



DÜFED

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

Dicle University Journal of the Institute of Science and Technology



DÜFED 1(1), 1-10, 2012

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

Araştırma Makaleleri / Research Articles

- | | | |
|---|--|---------|
| 1 | Bögürhlen (Rubus caesius) meyvelerinden elde edilen ekstrakt ile çam ahşap, pamuklu ve yünlü kumaşların boyanma özelliklerinin incelenmesi
<i>Investigation of dyeing properties of wood, cotton and woollen fabrics with extract obtained from Rubus caesius fruits</i>
Adem ÖNAL, Nur Semin KULLE | 1 - 8 |
| 2 | Doğal tetraploid Trifolium pratense L. (Elçi çayırcığı) dişi gametofitinde filiform aygitının yapısı
<i>The structure of the filiform apparatus in the female gametophyte of the natural tetraploid Trifolium pratense L. (Elçi çayırcığı)</i>
H.Nurhan BÜYÜKKARTAL | 9 - 15 |
| 3 | Antifungal Studies of Some Metal Complexes with Schiff Base Ligands
Nezahat AKBOLAT, Abdulnasır YILDIZ, Hamdi TEMEL, Salih İLHAN, Kadri GÜL | 15 - 22 |
| 4 | Antibacterial effect of Some New Metal Complexes with Schiff Base Ligands on Gram-positive Bacteria (<i>Staphylococcus aureus</i>) and Gram-negative Bacteria (<i>Pseudomonas aeruginosa</i>)
Nezahat AKBOLAT, Abdulnasır YILDIZ, Hamdi TEMEL, Salih PAŞA, Ö.Faruk YEŞİL, Kadri GÜL | 23 - 28 |
| 5 | Siirt İli'nin Deprem Tehlikesi
<i>Seismicity of Siirt Province</i>
Ercan IŞIK | 29 - 38 |
| 6 | The modified simple equation method for solving some nonlinear evolution equations
Mustafa MIZRAK, Abdulkadir ERTAŞ | 39 - 45 |
-

Böğürtlen (*Rubus caesius*) meyvelerinden elde edilen ekstrakt ile çam ahşap, pamuklu ve yünlü kumaşların boyanma özelliklerinin incelenmesi

Adem Önal¹, Nur Semin Kulle²

1 Adem Önal, *Çağdaş Manisa Üniverstesi, Doğa Boyalar Uygulama ve Araştırma Merkezi, 60250-Tokat*

2 Nur Semin Kulle, *Çağdaş Manisa Üniverstesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 60250-Tokat*

Özet

Bu çalışmada, böğürtlen (*Rubus caesius*) meyvelerinin preslenmesiyle elde edilen boyar madde ile çam ahşap, pamuklu ve yünlü kumaşların ön, birlikte ve son mordanlama yöntemleriyle 27 adet numune boyandı. Mordan (sabitleyici) olarak bakır sülfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), şap $\text{AIK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ve demir-II-sülfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) kullanıldı. Boyama şartları ve karakteristikleri belirlendi. Haslık analizi sonuçlarına göre, çoğunlukla yüksek haslıkta renkler elde edildi ve böğürtlen meyvelerinin organik tekstil endüstrisinde doğal ham madde kaynağı olarak kullanılabileceği anlaşıldı.

Anahtar Sözcükler: Böğürtlen, boyama, haslık, yün, pamuk, ahşap

Investigation of dyeing properties of wood, cotton and woollen fabrics with extract obtained from *Rubus caesius* fruits

Abstract

In this work, total 27 numbers of wood, wool and cotton fabrics were dyed by using pre-mordantation, together mordantation and last mordantation methods with dyestuff obtained by pessing from *Rubus caesius* fruits. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{AIK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ and $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ were also used as mordanting agents. Dyeing conditions and other characteristics were determined. According to the fastness analyses results, having high fastness colours were mostly obtained and it was appeared that *Rubus caesius* fruits may probably be used as natural raw source in organic textile industry.

Key Words: Bramble, dye, fastness, wool, cotton, wood

1. Giriş

Bitkisel boyar maddeler, tabiatta yetişen otsu ya da çalı türü bitkilerin kök, kabuk, yaprak, çiçek ya da tohumlarından çeşitli yöntemlerle elde edilirler. Milattan 2000 yıl önce Çinlilerin bitkisel indigo ve Çin yeşili denilen özel boyaya ya da boyar maddelerle ipek boyadıkları bilinmektedir [1]. Gittikçe artan ihtiyaç nedeniyle, bitkisel boyar maddelerin çeşitleri de artmış ve eski bilinenlere yenileri eklenmiştir. Daha sonra, Hindistan'da yetişen *Indigofera infectoria*'dan elden İndigo Avrupa'ya girmiştir.

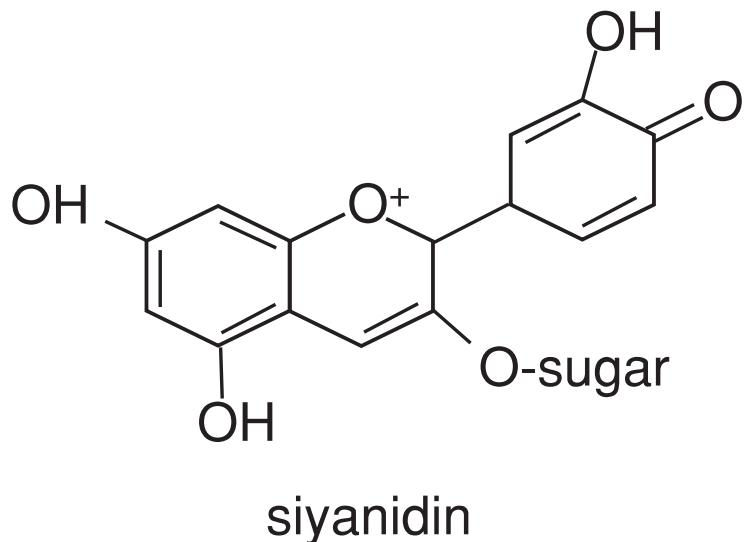
Tarih boyunca Anadolu Avrupa'nın çok önemli boyaya merkezi olmuştur. Türk kırmızısı adı ile bilinen Kök boyası (Rubai tinctorum) ilk defa 1519 yılında Türkler tarafından kullanılmıştır. Fransa 1715 yılından itibaren kök boyası ziraatına başlamıştır. Osmanlı döneminde Tokat, Bursa, İstanbul, Edirne, Konya, Kayseri gibi yerler, boyacılık sanatının ortaya çıktığı en önemli merkezlerdir[1].

Türkiye'de doğal boyacılığın gerilemesi sentetik boyaların 1882'de ülkemize girmesiyle başlamıştır. Bu yüzden en önemli boyası bitkileri olan Cehri ve Türk kırmızısı'nın ticareti durmuştur. Her şeye rağmen Anadolu insanı bitkisel boyalardan vazgeçmemiş ve günümüzde kadar bu geleneksel boyamacılık varlığını sürdürmüştür. Günümüzde bu konuda üretim yapmak isteyen girişimciler devlet tarafından desteklenmektedir. Tekstil endüstrisinin hızla geliştiği dünyamızda, insan sağlığı ön plana çıkmakta ve son yıllarda organik tekstil ürünü üretiminde önemli gelişmeler kaydedilmektedir. Öyle ki bazı fabrikalarda bitkisel boyalarla boyama işlemi yapan entegre üniteler kurulmaktadır. Bitkisel boyacılıkta en önemli sorun, çöpe atılan doğal boyar madde kaynaklarından yararlanılamamasıdır. Örneğin, soğan kabukları çok önemli Quercetin boyar maddesi ihtiyac etmektedir, ancak, tekstil sanayisinde değerlendirilmemektedir. Değerlendirilebilseydi, sadece soğan kabuklarından yıllık 100 milyon dolarlık girdisi sağlayabilirdik[2]. Aynı hesap ceviz yaprağı, portakal ve mandalina kabuğu gibi çöpe atılan atık maddeler için yapıldığında yıllık ne kadar maddi kayıpta olduğumuz daha net anlaşılacaktır. Bu kazançla, az gelişmiş bölgelere her yıl fabrikalar yapmak ve işsiz pek çok insanlara iş imkanı sağlamak mümkündür.

Böğürtlen çalı türü çok yıllık bir bitkidir. Böğürtlen meyvesinin ve çeklerinin pek çok hastalığa iyi geldiği bilinmektedir. Mevsim özellikleri nedeniyle en çok Mersin ve Bursa yörelerinde yetiştirilmektedir. Kozmetik sanayisinde, içinde böğürtlen aroması bulunan duş jeli ve güzellik losyonları üretilmeye başlanmıştır. Diyabet ve böbrek taşları için faydalı olan böğürtlenin sıkılarak elde edilen suyunun ishal rahatsızlıklarına, taze veya kurutulmuş 20 gram böğürtlen yaprağından yapılan çayın ise, ağız yaralarına iyi geldiği, antioksidanlar açısından zengin olduğu, böğürtlen meyvesinin ise yaşlılıktan kaynaklanan hafıza kayıplarına, diyabete ve böbrek taşlarına karşı kullanıldığını belirtilmektedir. Böğürtlen idrar söktürür. Ayaklardaki şişlikleri indirir. Yüksek tansiyonu düşürür. Gözlerdeki zayıflığı giderir. Mesane taşlarının düşmesine yardımcı olur. Ağız, dil, diş eti ve bademcik iltihaplarını giderir. Kadınlarda görülen beyaz akıntıyi keser. Haricen kullanıldığı takdirde ağrıları dindirir, yanıkları iyileştirir. Kökü kaynatılıp, suyu içilecek olursa kandaki şeker miktarını düşürür [<http://www.lordiz.com>].

Yapılan detaylı literatür taramasında böğürtlen meyveleriyle tekstil ürünü boyamacılığı üzerine yapılmış ve yayınlanmış bir çalışma olmadığı görülmüştür. Buna mukabil M. Wesolowski ve ark., böğürtlen yapraklarının termal bozunması üzerine; S. Wada ve ark. ise ve böğürtlen tohumlarında proantosyanidin çalışmaları yapmışlar ve yayınlamlardır[3;4].

Böğürtlenin meyvelerinde antioksidan, vitamin ve aynı zamanda boyar madde özelliğine sahip siyanidin (Şekil 1) molekülü bulunmaktadır. Bu molekül sahip olduğu kromofor ve oksokrom gruplar nedeniyle iyi bir boyar madde özelliği sergilemektedir. pH=3'ün altındaki pH'larda kırmızı, pH=7-8'de viole, pH=11'in üzerindeki pH'larda ise mavi renk sergileyen indikatör özelliğinde bir maddededir. [http://www.lordiz.com].



Şekil 1

Grubumuzda, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Doğal Boyalar Uygulama ve Araştırma Merkezi laboratuarlarında 1997 yılından beri pek çok bitki ile araştırma çalışmaları yapılmış ve yayınlanmıştır[5;6;7]. Besin ve kozmetik değeri bu denli yüksek olan böğürtlen meyvelerinin organik tekstil açısından etkili bir doğal hammadde kaynağı olup olamayacağı incelenmeye değer görülmüş ve çalışmanın özet kısmında belirtilen mordan maddeleriyle (Bakır sülfat, Demir-II-sülfat ve Şap) çam ahşap, pamuklu ve yünlü kumaşlar için ön, birlikte ve son mordanlama yöntemleriyle boyanarak, elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Buna göre, böğürtlen meyvelerinin doğal boyar madde kaynağı olarak kullanılabileceği anlaşılmıştır.

2. Deneysel Çalışma

2.1. Materyaller

Boyanacak Çam ahşap numuneler Tokat merkezde bulunan doğrama atölyesinden, pamuklu ve yünlü kumaşlar %100 pamuklu ve %100 yünlü kumaş olarak iç piyasadan temin edildi. Her kumaş 10 x 10 cm boyutlarında kesildi. Mordan tuzları olarak merck marka CuSO₄.5H₂O, AIK(SO₄)₂.12H₂O ve FeSO₄.7H₂O kullanıldı.

Olgunlaşmış böğürtlen meyveleri Ağustos ayında toplandı, presleme yöntemiyle koyu renkli boyar madde ekstraktı elde edildi. pH ölçümleri wtw marka digital pH metre ile yapıldı.

2.2. Boyar madde ekstraksiyonu

Bu işlem için 3 kg. olgun böğürtlen meyvesi geçirgen bir bez yardımıyla preslenerek konsantr boyar madde elde edildi. 2 kez sık gözenekli elekten süzüldü, deijonize su ile (3L) sulandırılarak tekrar süzüldü ve partikül içermeyen homojen boyalı banyosu çözeltisi hazırlandı.

2.3. Boyama işlemleri

Ön mordanlama ile boyama: 0.1M 100 mL mordan çözeltisine boyanacak materyal konularak 80 °C 'de 40 dk ısıtıldı, soğutuldu ve süzüldü. Üzerine 100 mL boyar madde çözeltisi eklendi. 80 °C'de 1 saat ısıtıldı. Soğutulduktan sonra süzüldü ve saf su ile durulandı ve kurutuldu.

Birlikte mordanlama ile boyama: Boyanacak materyal, 100 mL boyar madde çözeltisi ve 0.1M 100 mL mordan çözeltisinin ihtiyac etiği kadar katı mordan maddesi aynı kap içerisinde karıştırıldı. 80 °C'de 1 saat ısıtıldı, soğutulduktan sonra süzüldü, saf su ile durulandı ve kurutuldu.

Son mordanlama ile boyama: 100 mL boyar madde çözeltisinde 80 °C'de 1 saat boyanan kumaşlar, süzülüp durulandıktan sonra 0.1M 100 mL mordan çözeltisinde 80 °C de 40 dk ısıtıldı. Soğutulduktan sonra süzüldü, saf su ile durulandı ve kurutuldu[8].

2.4. Haslık analizleri ve renk kodlamaları

Haslık, boyalı numunelerin dış etkenlere karşı gösterdiği dirençtir. Işık, yıkama, ütü, yaşı ve kuru sürtünme hasıkları bunlardan bazlarıdır. Boyalı numunelerin ışık, yıkama, kuru ve yaşı sürtünme hasıkları ISO tavsiyelerine göre uluslararası gri ölçek yardımıyla yapılmıştır. Işık haslığı Xenotest cihazı ile, yıkama haslığı laundry yıkama cihazında 40 °C'de 20 dk. yıkama yaparak ortaya çıkan solma derecelerine göre, kuru ve yaşı sürtünme hasıkları crockmeter cihazı yardımıyla gerçekleştirilmiştir[9].

Boyalı numunelerin renk kodları Pantone Color Quide renk atlası yardımıyla görsel olarak belirlenmiştir. Renk kodları çeşitli yöntemlerle verilmektedir. Bu çalışmada, Uluslararası geçerliliği olan "Pantone Color Quide" renk atlası kullanılmıştır. Bu işlem görsel olarak yapılmıştır. Renk kodu sütunundaki her rakam, ilgili yöntemle elde edilen renkli numunenin pantone renk kodunu ifade etmektedir[9].

3. Bulgular

Bu çalışmada çam ahşap, yünülu ve pamuklu kumaş numunelerin ön, birlikte ve son mordanlama yöntemleri kullanılarak, CuSO₄, FeSO₄ ve Al₂(SO₄)₃ mordan (renk sabitleyici) çözeltileri yardımıyla böğürtlen meyvesiyle boyanma özellikleri incelenmiştir.

Yapılan yünülu kumaş boyamalarına ilişkin haslık değerlendirmeleri tablo-1; pamuklu kumaş boyamalarına ilişkin haslık değerlendirmeleri ise tablo-2' de verilmiştir. Haslık değerlendirmeleri; ışık haslığı 1-8 aralığında verilirken, diğer hasıklar 1-5 aralığında verilmektedir. Işık haslığında 1-3 arası kötü, 4 orta, 5-6 iyi, 7-8 çok iyi olarak değerlendirilir. Işık haslığı dışındaki değerlendirmelerde ise; 1-2 kötü, 3 orta, 4 iyi, 5 çok iyi olarak puanlandırılmaktadır[9].

Tablo.1. Boyalı yünlü kumaşların haslık değerleri

mordan	yöntem	yıkama haslığı	ışık haslığı	yaş sürtünme	kuru sürtünme
FeSO ₄	Ön mord.	4/5	5/6	5	5
CuSO ₄	"	4/5	5/6	5	5
AlK(SO ₄) ₂	"	2/3	5	5	5
FeSO ₄	Birl.mord.	3/4	5/6	5	5
CuSO ₄	"	4/5	5/6	5	5
AlK(SO ₄) ₂	"	2	6/7	5	5
FeSO ₄	Son.mord.	4/5	5/6	5	5
CuSO ₄	"	4/5	6	5	5
AlK(SO ₄) ₂	"	3/4	5/6	5	5

Tablo.2. Boyalı pamuklu kumaşların haslık değerleri

mordan	yöntem	yıkama haslığı	ışık haslığı	yaş sürtünme	kuru sürtünme
FeSO ₄	Ön mord.	3	7	5	5
CuSO ₄	"	3/4	5/6	5	5
AlK(SO ₄) ₂	"	2	6	5	5
FeSO ₄	Birl.mord.	2/3	7	5	5
CuSO ₄	"	4	5/6	5	5
AlK(SO ₄) ₂	"	2/3	6/7	5	5
FeSO ₄	Son.mord.	2/3	7	5	5
CuSO ₄	"	3/4	6	5	5
AlK(SO ₄) ₂	"	3/4	6	5	5

Boyalı numunelerin renk kodları (Pantone color quide) tablo-3 ve tablo-4'te, boyalı çam ahşap numunelerin renk kodları tablo- 5'te verilmiştir.

Tablo.3. Boyalı yünlü kumaşların renk kodları

mordan	yöntem	renk kodu
FeSO ₄	Ön mord.	277
CuSO ₄	"	283
AlK(SO ₄) ₂	"	2706
FeSO ₄	Birl.mord.	536
CuSO ₄	"	631
AlK(SO ₄) ₂	"	250
FeSO ₄	Son.mord.	421
CuSO ₄	"	454
AlK(SO ₄) ₂	"	434

Tablo.4. Boyalı pamuklu kumaşların renk kodları

mordan	yöntem	renk kodu
FeSO ₄	Ön mord.	537
CuSO ₄	"	451
AlK(SO ₄) ₂	"	2706
FeSO ₄	Birl.mord.	536
CuSO ₄	"	482
AlK(SO ₄) ₂	"	5445
FeSO ₄	Son.mord.	401
CuSO ₄	"	537
AlK(SO ₄) ₂	"	434

Tablo.5. Boyalı çam ahşap numunelerin renk kodları

mordan	yöntem	renk kodu (Gray house)
FeSO ₄	Ön mord.	440
CuSO ₄	"	cool gray 10
AlK(SO ₄) ₂	"	402
FeSO ₄	Birl.mord.	424
CuSO ₄	"	436
AlK(SO ₄) ₂	"	cool gray 9
FeSO ₄	Son.mord.	432
CuSO ₄	"	409
AlK(SO ₄) ₂	"	406

CuSO_4 ile yünlü kumaş boyamada ön mordanlamada mat mavi, birlikte mordanlamada yeşilimsi mavi, son mordanlamada vanilya rengi oluşurken; ortalama haslık değeri 3.5 bulunmuştur. FeSO_4 ile yapılan yünlü boyamalarda ortalama haslık değeri 3 olup, ön mordanlamada açık mor, birlikte mordanlamada mor, son mordanlamada pembemsi mor elde edildi.

Şap ile yapılan yünlü boyamada ön mordanlamada mavimsi mor, birlikte mordanlamada açık menekşe, son mordanlamada ise kum grisi elde edilmiş olup ortalama hasık değeri 3-4 civarındadır.

CuSO₄ ile yapılan pamuklu kumaş boyamalarda ön mordanlamada mavi tonu, birlikte mordanlamada petrol yeşili, son mordanlamada beyaz renk elde edildi, ortalama haslık 4 civarındadır. FeSO₄ ile yapılan pamuklu kumaş boyamada ön mordanlamada açık menekşe, birlikte mordanlamada morumsu lacivert, son mordanlamada mat yavru ağızı renk tonları elde edildi, ortalama haslık ise 3 civarındadır. AIK(SO₄)₂ ile yapılan pamuklu kumaş boyamalarda ise ön mordanlamada metalik açık mor, birlikte mordanlamada mavimsi yavru ağızı, son mordanlamada ise krem renk tonu elde edilmiş olup ortalama haslık değeri 2 civarındadır. Elde edilen tüm renkler yazılık kıyafetler için uygundur yazılık kıyafet renkleri elde edilmiştir.

