الامتصاصات فوق البنفسجية والمرئية للمركبات المحضرة

Comp.	$\pi \rightarrow \pi^*$ (nm)	$n \rightarrow \pi^*$ (nm)	d-d (nm)
Az	260	388,600	----
[Co ₂ *Az(H ₂ O)Cl ₃]	276	388,568	----
[CuAz(H ₂ O) ₂ Cl ₂]	260	376,636	452-516
[Zn ₂ *Az(H ₂ O)Cl ₃]	272	388,580	----

الجدول (6) : نتائج تحديد المحتوى المعدني في المعقدات:

Comp.	Metal ratio	
	Calculated %	(Found) %
[Co ₂ *Az(H ₂ O)Cl ₃]	22.30	21.54
[CuAz(H ₂ O) ₂ Cl ₂]	13.88	13.1
[Zn ₂ *Az(H ₂ O)Cl ₃]	24.14	24.94

5- النتائج:

- تم تحضير مرتبطة جديدة (Az) 4-هيدروكسي-3- [4- نتروفيل ديازينيل] حمض البنزويك مشتقة من 4-هيدروكسي حمض البنزويك وتنتمي لأصبغة الأزو.
- تبين أن أطياف الـ NMR (NMR-¹H, NMR-¹³C) و IR للمرتبطة متفقة تماماً مع البنية الجزيئية المقترحة.
- تم مفاعلة المرتبطة (Az) مع أيونات المعادن (Co²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺) لتشكيل معقدات معدنية بمراديد جيدة، إذ وجد أن نسبة اتحاد المرتبطة مع المعدن لتشكيل المعقدات (2:1) بالنسبة لمعقدات الكوبالت والزنك وبذلك تسلك المرتبطة سلوك مرتبطة رباعية السن، أما بالنسبة لمعقد النحاس وجد أن نسبة اتحاد المرتبطة مع المعدن لتشكيل المعقد كانت (1:1) وبذلك تسلك المرتبطة (Az) في هذه الحالة سلوك مرتبطة ثنائية السن.

6- المراجع :

[1] Khadem S, Marles RJ, Monocyclic Phenolic Acids: Hydroxyand Polyhydroxybenzoic Acids: Occurrence and Recent Bioactivity Studies, Molecules, 15, 2010, 7985-8005.

- [2] Oksana S, Marian B, Mahendra R and Hong Bo S, Plantphenolic compounds for food, pharmaceutical and cosmetics production, *Journal of Medicinal Plants Research*, 6, 2012, 2526-2539.
- [3] Merkl R, Hradkova I, Filip V, Smi Drkal J, Antimicrobial and Antioxidant Properties of Phenolic Acids Alkyl Esters, 28, 2010, 275-279.
- [4] Seidel C, Schnekenburger M, Mazumder A, Teiten M, Kirsh G, 4-Hydroxybenzoic acid derivatives as HDAC6-Specific inhibitors modulating microtubular structure and HSP90a chaperone activity against prostate cancer, *Biochemical pharmacology*, 2016; (99), pp: 31-52.
- [5] Yiase SG, Adejo SO, Gbertyo JA, Edeh J. Synthesis, characterization and antimicrobial studies of salicylic acid complexes of some transition metals. *IOSR J. Appl. Chem.* 2014;7:4-10.
- [6] Aksoy MS, Özer U, Equilibrium studies on chromium (III) complexes of salicylic acid and salicylic acid derivatives in aqueous solution *Chemical and pharmaceutical bulletin*, 2004;52(11):1280-4.
- [7] Zollinger H, *Color Chemistry-Synthesis, Properties and Application of Organic Dyes and Pigments*, VCH publishers, New York, 1987, 92-102.
- [8] Pagariya RF, Thakare NS. Synthesis of 4-hydroxybenzoic acid incorporated azo dyes derivatives as potent biological activity molecules. *J Chem Pharm Res.* 2016;8(5):385-92.
- [9] Raghavendra KR, Kumar KA. Synthesis of some novel azo dyes and their dyeing, redox and antifungal properties. *Int. J. ChemTech Res.* 2013 Apr;5(2):1756-60.
- [10] El-Sayed Y, Gaber M, El-Wakeil N, Abdelaziz A, El-Nagar A. Metal complexes of azo mesalamine drug: Synthesis, characterization, and their application as an inhibitor of pathogenic fungi. *Applied Organometallic Chemistry.* 2021 Aug;35(8):e6290.

اصطناع و دراسة طيفية لأساس شيف مشتق من

3- أمينو- 4- هيدروكسي حمض البنزويك

ومعقداته مع أيونات المعادن



علاء البابا* د. عبد الهادي دله** د. ثناء شريتح***

ملخص البحث

تم تحضير مرتبطة جديدة (S) تنتمي لأسس شيف:
3- [4- دي متيل أمينو بينزليدين] أمينو-4- هيدروكسي حمض البنزويك ومعقداتها
المعدنية مع أيونات المعادن: $(Ni^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+})$
حيث اصطنعت المرتبطة على مرحلة واحدة وفق تفاعل شيف وذلك بتكاثف 3- أمينو-
4- هيدروكسي حمض البنزويك مع 4- دي متيل أمينو بنز ألدهيد بنسبة مولية
(1:1)، ومن ثم تفاعل المرتبطة الناتجة مع أيونات المعادن $(Ni^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+})$
بنسبة مولية (1:1) مما أدى لتشكيل معقدات معدنية أحادية النوى.
دُرست بعض الخصائص الفيزيائية والطيفية للمرتبطة والمعقدات المصنعة باستخدام
مطيافية الرنين النووي المغناطيسي ($^1H-NMR, ^{13}C-NMR$)، ومطيافية الأشعة ما
تحت الحمراء (FT-IR)، ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis)، وبينت
نتائج هذه الدراسة أنها كانت متفقة مع الصيغ التركيبية المقترحة لهذه المعقدات.
كلمات مفتاحية: مرتبطة، معقدات معدنية، تفاعل شيف، 3- أمينو- 4- هيدروكسي
حمض البنزويك.

(* طالب دكتوراه: قسم الكيمياء- كلية العلوم - جامعة حمص - حمص - سوريا.

(**) أستاذ الكيمياء اللاعضوية: قسم الكيمياء- كلية العلوم - جامعة حمص - حمص - سوريا.

**اصطناع ودراسة طيفية لأساس شيف مشتق من 3-أمينو-4-هيدروكسي حمض البنزويك
ومعقداته مع أيونات المعادن (Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+})**

*** أستاذ الكيمياء العضوية : قسم الكيمياء- كلية العلوم الثانية – جامعة حمص – حمص –
سوريا.

Synthesis and spectral study of Schiff base derived from 3-amino-4- hydroxybenzoic acid and its complexes with metal ions (Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+}) A.Albaba*), Ab.Dallah**), Th.Shriteh***)

Abstract :

A new ligand (S) belonging to Schiff bases was prepared: 3-[4-dimethylaminobenzylidene]amino-4-hydroxybenzoic acid and its metal complexes with metal ions: (Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+}) Where the ligand was synthesized in one stage according to the Schiff reaction by condensing 3-amino-4-hydroxybenzoic acid with 4-dimethylaminobenzaldehyde in a molar ratio (1:1), and then reacting the resulting ligand with metal ions (Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+}) in a molar ratio (1:1) which led to the formation of mononuclear metal complexes. Some physical and spectral properties were studied The complexes were characterized by ^{13}C -NMR, ^1H -NMR, FT-IR, and UV-Vis spectroscopy, and the results of this study were in agreement with the proposed structural formulas for these complexes.

Keywords: ligand, metal complexes, Schiff reaction,
3-amino-4-hydroxybenzoic acid

*) PhD student, Department of chemistry-Faculty of science-Homs university- Homs-Syria.

**) professor of inorganic chemistry, Department of chemistry-Faculty of science-Homs university- Homs-Syria.

اصطناع و دراسة طيفية لأساس شيف مشتق من 3-أمينو-4-هيدروكسي حمض البنزويك
ومعقداته مع أيونات المعادن (Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+})

*** professor of organic chemistry, Department of chemistry- second
Faculty of science-Homs university -Homs-Syria.

1- مقدمة :

أطلقت تسمية أسس شيف على المركبات العضوية التي تحتوي على مجموعة الإيمين (Imine) أو ما يُعرف بمجموعة الأزوميثين ($C=N$) الناتجة عن تكاثف الكربونيلات مع الأمينات [1] ، وتُحضر أسس شيف بطرائق عديدة وأكثرها شيوعاً تفاعل تكاثف أمين أولي $R-NH_2$ مع ألدهيد أو كيتون في وسط حمضي [2]، كما تمتاز أسس شيف بقدرتها على تشكيل معقدات معدنية ويُعزى ذلك إلى مشاركة الزوج الإلكتروني لذرة نتروجين مجموعة الأزوميثين في تشكيل الرابطة التساندية ، وتُعد معقدات أسس شيف للمعادن الانتقالية ذات أهمية كبيرة نتيجة لتطبيقاتها الكثيرة في مختلف المجالات ابتداءً من المجال الطبي والصيدلاني مروراً بالتطبيقات الصناعية والاصطناع العضوي والتحفيز والفعالية البيولوجية [3,4,5].

وكذلك تناولت العديد من الدراسات أهمية أسس شيف المحضرة من مشتقات أمينو حمض البنزويك ومعقداتها المعدنية، فقد تم تحضير مرتبطة من تكاثف 2- أمينو حمض البنزويك مع 4- دي مثيل أمينو بنز ألدهيد ومعدها مع المنغيز الثنائي وتبين أن نسبة الارتباط كانت (2:1) مرتبطة معدن [6] وكذلك تم اصطناع عدة مرتبطات بتكاثفه مع ألدهيدات مختلفة وحُضرت معقداتها مع أيونات (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) وتبين أن هذه المركبات تتمتع بفعالية حيوية عالية ضد بعض أنواع البكتيريا والفطريات والرخويات والقواقع الضارة [7,8] وبعض منها أظهر فعالية ضد تآكل صفائح الزنك المعدنية [9]، وبسياق متصل تم تحضير مرتبطة من تفاعل 3- هيدروكسي-4- أمينو حمض البنزويك مع 4- نترو بنز ألدهيد ومعقداتها مع بعض أيونات اللانثانيدات النادرة (La^{2+} , Ce^{2+} , Pr^{2+}) وذلك باستخدام طريقة الأمواج فوق الصوتية [10]، وكذلك حُضر أساس شيف من تكاثف نفس الحمض مع 3-هيدروكسي بنز ألدهيد ومعقداته مع أيونات (Zn^{2+} , Ni^{2+}) وتمت دراسة خصائصها الطيفية والحرارية والحيوية [11] ، كما تم اصطناع مرتبطين من تفاعل 3- أمينو-4- هيدروكسي حمض البنزويك مع أستيل أسيتون و سالسليك ألدهيد وتبين أنها تسلك سلوك مرتبطات ثلاثية السن وحُضرت

معقداتها مع أيونات (Ni^{2+} , Cu^{2+}) وأبدت المركبات المحضرة خواصاً مضادة
للاوكسدة [12].

2- هدف البحث:

- تحضير مرتبطة جديدة مشتقة من 3- أمينو - 4- هيدروكسي حمض البنزويك بتفاعل شيف والتأكد من هوية الناتج الأساسي طيفياً (طيف IR ، طيف NMR ، طيف UV-Vis) ، مع التنويه أنه لم نصادف أثناء المسح المرجعي تحضير مثل هذه المرتبطة ومعقداتها.
- دراسة تشكل معقداتها المعدنية مع أيونات المعادن (Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+}) ، وذلك لقلّة الدراسات والبحوث على مثل هذا النوع من المرتبطات والمعقدات ولأهميتها الكبيرة في مجالات الكيمياء الحيوية والصناعة وفي مجال البيئة ولتكون إضافة جديدة إلى علم الكيمياء التساندية.

3- مواد و طرائق البحث:

3-1- الأجهزة والمواد الكيميائية المستخدمة:

- ✓ جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) :
Jascow – Infrared Spectrophotometer Fourier Transform spectrum
FT/ IR – 4100
- ✓ جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-Vis) :
Jascow – (UV-Visible) Spectrophotomete
- ✓ جهاز الرنين المغناطيسي النووي (^{13}C -NMR , 1H -NMR) :
spectrum NMR proton and carbon device 400 MHz model Bruker
by Switzerland company .
- ✓ جهاز قياس درجة الانصهار : Electrothermal Melting Point Apparatus
- ✓ صفائح كرماتوغرافيا الطبقة الرقيقة من الألمنيوم مطلية بالسليكا جل 60F₂₅₄
قياس 20 X 20 من شركة Merck الألمانية.
- ✓ ميزان حساس و مجفف كهربائي .
- ✓ سخان مزود بمحرك مغناطيسي ، ومجموعة من الأدوات الزجاجية المختلفة.

3-2- المواد الكيميائية المستخدمة:

- 3- أمينو-4- هيدروكسي حمض البنزويك %99.
- 4- دي متيل أمينو بنز ألدهيد %99 .
- حمض الخل الثلجي %99.
- حمض الآزوت %37.
- كلوريد النيكل اللامائي %98.
- كلوريد الزنك الثنائي اللامائي %99.
- كلوريد الحديد سداسي الماء %97.
- ثلاثي إيثيل أمين %99.
- مذيبات عضوية مختلفة (إيتانول ، ميتانول، هكسان، ثنائي متيل فورم أميد ، ثنائي ميتيل سلفوكسيد ، ثنائي كلور الإيثان).

من إنتاج الشركات الآتية: Sigma- Aldrich , Fluka , Merck , BDH
وقد استخدمت مباشرة بدون إعادة بلورة أو تنقية لأنها ذات درجة نقاوة عالية.

3-3- اصطناع المرتبطة (S) :

تم اصطناع المرتبطة بثلاث خطوات :

الخطوة الأولى: تنشيط الألدهيد (4- دي متيل أمينو بنز ألدهيد) :

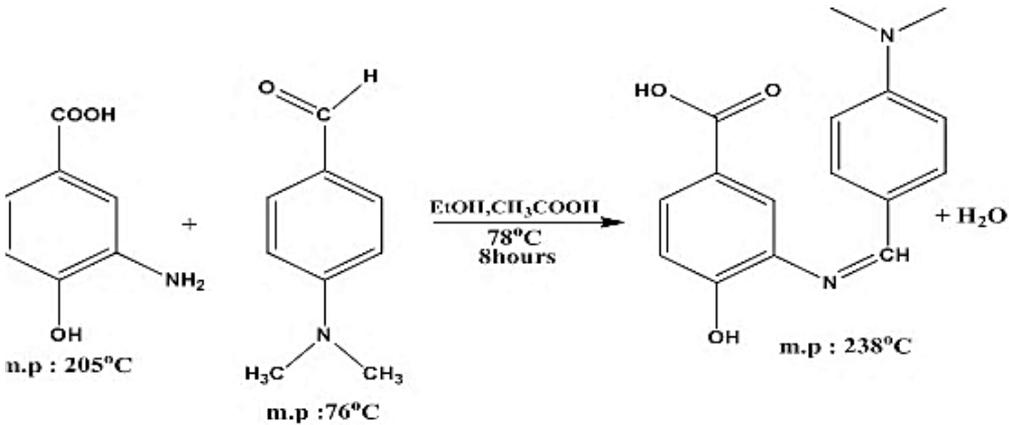
يُضاف إلى دورق كروي ثنائي الفتحة سعة 250 ml مزود بمحرك مغناطيسي ومبرد عكوس (0,149gr , 1 mmol) من الألدهيد و 10ml إيتانول مطلق مع التحريك في حمام مائي بحيث تكون درجة الحرارة $60^{\circ}C$ ، ثم يُضاف قطرتين من حمض الخل الثلجي عند درجة الحرارة نفسها حيث يتم بهذه العملية تخفيض الكهرسلبية المرتفعة على زمرة

الألدهيد مما يؤدي إلى إنخفاض قيمة الحاجز الطاقوي الواجب اجتيازه لحدوث التكاثر ، ويستمر التحريك و التسخين لمدة نصف ساعة.

