



Al-Mustansiriyah

ISSN 1814 - 635X

Journal of Science

Vol. 21, No. 3, 2010



Issued by College of Science - Mustansiriyah University

Vol. 21
No. 3
2010

Al- Mustansiriyah Journal of Science

Issued by College of Science- Al- Mustansiriya
University

Head Editor

Prof. Dr. Redha I. AL-Bayati

General Editor

Asst. Prof. Dr. Ikbal khider Al- joofy

Editorial Board

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

Consultant Committee

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

INSTRUCTION FOR AUTHORS

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

CONTENTS

ITEM	Page No.
Identification of Wheat Cultivars By Gliadin Electrophoresis Thuraeya A. Abass	1-8
Evaluation of Testosterone and HDL-cholesterol Relation in Iraqi Sever Hypertensive patients Hayder Hamed Abed and Muthanna I. Al-Ezzi	9-14
Prevalence of Typhoid Fever in Abu-Ghraib City (Baghdad) Abass Atya	15-26
Study the Effect of Some Ascorbic Acid Derivatives on ALP and ACP Activities in Sera of Healthy Subjects Firas S. Abdul-Razzak and Alaa H. Jawad	27-34
Synthesis, Spectroscopic and Biological Studies of Some Metal Complexes with 1,2 bis-(orthoaminophenylthio) ethane Shaymaa H. Naji and Faleh H. Musa	35-50
Synthesis of Some New 4-{2-[chloro(4-substituted methyl)-2-methylhydrazino]-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazole Derivatives and Study their Biological Activity Olfa A. Naif	51-64
Synthesis of phenylalanine Schiff base Ligand and its Complexes with some metal (II) ions and evaluation of their antibacterial activity Manhel R. Aziz	65-78
Synthesis of New Heterocyclic Compounds Derived From 2-Amino-2-(4-Hydroxy Phenyl) Acetic Acid and Study of Their Effects on Monoamineoxidase (MAO) Activity Sahar A. Kadhom, Shaemaa H. Abdul sada, Ghasak J. Kashtal, Abdul- Jabber K. Atia and Mohammed Abdullah	79-94
Palm Olein as an Eco-Friendly Corrosion Inhibitor Nesreen S. Mohammed Ali Al-Roobaay	95-102
Risk Assessment Related to Contamination of Terrestrial Food Chains by Atmospherically Deposited Lead Particles Muhannad K. Mohammed, Nabeel H. A. Al-Tameemi and Mohammed S. Naji	103-116
Adaptive Thresholding Method for Image Edge Detection Ali A. Al-Zuky and Haidar J. Al- Taa'y	117-122
Modified Ishikawa Iterative Sequence With Errors For Uniformly L-Lipschitzian Mappings Eman M. Nemah	123-134
An Analytical Study of the Middle Troposphere in a Heavy Rainstorm Over Iraq Natiq A. Zaki	135-142

Identification of Wheat Cultivars By Gliadin Electrophoresis

Thuraeya A. Abass

Dept. of Biology, College of Science, AL-Mustansiriya University

Received 18/6/2008 – Accepted 10/5/2010

الخلاصة

استخلصت الكلايدينات وهي البروتينات الخازنة في سويداء الحنطة – بواسطة الكحول 70%. أخذ صنف من الحنطة الخشنة وثمانية أصناف من الحنطة الصلبة مختلفة في محتواها من البروتين المزروعة في العراق. تم استخدام هلام متعدد الاكريل اميد في فصل هذه الكلايدينات. وقد لوحظت فروقات واضحة في أنماط الفصل بين أصناف الحنطة المدروسة.

ABSTRACT

Gliadins are heterogenous proteins of alcohol soluble wheat endosperm storage protein, whose composition varies among wheat genotypes. Polyacrylamide gel electrophoresis was used as a method to identify wheat varieties. Gliadins were extracted with 70% ethanol from nine local wheat cultivars, one of which belongs to *T.durum*, whereas the others belong to *T.aestivum* with different protein content. Differences were found among PAGE patterns of all investigated wheat cultivar.

INTRODUCTION

The most important decision of farmers when buying wheat is the selection of the best cultivar. The decision depends on many factors such as the return the farmer receives on his investment which is a function of yield, maturity, lodging, disease resistance, and other characteristics. Cultivar selection depends also on the purpose of production which is associated with certain bread, cookies or pasta making quality characteristics. It is therefore important to identify wheat cultivars precisely in order to maintain those desirable quality characteristics in the marketplace. Protein content is considered as a very important element in wheat flour which has direct relation with the process of bread – producing and other bakery products(1). Wheat cultivars of high protein content are most preferable.

The higher protein content in a certain wheat cultivar, the higher its price will be, and thus wheat producers will realize big profit(2).

The three main protein fractions of wheat grain (albumin, gliadin and glutinin) have been assessed in terms of their suitability for variety identification. Gliadin proteins are clearly the best and most often used.

Polyacrylamide gel electrophoresis (PAGE) method of proteins is widely adapted to identify wheat cultivars in some places (3,4,5,6,7,8). Wheat proteins are chosen for varietal identification

because of their easy separation by PAGE , and the stability of the genetic material of varieties to environmental changes (9,10,11,12,13,14) therefore, wheat proteins are a reliable source of material on which to choose a program for identification or "finger printing" of wheat cultivars (15). The purpose of this study was to investigate feasibility of this method for identifying Iraqi local wheat cultivars.

MATERIAL AND METHOD

Seed samples of nine local wheat cultivars(Maxipak, Inia, Saberbeg, Ajeeba, Abu-Ghraib, Gerardo, Nury, Pavon and Negazary) were obtained from the Ministry of Agriculture. Grain samples were ground in a Udy cyclone sample mill to pass through 1-mm mesh screen. Protein was determined by AACC methods(16).

Extraction of Wheat Gliadin.

The extraction of wheat gliadin was done as shown in fig.1. Ground wheat seeds (0.25g) were extracts with 1.5 ml of 70% aqueous ethanol by mixing in a vortex mixer for 20 sec in a stoppered test tube. The tube was allowed to stand at room temperature for 1 hr and then centrifuged at $4,55 \times g$ for 10 min. The supernatant was transferred to a 2-ml screw cap vial, and five drops of glycerine were added to increase the density of the protein solution . A drop of 10% methyl green solution was added as a tracking dye and to show the sample layered in the slots. Gliadin extracts were stored at 5C *in* sealed vials for several months with no noticeable change in the electrophoregrams.

Polyacrylamide gel electrophoresis(PAGE)

PAGE was carried out at pH 3.1 in sodium lactate buffer according to the method adapted by Lookhart *et al* (3),fig. 1 using 6% gel in a vertical gel electrophoresis apparatus.

Evaluation of the electrophoregram:

Gels were scanned in a densitometer to measure the migration of the gliadin bands(15)

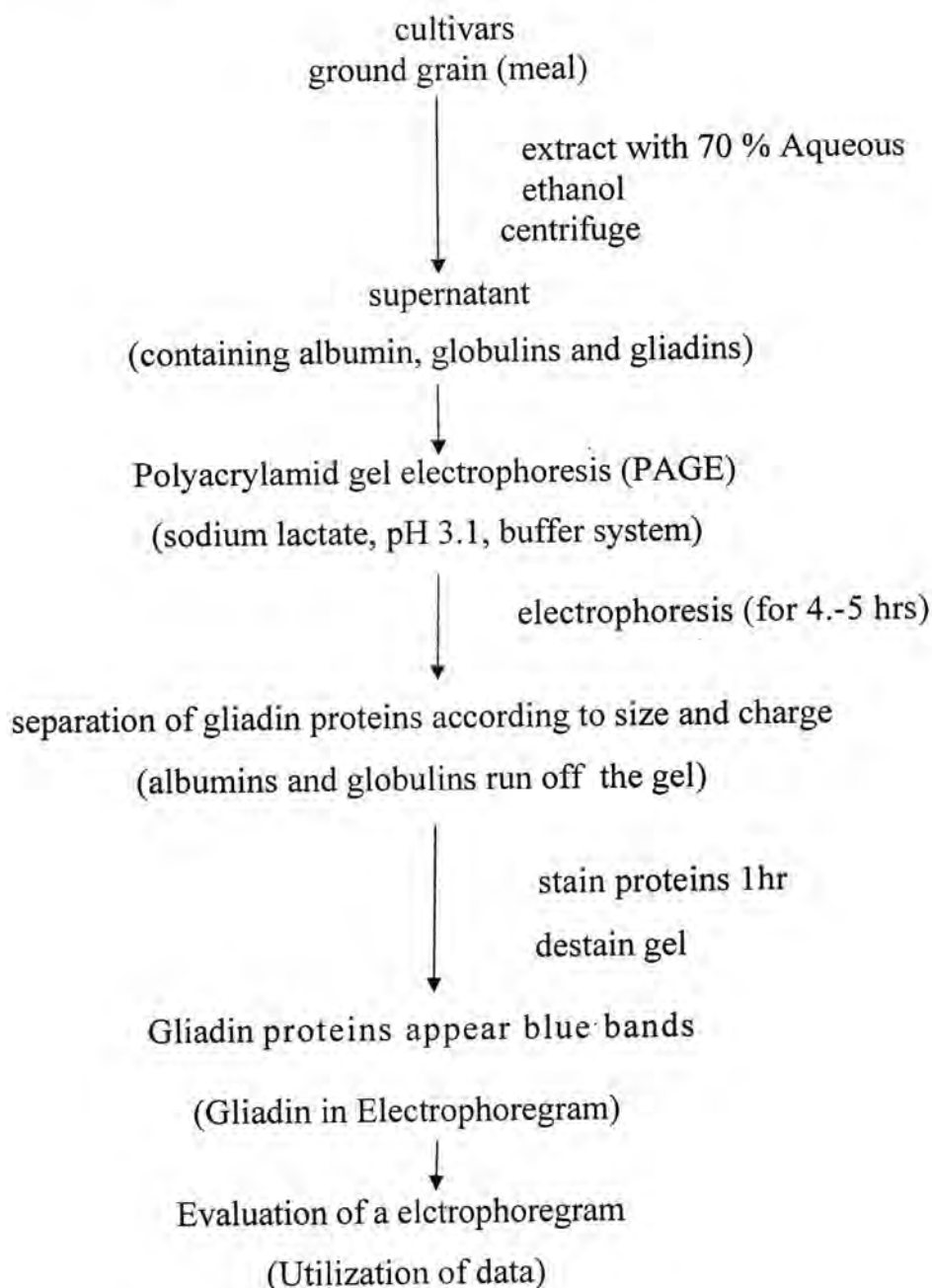


Fig-1: Schematic diagram of wheat varietal identification utilizing data from gliadin electrophoregrams .

RESULTS AND DISCUSSION

Protein content of the nine local wheat varieties are shown in Table 1. Nury showed the highest protein content (15.44%) while Nagazary was the lowest (8.61).

Table-1: protein content of various Iraqi local cultivars. a *

wheat cultivars	protein % _b
Maxipak	11.00
Inia	14.70
Saberbeg	14.99
Ajeeba	13.10
Nagazary	8.61
Pavon	14.36
Nury	15.44
Gerardo	10.20
Abu- Ghraib	11.80

a* $N \times 5.7$, b on dry basis

Results in table 1 . are in concurrence with what was stated by Awad (2).

Awad indicated that protein percentage ranged between (9 – 14.7 %) in a number of cultivars grown in Iraq .

The differences in protein percentages between wheat cultivars are due to genetic differences among the various cultivars , the environment and yield servicing .

The electrophoretic pattern of gliadin protein from nine local wheat cultivars are shown in Fig. 2. At least 11 bands can be distinguished in each cultivar. Comparing the PAGE patterns of the various cultivars using fresh gels or photographs was a time-consuming procedure. An easier method is to scan each gel directly by a densitometer. The densitometer was sensitive enough to detect wheat bands observable by the eye. In figure. 3, which represents photographs of the densitometer scan of nine cultivars, gliadin electrophoregrams from the gel shown in fig.1, the numbers printed above the peaks correspond to the distance ,as the band had moved into the gel (where 1 unit = 25 mm). Results showed that each cultivar was characterized by very differentiable gliadin bands. Their gliadin bands area fell between 0.4 and 37.7% with approximately four heavily staining bands having an area between 8.25- 37.70% (17). Results have shown nine different electrophoretic types, namely:-

1. Eleven bands were distinguished in Maxipak ; four heavily-stained bands having areas of (28 , 18 , 15 and 13.4 %).
2. Ten bands were distinguished in Inia ; five heavily- stained bands having areas of (16 , 16.5 , 24.5 , 13and 14%).

3. Eight bands were distinguished in Saberbeg ; five heavily – stained bands having areas of (23.8 , 10.9 , 25.5 , 14.6 and 15 %).
4. Nineteen bands were distinguished in Ajeeba ; two heavily – stained bands having areas of (16 and 23.9 %).
5. Seventeen bands were distinguished in Abu-Ghraib ; four heavily – stained bands having areas of (15.8 , 10.9 ,15.4 and 11%).
6. Sixteen bands were distinguished in Gerardo ; two heavily – stained bands having areas of (11.6 and 23.3%).
7. Twenty bands were distinguished in Nury ; two heavily – stained bands having areas of (13.6 and 14.6%).
8. Twenty- two bands were distinguished in Pavon ; two heavily – stained bands having areas of (12 and 16.5%).
9. Ten bands were distinguished in Nagazary ; three heavily – stained bands having areas of (10.8 , 17 and 37.7%).

These results are in concurrence with what is stated by (19) about obvious differences between the various bands of electrophoresis concerning each cultivar .

The results showed differences in the numbers and areas of the gliadin bands which are considered as an indicator reflecting genetic differences between the studied cultivars (18 , 19).

In the course of this study we managed to obtain dry slides containing reproducibility of electrophoretic with gliadin protein extracted from local wheat cultivars.

This accomplishment is considered as the first of its kind, not only in Iraq but at global level as well, as it is completely reliable and dependable in agricultural, medical, industrial & scientific spheres.

This scientific achievement has the characteristic of being able to refer to at any time as it is absolutely firm and unchangeable.

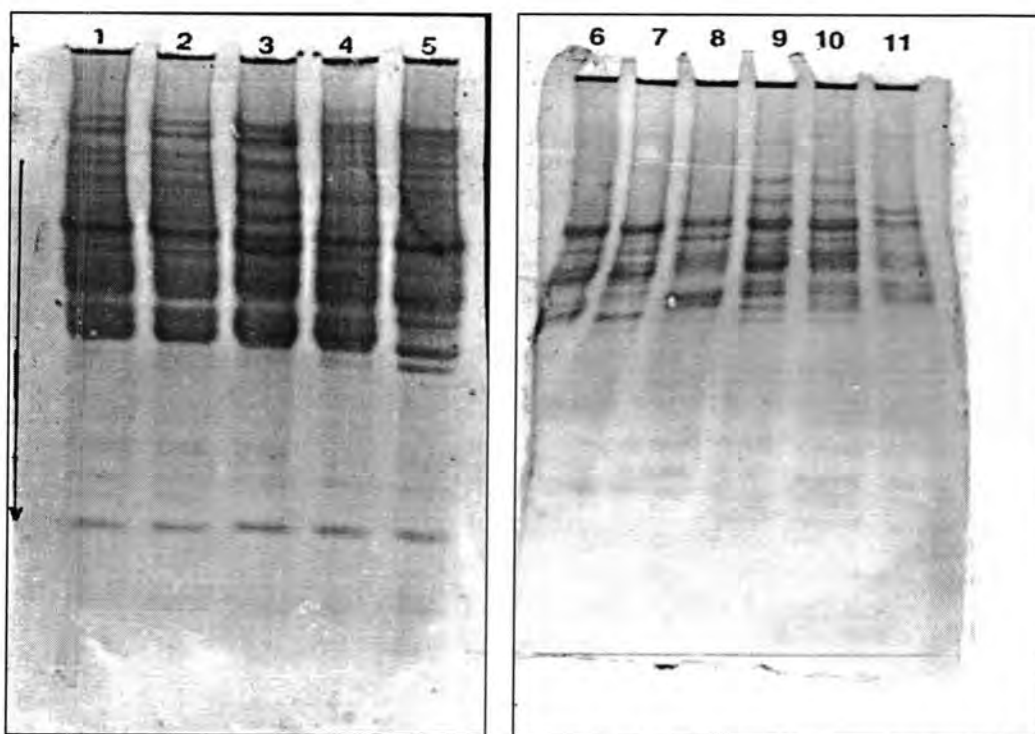


Fig-2: Reproducibility of electrophoretic pattern with gliadin proteins extracted from representative wheat: 1 and 2, Maxipak, Inia; 3, Sabrbeg; 4 Ajeeba; 5 and 7, Abu-Ghraib ; 6, Gerardo; 8, Nury; 9, Pavon; 10, and 11 Nagazary.

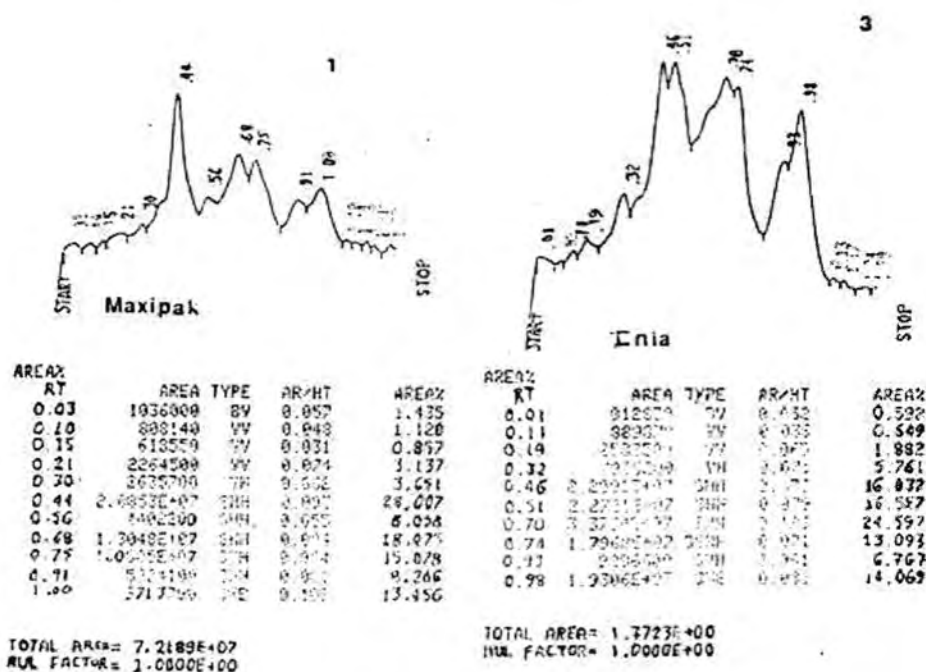


Fig-3: Densitometer scan of nine gliadin electrophoregrams of fig-2 maxipak; 1 Inia; 3, Sabrbeg; 4 Ajeeba; 5 and 7, Abu-Ghraib ; 6, Gerardo; 8, Nury; 9, Pavon; 10, and 11 Nagazary.