Yünlü kumaş boyamada en iyi sonuçlar ön mordanlamada elde edilirken, en iyi mordanın da CuSO₄ olduğu söylenebilir. Pamuklu kumaş boyamada ise ön birlikte ve son mordanlamada önemli bir haslık farkı gözlenmedi. Her 3 mordan için de doğru orantılı olarak 3 mordanlama yönteminde de yünlü boyamalar pamuklu boyamalara göre daha canlı ve daha koyudur. Bu durum yünün doğal boyar maddeye karşı ilgisinin pamukluya göre daha yüksek olmasındandır. Aynı doğru oranti haslık testlerinde de görülmüş ve yünlü kumaşların haslık değerlerinin pamukluya göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Böğürtlen meyvesi ile çam ahşap boyamada CuSO_4 ile ön, birlikte ve son mordanlamada zeytin yeşili tonlar; FeSO_4 ile ön birlikte ve son mordanlamada koyu kahve tonları; şap ile yapılan boyamalarda ön, birlikte ve son mordanlamada giderek açılan açık mor tonları elde edilmiştir.

Yünün ön mordanlama ile daha iyi sonuç vermesi beklenen bir sonuçtur. Çünkü, yün protein yapılı molekül olup, mordan katyonu önceden yüne bağlandığından; daha sonra gelecek boyalı moleküllerini koordine kovalent bağlarla kuvvetli bir şekilde bağlayacaktır.

Pamuklu kumaş ve çam ahşap numuneler selülozik yapıda olup, endüstriyel sentetik boyalarla pamuklu kumaş boyama işlemi hafif bazik ortamda ($\text{pH}=7.5$ - 9. arası) yapılmaktadır. Bitkisel boyalarla pamuklu kumaş boyamada mordan maddesi olarak bilinen geçiş elementi tuzlarının hem boyar maddeyi elyafın oksokrom (bağlayıcı) gruplarına kuvvetli kimyasal bağlarla bağlamakta hem de renk tonlarını artırmakta önemli rol aldığı söylenebilir. Mordanlama yöntemleri değişmekte renk tonu da değişmektedir.

Bu durum, [boyar madde(siyanidin) —mordan—elyaf] bağlanma sırasına göre oluşan iç kompleksin absorbe ettiği ışığın dalga boyunda meydana getirdiği değişimden kaynaklanmaktadır. Mordanlama yöntemine göre bağlanma sırası söyle gösterilebilir.

Ön mordanlama: [elyaf+ mordan katyonu]..... Boyar madde: 1 ve 2 işlem sırasını gösterir.

Birlikte mordanlama: [elyaf + boyarmadde + mordan]: hepsi aynı anda karıştırılır.

Son mordanlama : [elyaf + boyar madde] Mordan
1 2

Sonuç olarak, boyalı numunelerin haslık değerleri her ne kadar çok yüksek bulunmamışsa da, daha önce grubumuzda yapılan ve yayınlanan bilimsel çalışmalar kapsamında; Önal-1 mordan sistemi, söğüt dalı ekstraktı veya ekşi hamur ekstraktının mordan olarak kullanılmasıyla durumunda mevcut haslık değerlerinde artış sağlanabilir[10;11;12;13].

Yapılan bu çalışmaya, gıda maddesi olarak tüketilen ve insan sağlığı üzerinde, gıda ve kozmetik alanda oldukça yararlı olan böğürtlen meyvelerinin, organik tekstil ve ahşap boyamacılığı açısından da önemli bir doğal boyar madde kaynağı olduğu anlaşılmıştır. Böğürtlen meyveleri hem çam ahşap, hem de yünlü ve pamuklu kumaş boyamada rahatlıkla kullanılabilir. Böğürtlenin bu yönde değerlendirilmesi durumunda üretimi artacak ve dar gelirli insanlar için yeni bir kazanç kapısı aralanmış olacaktır.

4 . Kaynaklar

1. Anonim. Bitkilerden elde edilen boyalarla yün liflerinin boyabması, Sanayi ve Ticaret Bakanlığı, Küçük Sanatlar ve Sanayi Bölgeleri ve Siteleri Genel Müdürlüğü, Ankara, (1991).
2. A. Önal. Doğal Boyar maddeler (Ekstraksiyon-Boyama), Gaziosmanpaşa Üniv. Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları No: 7 Tokat, (2000).
3. M. Welowski, P. Konieczynski. Thermocimica acta, 397, 171-180 (2003).
4. S.Wada, J. A. Kennedy, B.H. Reed. Scientific Horticulture, 130,762, (2011),
5. A. Önal. Journal of Textile Industry, 30, 66, (1996).
6. A.Önal, M.Tüzen. Bulletin of Pure and Applied Sciences, 18, 41, (1999).
7. H. Merdan., F. Eray., A. Önal., F. Kavak. Asian Journal of Chemistry, 20,608, (2008).
8. A. Önal,A. Sarı, M.Soylak. Journal of Science and Industrial Research, 64, 491, (2005).
9. Çoban, S. Genel olarak Standart, Standardizasyon ve Tekstilde Kullanılan Haslık Kontrolleri. Tekstil ve Konfeksiyon. 2, 341, (1992).
10. A. Önal. Extraction of Dyestuff From Onion (*Allium cepa*) and Dyeing of Wool, Feathered - Leather and Cotton, Turkish Journal of Chemistry, 20, 194, (1996),
11. A. Önal,. Extraction of Dyestuff From Madder Plant (*Rubia tinctoria*) and Dyeing of Wool, Feathered - Leather and Cotton , Turkish Journal of Chemistry, 20, 203, (1996).
12. F. Kavak, D. Seyfikli, A. Önal. Rasayan Journal of Chemistry, 3, 1,(2010).
13. A.Önal, M.Yılmaz. (2012) Ekşi hamur mayasıyla mordanlanmış selülozik ve protein elyafların ve ahşap numunelerinin soğan kabuğu(*Allium cepa L.*) ekstraktı ile boyanma özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat.

[<http://www.lordiz.com>].

Doğal tetraploid *Trifolium pratense* L. (Elçi çayırıçgülü) diş gametofitinde filiform aygıtinın yapısı

H. Nurhan BÜYÜKKARTAL^{1*}

¹Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, 06100, Tandoğan, Ankara

Özet

Doğal tetraploid *Trifolium pratense* L. (Elçi çayırıçgülü)'de filiform aygit (FA)'nın yapısı embriyo kesesinde sinerjît hücrelerinin mikropil ucunda son derece kalınlaşmış yapı ışık ve geçirmeli elektron mikroskopu ile olgun embriyo kesesi evresinde incelenmiştir. Farklı gelişme evrelerindeki çiçek tomurcuklarından alınan diş organlar hem parafine hem de epon 812 içine gömülüştür.

Sinerjît hücrelerinin farklı kısımlarında kalınlaşmış bir yapı halinde olan filiform aygit ışık mikroskopunda kep şeklinde görülmektedir. Filiform aygit oldukça koyu boyanır. Geçirmeli elektron mikroskopu ile yapılan incelemeler, sitoplazmaya doğru filiform aygit yüzeyinin çok sayıda düzensiz girinti çıkışları ve loblardanoluğu gözlenmiştir. Filiform aygit ile ilişkili sitoplazmada çok miktarda mitokondriler, ribozomlar, diktiyozomlar, ER kitleleri, lipid ve protein cisimcikleri, büyük nişasta taneleri içeren amiloplastlar ve vesiküler gözlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: *Trifolium pratense* L., olgun embriyo kesesi, filiform aygit.

The structure of the filiform apparatus in the female gametophyte of the natural tetraploid *Trifolium pratense* L. (Elçi çayırıçgülü)

Abstract

The structure of the filiform apparatus (FA) - a highly thickened structure at the micropylar end of the synergid cells in mature embryo sac – of natural tetraploid *Trifolium pratense* L. (Elçi çayırıçgülü) was examined in the stage of mature embryo sac by a light and a transmission electron microscopy. Female organs of flower buds sampled from those at different developmental stages were embedded both in paraffin and epon 812.

The filiform apparatus, which exists as a thickened structure in different parts of synergid cells, is seen in the form of a cap under light microscopy. It is stained quite dark. The investigations with transmission electron microscopy showed that the surface of filiform apparatus towards cytoplasm is composed of numerous irregular walls ingrowths and lobes.

The cytoplasm associated has a rich a point of mitochondria, ribosomes, dictyosomes, ER masses, lipid and protein bodies, amyloplasts containing large starch grains and vesicles.

Key Words: *Trifolium pratense* L., mature embryo sac, filiform apparatus.

* Yazışma Adresi: e-posta: bkartal@science.ankara.edu.tr

1. Giriş

Dişi gametofit (embriyo kesesi) doğal tetraploid *Trifolium pratense L* (Elçi çayırıçgülü)'de yedi hücreden oluşan bir yapıdır [1]. Kesenin mikropil yönünde bir yumurta hücresi ve iki sinerjitten oluşan bir yumurta ağıtı, merkezde iki polar nukleus içeren merkezi bir hücre ve kalaza tarafında da üç antipod hücresi bulunur. Bu tip gelişme pek çok bitkide görülür [2-10] ve polygonum tip olarak isimlendirilir.

Trifolium pratense L (Elçi çayırıçgülü)'de olgun embriyo kesesinde sinerjit hücrelerinin mikropil tarafındaki çeperi kalınlaşarak sitoplazma içine doğru girintili çıkışlı ve loblu bir yapı göstermektedir. Filiform ağıtı olarak isimlendirilen bu yapının bir çok türde muhtemelen sinerjit hücrelerinin fonksiyonunda kritik bir rol oynadığı, polen tüpünün büyümesinde ve embriyo kesesine girişinde rolü olduğu belirtilmiştir [4,11-15].

Schulz ve Jensen [16], *Capsella bursa pastoris*'de sinerjit hücre çeperinin mikropile doğru kalınlaştığını ve bu kısımda kompleks bir filiform ağıtinın mevcut olduğunu ve bu ağıtin iki yapısal fazdan olduğunu ifade etmişlerdir. *Aquilegia formosa*'da olgun embriyo kesesinin mikropil kısmında filiform ağıtinın düzenli uzantılar yaparak sinerjit sitoplazmasına uzandığı bildirilmiştir [17]. Newcomb [18] ise, *Helianthus annuus*'un olgun embriyo keselerinde farklı filiform ağıtını tiplerine rastlandığını belirtmiştir.

Bu çalışmada tohum bağlama oranı düşük olan doğal tetraploid *Trifolium pratense L* (Elçi çayırıçgülü)'nin olgun embriyo kesesinde, filiform ağıtının histolojik ve sitolojik yapısının belirlenmesi amaçlanmıştır

2. Materyal ve Yöntem

Doğal tetraploid *Trifolium pratense L* (Elçi çayırıçgülü) ($2n=4x=28$) E2 [19] çeşidine ait bitkiler tarla şartlarında yetiştirildi (**Şekil 1**).



Şekil 1. Doğal tetraploid *Trifolium pratense L* (Elçi çayırıçgülü) bitkisi.

Işık ve elektron mikroskopu çalışmaları için farklı gelişme evrelerine ait (Tablo 1) çiçek tomurcuğu ve çiçek örneklerinden çıkarılan diş organlar alkol-asetik asit (3:1)'de tespit edilmiş ve parafine gömülü materyallerden 8-12 μm . kalınlığında kesitler alınmıştır. Kesitler Heidenhain Fe'li hematoksilen ile boyanmıştır [20].

Elektron mikroskopu çalışmaları için örnekler önce %3'lük gluteraldehit ile daha sonra da % 1'lik osmium tetroksit ile tespit edildi. Dehidrasyon ve doyurma işlemlerinden sonra örnekler Epon 812 içine yerleştirilmiştir [21]. Yarı ince kesitler metilen mavisi ve toluidin blue ile boyanmıştır. İnce kesitler ise, uranil asetat ve kurşun sitrat [22] ile boyandıktan sonra JEOL CX-100 geçirilmeli elektron mikroskopu (TEM) ile incelenmiştir.

Tablo 1. Işık ve elektron mikroskopu çalışmaları için diş organ gelişmesinin farklı gelişme evrelerinden alınan örnekler.

Örneklerin aldığı evreler	Ovaryum boyu (μm)	İncelenen tohum taslağı sayısı (adet)
İleri tomurcuk evresi	550 - 750	128
Çiçek	750 - 950	109
Toplam		237

3. Bulgular ve Tartışma

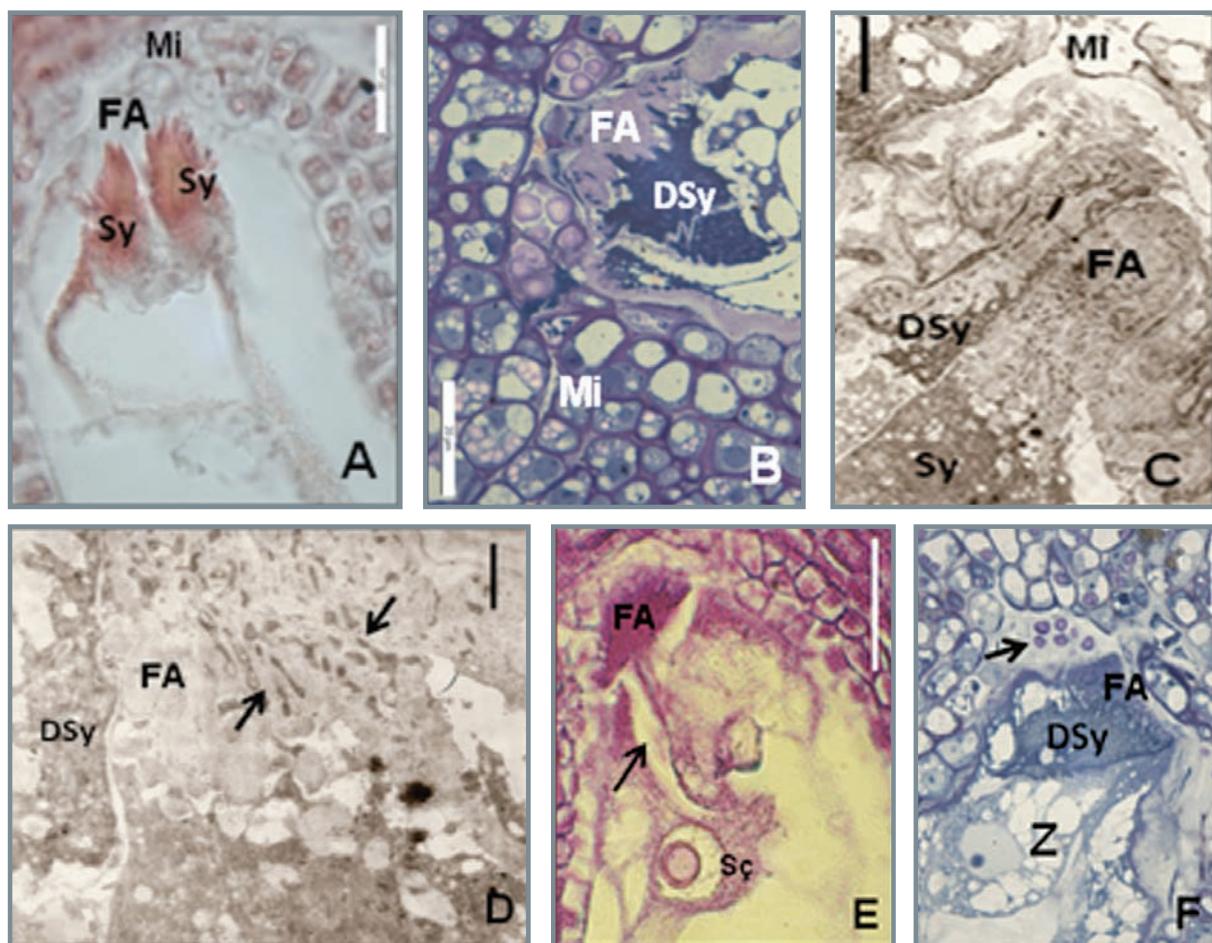
Doğal tetraploid *Trifolium pratense L* (Elçi çayırcığı)’de ovaryum boyu 550 μm ile 750 μm arasında olan tohum taslaklarında, meydana gelmiş olan olgun embriyo kesesinde, sinerjit hücrelerinin farklı bölgelerinde kalınlaşmış bir yapı halinde olan filiform aygıtının ışık mikroskopunda kep şeklinde olduğu ve koyu boyanlığı gözlenmiştir. (Şekil 2A).

Ovaryum boyu 750-950 μm arasında olan tohum taslaklarında, elektron mikroskopu incelemelerinde mikropil tarafından integument hücrelerinde nişasta içeren amiloplastların yoğun olduğu gözlenmiştir [23]. Bu evrede özellikle mikropile yakın integument hücrelerinde, nişasta içeren amiloplastların bazı hücrelerde hücrenin içini tamamen doldurdukları gözlenmiştir (Şekil 2B).

Bir çok türde geçirilmeli elektron mikroskopu ile yapılan çalışmalar filiform aygıtın çok kompleks bir organizasyona sahip olduğunu ortaya koymuştur [4,3,7,24]. Filiform aygıtın temel bileşiminin hemisellüloz olduğu gösterilmiştir [25]. Bazı türlerde ise, çizgili cihazın sellüloz, hemisellüloz, pektin, kalloz ve proteindenoluştuğu bildirilmiştir [11, 14].

Geçirmeli elektron mikroskopunda yapılan incelemelerde, sitoplazmaya dönük filiform aygit yüzeyinin çok sayıda düzensiz girinti kısımları ve loblardan meydana geldiği ve yan çeperlerle bağlantılı olduğu gözlenmiştir (Şekil 2C ve D). Bazı kesitlerde filiform aygıtta sitoplazma adaları gözlenmiştir. Bunlar sitoplazmanın filiform aygit içine doğru olan uzantılarıdır (Şekil 2D). Bazı örneklerde polen tüpünün çizgili cihazdan geçerek, sinerjit hücrelerinden birisine, dolayısıyla embriyo kesesine girdiği gözlenmiştir (Şekil 2E). [26].

Zigotun görüldüğü tohum taslaklarında, embriyo kesesinin mikropil tarafından integument hücrelerinin bazısında çeperlerin eridiği ve nişasta tanelerinin serbest kaldığı saptanmıştır (Şekil 2F).