الخطوة الثانية: تكاثف الألدهيد مع 3-أمينو-4-هيدروكسي حمض البنزويك: يُحل في بيشر (0.153gr,1mmol) من 3-أمينو-4-هيدروكسي حمض البنزويك بـ 10ml من الإيثانول بشكل تام ، ثم يُضاف المحلول المحضر الى دورق التفاعل الحاوي على الألدهيد ببطء قطرة قطرة، ومن ثم تُرفع درجة الحرارة تبعاً الى 78°C و يجري غليان مرتد (Reflux) مع التحريك لمدة 8 ساعة ، حيث تم تتبع سير التفاعل باستخدام صفائح كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC.

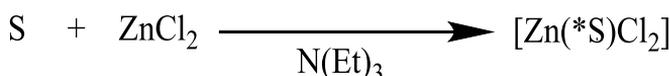
الخطوة الثالثة: تنقية ناتج التفاعل :

يُترك ناتج التفاعل ليبرد في درجة حرارة الغرفة وبعدها يُفرغ محتوى الحوجلة الى زجاجة ساعة بهدف التخلص من المحل المستخدم ، وبعد 24 ساعة نلاحظ ترسب بلورات بلون خمري يتم إعادة بلورتها بالإيثانول المطلق ومن ثم غسلها بالهكسان الساخن وبعدها تم تجفيفها عند الدرجة 65°C لمدة ساعتين بالمجفف الكهربائي ، فتم الحصول على الناتج النقي على شكل بلورات حمراء لماعة و بمرودود 66.9% ودرجة انصهار 238°C وهي تختلف عن درجات انصهار المواد الأولية مما يسهم في التأكد من تشكل مركب جديد، كما تم التأكد من النقاوة باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC.



اصطناع و دراسة طيفية لأساس شيف مشتق من 3-أمينو-4-هيدروكسي حمض البنزويك
ومعقداته مع أيونات المعادن (Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+})

- 3-4- اصطناع معقدات لأيونات (Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+}) مع المرتبطة [S] :
- ❖ يُذاب (0.143 gr , 0.5 mmol) من المرتبطة المصنعة في أرلينة سعة (100ml) مزودة بمحرك مغناطيسي في (20ml) ميثانول.
 - ❖ يُذاب (0.066gr,0.5mmol) من كلوريد النيكل اللامائي في (10ml) ميثانول ويُضاف إلى محلول المرتبطة بالتقيط وكان لون المحلول أصفر داكن وكان الوسط حمضي ضعيف، ومن ثم يُضاف عدة نقاط من ثلاثي إيثيل الأمين حتى الوصول لـ $pH=7$ فيلاحظ بدء تشكل راسب واضح.
 - ❖ يستمر التحريك لمدة (2) ساعة عند درجة حرارة الغرفة، فيتشكل راسب بلون برتقالي.
 - ❖ يُرشح الراسب الناتج و يُغسل بالميتانول الساخن عدة مرات ثم بثنائي إيثيل الإيتر، ويُجفف وكان وزنه (0.116 gr) و المردود (56.31%).
 - ❖ تمّ التحقق من عدم وجود أيونات الكلور Cl^{-} في الكرة الخارجية للمعقد ، وذلك باستخدام محلول نترات الفضة، حيث لم يلاحظ تشكل راسب أبيض من $AgCl$.
 - ❖ كما تبين وجود أيون الكلور Cl^{-} في الكرة الداخلية للمعقد ، حيث تشكل راسب أبيض من $AgCl$ بعد اضافة محلول نترات الفضة إلى محلول المعقد المخرب بحمض الأزوت والتسخين ، و تم قياس الناقلية الكهربائية المولية لمحلول المعقد ذي التركيز $10^{-3}M$ فكانت تساوي $8 \Omega^{-1}.Cm^2.mol^{-1}$ بالتالي فهو غير كهربي.
- وبنفس الطريقة تم تحضير معقدات الزنك والحديد ودراسة خصائصها مع الأخذ بعين الاعتبار الكميات المأخوذة للمواد المتفاعلة.
- ويمكن التعبير عن تفاعلات تحضير المعقدات بالمعادلات الآتية:



حيث تمثل *S المماكب المشحون للمرتبطة S

الجدول (1): بعض الخصائص الفيزيائية والمردود للمرتبطة (S) ومعقداتها المعدنية

Comp.	Formulas (MW) g.mol ⁻¹	Color	M.p (°C)	Conductivity Ω ⁻¹ .Cm ² .mol ⁻¹	Yield (%)
S	284.23	أحمر	238	-	66.9
[Ni(S*)Cl ₂]	413.91	برتقالي	>300	8	56.31
[Zn(S*)Cl ₂]	420.60	أصفر	>300	5	62.28
[Fe(*S)(H ₂ O)Cl ₃]	464.53	بني محمر	>300	16	55.17

4- النتائج والمناقشة:

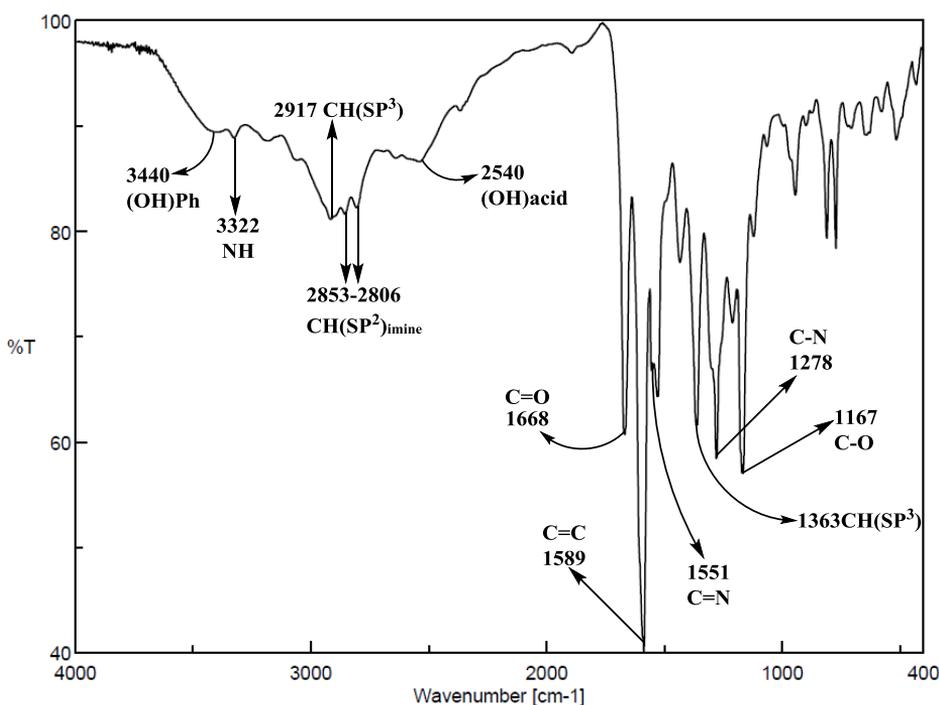
4-1- دراسة المرتبطة (S) :

{ طيف الأشعة تحت الحمراء }

ويُظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للمرتبطة (S) الشكل (1)، عدة عصابات امتصاص مختلفة الشدة فعند العدد الموجي (3440 cm⁻¹) عصابة تعود لامتطاط مجموعة (O-H) الفينولية وعصابة عند (3322 cm⁻¹) عائدة لزمرة (N-H) الناتجة عن حالة التماكب الوظيفي كربوكسيلات - ايمينيوم في بنية المرتبطة التي وُثقت لبعض المشتقات المشابهة وفق المرجع [12] ، ولوحظ ظهور قمة عند (3073 cm⁻¹) تعود لامتطاط مجموعة (C-H SP²) في الحلقات العطرية، وقمة عند العدد (2917cm⁻¹) تعود لامتطاط مجموعة (C-H SP³) في زمرة الميثيل ، بينما عند (2853-2806cm⁻¹) قمتين عائدتين لمجموعة (C-H SP²) آزوميثين على التوالي ، وأظهر الطيف عصابة

**اصطناع ودراسة طيفية لأساس شيف مشتق من 3-أمينو-4-هيدروكسي حمض البنزويك
ومعقداته مع أيونات المعادن (Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+})**

امتصاص عريضة عند (2540cm^{-1}) تعود لإمتطاط (O-H) كربوكسيلية ، كما أظهر الطيف عصابة امتصاص قوية عند (1668cm^{-1}) تعود لإمتطاط الرابطة C=O في مجموعة الكربوكسيل ، وقم بامتصاص قوي عند ($1589-1529\text{cm}^{-1}$) عائدة لاهتزاز الروابط C=C في الحلقات العطرية وظهرت عصابة امتصاص بشدة متوسطة عند (1551cm^{-1}) عائدة لمجموعة الآزوميثين (C=N) بينما عند (1363cm^{-1}) تعود لحني الرابطة ($C-H\text{ SP}^3$) ، كما لوحظ قم عند (1278cm^{-1}) و (1167cm^{-1}) و (1122cm^{-1}) عائدة لاهتزاز الحني للروابط (C-N) و (C-O) فينولية و (C-O) كربوكسيلية على التوالي.

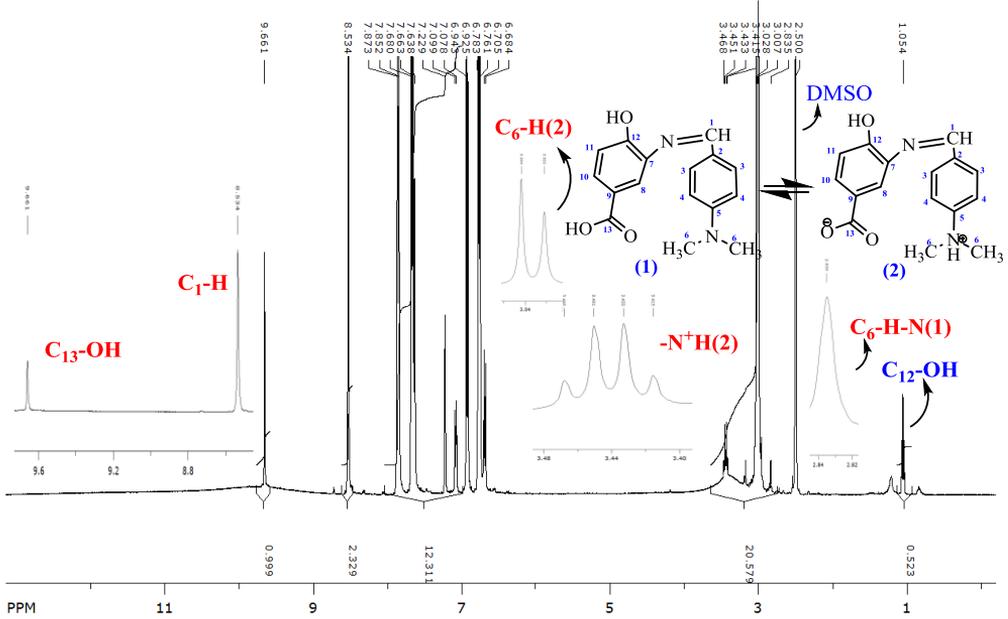


الشكل (1): طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمرتبطة (S) في (KBr)

{ طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني }

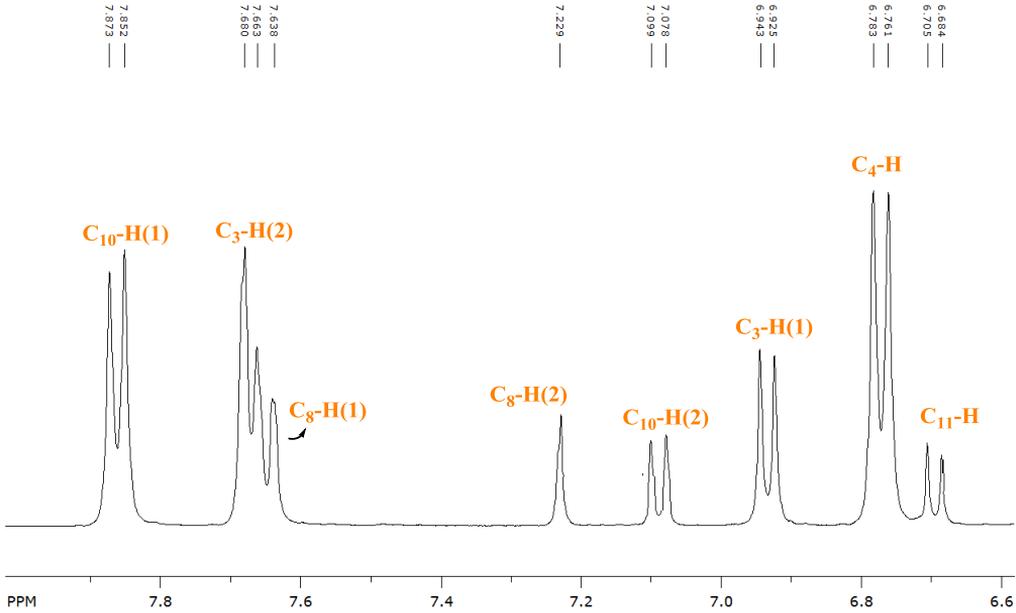
سُجل طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني الشكلين (2) و (3) للمرتبطة S في ثنائي ميثيل سلفوكسيد المديتر (DMSO) الذي يظهر له إشارة عند الانزياحين 2.50

ppm كما تظهر أحاديتين عند الانزياح 8.53ppm تعود للبروتون المرتبط بالكربون رقم (1)، و 2.83 ppm تعود للبروتون المرتبط بالكربون رقم (6)، بالإضافة لانزياحات أخرى موضحة في الجدول (2).