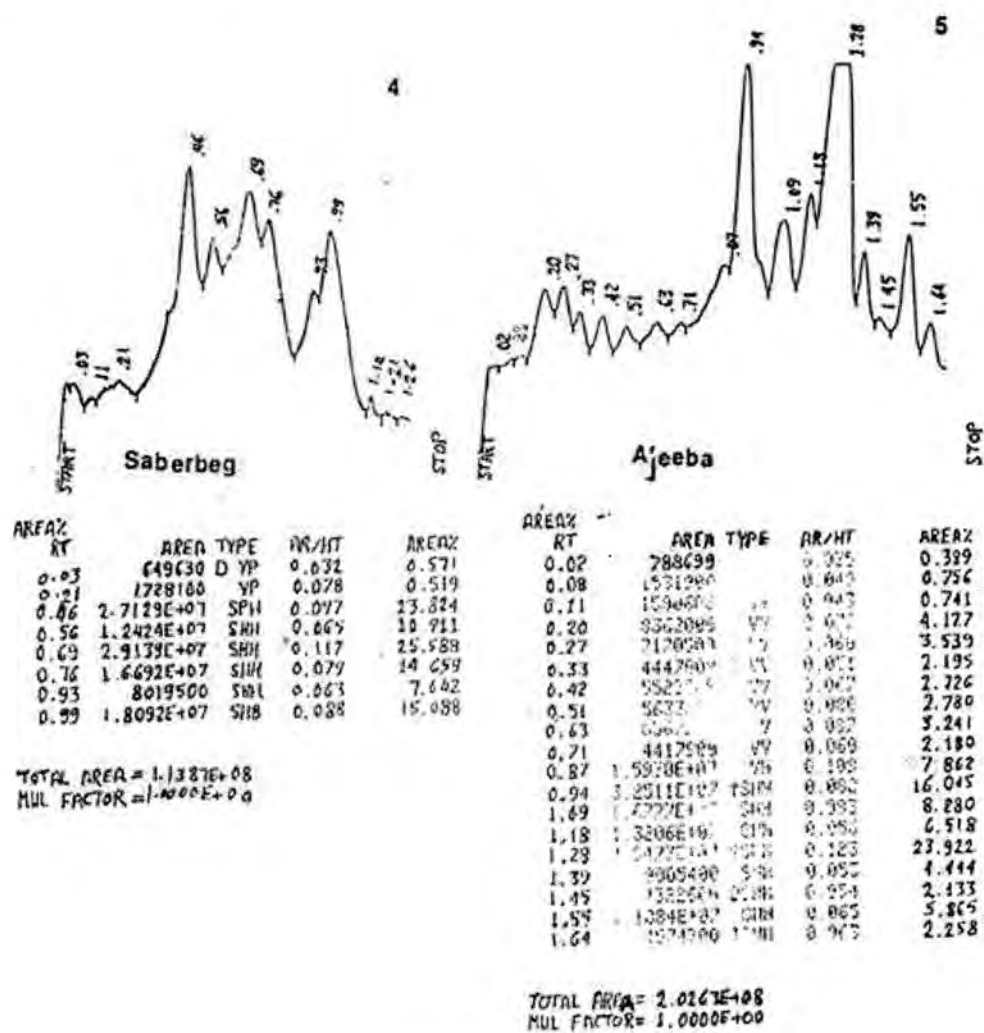


Fig-3 continued

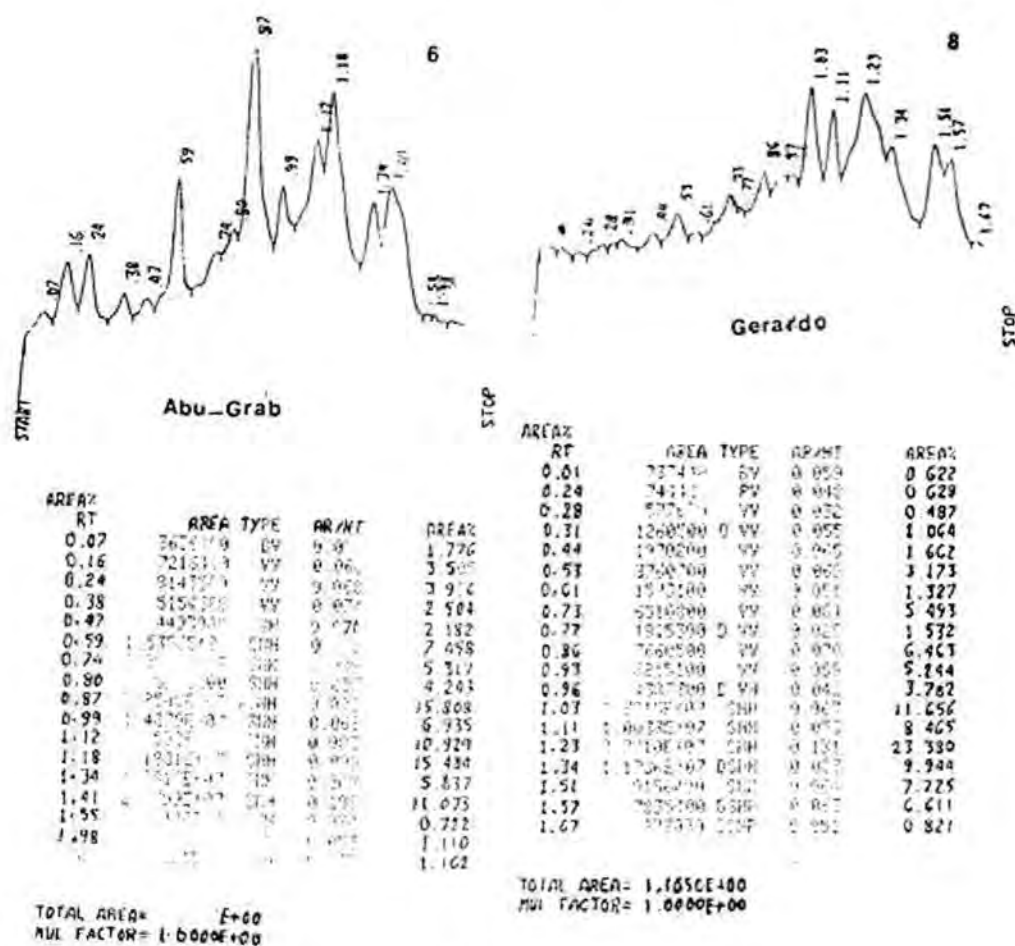


Fig-3 continued

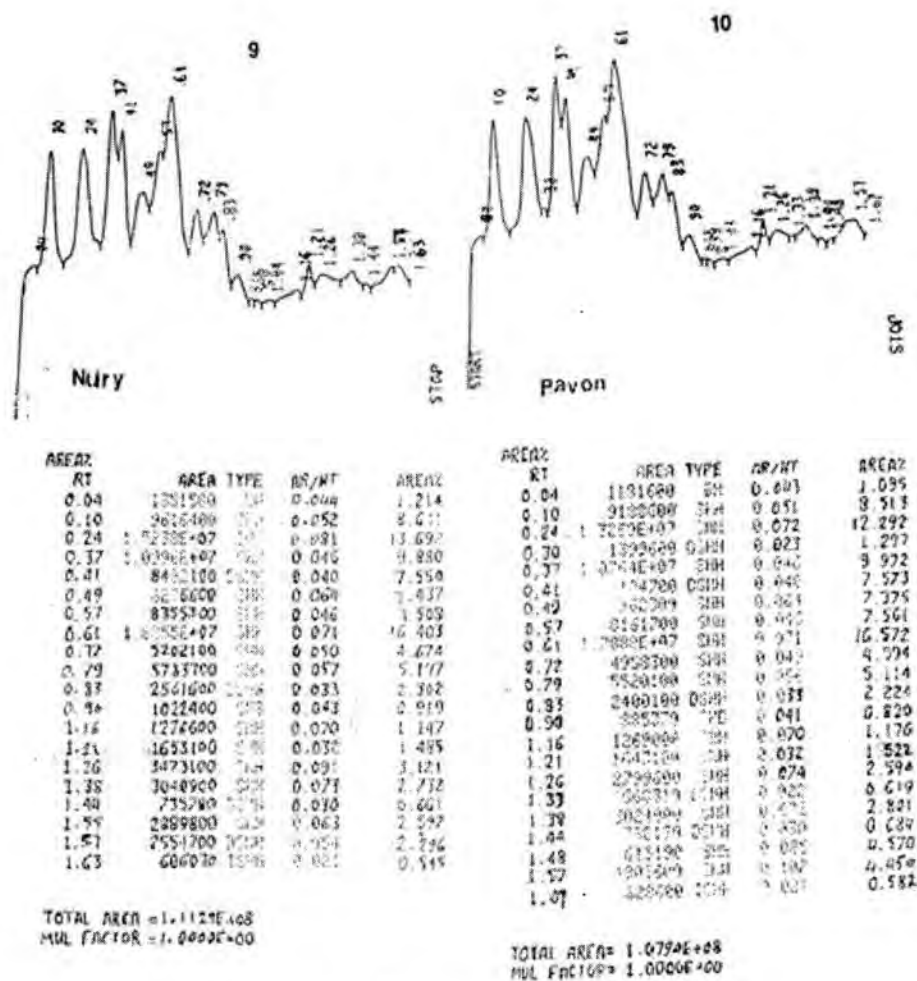


Fig-3 continued

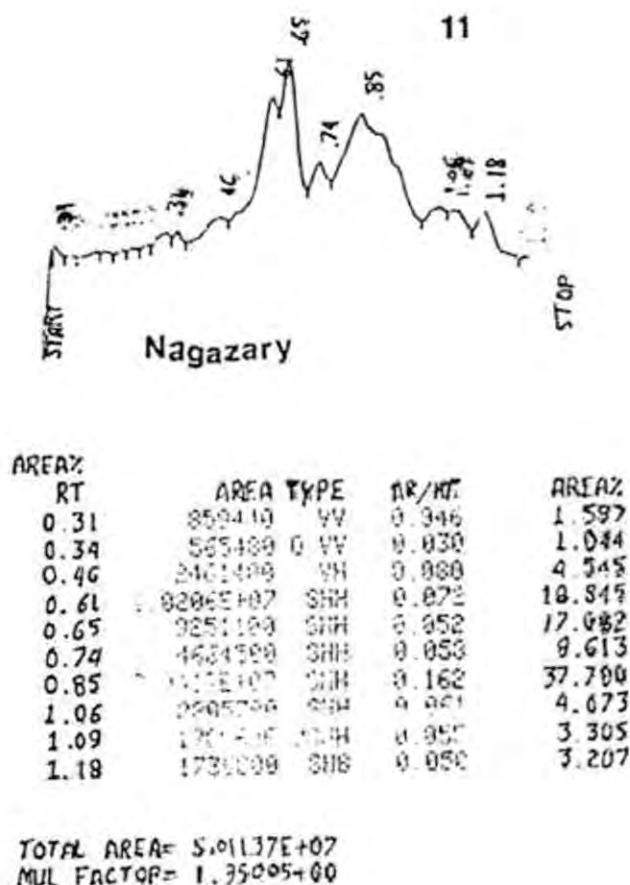


Fig-3 continued

REFERENCES

1. اليونس ، عبد الحميد احمد ، انتاج وتحسين المحاصيل الحقلية (الجزء الاول) وزارة التعليم العالي والبحث العلمي . كلية الزراعة ، جامعة بغداد، ص1340 (1993).
2. عواد ، هيفاء علي ، دراسة العلاقة بين الخصائص الفيزيائية والكيميائية والصفات النوعية لبعض اصناف الحنطة العراقية . رسالة ماجستير ، قسم الصناعات الغذائية ، كلية الزراعة ، جامعة بغداد (2000).
3. Lookhart, G.L., Jones, B.L., Aall, S.B., and Finny, K.F. An improved method for standardizing the polyacrylamide gel electrophoresis of wheat gliadin proteins Cereal Chem.59.178, (1982).
4. Lookhart, D.L., Jones, B.L.Walker, D.E., Rall, S.B., and Cooper, D.B. Computer. assisted method for identyfying wheat cultivars from their gliadin electrophoregram. Cereal Chem.60.111, (1983).
5. Jones, B.L., Lookhart, G.L., Hall, S.B, and finny, K.F. Identification of wheat cultivars by gliadin electrophoresis

- .Electrophoregram of the 88 wheat cultivars most commonly grown in the United State in 1979. Cereal Chem.59.1811,(1982).
6. Bushuk, W and Zillman, R.R. Wheat cultivar identification by gliadin electrophoregram. Can. J. Plant Sci.58.505.(1978).
 7. Outran, J.C., Bushuk, W., Wrigley, C.W. and Zillman, R. Wheat cultivar identification by gliadin electrophoregrams. IV Comparison of international methods. Foods World 24.471, (1979).
 8. Wrigley, C.W. and Shepherd, K.W. Identification of Austalian wheat cultivars by laboratory procedures. Examination of pure sample of grain. Aut. J.Exp. Ag. Agric. Animal. musb.14.796, (1974) .
 9. Autran, J.C. and Bourdet, Identification des Varieties de blé: Établissement dun tableau général de determination fondé sur le diagramme électrophoretique des gliadins du grain. Ann. Amelior,Plantes 25.277(1979).
 - 10.Zillman, R.R. and Bushuk, W. Wheat cultivar identification by gliadin electrophoregram. Effects of environmental and experimental factors on the gliadin electrophoregram. Can. J. Plant Sci. 59.281, (1979).
 11. Wrigley, C.W., Autran, J.C., and Bushuk, W. Identification of cereal varieties by gel electrophoresis of grain proteins. Advances in cereal science and technology. Vol.5.Y. Pomeranz, ed. Am. Assoc. Cereal Chem. St. Paul, MN. U.S.A (1980).
 12. العبيدي، هاشم كاظم محمد، استحداث التغيرات الوراثية لتحمل الملوحة خارج الجسم الحي في محصول فول الصويا *Glycin max L.* رسالة دكتوراه، كلية العلوم، الجامعة المستنصرية، العراق، ص148 (2006) .
 13. دزه يي، اردلان احمد سلمان ، دراسة تأثير مستويات مختلفة من الملوحة، وأشعة كاما في بعض المكونات الخلوية في كالس خمس تراكيب وراثية من الحنطة الناعمة *Triticum aestivum L.* خارج الجسم الحي، رسالة دكتوراه، كلية العلوم، الجامعة المستنصرية، العراق، ص160 (2002).
 14. السوداني ، ميثم عبد الهادي عبد الحسين ، دراسة السلوك الكروموسومي المظهري التحليلي البروتيني لبعض الهجن الناتجة من تضريب حنطة الخبز *Triticum aestivum L.x T.wittmack* رسالة دكتوراه ، كلية العلوم ، الجامعة المستنصرية، ص178 (2002) .
 15. Khan, K. Polyacrylamide gel electrophoresis of gluten proteins. Bakers,D.j.10.14,(1982).
 16. AACC American Association of Cereal Chem.St. approved methods. The Associations. Paul, U.S.A. (1984).
 17. طه ، الاء جبار ، تأثير اشعة كاما والترميم الكيمياوي على المحتوى البروتيني لبذور

الفاصوليا مجلة علوم المستنصرية ، المجلد 17 ، العدد 2 ، ص(1-11) (2006).

Phaseolus vulgaris L.

18. المهداوي، أزهار عبد الرضا، دراسة تمييزية لبعض أصناف الحنطة المحلية باستخدام تقنية الترحيل الكهربائي. رسالة ماجستير، قسم الصناعات الغذائية ، كلية الزراعة ، جامعة بغداد (2004).

19. موسى ، مكارم علي ، استخدام تقنية HPLC في تحديد هوية اصناف من الحنطة المحلية اعتمادا على فصل الكلايدين والكلوتينين واجزائهما لمعرفة مدى ملائمتها لصناعة الخبز ، رسالة دكتوراه ، كلية الزراعة ، جامعة بغداد ، العراق (2007) .

Evaluation of Testosterone and HDL-cholesterol Relation in Iraqi Sever Hypertensive patients

Hayder Hamed Abed¹ and Muthanna I. Al-Ezzi²

¹University of Al-Mustansiriyah, College of dentistry, Department of Basic Science

²University of Al-Mustansiriyah, College of Pharmacy, Department of Pharmaco-therapeutics

Received 8/2/2010 – Accepted 1/5/2010

الخلاصة

هورمون التستوسترون هو أحد الستيرويدات الابتنائية والذي يصنع من قبل الانسان من مشتقات الهرمون الجنسي الذكري. من الناحية الفسيولوجية، فإن ارتفاع تركيز هذا الهرمون سوف يحفز بناء البروتين وينتج عن ذلك تحسن في حجم العضلات وكتلة الجسم والطول. فضلاً عن ذلك فإن هورمون التستوسترون والمشتقات المصنعة منه مسؤولة عن تطور ونمو الخصائص الجنسية الذكرية الثانوية. يقوم مركب الكوليسترول HDL بالتخلص من الكوليسترول الزائد في الجسم ولهذا يعتبر هذا المركب مؤشراً إيجابياً لصحة الجسم. أظهرت نتائج هذه الدراسة عن ارتفاع ملحوظ وملاموس للكوليسترول مع انخفاض ملحوظ وملاموس لكل من هورمون التستوسترون والكوليسترول HDL في مصل مرضى ارتفاع ضغط الدم وبتركيز 7.34, 0.83 mmol/L و 12.82 ± 0.14 nmol/L على التوالي. من خلال هذه النتائج نستنتج بأن مرضى ارتفاع ضغط الدم يعانون من انخفاض مستوى هورمون التستوسترون بدرجة كبيرة وملاموسة، وإن هذا الانخفاض مرتبط بارتفاع مستوى الكوليسترول وانخفاض مستوى الكوليسترول HDL. وباعتماد على هذه النتائج ينصح بتقييم مستويات هورمون التستوسترون والكوليسترول HDL في مصل مرضى ارتفاع ضغط الدم وتصحيح الانخفاض الحاصل في مستويات هورمون التستوسترون عن طريق العلاج ببدائل هذا الهرمون.

ABSTRACT

Testosterone is one of the anabolic steroids which are the man-made derivatives of the male sex hormone. Physiologically, elevations in testosterone concentrations stimulate protein synthesis resulting in improvements in muscle size, body mass and strength.

Testosterone and its synthetic derivatives are responsible for the development and maturation of male secondary sexual characteristics. High density lipoprotein HDL-cholesterol represents the removing of cholesterol from body and it is considered as health indicator.

Twenty five Iraqi male patients with hypertension and may underpin features of advanced disease, collected from Ibn Al-Nafes teaching hospital. These patients with age range from 50-55 years were collected in a period of two months under medical supervision.

The obtained results showed significant elevation of cholesterol and significant decrease of both the HDL-cholesterol and testosterone in serum of sever hypertensive patients with concentrations 7.34 ± 0.83 mmol/L and 12.82 ± 0.14 nmol/L, respectively.

Decrease of testosterone hormone in hypertensive patients significantly. These decreases of the testosterone level were associated with elevation of cholesterol and decrease in HDL-cholesterol. From the collected results we recommended that testosterone level and HDL-cholesterol in sever hypertensive patients must be evaluated. The decrease of testosterone level could be corrected by testosterone replacements therapy.