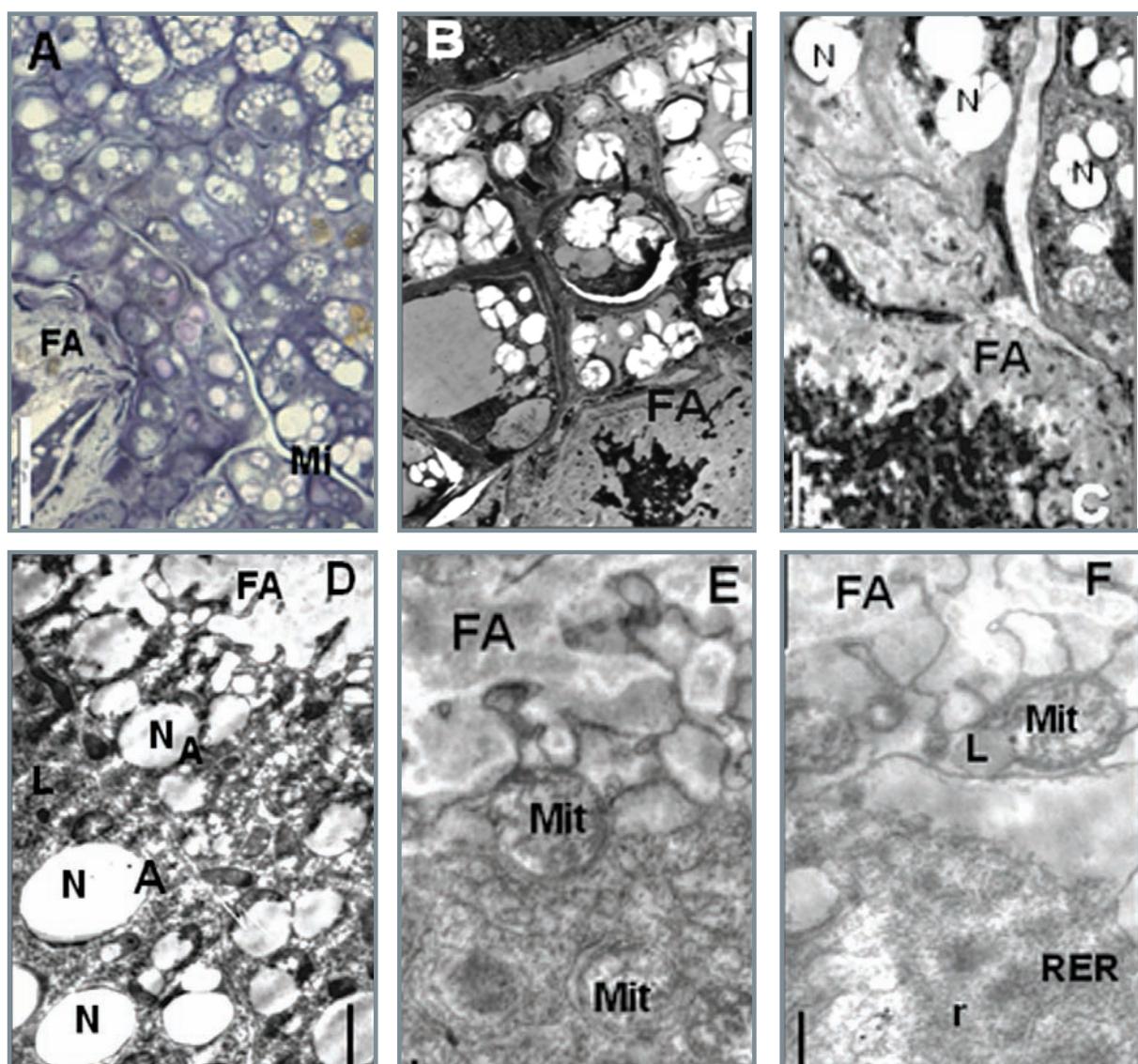


Sekil 2-A) Doğal tetraploid *Trifolium pratense* L (Elçi çayırcığı)’de olgun embriyo kesesinin mikropil kısmında sinerjit hücreleri üzerindeki filiform aygit. Bar = 20 μ m. **B)** Dejenere olan sinerjit ve filiform aygitın yarı ince kesiti. Bar = 20 μ m. **C)** Filiform aygitın elektron mikrografi Bar = 2 μ m. **D)** Çok sayıda düzensiz girinti çıkışları ve loblardan meydana gelen filiform aygit ve sitoplazmanın filiform aygit içine doğru olan uzantıları (oklar) Bar = 2 μ m. **E)** Polen tüpünün (ok) filiform aygıtından geçerek embriyo kesesine girişi. Bar = 20 μ m. **F)** embriyo kesesinin mikropil tarafında integument hücrelerinin erimesi ile serbest kalan nişasta taneleri (oklar) Bar = 20 μ m. Mikropil (Mi), Dejenere sinerjit (DSy), çizgili cihaz (=filiform apparatus) (FA), Sekonder çekirdek (Sc), Zigot (Z)

Mikropil tarafında embriyo kesesi çeperine yakın integument hücrelerinde nişasta içeren amiloplastların yoğun olduğu gözlenmiştir (**Sekil 3A-C**). Elektron mikroskopu incelemelerinde, nişasta taneleri elektronca şeffaf görülmektedir.

Mikropil tarafında sinerjit hücreleri üzerindeki filiform aygitin bazı bölgelerde parmak şeklinde ince uzantılar meydana getirmesi ve mikropil tarafındaki integument hücrelerinde çeperlerin eriyerek, nişasta tanelerinin serbest kalması muhtemelen besinlerin integumentlerden embriyo kesesine iletildiği fikrini düşündürmektedir.

Sinerjit hücrelerinin mikropil yönünde özel iki membranlı kalınlaşmış bir yapı halinde görülen filiform aygit elektronca şeffaf görülmektedir. Bu yapı yakınındaki sitoplazmada mitokondriler, ribozomlar, diktiyozomlar, ER kitleleri, lipid ve protein cisimcikleri, büyük nişasta taneleri içeren amiloplastlar ve veziküller fazla saydadır (**Sekil 3D**). Mitokondriler kısa kristalı, oval veya yuvarlak şekillidir (**Sekil 3E**). Diktiyozomlar 4-6 sisternadan oluşur ve uçları vesiküllüdür. Çizgili cihaz yakınındaki sitoplazma ribozomlu ER bakımından zengindir (**Sekil 3F**). ER genellikle diğer organelleri çevreler. Ribozomlar ve lipid cisimcikleri bütün sitoplazmada mevcuttur.



Şekil 3A) Doğal tetraploid *Trifolium pratense* L (Elçi çayırıçığı)’de mikropil tarafından embriyo kesesi çeperine yakın integüment hücreleri Bar=20 μ m. **B)** Filiform aygıtına yakın integüment hücrelerinde bulunan nişastalı amiloplastlar Bar=1 μ m. **C)** B’deki elektron mikrografının büyütülmüş görüntüsü. Bar=1 μ m. **D)** Filiform aygitlarındaki sitoplazmada bulunan organeller. Bar=2 μ m. **E)** Kısa kristalı mitokondriler Bar=1 μ m **F)** Düz endopazmik retikulum ve ribozomlar. Bar = 1 μ m. Filiform aygit (Filiform apparatus=FA), amiloplast (A), Nişasta (N), lipid cisimcikleri (L), mitokondri (Mit), düz endopazmik retikulum (RER), ribozom (r).

Doğal tetraploid *Trifolium pratense* L’de, sinerjît çeperinin farklılaşması ile oluşan filiform aygıtın girintili çıkışlı bir yapı halinde olması muhtemelen plazma yüzeyini artırmak amacıyla olduğu bildirilmiştir [1]. Filiform aygıt çevresindeki büyük nişasta taneli plastidler ve lipid cisimcileri bu yapının absorblayıcı olduğunu göstermektedir. ER’un uzun sisternaları filiform aygıt ile ilişkili ve plazma zarına paraleldir. Bunların absorblanmış materyalin naklinde kanal olarak iş gördükleri düşünülmektedir. Filiform aygıtına bağlı sitoplazmada mitokondrilerin fazla sayıda olması ise solunum potansiyelinin yüksek olduğunu göstermektedir. Mitokondrilerin plazma zarı ile olan sıkı bağlantısı ise bir çok bileşiklerin absorbsiyonu için gerekli olan enerjinin muhtemelen mitokondriler tarafından temin edildiğini düşündürmektedir. Bu nedenlerle tohum bağlama oranı düşük olan doğal tetraploid *Trifolium pratense* L (Elçi çayırıçığı)’de çizgili cihazın döllenmeyi engelleyici bir oluşum göstermediği gibi polen tüpünün girişine ve dişi gametofitin beslenmesine yardımcı olduğu sonucuna varılabilir.

4. Kaynaklar

1. G. Algan, H.N. Bakar, The ultrastructure of mature embryo sac in the natural tetraploid of red clover (*Trifolium pratense L.*). *Acta Societatis Botanicorum Poloniae* 66: 145-152. (1997).
2. P. Maheshwari, An Introduction to the Embryology of Angiosperms. McGraw-Hill, New York pp 453. (1950).
3. M. Ünal, Bitki (Angiosperm) Embriyolojisi. Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları No: 11 (2004).
4. M.T.M. Willemse, J.L. van Went, The female gametophyte. In: Johri BM (ed) *Embryology of angiosperms*. Springer, Berlin, pp 159–196. (1984).
5. B.M. Johri, K.B. Ambegaokar, P.S. Srivastava, Comparative embryology of angiosperms, vols. 1, 2. Springer, Berlin. (1992).
6. L. Reiser, R.L. Fischer, The ovule and the embryo sac. *Plant Cell* 5:1291-1301 (1993).
7. S.D. Russell, Fine structure of megagametophyte development in *Zea mays*. *Canadian Journal of Botany* 57: 1093-1110 (1978).
8. S.G. Mansfield, L.G. Briarty, S. Erni, Early embryogenesis in *Arabidopsis thaliana*. 1. The mature embryo sac. *Canadian Journal of Botany* 69: 447-460 (1990).
9. M.C. Webb, B.E.S. Gunning, Embryo sac development in *Arabidopsis thaliana*: Megasporogenesis, including the microtubular cytoskeleton. *Sexual Plant Reproduction* 3: 244-256 (1990).
10. A.F. Soverna, B. Galati, P. Hoc, Study of ovule and megagametophyte development in four species of subtribe Phaseolinae (Leguminosae). *Acta Biologica Cracoviensia Ser. Bot.* 452: 63-73 (2003).
11. B.Q. Huang, S.D. Russell, Female germ unit: organization, isolation, and function. *International Review of Cytology* 140:233–292 (1992).
12. T. Higashiyama, The synergid cell: attractor and acceptor of the pollen tube for double fertilization. *Journal of Plant Research* 115:149–160 (2002).
13. M.T.A. García, B.G. Galati, A.M. Anton, Development and ultrastructure of the megagametophyte in *Passiflora caerulea L.* (Passifloraceae). *Botanical Journal of the Linnean Society*, 142: 73–81 (2003).
14. M.R. Lovisolo, B.G., Galati, Ultrastructure and development of the megagametophyte in *Eleusine tristachya* (Lam.) Lam. (Poaceae). *Flora* 202: 293-301 (2007).
15. J.A. Punwani, G.N. Drews, Development and function of synergid cell. *Sexual Plant Reproduction* 21: 7-15 (2008).
16. S.R. Schulz, W.A. Jensen, Capsella embryogenesis the synergids before and after fertilization American Journal of Botany 55(5): 541-552 (1968),
17. M.R. Vijayaraghavan, W.A. Jensen, M.E. Ashton, Synergids of *Aquilegia formosa* their histochemistry and ultrastructure. *Phytomorphology* 22(2): 144-159 (1972).
18. W. Newcomb, The development of the embryo sac of sunflower, *Helianthus annuus* before fertilization Canadian Journal of Botany 51: 863-878 (1973)
19. Ş. Elçi, The utilization of genetic resource in fodder crop breeding, Eucarpia Fodder Crop Section 13-16 September, Aberystwyth UK. (1982).
20. G. Algan, Bitkisel Dokular için Mikroteknik. Fırat Üniversitesi Yayınları, Bot.No: 1 (1981).
21. J.H. Luft, Improvements in epoxy resin embedding methods. *Journal of Biophysical and Biochemical Cytology* 9: 409-414 (1961).
22. J.G. Stempak, R.T., Ward, An improved staining method for electron microscopy. *Journal of Cell Biology* 22: 697 (1964).
23. H.N. Büyükkartal, *Trifolium pratense L.* (Elçi çayırcığı-Fabaceae)' de integument gelişimi. Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi Yaşam Bilimleri ve Biyoteknoloji 2(1): 51-59. (2012).
24. S.D. Russell, The egg cell: Development and role in fertilization and early embryogenesis. *Plant Cell* 5: 1349-1359 (1993).
25. C.Y. Chao, A periodic acid-schiff's substance related to the growth of pollen tube into embryo sac in *Paspalum* ovules. *American Journal of Botany* 58: 649-654 (1971).
26. H.N. Bakar Büyükkartal, Ultrastructural changes of the egg apparatus associated with fertilisation of natural tetraploid *Trifolium pratense L.* (Fabaceae). *Biological Research* 42: 25-30 (2009).

Antifungal Studies of Some Metal Complexes with Schiff Base Ligands

Nezahat Akbolat*, Abdulnasır Yıldız**, Hamdi Temel***, Salih İlhan****
Kadri Gül*

*Dicle University Hospital, Department of Microbiology, 21010 Diyarbakır, Turkey

**Dicle University, Faculty of Sciences, Biology Department, 21010 Diyarbakır, Turkey

***Dicle University, Faculty of Education, Chemistry Department, 21010 Diyarbakır, Turkey

****Siirt University, Faculty of Art and Sciences, Chemistry Department, 56100 Siirt, Turkey

Özet

Bu çalışmada HL ligandının nikel(II) ve bakır(II) kompleksleri sentezlendi. HL, 1-naftilamin ve 2-hidroksinaftalin-1-karbaldehitten elde edilen Schiff bazını gösterir. Ayrıca H_2L' ligandının nikel(II), bakır(II), kobalt(II) ve çinko(II) kompleksleri de sentezlendi. H_2L' , 1,2-bis-(p-aminofenoksi)etan ve 2-hidroksinaftalin-1-karbaldehitten sentezlenen dier ligandı ifade eder. HL ve H_2L' ligandlarının M. canis, M.gipsium ve C. albicans gelişimi üzerine etkileri incelendi. HL nin 0.6, 1.2, 2.4, 4.8 μg gibi ılımlı değerlerdeki dozları 100 mL sarbose-agar üzerine eklendi. Daha sonra sonuçlar, M. canis ve M. gipsium sporlarının bu dozlarda gelişebileceği şeklinde değerlendirildi. Halbuki doz miktarları arttırıldığında misellerin çaplarının azaldığı tespit edildi. Her iki tür için de spor gelişimi 4.8/100 mL μg dozdza inhibe edildi. C. albicansların koloni sayıları 0.6 and 1.2 $\mu\text{g}/100 \text{ mL}$ lik doz aralığında belirgin bir şekilde azaldı. HL ve H_2L' ligandlarının çeşitli komplekslerinin kullanılmasında, üç türün gelişimi üzerine birbirinden farklı bir etkileri de yoktu ($P < 0.05$).

Anahtar Kelimeler: Schiff bazı, geçiş metal kompleksi, antifungal aktiviteler

Abstract

In this study, Nickel(II) and Copper(II) complexes of HL were synthesized. HL denotes the Schiff base ligand which derived from 1-naphthylamine and 2-hydroxynaphthalene-1-carbaldehyde while the H_2L' represents the other ligand derived from 1,2-bis-(p-aminophenoxy)ethane and 2-hydroxynaphthalene-1-carbaldehyde with its Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II) and Zinc(II) complexes. The effects of metal complexes with HL and H_2L' on the development of M. canis, M.gipsium and C. albicans species were investigated. The mild doses such as 0.6, 1.2, 2.4 μg of HL were added into 100 mL sarbose-agar. Then the results were evaluated that M. canis and M. gipsium spores could be germinated whereas in the case of increasing the dose amounts, the diameters of mycelle were decreased. For the both species; spore germination was inhibited at 4.8/100 mL μg dose. However, it s the point to emphasize that a significant decrease was observed in the number of colonies at 0.6 and 1.2 $\mu\text{g}/100 \text{ mL}$ doses for C. albicans. There were not any novelties between the effects of different complexes of HL and H_2L' on the development of the three species ($P < 0.05$).

Key Words: Schiff base, transition metal complexes, antifungal activities

Corresponding author (e-mail: htemel@dicle.edu.tr)

1. Introduction

The interest in coordination chemistry of modified bioligands has increased. The focus of extensive investigations has been observed for the potential biological activities of transition metal complexes. Schiff bases have gained an important role due to their physiological and pharmacological activities. Compounds bearing azomethine group ($\text{CH} = \text{N}$) in the structure are known as Schiff bases, which are generally synthesized by the condensation of carbonyl groups and primary amines. And also they are well known structures for their pharmacological properties such as antibacterial, anticancer, antifungal and antiviral agents [1].

The purpose of the Schiff bases have become a frequently used ligand to get a chelating compounds in coordination chemistry [2-4], in catalysis, antioxidative activity, medicine as antibiotics, anti-inflammatory agents and industry for anticorrosion properties [5-8]. Amino acid-based Schiff bases are very effective metal chelators and their metal complexes are models for a number of important biological systems [9-10]. They are key intermediates in a diversity of metabolic reactions containing amino acids such as: decarboxylation, recemization, transamination, and C-C bond cleavage, which are catalyzed by enzymes [11].

Schiff bases continue to occupy an important position as ligands in coordination chemistry even after almost a century since their discovery. Schiff bases and their metal complexes are becoming increasingly important as biochemical, analytical, industrial and antimicrobial agents [12-21].

Candida albicans is known to cause infections in nail and vagina. When *Candida albicans* are reproduced through budding, the cells divided do not separate from each other and constitute pseudohyphe. The antibiotics such as Nystum Amplus are used against fungus infections. The antibiotics manifest their effects by combining with sterols within the cell membrane (microbiologist). Sihlehermurds, however, affect 80 S ribosome in fungus (micalegy). The elements such as Mn, Ni, Co, Zn and Cu have been reported to influence pigmentation in microorganisms [22-27]

Continuing our work [15-16] on Schiff base compounds of transition metals, we report here the antifungal activities of the some metal complexes with two Schiff base ligands derived from condensation of 1-naphthylamine and 2-hydroxynaphthalene-1-carbaldehyde (HL), or 1,2-bis-(p-aminophenoxy)ethane with 2- hydroxynaphthalene-1-carbaldehyde ($\text{H}_2\text{L}'$) (Fig. 1.).

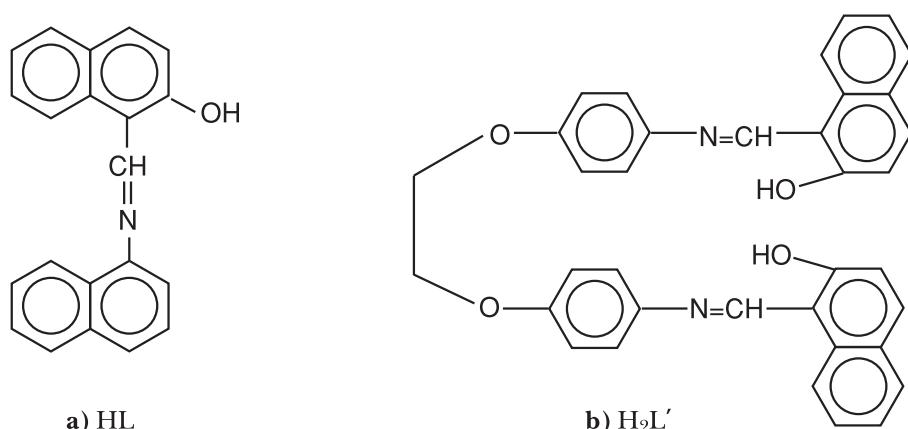


Figure 1. Schiff Base Ligands a) HL: 2-hydroxynaphthalene-1-carbaldehydene1-naphthylamine
b) $\text{H}_2\text{L}'$: N,N 2-bis(-2-hydroxynaphthalene-1-carbaldehydene)-1,2-bis-(p-aminophenoxy) ethane.

2. Experimental

All the chemicals were obtained from Aldrich and used without further purification.

2.1. Synthesis of Ligands (HL and H₂L')

Schiff bases were derived from condensation of stoichiometric amounts of analytically pure 1-naphthylamine and 2-hydroxynaphthalene-1-carbaldehyde (HL), or 1,2-bis-(p-aminophenoxy)ethane with 2-hydroxynaphthalene-1-carbaldehyde (H₂L') in absolute ethanol, in the usual way. The mixtures were heated under reflux on a water bath until the appearance of shining yellow crystals. The crude products were recrystallized from ethanol [17-18].

2.2. Preparation of Complexes

The following general procedure was used to prepare all the complexes. A solution of metal salt in 95 % ethanol (10 mmol) was mixed with the Schiff base ligands 95 % ethanol (10 mmole or 20 mmole) 1:2 or 1:1 (M:L) ratios and contents were refluxed in 50 mL ethanol on a water bath for 2-3 h. The refluxed solution was then poured into ice cold water when a colored solid separated out which was isolated by filtration and washed with ether, recrystallized from absolute ethanol and dried in vacuum at room-temperature [13-16] (Fig. 2).