الشكل (2): طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني $^1\text{H-NMR}$ للمرتبطة S

اصطناع ودراسة طيفية لأساس شيف مشتق من 3-أمينو-4-هيدروكسي حمض البنزويك
ومعقداته مع أيونات المعادن (Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+})

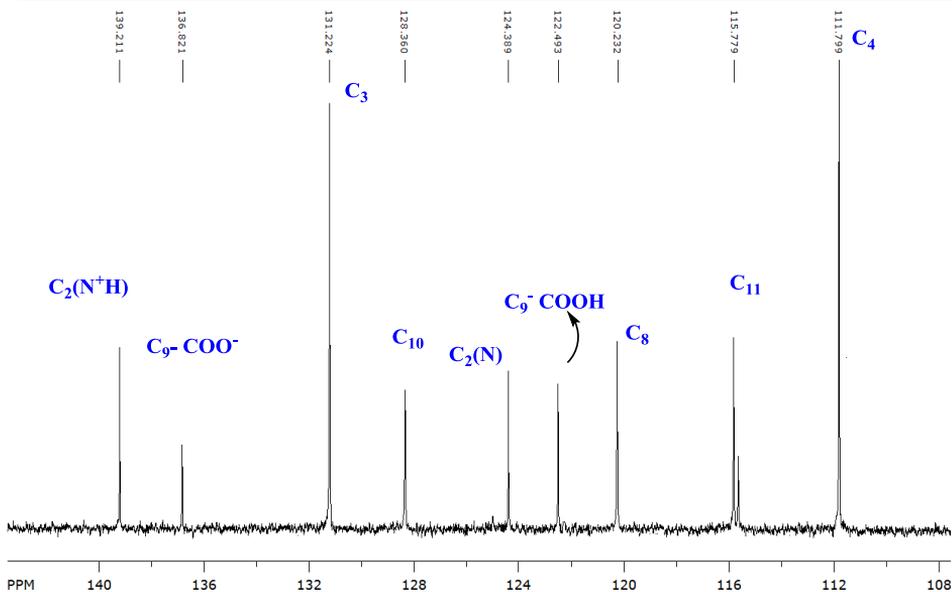


الشكل (3): توسيع المجال العطري في طيف 1H -NMR للمرتبطه S

الجدول (2): قيم الانزياحات لطيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني 1H :NMR
للمرتبطه S

الانزياح الكيميائي ppm	No
8.53(s, 1H)	C₁-H
6.94(d, 2H, j=8Hz)	C₃-H(1)
7.68(d, 2H, j=8Hz)	C₃-H(2)

6.78(d, 2H, j=8Hz)	C ₄ -H
3.03(d, 6H, j=4Hz)	C ₆ -H(2)
2.83(s, 6H)	C ₆ -H-N(1)
3.46(q, 1H, j=4Hz)	-N ⁺ H(2)
7.63(s, 1H)	C ₈ -H(1)
7.22(s, 1H)	C ₈ -H(2)
7.87(d, 1H, j=8Hz)	C ₁₀ -H(1)
7.09(d, 1H, j=8Hz)	C ₁₀ -H(2)
6.70(d, 2H, j=8Hz)	C ₁₁ -H
1.05(s, 1H)	C ₁₂ -OH
9.66(s, 1H)	C ₁₃ -OH



الشكل (5): توسيع طيف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني $^{13}\text{C-NMR}$ للمرتبطة S

الجدول (3): قيم الانزياحات لطيف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني $^{13}\text{C:NMR}$ للمرتبطة S

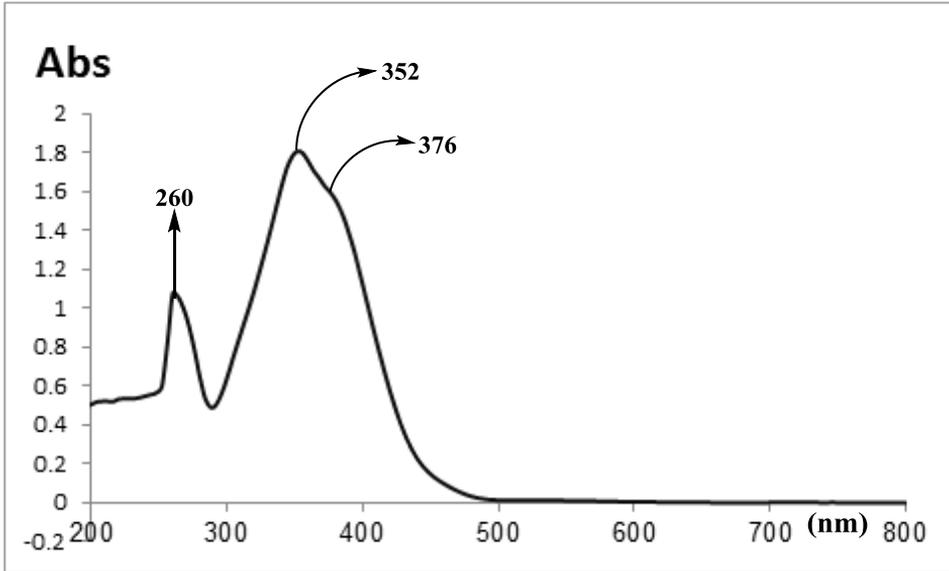
الانزياح الكيميائي ppm	No
160.25	C ₁
124.39	C ₂ (N)
139.21	C ₂ (N ⁺ H)
131.22	C ₃
111.79	C ₄

اصطناع ودراسة طيفية لأساس شيف مشتق من 3-أمينو-4-هيدروكسي حمض البنزويك
ومعقداته مع أيونات المعادن (Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+})

152.96	C_5
40.10	$N-C_6$
56.52	$NH-C_6$
148.78	C_7
120.23	C_8
136.82	C_9-COO^-
122.49	C_9-COOH
128.29	C_{10}
115.78	C_{11}
155.64	C_{12}
167.76	$COOH$
168.23	COO^-

{ مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية }

وأظهرت مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) للمرتبطة (S) في مذيب دي ميتيل سلفوكسيد (DMSO) وباستخدام خلية من الكوارتز ذات عرض 1Cm ،
وبدرجة حرارة الغرفة ثلاثة قمم عند (260,352,376nm) كما يوضح الشكل (6) يمكن
أن تُعزى إلى الانتقالات الإلكترونية للمرتبطة حيث تمثل القمة الأولى عند (260nm)
الانتقال الإلكتروني من النوع ($\pi \rightarrow \pi^*$) نتيجة لاحتواء المرتبطة على روابط ثنائية في
الحلقات العطرية والروابط الثنائية في مجموعة (C=O) الكربوكسيلية، أما القمتين الأعلى
امتصاصية عند (352,376nm) تمثل الانتقال الإلكتروني من النوع ($n \rightarrow \pi^*$)
نتيجة لاحتواء المرتبطة على أزواج الكترونية كثيفة عائدة لمجموعات
(C=O , C-OH , $N(CH_3)_2$, C=N).



الشكل (6) : طيف (UV-Vis) للمرتبطة (S)

4-2- دراسة المعقدات المعدنية المحضرة باستخدام المرتبطة (S):

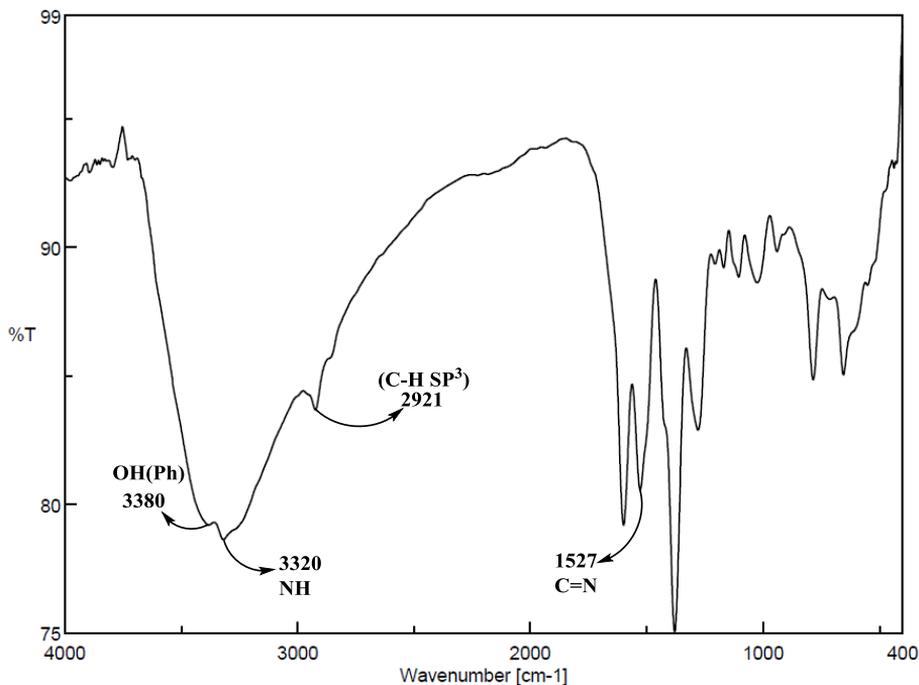
تمت دراسة أطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) وأطياف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية (UV-Vis) والمحتوى المعدني للمعقدات المحضرة وفق التالي:

أولاً : دراسة المعقدات بمطيافية الأشعة تحت الحمراء :

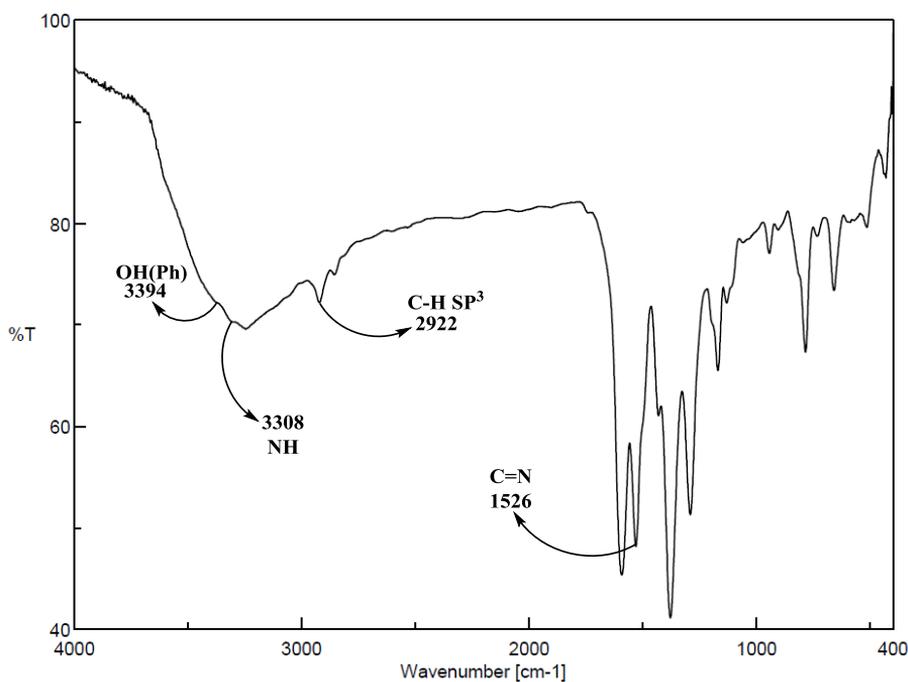
نورد في الأشكال (7-8-9) أطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات المحضرة ، فمن خلال مقارنتها مع طيف المرتبطة الحرة نلاحظ أولاً ظهور قمة لزمرة NH في أطياف المعقدات وانخفاض شدة القمة العائدة لامتطاط الرابطة C=O الكربوكسيلية وظهورها عند الأعداد الموجية الأقل أو اختفاؤها ببعض الأحيان، وأيضاً اختفاء القمة العريضة العائدة لامتطاط الرابطة OH كربوكسيلية دليل تحول زمرة COOH إلى COO⁻ ، و ذلك يشير إلى أن المماكب S* للمرتبطة هو الأكثر ثبات عند تشكيل المعقدات، بينما نلاحظ انزياح لعصابات الامتصاص التابعة لاهتزاز الروابط O-H(phenol) وC=N إلى الأعداد الموجية الأدنى في أطياف المعقدات مما يدل على حدوث التساند في هذا الموقع ، وظهرت عدة عصابات امتصاص مهمة تدل على وجود روابط مختلفة في أطياف المعقدات مثل (C-H SP³) و (C-H SP²(imine) و C=C و حلقات عطرية و C-N و

اصطناع ودراسة طيفية لأساس شيف مشتق من 3-أمينو-4-هيدروكسي حمض البنزويك
ومعقداته مع أيونات المعادن (Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+})

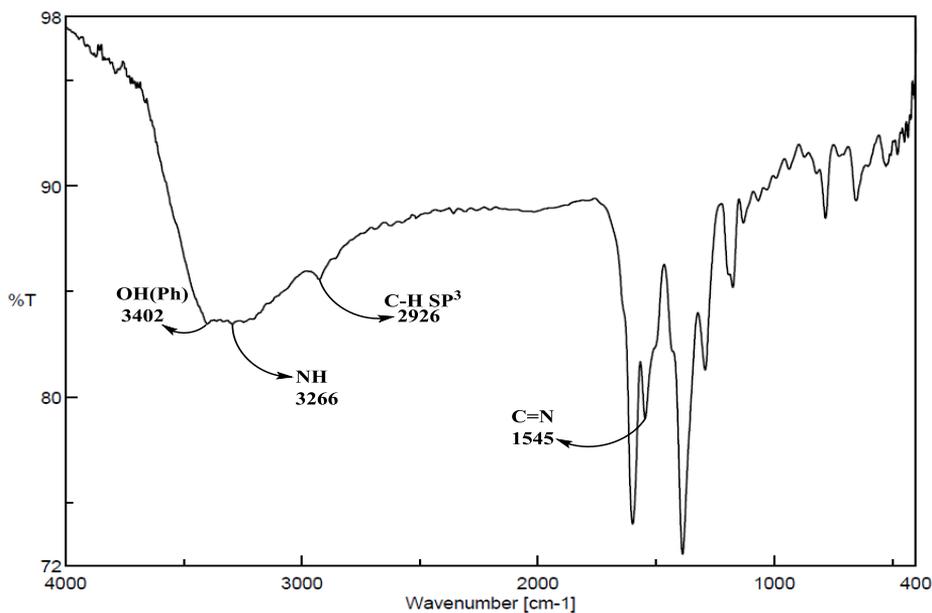
C-O فينولية ، وظهرت عدة عصابات امتصاص تدل على وجود روابط مهمة في أطيف المعقدات مثل ($C-H SP^3$) و عطرية C=C و C-O فينولية ، مما سبق يمكن القول بأن ارتباط الأيون المعدني مع المرتبطة (S) يتم من خلال ذرة اكسجين زمرة O-H(phenol) وأزوت زمرة الأزوميثين.