INTRODUCTION

Testosterone is the principal endogenous androgen. Endogenous androgens are responsible for a number of normal physical conditions, including alterations in body musculature and fat distribution ^(1,2). In serum, testosterone is bound with high affinity to sex hormone binding globulin (SHBG) and with low affinity to albumin ^(3,4). Testosterone circulates in plasma and approximately 50 % of it is bound to Sex hormone binding globulin (SHBG), however, a β -globulin with a high affinity for testosterone but only a limited binding capacity ^(5,6). Testosterone deficiency is potentially reversible and the result of primary testicular failure or secondary to pituitary/hypothalamic causes. Testosterone also has an important role in the regulation of normal growth, bone metabolism and body composition. Skeletal muscle composition was associated with a decrease in muscle strength ^(7, 8). Congestive heart failure most frequently results from coronary artery disease or hypertension and patients generally experience a continuing decline in their health ⁽⁹⁾. On the other hand, others searchers have been suggested that prolonged anabolic steroid administration may increase risk for premature death, but this may be more relevant in subjects with medications abuse or underlying psychiatric disease ⁽¹⁰⁾.

The lifetime risk of cardiovascular disease is much higher in men compared to women, suggesting that testosterone play an important role in risk developments ⁽¹¹⁾. Testosterone levels were decrease with age, this coincident with age-related increase atherosclerotic disease. Results obtained from cross-sectional studies suggest that men with cardiovascular disease might associate with lower testosterone levels. Intervention studies with testosterone in older men with cardio vascular disease suggest an improvement of ECG ⁽¹²⁾. In addition, testosterone exerts significant effects on several risk factors for cardiovascular disease. Studies on intima-media thickness (IMT) of the carotid artery suggest an improvement by administering testosterone ⁽¹³⁾.

The purpose of this study was to evaluate the relation between HDL – cholesterol and testosterone concentration in Iraqi sever hypertension patients since there is no similar study were concern with such relation for the hypertensive patients. Lab monitoring of testosterone must be preformed in managements of sever hypertensive as well as other basic lab investigations.

MATERIALS AND METHODS

Principle of evaluation method of Testosterone: The principle of the Radio-immunoassay of testosterone is based on the completion between labeled I^{125} -testosterone and the testosterone in the sample against limited number of antibodies site bounded to the solid phase

(coated tube), after incubation, the unbounded tracer is easily removed by washing step⁽¹⁴⁾.

Preparation of reagent & Evaluation method: Reconstitution the standard with 0.5 ml distilled water. Mix gently by inversion to ensure complete dissolution of frozen dried material. The standard should be stand at 30 minutes after reconstitution and before proceeding⁽¹⁵⁾.

The principle of the assay is based on the completion between labeled testosterone and the testosterone in the sample against limited number of antibodies site bounded to the solid phase (coated tube), after incubation, the unbounded tracer is easily removed by washing step⁽¹⁵⁾.

Subjects collections:

Twenty five Iraqi male patients with hypertension and may underpin features of advanced disease, collected from Ibn Al-Nafes teaching hospital. These patients with age range from 50-55 years were collected in a period of two months from March/2007 to May/2007 under medical supervision.

Serum sample were collected by venous puncture and allowed to clot at room temperature for 30 minutes then centrifuged at 3000 rpm for 20 minutes. Serum was removed with micro pipette and stored at -20°C ⁽¹⁶⁾. The blood pressures for all collected patients were range 18.2 ± 0.4 (as systolic) and 12.1 ± 0.5 (as Diastolic).

Twenty five Iraqi healthy volunteers from the medical staff were considered as control with age range 50-56 years old. The collected patients as control were clear from any endocrinal, cardiovascular or obesity as well as abnormal live style such as smoking and drinking.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The evaluation of the cholesterol concentration in mmol/L for the hypertension patients are listed in Table -1, while the HDL- Cholesterol are listed in Table -2. The collected results predicted decrease of the HDL-Cholesterol and elevation of cholesterol according the acceptable medical limits(3.63-5.15 mmol/L). The changes of the testosterone concentration between the hypertension patients and control are plotted in figure-1. The mean concentration of testosterone is 12.82 ± 0.14 nmol/L. (Testosterone deficiency is potentially reversible and the result of primary testicular failure or secondary to pituitary/hypothalamic causes). Figure 2: represents the distribution of HDL-Cholesterol concentration in patients of sever hypertension with control.

Cardiovascular disease is the leading cause of death and an important contributor to morbidity and disability in both sexes. It is largely preventable; efforts should focus on reducing the risk of coronary artery disease in effective ways^(17, 18). Many factors must be considered with

cardiovascular disease such as lifestyle modifications (smoking cessation, maintenance of a normal body weight, regular moderate to vigorous physical activity and consumption of a heart healthy diet) because of the important beneficial effects of these strategies ⁽¹⁹⁾. Much of the problem in prospectively examining the effects of anabolic steroids on the population is related to the unwillingness of institutional review boards to approve such studies in a non-clinical population ⁽²⁰⁾.

Current collected data on cardiovascular risk suggest that it is sever hypertension associated low testosterone and HDL-cholesterol levels while reverse pattern was recorded for the cholesterol.

In general, we found that higher serum testosterone levels correlate with lower metabolic cardiovascular risk factors in healthy individuals as well as higher level of LDL-cholesterol.

All collected results predicted elevation of cholesterol with decrease of testosterone in the studies patients. These results are explain the main role of testosterone in reduction of lipid tissues, increase the mass muscles and activate anabolic pathways in livers ⁽²¹⁾. On the other hand, decrease of testosterone may be reducing the clearance of cholesterol, by effecting on the low formation of HDL-cholesterol which considered the main source of consuming the cholesterol from cells body ⁽²²⁾. Role of testosterone on hypertension patients in this study is very close to the results that obtain from effects of anabolic drugs on developing of the cardiovascular disease ⁽²³⁾. Patients with hypertension usually associate with and conferrable satiation and abnormal and stress, however many studies reported low testosterone level in male under stress ⁽²⁴⁾. We concluded that testosterone have strong effects on developing hypertension patients. Testosterone must be corrected in causes of hypotestosteronima by testosterone replacements therapy ⁽²⁵⁻²⁷⁾. Labs assays of testosterone must be performed in aged patients with sever hypertension.

Table-1: Cholesterol concentration in mmol/L

Group	Hypertension patients	Control
No.	25	25
Mean	7.34	5.43
SD	0.32	0.44
Correlation	0.80	0.63
P- value	0.005	0.05

Table-2: HDL-cholesterol concentration in mmol/L

Group	Hypertension patients	Control
No.	25	25
Mean	0.83	1.24
SD	0.11	0.02
Correlation	0.47	0.43
p-value	0.05	0.05

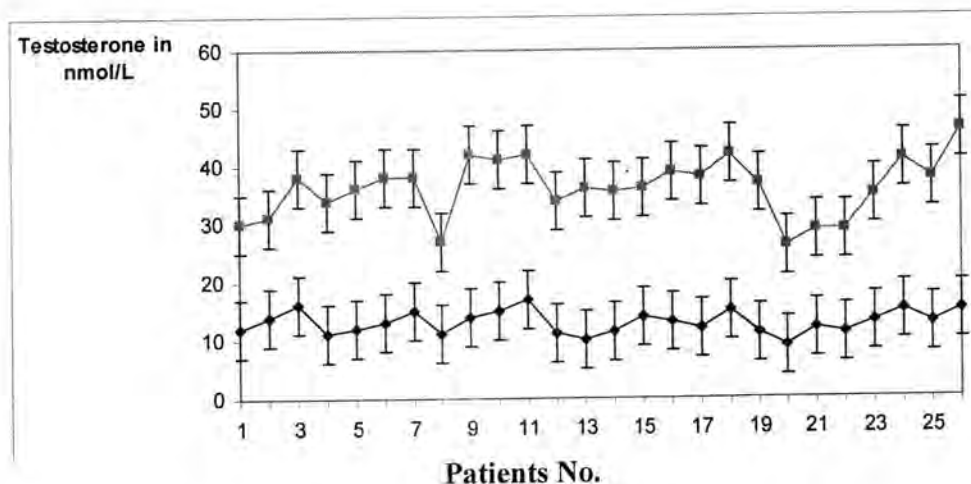
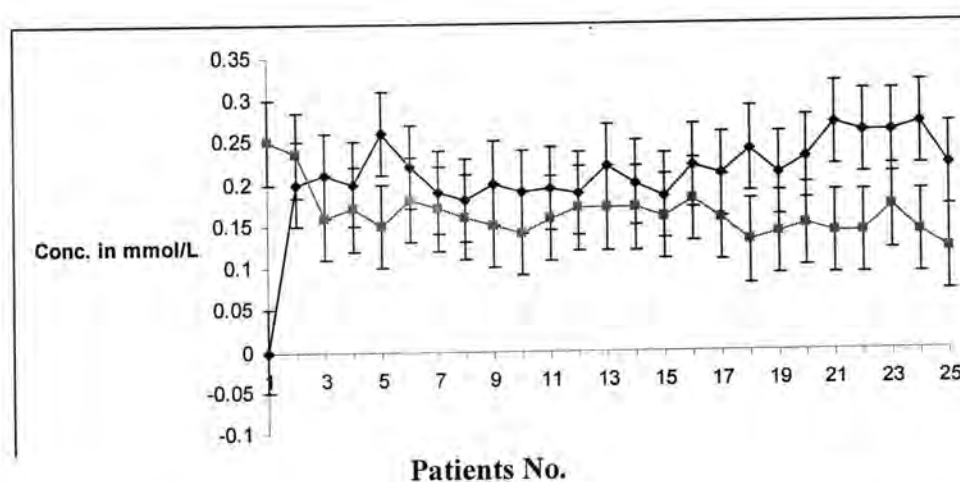


Figure 1: The changes of testosterone concentration between hypertension patients and control.

The upper series represents the healthy individuals (red)

The lower series represents the severe hypertension patients (blue)

Figure 2: Distribution of HDL-cholesterol concentration for the patients.
The upper series represents the healthy individuals (blue)
The lower series represents the severe hypertension patients (red)

REFERENCES

1. Choi, M. H.; Yoo YS. and Chung, B.C.: Biochemical roles of testosterone and epitestosterone to 5 α -reductase as indicators of male-pattern baldness. *J. Invest. Dermatol*, **116**: 57-61(2001)
2. Khaw KT. Hormone replacement therapy again. *BMJ*; 316:1842-1844(1998).
3. Malkin CJ, Pugh PJ, West JN, van Beek EJ, Jones TH, Channer KS: Testosterone therapy in men with moderate severity heart failure: a double-blind randomized placebo controlled trial. *Eur Heart J*, 27:10-12(2006).
4. Tremblay RR, Dube JY: Plasma concentrations of free and non-TeBG bound testosterone in women on oral contraceptives. *Contraception*, 10:599-605(1974).
5. Page ST, Amory JK, Bowman FD. Exogenous testosterone (T) alone or with finasteride increases physical performance, grip strength, and lean body mass in older men with low serum T. *J Clin Endocrinol Metab*;90:1502-1510(2005).
6. Steidle C, Schwartz S, Jacoby K, Sebree T, Smith T, Bachand R, North American AA2500 T Gel Study Group. AA2500 testosterone gel normalizes androgen levels in aging males with improvements in body composition and sexual function. *J Clin Endocrinol Metab*. 88:2673-2681(2003).
7. Yates, W.R., Perry, P.J., MacIndoe, J., Holman, T. and Ellingrod, V. Psychosexual effects of three doses of testosterone cycling in normal men. *Biology Psychiatry* **45**, 254-260(1999).
8. Socas, L., Zumbardo, M., Perez-Luzardo, O., Ramos, A., Perez, C., Hernandez, J.R. and Boada, L.D. Hepatocellular adenomas associated with anabolic androgenic steroid abuse in bodybuilders: a report of two cases and a review of the literature. *British Journal of Sports Medicine* ;**39**: e-27(2005)
9. Tikkanen, H.O., Hamalainen, E., Sarna, S., Adlercreutz, H. and Harkonen M. Associations between skeletal muscle properties, physical fitness, physical activity and coronary heart disease risk factors in men. *Atherosclerosis* ; **137**: 377-389(1998)
10. Petersson, A., Garle, M., Granath F., and Thiblin, I. Morbidity and mortality in patients testing positively for the presence of anabolic androgenic steroids in connection with receiving medical care. A controlled retrospective cohort study. *Drug and Alcohol Dependence* ;**81**: 215-220(2006).

11. Simon D, Charles MA, Nahoul K, Orssaud G, Kremiski J, Hully V, Joubert E, Papoz L, Eschwege E. Association between plasma total testosterone and cardiovascular risk factors in healthy adult men: The Telecom Study. *J Clin Endocrinol Metab*;82:682-685(1997)
12. Adamopoulos S, Parissis J, Kroupis C, Georgiadis M, Karatzas D, Karavolias G, Koniavitou K, Coats AJ, Kremastinos DT: Physical training reduces peripheral markers of inflammation in patients with chronic heart failure. *Eur Heart J*, 22:791-797(2001).
13. Pugh PJ, Jones TH, Channer KS: Acute haemodynamic effects of testosterone in men with chronic heart failure. *Eur Heart J*, 24:909-915(2003).
14. HDL, direction for use *in vitro* test – biointernational (2002).
15. Testo-CT2, direction for use *in vitro* test – biointernational 2002.
16. AlexK., Rhona J., Kent j. Clinical chemistry interpretation techniques, fourth edition, ,40-42, (2000).
17. Tappler B, Katz M: Pituitary-gonadal dysfunction in low-output cardiac failure. *Clin Endocrinol (Oxf)* 10:219-226(1979).
18. Pugh PJ, Jones TH, Channer KS: Acute haemodynamic effects of testosterone in men with chronic heart failure. *Eur Heart J*, 24:909-915(2003)
19. Faris J., Rodringue R., Torres J. Effects of acute alcohole intoxicant on pituitary – gonadal axis hormones pituitary –adrenal axis hormones , beta endorphin and prolactin in human adolescents of both sexes life. *J. Sci*, 67, 1081(2000).
20. Barrett- Connor E., Khaw K., , cigarette smoking and increase endogenous estrogen level in men, *Am J. Epidemiol*, 126, 187(1987).
21. Malkin CJ, Pugh PJ, Morris PD, Kerry KE, Jones RD, Jones TH, Channer KS: Testosterone replacement in hypogonadal men with angina improves ischemic threshold and quality of life. *Heart*, 90:871-876(2004).
22. Soe, K.L., Soe, M. and Gluud, C. Liver pathology associated with the use of anabolic-androgenic steroids. *Liver*, 12, 73-79(1992)
23. Tikkanen, H.O., Harkonen, M. and Naveri, H. Relationship of skeletal muscle fiber type to serum high density lipoprotein cholesterol and apolipoprotein A-I levels. *Atherosclerosis*, 90, 48- 57 (1991).
24. LaRoche, G.P. Steroid anabolic drugs and arterial complications in an athlete – a case history. *Angiology* 41, 964-969(1990).

25. Pope, H.G., Kouri, E.M. and Hudson, J.I Effects of supraphysiologic doses of testosterone on mood and aggression in normal men. *Archives of General Psychiatry*, **57**, 133-140(2000).
26. Beiner, J.M., Jokl, P., Cholewicki, J. and Panjabi, M.M. The effect of anabolic steroids and corticosteroids on healing of muscle contusion injury. *American Journal of Sports Medicine*, **27**, 2-9 (1999).
27. Dhar, R., Stout, C.W., Link, M.S., Homoud, M.K., Weinstock, J. and Estes, N.A. III. Cardiovascular toxicities of performance enhancing substances in sports. *Mayo Clinic Proceedings*, **80**, 1308-1315(2005).

Prevalence of Typhoid Fever in Abu-Ghraib City (Baghdad)

Abass Atya

Institute of Medical Technology/Baghdad

Received 27/9/2009 – Accepted 10/5/2010

الخلاصة

اجريت هذه الدراسة لبيان نسبة الاصابة بحمى التايڤونيد للمرضى المراجعين لمستشفى ابي غريب والمختبرات الخاصة في مدينة ابي غريب للفترة من نيسان لغاية ايلول 2007 ، حيث بلغ عدد المرضى الذين تم فحصهم (250) مريضاً ، تم اختيارهم بشكل عشوائي ، لقد اوضحت الدراسة بأن (10%) هي اعلى نسبة من الاصابات بحمى التايڤونيد (55) ، وان المجموعة العمرية (21-30) لها اعلى عدد من الاصابات (26) ونسبة (47.2%) ، بينما كادت اقل نسبة من الاصابات في المجموعة العمرية (1-10) ، (41-50) ونسبة (54%) على التوالي ، ان نسبة انتشار حمى التايڤونيد في الاناث كادت (38) حالة (18.9%) بينما كادت في الذكور (17) حالة (34%) ، كما اوضحت النتائج بان هنالك مدى مختلف لتلازن الاجسام المضادة تراوح بين $\geq 1/160$ الى $\geq 1/320$ في الذكور والاناث لذا توصي الدراسة بأهمية التشخيص والعلاج المبكر والمناسب للحالات المرضية وتوفير الوسائل الوقائية لعموم الناس.

ABSTRACT

The study was done to evaluate the incidence of typhoid fever attending Abu-Ghraib hospital and private laboratory in Baghdad city during the period from April to August 2007, there were (250) patients. The study was found that there highly incidence of typhoid fever (55) (10%) and age group (21-30) having high number of infected patients (26) (47.2%) , while the lowest incidence were in age group (1-10) & (41-50) (54%) respectively. The incidence of typhoid fever in female patients found (38) cases (18.9%) while in males (17) cases (34%). Also the results showed that there were different titration ranges between $\geq 1/160$ to $\geq 1/320$ in male & female of patients. The study recommended that early diagnosis of typhoid fever is very important to have suitable, right treatments and or healthy managements must be available to all peoples.

INTRODUCTION

Typhoid fever is an acute generalized infection of the reticuloendothelial system. It is caused by *Salmonella typhi* (*Salmonella enterica* subspecies *enterica* serotype *typhi*)(1). According to the world organization. (16) million peoples get typhoid every year around the world and about (600.000) die from the disease (2).

The infection is spread from person to person by the fecal-oral route, that means that people get typhoid fever from food or water contaminated with the feces of infected people(3). Chronic carries people can spread *S. typhi* to other people especially when handling food or using a contaminated toilet and neglecting hand hygiene (4).

The first manifestations of typhoid fever are fever, headache , abdominal pain, relative bradycardia, splenomegaly and leucopenia (5).

The diagnosis of this infection on clinical ground is difficult, as the presenting symptoms are diverse and similar to those observed with other common febrile illness (6).

The availability of microbiological culturing facilities is often limited in regions in which typhoid is endemic and blood culture can be negative when patients have received prior antibiotic therapy (7).

The widal test, which detects agglutinating antibodies to lipopolysaccharide (Lps) (TO test) and (TH test) is widely used for the serological diagnosis of typhoid fever (8).

Typhoid fever is the major cause of community acquired septicemia in Asia and many areas in the developing world (9).

Typhoid fever persists for three weeks to a month. Death occurs in about 10% to 30% of untreated cases. Antibiotics, such as ampicillin, chloramphenicol, trimethoprim-sulfamthoxazole, amoxicillin and ciprofloxacin, have been commonly used to treat typhoid fever in developed countries. Prompt treatment of the disease with antibiotic reduce the case-fatality rate to approximately 1% (10).