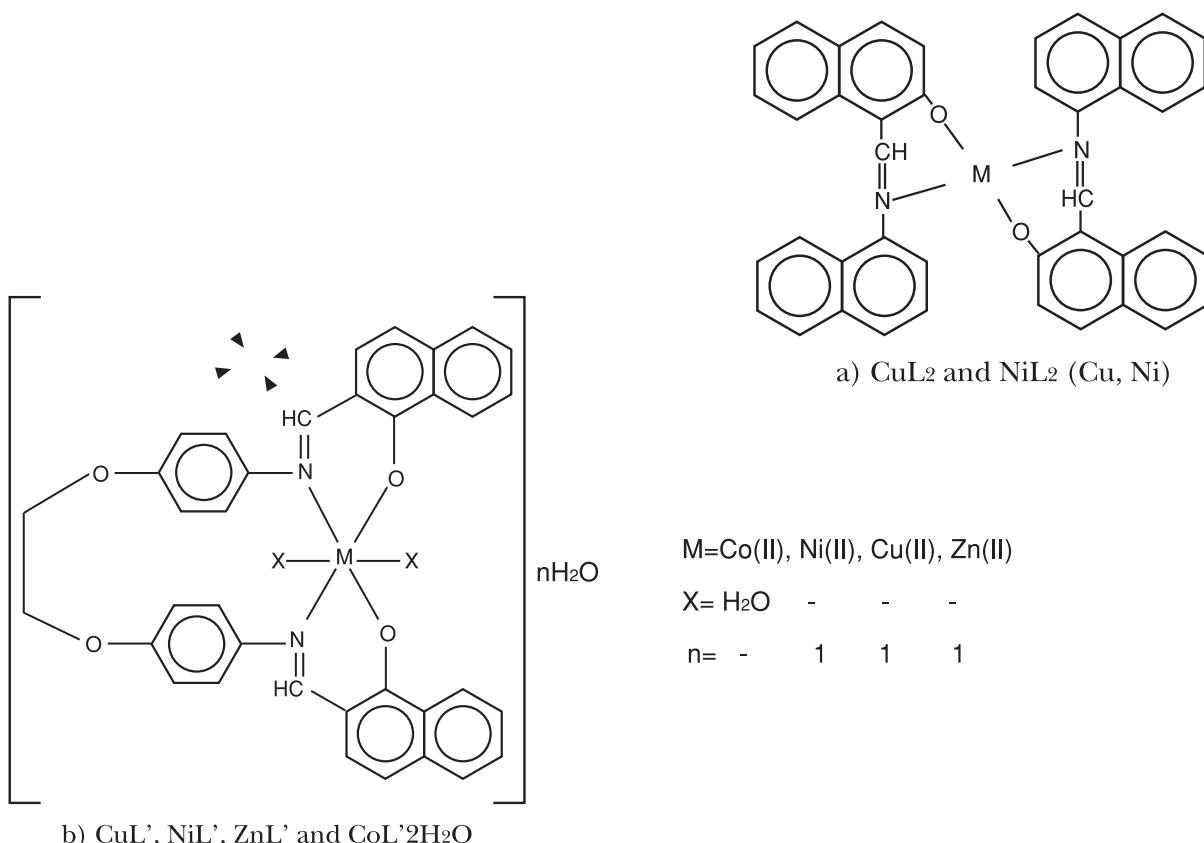


Figure 2. Suggested structure of square-planar NiL₂, CuL₂, CuL' and NiL' and the tetrahedral ZnL' and octahedral CoL'2H₂O complexes.

2.3. Preparation of Microbial Culture

In this study, *Microsporum gypseum*, *Microsporuna canis* and *Candida albicans* were used as the test organisms in an antifungal study. Yeast and fungus strains were inoculated into Sabouraud Dextrose Agar (Oxoid). The Schiff base complexes were added in this base medium at concentrations of 1.2 µg/100 mL, 2.4 µg/100 mL, and 4.8 µg/100 mL. Schiff base complexes were not added to the control media. The yeast strain was incubated for 24 hours, at 37 °C and fungus strains were incubated five days at 25 ± 2 °C. The inoculated fungus colonies were evaluated five days later. The diameters of fungus colonies were measured. The experiments were made three times and the results sense as statistics ($P<0.05$).

3. Antifungal Activity

The antifungal activity of some of the complexes and that of the free Schiff bases have been screened by the Agar Plate Technique [28]. Ligand H_2L' and its metal complexes (Co, Zn, Cu and Ni) as well as ligand HL and its metal complexes (Ni and Cu) were determined to have an antifungal effect an *M. canis* (Table 1), *M. gipsium* (Table 2) and *C. albicans* (Table 3).

The effect of ligand H_2L' and its complexes such as Co, Zn, Cu, Ni on *M. canis* and *M. gipsium* was observed as spore germination at the doses of 0.6, 1.2 and 2.4 µg/100 mL. However, a decrease was noticed in diameter of mycelle parallel to the increasing dose, with respect to control, but spore germination was not observed at 4.8 µg/100 mL. In *M. canis*, the lowest mycelle diameter was obtained in HL with Cu complex at 1.2 and 2.4 µg/100 mL doses (Table 4), in H_2L' at 1.2 µg/100 mL and with Zn at 2.4 µg/100 mL. The lowest mycelle diameter in *M. gipsium* was determined in H_2L' with Co complex at 1.2 and 2.4 µg/100 mL as 1.5 and 0.7 cm, respectively, in HL as 2.0 cm at 1.2 µg/100 mL and with Cu complexes in HL at 2.4 µg/100 mL. There was not a remarkable difference between the effects of HL and H_2L' complexes on *C. albicans*. While the decrease at 0.6 and 1.2 µg/100 mL for the two ligands and metal complexes diminished, incubation was not observed at 2.4 µg/100 mL. According to the results of the study, *C. albicans* were found to have an inhibiting effect at lower doses with respect to *M. gipsium* and *M. canis*.

In literature, it is maintained that ligands and their metal complexes are considerably active against *Bacillus megaterium* and *Candida tropicales*, but that the effect of metal complexes is stronger than that of ligands [29-30]. It was also reported that ligands and their metal complexes are active against *Euherica coli*, *Barilum sp* and *Pseudomanan acurtuginan*, while that Cu are more effective[26-28]. Moreover, Cu complexes of ligands were reported to be inhibiting active agents against bacteria and fungus [24]. It was also determined that ligands could produce an inhibiting effect on the development of *Aupergillus*, *nager*, *penisilium rubrum* and *Augergillus ferreus* [32]. Furthermore, it was also established that ligands had an antibacterial effect at 100 ppm concentration and that they had an antifungicide effect [33-34].

The effect of different metal complexes (Co, Zn, Cu and Ni) of H_2L' and HL on Spore germination and colonies diameter is seen in Tables 1,2,3 and 4. Spore germination was not observed at 0.6, 1.2 and 2.4 µg/100 mL doses of H_2L' and HL but a decrease occurred in the diameter of mycelle parallel to the increasing dose, with respect to control.

In *C. albicans* species, however, spore germination was not noticed at 0.6 and 1.2 µg/100 mL doses of H₂L' and HL as well as in both Schiff bases. The reason why *M. gipsium* and *M. conis* have been affected from these Schiff bases nearly at the same proportions may have resulted from the fact that these two species are biologically of the same origin. In addition, we could not identify any difference between the effects of metal complexes of H₂L' and HL in three species. It was reported that free ligands and their complexes are considerably active against Candida. Nevertheless in view of the antimicrobial activity of the molecule, metal complexes were found to be more active with respect to ligands.

In our study, it was determined that H₂L' and HL were effective against *M. canis* and *C. albicans* and that the complexes such as Cu, Ni, Co and Zn increased this efficiency, but that this effect statistically was not significant.

4. Results and Discussion

In our study, ligand H₂L' and its complexes such as Co, Zn, Cu and Ni are seen to show antifungistic effect on *M. canis* (Table 1), *M. gipsium* (Table 2), *C. albicans* (Table 3) and ligand HL and complexes such as Ni and Cu on *M. canis* (Table 4), *M. gipsium* (Table 5) and *C. albicans* (Table 6). The effect of H₂L' and HL on their complexes was determined as the decrease in mycelle diameter at 0.6, 1.2 and 2.4 µg/100 mL doses of *M. canis* and *M. gipsium* at the dose of 4.8 µg/100 mL, however, spore germination was not observed in both species. The effect of two ligands and their complexes in *C. albicans* was observed as a decrease in the number of colonies at doses of 0.6 and 1.2 µg/100 mL and as inhibiting of incubation at 2.4 µg/100 mL dose [32-38].

Pigmentation in *M. canis* and *M. gipsium* was observed with the effect of both ligand complexes. The inhibition effects of the ligand complexes were observed at 50 µg/mL in *C. tropicales* [39-40], at 355.87 µM in *C. albicans* [27], at 2.44 µg/mL in *M. gipsium*, at 78.12 µ/mL in *C. albicans* [24] and at 400 µ/mL in *Aspergillus niger* and *Fusarium Sp* [28] in the some literature. However, in the present study, the inhibition effects of the ligands and their complexes were seen at 4.8 µ/100 mL in *M. gipsium* and *M. canis* and at 2.4 µ/100 mL for *Candida albicans*. These results show that the ligands and their complexes are more effective compared to those used in the literature.

Table 1 The Effect of Schiff Base Complexes on *M. canis* (X: Mycelle Diameter)*

Compounds/Doses	0.0 µg/100 mL (X ± SD) (Control)	0.6 µg/100 mL (X ± SD)	1.2 µg/100 mL (X ± SD)	2.4 µg/100 mL (X ± SD)	4.8 µg/100 mL (X ± SD)
H ₂ L'	2.50 ± 0.35 ^a _x	2.46 ± 0.35 ^a _x	1.40 ± 0.10 ^a _y	0.70 ± 0.10 ^c _z	—
CoL'	2.50 ± 0.35 ^a _x	2.46 ± 0.35 ^a _x	1.23 ± 0.15 ^a _x	0.43 ± 0.15 ^a _z	—
ZnL'	2.50 ± 0.35 ^a _x	2.46 ± 0.35 ^a _x	1.03 ± 0.05 ^b _y	0.53 ± 0.06 ^{ba} _z	—
CuL'	2.50 ± 0.35 ^a _x	2.46 ± 0.35 ^a _x	1.40 ± 0.17 ^a	0.70 ± 0.10 ^c	—
NiL'	2.50 ± 0.35 ^a _x	2.4 ± 0.35 ^a _x	1.53 ± 0.15 ^a _y	0.60 ± 0.10 ^c _z	—

*^{a,b,c}comporation column, ^{x,y,z}comporation line

Table 2 The Effect of Schiff Base Complexes on *M. gipsium* (X: Mycelle Diameter)*

Compounds/Doses	0.0 µg/100 mL (X ± SD) (Control)	0.6 µg/100 mL (X ± SD)	1.2 µg/100 mL (X ± SD)	2.4 µg/100 mL (X ± SD)	4.8 µg/100 mL (X ± SD)
H ₂ L'	3.20 ± 0.45 ^a _x	3.10 ± 0.45 ^a _x	2.10 ± 0.14 ^b _y	1.20 ± 0.01 ^c _z	—
CoL'	3.20 ± 0.45 ^a _x	3.10 ± 0.45 ^a _x	1.50 ± 0.14 ^a _y	0.70 ± 0.04 ^a _z	—
ZnL'	3.20 ± 0.45 ^a _x	3.10 ± 0.45 ^a _x	1.60 ± 0.13 ^a _y	1.03 ± 0.04 ^b _z	—
CuL'	3.20 ± 0.45 ^a _x	3.10 ± 0.45 ^a _x	2.21 ± 0.14 ^b _y	1.02 ± 0.04 ^b _z	—
NiL'	3.20 ± 0.45 ^a _x	3.10 ± 0.45 ^a _x	2.20 ± 0.05 ^b _y	1.03 ± 0.01 ^b _z	—

*^{a,b,c}comporation column, ^{x,y,z}comporation line**Table 3** The Effect of Schiff Base Complexes on *M. canis* (X: Mycelle Diameter)*

Compounds/Doses	0.0 µg/100 mL (X ± SD) (Control)	0.6 µg/100 mL (X ± SD)	1.2 µg/100 mL (X ± SD)	2.4 µg/100 mL (X ± SD)	4.8 µg/100 mL (X ± SD)
HL	3.30 ± 0.30 ^a _x	2.00 ± 0.10 ^a _y	1.40 ± 0.20 ^a _z	0.70 ± 0.10 ^a _w	—
CuL ₂	3.30 ± 0.30 ^a _x	2.00 ± 0.10 ^a _y	1.30 ± 0.10 ^a _y	0.60 ± 0.10 ^a _w	—
NiL ₂	3.30 ± 0.30 ^a _x	1.90 ± 0.20 ^a _y	1.40 ± 0.10 ^a _y	0.70 ± 0.10 ^a _w	—

*^{a,b,c}comporation column, ^{x,y,z}comporation line**Table 4** The Effect of Schiff Base Complexes on *M. gipsium* (X: Mycelle Diameter)*

Compounds/Doses	0.0 µg/100 mL (X ± SD) (Control)	0.6 µg/100 mL (X ± SD)	1.2 µg/100 mL (X ± SD)	2.4 µg/100 mL (X ± SD)	4.8 µg/100 mL (X ± SD)
HL	4.20 ± 0.30 ^a _x	2.10 ± 0.10 ^b _y	2.00 ± 0.10 ^b _z	1.20 ± 0.20 ^b _w	—
CuL ₂	4.20 ± 0.60 ^a _x	3.00 ± 0.30 ^a _y	2.6 ± 0.20 ^a _z	0.80 ± 0.10 ^b _w	—
NiL ₂	4.20 ± 0.40 ^a _x	3.00 ± 0.20 ^a _y	2.50 ± 0.10 ^a _z	1.30 ± 0.10 ^a _w	—

*^{a,b,c}comporation column, ^{x,y,z}comporation line**Table 5** The Effect of Schiff Base Complexes on *Candida albicans* (X: Mycelle Diameter)*

Compounds/Doses	0.0 (Average colony number%) (Control)	0.6 (Average colony number%)	1.2 (Average colony number%)	2.4 (Average colony number%)
HL	100	50	30	—
CuL ₂	100	50	30	—
NiL ₂	100	50	30	—

Table 6 The Effect of Schiff Base Complexes on *Candida albicans* (X: Mycelle Diameter)*

Compounds/Doses	0.0 (Average colony number%) (Control)	0.6 (Average colony number%)	1.2 (Average colony number%)	2.4 (Average colony number%)
H ₂ L'	100	50	70	—
CoL'	100	50	70	—
ZnL'	100	50	70	—
CuL'	100	50	70	—
NiL'	100	50	70	—

References

1. M. Wang, L. F. Wang, Y.Z. Li, Q. X. Li, Z. D. Xu, D. M. Qu., Trans.Met. Chem., 26, 307 (2000).
2. K. R. Grunwald, G. Saischek, M. Volpe, F. Belaj, N. C. Mosch-Zanetti, Eur. J. Inorg. Chem. 15 2297(2010) .
3. M. Shebl, Saied M.E. Khalil, S. A. Ahmed, H. A.A. Medien, J. Mol. Struct. 980 (1-3) 39 (2010).
4. Y. Scibuya, K. Nabari, M. Kondo, S. Yasue, K. Maeda, F. Uchida, H. Kawaguchi, Chem. Lett.37, 78 (2008).
5. N. Deligonul, M Tumer, S. Serin, Trans. Met. Chem. 31, 920 (2006).
6. Yan-hua Li, Zheng-yin Yang, Bao-dui Wang, Trans. Met. Chem. 31, 598 (2006).
7. A. Bodakoti, M. Abid,A. Azam, Eur. J. Med. Chem. 41 63 (2006).
8. V. X. Jin, S. I. Tan,J. D. Ranford. Inorg. Chim. Acta 358, 677 (2005).
9. V. B. Badwaik, R. D. Deshmukh, A S. Aswar, J Coord. Chem. 62(12), 2037 (2009).
10. R. Karamkar, C. R. Choudhary, S. Mitra, L. Dahlenburg, Struct. Chem. 16, 611 (2005).
11. K. B. Hudasi, M. S.Patil, R. S.Vadavi, R. V.Shenoy, S. A. Patil. Trans. Met. Chem. 31 580 (2006).
12. M.A. Ali, A.H. Mirza, R.J. Butcher, M.T.H. Tarafder, T. B. Keat, A. M. Ali, Journal of Inorganic Biochemistry, 92, 141 (2002).
13. H. Temel, M. Şekerci, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 31 (5), 849 (2001).
14. H. Temel, S. İlhan, M. Şekerci, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 32 (9), 1625(2002.).
15. H. Temel, H. Hoşgören, Transition Metal Chemistry 27, 609 (2002).
16. H. Temel, Ü. Çakır, B. Otludil, H. İ. Uğraş, React. Inorg. Met.-Org. Chem, 31, 1323 (2001)
17. H. Temel, Ü. Çakır, H. İ. Uğraş, Russian Journal of Inorganic Chemistry 12, 2022 (2001).
18. H. Temel, S. İlhan, M. Şekerci, R. Ziyadanoğulları, Spectrosc. Letters, 35, 219 (2002).
19. H. Temel, MBCAC III 3rd Mediterranean Basin Conference on Analytical Chemistry, Antalya, Turkey P:38 (2000).
20. M.T.H. Tarafder, K. Chew, A. Karen, A. Crouse, M. Ali, B. M. Yamin, H. K. Fun, Synthesis and Polyhedron, 21, 2683 (2002)
21. M.T.H. Tarafder, K. T. Jin, A. Karen, A. M. Crouse, B.M. Ali, H. K. Fun, Polyhedron 21, 2547 (2002).
22. M.A. Ali, A. H. Mirza R. J. Butcher, M. T. H. Tarafder, A. M. Ali, Inorganica Chimica Acta, 320, 1(2001).
23. B. S. Holla, B. S. Rao, K. Shridhara, P. M. Akberali, II Farmaco 55, 338 (2000).
24. S.N. Pandeya, D. Sriram, G. Nath, E.D. Clercq, Pharmaceutica Acta Helveticae 74, 11 (1999).
25. S.N. Pandeya, D. Sriram, G. Nath, E.D. Clercq, European Journal of Pharmaceutical Sciences, 9, 25 (1999).
26. M. E. Hossain, M. N. Alam, J. Begum, M. A. Ali, M. Nazimuddin, F. E. Smith, R. J. Hynes, Inorganica Chimica Acta, 249, 207 (1996).
27. O. M. Walsh, M. J. Meegan, R. M. Prendergast, T. A. Nakib, European Journal of Medicinal Chemistry, 31,989 (1996).
28. P. Viswanathamurthi, N. Dharmaraj, K. Natarajan, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem, 30 (7), 1273 (2000).
29. Z. H. Chosan, H.H. Pervez, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 23, 1061 (1993).
30. B.T. Thaker, P.K. Bhattacharya, J. Inorg. Nucl. Chem. 37, 615 (1975).
31. K. Srinivasan, S. Perrier, Kochi J. Mol. Catal., 36, 297 (1986).

References

32. K. H. Reddy, Y. Lingappa, Indian J of Chemistry A, 33, 919 (1994).
33. H. L. Singh, M. Sharma, A. K. Varshney, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 30, 445 (2000).
34. D.X. West, H. Gebremedhin, R. Butcher, J. P. Jasinski, A.E. Liberta, Polyhedron, 12, 2489 (1993).
35. V. K. Sharma, O. P. Pandey, S. K. Sengupta, Journal of Inorganic Biochemistry 34, 253 (1988).
36. L. Zhang, X. Xu, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 29, 233 (1999).
37. R. Fioravanti, M. Biava, G. C. Porretta, C. Landolfi, N. Simonetti, A. Villa, E. Conte, A.P. Puglia, European Journal of Medicinal Chemistry, 30, 123 (1995).
38. H. Majumder, M.A. Ali, F.E. Smith, A.U. Mridha, Polyhedron 7, 2183 (1988).
39. M. Tumer, H. Koksal, S. Serin, Transition Met. Chem., 4 13 (1999).
40. R. M. Metri, S. A. Patil, A. C. Hiremath, Journal of Inorganic Biochemistry, 59, 650 (1995).

Antibacterial effect of Some New Metal Complexes with Schiff Base Ligands on Gram-positive Bacteria (*Staphylococcus aureus*) and Gram-negative Bacteria (*Pseudomonas aeruginosa*)

Nezahat Akbolat*, Abdulkadir Yıldız**, Hamdi Temel***, Salih Paşa***,
Ömer Faruk Yeşil**, Kadri Güler*

*Dicle University Hospital, Department of Microbiology, 21010 Diyarbakır

**Dicle University, Faculty of Science, Biology Department, 21010 Diyarbakır

***Dicle University, Faculty of Education, Chemistry Department, 21010 Diyarbakır, Turkey

Özet

Bu çalışmada HL ligandının nikel(II) ve bakır(II) kompleksleri sentezlendi. HL, 1-naftilamin ve 2-hidroksinaftalin-1-karbaldehitten elde edilen Schiff bazını gösterir. Aynı zamanda H₂L' ligandının nikel(II), bakır(II), kobalt(II) ve çinko(II) kompleksleri de sentezlendi. H₂L', 1,2-bis-(p-aminofenoksi)etan ve 2-hidroksinaftalin-1-karbaldehitten sentezlenen liganddır. HL ve H₂L' ligandlarının Gram-pozitif (*Staphylococcus aureus*) ve Gram-negatif (*Pseudomonas aeruginosa*) bakterilerinin gelişimi üzerine etki ve davranışları incelendi. HL nin 0.6, 1.2, 2.4, 4.8 µg gibi ortalama değerdeki dozları 100 mL Mueller Hinton-agar üzerine ekleni, daha sonra Gram-pozitif (*Staphylococcus aureus*) ve Gram-negatif (*Pseudomonas aeruginosa*) bakterilerin gelişebildiği gözlemlendi. Diğer taraftan doz arttırıldığında koloni sayısının azaldığı görüldü. Hücre gelişimi her iki tür için de 4.8 µg/100 mL dozda inhibe edildi. Bununla birlikte 0.6 ve 1.2, 2.4 µg/100 mL lik doz aralığında Gram-pozitif (*Staphylococcus aureus*) ve Gram-negatif (*Pseudomonas aeruginosa*) bakterilerinin koloni sayılarında belirgin bir düşme saptandı. HL ve H₂L' Schiff bazı ligandlarının çeşitli komplekslerinin, iki türün gelişimi üzerine birbirinden farklı bir etkisi de yoktu.