الشكل (7): طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمعقد $[Ni(S^*)Cl_2]$



الشكل (8): طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمعقد $[Zn(S^*)Cl_2]$



الشكل (9): طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمعقد $[Fe(*S)(H_2O)Cl_3]$

اصطناع ودراسة طيفية لأساس شيف مشتق من 3-أمينو-4-هيدروكسي حمض البنزويك
ومعقداته مع أيونات المعادن (Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+})

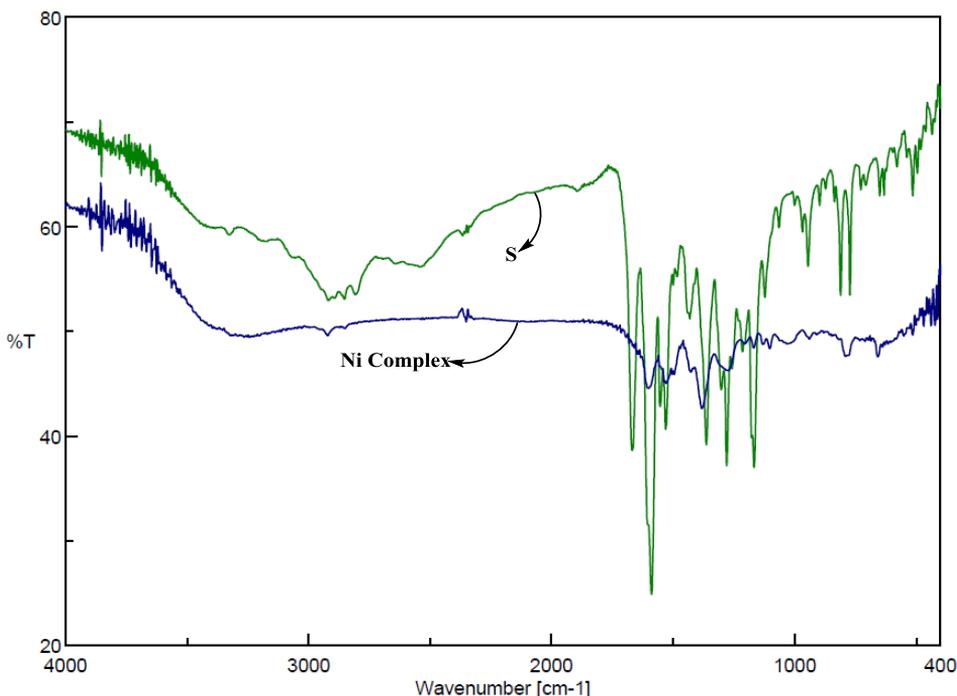
وفيما يلي الجدول (4) يلخص الخواص الطيفية للمرتبطة (S) ومعقداتها المعدنية باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء

الجدول (4): الخواص الطيفية للمرتبطة (S) ومعقداتها المعدنية

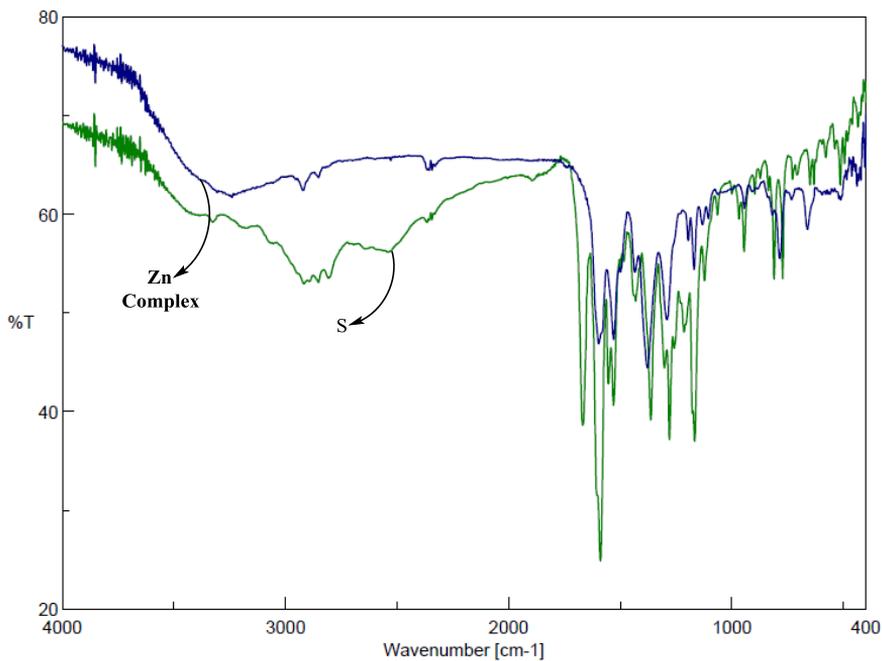
باستخدام الأشعة ما تحت الحمراء

Comp.	(O-H) Phenol	(C=N)	(NH)	(C-H) SP ³	(C-N)	(C-O)
S	3440	1551	3322	2917	1278	1167
[Ni(S*)Cl ₂]	3379	1527	3319	2921	1280	1181
[Zn(S*)Cl ₂]	3394	1526	3308	2922	1292	1166
[Fe(*S)(H ₂ O)Cl ₃]	3402	1545	3266	2926	1293	1176

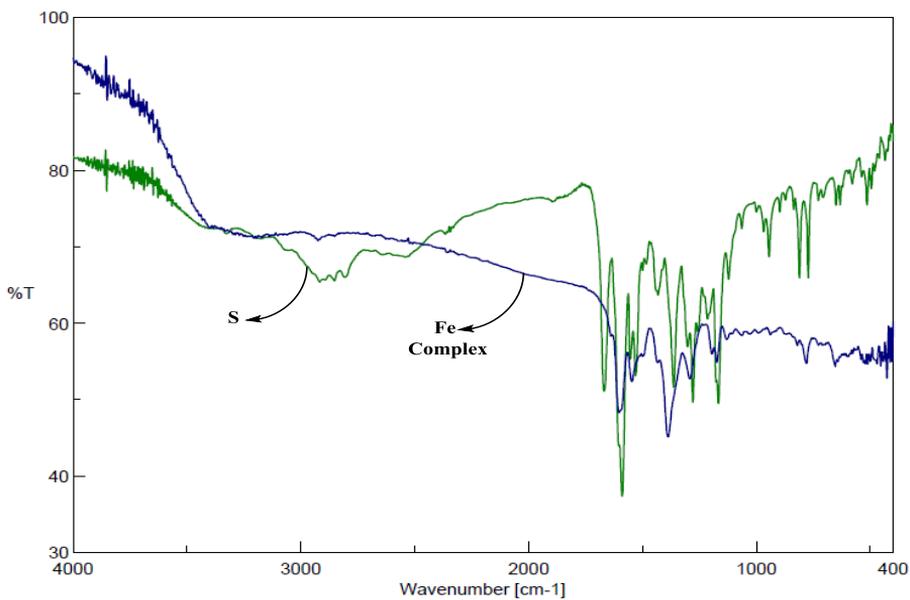
والأشكال (10-11-12) توضح مطابقات أطيف المعقدات مع طيف المرتبطة:



الشكل (10): مطابقة طيف IR المرتبطة (S) مع طيف معقد النيكل



الشكل(11): مطابقة طيف IR المرتبطة (S) مع طيف معقد الزنك

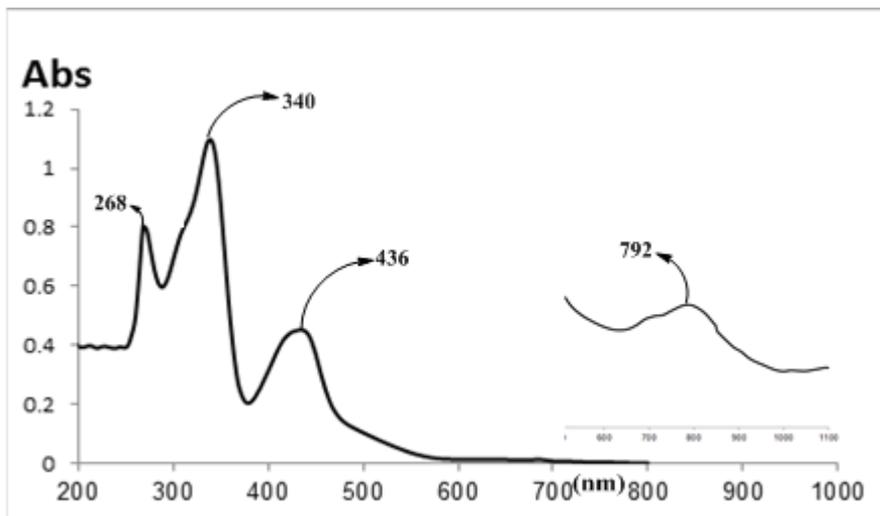


الشكل(12): مطابقة طيف IR المرتبطة (S) مع طيف معقد الحديد

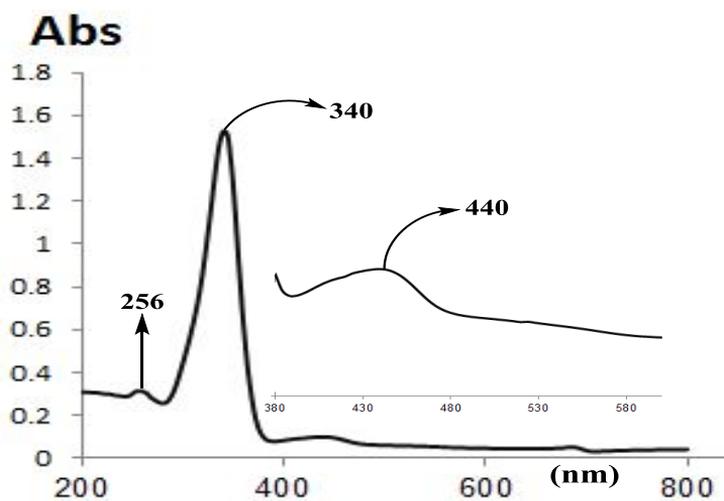
اصطناع ودراسة طيفية لأساس شيف مشتق من 3-أمينو-4-هيدروكسي حمض البنزويك
ومعقداته مع أيونات المعادن (Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+})

ثانياً : دراسة المعقدات بمطيافية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية :

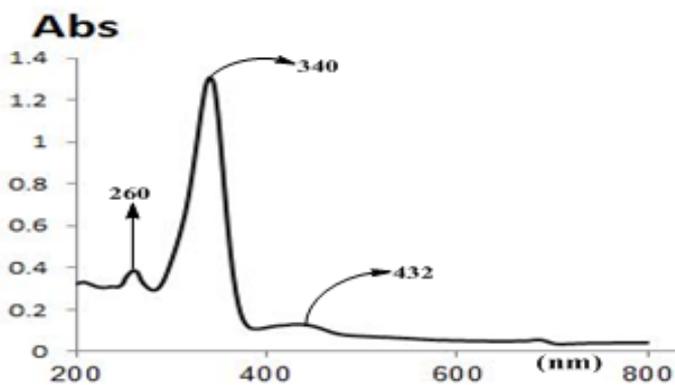
نلاحظ في أطيف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية للمعقدات المحضرة الأشكال (13-14-15-16) انزياح القم العائدة للانتقالات الإلكترونية ($\pi \rightarrow \pi^*$) و ($n \rightarrow \pi^*$) نحو أطوال موجية مختلفة عما كانت عليه في طيف المرتبطة نتيجة لتشارك الأزواج الإلكترونية الحرة مع المعدن، وظهر بعض القم ضعيفة الشدة عائدة للانتقالات ($d-d$) في طيفي معقدي الحديد والنيكل ، وفيما يلي الجدول (5) يلخص الخواص الطيفية للمرتبطة (S) ومعقداتها المعدنية باستخدام مطيافية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية والأشكال (17-18-19) توضح مطابقات أطيف المعقدات مع طيف المرتبطة.



الشكل (13) : طيف (UV-Vis) للمعقد $[Ni(S^*)(H_2O)Cl]$

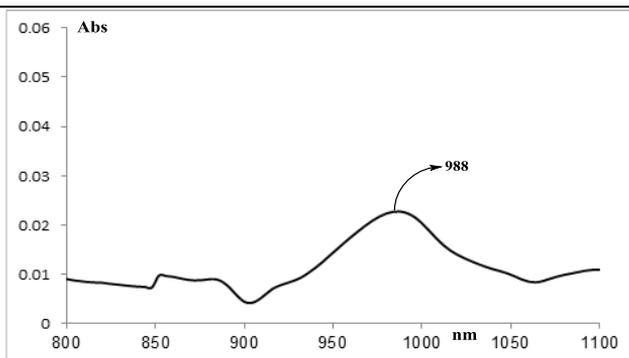


الشكل (14) : طيف (UV-Vis) للمعقد $[Zn(S^*)(H_2O)Cl]$

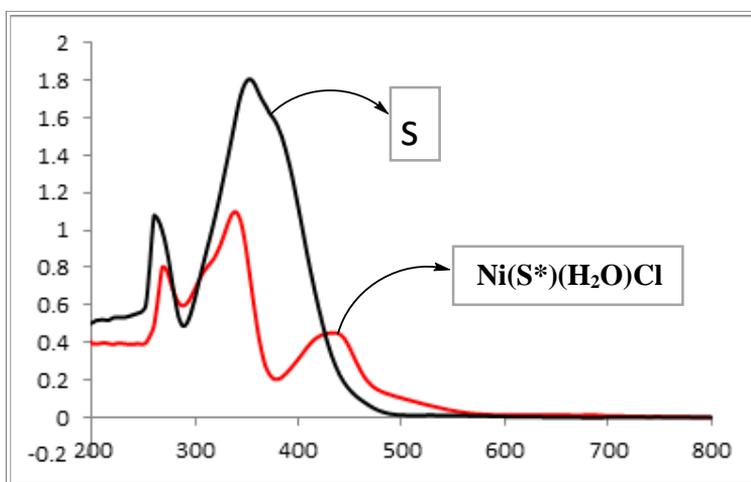


الشكل (15) : طيف (UV-Vis) للمعقد $[Fe^*S(H_2O)_2Cl_2]$

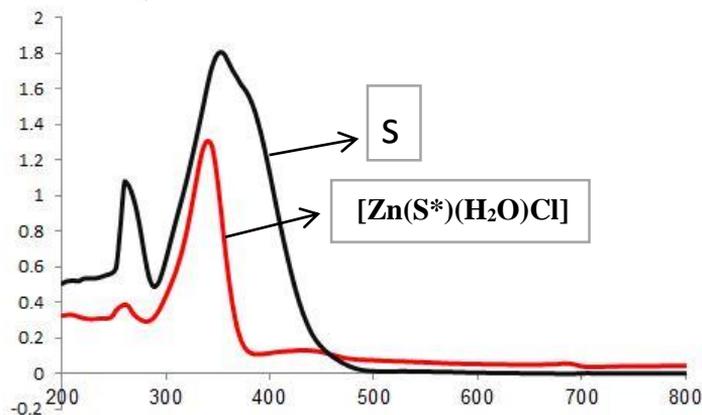
اصطناع ودراسة طيفية لأساس شيف مشتق من 3-أمينو-4-هيدروكسي حمض البنزويك
ومعقداته مع أيونات المعادن (Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+})



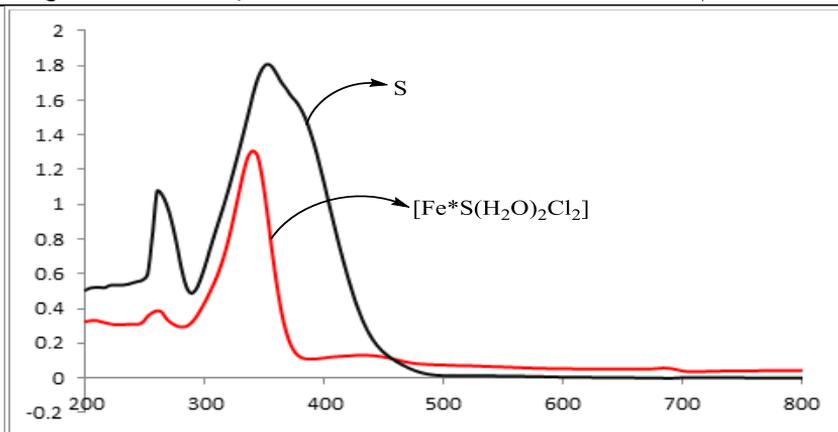
الشكل (16) : طيف (Visible) لمعقد الحديد يوضح ظهور انتقالات d-d



الشكل (17): مطابقة طيف (UV-Vis) المرتبطة (S) مع طيف معقد النيكل



الشكل (18): مطابقة طيف (UV-Vis) المرتبطة (S) مع طيف معقد الزنك



الشكل (19): مطابقة طيف (UV-Vis) المرتبطة (S) مع طيف معقد الحديد

الجدول (5) : الامتصاصات فوق البنفسجية والمرئية للمركبات المحضرة

Comp.	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	d-d
S	260	352,376	----
[Ni(S*)Cl ₂]	268	340,436	792
[Zn(S*)Cl ₂]	256	340,440	----
[Fe(S*)(H ₂ O)Cl ₃]	260	340,432	988

ثالثاً : دراسة نسب المعادن في المعقدات:

لقد تمت الدراسة من خلال طريقة الترميد حيث تم ترميد المعقدات عند درجات عالية من الحرارة C 800° كما يلي :

حيث يتم وضع وزنة من المعقد في جفنة حرارية ويُضاف إليها 2ml من حمض الأزوت المركز ومن ثم الترميد حتى الدرجة C 800° لمدة ساعة ونصف ، فيتشكل لدينا أكسيد المعدن الموافق ونقوم بوزنه ومن ثم حساب النسبة الفعلية للمعدن في المعقد.