Typhoid fever has been vertically eliminated in the most areas of the industrial world with the advent of proper sanitary facilities. Most cases in developed countries are imported from endemic countries 2-5% of untreated patients will become permanent (11).

Aim of Study

Is to evaluate the incidence of typhoid fever in Abu-Ghraib city from Baghdad provenance during the period from April to August 2007.

MATERIALS AND METHODS

250 out patients were checked by specialist medical physician, whom admitted to Abu-Ghraib hospital or private clinics during the period from April to August 2007.

These patients of male or female were divided to seven age groups (1-10), (11-20), (21-30), (31-40), (41-50), (51-60), (61-70).

Five milliliter of venous blood were collected from those suspected (250) patients. Serum samples were tested according to an acute – phase single-tube widal test method by parry. C. M. et al (12).

The positive cases were given $\geq 1/160$ titers which depend in the results of the study.

All data were analyzed according to excel tools (13).

RESULTS AND DISCUSSION

In this study, (250) cases were randomly selected for the study from febrile patients suspected having typhoid fever in Abu-Ghraib hospital & private laboratory.

Results were showed that there were highly incidence of typhoid fever (55) cases out of (250) investigated patients with percentage of (10%). Age group (21-30) having high number (26) (47.2%), while the lowest incidence were in (1-10) and (41-50) age groups (3) (5.4%), and

the range of infection distributed between these two means. These results were indicated that adult had good susceptibility to infect with typhoid fever because of the consumption of raw vegetables food and water contaminated with sewage outside the house(14).

Also these results were agreed with the finding(15),who found that people were infected with typhoid fever through food, beverages and contaminated by a chronic carries .

In the recent study , serum antibody responses to the (LPS) and flagellum antigens of serotype typhi were investigated with individuals from Baghdad , that there were many cases of typhoid found, currently the detection of raised titers of agglutination serum antibodies against the lipopolysaccharide (LPS) (O) or flagellum (H) antigens of serotype typhi (the widal test) (16).

The results showed that there were different antibody responses of patients to both antigens to sex distribution that shown in table (1) or according to sex distribution that shown in table (2).

Results of distribution of sex showed that out of (49) cases of male , there were (17) cases (34%) infected with typhoid fever , while (38) cases (8-9%) in female patients. These results agreed with the finding(17) ,who reported that young adults & males were predominately affected with typhoid fever also males exposure to sources of contamination of food & water.

Table (3) was showed that the common titer which more frequent 1/160 to 1/320 with different range in all diagnosed patients, also all cases of titer $\geq 1/160$ were depended as positive cases (18).

The results of this study agree with the finding(19) ,who reported that the titer of $\geq 1/160$, $\geq 1/320$ respectively were considered diagnostic for typhoid fever.

The study recommended that early diagnosis of typhoid fever is very important to have suitable and right treatment and or healthy managements must be available to all peoples.

Table -1: the distribution of patients according to age with widal test

Age Years	Widal test	
	No. pts	Positive (+ve)
1-10	7	3
11-20	40	10
21-30	84	26
31-40	55	9
41-50	30	3
51-60	15	4
61-70	19	0
Total	250	55

Table -2: the distribution of widal test according to the age and sex of patients.

Age	Widal test				Total of positive
	Male		Female		
Years	No. of pts.	No. (+ve)	No. of pts.	No. (+ve)	
1-10	4	1	3	2	3
11-20	4	2	36	8	10
21-30	14	6	70	20	26
31-40	9	5	46	4	9
41-50	4	0	26	3	3
51-60	10	3	5	1	4
61-70	9	0	10	0	0
Total	49	17	201	38	55

Table -3: the titer distribution of positive cases among female & male patients

Age Years	No. of positive female	Range of titration	No. of positive male	Range of titration
1-10	2	1/160 – 1/320	1	1/160
11-20	8	1/160-1/320	2	1/160
21-30	20	1/160-1/320	6	1/160-1/320
31-40	4	1/160-1/320	5	1/160-1/320
41-50	3	1/320	/	/
51-60	1	1/320	3	1/160-1/320
61-70	/	/	/	/
Total	38		17	

REFERENCES

- 1- Brenner FW.; Villar RG.; Angulo FJ. ; Tanxe R. And Sugination B. Salmonella Nomenclature. J. Clin. Microbiol. (33): 2465-2467.(2002).
- 2- World Health Organization. Background Document: The Diagnosis, Treatment and Prevention of Typhoid fever. (WHO/V&B/03-07). World Health Organization Geneva, Switzerland (2003).
<http://www.who.int/vaccinesdocuments/docspdf/fo3/www740.pdf>.
- 3- Lin FY VOA; Phan VB ; Nguyen TT ; Dryla D and Tran , CR. The Epidemiology of Typhoid fever in the Dong Thap province, Mekong Delta Region of Vietnam. Am. J. Trop. Med. Hyg. (62):644-648. (2000).
- 4- Begier Em ; Burwen DR ; Haber P. and Ball R. For the vaccine adverse event reporting system working group. Postmarketing safety surveillance for typhoid fever vaccines from the vaccine adverse event reporting system. July 1990 through June 2002. clinic. Infect. Dis. (38) : 771-779. (2004).

- 5- Ayse Wilke ; Onder Ergonul and Bam BayarWidal test in diagnosis of typhoid fever in Turkey. Clin. & Diag. Lab. Immo. July. vol.9 : (4) : 938-941. (2002).
- 6- House , D. J. ; Wain ; V. A-Ho ; Diep T.S. ; Chinh N.T. ; Bay P.V.; Vinh H. ; Duc M.; Parry C.M. ; Dougan G. ; white N.J.; Hien T.T. and Farrar J.J. Serology of typhoid fever in an area of Endemicity and is relevance to diagnosis. J. Clin. Microbiol (39) : 1002-1007. (2001).
- 7- Kariuki , S. ; Revathi , G. ; Muyodi , J. ; Mwitura , J. ; Munyalo, A. Mirza S. and Hart C.A. Characterization of Multidrug-resistant Typhoid in Kenya. J. Clini. Microbiol. (42): 1477-1482. (2004).
- 8- Nair A. ; Luby , S. and Breiman , R.F. Bacteraemic typhoid fever in children in an urban slum. Bangladesh. Emerging infectious Diseases , 11 (2) : 326-329. (2005).
- 9- Crump, JA and Mintz, LS , Editors. The global burden of typhoid fever. Bull world health organ. (82): 346-353. (2004).
- 10- Hirose , K. ; Tamura , K. ; Sagara , H. and watnbe , H. Antibiotic susceptibility of *Salmonella enterica* serovar typhi and *S. enterica* serovar paratyphi A isolated from patients in Japan. Antimicrobial agents and chemotherapy 45 (3) : 956-958. (2001).
- 11- World Health Organization. Environmental health country profile Philippines World Health Organization. Geneva , Switzerland (2005).
- 12- Parry C. M. ; Hoa , N.T ; Diep , T.S. ; Wain , J. ; Chinh , N.T. ; Vinh , H. ; Hien , T. ; white, NJ. and farrar , J. Value of a single-tube widal test in diagnosis if typhoid fever in Vietnam. J. Clin. Microbiol. (37) : 2882-2886. (1999).
- 13- Woolso, R. F. and Clark , W.R. Statistical Methods for the Analysis of Biomedical Data. Wiley-interscience. pp: 608. (2002).
- 14- Hosoglu, S. ; Celen , M.K. ; Geyik, M.F. ; Akalin , S.; Ayaz , C. ; Acemoglu , H. and Mark , Loeb. Risk factors for typhoid fever among adult patients in diyarbakir, Turkey. Epidem. Infect. 134:(3):612-616. (2006).
- 15- Bruschi, J.L. ; Garvey , T. ; Corales , R. and Schmitt. S. K. Modern treatment of typhoid fever. j. infect. Jan. (2000).
- 16- Olopoenia , L.A., and King, L.A. Widal Agglutination test. 100 years later : Still plagued by controversy. Post graduate medical journal Feb., (76) : 80-84. (2000).
- 17- Ngwu , B.A. and Agbo , J.A. Typhoid fever : clinical diagnosis versus laboratory confirmation Nigerian med. : J. national association of resident doctors of Nigeria, 12 (4) : 187-192. (2003).
- 18- Mohammed , S. Al-Thehabat ; Eman , M.S. Al-Samari and Baker, K.A. Clinical and Laboratory Study of the patients with Typhoid

- and Brucellosis. Technical research journal accepted in 1999. (1999).
- 19- Frimpong , E.H. ; Esile-Ahum , M.; Addy , P.A. and Felgo, E.H. Determination of Diagnostic Widal Titter in Kumasi, Ghana. West African. J. of Medicine. 19 (1) : 34-38 (2000).

Study the Effect of Some Ascorbic Acid Derivatives on ALP and ACP Activities in Sera of Healthy Subjects

Firas S. Abdul-Razzak¹ and Alaa H. Jawad²

¹Chemistry Department, College of Education, Tikrit University ²Chemistry Department, College of Science, Al-Nahrain University

Received 11/10/2009 – Accepted 10/5/2010

الخلاصة

تم دراسة تأثير المركبين 2-O-[(2'-acetoxy)benzoyl]-3-O-[2'-(4''-isobutyl phenyl)propionyl]-5,6-O-isopropylidene-L-ascorbic acid (I) و 2-O-salicyloyl-3-O-palmitoyl-5,6-O-isopropylidene-L-ascorbic acid (II) على انزيمي الفوسفاتيز الحامضي والقاعدي في مصل دم الأصحاء باستخدام تراكيز مختلفة من المشتقين أعلاه. المشتقين (I) و (II) أظهرتا تأثيرات تثبيطية مختلفة على إنزيمي الفوسفاتيز الحامضي والقاعدي والنسبة المئوية للتثبيط تتناسب طردياً مع التركيز للمثبط.

ABSTRACT

The effect of 2-O-[(2'-acetoxy)benzoyl]-3-O-[2'-(4''-isobutyl phenyl)propionyl]-5,6-O-isopropylidene-L-ascorbic acid (I) and 2-O-salicyloyl-3-O-palmitoyl-5,6-O-isopropylidene-L-ascorbic acid (II) on normal serum alkaline and acid phosphatase (ALP and ACP) has been obtained by using different concentrations for the derivatives above. Derivative (I) and (II) showed different inhibitory effect on normal sALP and sACP, and the inhibition % were directly proportional with the concentrations of inhibitor.

INTRODUCTION

L-Ascorbic acid was first isolated in 1928 by the Hungarian scientist and Nobel prize winner Szent-Gyorgyi (1). The search for the active ingredients in fruits and vegetables which cured scurvy, lead to the isolation and identification of ascorbic acid from plants in 1932(2,3).

Larsen (1997) reported that Linus Pauling, a Nobel Prize winner in 1970 advocated the use of megadoses (1-3g/day) of ascorbic acid for the prevention of common cold and related infections (3).

The effect of vitamin C changing the activity of some enzyme, it's increase paraoxonase, arylesterase, creatine kinase, lactate dehydrogenase and alkaline phosphatase, and decrease cholesterol, triglyceride, high density lipoprotein (HDL) and glucose concentration (4).

Acetyl Salicylic acid is the chemical name for a member of the salicylate drugs commonly known as Aspirin. It is produced by the substitution of the phenolic group of salicylic acid with acetic anhydride (5). Acetyl salicylic acid is the prototype for the non steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) which inhibits the production of thromboxan. Ibuprofen and related drugs are other member of NSAIDs (6).

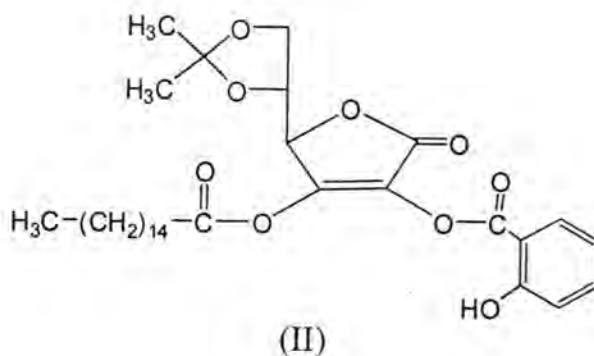
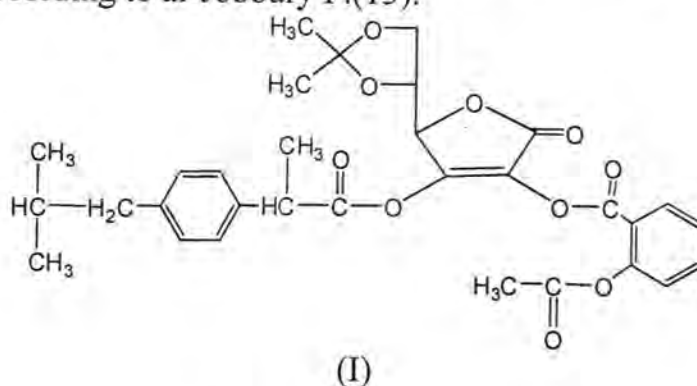
(NSAIDs) are drugs that produce analgesia by peripheral effect (7,8). They reduce the activity of cyclo-oxygenase thus inhibiting the synthesis and release of prostaglandins and leukotriens which are prime mediators of inflammation (9,10).

These drugs are commonly used for the treatment of rheumatoid and chronic musculoskeletal pain (8). However acetyl salicylic acid and ibuprofen have been found effective in the relief of postoperative pain in man and dogs (11).

Phosphate enzymes are metalloenzymes that are widely distributed in nature, from bacteria to plants to humans and are characterized by their ability to catalyze the hydrolysis of phosphoric acid esters. The phosphatase family is a large one, and phosphatase enzymes can be divided up into four groups, depending on their preferred substrate. The particular phosphatase enzyme considered in this case, alkaline phosphatase (ALP) and acid phosphatase (ACP) (12). The aim of this work is to evaluate the effects of some synthesized derivatives of ascorbic acid on the activity of normal serum (ALP and ACP).

MATERIALS AND METHODS

2-*O*-[(2'-acetoxy)benzoyl]-3-*O*-[2'-(4''-isobutyl phenyl)propionyl]-5,6-*O*-isopropylidene-*L*-ascorbic acid(I) and 2-*O*-salicyloyl-3-*O*-palmitoyl-5,6-*O*-isopropylidene-*L*-ascorbic acid(II) were prepared according to al-Joboury F.(13).



Kit for **alkaline phosphatase (ALP)** (Kinetic method) was supplied from **BioMerieux** (France), and Kit for **acid phosphatase (ACP)** (Kinetic method) was supplied from **Biolabo** (France).

Determination of ALP and ACP activity was performed by the assay procedure according to **BioMerieux** and **Biolabo diagnostic, Inc** Kit.

Preparation of 2-O-[(2'-acetoxy)benzoyl]-3-O-[2'-(4''-isobutyl phenyl)propionyl]-5,6-O-isopropylidene-L-ascorbic acid (I) stock solution

The amount of 2-O-[(2'-acetoxy)benzoyl]-3-O-[2'-(4''-isobutyl phenyl)propionyl]-5,6-O-isopropylidene-L-ascorbic acid (I) used for preparation of stock solution (10^{-2} M) in (10 mL) are prepared by weighting (0.0566 mg) and dissolved in DMSO. Stock solution (1 mL) was diluted in (10 mL) to give (10^{-3} M), preparation of (10^{-4}), (10^{-5}), and (10^{-6}) from (10^{-3}) (10^{-4}) and (10^{-5}) obtained by the same way of dilution.

The influence of each dilution of the compound (I) was tested on ALP and ACP activity.

Preparation of 2-O-salicyloyl-3-O-palmitoyl-5,6-O-isopropylidene-L-ascorbic acid (II) stock solution

The stock solution of (II) was prepared by weighting (0.0575 mg) and dissolved in (DMSO). Stock solution (1 mL) was diluted in (10 mL) to give (10^{-3}), preparation of (10^{-4}), (10^{-5}), and (10^{-6}) from (10^{-3}) (10^{-4}) and (10^{-5}) obtained by the same way of dilution.

The influence of each dilution of the compound (II) was tested on ALP and ACP activity.

RESULTS AND DISCUSSION

As for ALP which is a non specific phosphomono ester hydrolase that catalyzed the hydrolysis of a wide variety of organic monophosphate. The wide spread occurrence of ALP in nature suggest it's involvement in fundamental biochemical processes, however, there is no positive evidence regarding it's physiological function or the nature of the natural substrate. Hydrolysis of phosphoester, phosphate transfer activity, protein phosphatase activity, phosphate transport, modulation of organic cation transport, and involvement in cell proliferation has been suggested as possible function of ALP(14),(15).

The effect of derivative (I) and (II) on ALP activity showed different percentage inhibition calculated according to the following equation:-

$$\text{Inhibition percentage (\%)} = 100 - \left[\frac{\text{Activity with inhibitor}}{\text{Activity without inhibitor}} \right] \times 100$$

Table(1) showed the effect of different concentrations of derivative (I) on normal sALP activity.

Table -1: Enzyme activity, inhibition percentage at deferent concentration of derivative (I) on normal sALP

Inhibitor concentration(M)	Enzyme activity (U/L)	Inhibition%
10^{-2}	26.119	58.089
10^{-3}	33.945	45.532
10^{-4}	42.319	32.096
10^{-5}	51.689	17.060
10^{-6}	52.867	15.171
Normal serum without inhibitor	62.322	

Table (2) showed the effect of derivative (II) with different concentrations on normal sALP activity.

Table -2: Enzyme activity, inhibition percentage at deferent concentration of derivative (II) on normal sALP

Inhibitor concentration(M)	Enzyme activity (U/L)	Inhibition%
10^{-2}	9.616	63.465
10^{-3}	32.638	47.629
10^{-4}	39.323	36.902
10^{-5}	50.965	18.223
10^{-6}	51.823	16.845
Normal serum without inhibitor	62.322	

The derivative (I) and (II) shows inhibitory effect on normal sALP activity at the concentration range (10^{-6} - 10^{-2} M). The inhibitory effect of derivative (I) and (II) were directly proportional with the concentration of inhibitor.

The effect of derivative (I) and (II) on normal sACP activity showed different percentage inhibition depend on the concentration of inhibitor.

Table (3) showed the effect of derivative (I) with different concentrations on normal sACP activity.

Table -3: Enzyme activity, inhibition percentage at deferent concentration of derivative (I) on normal sACP

Inhibitor concentration(M)	Enzyme activity (IU/L)	Inhibition%
10^{-2}	0.115	78.886
10^{-3}	0.163	70.128
10^{-4}	0.216	60.420
10^{-5}	0.349	35.988
10^{-6}	0.394	27.710
Normal serum without inhibitor	0.546	

Table (4) showed the effect of derivative (II) with different concentrations on normal sACP activity.

Table -4: Enzyme activity, inhibition percentage at deferent concentration of derivative (II) on normal sACP

Inhibitor concentration(M)	Enzyme activity (IU/L)	Inhibition%
10^{-2}	0.051	90.643
10^{-3}	0.103	81.071
10^{-4}	0.175	67.766
10^{-5}	0.417	23.616
10^{-6}	0.435	20.186
Normal serum without inhibitor	0.546	

The inhibitory effect of derivative (I) and (II) on normal sACP at the concentration range (10^{-6} - 10^{-2} M) was directly proportional with concentration of inhibitor.