Anahtar Kelimeler: Schiff Bazları, Metal Kompleksler, Antibakteriyal Aktiviteler

Abstract

In this study, nickel(II) and copper(II) complexes of HL were synthesized. HL denotes the Schiff base derived from 1-naphtylamine and 2-hydroxynaphthalene-1-carbaldehyde. And also the copper(II), nickel(II), cobalt(II) and zinc(II) complexes of H₂L' were synthesized. H₂L' denotes the Schiff base derived from 1,2-bis-(p-aminophenoxy)ethane and 2-hydroxynaphthalene-1-carbaldehyde. The effects and behaviors of new metal complexes with HL and H₂L' on the development of Gram-positive bacteria (*Staphylococcus aureus*) and Gram-negative bacteria (*Pseudomonas aeruginosa*) were investigated. In the medium ranges such 0.6, 1.2, 2.4, 4.8 µg doses of HL were added into 100 mL Mueller Hinton-agar, then it was observed that Gram-positive bacteria (*Staphylococcus aureus*) and Gram-negative bacteria (*Pseudomonas aeruginosa*) could be germinated. On the other hand, the colony numbers decreased when the dose injection increased. Cell germination was inhibited at 4.8 µg/100 mL dose for the both species. However, a significant decline was observed with the number of colonies at the dose ranges of 0.6 and 1.2, 2.4 µg/100 mL for Gram-positive bacteria (*Staphylococcus aureus*) and Gram-negative bacteria (*Pseudomonas aeruginosa*). There was no distinct point for the effects between various complexes of HL and H₂L' on the development of the two species.

Key Words: Schiff base, transition metal complexes, antifungal activities

Corresponding author (e-mail: htemel@dicle.edu.tr)

1. Introduction

Schiff bases have been important research fields in medicinal and pharmaceutical chemistry. They represent biological applications with antibacterial [1-2], antifungal [3] and antitumor activities [4]. The poisoning aspects of certain metal ions are investigated in living organisms using these transition metal complexes by determining the action of drugs [5]. Complexes of transition metals involving Schiff bases ligands have found applications towards understanding of many reactions in living processes. In recent years such complexes have been studied as model complexes of biological importance [6-12].

Combination therapy is used to expand the antimicrobial spectrum, minimize toxicity, and prevents the emergence of resistant mutants during therapy and to obtain synergistic antimicrobial activity. Methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA) causes many problems in public health not only to its common occurrence (<1 80%) but also because it has become resistant to almost all the currently available antibiotics except teicoplanin and vancomycin. Its susceptibility to vancomycin has recently decreased and vancomycin-intermediate and -resistant *S. aureus* (VISA and VRSA) have been found in an increasing number of countries. This makes the discovery of alternative antibiotics and chemotherapeutics particularly important [13-17].

Continuing our work [11,12] on Schiff base compounds of transition metals, we report here the antifungal activities of the some metal complexes with two Schiff base ligands derived from condensation of 1-naphthylamin and 2-hydroxynaphthalene-1-carbaldehyde (HL), or 1,2-bis-(p-aminophenoxy)ethane with 2- hydroxynaphthalene-1-carbaldehyde (H₂L') (Fig. 1).

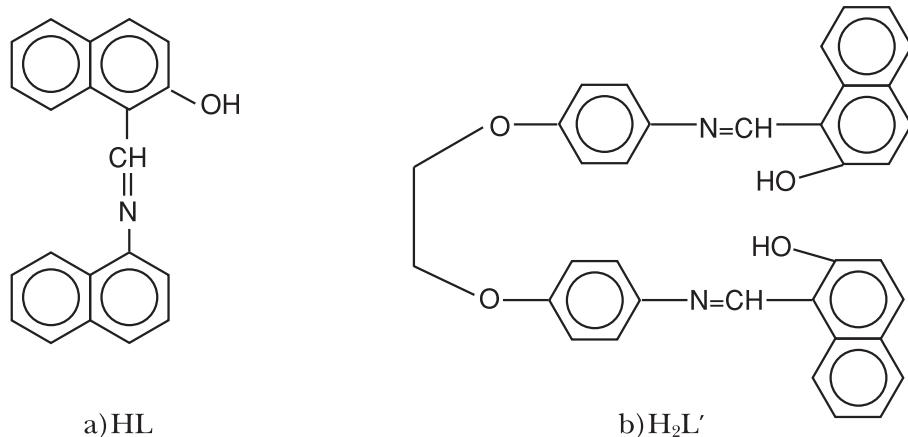


Fig.1. Schiff Base Ligands

a) HL: 2-hydroxynaphthalene-1-carbaldehydene 1-naphtylamin

b) H₂L': N,N 2-bis(-2-hydroxynaphthalene-1-carbaldehydene)-1,2-bis-(p-aminophenoxy)ethane.

2. Experimental

All the chemicals were obtained from Aldrich and used without further purification. HL, H₂L' ligands and their corresponding complexes were prepared according to literature procedure [11-12].

2.1. Synthesis of Ligands (HL and H₂L')

Schiff bases were derived from condensation of stoichiometric amounts of analytically pure 1-naphthylamin and 2-hydroxynaphthalene-1-carbaldehyde (HL), or 1,2-bis-(p-aminophenoxy)-ethane with 2-hydroxynaphthalene-1-carbaldehyde (H₂L') in absolute ethanol, in the usual way. The mixtures were heated under reflux on a water bath until the appearance of shining yellow crystals. The crude products were recrystallized from ethanol [11-12].

2.2. Preparation of Complexes

The following general procedure was used to prepare all the complexes. A solution of metal salt in 95 % ethanol (10 mmole) was mixed with the Schiff base ligands 95 % ethanol (10 mmole or 20 mmole) 1:2 or 1:1 (M:L) ratios and contents were refluxed in 50 mL ethanol in a water bath for 2-3 hours. The refluxed solution was then poured into ice cold water when a colored solid separation out which was isolated by filtration and washed with ether, recrystallized in absolute ethanol and dried in vacuum at room-temperature [11-12] (Fig. 2.).

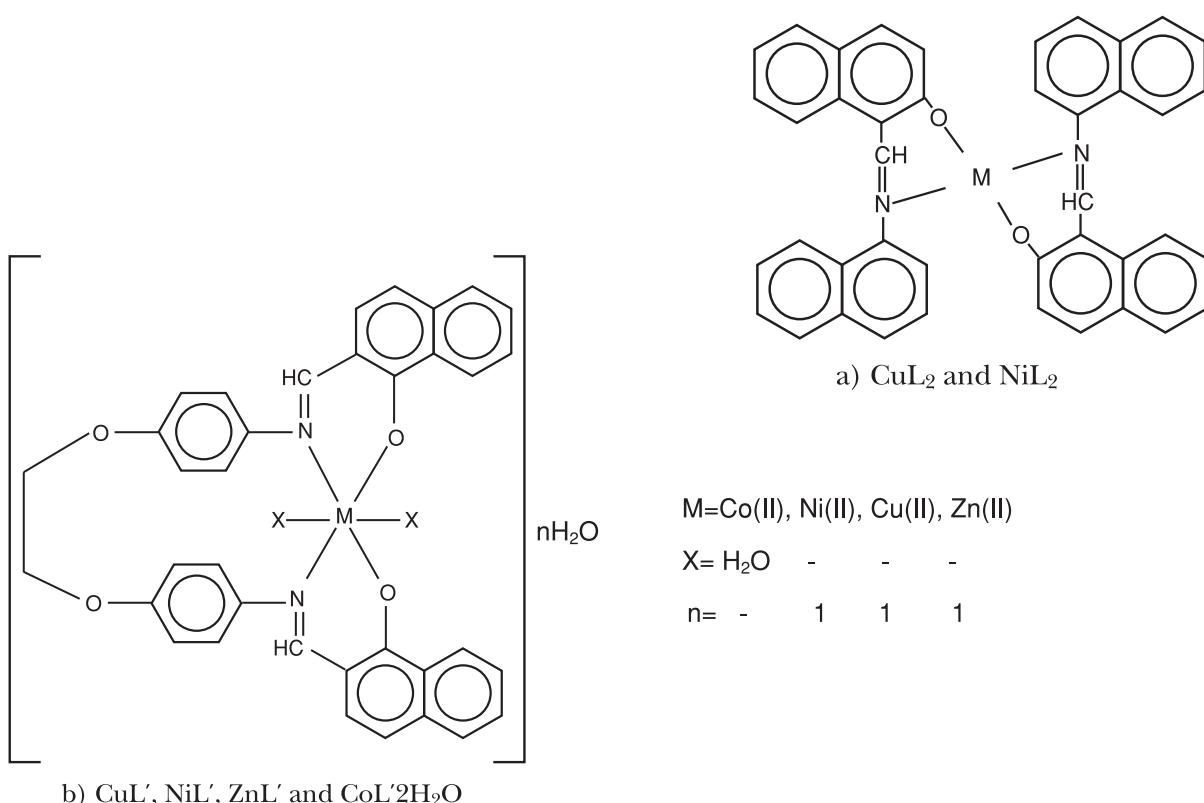


Figure 2. Suggested structure of square-planar NiL₂, CuL₂, CuL' and NiL' and the tetrahedral ZnL' and octahedral CoL'2H₂O complexes.

2.3. Preparation of Microbial Culture

In this study, Gram-positive bacteria (*Staphylococcus aureus*) and Gram-negative bacteria (*Pseudomonas aeruginosa*) were used as the test organisms in an antibacterial study. Bacteria were inoculated into Mueller Hinton agar (Oxoid). The Schiff base complexes were added in this base media at concentrations of 0.6 µg/100 mL, 1.2 µg/100 mL, 2.4 µg/100 mL, and 4.8 µg/100 mL. Schiff base complexes were not added to the control media. The bacteria were incubated for 24 hour, at 37 °C and bacteria were incubated one day at 37 ± 2 °C. The inoculated bacteria colonies were evaluated one day later. The numbers of bacteria colonies were measured. The experimental trials were made three times. And also the pure water was used as a solvent during the antibacterial studies. The nutrient substances which bacterium could be grown were made in a soluble phase with pure water. Therefore no additive interaction with water was observed.

3. Results and Discussion

All compounds were tested for their antibacterial activity in vitro against Gram-positive bacteria (*Staphylococcus aureus*) and Gram-negative bacteria (*Pseudomonas aeruginosa*) (Table 1).

The effect of ligand H_2L' and its complexes such as Co, Zn, Cu, Ni on Gram-positive bacteria (*Staphylococcus aureus*) and Gram-negative bacteria (*Pseudomonas aeruginosa*) was observed as cell germination at the doses of 0.6, 1.2 and 2.4 µg/100 mL. However, a decrease was noticed in colony numbers parallel to the increasing dose, with respect to control, but cell germination was not observed at 4.8 µg/100 mL. The effect of Ligand HL and its complexes such as Cu and Ni on Gram-positive bacteria (*Staphylococcus aureus*) and Gram-negative bacteria (*Pseudomonas aeruginosa*) was observed as cell germination at the doses of 0.6, 1.2 and 2.4 µg/100 mL. However, a decrease was noticed in colony numbers parallel to the increasing dose, with respect to control, but cell germination was not observed at 4.8 µg/100 mL. In literature, it is maintained that ligands and their metal complexes are considerably active against *Bacillus megaterium* and *Candida tropicalis*, but that the effect of metal complexes are stronger with respect to ligands [18-20]. It was also reported that ligands and their metal complexes are active against *Escherichia coli*, *Barilum sp* and *Pseudomonas acurtuginan*, while that Cu are more effective. Moreover Cu complex of ligands were reported to be inhibiting active agents against bacteria and fungus [19-21]. It was also determined that ligands could produce an inhibiting effect on the development of *Aspergillus niger*, *Penicillium rubrum* and *Aspergillus ferreus* [22]. It was also established that ligands had an antibacterial effect at 100 ppm concentration and that they had an antifungal effect [23-24].

It was reported that free ligands and their complexes are considerably active against Gram-positive bacteria (*Staphylococcus aureus*) and Gram-negative bacteria (*Pseudomonas aeruginosa*). Nevertheless in view of the antimicrobial activity of the molecule, metal complexes were found to be more active with respect to ligands [4, 18, 25-28].

In our study, it was determined that H_2L' and HL were effective against Gram-positive bacteria (*Staphylococcus aureus*) and Gram-negative bacteria and that the complexes such as Cu, Ni, Co and Zn increased this efficiency but that this effect statistically was not significant.

Table 1 Antibacterial Activity Data for the Schiff bases and their complexes on Gram-positive bacteria (*Staphylococcus aureus*) and Gram-negative bacteria (*Pseudomonas aeruginosa*)

Compounds	Concentrations (µg/100 mL)				
	Control	0.6 µg/100 mL	1.2 µg/100 mL	2.4 µg/100 mL	4.8 µg/100 mL
HL	100%	75 colonies	50 colonies	25 colonies	Non growth
CuL ₂	100%	75 colonies	50 colonies	25 colonies	Non growth
NiL ₂	100%	75 colonies	50 colonies	25 colonies	Non growth
H ₂ L'	100%	75 colonies	50 colonies	25 colonies	Non growth
CuL'	100%	75 colonies	50 colonies	25 colonies	Non growth
CoL'	100%	75 colonies	50 colonies	25 colonies	Non growth
ZnL'	100%	75 colonies	50 colonies	25 colonies	Non growth
NiL'	100%	75 colonies	50 colonies	25 colonies	Non growth

References

1. M.I.A. Abu-Hussen, Journal of Coordination Chemistry 59,157 (2006).
2. M. S. Karthikeyan, D.J. Parsad, B. Poojary, K.S. Bhat, B. S. Holla, N. S. Kumari, Bioorganic Medicinal Chemistry 14, 7482 (2006).
3. P. Panneerselvam, R. R. Nair, G. Vijayalakshmi, E. H. Subramanian, S. K. Sridhar, European Journal of Medicinal Chemistry 40, 225 (2005).
4. O. M. Walsh, M.J. Meegan, R.M. Prendergast, T.A. Nakib, European Journal of Medicinal Chemistry 31 989 (1996).
5. K. H. Zimmermann, An Introduction to Protein Informatics, Kluwer Academic Publishers, London, (2003).
6. H. Temel, Ü. Çakır, B. Otludil, H. İ. Uğraş, Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry 31 (8), 1323, (2001).
7. R. L. De, K. Samanta, 39(A), 1098, (2000).
8. H. Temel, M. Şekerci, Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry 31 (5), 849 (2001).
9. H. Temel, S. İlhan, M. Şekerci, Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry 32 (9), 1625.
10. H. Temel, H. Hosgoren, Transition Metal Chemistry, 27 (6), 609 (2002).
11. H. Temel, Ü. Çakır, H. İ. Uğraş, Russian Journal of Inorganic Chemistry 12, 2022 (2001).
12. H. Temel, S. İlhan, M. Şekerci, R. Ziyadanoğulları, Spectroscopic Letters, 35, 219 (2002).
13. Y. Kamei, and A. Isnansetyo, International Journal of Antimicrobial Agents, 21 (1) 71, (2003).
14. W. Witte, Journal of Antimicrobial Chemotherapy 44, 1 (1999).
15. K. Hanaki, H. Labischinski, Y. Inaba, N. Kondo, H. Murakami, H. and K. Hiramatsu, Journal of Antimicrobial Chemotherapy 42, 315 (1998).
16. K. Hiramatsu, K. Hanaki, T. Ino, K. Yabuta, Y. Oguri and F.C. Tenover, Journal of Antimicrobial hemotherapy 40, 135 (1997).
17. J. C. Fung-Tomc, E. Gradselski, L. Valera, E. Huczko and D. P., Bonner International Journal of Antimicrobial Agents, 20 (1), 57 (2000).

18. Z. H. Chosan, H.H. Pervez, Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry 23, 1061 (1993).
19. B.T. Thaker, P.K. Bhattacharya, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry 37, 615 (1975).
20. S.N. Pandeya, D. Sriram, G. Nath, E.D. Clercq, Pharmaceutica Acta Helveticae 74, 11 (1999).
21. S.N. Pandeya, D. Sriram, G. Nath, E.D. Clercq, European Journal of Pharmaceutical Sciences, 9, 25 (1999).
22. M.A. Ali, A.H. Mirza, R.J. Butcher, M.T.H. Tarafder, T. B. Keat, A. M. Ali, Journal of Inorganic Biochemistry, 92, 141 (2002).
23. M.A. Ali, A. H. Mirza R. J. Butcher, M. T. H. Tarafder, A. M. Ali, Inorganica Chimica Acta, 320, 1 (2001).
24. R. Fioravanti, M. Biava, G. C. Porretta, C. Landolfi, N. Simonetti, A. Villa, E. Conte, A.P. Puglia, European Journal of Medicinal Chemistry, 30, 123 (1995).
25. B. S. Holla, B. S. Rao, K. Shridhara, P. M. Akberali, II Farmaco 55, 338 (2000).
26. M. E. Hossain, M. N. Alam, J. Begum, M. A. Ali, M. Nazimuddin, F. E. Smith, R. J. Hynes, Inorganica Chimica Acta, 249, 207 (1996).
27. R. M. Metri, S. A. Patil, A. C. Hiremath, Journal of Inorganic Biochemistry, 59, 650 (1995).
28. M.T.H. Tarafder, K. T. Jin, A. Karen, A. M. Crouse, B.M. Ali, H. K. Fun, Polyhedron 21, 2547 (2002).

Siirt İli'nin Deprem Tehlikesi

Ercan IŞIK^{1*},

1 Bitlis Eren Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi İnşaat Mühendsiliği Bölümü 13000 Bitlis

Özet

Bu çalışmada, Türkiye'de deprem potansiyeline sahip bölgelerinden biri olan Güney Doğu Anadolu Bölgesinin önemli şehirlerinden Siirt ili ve civarının deprem tehlikesinin ortaya konulması amaçlanmaktadır. Siirt tarihsel ve aletsel dönem depremleri incelendiğinde sismik açıdan çokta hareketli olmayan iller arasında yer almaktadır. Ancak Siirt ili ve ilçeleri uzak alan depremlerin etkisi altındadır. Özellikle depremsellik riski yüksek olan Van ve Bitlis İllerinin depremselliği Siirt ilini yakından etkileyecektir. Çalışma alanı depremselliği incelenirken magnitüd-frekans ilişkisi, sismik risk ve dönüş periyotları hesaplanmıştır. Deprem riskleri jeolojik olarak fayların belirlenmesi ile elde edilebileceği gibi daha önceki deprem kayıtlarından faydalananlarak ta bulunabilmektedir. Siirt şehir merkezine 150 km yarıçapındaki alanda 1900–2012 yılları arasında meydana gelen ve $M \geq 4$ olan depremler Gutenberg-Richter bağıntısı dikkate alınarak bölgenin deprem riski istatistiksel olarak ortaya konulmuştur. Siirt ve civarında 6 büyüklüğündeki bir depremin 100 yıl içinde gerçekleşme olasılığı %97 olarak hesaplanmıştır. Bu çalışma Siirt ve civarında yapılacak çalışmalara katkı sağlayacağı gibi, çalışma esnasında deprem etkisinin dikkate alınması gerektiğini gözler önüne sermektedir.

Anahtar Kelimeler: Siirt, azalım ilişkileri, depremsellik, Gutenberg-Richter

Seismicity of Siirt Province

Abstract

In this study, the earthquake hazard of Siirt province and its surrounding located in region which is seismically quite active is aimed to be presented. Analyzing the seismicity of studied area the relation between magnitude-frequency, seismic risk and cycling periods are calculated. Seismic risk of Siirt were statically calculated by using the equation of Gutenberg-Richter for earthquakes which are $M \geq 4$ that happened in between 1900-2012 of a radius 150km . In Siirt and its surrounding, the probability of an earthquake of 6 magnitude in 100 years is calculated as %97. This study is supposed to contribute to the studies to be carried out in Siirt and its districts where its seismicity has been neglected. It unfolds the necessity of earthquake effects to be kept in mind during constructing. Due to seismic risks the reality of earthquake should not be forgotten in Siirt.