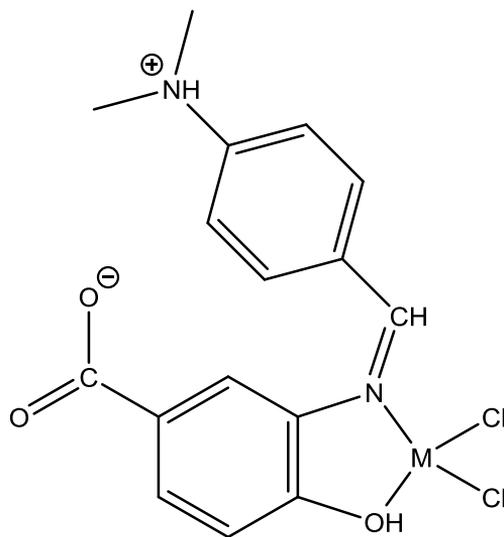
وفيما يلي الجدول (6) يوضح نتائج تحديد المحتوى المعدني في المعقدات بالمقارنة مع النسب النظرية :

اصطناع ودراسة طيفية لأساس شيف مشتق من 3-أمينو-4-هيدروكسي حمض البنزويك
ومعقداته مع أيونات المعادن (Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+})

الجدول (6): نتائج تحديد المحتوى المعدني في المعقدات

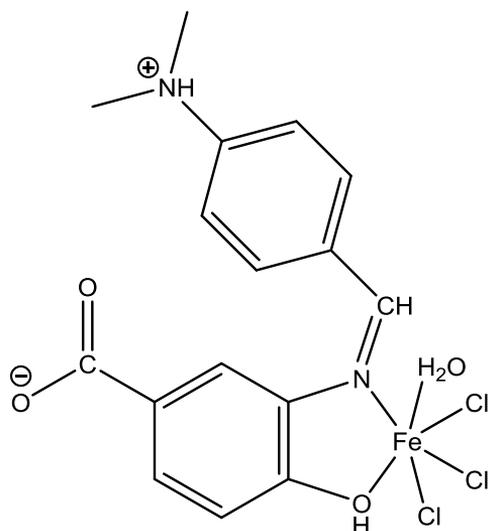
Comp.	Metal ratio	
	Calculated %	(Found) %
$[\text{Ni}(\text{S}^*)\text{Cl}_2]$	14.18	15.12
$[\text{Zn}(\text{S}^*)\text{Cl}_2]$	15.54	15.82
$[\text{Fe}(\text{S}^*)(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$	12.02	12.50

واعتماداً على الدراسة الطيفية والتجريبية السابقة والخصائص الفيزيائية للمعقدات المحضرة
نقترح لها الصيغ:



M=Ni,Zn

البنية المقترحة لمعقدات النيكل والزنك



البنية المقترحة لمعقد الحديد

5- النتائج:

- تم تحضير مرتبطة جديدة (S) 3-4 [دي مئيل أمينو بينزليدين] أمينو 4-هيدروكسي حمض البنزوثييك مشتقة من 3-أمينو -4-هيدروكسي حمض البنزوثييك وتنتمي لأسس شيف.
- تبين أن أطراف الـ NMR ($^{13}\text{C-NMR}$, $^1\text{H-NMR}$) و IR للمرتبطة متفقة تماماً مع البنية الجزيئية المقترحة.
- تم مفاعلة المرتبطة (S) مع أيونات المعادن (Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+}) لتشكيل معقدات معدنية بمراديد جيدة، إذ وجد أن نسبة اتحاد المرتبطة مع المعدن لتشكيل المعقدات كانت (1:1) وبذلك تسلك المرتبطة (S) سلوك مرتبطة ثنائية السن.

6- المراجع :

[1] Wilkinson G. W., Gillard R.D. and Cleverly J.A.Mc. ,
" Comprehensive Coordination Chemistry " .Ist.ed., Pergamon
press ,Oxford , England , 1987 : P. 715-735.

- [2] Hine J, Yeh CY. Equilibrium in formation and conformational isomerization of imines derived from isobutyraldehyde and saturated aliphatic primary amines. *Journal of the American Chemical Society*. 1967 May;89(11):pp 2669-2676.
- [3] Sarkar A.R., Mandal S., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem* : 50, 2008 : P. 1477.
- [4] Prakash D., Kumar C., Gupta A., Prakash S. and Singh K. , "J. Indian Chem. Soc.", (85), 2008 : P. 252-256.
- [5] Liu J., Wu B., Zhang B. and Liu Y., "Turk J.Chem.", (30), 2006 : P.41.
- [6] Ahmed AA, Aliyu HN. Synthesis, structural characterization and antimicrobial potency of anthranilic acid based Mn (II) Schiff base complex. *Chem. Res. J*. 2019;4:54-6.
- [7] ALZHRANI AA, JAMMALI M, EL MANNOUBI IN, ZABIN SA. Molluscicidal and antimicrobial activity of binary mononuclear metal complexes of bidentate azomethine ligands based on anthranilic acid. *Int J Biol Pharm Allied Sci*. 2019;8:319-41.
- [8] Mounika K, Pragathi A, Gyanakumari C. Synthesis characterization and biological activity of a Schiff base derived from 3-ethoxy salicylaldehyde and 2-amino benzoic acid and its transition metal complexes. *Journal of scientific research*. 2010 Aug 24;2(3):513.
- [9] Abd El-Lateef HM, Shaaban S, Khalaf MM, Toghyan A, Shalabi K. Synthesis, experimental, and computational studies of water soluble anthranilic organoselenium compounds as safe corrosion inhibitors for J55 pipeline steel in acidic oilfield formation water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021 Sep 20;625:12689
- [10] Mehetre AR. Ultrasonic Synthesis of Rare Earth Schiff Base Complexes and Their Biological Study. *Journal of Interdisciplinary Cycle Research*,2021 June 13;4 : 777.
- [11] Kalluru S, Dammu LK, Nara SK, Nimmagadda VV. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SCHIFF BASE, 3-HYDROXY-4-(3-HYDROXY BENZYLIDENE AMINO) BENZOIC ACID AND THEIR Ni (II) AND Zn (II) METAL COMPLEXES. *Journal of Advanced Scientific Research*. 2023 Jan 31;14(01):35-9.

[12] Boussadia A, Beghidja A, Gali L, Beghidja C, Elhabiri M, Rabu P, Rogez G. Coordination properties of two new Schiff-base phenoxy-carboxylates and comparative study of their antioxidant activities. *Inorganica Chimica Acta*. 2020 Aug 1;508:119656.

تحليل اتجاهات تدفق اللافا في جنوب الفالق المشرقي في سوريا ومدلولها الباليوتوبوغرافي

د. عبد الكريم العبد الله*

المخلص

بينت دراسة اتجاهات تدفق اللافا البليوسينية في جوار الفالق المشرقي (هضبة حمص وجنوب السلسلة الساحلية) أنها كانت نحو الغرب ونحو الشرق بشكل رئيس. في هضبة حمص البازلتية شرق الفالق المشرقي سيطر اتجاهان رئيسان للتدفق وهما متساويان بالنسبة، الأول نحو الغرب والثاني نحو الشرق واتجاهان أقل أهمية للتدفق الأول نحو الجنوب الشرقي والثاني نحو الجنوب. في جنوب السلسلة الساحلية، يظهر اتجاهان رئيسان لتدفق اللافا؛ اتجاه رئيس مسيطر نحو الجنوب الغربي واتجاه رئيس نحو الغرب، مع اتجاهات أقل أهمية نحو الجنوب والجنوب الشرقي ونحو الشرق. بين تحليل اتجاهات تدفق اللافا أن المنطقة كانت في زمن ما قبل البليوسين تتميز بانحدارات طبوغرافية عامة لهضبة حمص في أغلبها نحو الشرق ونحو الغرب بالتساوي، مع وجود انحدارات طبوغرافية أقل أهمية نحو الشمال ونحو الجنوب، وتتميز السلسلة الساحلية بانحدارات طبوغرافية في أغلبها نحو الجنوب الغربي ونحو الغرب، مع وجود انحدارات طبوغرافية أقل أهمية نحو الشرق ونحو الجنوب، ومعدومة نحو الشمال، في هذه الفترة كان نطاق الفالق المشرقي منطقة منخفضة طبوغرافياً. تبين منحنيات التسوية الباليوتوبوغرافية في زمن البليوسين الأسفل وجود منطقة ناهضة تشابه الشكل الطبوغرافي الحالي، وتبدي أماكن رئيسة لجريانات اللافا مع عدة مصادر لجريانات البازلت وأن المنطقة نهضت بمقدار 150ممنذ زمن تدفق اللافا.

الكلمات المفتاحية: تدفق اللافا- الباليوتوبوغرافيا- الفالق المشرقي- السلسلة الساحلية- هضبة حمص

*أستاذ مساعد في قسم الجيولوجيا بكلية العلوم- جامعة تشرين-سوريا. abdulkarim.alabdalla@lattakia.edu.sy

Analyses of lava flow directions in the southern Levant Fault in Syria and its paleotopographic indices.

Abdulkarim Alabdalla*

ABSTRACT

A study of the Pliocene lava flow directions in the vicinity of southern Levant Fault (Homs Plateau and the southern coastal range) showed that they were mainly towards the west and towards the east. In the basaltic Homs Plateau east of the Levant Fault, there are two main dominant flow directions that are equal in proportion, the first towards the west and the second towards the east, and two less important flow directions, the first towards the southeast and the second towards the south. In the southern coastal range west of the Levant Fault, there are two main lava flow directions, a main dominant direction towards the southwest and a main direction towards the west, with less important directions towards the southeast and east. Analysis of lava flow directions showed that the area was uplifted in the pre-Pliocene time with general topographic slopes of the Homs Plateau mostly towards the east and west equally, with less significant topographic slopes towards the north and south, and general topographic slopes in the Coastal Range mostly towards the southwest and west, with less significant topographic slopes towards the east and south, and none towards the north, while the Levant Fault zone topographically was a depression area. Paleotopographic settlement curves in the Lower Pliocene era show the existence of a rising area similar to the current topographic shape, Lower Pliocene paleotopographic contour lines show the existence of uplifted area similar to the current topographic shape, and show main locations for lava flows with several sources of basalt flows and that the region has generally been uplifted by 150m since the the time of lava flow.

Keywords: lava flow- paleotopography-Levant Fault- Homs plateau-Coastal Range

*Assistant Professor at department of geology, faculty of sciences, Tishreen university-Syria

مقدمة:

تعد الحمم البركانية عبارة عن مزيج من الصخور المنصهرة والبلورات والغازات التي تخرج إلى سطح الأرض نتيجة للنشاط البركاني السريع. تتحرك هذه الحمم على سطح الأرض بفعل الجاذبية (Parfitt and Wilson، 2008، Harris and Rowland، 2015) من فتحة بركانية، أو عن طريق تراكم الصهارة الساخنة والمجزأة التي قد تشكل تدفقات حمم بركانية بدون جذور (Parfitt and Wilson، 2008). يتم التحكم في تمدد تدفق الحمم البركانية بواسطة التضاريس الموجودة مسبقاً التي تسير وفقها اللافا (Proietti et al.)، (2009) وتميل إلى إتباع المنخفضات الطبوغرافية (Fink، Gregg and Parfitt، 2000; and Wilson، 2008).

بينت دراسة الأحداث البركانية في حقب الحياة الحديثة على طول منطقة الفالق المشرقي (الممثلة بالمقاطعة البركانية المشرقية Levantine Volcanic Province) أن التدفقات البركانية حدثت خلال العصر الميوسيني - الهولوسيني (Mor 1993) مع وجود فجوة في النشاط بين 16 و 8.5 مليون سنة (Mouty et al. 1992). توزع النشاط البركاني بشكل رئيسي على مناطق: هضبة حرات الشام وهضبة حمص البازلتية وتمتد حتى وادي قاراصوه شمالاً وبراكين الصفيحة العربية والجزء الجنوبي من حزام بيتلس. حدثت الثورات البازلتية في حرات الشام على ثلاث فترات: 26-22 مليون سنة، 18-13 مليون و 7 إلى 0.5 مليون سنة (Mor 1993). أما البركنة في هضبة حمص فأرخت بين 6.5 و 2 مليون سنة (Rukieh 1991& Rukieh et al. 1994; Mouty et al. 1992; Sharkov et al. 1994; Butler et al. 1997; 1998). فيما تم تأريخ البركنة في الغاب بين 2 و 1.1 مليون سنة (Heimann et al. 1998). ترتبط البركنة في شرق الفالق المشرقي بذوبان جزئي ثابت الحرارة في الليتوسفير (Polat et al. 1997; Adiyaman and Chorowicz 2002). تتمثل البركنة في هضبة حمص من مستويات من البازلت تصل سماكتها إلى 850 م مكونة بشكل أساسي من تدفقات رقيقة (1م) إلى سمكية (13م) مع فواصل من توضعات بيروكلاستية ومستويات من اللاتريت الأحمر (Rukieh et al. 1994). تتوضع الصخور البركانية بعدم توافق فوق كربونات الألبسيان-

ألبان والسينومانيان في الجانب الشرقي من الفالق المشرقي، أما في الغرب فتغطي الصخور الكربوناتية العائدة للجوراسي حتى التورونيان (Ponikarov et al. 1966). يشير هذا الاختلاف في صخور الأساس تحت البازلت على جانبي الفالق إلى أن الجزء الغربي من الفالق كان ناهضاً بالفعل عند حدوث الثورات البركانية (Butler and Spencer 1999).
أهمية البحث و أهدافه:

ترافق نشاط نطاق الفالق المشرقي في سوريا مع عملية نهوض كبيرة (Gomez et al. 2006) ومع نشاط بركاني خلال النيوجين. إن تدفق الحمم البركانية وانتشارها مرهون بالسطح التضاريسي الناهض الموجود مسبقاً، مدفوعاً بالجاذبية الأرضية نحو المنخفضات الطبوغرافية. لذلك فإن تحليل اتجاهات التدفق هذه يعكس وجود سطح تضاريسي قديم له علاقة بنهوض المنطقة قبل عملية تدفق الحمم، مما يسهم بتأريخ النهوض ومسببه.
يهدف البحث إلى:

1- تحليل اتجاهات تدفق اللافا.

2- رسم خارطة لقاعدة التوضعات البازلتية أي السطح الباليوطفوغرافي للمنطقة وتحليله وبناء تصور باليوجيومورفولوجي لجنوب السلسلة الساحلية عند تشكل الفالق المشرقي.