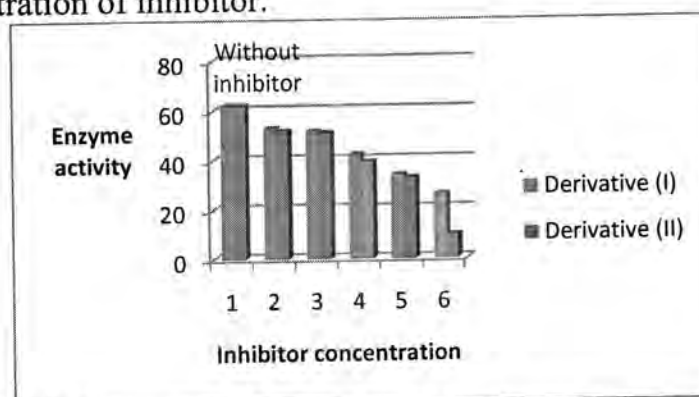


Fig-1: The inhibitory effects between derivative (I) and (II) on normal sACP; 1= without inhibitor, 2= 10^{-2} M, 3= 10^{-3} M, 4= 10^{-4} M, 5= 10^{-5} M, 6= 10^{-6} M

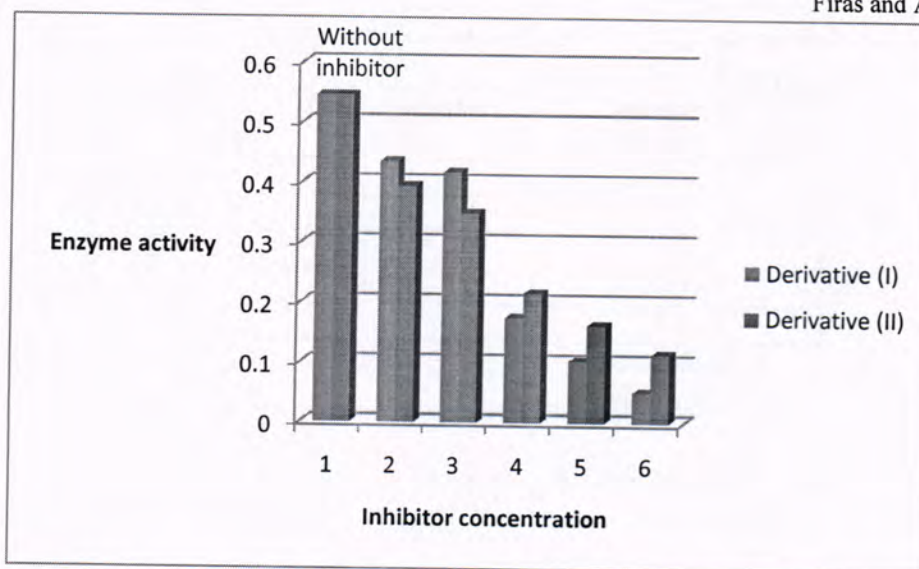


Fig -2: The inhibitory effects between derivative (I) and (II) on normal sACP; 1= without inhibitor, 2= 10^{-2} M, 3= 10^{-3} M, 4= 10^{-4} M, 5= 10^{-5} M, 6= 10^{-6} M

Scheme (1) and (2) shows the difference of the activity between derivative (I) and (II) on normal sALP and sACP respectively, while the scheme (3) and (4) shows the difference inhibitory effects (inhibition%) between derivative (I) and (II) on normal sALP and sACP respectively.

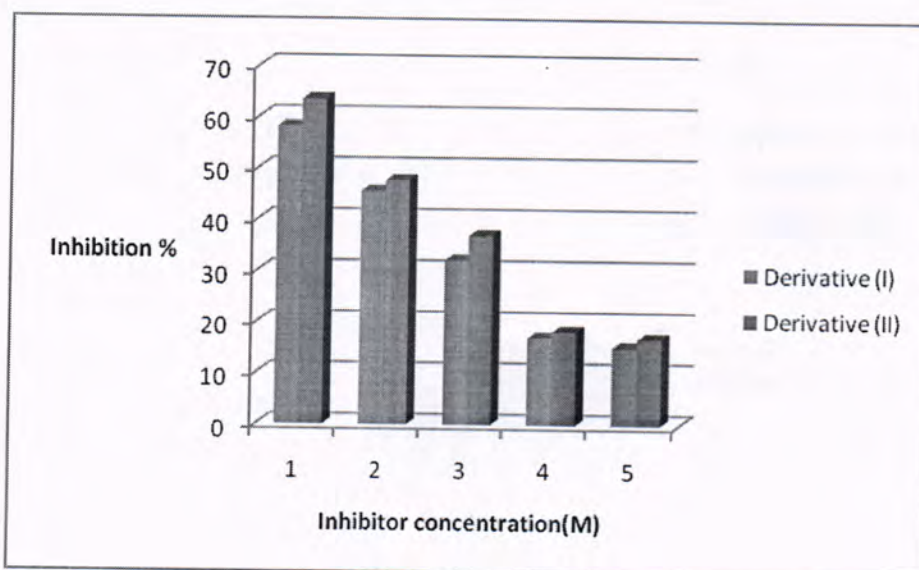


Fig- -3: The inhibitory effects between derivative (I) and (II) on normal sALP; 1= 10^{-2} M, 2= 10^{-3} M, 3= 10^{-4} M, 4= 10^{-5} M, 5= 10^{-6} M

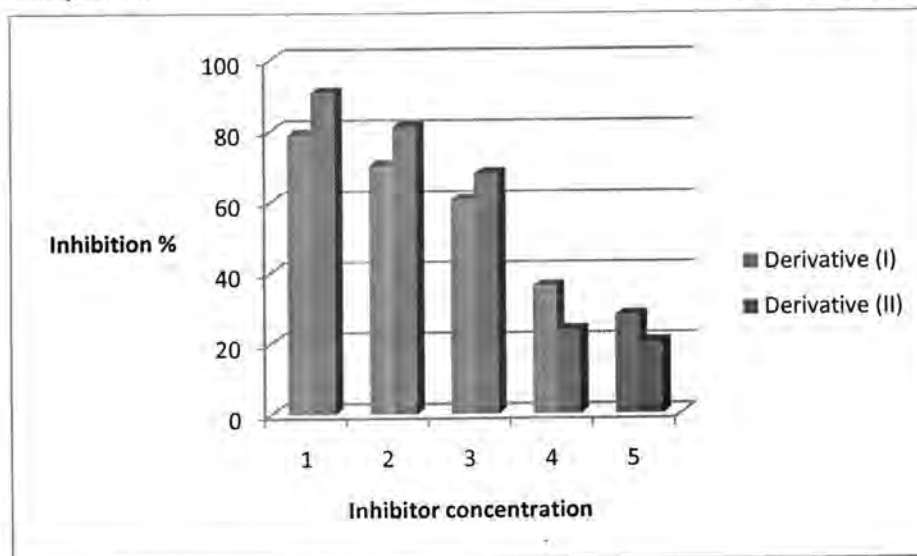


Fig -4: The inhibitory effects between derivative (I) and (II) on normal sACP; 1= 10^{-2} M, 2= 10^{-3} M, 3= 10^{-4} M, 4= 10^{-5} M, 5= 10^{-6} M

The inhibitory effect of derivative (II) on sALP more than of derivative (I) at all concentrations, while the inhibitory effect of derivative (II) on normal sACP at concentrations (10^{-2} - 10^{-4} M) more than of derivative (I), and at the concentrations (10^{-5} - 10^{-6} M) the inhibitory effect of derivative (I) were more than of derivative (II). Since the ascorbic acid derivatives which were synthesized in the present study are novel and has not been studied as modulators for serum ALP and ACP activities, therefore no data were found in the literature concerning the inhibitory effect of the compound under investigation. In general the inhibitory effect of such compounds, could be due to modulating the binding affinity of the enzyme to substrate either by changing the stereostructure of the active site or by competition with the substrate binding to form the enzyme substrate complex.

The derivative 2-*O*-[(2'-acetoxy)benzoyl]-3-*O*-[2'-(4''-isobutyl phenyl)propionyl]-5,6-*O*-isopropylidene-*L*-ascorbic acid (I) and 2-*O*-salicyloyl-3-*O*-palmitoyl-5,6-*O*-isopropylidene-*L*-ascorbic acid (II) showed inhibitory effect on normal sALP and sACP.

The (inhibition %) of different concentrations for the synthesized derivatives were found to be proportional with the concentration.

The inhibitory effect of derivative (II) on sALP more than of derivative (I) at all concentrations.

The inhibitory effect of derivative (II) on sACP more than of derivative (I) at the high concentrations while the inhibitory effect of derivative (I) more than of derivative (II) at the low concentrations.

REFERENCES

1. Oluwafemi O., African J. of Biotechnology, 7(25)PP.4700-4705(2008).
2. Burns DJ., Rivers JM. and Mach D., Am., New York Acad. Sci., 258PP.498-502 (1987).
3. Larsen HR., Int.J.Alt. Compl. Med.,15(8) PP.22-24(1997).
4. Ferit M., Muhittin O., Funda G. and Kazim S., Nutrition Research, 24157-164(2004).
5. Roger HJ., spectre RG. and Trounce JR., "Salicylates in a textbook of clinical pharmacology", , Acad. press., New York, PP.281-286(1981).
6. Olajide J., Akanji M., Omale J. and Mohammad N., African J. of Biochem. Res., 3(4) PP.120-124(2009).
7. Rita IJ., violet CH. Sunday OS. and Gregory EM., veterinarski Arhiv, 78(6) PP.467-476(2008).
8. Aitkenhead A., Smith G., "Textbook of Anaesthesia", , 3rd ed., Churchill Livingstone. Edinburgh, PP.159-177(1996).
9. Grisneaux E., pibarot p., Dupuis J. and Blais D., J. Am. Vet. Med. Assoc., 215PP.1105-1110(1999).
10. Ramprabhu R., prathaban S., Nambi A., Nagaraja B. and Dharapalan P., vet. Arhiv.,71PP.47-51(2001).
11. Schou S., Nielsen H., Natlestad A., Hillerup S., Rltzau M., Branebjerg P., Bugge C. and Skoglund L., J. clin. Pharmacol., 38PP.447-454(1998).
12. Dean R., Biochem. And Molec. Biol. Educ., 30(6) PP.401-407(2002).
13. Al-Joboury F., "Synthesis and Modification of Salicyloyl, Acetyl Salicyloyl and 2-(4-isobutyl phenyl) propionyl Derivative of L-Ascorbic acid as a possible prodrug", Msc., Univ. of Baghdad, Iraq(2002).
14. Sarrouilhe D., Lalegerie P. and Baudry M., Biochem. Biophys., 118PP.116-122(1992).
15. Muda M., Rao N. and Torriani A., J. Bacteriol., 184PP.8057-8064(1992).

Synthesis, Spectroscopic and Biological Studies of Some Metal Complexes with 1,2 bis-(orthoaminophenylthio) ethane

Shaymaa H. Najj¹ and Faleh H. Musa²

Chemistry Dep. College of Education –Ibn – Al – Haitham –University of Baghdad – Iraq

Received 12/10/2008– Accepted 22/3/2010

الخلاصة

حضر اللكاند (L) 1, 2 ثنائي – (اورثو امينو فنييل ثايو) ايثان من تفاعل اورثو امينو فنييل ثايول مع 2, 1 ثنائي كلورو ايثان ونسبة 2:1 وشخص بواسطة التقنيات تحليل العناصر (N, H, C)، الأشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية والمرئية كما حضرت وشخصت معقدات أملاح بعض ايونات العناصر الثلاثية التكافؤ (Rh, Cr) والثنائية التكافؤ (Pb, Hg, Cd, Pd, Zn, Cu, Ni, Co) مستخدمين تقنيات طيف الأشعة تحت الحمراء، الأشعة فوق البنفسجية- المرئية، التوصيلية الكهربائية، الامتصاصية الذرية والخواص المغناطيسية واستنتج من التحاليل ان المعقدات لها شكل ثماني السطوح حول ايون الفلز مع اللانج (L) ثنائي السن (N, N) مع Rh^{+3} , Cr^{+3} ورباعي السن (N, N, S, S) مع الايونات المتبقية. وقد تم حساب قيم E_{max} , kf , α للمعقدات وحساب β لمعقد الكوبلت. كما تم دراسة الفعالية البايولوجية للليكاند ومعقداته وقد أظهرت النتائج امتلاكها فعالية متفاوتة اتجاه *E. coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus pyogenes* *Candida albicans*.

ABSTRACT

The Synthesis of 1, 2 – bis (ortho amino phenyl thio) ethane Ligand (L) from the reaction of ortho amino phenyl thiol with 1, 2 dichloro ethane using ratio 2:1. The ligand was characterized by elemental analysis (C, H, N), IR, UV – Vis. The complexes with trivalent (Cr, Rh) and bivalent (Co, Ni, Cu, Zn, Pd, Cd, Hg and Pb) have been prepared and characterized too. The structural diagnosis was established using IR, UV-Visible spectrophotometer, molar conductivity, atomic absorption and magnetic susceptibility. The complexes of bivalent metal ion showed octahedral geometry around the metal ion with the (N, N, S, S) ligand and (N, N) ligand coordinated in bidentate mode with the trivalent (Cr, Rh). α , kf for the complexes were estimated too. β for Co – complex was calculated. The study of biological activity of the ligand (L) and its complexes showed various activity toward *Streptococcus pyogenes*, *Staphylococcus aureus*, *E. coli*, *Pseudomonas aeruginosa* and *Candida albicans*.

INTRODUCTION

A range of metal ions particularly the heavy metal ions have toxic effects, these often results from environmental and industrial problems(1). In such case it is necessary to design the most effective chelating agent to remove the metal ion. The toxic effect of certain metal have been exploited in the preparation of anticancer drugs, while several other disease condition are treated by metal chemotherapy. Certain drugs are good ligands and it is difficult to escape from the possibility that they might function by binding to native metal ions(2).

As a part of our continuing research in this area we reported a synthesis of chelating agent S, N and their complexes. Many of these ligands and their complexes showed a pharmaceutical characters others

domenstrate biological activity such as antibacterial and antihumentery(3-9). According to above observation attempt to synthesis a new chelate ligand was done. In present work 1,2 – bis (ortho amino phenyl thio) ethane (L) and its complexes with (Cr ,Co , Ni , Cu , Zn ,Rh , Pd, Cd, Hg and Pb) are synthesized and their physical properties , boilological activity were invisigated.

MATERIALS AND METHODS

a – Chemicals ; All reagents used were analar or chemically pure grade by British Drug Houses (BDH), Merk and Fluka.

- The chemical materials : ortho amino phenyl thiol (C_6H_7NS) , 1 , 2 dichloro ethane ($C_2H_4Cl_2$) , Potassium hydroxide (KOH) , Cobalt chloride hexahydrate ($CoCl_2 \cdot 6 H_2O$) , Nickel chloride hexa hydrate ($NiCl_2 \cdot 6 H_2O$) Paladium chloride ($Pd Cl_2$) , Cadimum chloride dihydrate ($Cd Cl_2 \cdot 2 H_2O$) , Mercury chloride ($Hg Cl_2$) , Copper Sulphate pentahydrate ($Cu SO_4 \cdot 5 H_2O$) , Zinc sulphate heptahydrate ($Zn SO_4 \cdot 7 H_2O$) , Lead nitrate ($Pb (NO_3)_2$) , Chromium trichloride hexahydrate ($Cr Cl_3 \cdot 6 H_2O$) and Rhodium trichloride hydrate ($Rh Cl_3 \cdot H_2O$) . Ethanol (CH_3CH_2OH) 99% Dimethyl formamide (DMF) 99.5% , Dimethyl sulphoxide (DMSO) 99.5% .Tetra chloro carbon 99.5% (CCl_4)

b – Instruments ;

- Elemetal analysis for the new ligand (L) C , H , N , were determined by calibration type : Linear Regression Euro EA Elemental Analysis .
- Melting points were determined by Gallen – Kamp apparatus .
- IR spectra were recorded as KBr discs in the range (4000 – 400) cm^{-1} using Shimadzu – FTIR .
- UV –Visible spectra were recorded by Shimadzu –UV–VIS – 160A Ultra violet spectro photometer at 25 c^o, using 1 cm quartz cell and examined at the range of (200 – 1100) nm at 10^{-3} M in DMF .
- Atomic Absorption (A . A) technique using a shimadzu AA 680 G atomic absorption spectro photometer .
- Molar conductivity of the complexes were measured on pw 9526 digital conductivity in DMF at 10^{-3} M.
- Magnetic susceptibility were recorded by Magnetic susceptibility Blance , model , MsB – MK1 .

Practical Work

Synthesis of 1,2 – bis(ortho amino phenyl thio) ethane (L)
 Orthoaminophenyl thiol (0.25 gm , 0.002 mmol) in ethanol (20 cm³) and potassium hydroxide (0.11gm , 0.002 mmol) in ethanol (5 cm³) were mixed for 30 min . A solution 1, 2 – dichloro ethane (0.1 gm , 1 mmol) in ethanol (10cm³) was added to the mixture dropwise with stirring. The mixture was further stirred for 1 hr. at reflux poured to the ice – water forming yellow precipitate. The precipitate was filtered, crystallized from ethanol – water (6:1) forming yellow needle crystals (m.p at 58 c° Yield 86%) .

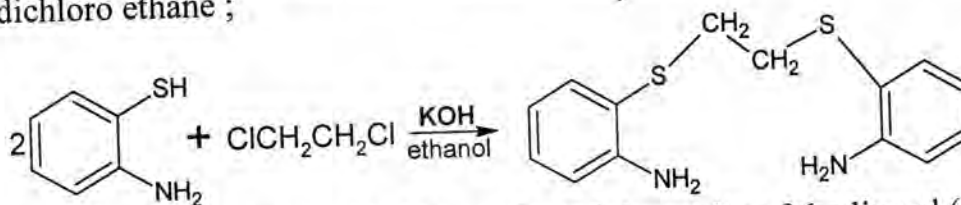
Complexes

Synthesis of the metal complexes

An ethanolic solution of the following metal salts [CrCl₃ . 6 H₂O (0.26 gm . 1.00 mmol), CoCl₂ . 6 H₂O (0.24gm . 1.00 mmol), NiCl₂ . 6 H₂O (0.24 gm . 1.00 mmol), Cu SO₄ . 5 H₂O (0.24 gm . 1.00 mmol), ZnSO₄ . 7 H₂O (0.28 gm . 1.00 mmol) RhCl₃ . H₂O (0.20 gm . 1.00 mmol), PdCl₂ (0.17gm . 1.00 mmol), CdCl₂ . 2 H₂O (0.22 gm . 1.00mmol), HgCl₂ (0.27 gm . 1.00 mmol) and Pb(NO₃)₂ (0.33 gm . 1.00 mmol)] were added to (0.27gm . 1.00 mmol) of the ligand (L) . The mixture was stirred for 30 min . The product was filtered and washed with distilled water and dried under vacuum. color, melting point , yield, metal analysis and solubility of the ligand and its complexes are given in (Table 1) .