Key Words: Siirt, attenuation relationships, seismicity, Gutenberg-Richter

* Yazışma Adresi: e-mail: ercanbitliseren@gmail.com

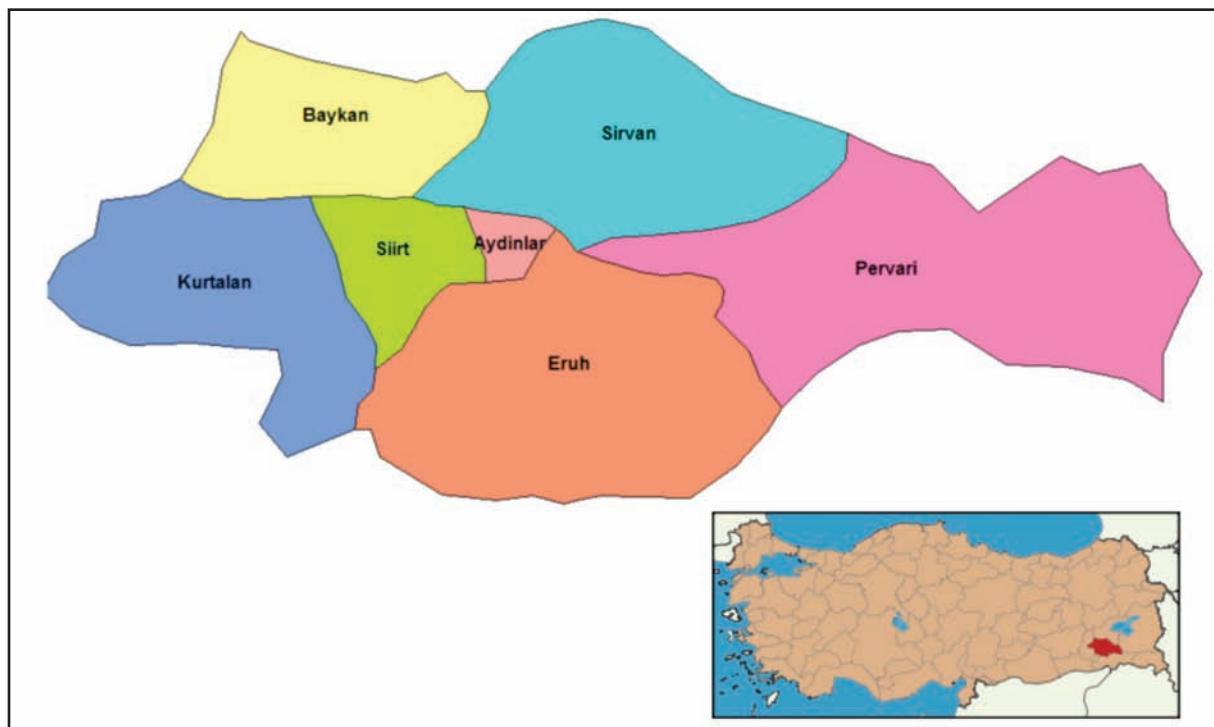
1. Giriş

Günümüzde deprem verilerinin incelenmesinde, depremin hangi büyüklükte, ne zaman ve nerede meydana geleceğini tam olarak bilmenin mümkün olmadığı kabul edilen bir gerçekdir. Fakat istatistik bilimi tarafından ortaya atılan yöntemlerle, verilere yapılabilecek uygun analizler ile bu belirsizlik probleminin çözümünde bazı adımların atılabilceği söylenebilir [1].

Depremsellik; jeolojik, tektonik ve istatistiksel verilere dayanmaktadır. Depremin oluş tarihi ve zamanı, merkez ve merkez üstü konumu, kaynak parametreleri ve yarattığı etkilerle ilgili makrosismik veriler, bir yörenin deprem tehlikesinin belirlenmesindeki en önemli unsurlardandır. Bir bölgenin depremselliği o bölgede gelecekte olabilecek bir depremin göstergesidir. Bir yerleşim biriminin olası bir depremde göstereceği performans, yapısal hasar durumu ve buna bağlı olarak can kaybı, yaralanmalar ve mal kaybını belirlemek amacıyla değişik bilimsel modeller üzerinde çalışmalar devam etmektedir. Yerleşim birimlerinin olasılığa dayalı sismik tehlike analizi gelecek depremlerin konumu, oluş zamanı, büyülüğu ve diğer özellikler olasılık hesaplarına dayalı olarak tahmin edilmektedir.

Özellikle son yıllarda dünyada ve ülkemizde yaşanan yıkıcı depremler ve bu depremler sonucunda oluşan büyük çaplı can ve mal kayipları deprem konusunda yapılan çalışmaları, araştırmaları ve alınacak önlemlerin önemini gündeme getirmiştir. Siirt İli ve özellikle yakın çevresinin depremselliği ve buralarda geçmişde meydana gelen depremlerden dolayı Siirt incelemeye değer bir konumdadır.

Siirt, Güney Doğu Anadolu Bölgesinde, $41^{\circ}00'$ - $42^{\circ}00'$ doğu boyamları, $37^{\circ}45'$ - $38^{\circ}15'$ kuzey enlemleri arasında yer alan, 6.186 km^2 lik yüzölçümü sahip Güney Doğu Torosların güney eteğinde kurulmuş bir şehirdir [2] (Şekil 1).



Şekil 1. Siirt ili ve yer bulduru haritası

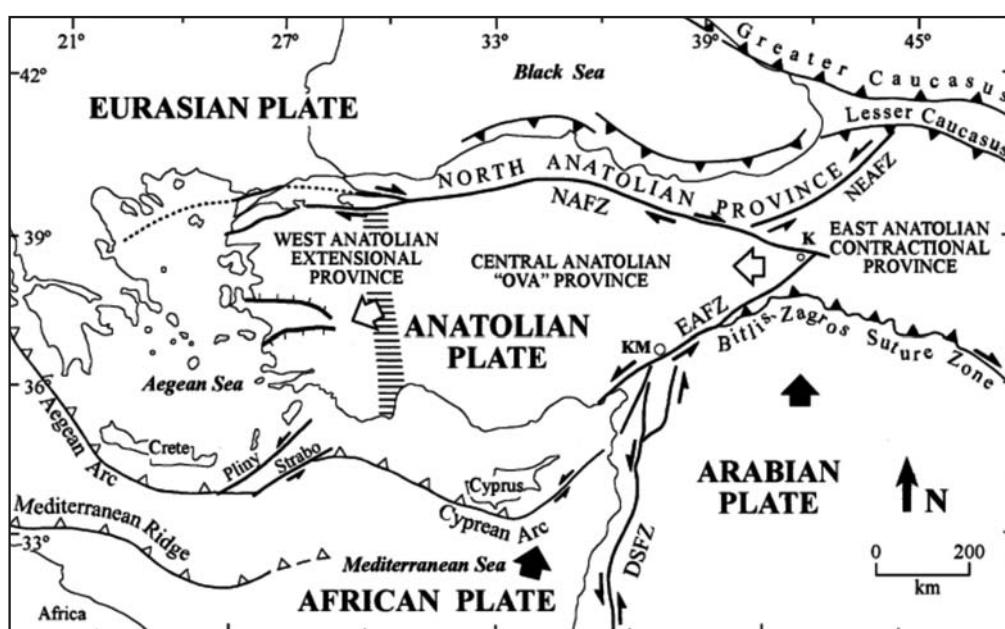
2. Tektonik Yapı

Depremler, iç dinamik süreçlerle yerkabuğu içerisinde meydana gelen deformasyonların yarattığı ve jeolojide fay olarak tanımlanan kırılmalar sonucu oluşan yer sarsıntılarıdır. Depremin büyüklüğü (Magnitüd), kırılma (faylanma) esnasında açığa çıkan enerjinin miktarına bağlı olarak değişir. Genelde, boşalan enerji kırılma merkezinden uzaklaşıkça giderek azalır. Fakat, bazen lokal jeolojik yapı özelliklerinden kaynaklanan olumsuz zemin koşulları bu durumu değiştirebilir ve kaynaktan uzak olmasına rağmen depremin yıkıcı etkisinin beklenilenden fazla olmasına yol açabilir. Bu nedenle herhangi bir bölgenin deprem potansiyeli değerlendirilirken depreme yol açan fayların (aktif fay) ve lokal zemin özelliklerinin iyi bilinmesi gerekmektedir [3].

Güneydoğu Anadolu ve çevresi genel olarak sismik aktivitenin yoğun olduğu bir bölgedir. Bölgenin sismik aktivitesine Arap ve Afrika levhalarının kuzeye doğru olan bağıl hareketleri neden olur. Bu hareketler bölgede bindirme etkisi yaratmıştır. Bölgedeki iki önemli sismo tektonik yapı, Güneydoğu Anadolu Bindirmesi ile hemen onun kuzeyinde yer alan ve Arap Plakası ile Anadolu Plakası arasındaki sınırı oluşturan Doğu Anadolu Fayı'dır. Her iki sismo - tektonik yapı da, Arap Plakasının kuzeye hareketi ve Güneydoğu Anadolu yöresinde Anadolu'ya bindirmesi sonucu gelişen sıkışma rejiminin ürünleridir (Şekil 2).

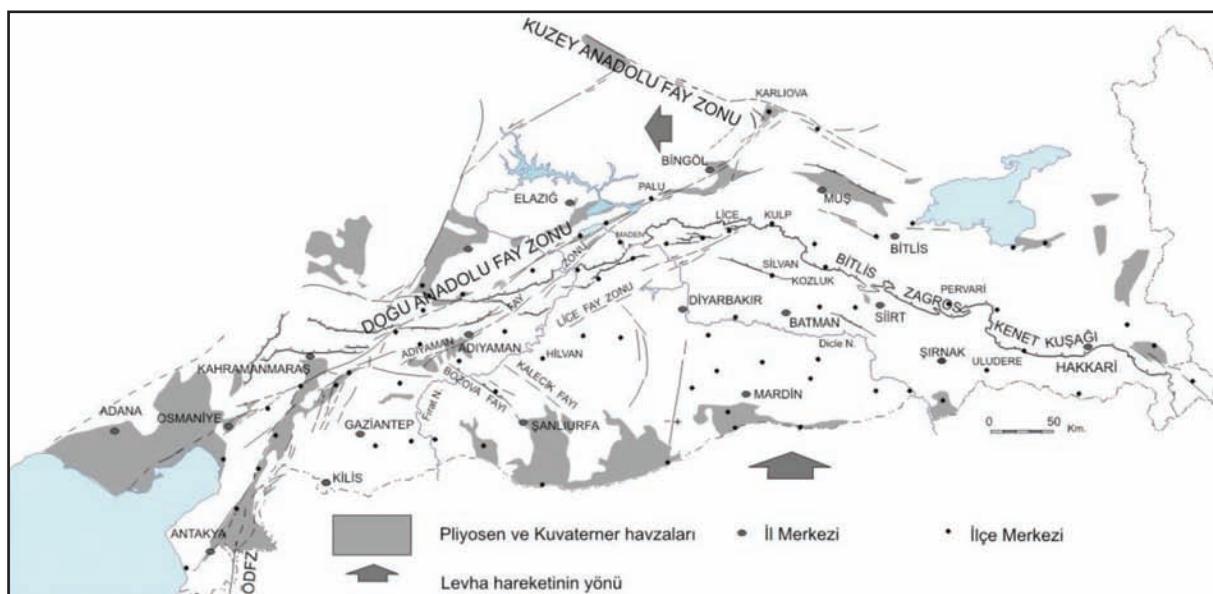
Bölgедe biriken deformasyon enerjisi, çoğunlukla, bu iki sismo-tektonik yapı üzerinde gelişen depremlerle açığa çıkar. Bu iki sismo-tektonik yapı, Kuzey Anadolu Fayı Deprem Kuşağı ile karşılaşırabilecek derecede, oldukça aktif bir deprem kuşağı içinde yer almaktır ve etkin bir deprem kaynağı oluşturmaktadır. Fakat Güneydoğu Anadolu Bindirme yayının hemen altında kalan bölge son yüz yıl içerisinde deprem aktivitesi açısından oldukça sakin bir dönem geçirmiştir. Dolayısıyla bu bölge değişik sismik boşluklara sahiptir.

Doğu Anadolu Fay Zonu Türkiye'nin en etkin ve diri olan iki ana fay kuşağından birini oluşturmaktadır. Doğu Anadolu Fay Zonu, Karlıova-Antakya arasında 580 km'lik bir uzanım göstermektedir. Tetis Denizi tabanının Avrasya Plakası altına dalarak yitiminden sonra, kıta-kıta çarpışması sınırında gelişen bir yapı olan Güneydoğu Anadolu Bindirmesi, Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nin kuzey kenarı boyunca gelişmiştir. Bu bindirme fayı, İran'daki Zagros Bindirme Kuşağı'nın devamı şeklinde olup, doğudan batıya doğru Hakkari, Beyüşşebap, Narlı, Pervari güneyi, Kozluk, Kulp, Lice kuzeyi, Ergani kuzeyi, Çüngüş ve Çelikhan'dan geçer [4,5].



Şekil 2. Türkiye'nin önemli tektonik yapılar (DSFZ: Ölü Deniz Fay Zonu, EAFZ: Doğu Anadolu Fay Zonu, NAFZ: Kuzey Anadolu Fay Zonu) [6]

Bölgelerde etkin olan tektonik unsurlar Doğu Anadolu Fay Zonu, Bitlis-Zagros Kenet Kuşağı, Ölü Deniz Fayı, Elbistan Fayı, Sürgü Fayı, Lice Fay Zonu, Adiyaman Fay Zonu, Tut Fayı, Bozova Fayı, Kalecik Fayı'dır (Şekil 3).



Şekil 3: Siirt ve civarının önemli tektonik yapıları [5]

Bu faylar sismik olarak aktif durumda olup birçok depreme kaynak oluşturmaktadırlar. 20. yüzyıldan önce Siirt ve civarında önemli hasarlara sebep olmuş depremlerin bir kısmı Tablo 1' de sunulmuştur.

Tablo 1. Siirt ve çevresinde 20. Yüzyıldan önce oluşmuş önemli depremler [7,8,9,10,11,12,13,14,15,16]

No	Tarih	Enlem (o)	Boylam(o)	Bölge	M	I
1	1097	38.50	43.40	Van - Bitlis		VII
2	1101	38.50	43.50	Ahlat - Van		VI
3	1110	38.50	43.50	Ahlat - Van		VIII
4	1111	38.50	42.70	Ahlat - Van		IX
5	1224	38.50	42.70	Ahlat		VI
6	1245	38.74	42.50	Ahlat - Bitlis - Van - Mus		VIII
7	1246	38.90	42.90	Van Gölü (Ahlat - Erciş - Van)		VIII
8	1275	38.40	42.10	Bitlis Ahlat - Erciş - Van		VII
9	1276	38.90	42.50	Bitlis Ahlat - Erciş - Van		VIII
10	1282	38.90	42.90	Ahlat - Erciş		VII
11	1441	38.35	42.10	Nemrut		VIII
12	1444	38.50	43.40	Nemrut - Van		VI
13	1503			Güney Doğu Anadolu-Tebriz	6,9	
14	1546	38.50	43.40	Van - Bitlis		V
15	1582	38.35	42.10	Bitlis ve civarı		VIII
16	1646	38.50	43.40	Van ve civarı		VII
17	1647	39.15	44.00	Van - Muş - Bitlis		IX
18	1648	38.30	43.70	Van ve civarı	6,7	VIII
19	1670	38.00	42.00	Hızan - Siirt	6,6	
20	1682	38.40	42.10	Bitlis		
21	1696	39.10	43.70	Çaldırıran - Bitlis	6,8	X
22	1701	38.50	43.40	Van ve civarı		VIII
23	1704	38.50	43.40	Van		VII
24	1705	38.40	42.10	Bitlis	6,7	IX-X
25	1715	38.70	43.50	Van - Erciş	6,6	VIII
26	1866	38.50	40.10	Kulp - Diyarbakır	6,8	
27	1869	38.40	42.10	Bitlis ve civarı		VII
28	30.05.1881	38.50	43.40	Van - Nemrut	7,3	IX
29	1874			Diyarbakır		VII
30	1884	37.50	42.50	Bitlis - Pervari	6,9	VIII

Aletsel dönemde de Siirt ve ilçelerinde bölgeyi etkilemiş depremlerin sayısı oldukça azdır. Siirt ve ilçelerinde olmuş depremlerin bir kısmı Tablo 2'de sunulmuştur.

Tablo 2. Siirt ve ilçelerinde aletsel dönemde oluşmuş önemli depremler [17]

No	Tarih	Bölge	M	No	Tarih	Bölge	M
1	1929	Siirt - Aydınlar	4.9	6	1996	Siirt - Pervari	4.7
2	1968	Siirt - Baykan	4.2	7	2001	Siirt - Pervari	4.3
3	1970	Siirt - Pervari	4.1	8	2003	Siirt - Pervari	4.8
4	1973	Siirt Sirvan	4.1	9	2003	Siirt - Pervari	3.9
5	1995	Siirt - Pervari	4.2				

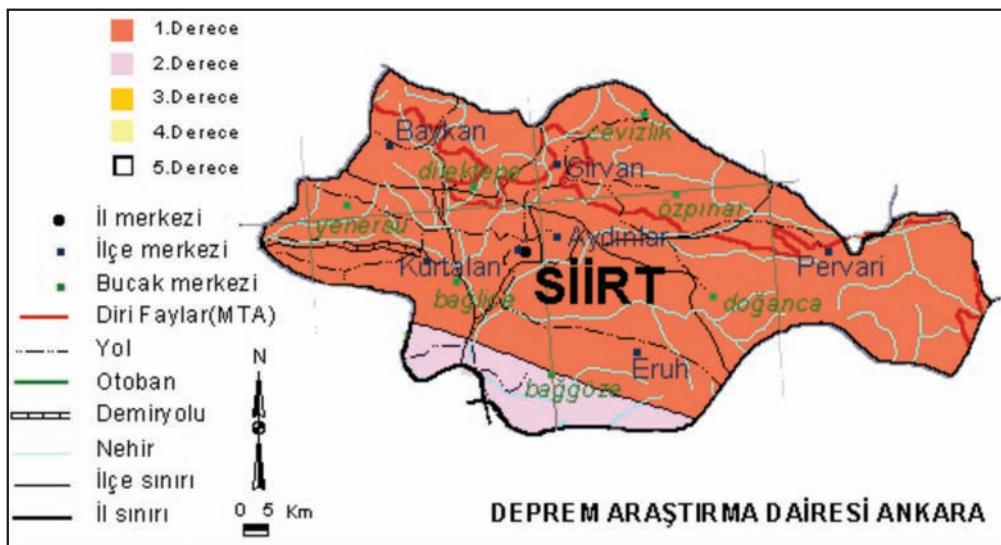
3. Metodoloji

Bir bölgenin depreme maruz kalma derecesi, bu bölgenin sismisitesini göstermektedir. Bir bölgenin sismisitesinde en önemli yeri jeolojik formasyonların kırılmasından oluşan faylar meydana getirmektedir. Bölgelerin deprem riskleri jeolojik olarak bu fayların belirlenmesi ile elde edilebileceği gibi daha önceki deprem kayıtlarından faydalananarak ta bulunabilmektedir. Önceden depreme maruz kalmış bölgeler gelecekte de benzer şekilde depremlerden zarar görecek bölgeler olarak görülmektedir [18].

Hasar ve can kaybı yaratabilecek bir depremden kaynaklanan yer hareketinin belirli bir yerde ve belli zaman periyodunda meydana gelme ihtimali deprem tehlikesi olarak tanımlanmaktadır. Deprem riski, deprem nedeni ile hasar, mal ve can kaybı ihtimali olarak tanımlanabilir. Risk şu soruların yanıtlarının toplamıdır: Ne büyülükté bir deprem, ne kadar uzaklıkta, nasıl bir zeminde, ne tür bir yapıda, ne değerde hasar ve kayba neden olur? 'Ne düzeyde tehlike?' sorusunun yanıtını ararken yapılacak ilk iş nerede deprem olabileceğini deterministik olarak tanımlamak ya da olasılıksal olarak kestirmektir. Deprem tehlikesi, deprem riskinin önemli bir öğesidir [19,20,21].