مواده و طرائق البحث:

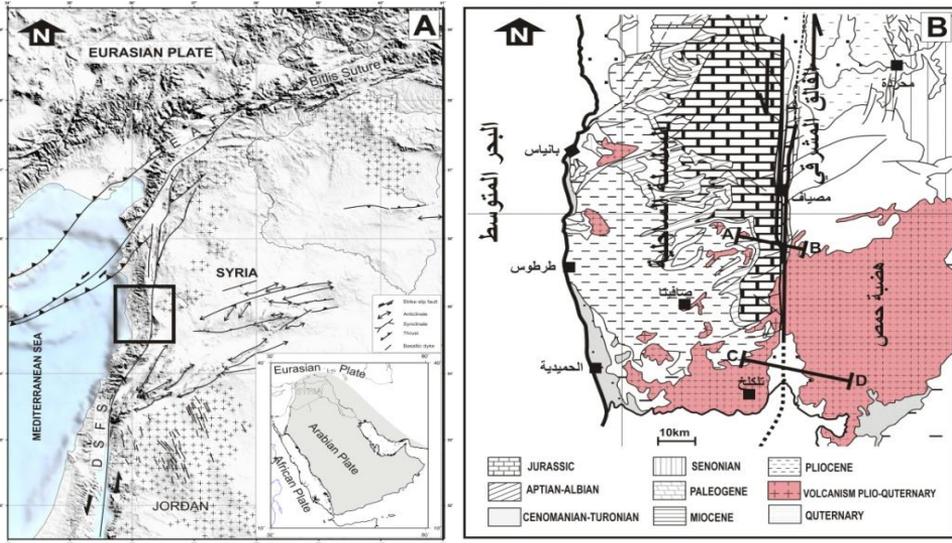
تقوم خطة البحث على تحليل الوضعية الفراغية لمستويات البازلت من الخرائط الجيولوجية لمنطقة البحث وتحليل اتجاهات تدفق اللافا من خلال رسم وردات اتجاه التدفق التي تعكس سموت الميل للسطح الطبوغرافي القديم. كذلك تحديد ارتفاعات قاعدة التوضعات البازلتية بمساعدة نموذج الارتفاع الرقمي لمنطقة الدراسة من أجل رسم خارطة تقريبية للسطح الباليوطفوغرافي ما قبل تدفق اللافا وتحليله.

الإطار الجيولوجي:

تقع منطقة الدراسة في شمال غرب الصفيحة العربية ويقطعها الفالق المشرقي، إلى الجنوب من السلسلة الساحلية السورية (الشكل 1-A). تمتد منطقة الدراسة على ست رقع من الخرائط الجيولوجية بمقياس 1/50000 وهي بانياس ومصياف وصافيتا والحسن وتلكلخ وحلبا- الحميدية. يقطع منطقة الدراسة في منتصفها منظومة صدع شرق المتوسط (الفالق المشرقي)

ذو الحركة الإزاحية الجانبية اليسارية (Matar 1990 & 1993; Walley, 1994; Bosworth and Strecker 1997; McClusky et al. 2003).

تعد منطقة الدراسة جزءاً من بنيتين رئيسيتين وهما السلسلة الساحلية والفالق المشرقي: السلسلة الساحلية: وتمثل طي ذو محور N-S غير متناظر مقطوع من الشرق ببنية انهدام الغاب والفالق المشرقي بارتفاع أعظمي 1560م . تتألف السلسلة من رسوبيات ميزوزوية وسينوزوية تميل نحو الغرب في نصفها الشمالي وفي جنوبها تميل الطبقات نحو الجنوب تحت منخفض حمص حيث تغطي الرسوبيات ببركنة بليوسينية (Ponikarov, 1966). اعتبرت بنية الساحلية من قبل عدة باحثين (Brew et al. 2001a-b; Gomez et al. 2004-2006; Walley, 1994) كجزء من القوس السوري الكريتاسي-الباليوجيني، ونهضت السلسلة الساحلية في السينوزوي عموماً حسب (Gomez et al. 2006).

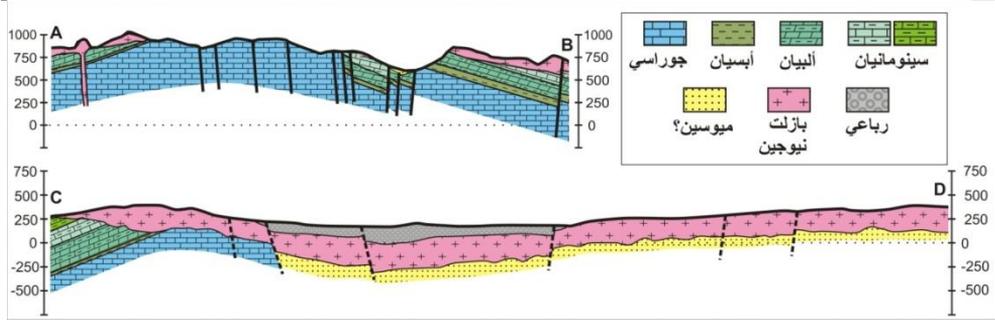


الشكل 1: موقع منطقة الدراسة. A- خارطة بنيوية تبين موقع المنطقة المدروسة (A) (Ponikarov 1966). B- خارطة جيولوجية لمنطقة الدراسة (2008).

الفالق المشرقي: وهو البنية الأوضح مورفولوجياً في سوريا ويفصل السلسلة الساحلية عن هضبة حلب. وهو نطاق نشط زلزالياً ذو اتجاه شمال - جنوب يمتد حوالي 800 كم من خليج العقبة جنوباً وحتى جبال طوروس شمالاً (Quennell, 1958). يمر الجزء الشمالي

من الفالق المشرقي في سوريا ويكون اتجاهه N-S ويتميز ببنية مورفولوجية رئيسية هي حوض الغاب. إن عمر ظهور الفالق المشرقي بدقة هو موضع جدل علمي ولكن على اختلاف الآراء حوله فإن جميعها تتفق على عمر عام هو النيوجين وبعض الباحثين يعطيه عمر الميوسين الأسفل (Freund et al. 1987). بالنسبة لـ (Giannerini et al. 1988) فقد اعتبر أن الفالق تشكل في مرحلتين في الميوسين والبليو- رباعي مع وجود مرحلة استراحة في النشاط التكتوني بينهما، حسب (Al Abdalla، 2008) فقد تشكل الفالق المشرقي في نهاية الميوسين. إن الإزاحة الكلية على جنوب هذا الفالق هي 107 كم (Quennell، 1983)، و اعتبر (Brew et al. 2001a) أن الإزاحة على الجزء الشمالي للفالق المشرقي هي 20-25 كم منذ الميوسين-البليوسين.

ستراتغرافيا: يتكشف في منطقة البحث صخور من أعمار تمتد من الجوراسي وحتى الكريتاسي (السينومانيان)، بالإضافة إلى صخور بركانية واسعة الانتشار خصوصاً في شرق المنطقة (الشكل 1-B والشكل 2). تتركز تكشفات الجوراسي في منطقة الدراسة في القسم الشرقي مشكّلة قمم الجبال وتمتد باتجاه الغرب ضمن بعض الأودية ويمكن أن نميز فيها: الجوراسي الأدنى والأوسط المشكل من صخور كلسية وكلسية دلوميتية قاسية إلى متوسطة القساوه (Ponikarov، 1966). أما الجوراسي الأعلى قليل السماكة ويتكون من حجر كلسي مع تداخلات غضارية. تنتشر تشكيلات الكريتاسي من القمم الساحلية في الشرق حتى قرب السهل الساحلي في الغرب على طول منطقة الدراسة (Ponikarov، 1966) تبدأ من الأبيسان الأسفل بمارل وكلس مارلي أخضر اللون ثم من تعاقبات كلسية غضارية ومارل وكلس مع بعض المستويات السيليسية. أما النيوجين فيتكون بشكل عام من صخور بركانية المنشأ من عمر البليوسين (Ponikarov، 1966) التي ترتبط بالصدوع التابعة للفالق المشرقي (Mouty et al. 1992; Sharkov et al. 1994)، و تتراوح أعمارها المطلقة وسطياً بين 4 و 4،5 مليون سنة (Lustrino and Sharkov 2006). يبين الشكل 2 ارتباط منشأ البركنة بالفوالق في جوار الفالق المشرقي.



الشكل 2: مقطعان جيولوجيان في منطقة الدراسة يوضحان بنية المنطقة التي تشكل طياً محدباً مقطوع بعدد من الفوالق، وكذلك مستويات البازلت المتوضعة وفق سطح حتي فوق طبقات الجوراسي والكريتاسي. موقع المقطعين في الشكل 1. (معدل عن Adjman et al. 1982).

النتائج والمناقشة:

تم في هذا العمل تحليل 108 سمت ميل وجهة ميل تدفق اللافا في 108 نقطة مدونة في خرائط المنطقة من مقياس 50000/1 وهي مبينة على خارطة الشكل 3. حيث تم تحليل اتجاهات التدفق وتحليلها من وجهة نظر مورفولوجية.

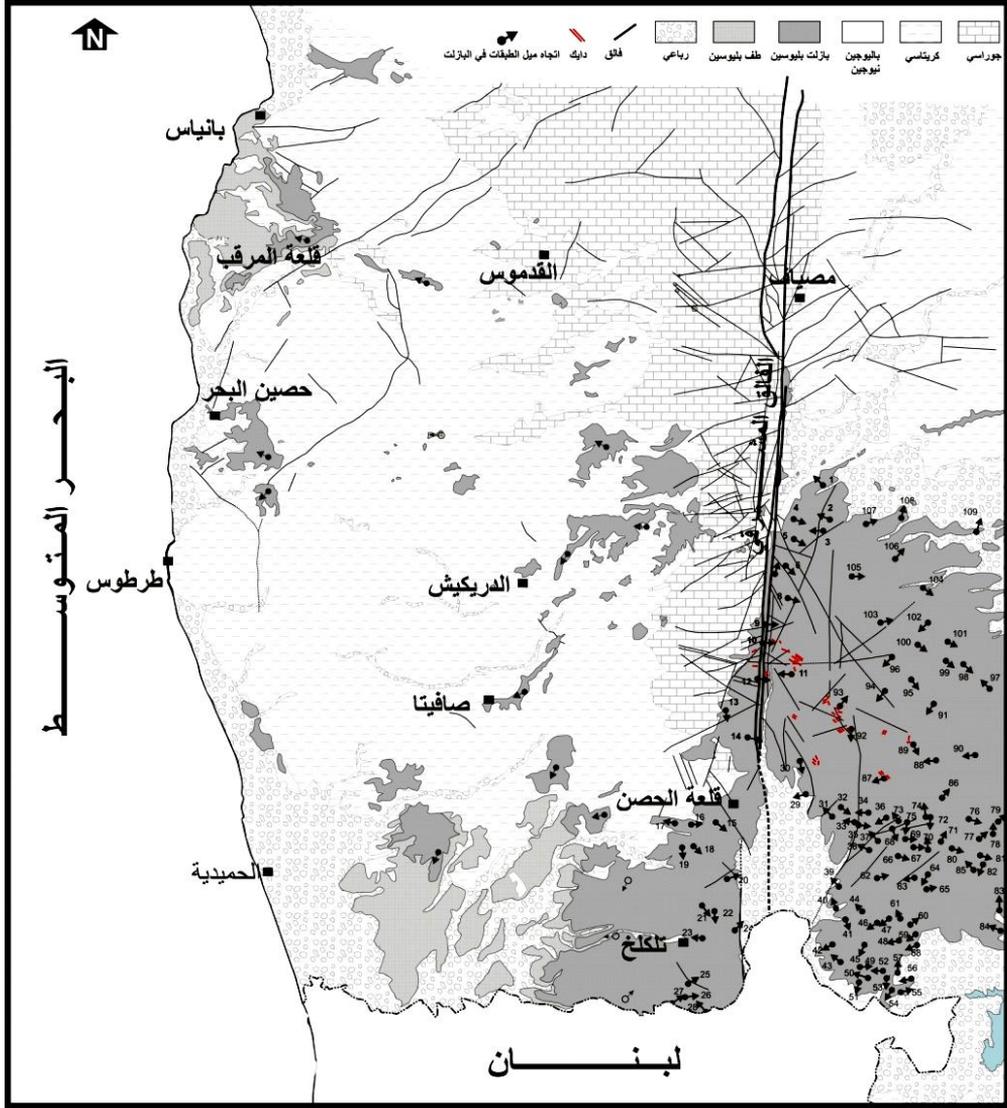
تحليل اتجاهات تدفق اللافا:

تبدي ورده اتجاه تدفق اللافا ومخطط الكثافة النقطي الموافق (الشكل 4)، على كامل منطقة البحث في كلا الجانبين الشرقي والغربي للفاالق المشرقي، الاتجاهات التالية:

1- اتجاهان رئيسان للتدفق الأول نحو الغرب وهو المسيطر (255N - 285N) وفق بيك 275N والثاني نحو الشرق (075N - 115N) وفق بيك 090N.

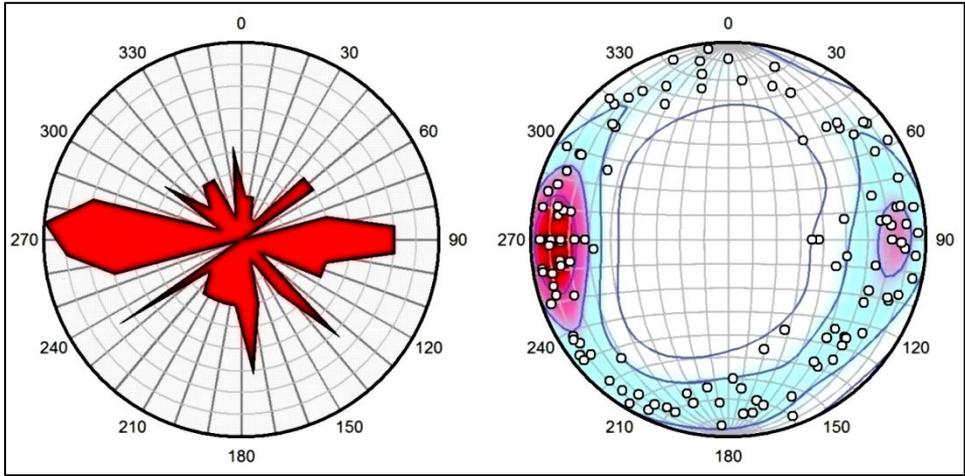
2- اتجاهان أقل أهمية للتدفق من الاتجاهين السابقين الأول نحو الجنوب الشرقي محدد وفق بيك (135N) والثاني عريض الاتجاه نحو الجنوب والجنوب الغربي (165N-235N) وبيدي بيك نحو (175N) و بيك آخر نحو (235N).

3- اتجاهات ثانوية للتدفق (050N و 355N و 305N و 330N).



الشكل 3: خارطة انتشار الصبات البازلتية البليوسينية في جنوب الفالاق المشرقي وجواره مبيناً عليها اتجاهات تدفق اللافا. (الباحث).

لفهم أفضل لاتجاهات التدفق المبينة سابقاً تم تحليل البيانات جغرافياً وفق منطقتين؛ المنطقة الواقعة إلى الشرق من الفالاق المشرقي الممتلة بهضبة حمص البازلتية، والمنطقة الواقعة إلى الغرب منه والممتلة بالقسم الجنوبي للسلسلة الساحلية. تبدي وردة اتجاه تدفق اللافا ومخطط الكثافة النقطي الموافق في شرق الفالاق المشرقي (الشكل 5) الاتجاهات التالية:



الشكل 4: وردة اتجاه تدفق الالفا العامة لكامل منطقة البحث. (الباحث).