Synthesis and characterization of the ligand 1, 2 – bis (orthoaminophenyl thio) ethane (L) .

The ligand was obtained by the reaction of two mole of orthoaminophenyl thiol and slightly more than one mole of 1, 2 – dichloro ethane ;

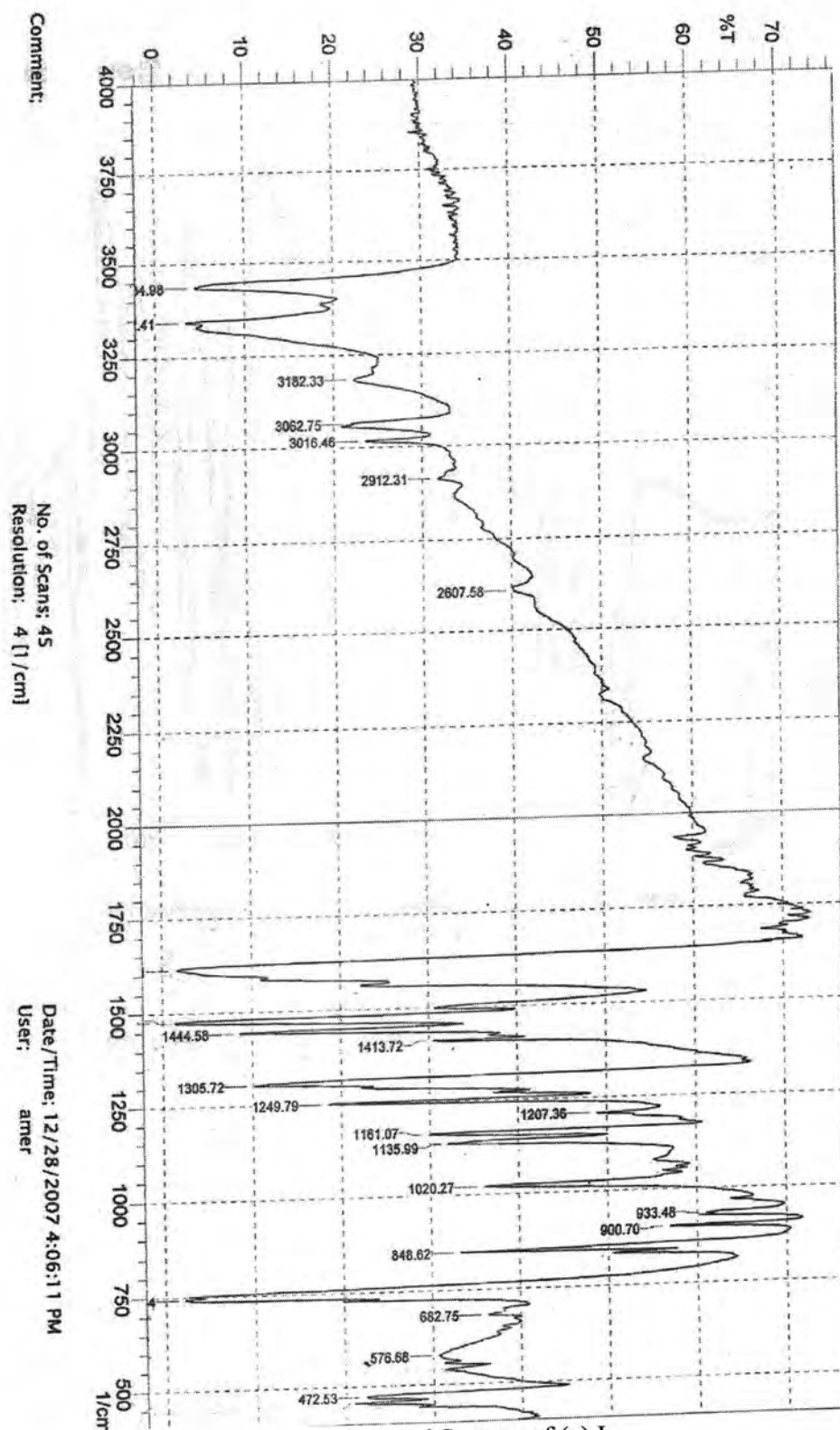


Elemental analysis (C , H , N) confirmed the purity of the ligand (L) with formula C₁₄H₁₆N₂S₂.

RESULTS AND DISCUSSION

1. Infrared spectrum of the ligand (L) in the solid state does not contain the ν (S – H) which appears in the starting material orthoaminophenyl thiol at (2500 – 2600) cm⁻¹ region. This indicates the displacement of SH hydrogen orthoaminophenyl thiol by means

of $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$ (5). Furthermore new bands were observed at 2931cm^{-1} and 2869cm^{-1} due to $\nu\text{C-H}$ aliphatic (ν asym, ν sym) (10). Bands in the 3450 cm^{-1} , 3350 cm^{-1} , 1583 cm^{-1} and 1305 cm^{-1} are diagnostic of the primary aromatic amine(11). Bands at 1250 cm^{-1} , 1020 cm^{-1} , 660 cm^{-1} are due to ($\text{S} - \text{CH}_2$) (12). Infrared spectra have been used to determine whether coordination occurs through the aromatic $-\text{NH}_2$ and ($\text{S} - \text{CH}_2$) or only through aromatic $-\text{NH}_2$ in (L) - complexes. The infrared spectra of all complexes showed, the multi bands in the range ($3450 - 3250$) cm^{-1} and split or broader band at ($1605 - 1583$) cm^{-1} and 1305 cm^{-1} with the formation of a new absorption bands for the coordination bands ($\text{M} - \text{N}$) in the region ($550 - 420$) cm^{-1} . Suggesting the coordination through nitrogen atom(13,14). The free ligand (L) exhibits one $\text{S} - \text{CH}_2$ at 1250 cm^{-1} , 1020 cm^{-1} and 660cm^{-1} in the crystalline state, Where as all complexes (except Cr, Rh) exhibits change in shape and position of $\text{S}-\text{CH}_2$ rocking with $\text{M} - \text{S}$ stretching vibration has been observed at Table 2 (10-15). These observation can be related to coordinate $\text{S}-\text{CH}_2$ to all metal ions used except(Cr,Rh)complexes (16). The bands characteristic of coordinated water and ($\text{M} - \text{O}$) are seen in Cr and Rh complexes in ($823- 800$) cm^{-1} and 510 cm^{-1} , 520 cm^{-1} (17). The Cu, Zn complexes showed bands at 1026 cm^{-1} , 973 cm^{-1} and 689 cm^{-1} are due to coordinate sulphato (18). The Pb complex spectrum exhibit band at 698 cm^{-1} , 925 cm^{-1} due to coordinate nitrato ion(16-19). (Table 2) showed characteristic stretching vibration frequencies (cm^{-1}) located in the FT-IR of the ligand and its complexes.



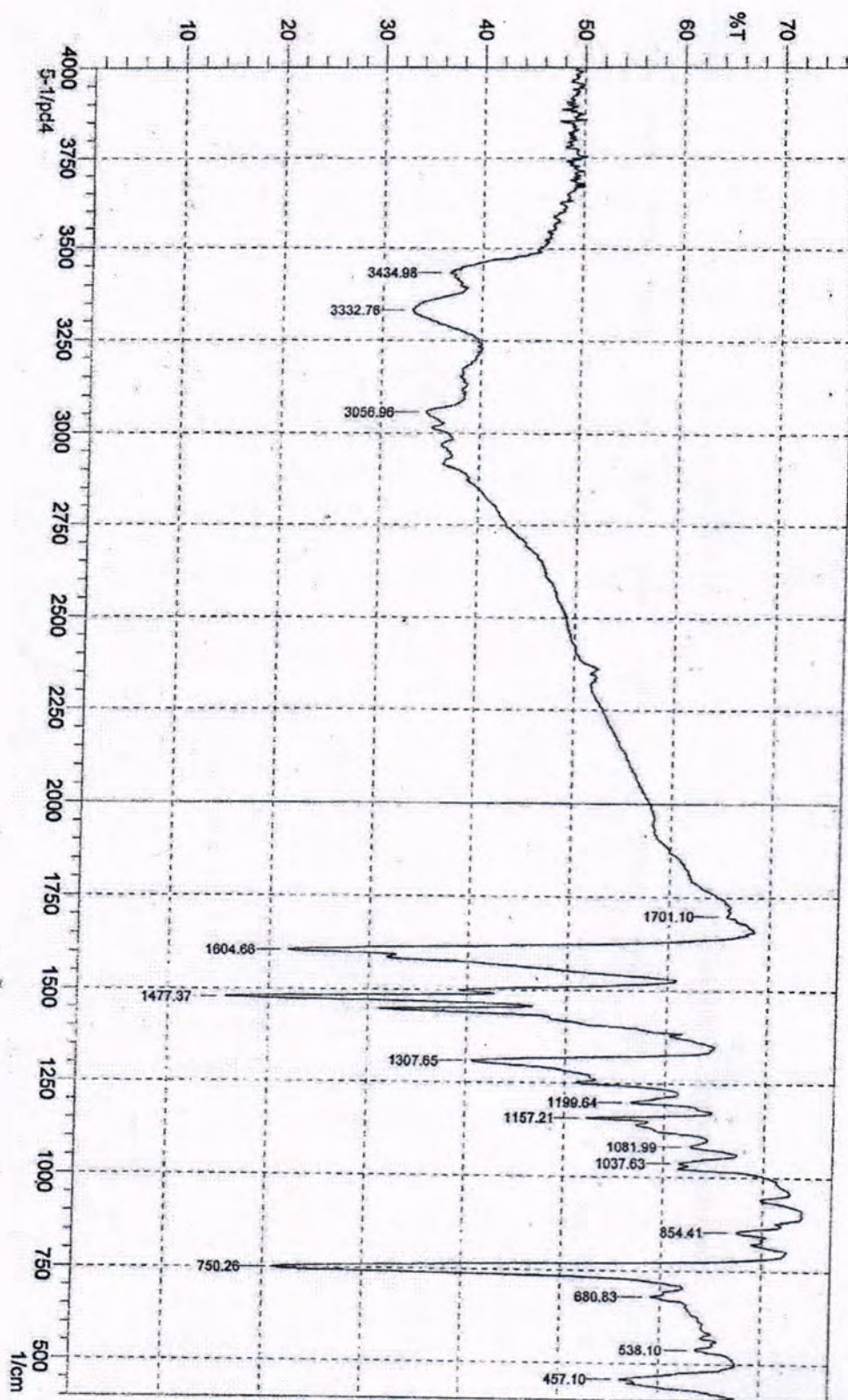


Fig. -1 : Infrared Spectra of (b) L. PdCl₂

1. The UV – Visible spectra of the ligand (L) and complexes

The UV – Visible spectrum of the ligand (L) in DMF solution exhibited strong absorption bands at (274.8 nm, 36390 cm^{-1}) and (336.60 nm, 29708 cm^{-1}). This may attributed to the $\pi - \pi^*$ and $n - \pi^*$ Transition(20).

The UV-Visible spectrum for Cr^{+3} complex showed one band in the region (640 nm , 15625 cm^{-1}) is due to $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$ (21).

The UV – Visible spectrum for Co^{+2} complex showed three bands in the region (800 nm, 12500 cm^{-1}) due to $^4\text{T}_{1g} \rightarrow ^4\text{E}_g$, (651 nm , 15361 cm^{-1}) due to $^4\text{T}_{1g} \rightarrow ^4\text{A}_{2g}$ and (517 nm, 19342 cm^{-1}) due to $^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_{1g}(\text{p})$ (22,23).

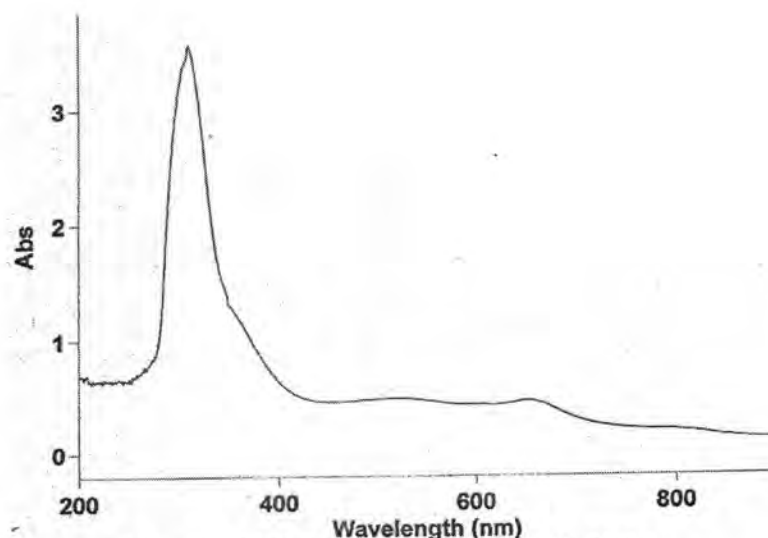
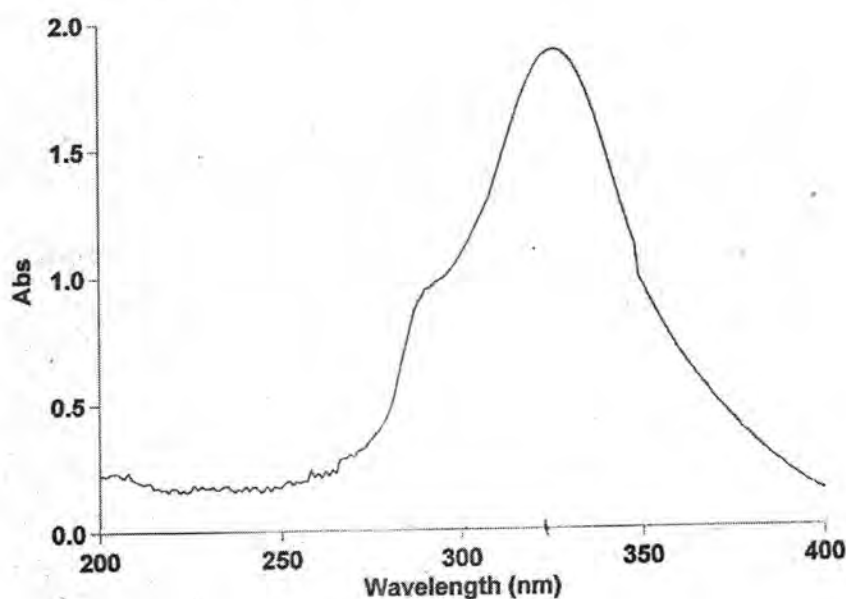


Fig. -2 : U.V Visible Spectra of (b) L. CoCl_2

The ratio of 19342 to 12500 is 1.55 which fits with Tanaba Sugano d^7 curve (fig 3) for $E/B = 26$ and $\Delta O/B = 17$. $\Delta O = 12500 \text{ cm}^{-1}$

$$B_{\text{complex}} = 12500 / 17 = 735 \text{ cm}^{-1}$$

$$B_{\text{for free Co}^{+2}} = 971 \text{ cm}^{-1}$$

$$\beta(\text{nephelauxetic effect}) = B_{\text{complex}} / B_{\text{Co}^{+2}} = 735 / 971 = 0.756$$

Which indicates of d – electron delocalization on the ligand, hence a significant covalent character in the complex (24) .

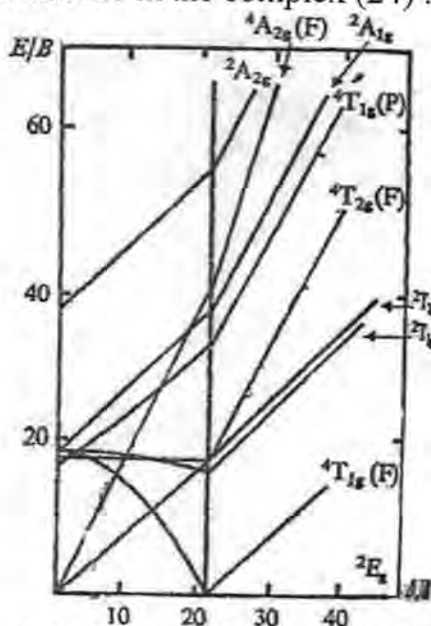


Fig -3 : Tanabe – Sugano diagram for the Co^{+2} ion in octahedral complexes

The UV – Visible spectrum for Ni^{+2} showed one band at (818 nm , 12225 cm^{-1}) which is due to ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ (5). Cu^{+2} complex appeared band at (670 nm, 14925 cm^{-1}) is due to ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$.

The brown palladium complex exhibited a strong band at (425 nm , 23529 cm^{-1}) due to ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ transition and for Rhodium spectrum showed band (460 nm, 21739 cm^{-1}) due to ${}^3\text{A}_{1g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$ (25). The UV – Visible spectra of Zn^{+2} , Cd^{+2} , Hg^{+2} and Pb^{+2} complexes showed bands are due to charge transfer (5), Table 3. The molar conductance of all complexes in DMF was found to be low which suggested coordination of anion to the metal (5, 19).

The μ_{eff} value of Cr, Co, Ni, Cu complexes are within the range (3.78, 4.83, 3.01, 1.91) respectively expected for spin – free octahedral structures (26, 27). Electronic spectra, Conductance in (DMF), Magnetic moment (B.M) of the ligand and its complexes are given in Table (3)

Molar ratio

The complexes of the ligand (L) with selected metal ions (Cr^{+3} , Ni^{+2}) were studied in solution using ethanol as solvent , in order to determine (M : L) ratio in the prepared complexes , following molar ratio method (28). A series of solutions were prepared having a constant concentration (C) 10^{-3} M of the hydrated metal salts and the ligand (L) . The (M : L) ratio was determined from the relationship between the absorption of the observed light and the mole ratio (M:L) found to be

(1:1). Fig. -4 (a),(b).The result of complexes formation in solution are shown in Table 4.