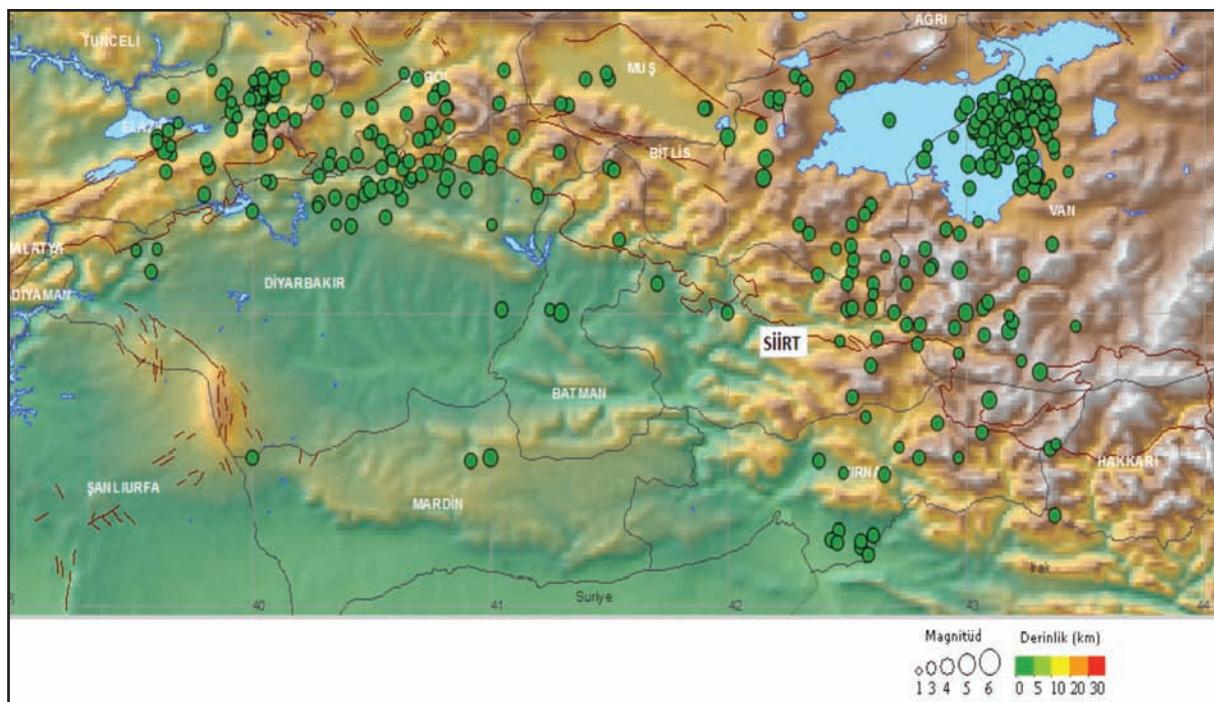
Van Gölü, Arabistan levhası ile Avrasya Levhasının çarşılması sonucu oluşan tektonik basınç sonucu oluşmuştur [22]. Bu tektonik hareketin devam ediyor olması Van Gölü Havzasının depremsellik riskini artırmaktadır. Van Gölü havzasında meydana gelecek yıkıcı depremler bu havzaya yakın bir konumda bulunan Siirt ve ilçelerini yakından etkileyecektir.

Muş, Bakanlar Kurulunun 18.04.1996 tarih ve 96/8109 sayılı kararı ile geçerli kılınan Türkiye Deprem Bölgeleri Haritasında 1.derecede tehlikeli deprem kuşağında yer almaktadır (Şekil 4).



Şekil 4. Siirt ili deprem haritası [23]

Yüksek sismik aktiviteye sahip olan bölgelerde depremlerin oluşumlarının ve dönüş periyotlarının tespit edilmesi önem taşımaktadır. Geçmişten günümüze kadar gözlenen ve kaydedilen sağlamlı deprem verileriyle gelecekte meydana gelebilecek depremlerin oluşma olasılıkları ve dönüş periyotları istatistiksel modellerle belirlenebilmektedir. Bu modeller yardımcı ile belirli bir zaman aralığı içerisinde hangi büyüklükte ve sıklıkta depremlerin beklenabileceği belirlenebilmektedir [24]. Bu çalışmada kullanılan veriler Siirt şehir merkezine 150 km yarıçapındaki daire içerisinde 70.650 km² lik alanda Deprem Dairesi Başkanlığı'nın veritabanındaki deprem verileri kullanılarak elde edilmiştir (Şekil 5).



Şekil 5. 1900'den günümüze kadar Siirt ve civarında meydana gelen $M \geq 4$ olan depremlerin dağılımı [17]

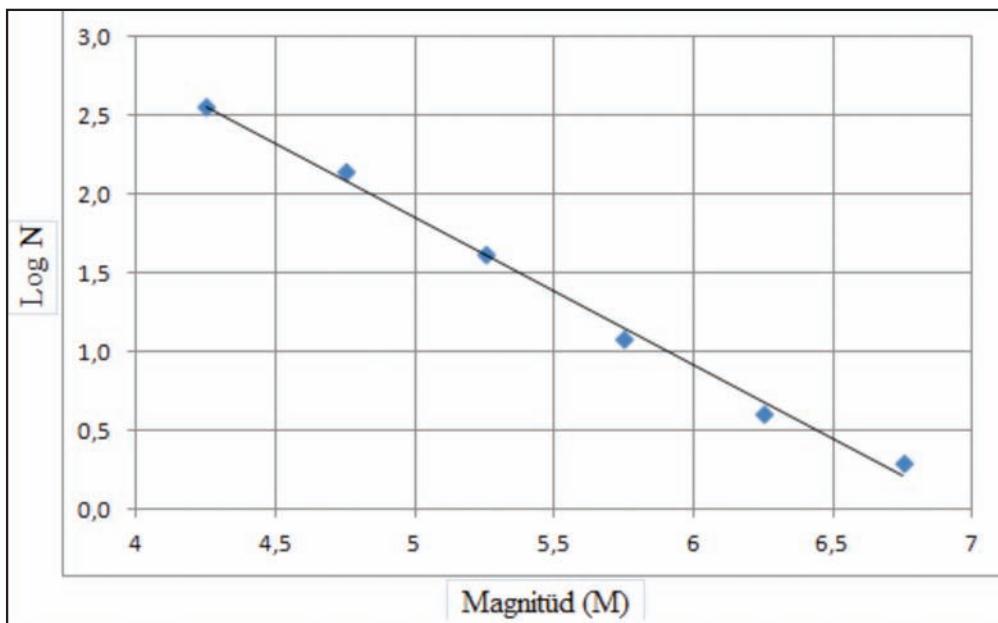
Magnitüdün fonksiyonu olarak depremlerin oluş frekansı incelendiğinde, genellikle doğrusal bir ilişki ile yorumlanmaya çalışılır. Depremlerin magnitüdü ile oluş sayıları arasında ilk defa Gutenberg ve Richter (1944) tarafından verilen;

$$\log N = a - b.M$$

Bağıntısı, bir bölgenin deprem etkinliğini yansıtmak için kullanılan en önemli bağıntılardan biridir [25]. Burada N, verilen bir bölge ve periyot için, magnitüdü M'e eşit veya daha büyük olan depremlerin sayısını, a ve b ise regresyon katsayılarını göstermektedir [26]. Bu değerlerin Siirt ili için hesaplamaları yapılırken Tablo 3' de gösterilmiş olan ve $M \geq 4$ olan depremler dikkate alınmıştır. Dikkate alınan deprem magnitüd değerlerinin logaritmik değerleri Tablo 3'de hesaplanmıştır. Hesap sonucu elde edilen değerler Şekil 6'daki grafikte gösterilmiştir.

Tablo 3: Deprem magnitüd değerlerinin logartimik değerleri

M	M =0.5	Ort. Aralık	Frekans	Log N	Yığınsal frekans	Log N
	4.0 – 4.5	4.25	218	2.33845	358	2.55388
	4.5 – 5.0	4.75	98	1.99123	140	2.14612
	5.0 – 5.5	5.25	30	1.47712	42	1.62325
	5.5 – 6.0	5.75	8	0.90309	12	1.07918
	6.0 – 6.5	6.25	2	0.30103	4	0.60205
	6.5 – 7.0	6.75	2	0.30103	2	0.30103



Şekil 6. Siirt İli için Gutenberg-Richter bağıntısı

a ve b regresyon katsayıları hesaplanırken en küçük kareler yöntemi uygulanarak bilgisayar ortamında %99 korelasyon katsayı ile hesaplanmıştır. Siirt İli için hesaplanan Gutenberg-Richter bağıntısı; $\log N = 6.551 - 0.939 M$ olarak bulunmuştur.

a parametresi inceleme alanının genişliğine, gözlem dönemine ve deprem düzeyine bağlıdır. b değeri ise bölgenin tektonik karakteristiğini belirleyen bir parametre olarak kabul edilmektedir [24].

Bu şekilde hesaplanan a ve b sabitleri ile istenen magnitüdü bir depremin, istenen bir periyot aralığında olma olasılığı hesaplanabilir. İncelenen alanın depremsellik parametreleri ise;

$$\begin{aligned} a' &= a - \log(b \ln 10) \\ a_1 &= a - \log T \\ a'_1 &= a' - \log T \end{aligned}$$

bağıntıları ile hesaplanabilmektedir. Verilen bir dönemde magnitüdları verilen bir M değerinden büyük veya ona eşit olan depremlerin yıllık ortalama oluş sayıları,

$$n(M) = 10^{a'_1 - bM}$$

bağıntısı ile bulunabilir. Herhangi bir bölgede T1 yıllık bir gözlem aralığı için verilen herhangi bir M magnitüdü depremin T yıl içinde oluşma riski [27, 28];

$$R(M) = 1 - e^{-n(M)T}$$

bağıntısı ile hesaplanabilir. Bunların dönüş periyotları ise, $Q = 1/n(M)$ bağıntısından hesaplanabilir.

Siirt İli için yukarıdaki bağıntılardan yararlanılarak deprem tehlikesini belirlemede kullanılan parametreler hesaplanmış ve Tablo 4'de gösterilmiştir.

Tablo 4: Deprem tehlikesini belirlemede kullanılan parametreler

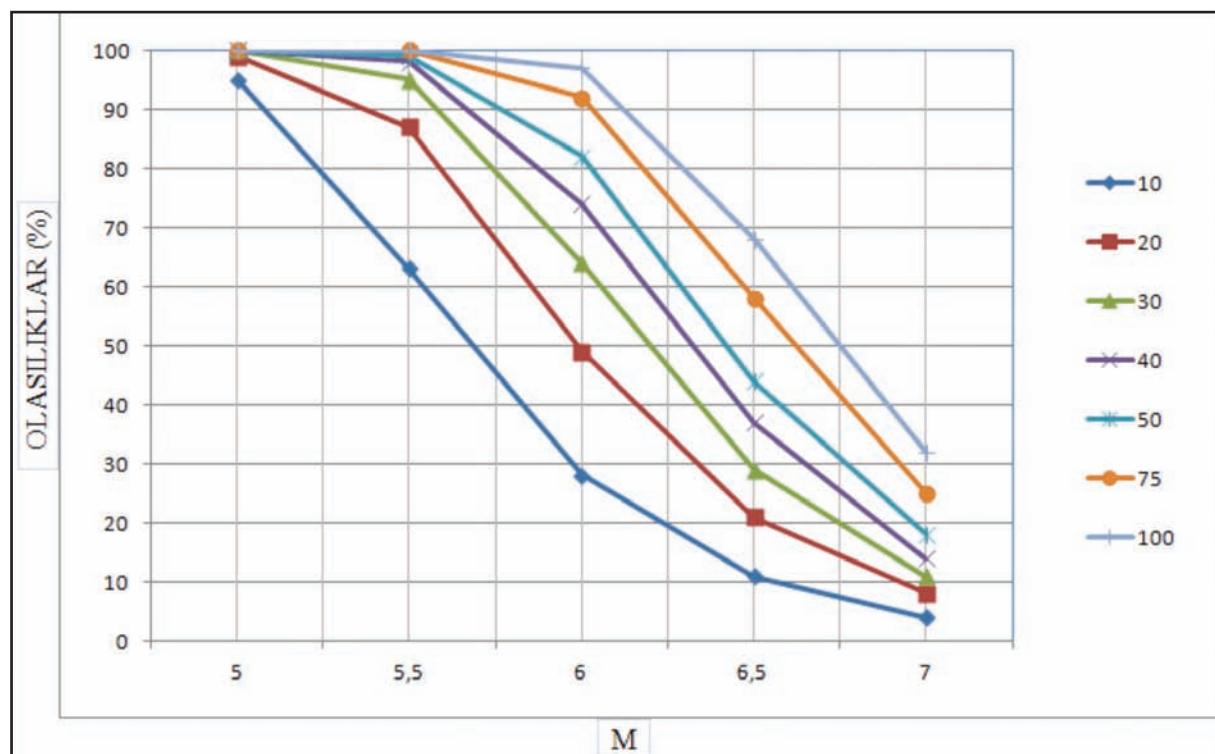
a	b	a ₁	a'	a'_1
6.551	0.939	4.502	6.216	4.167

Deprem tehlikesini belirlemede kullanılan parametreler hesaplandıktan sonra 10, 20, 30, 40, 50, 75 ve 100 yıllık periyotlar ve bazı magnitüd değerleri için sismik tehlike değerleri ve dönüş periyotları hesaplanmıştır (Tablo 5).

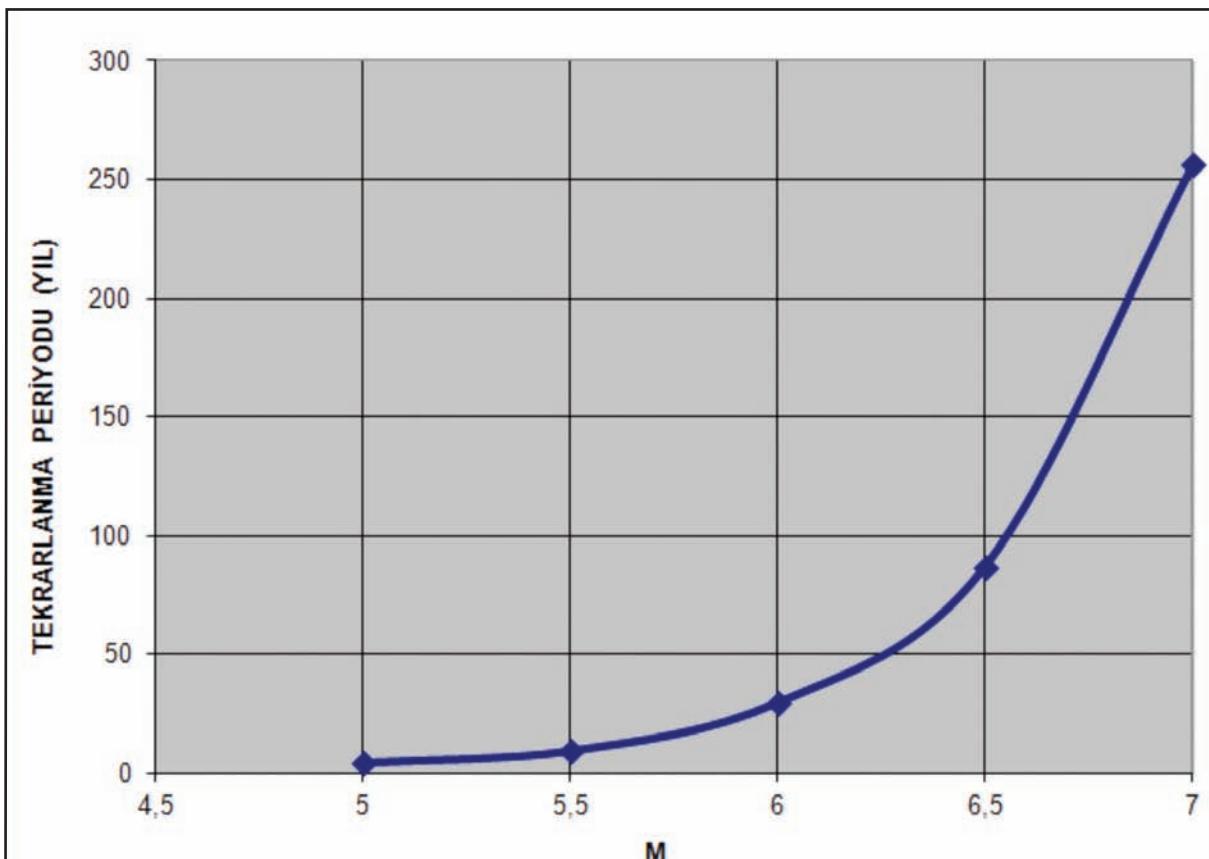
Tablo 5: Siirt Şehir merkezli 150Km yarıçaplı bir alan için depremlerin gelecekte beklenen oluşumları ve dönüşüm periyotları

M	N(M)	SİSMİK RİSK (%)							Dönüş Periyodu	
		Yıllar								
		10	20	30	40	50	75	100		
5.0	0.2963	95	99	100	100	100	100	100	3.8	
5.5	0.1005	63	87	95	98	99	100	100	8.9	
6.0	0.0341	28	49	64	74	82	92	97	29.3	
6.5	0.0115	11	21	29	37	44	58	68	86,9	
7.0	0.0039	4	8	11	14	18	25	32	256.4	

Siirt ili için yapılan hesaplamalardan elde edilen sonuçlar Şekil 7 ve Şekil 8'de gösterilmiştir. Buna göre Siirt ve civarında 6 büyüklüğündeki bir depremin 100 yıl içinde gerçekleşme olasılığı %97 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 7: Belli Ekonomik Ömürler Göre Çeşitli Magnitüd Büyüklüklerinin Aşılma Olasılıkları



Şekil 8: Çeşitli Magnitüd Büyüklüklerine Ait Dönüş Periyotları

4. Sonuçlar

Bu çalışma ile Siirt ve yakın çevresinin deprem tehlikesi hesaplanmıştır. 1900–2012 yılları arasında oluşmuş depremler dikkate alınarak magnitüd-frekans ilişkisi belirlenmiş ve Siirt için $a = 6.551$ ve $b = 0.939$ olarak hesaplanmıştır. Deprem verilerinin istatistiksel analiz sonuçlarına göre 6.0, 6.5, ve 7.0, büyüklüklerindeki depremlerin 50 yıllık bir dönemde oluşma ihtimalleri sırası ile %82, %44 ve %18 olarak hesaplanmıştır.

Bölgelerde tektonik yapının bütün unsurlarıyla iyi derecede bilindiğini söylemek zordur. Bu nedenle gelecekteki deprem tehlikesi açısından bölge ile ilgili sismotektonik çalışmaların yapılması büyük önem arz etmektedir.

Bölgelerde küçük ölçekli yer sarsıntıları görülmeye kararlı, etkili bir deprem odak noktası il sınırları içinde bulunmamaktadır. Ancak Siirt ve civarı özellikle uzak alanda olacak depremlerin tehdidi altındadır. Bu bağlamda hem Siirt iline komşu olan ve depremsellik açısından aktif olan bölgelerdeki deprem üretebilecek fayların etkisi göz ardı edilmemelidir.

Tektonik olarak her ne kadar hareketli kuşaklar içerisinde kalmazsa da Siirt ili civarında yapılaşma esnasında depremsellik faktörü göz önünde bulundurulmalı ve ilgili yönetmeliklere hassasiyetle uyulmalıdır. Mevcut yapılar için deprem riskinin azaltılması yönünde tedbirler alınırken yapı stoku tespit çalışmalarından sonra güvenli olmayan ve güçlendirilmesi ekonomik olmayan yapılar gerekli mühendislik çalışması yapılarak hazırlanan projelerle güçlendirilmelidir.