1- اتجاهان رئيسان مسيطران للتدفق وهما متساويان بالنسبة، الأول نحو الغرب وهو (255N - 285N) وفق ببيك 265N والثاني نحو الشرق (075N - 115N) مع ببيك رئيسي 095N وبيك أصغر 115N.

2- اتجاهان أقل أهمية للتدفق من الاتجاهين السابقين الأول نحو الجنوب الشرقي محدد وفق ببيك (135N) والثاني نحو الجنوب (175N-215N).

3- اتجاهات ثانوية للتدفق (050N و 355N و 305N - 335N).

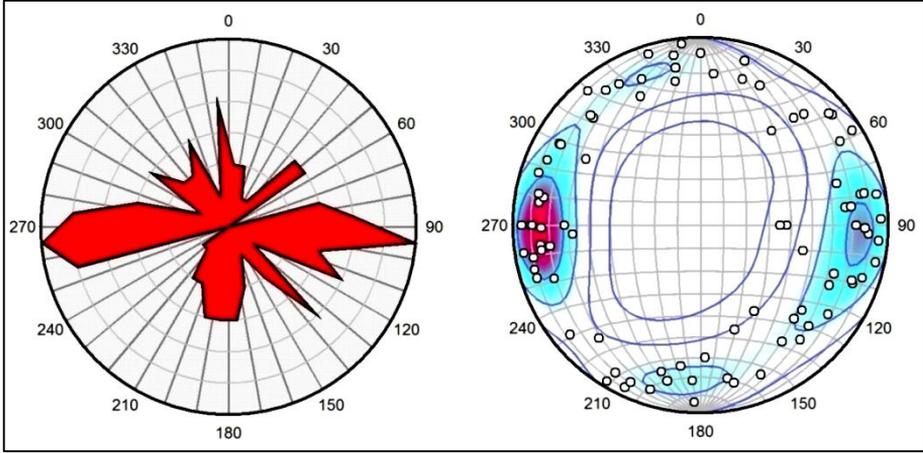
تبدي هذه الاتجاهات تشابهاً كبيراً مع وردة اتجاه تدفق الالفا العامة (الشكل 4) مع فروق بسيطة حيث تكون نسبة الاتجاهين الرئيسين متساوية في وردة اتجاه تدفق الشكل 5، في حين يكون اتجاه التدفق نحو الغرب هو المسيطر في وردة اتجاه التدفق العامة، كذلك يختفي اتجاه التدفق 235N الظاهر في وردة اتجاه التدفق العامة من القسم الشرقي للمنطقة (الشكل 5).

من الجانب الآخر تبدي وردة اتجاه تدفق الالفا ومخطط الكثافة النقطي الموافق في السلسلة الساحلية غرب الفالق الشرقي (الشكل 6) شكلاً مختلفاً عن وردة الاتجاه العامة للتدفق، ويظهر فيها الاتجاهات الآتية:

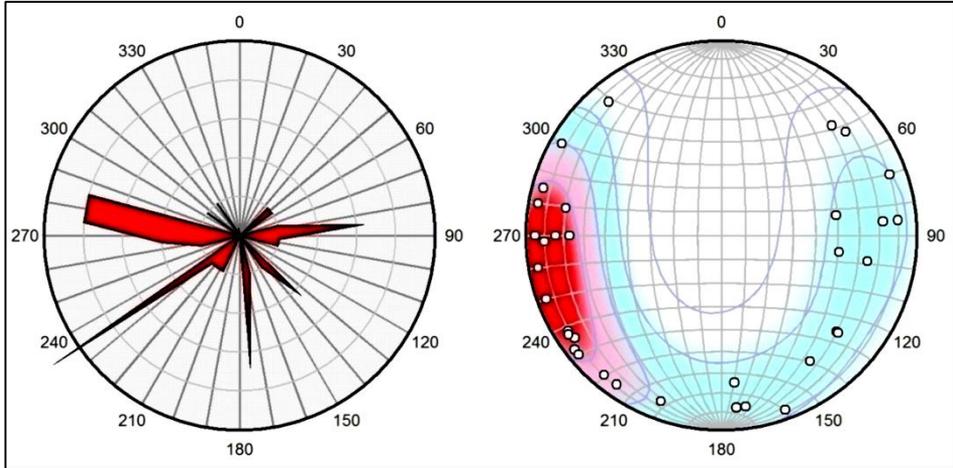
تحليل اتجاهات تدفق الالفا في جنوب الفالق المشرقي في سوريا ومدلولها الباليوطوبوغرافي

1-- اتجاهان رئيسان لتدفق الالفا؛ اتجاه مسيطر 235N نحو الجنوب الغربي واتجاه رئيس (275N - 285N) نحو الغرب.

2- اتجاهات أقل أهمية للتدفق من الاتجاهين السابقين؛ نحو الجنوب محدد وفق بيك (175N) ونحو الجنوب الشرقي محدد وفق بيك (135N) و نحو الشرق محدد وفق بيك (085N).



الشكل 5: وردة اتجاه تدفق الالفا في هضبة حمص البازلتية شرق منطقة البحث. (الباحث).



الشكل 6: وردة اتجاه تدفق الالفا في جنوب السلسلة الساحلية غرب منطقة البحث. (الباحث).

المؤشر الباليوطوبوغرافي:

كما ذكرنا سابقاً، فإنه يتم التحكم في انتشار وتوجه تدفق اللافا بواسطة التضاريس الموجودة مسبقاً حيث أن تقدم تدفقات الحمم البركانية مدفوع بالجاذبية وتميل إلى إتباع المنخفضات الطبوغرافية. وبالتالي فإن وردات اتجاه تدفق اللافا البليوسينية المبينة سابقاً تعكس الميول في السطح التضاريسي الذي كان موجوداً مباشرة قبل تدفق الحمم. وبناءً عليه يبين السطح التضاريس ما قبل البليوسيني ما يلي:

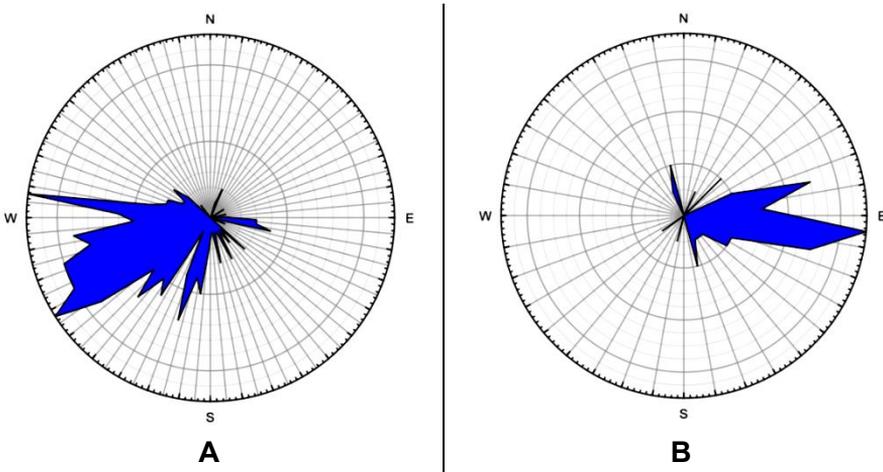
1- تؤكد على أن منطقة هضبة حمص البازلتية إلى الشرق من الفالق المشرقي كانت ناهضة في زمن ما قبل البليوسين، مع انحدارات طبوغرافية عامة في أغلبها نحو الشرق ونحو الغرب بالتساوي، مع وجود انحدارات طبوغرافية أقل أهمية نحو الشمال ونحو الجنوب. 2- كانت منطقة جنوب السلسلة الساحلية إلى الغرب من الفالق المشرقي ناهضة في زمن ما قبل البليوسين مع انحدارات طبوغرافية عامة في أغلبها نحو الجنوب الغربي ونحو الغرب، مع وجود انحدارات طبوغرافية أقل أهمية نحو الشرق ونحو الجنوب، ومعدومة نحو الشمال.

3- كان نطاق الفالق المشرقي بين المنطقتين السابقتين منطقة منخفضة طبوغرافياً بسبب وجود تدفق لللافا نحوه من المناطق المجاورة له من الشرق والغرب؛ من هضبة حمص حيث يوجد اتجاه رئيس (265N) لتدفق اللافا نحو الغرب (الشكل 4)، ومن السلسلة الساحلية حيث يوجد اتجاه ثانوي (085N) لتدفق اللافا نحو الشرق (الشكل 5).

يرتبط السطح الطبوغرافي الناهض في المنطقة قبل تدفق اللافا البليوسينية بالنشاط التكتوني في المنطقة والممثل بتشكل الفالق المشرقي في سوريا. إن دراسة وضعية الطبقات والتشكيلات الرسوبية وميولها في المنطقة تبين وجود علاقة بينها وبين الميول الطبوغرافية في جوار الفالق المشرقي. يمثل الشكل 7 وردات سمت ميل الطبقات في السلسلة الساحلية في غرب الفالق المشرقي وهضبة حمص في شرقه.

تميل الطبقات والتشكيلات الرسوبية بحسب الخرائط الجيولوجية لجنوب السلسلة الساحلية نحو الجنوب الغربي والغرب بشكل رئيس وفق سموت ميول تتوافق مع بيك 238N وبيك 275N ووفق بيك 195°N بشكل أقل أهمية (الشكل 7-A). وهذا يتوافق تماماً مع اتجاه تدفق اللافا والانحدارات الطبوغرافية في السلسلة الساحلية (الشكل 6). فيما تميل الطبقات

والتشكيلات الرسوبية في هضبة حمص نحو الشرق وفق سموت ميول تتراوح بين 065N و 120°N مع بريك رئيس 095°N (الشكل 7-B)، وهذا يتوافق مع اتجاه تدفق اللافا الانحدارات الطبوغرافية لهضبة حمص نحو الشرق فقط (الشكل 5)، أما اتجاه تدفق اللافا والانحدارات الطبوغرافية لهضبة حمص نحو الغرب فلا ترتبط بميول التشكيلات الصخرية وإنما تفسر بوجود منخفضات طبوغرافية غرب هضبة حمص أي في نطاق الفالق المشرقي.



الشكل 7: وردتي سمت ميول الطبقات في منطقة الدراسة: A: جنوب السلسلة الساحلية (194 قياس) - B: هضبة حمص (41 قياس). (الباحث).

تشكل ميول الطبقات في السلسلة الساحلية وهضبة حمص طياً محدباً واسعاً ذو محور N-S (الشكل 2) مع تغريق المحور نحو الجنوب وهذا المحور موازي للفالق المشرقي الذي يقطع قمة المحدب ويسبب هبوطه على شكل انهدام متطاول، وما يدل على وجود هذا الانهدام تراكمات من توضعات حطامية كونغلو ميراتية وسيلتية قارية من عمر أعلى الميوسين_البليوسين على طول الفالق المشرقي من شمال قلعة الحصن حتى مصياف وتقع تحت التوضعات البازلتية (Adjamian et al., 1982; Adjamian et al., 1984). وهذا يؤكد أن الفالق المشرقي كان موجوداً وأثر في مورفولوجية سطح الأرض قبل تدفق اللافا في البليوسين الأسفل، أي أنه تشكل في الميوسين الأعلى، وهذا العمر يتوافق مع

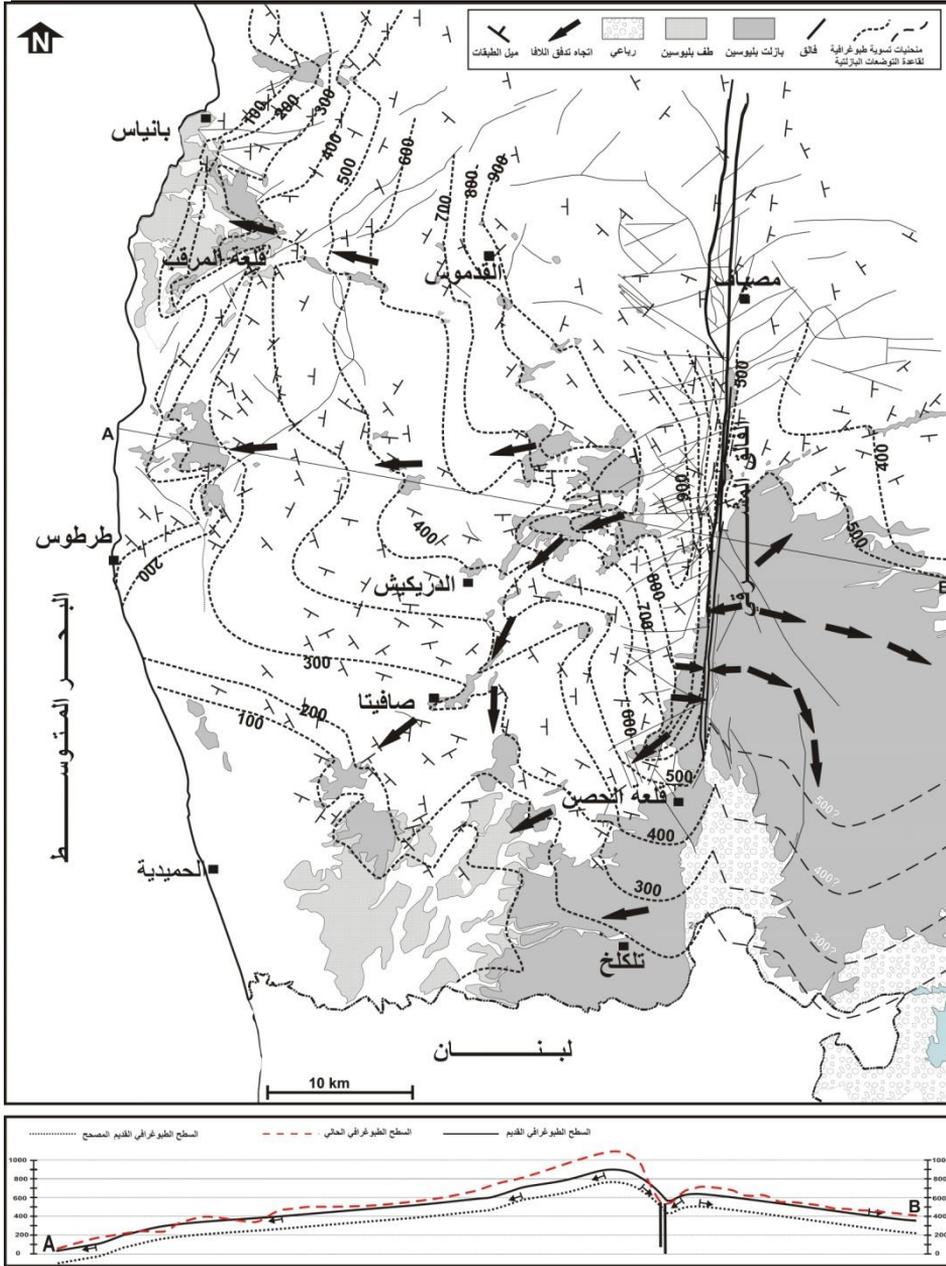
عمر تشكل الطي ذو المحور N-S للسلسلة الساحلية المترافق مع نشوء الفالق المشرقي بحسب (Al Abdalla, 2008).