VM = volume of metal in ml

VL = volume of ligand in ml

Table -4 : Fig 4-a

L-Cr Cl ₃ . H ₂ O		
V _M	V _L	Abs
1ml	0.25	0.23
1	0.50	0.45
1	0.75	0.69
1	1	0.90
1	1.25	0.91
1	1.50	0.89
1	1.75	0.92
1	2	0.91
1	2.25	0.93
1	2.50	0.89
1	2.75	0.91
1	3	0.89
1	3.25	0.92
1	3.50	0.92
1	3.75	0.89
1	4	0.91

Table -4 : Fig 4-b

L-Ni Cl ₂		
V _M	V _L	Abs
1ml	0.25	0.40
1	0.50	0.75
1	0.75	1.10
1	1	1.50
1	1.25	1.49
1	1.50	1.51
1	1.75	1.49
1	2	1.48
1	2.25	1.52
1	2.50	1.51
1	2.75	1.49
1	3	1.52
1	3.25	1.51
1	3.50	1.49
1	3.75	1.51
1	4	1.49

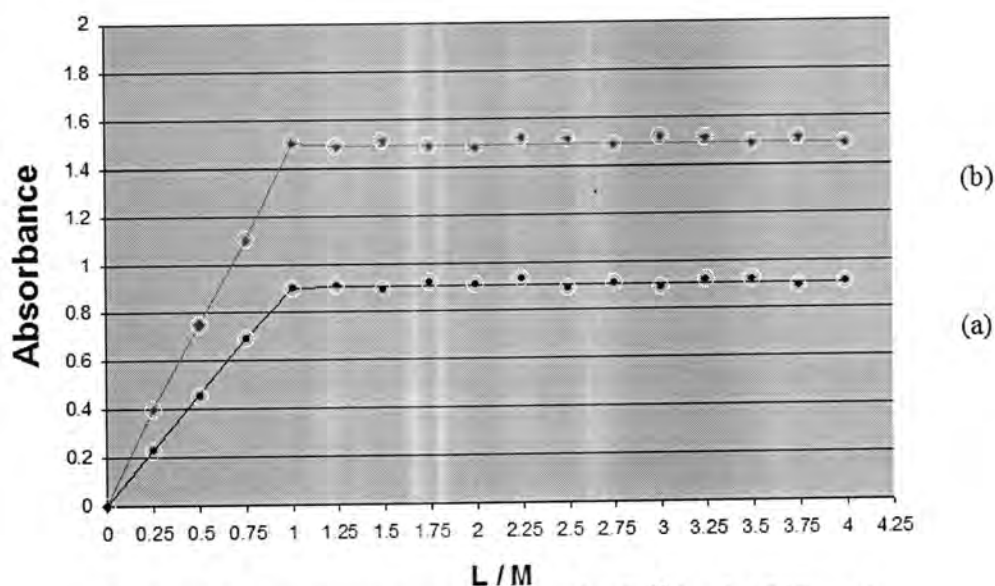


Fig -4: (a) : continuous variation slop for Cr³⁺ ion λ (368 nm)

(b) : continuous variation slop for Ni²⁺ ions λ (346 nm)

Stability constant (Kf) of (1:1) (M : L) complex was evaluated using the following equations (1),(2)

$$K_f = 1 - \alpha / \alpha^2 c \dots (1)$$

$$\alpha = A_m - A_s / A_m \dots (2)$$

(α) is the degree of the dissociation , (c) is the concentration of the complex (10^{-3} M) . (Am) and (As) are the absorbance of the partially and fully formed complex respectively Table (5). The molar absorptivity ($\epsilon_{\max}$) (eq .3) has been calculated using equation ;

$$A = \epsilon_{\max} \cdot b \cdot c \dots (3)$$

(A) is the average of three measurement of the absorption containing the same amount of metal ion and three fold excess of ligand , (b) is the depth of the quartz cell usually equal 1 cm .

Table - 5 : As , Am , Kf , $\epsilon_{\max}$ and $\lambda_{\max}$ of the Cr^{+3} and Ni^{+2} complexes
Table - 5: As, Am, Kf, $\epsilon_{\max}$ and $\lambda_{\max}$ of the Cr^{+3} and Ni^{+2} complexes

NO	Compound	As	Am	A	Formation constant (Kf)	Molar absorptivity $\epsilon_{\max}$ L. mol ⁻¹ .cm ⁻¹	$\lambda_{\max}$ (nm)
1-	Cr – complex	0.90	0.93	0.051	9.462×10^5	3350	368
2-	Ni – complex	1.50	1.52	0.013	5.840×10^6	5745	346

The atomic absorption analysis was used to determine a ratio of M:L for Synthesis complex as well. The results showed a ratio M:L (1:1) Table (1), which confirms the study of molar ratio for the complexes prepared .

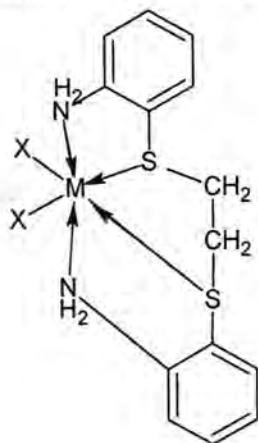
Study of biological activity

The biological activity of the prepared new ligand and its complexes were studied against selected types of microorganisms which include gram positive bacteria like *Streptococcus pyogenes*, *Staphylococcus aureus* and gram Negative bacteria like *E. coli*, *Pseudomonas aeruginosa* and yeast like *Candida albicans*, in agar diffusion method, which is used (DMSO) as a solvent, and we are used these Antibiotics disc which include Cephalosporin, Amoxicillin and Nystatin as control. Agar diffusion method involves the exposure of the zone of inhibition toward the diffusion of microorganisms on agar plate. The plates were incubated for (24) hrs at (37c°). The zone of inhibition of bacterial growth around the disc was observed.

Conclusion

A series of complexes of Cr^{+3} , Rh^{+3} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Pd^{+2} , Cd^{+2} , Hg^{+2} , Pb^{+2} , with 1,2 – (ortho aminophenyl thio) ethane (L) have been prepared and characterized. The bidentate ligand (L) (N, N) is binding

metal ions ($M^{+3} = \text{Cr, Rh}$) and one molecule H_2O forming Octahedral structure while with metal ion ($M^{+2} = \text{Co, Ni, Cu, Zn, Pd, Cd, Hg}$ and Pb), The ligand (L) is tetra dentate (N, N, S, S) forming octahedral structure, and as follow;



$M^{+2} = \text{Co, Ni, Pd, Cd, Hg}$

Cr, Rh

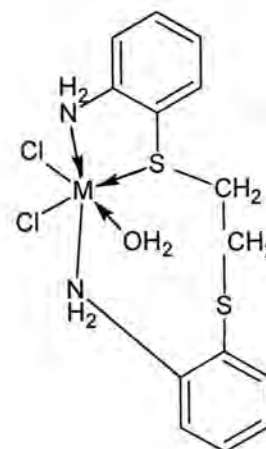
$X = \text{Cl}^{-1}$

$M^{+2} = \text{Cu, Zn}$

$X_2 = \text{SO}_4^{-2}$

$M^{+2} = \text{pb}$

$X = \text{NO}_3^{-1}$



$M^{+3} =$

Biological effects of new ligand and its complexes indicated that the new ligand and its complexes exhibited antibacterial activity against both gram positive and gram negative bacteria specially zinc and mercury complexes, while the effects of new ligand and its complexes on candida albicans showed less than effects except zinc and mercury complexes. Generally the ligand and its complexes exhibited antimicrobial activity toward bacteria more than yeast candida albicans. Figs. (5-9)

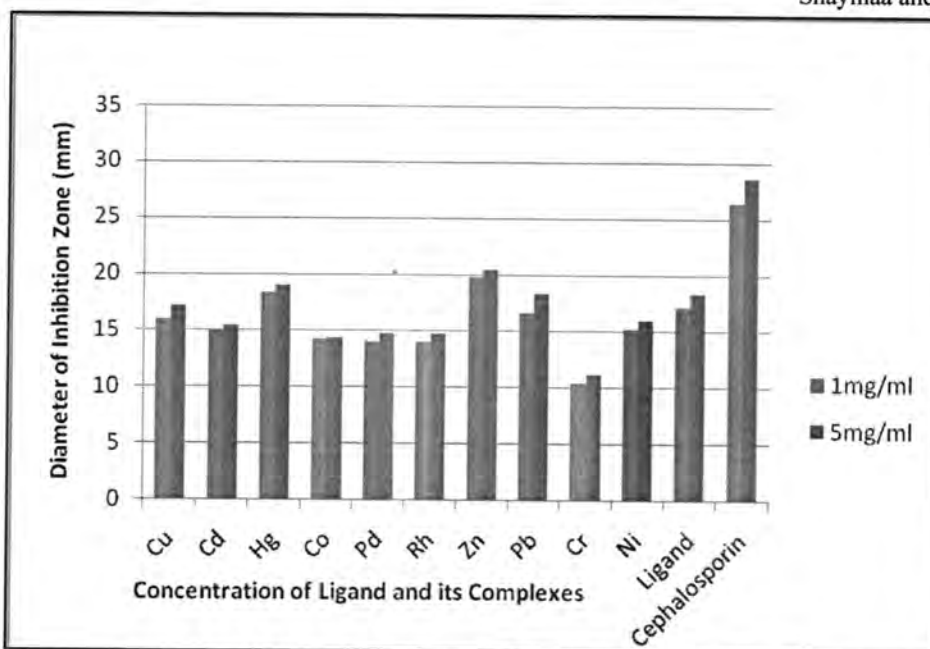


Fig.-5 : Effect of Ligand and its Complexes on *E. coli*

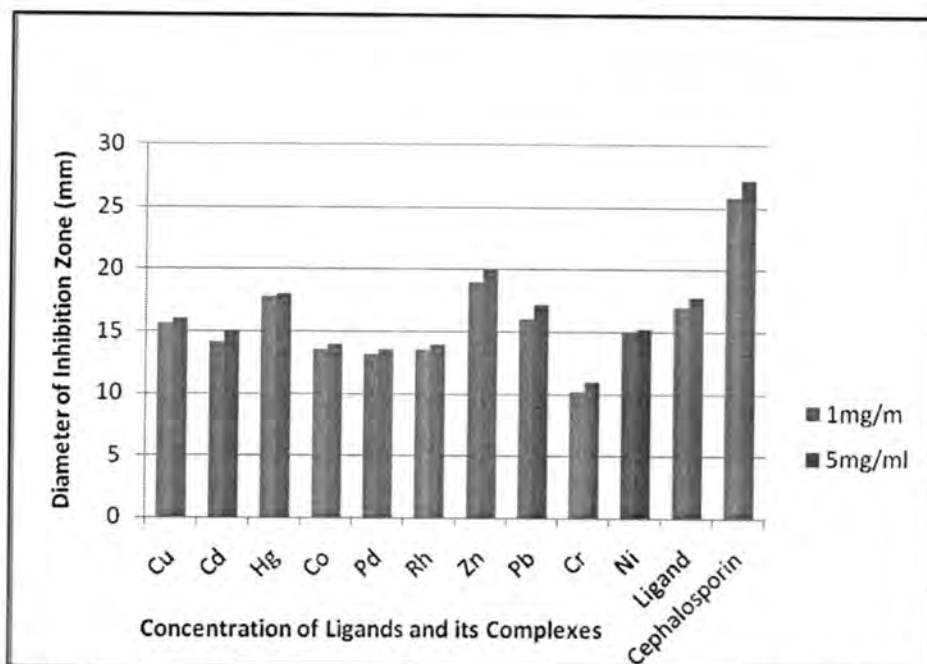


Fig-6 : Effect of Ligand and its Complexes on *Pseudomonas aeruginosa*

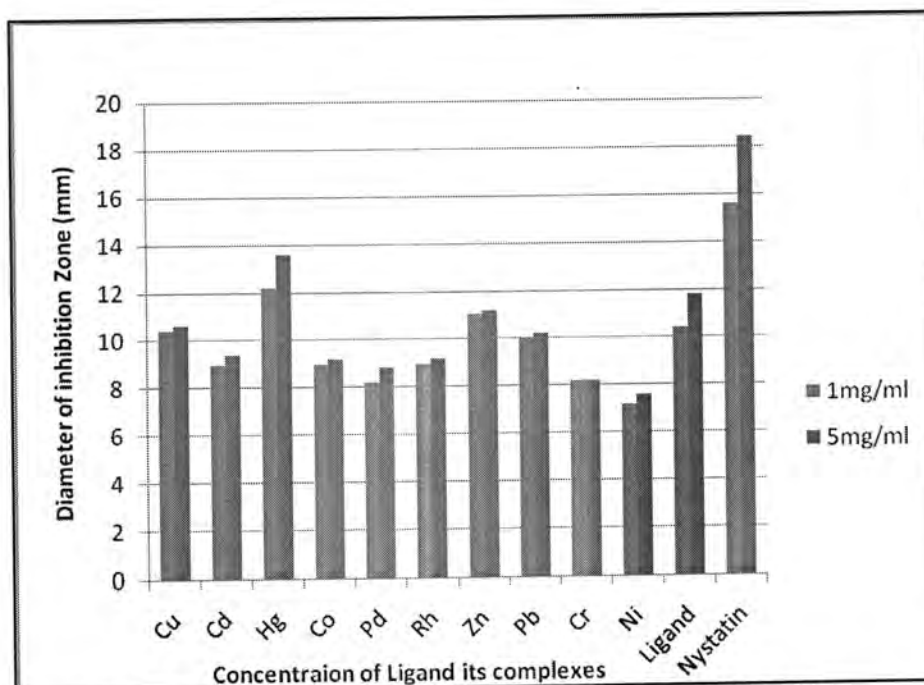


Fig-7 : Effect of Ligand and its Complexes on *Candida albicans*

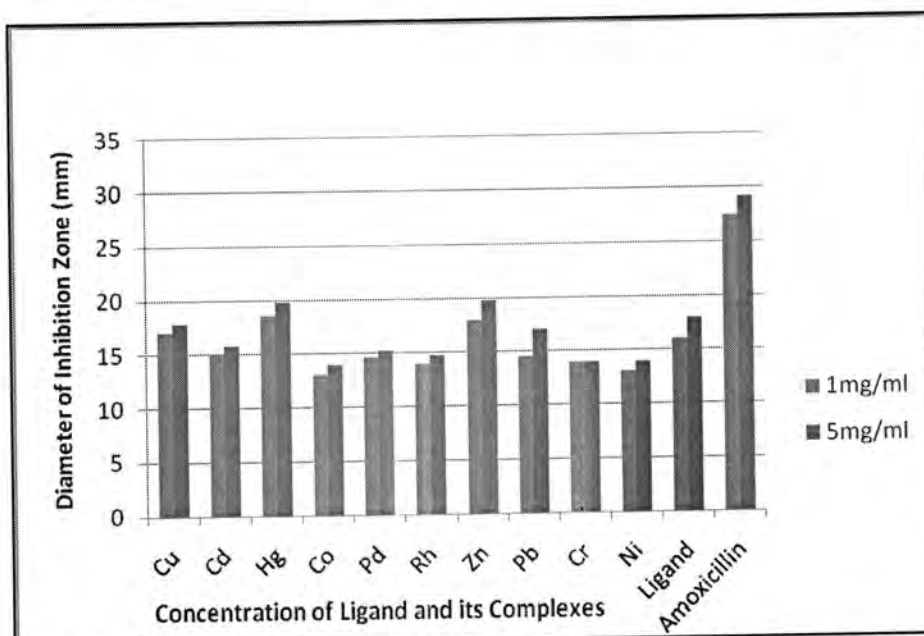


Fig-8 : Effect of Ligand and its Complexes on *Staphylococcus aureus*

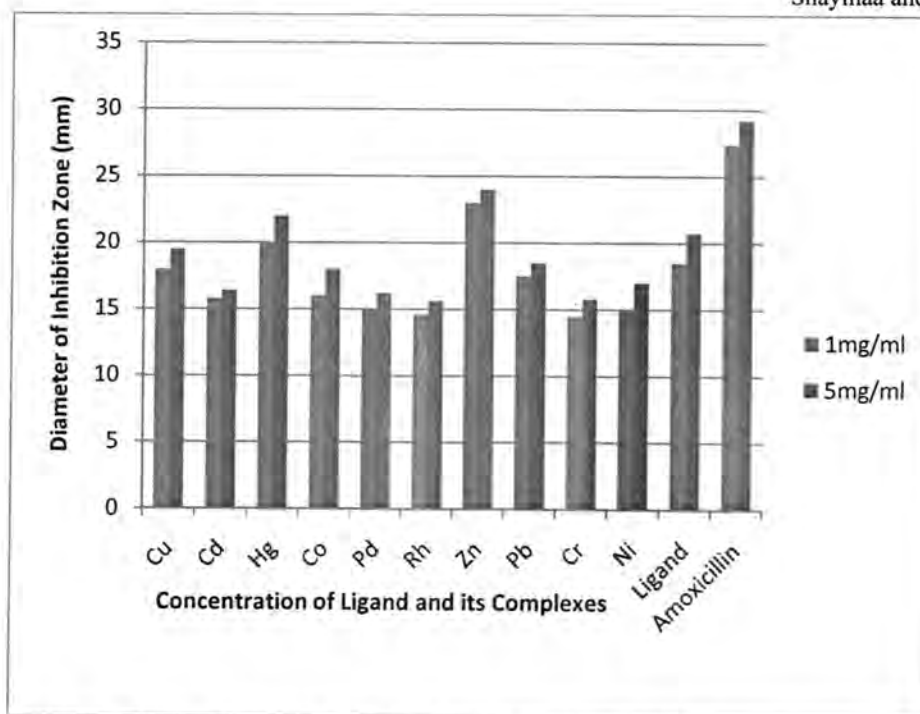


Fig-9 : Effect of Ligand and its Complexes on Streptococcus pyogenes

REFERENCES

- 1- Sadler, P. J., "synthesis and characterization macro ligands containing (N, S) atoms" Adv., Inorg., chem., 3, 6, 1 (1991).
- 2- Hughes M. N., "The inorganic chemistry of Biological processes" 2nd Ed., 202, John – Wiley and Sons. Ltd., (Amestredam). (1988).
- 3- William, C. C. Lock hart, C. J. and Musa, F. H., "Preparation and complexation of polydentate and macrocyclic ligands incorporating benzimidazol. X-ray Crystal Structure of 6,7,9,10,12,13,16 octahydro 23H, 25H bis – (benzimidazol [1,2 – j :2,1' – 0])[1,4,7,13,10,16 tetraoxdciazacyclo – octa – decine", J. Chem. Soc, Dalton Trans, 1,47,53, (1986).
- 4- Naji, S. H., Fathel, H. A. and Musa, F. H., "Synthesis characterization of some metal salts with 1,1' bis – (orthoaminophenylthio) – methane", J. Al – Mustansiriya . sci; 19,2,59, (2008) .
- 5- Naji, S. H., "Synthesis and spectral studies of the transition metals (Co II , Ni II , Cu II , Cd II , Hg II, Pb II) with aniline – 2 – thiomethylene chloride complexes", J. Al – Mustansiriya . sci . 19,4,53,(2008).
- 6- Muhdi, W. K. and Musa, F. H., "Synthesis and studying of disulphide ligands containg oxadiazol, Triazol and thiozol ring with some of their complexing", J. of AL-Nahrain Univ, 7 ,2 ,86, (2004).
- 7- Mohamad, H. A., "Synthesis and characterization Macro ligands

- containing (N, S) atoms. and their complexes", PhD thesis Education college – IBN–AL –Haitham –Baghdad Univ, (2006) .
- 8- Musa, F. H. and Mahdi, W. K., "Synthesis and characterization of new orthoaminophenyl thio derivatives and their complexes", J.IBN – AL – Haitham 16, 1, 77, (2003) .
 - 9- Musa, F. H., AL-Rawi, A. A. and Serhan, B. M., "Synthesis and characterization of disulphide ligands with some of their complexes", Iraq J. Chem. ,26 , 3 , 725 ,(2000) .
 - 10- Singh, R. D. and Singh, B. N., "Mixed–ligands complexes of Cr(III)with1–substituted tetrazolin -5 – thion", J. Inorg. Chem. 11, 39, 25, (1977).
 - 11- Keeton, M. N. and Lever, A. B. P., "Four, Five and Six coordinate metal complexes of di (2pyridyl) disulphide and 1, 2–di (2'–pyridyl) ethane", Inorg. Chem., 10, 1, 49, (1971) .
 - 12- Banwell, C. N., "Fundamentals of Molecular Spectroscopy", 2nd Ed., 268, Mc Graw–Hill company (UK) Limited Amsterdam. (1972).
 - 13- Saha, B. G. and Banerji, S. K., "Synthesis and characterization of complexes", J. Indian Chem., Soc., L1X, 928, (1982).
 - 14- Bahel, S. C., "Synthesis and structural studies of complexes of Zn(II), Ni(II) and Co(II) with 3–Aryloxymethyl 4–aryl–5 mercapto–1, 2, 4–triazoles", J. Indian L1X, 1127, (1982) .
 - 15- Nakamoto, K. S., "Infrared spectro of inorganic and coordination compounds", 4th Ed., 81, wiley Inter, New York. (1986) .
 - 16- Greay, W. G., "Coordination Chemistry reviews", 3rd Ed., 115, Elsevier publishing company , Amsterdam. (1970).
 - 17- Iskender, M. F., El–Sayed, L., Hefny, A. F.and Zayan, S. E., "Structural studies of some metal ions". J. Inorg chem., 38, 32, 13, (1976).
 - 18- BAHEi, S. C., Nath, D. N. SRIVASAVA, J. K. "Synthesis and structural studies of the complexes of Zn(II) , Ni(II) , Cu(II) and Co(II) with 3 – Aryloxmethyl – 4 – aryl – 5 mercapto –1,2,4 – triazoles". J. Indian chem.. L1X, 1127, (1982).
 - 19- Clark, R. J. H. ERRING Ton, W. R. "Sulpher donor complexes", Inorg. chem. 5, 4, 650, (1966).
 - 20- Kadeoka, W. N., "Crystal and Molecular structure of Dichloro bis (2 – pyridyl) disulphide cobalt(II)", Inorg Chem. 15,4,812,(1976)
 - 21- Foresman , J. C. , J. and Frisch , C ,A. , "Exploring chem. With Elecronic structure methods", 2nd Ed., 101 , (1996) , Gaussian – Inc . pittsburgh.
 - 22- Rudolph, W. K., "Mixed chelates from thio picolinamides and β – diketones", Inorg Chem. 4, 7, 1047, (1965).