5. Kaynaklar

1. M1- Kasap, R., Gürlen, Ü., "Obtaining the Return Period of Earthquake Magnitudes: As An Example Marmara Region", Doğuş Üniversitesi Dergisi, 4(2) , p. 157-166, 2003.
- 2- Rapor, "Siirt İli Çevre Durum Raporu", Siirt Valiliği, İl Çevre ve Orman Müdürlüğü, Siirt, 2010, 248s.
- 3- Akdeniz A., Güneydoğu Anadolu Bölgesinin Depremselligi, Kabuk ve Üst Manto Yapısı ve Deprem Riskinin Belirlenmesi, Ankara üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Jeofizik Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans tezi, Ankara 2003.
- 4- Anadolu, N.C., Kalyoncuoğlu, Ü. Y., "Seismicity and Seismic Hazard Analysis for the Southeastern Anatolia Region", Süleyman Demirel University, Journal of Natural and Applied Sciences, 14-1(2010), 84-94
- 5- İmamoğlu M.Ş., Çetin E., "Güneydoğu Anadolu Bölgesi ve Yakın Yöresinin Depremselligi" Dicle Üniversitesi, Ziya Gökalp Eğitim Dergisi s.9 Temmuz 2007,s.93-107
- 6- Bozkurt, E.(2001), "Neotectonics of Turkey –a Synthesis", Geodinamica Acta (Paris) 14, 3-30
- 7- Berberian, M., "Historical Earthquake Catalogue", <http://www.iiees.ac.ir/iiees/bank/Berberian/uncatlog4.txt>,
- 8- Guidoboni, E., Traina, G., "A New Catalogue of Earthquakes In the Historical Armenian Area from Antiquity to the 12th Century", Analı DıGeofisica Vol. XXXVIII, N.1, p.85-111, March 1995,
- 9- Gündoğdu, O., "Van ve Çevresinin Deprem Tehlikesi", Van Kent Sempozyumu, TMMOB Van İl Koordinasyon Kurulu, Van, s.97-116, 1-3 Ekim 2009,
- 10- İnternet adresi, <http://www.koeri.boun.edu.tr/sismo/default.htm>
- 11- İnternet adresi, <http://www.koeri.boun.edu.tr/sismo/Depremler/tLarge2.htm>
- 12- İnternet adresi, http://neic.usgs.gov/neis/eq_depot/2004/eq_040701/neic_kjdq_w.html,
- 13- İnternet adresi, http://www.jmo.org.tr/resimler/ekler/e6b71af7c57431b_ek.pdf?tipi=1&turu=X&sube=0
- 14- İşçi, C., (2008), "Deprem Nedir ve Nasıl Korunuruz?", Journal of Yasar University, 3(9), s.959-983.
- 15- Sümer, F., (1986), "Ahlat Şehri ve Ahlatşahlar", Belleten, Türk Tarih Kurumu, Cilt 2, Sayı 197, Ankara, sah. 459, Ağustos 1986
- 16- Tan, O., Tapirdamaz, M.C., Yörük, A., "The Earthquake Catalogues For Turkey", Turkish Journal of Earth Sciences, Vol.17,2008, p.405-418.
- 17- İnternet adresi, <http://www.deprem.gov.tr/sarbis/Veritabani/DDA.aspx?param=3>
- 18- Celep, Z., Kumbasar, N., "Yapı Dinamiği ve Deprem Mühendisliğine Giriş", İstanbul,1996, Sema Matbaacılık,ISBN 975-95405-1-7
- 19- Özmen, B., (2008) "Ankara İçin Deprem Senaryosu", Ankara'nın Deprem Tehlikesi ve Riski Çalıştayı 17s,
- 20- Türkelli N., (2008) "Sismik Ağların Deprem Tehlike Analizlerine Katkısı" Boğaziçi Üniversitesi, Kandilli Rasathanesi ve Deprem Araştırma Enstitüsü, Jeofizik Bölümü, www.eies.itu.edu.tr/barkalecture7turkelli_barka_2005.pdf, 18.11.2008
- 21- Eyidoğan, H., (2003), "Tektonik ve Deprem Tehlikesi", 5. Ulusal Deprem Mühendisliği Konferansı, Davetli Konuşma , 26-30 Mayıs 2003
- 22- Öztürk B., Balkı N., Güven K.C., Aksu A., Görgün M., Ünlü S., Hanilci N., (2005) "Investigations on the Sediment of Lake Van, II. Heavy Setals, Sulfur, hydrogen Sulfide and Thiosulfuric Acid S-(2-amino ethyl ester) Contents", Journal of Black Sea/ Mediterranean Environment , Vol 11: 125- 138.
- 23- T.C. , Bayındırılık ve İskan Bakanlığı, Deprem Araştırma Dairesi Başkanlığı,T.C., Bayındırılık ve İskan Bakanlığı 1996 Türkiye Deprem Bölgeleri Haritası
- 24- Kalyoncuoğlu, Ü.Y., Özer, M.F., (2005) "Türkiye'nin Sismisitesi, Yüksek Riskli Alanlar ve Tektoniğine Yeni Bir Yaklaşım", Beşinci Ulusal Deprem Sempozyumu, s. 125-127, Kocaeli, 23-25 Mart 2005,
- 25- Gutenberg, B., Richter,C.,F., (1944) "Frequency Of Earthquakes In California ", Bulletein of Seismology Society America, v.34, p.185-188.
- 26- Dowrick, D. (2003) "Earthquake Risk Reduction", Wiley, England
- 27- Gencoğlu, S., (1972), "Kuzey Anadolu Fay Hattının Sismisitesi ve Bu zon Üzerindeki Sismik Risk Çalışmaları", Kuzey Anadolu Fay ve Deprem Kuşağı Sempozyumu, MTA Enstitüsü, Ankara
- 28- Taban, A., Gencoğlu, S., (1975), "Deprem ve Parametreleri", Deprem Araştırma Enstitüsü Bülteni, 11,7-83

The modified simple equation method for solving some nonlinear evolution equations

Mustafa MIZRAK¹, Abdulkadir ERTAŞ^{2*},

1 Dicle Üniversitesi Ziya Gökalp Eğitim Fakültesi OFMAE Bölümü 21280 Diyarbakır

2 Dicle Üniversitesi Fen Fakültesi Matematik Bölümü 21280 Diyarbakır

Özet

Bu makalede Modifiye Edilmiş Basit Denklem Metodu (MSEM) uygulamalı bilimlerde önemli olan lineer olmayan bazı evolüsyon denklemlerine uygulandı. MSEM metodu iki önemli evolüsyon denklemine yani konveksiyon terimli Fisher ve konveksiyon terimli Fitzhugh–Nagumo denklemlerine uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Modifiye edilmiş basit denklem metodu, Tam çözümler.

Abstract

In this paper we applied modified simple equation method (MSEM) for solving some nonlinear evolution equations which are very important in applied sciences. The MSEM is implemented on two very important evolution equations namely the Fisher equation with convection term and the Fitzhugh–Nagumo equation with convection term.

Key Words: Modified simple equation method, Exact solutions.

1.Introduction

The Modified Simple Equation Method have been introduced by Ja'afar Mohamad Jawad, Marko D. Petkovic and Anjan Biswas in 2010 [1, 2].

This paper outlines the application of modified simple equation method (MSEM) for solving the Fisher equation with convection term and the Fitzhugh–Nagumo equation with convection term.

2.Description of the method

We consider a nonlinear evolution equation:

$$F(u, u_t, u_x, u_{xy}, \dots) = 0 \quad (1)$$

where F is a polynomial in u and its partial derivatives.

Step 1. Using the wave transformation

Corresponding author (e-mail: aertas@dicle.edu.tr)

$$u = u(z), \quad z = x - t, \quad (2)$$

we have from (1) and (2) the following ODE:

$$P(u, u', u'', u''', \dots) = 0, \quad (3)$$

where P is a polynomial in u and its total derivatives and $' = \frac{d}{dz}$.

Step 2. We suppose that Eq. (3) has the formal solution:

$$u(z) = \sum_{k=0}^N A_k \left(\frac{\psi'}{\psi} \right)^k, \quad (4)$$

where A_k are arbitrary constants to be determined such that $A_N \neq 0$ while $\psi(z)$ is an unknown function to be determined later.

Step 3. We determine the positive integer N in (4) by balancing the highest order derivatives and the nonlinear terms in Eq. (3).

Step 4. We substitute (4) into (3), we calculate all the necessary derivatives u', u'', \dots and then we account the function $\psi(z)$. As a result of this substitution, we get a polynomial of $\frac{\psi'}{\psi}$ and its derivatives. In this polynomial, we equate with zero all the coefficients of it. This operation yields a system of equations which can be solved to find A_k and $\psi(z)$. Consequently, we can get the exact solution of Eq. (1).

3. Numerical applications

In this section, we apply MSEM for solving the Fisher equation with convection term and the Fitzhugh–Nagumo equation with convection term.

3.1. The Fisher equation with convection

Consider the Fisher equation with convection term

$$u_t + kuu_x - u_{xx} - u(1-u) = 0 \quad (5)$$

which describes the propagation of nerve pulses [3, 4]. Using the traveling wave $u = u(z)$, $z = x - t$ to reduce Eq. (5) to the following ODE:

$$-u' + kuu' - u'' - u(1-u) = 0. \quad (6)$$

Balancing uu' with u'' yields $N = 1$. Consequently, we look for solutions of Eq. (6) in the form

$$u(z) = A_0 + A_1 \left(\frac{\psi'}{\psi} \right), \quad (7)$$

where A_0 and A_1 are constants to be determined such that $A_1 \neq 0$, while $\psi(z)$ is an unknown function to be determined. Since

$$u = u(z), \quad z = x - t, \quad (2)$$

we have from (1) and (2) the following ODE:

$$P(u, u', u'', u''', \dots) = 0, \quad (3)$$

where P is a polynomial in u and its total derivatives and $' = \frac{d}{dz}$.

Step 2. We suppose that Eq. (3) has the formal solution:

$$u(z) = \sum_{k=0}^N A_k \left(\frac{\psi'}{\psi} \right)^k, \quad (4)$$

where A_k are arbitrary constants to be determined such that $A_N \neq 0$ while $\psi(z)$ is an unknown function to be determined later.

Step 3. We determine the positive integer N in (4) by balancing the highest order derivatives and the nonlinear terms in Eq. (3).

Step 4. We substitute (4) into (3), we calculate all the necessary derivatives u', u'', \dots and then we account the function $\psi(z)$. As a result of this substitution, we get a polynomial of $\frac{\psi'}{\psi}$ and its derivatives. In this polynomial, we equate with zero all the coefficients of it. This operation yields a system of equations which can be solved to find A_k and $\psi(z)$. Consequently, we can get the exact solution of Eq. (1).

3. Numerical applications

In this section, we apply MSEM for solving the Fisher equation with convection term and the Fitzhugh–Nagumo equation with convection term.

3.1. The Fisher equation with convection

Consider the Fisher equation with convection term

$$u_t + kuu_x - u_{xx} - u(1-u) = 0 \quad (5)$$

which describes the propagation of nerve pulses [3, 4]. Using the traveling wave $u = u(z)$, $z = x - t$ to reduce Eq. (5) to the following ODE:

$$-u' + kuu' - u'' - u(1-u) = 0. \quad (6)$$

Balancing uu' with u'' yields $N = 1$. Consequently, we look for solutions of Eq. (6) in the form

$$u(z) = A_0 + A_1 \left(\frac{\psi'}{\psi} \right), \quad (7)$$

where A_0 and A_1 are constants to be determined such that $A_1 \neq 0$, while $\psi(z)$ is an unknown function to be determined. Since

$$u' = A_1 \left(\frac{\psi''}{\psi} - \left(\frac{\psi'}{\psi} \right)^2 \right), \quad (8)$$

$$u'' = A_1 \left(\frac{\psi'''}{\psi} - 3 \frac{\psi'' \psi'}{\psi^2} + 2 \left(\frac{\psi'}{\psi} \right)^3 \right), \quad (9)$$

then the following expression holds

$$\begin{aligned} & -A_1 \left(\frac{\psi''}{\psi} - \left(\frac{\psi'}{\psi} \right)^2 \right) + k \left(A_0 + A_1 \left(\frac{\psi'}{\psi} \right) \right) A_1 \left(\frac{\psi''}{\psi} - \left(\frac{\psi'}{\psi} \right)^2 \right) - A_1 \left(\frac{\psi'''}{\psi} - 3 \frac{\psi'' \psi'}{\psi^2} + 2 \left(\frac{\psi'}{\psi} \right)^3 \right) \\ & - \left(A_0 + A_1 \left(\frac{\psi'}{\psi} \right) \right) \left(1 - A_0 - A_1 \left(\frac{\psi'}{\psi} \right) \right) = 0. \end{aligned} \quad (10)$$

Equating expressions at $\psi^0, \psi^{-1}, \psi^{-2}$ and ψ^{-3} to zero we have the following equations:

$$-A_0 + A_0^2 = 0, \quad (11)$$

$$(1 - kA_0)\psi'' - \psi''' + (2A_0 - 1)\psi' = 0, \quad (12)$$

$$(kA_1 + 3)\psi'' + (-kA_0 + A_1 + 1)\psi' = 0, \quad (13)$$

$$A_1 = \frac{-2}{k}. \quad (14)$$

Eq. (11) directly implies

$$A_0 = 0, A_0 = 1.$$

Case 1: $A_0 = 0$.

Eqs.(12) and (13) becomes

$$\psi''' + \psi'' + \psi' = 0, \quad (15)$$

$$(kA_1 + 3)\psi'' + (A_1 + 1)\psi' = 0. \quad (16)$$

By substituting Eq. (16) into (15) we get

$$(kA_1 + 3)\psi''' + ((k-1)A_1 + 2)\psi' = 0. \quad (17)$$

Solution of Eq. (17) is given by

$$\psi(z) = c_0 + c_1 e^{az} + c_2 e^{-az}, \quad (18)$$

where c_0, c_1 and c_2 are free arbitrary parameters and

$$a = \pm \sqrt{\frac{(1-k)A_1 - 2}{kA_1 + 3}}. \quad (19)$$

Substituting Eq.(18) for $\psi(z)$ into Eq. (7) for $u(x,t)$ we have exact solution in the form:

$$u(x,t) = A_1 a \frac{c_1 e^{a(x-t)} + c_2 e^{-a(x-t)}}{c_0 + c_1 e^{a(x-t)} + c_2 e^{-a(x-t)}}. \quad (20)$$

Case II: $A_0 = 1$.

Eqs.(12) and (13) becomes

$$(1-k)\psi'' - \psi''' + \psi' = 0, \quad (21)$$

$$(k+3)\psi'' + (-k + A_1 + 1)\psi' = 0. \quad (22)$$

By substituting Eq. (22) into (21) we get

$$(k+3)\psi''' + (k^2 - k + (1-k)A_1 + 4)\psi' = 0. \quad (23)$$

Solution of Eq. (23) is given by

$$\psi(z) = c_0 + c_1 e^{bz} + c_2 e^{-bz}, \quad (24)$$

where c_0, c_1 and c_2 are free arbitrary parameters and

$$b = \pm \sqrt{\frac{k^2 - k + (1-k)A_1 + 4}{k+3}}. \quad (25)$$

Substituting Eq.(24) for $\psi(z)$ into Eq. (7) for $u(x,t)$ we have exact solution in the form:

$$u(x,t) = 1 + A_1 b \frac{c_1 e^{b(x-t)} + c_2 e^{-b(x-t)}}{c_0 + c_1 e^{b(x-t)} + c_2 e^{-b(x-t)}}. \quad (26)$$

3.2. The Fitzhugh–Nagumo equation with convection

Consider the Fitzhugh–Nagumo equation with convection term

$$u_t + kuu_x - u_{xx} - u(1-u)(a-u) = 0, \quad (27)$$

where k and a are constants. The FHN equation, which shows up in the study of electrical pulses in nerve membranes, is a well-studied mathematical model in neurobiology [3, 4].

Using the traveling wave $u = u(\zeta)$, $\zeta = x - t$ to reduce Eq. (27) to the following ODE:

$$-u' + kuu' - u'' - u(1-u)(a-u) = 0. \quad (28)$$

Substituting Eqs.(7)-(9) into Eq. (28) and equating coefficients of $\psi^0, \psi^{-1}, \psi^{-2}$ and ψ^{-3} to zero, we respectively obtain

$$-aA_0 + (a+1)A_0^2 - A_0^3 = 0, \quad (29)$$

$$-\psi''' + (kA_0 - 1)\psi'' + (2(a+1)A_0 - a - 3A_0^2)\psi' = 0, \quad (30)$$

$$(kA_1 + 3)\psi'' + (1 - kA_0 - 3A_0 A_1 + (a+1)A_1)\psi' = 0, \quad (31)$$

and

$$A_1 = \frac{-k \mp \sqrt{k^2 - 8}}{2}. \quad (32)$$

Eq. (29) directly implies $A_0 = 0$, $A_0 = 1$ and $A_0 = a$

Case 1: $A_0 = 0$.

Eqs.(30) and (31) becomes

$$\psi''' + \psi'' + \psi' = 0, \quad (33)$$

$$(kA_l + 3)\psi'' + ((a+1)A_l + 1)\psi' = 0. \quad (34)$$

By substituting Eq. (34) into (33) we get

$$(kA_l + 3)\psi''' + (kaA_l + 3a - aA_l - A_l)\psi' = 0. \quad (35)$$

Solution of Eq. (35) is given by

$$\psi(z) = c_0 + c_1 e^{\alpha z} + c_2 e^{-\alpha z}, \quad (36)$$

where c_0, c_1 and c_2 are free arbitrary parameters and

$$\alpha = \pm \sqrt{\frac{A_l(1+\alpha-ak)-3a+1}{kA_l+3}}. \quad (37)$$

Substituting Eq.(36) for $\psi(z)$ into Eq. (7) for $u(x,t)$ we have exact solution in the form:

$$u(x,t) = A_l a \frac{c_1 e^{\alpha(x-t)} + c_2 e^{-\alpha(x-t)}}{c_0 + c_1 e^{\alpha(x-t)} + c_2 e^{-\alpha(x-t)}}. \quad (38)$$

Case 2: $A_0 = 1$.

Eqs.(30) and (31) becomes

$$-\psi''' + (k-1)\psi'' + (a-1)\psi' = 0, \quad (39)$$

$$(k+3)\psi'' + (1-k+A_l(a-2))\psi' = 0. \quad (40)$$

By substituting Eq. (40) into (39) we get

$$(k+3)\psi''' + (-k^2 + 3k - ak - 3a + 2 + A_l(2-a)(1-k))\psi' = 0. \quad (41)$$

Solution of Eq. (41) is given by

$$\psi(z) = c_0 + c_1 e^{\beta z} + c_2 e^{-\beta z}, \quad (42)$$

where c_0, c_1 and c_2 are free arbitrary parameters and

$$\beta = \pm \sqrt{\frac{k^2 - 3k + ak + 3a - 2 + (1-k)(2-a)A_l}{k+3}}. \quad (43)$$

Substituting Eq.(42) for $\psi(z)$ into Eq. (7) for $u(x,t)$ we have exact solution in the form:

$$u(x,t) = 1 + A_1 \beta \frac{c_1 e^{\beta(x-t)} + c_2 e^{-\beta(x-t)}}{c_0 + c_1 e^{\beta(x-t)} + c_2 e^{-\beta(x-t)}}. \quad (44)$$

Case 3: $A_0 = a$.

Eqs.(30) and (31) becomes

$$\psi''' + (1 - ak)\psi'' - (a - a^2)\psi' = 0, \quad (45)$$

$$(kA_1 + 3)\psi'' + (A_1(1 - 2a) + 1 - ak)\psi' = 0. \quad (46)$$

By substituting Eq. (46) into (45) we get

$$(kA_1 + 3)\psi''' + (A_1(2a - ak^2 - 1) + 2ak + 3a^2 - a^2k^2 - 3a - 1)\psi' = 0. \quad (47)$$

Solution of Eq. (47) is given by

$$\psi(z) = c_0 + c_1 e^{\gamma z} + c_2 e^{-\gamma z}, \quad (48)$$

where c_0, c_1 and c_2 are free arbitrary parameters and

$$\gamma = \pm \sqrt{\frac{A_1(1 + a - ak) - 3a + 1}{kA_1 + 3}}. \quad (49)$$

Substituting Eq.(48) for $\psi(z)$ into Eq. (7) for $u(x,t)$ we have exact solution in the form:

$$u(x,t) = a + A_1 \gamma \frac{c_1 e^{\gamma(x-t)} + c_2 e^{-\gamma(x-t)}}{c_0 + c_1 e^{\gamma(x-t)} + c_2 e^{-\gamma(x-t)}}. \quad (50)$$

4. Conclusions

In this paper we use a direct approach for finding the exact solutions of equation (5) and (27). MSEM has been successfully used to obtain exact solitary wave solutions for the Fisher equation with convection term and the Fitzhugh–Nagumo equation with convection term. Calculations in the MSEM are simple and straightforward.

5. References

- [1] A.J.M. Jawad., M. D. Petkovic and A. Biswas, Modified simple equation method for nonlinear evolution equations, *Applied Mathematics and Computation* **217** 869-877, (2010).
- [2] E. M. E. Zayed., A note on the modified simple equation method applied to Sharma–Tasso–Olver equation , *Applied Mathematics and Computation* **218** 3962–3964, (2011).
- [3] W. Hereman and A. Nuseir, Symbolic methods to construct exact solutions of nonlinear partial differential equations, *Mathematics and Computers in Simulation* **43**, 13-27, (1997).
- [4] J.D. Murray, *Mathematical Biology I*, Springer-Verlag New York, USA , (2002).