للحصول على خارطة تقريبية عامة للسطح الطبوغرافي القديم ما قبل تدفق اللافا قمنا بأخذ ارتفاعات قاعدة المستويات البازلتية في المنطقة بمساعدة نموذج الارتفاع الرقمي، ثم بالوصل بين الارتفاعات المتساوية تم الحصول على منحنيات تسوية طبوغرافية تظهر الشكل الطبوغرافي لسطح الأرض بشكل عام قبل تدفق اللافا (الشكل 8). هذه الارتفاعات تمثل السطح الطبوغرافي القديم مضافاً إليه النهوض اللاحق لتدفق اللافا خلال البليوسين-رباعي. تبين منحنيات التسوية الطبوغرافية في خارطة الشكل 8 وجود منطقة ناهضة متطاولة بشكل موازي للفاالق المشرقي في شرق السلسلة الساحلية يكون فيها الانحدار الطبوغرافي في الشرق بين 14° و 20° درجة نحو الشرق أما في الغرب فيكون الانحدار لطيفاً لا يتجاوز 8° درجة نحو الغرب والجنوب الغربي، وتبدي الخارطة أماكن رئيسة لجريانات اللافا منها؛ من شمال شرق منطقة الدريكيش باتجاه الجنوب الغربي نحو صافيتا ومنها نحو الجنوب والجنوب الغربي باتجاه الحميدية، من غرب منطقة القدموس باتجاه الغرب نحو بانياس وقلعة المرقب، وكذلك في هضبة حمص في معظم الاتجاهات (الشكل 8).

يقترح الشكل الطبوغرافي لقاعدة البازلت والمقطع الطبوغرافي المرافق في الشكل 8 وجود عدة مصادر لجريانات البازلت وهي هضبة حمص ونطاق الفالق المشرقي، شمال شرق منطقة الدريكيش وصافيتا وجوار قلعة المرقب وبانياس، وكذلك يقترح وجود طي محدب موافق للشكل الطبوغرافي الموضح في مقطع الشكل 8 ذو محور عام شمال-جنوب مواز للفاالق المشرقي.

هذه الارتفاعات تمثل السطح الطبوغرافي القديم مضافاً إليه النهوض اللاحق لتدفق اللافا خلال البليوسين-رباعي. يقدر مقدار النهوض من خلال علاقة منسوب البحر مع تدفق اللافا في بداية زمن البليوسين وارتفاعه الحالي، تشير البيانات الستراتغرافية في مناطق النقاء الصبات البازلتية مع الرواسب البحرية الشاطئية كما في شرق حصين البحر لارتفاع حالي 200م، أي أن منسوب البحر 0م كان يقع عند هذا الارتفاع، وكان منسوب البحر في بداية زمن البليوسين يزيد عن المنسوب الحالي بـ 50م (Kominz 1977, Vial et al.).

2008)، مما يشير إلى مقدار النهوض بحدود 150م منذ ذلك الزمن، وهذا يسمح برسم السطح الباليوطوبوغرافي لقاعدة البليوسين بوضعه الصحيح بالنسبة للسطح الطبوغرافي الحالي (مقطع الشكل 8). وهذا ما يشير إلى استمرار نشاط الفالق المشرقي ونهوض السلسلة الساحلية المرافق له في البليوسين-حالي.



الشكل 8: خارطة تقريبية للسطح الطبوغرافي القديم ما قبل تدفق الالفا البليوسينية. (الباحث).

الاستنتاجات والتوصيات:

1- بينت دراسة اتجاهات تدفق اللافا في كامل منطقة الدراسة، على كلا جانبي الفالق المشرقي الشرقي والغربي، وجود اتجاهان رئيسان للتدفق الأول نحو الغرب وهو المسيطر والثاني نحو الشرق واتجاهان أقل أهمية نحو الجنوب الشرقي ونحو الجنوب والجنوب الغربي. في هضبة حمص شرق الفالق المشرقي هناك اتجاهان رئيسان مسيطران للتدفق وهما متساويان بالنسبة، الأول نحو الغرب والثاني نحو الشرق واتجاهان أقل أهمية للتدفق الأول نحو الجنوب الشرقي والثاني نحو الجنوب. في جنوب السلسلة الساحلية غرب الفالق المشرقي يظهر اتجاهان رئيسان لتدفق اللافا اتجاه رئيس مسيطر نحو الجنوب الغربي واتجاه رئيس نحو الغرب، مع اتجاهات أقل أهمية نحو الجنوب والجنوب الشرقي ونحو الشرق.

2- بين تحليل اتجاهات تدفق اللافا أن منطقة هضبة حمص البازلتية إلى الشرق من الفالق المشرقي كانت ناهضة في زمن ما قبل البليوسين مع انحدارات طبوغرافية عامة في أغلبها نحو الشرق ونحو الغرب بالتساوي، مع وجود انحدارات طبوغرافية أقل أهمية نحو الشمال ونحو الجنوب، فيما كانت منطقة السلسلة الساحلية إلى الغرب من الفالق المشرقي ناهضة مع انحدارات طبوغرافية عامة في أغلبها نحو الجنوب الغربي ونحو الغرب، مع وجود انحدارات طبوغرافية أقل أهمية نحو الشرق ونحو الجنوب، ومعدومة نحو الشمال، أما نطاق الفالق المشرقي بين المنطقتين السابقتين فكان منطقة منخفضة طبوغرافياً بسبب تدفق اللافا نحوه من المناطق المجاورة له من الشرق والغرب.

3- يوجد توافق بين ميول الطبقات والتشكيلات الرسوبية في السلسلة الساحلية وهضبة حمص، التي تشكل طياً محدباً واسعاً ذو محور N-S، مع الانحدارات الطبوغرافية فيها، عدا غرب هضبة حمص قرب نطاق الفالق المشرقي حيث يوجد انهدام سبب انخفاضاً طبوغرافياً. وهذا يؤكد أن الفالق المشرقي كان موجوداً وأثر في مورفولوجية سطح الأرض قبل تدفق اللافا في البليوسين الأسفل.

4- تبين منحنيات التسوية الباليوطوبوغرافية في زمن البليوسين الأسفل وجود منطقة ناهضة تشبه الشكل الطبوغرافي الحالي وتبدي أماكن رئيسة لجريانات اللافا، ووجود عدة مصادر لجريانات البازلت وهي هضبة حمص ونطاق الفالق المشرقي، شمال شرق منطقة الدريكيش وصافيتا وجوار قلعة المرقب وبانياس. نهضت المنطقة عموماً منذ تدفق اللافا في البليوسين الأسفل بمقدار 150م.

يوصي البحث بإجراء دراسات مجهرية لتوجهة البلورات الفلزية في عينات البازلت والتي تبين اتجاهات تدفق اللافا بشكل دقيق ومحلي.

Referances

- AL ABDALLA, A. *Evolution Tectonique de la Plate-forme Arabe en Syrie depuis le Mésozoïque*. Thèse Doct. Université de Paris6. 2008, 302p.
- ADJAMIAN J., FAKYANI F. AND MOUNAJED Z. *The geology of Syria. scale 1:50000, Misyaf sheet*. Ministry of petroleum and mineral resources, Damascus. 1984.
- ADJAMIAN J., JAMAL N. E., SWIEDEH M., JALLAD Z., AND MOUNAJED Z. *The geology of Syria. scale 1:50000, Qalaat Al Housen sheet*. Ministry of petroleum and mineral resources, Damascus. 1982.
- ADIYAMAN, O. & CHOROWICZ, J. *Late Cenozoic tectonics and volcanism in the northwestern corner of the Arabian plate: a consequence of the strike-slip Dead Sea Fault Zone and lateral escape of Anatolia*. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 2002.117, 327–345.
- BOSWORTH, W., AND STRECKER, M. R. *Stress Field Changes in the Afro-Arabian Rift System during the Miocene to Recent Period*. Tectonophysics, 1997,278, p.47-62.
- BREW, G.; BARAZANGI, M.; AL-MALEH, A. K; AND SAWAF, T. *Tectonic and Geologic Evolution of Syria*. GeoArabia, 2001,b. 6, 4. p.573-616.
- BREW, G.,J; BARAZANGI M.; SAWAF T.; AL-IMAM A. AND ZAZA T. *Structure and tectonic devlopment of the Dead Sea Fault System and Ghab Basin in Syria*. Journal of the Geological Society, London, 2001a, 158, p.665-647.
- BUTLER, R.W. & SPENCER, S. *Landscape evolution and the preservation of tectonic landforms along the northern Yammouneh Fault, Lebanon*. In: Smith, B.J., Whalley, W.B. & Warke, P.A. (eds) Uplift, Erosion and Stability: Perspectives on Long-term Landscape Development. Geological Society, London, Special Publications, 1999.162, 143–156.
- BUTLER, R.W., SPENCER, S. & GRIFFITHS, H.M. *Transcurrent fault activity on the Dead Sea Transform in Lebanon and its*

- implications for plate tectonics and seismic hazard.* Journal of the Geological Society, London, 1997.154, 757–760.
- FERAUD, G.; GIANNERINI, G.; CAMPREDON, R. *Dyke swarms as paleostress indicators in areas adjacent to continental collision zones: examples from the European and northwest Arabian plates.* In H.C Halls, Fahring, W.F. (Eds), Mafic dyke swarms. Geological Association of Canada, special paper, 1987, p 237-278.
- GIANNERINI, G.; CAMPREDON, R.; FERAUD, G. and ABO ZAKHEM B. *Déformations intraplaques et volcanisme associé : exemple de la plaque arabe au Cénozoïque.* Bull. Soc. Géol., 1988, 6, p.937-947.
- GREGG, T. K. AND FINK, J. H. *A laboratory investigation into the effects of slope on lava flow morphology.* Journal of Volcanology and Geothermal Research, 2000. 96(3-4):145–159.
- GOMEZ, F.; KHAWLIE, M.; TABET, C.; DARKAL, A. N.; KHAIR, K. and BARAZANGI, M. *Neotectonics of the northern Dead Sea fault system in Lebanon and Syria based on SAR imagery and high resolution DEM data.* Earth Planet. Sci. Lett., 2006, 241, p.913-931.
- GOMEZ, F.; RADWAN, Y.; LAYYOUS, I.; DARKAL, A.; DARAWCHEH, R.; MEGRHRAOUI, M.; AL GHAZZI, R.; BARAZANGI, M. *Late Cenozoic and active transpression along the Dead Sea fault in northwestern Syria.* Tectonophysics Eos Trans, AGU, 2004, 85(47), p.17-26.
- HARRIS, A. J. AND ROWLAND, S. K. *Lava Flows and Rheology.* Number i. Elsevier Inc. 2015. second edition.321-342.
- HEIMANN, A., ROJAY, B., TOPRAK, V., *Neotectonic Characteristics of the Karasu Fault Zone, Northern Continuation of Dead Sea Transform in Anatolia (Turkey).* Third Int. Turkish Geol. Symp. Middle East Technical University, Ankara, 1998. p. 99.
- KOMINZ, M.A., J.V. BROWNING, K.G. MILLER, P.J. SUGARMAN, S. MISINTSEVA, AND C.R. SCOTSESE. *Late Cretaceous to Miocene sea-level estimates from the New Jersey*

- and Delaware coastal plain coreholes: An error analysis.* Basin Research .2008. 20:211–226.
- LUSTRINO, M. AND SHARKOV E.V. *Neogene volcanic activity of western Syria and its relationship with Arabian plate kinematics.* Journal of Geodynamics, 2006; 42, p.115-139.
- MATAR A. *Contribution a l'etude sismotectonique de la Syrie (Alghab).* Mémoire de thèse, Univ.J.Fourier, Grenoble 1, 1990; 216 p.
- MATAR; A. AND MASCLE G. *Cinématique de la faille du Levant au Nord de la Syrie: analyse microtectonique du fosse d'Alghab.* Geodin. Acta., 1993, 6, 3, p.153– 160.
- MC CLUSKY, S.; REILINGER, R.; MAHMOUD, S.; BEN SARI, D. AND TEALEB A. *GPS constraints on Africa (Nubia) and Arabia plate motions,* Geophys. J. Int., 155, 2003,p.126– 138.
- MOR, D., *A time-table for the Levant Volcanic Province, according to K-Ar dating in the Golan Heights.* J. Afr. Earth Sci. 1993.16, 223-234.
- MOUTY, M.; DELALOYE, M.; FONTIGNIE, D.; PISKIN, O. AND WAGNER, J.J. *The volcanic activity in Syria and Lebanon between Jurassic and Actual.* Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen, 1992, 72, 1, p.91-
- PARFITT, E. AND WILSON, L. *Fundamentals of Physical Volcanology.* John Wiley & Sons Ltd, Chicester, UK. 2008. p256.
- POLAT, A., KERRICH, R., CASEY, J.F. *Geochemistry of Quaternary basalts erupted along the East Anatolian and Dead Sea fault zones of Southern Turkey: implications for mantle sources.* Lithos. 1997.40, 55-68.
- PONIKAROV, V.P. *The geology of Syria. Geological Map of Syria, scale 1:200 000.* Lattakia-Hama sheet. Ministry of Industry, Syrian Arab Republic. 1966.
- PROIETTI, C., COLTELLI, M., MARSELLA, M., AND FUJITA, E. *A quantitative approach for evaluating lava flow simulation*

- reliability: LavaSIM code applied to the 2001 Etna eruption. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2009. 10(9):1-17.*
- RUKIEH, M., IBRAHIM, H. & HABIB, B. *Remote sensing and study of volcanism in the southern part of the coastal range and its deeply xenolites (Syria).* In: Second International Conference on Geology of the Arab World, Cairo, 22-26 January 1994. General Organisation of Remote Sensing, Damascus, 1994. 1-11.
- RUKIEH, M. *Report on the tectonism of the Western and Southern part of Syria and Lebanon by interpretation of space images. General Organisation of Remote Sensing, Damascus, 1991. 33.*
- QUENNEL, A.M. *Evolution of the dead sea rift: A review.* In: A.M. Abed and H.M. Khaled (Editors), *Geology of Jordan. Proc. Jordanian Geol. Soc. Conf., 1st (Amman), 1983, p.460-482.*
- QUENNEL, A.M. *The structural and geomorphic evolution of the Dead Sea Rift. Q. J. Geol. Soc. London, 1958, 114, p.1-24.*
- SHARKOV, E.V., CHERNYSHEV, I.V. & DEVYATKIN, E.V. ET AL. *New data on the geochronology of Upper Cenozoic plateau basalts from the northeastern periphery of the Red Sea rift area (Northern Syria). Doklady Earth Sciences, 1998. 358(1), 19-22.*
- SHARKOV E.V., CHERNYSHEV I.V., DEVYATKIN E.V., DODONOV A.E., IVANENKO, V.V.; KARPENKO, M.I.; LEONOV, Y.G.; NOVIKOV, V.M.; HANNA, S. AND KHATIB, K. *Geochronology of late Cenozoic basalts in western Syria, Petrology, 1994, 2, p.385-394.*
- VIAL P.R. MITCHUM R.M.JR. AND THOMPSON S. *Seismic stratigraphy and global changes of sea level, part4: global cycles of relative changes of sea level.* In *Seismic stratigraphy applications to hydrocarbon exploration.* Edited by C.E. Payton. American Association of Petroleum Geologists Memoir 26. 1977.
- WALLEY, C.D. *Some outstanding issues in the geology of Lebanon and their importance in the tectonic evolution of the Levant region.* Tectonophysics, 1994, 298.