- 23- El-Asmy, A. A., "Structural studies on Cd(II), Co (II), Cu (II), Ni (II) and Zn (II) complexes of 1 – malonyl–bis (4-phenyl thio semicarbazide)", *Transition Met. Chem.* 4, 15, 12, (1990).
- 24- Sutton, D. "Electronic spectra of Transition metal complexes", 1st Ed., 138, Mc Graw–Hill. London. (1968).
- 25- Gajendragad M. R., and Agarwala, U. A., "synthesis and characterization of complexes", *J. Inorg Nucl. chem.*, 37, 24, 29 (1975).
- 26- Figgis, B. N. and Lewis, J. N., "Modern coordination chemistry", 3rd Ed., 403, edited by Lewis and Wilkins R. G. Interscience, New York. (1967).
- 27- Dubey, S. N. and Kaushik, B. N., "Triazoles copmplexing Agent", *Indian J. Chem.*, 24A, 7, 950, (1985).
- 28- Skoog D. A., "Fundamental of Analytical chemistry", 5th Ed., 2441, Wiley Inter, New York. (1988).

Synthesis of Some New 4-{2-[chloro(4-substituted methyl)-2-methylhydrazino]-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazole Derivatives and Study their Biological Activity

Olfa A.Naif

Dept of chemistry ,College of Science , Al-Mustansiriya University

Received 17/2/2010 – Accepted 10/5/2010

الخلاصة

قي هذا البحث تم تحضير سلسلة من مركبات 4-{2-[كلورو(4-معوضات) ميثيل]-2-ميثيل هيدرازينو}-7-نايترو-2,1,3-بنزوأكساديازول (8-12) من تفاعلات قواعد شف المناظرة (2-7) مع كلوريد البنزويل والتي تعطي عند تسخينها في الايثانول المطلق مع الثايوريا وبوجود كاربونات الصوديوم اللامانيه ولمدة 5 ساعات مركبات الثايوريوز (13-15). شخّصت المركبات المحضرة باستخدام الطرق الطيفية (UV, FT-IR) والتحليل الدقيقه للعناصر (C.H.N) لبعض منه. تم في هذا البحث دراسة الفعالية البيولوجيه لهذه المركبات المحضرة ضد نوعين من البكتريا و هم Escherichia و Staphylococcus aureus

ABSTRACT

In this work a series, 4-{2-[chloro(4-substituted)methyl]-2-methylhydrazino}-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazole (8-12) were prepared from the reaction of the corresponding Schiff bases (2-7) with benzoyl chloride, which upon refluxing with thiourea in absolute ethanol in the presence of Na_2CO_3 for 5hrs yielded the corresponding thiourea compound (13-15). The synthesized compounds have been characterized by using some spectral data (FT-IR and UV) and C.H.N

The biological activity for their benzoxadiazole derivatives were studied against two species of bacterial Escherichia coli and Staphylococcus aureus.

INTRODUCTION

Variety of compounds including oxadiazole ring have been found to possess a wide spectrum of pharmacological, medical and biological activity. Several investigators have shown that some oxadiazoles derivatives exhibit in vitro tuberculostatic (1) activity, besides their anti-inflammatory and central nervous system action (2). further more, some oxadiazoles have been found to exhibit antimycobacterial as well as fungicidal activity. They have also shown that such compounds have (N-C=S) and (C-O-C) moiety which are perhaps responsible for their fungicidal activity (3).

Many benzoxadiazole derivative have been found to be considerable interest because of their biological activity (4,5,6). Some of these derivatives are useful antihypertensive agent (7), analgesic and for their antitubercular activity (8,9) further more, several derivative have found to possess Herbicides (10), antifungal and anti cancer activity (11-14).

In the present work, many (4-substituted) -7-nitro -2,1,3-benzoxadiazole were introduced

MATERIALS AND METHODS

All chemical used were of reagent grade (supplied by either Merck or fluka) and used as supplied. The FTIR spectra in the range (4000-400) cm^{-1} were recorded on FTIR.84005 Shimadzu spectrophotometer as KBr discs. The UV-visible spectra were measured in ethanol using (Hitachi U-2000) Ultra-violet Spectrophotometer in the range (200-800) nm. Gallencamp M.F.B600.010 F melting point apparatus was used to measure the melting points all the prepared compounds. Elemental microanalysis was carried out using CHNOS elemental analyzer model 5500 Carlo-Erba instruments in dept of chemistry ,college of science Al-Mustansiriya University.

*Synthesis of 4-hydrazino-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazole [I] :-

A mixture of 4-chloro-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazole (0.001 mole, 0.199 gm.) and hydrazine hydrate(0.12 mole) in dry benzene (50ml) was refluxed for 5 hrs. The solvent and the excess hydrazide were removed under reduced pressure and the crude solid was recrystallized from ethanol to give 4-hydrazino-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazole [I] (0.134 gm. 0.0007 mole 70%). The physical properties of compound [1] were listed in table (1) and the (C.H.N) analysis confirmed the structure of compound [1] table(7)

*Synthesis of Schiff bases [2-7] :-

To a solution of compound [1] (0.01mole) in absolute ethanol (50 ml), The appropriate aromatic aldehydes or ketone (0.01mole) was add. The reaction mixture was refluxed for 5 hrs. , after cooling the reaction mixture was filtered off then recrystallization gave the compounds (2-7) . The physical properties of compounds [2-7] were listed in table (1) and the (C.H.N) analysis confirmed the structures of compounds [7]

*Synthesis of 4-{2-[chloro(4-substituted)methyl]-2-methylhydrazino}-7-nitro- 2,1,3- benzoxadiazole (8-13)

To an appropriate Schiff base (0.005 mole) in dry benzene (25ml) ,benzole chloride (0.005 mole) in dry benzene (25 mole) was added .The mixture was refluxed for 5 hrs.,cooled filtered and recrystallized from appropriate solvent The physical properties of compounds [8-13] were listed in table (2) and the (C.H.N) analysis confirmed the structure of compound [10].table (7).

*Synthesis of chloro (4- substituted) [1-methyl-2- (7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-)hydrazino]methyl Imidothiocarbamate (14-16).

To an appropriate derivative of (8,11,12) (0.005 mole). Thiourea (0.005 mole) and Na_2CO_3 (0.005mole) in absolute ethanol (25 ml)

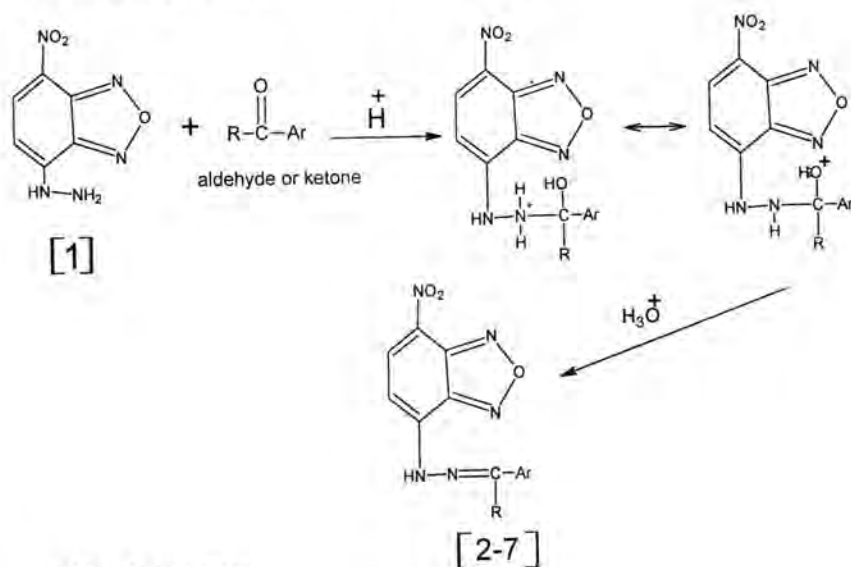
were added ,The mixture was refluxed for 6 hrs.,Then cooled and filtered .The filtrate was poured into crushed ice ,The seprated solid was collected and recrystallized appropriate solvent , The physical properties of compound [14-16] were listed in table (3) and the (C.H.N) analysis confirmed the structure of compound [14].table (7)

RESULTS AND DISCUSSION

The intermediate 4-hydrazino-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazole [I] was obtained in a yiled (60%) by refluxing of 4-chloro -7-nitro-2,1,3-benzoxadiazole with hydrazine hydrate in dry benzene for 5 hrs. The reaction is followed by disappearance of C-Cl absorption band 731 cm^{-1} and appearance of bands at 3375 cm^{-1} and 3284 cm^{-1} were assigned to asymmetric and symmetric stretching vibrations of NH_2 groups respectively

The electronic absorption spectrum of the compound [I] in ethanol is characterized by three main bands (table 4), The first band at $\lambda_{\text{max}} = 218\text{ nm}$ can be assigned to the low energy $\pi-\pi^*$ transition of the aromatic ring, while the second band at $\lambda_{\text{max}} = 251-297\text{ nm}$ is due to the medium energy $\pi-\pi^*$ transition. The third band at $\lambda_{\text{max}} = 337\text{ nm}$ is due to the excitation of the electrons of $n-\pi^*$.

Were carried out synthesis of some new Schiff bases (2-7) through the condensation of equimolar amount of the corresponding 4-hydrazino-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazole [I] with various aromatic aldehyde and ketone four hours in refluxing ethanol .The mechanism of the reaction may be outlined as follows.(14)



aldehyde or ketone:-

p-chloro benzaldehyde , Isatin ,pyrrole ,

Furfural , p-hydroxyl benzaldehyde ,p- nitro benzaldehyde ,

Scheme -1

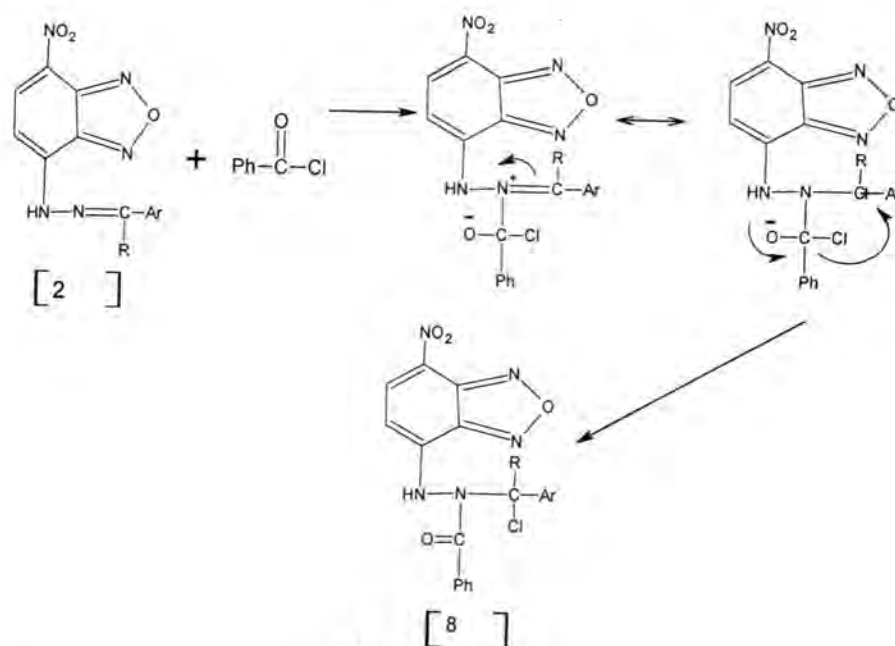
The reaction proceed by nucleophilic attack of the most nucleophilic nitrogen atom of hydrazine on the carbonyl group of the aldehyde and ketone with losing of water molecule by acetic acid

The structure of these Schiff bases(2-7) have been deduced according to their U.V and FT-IR spectral table (5).The IR spectra of Schiff bases(2-7) shows the presence of the azomethan (CH=N) stretching at 1640 cm^{-1} combined with the disappearance of NH_2 stretching band .

UV spectrum for these compounds table (4) were showed intense absorption maxima at (338 -323) nm , (257-294) nm , and (218-222) nm which attentively attributed to $n-\pi^*$ and $\pi-\pi^*$ electronic transitions respectively .

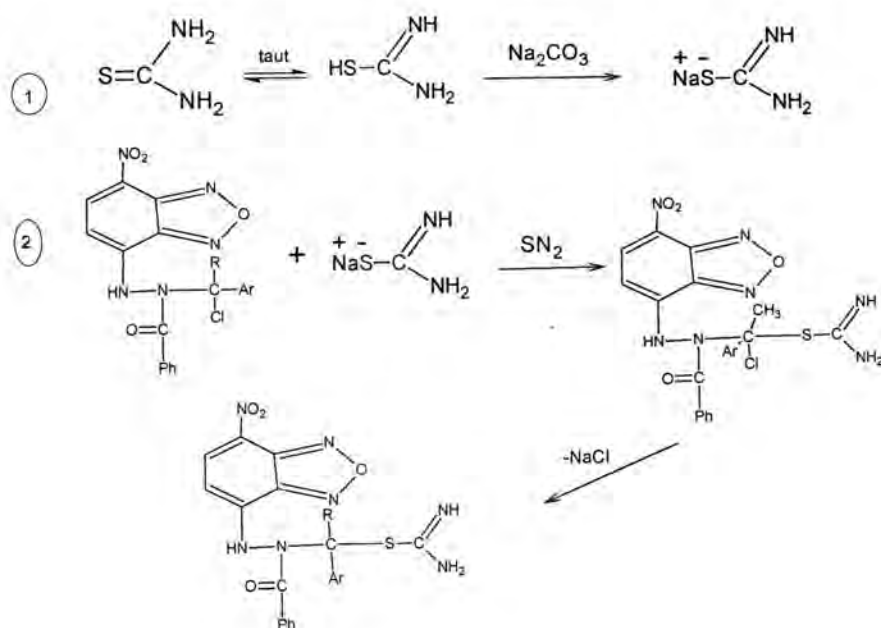
However , treatment of Schiff bases with benzole chloride results in the formation of compounds (8-13) in which tow groups(Cl and PhCO) were introduced in the same step of the reaction ,This reaction was followed by disappearance of absorption stretching bands at $(1620-1640)\text{ cm}^{-1}$,for (CH=N) and appearance of new absorption bands at $(1180-1250)\text{ cm}^{-1}$ and $(730-760)\text{ cm}^{-1}$ which were attributed to (C-N and C-Cl) moieties respectively . Othere informative bands are listed in table (5).

The reaction was followed the attack by the azomethane nitrogen at the carbonyl group of the benzole chloride, displacing the chloride as chloride anion and forming iminium cation ,However iminium cation was unstable , so the $\bar{\text{Cl}}$ attacked $\text{N}=\text{C}^+$ moiety and afforded more stable covalently bonded compounds(8-13) scheme (2) (15)



Scheme -2

These compounds(14-16) have been prepared by refluxing the corresponding acid chloride addition products(8,11,12) with thiourea in the presence of Na_2CO_3 for 6 hrs. The mechanism of the reaction may be outlined as follow.



[14-16]

Scheme -3

The reaction proceed by a nucleophilic attack of sulfur atom in $\text{H}_2\text{N}-\text{CS}=\text{NH}$ on the carbon atom of acid chloride. These compounds(14-16) were confired by their FT-IR spectra ,new doublet absorption bands (3200-3350) cm^{-1} belonged to NH_2, NH functional stretching absorption bands moietyed, Other characteristic absorption bands in the region (620-640) cm^{-1} corrlated to C-S moiety ,Moreover C-Cl around (730-760) disappeared . Othere informative bands are listed in table (6).

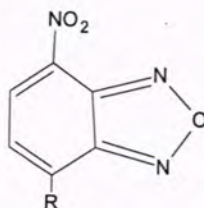
The UV-VS absorption spectra of These compounds(14-19) exhibits two distinguishable maxime near (331-343) nm and (227-218) nm which clearly due to $n-\pi^*$ and $\pi-\pi^*$ transition (red shift) respectively ..

ANTIBACTERIAL ACTIVITY

The antibacterial activity of the synthesized compounds was determined in vitro using paper disc method (agar plate diffusion method) (16) against two pathogenic microorganism viz., staphylococcus aureus (Gram +ve) and Escherichia coli (Gram -ve). In

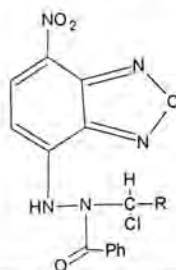
this method, a standard 5mm diameter sterilized filter paper impregnated with the compound (1mg per 1ml DMSO for concentration) was placed on agar plate seeded with the test organism. The plates were incubated for 24 hours at 37 °C. The zones of inhibition of bacterial growth were measured in mm depending upon the diameter as shown in Table (8)

Table -1: physical properties of compounds (1-7)



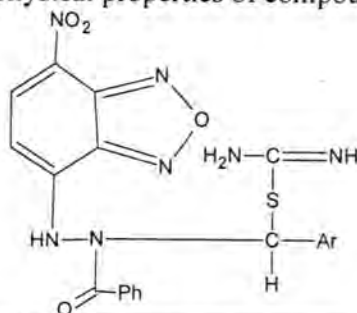
Com No.	R	Melting point °C	Yield%	Purification solvent	colour	Name of compound
1	-NH ₂ NH ₂	130-132	70	Acetone+water	yellow	4-hydrazino-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazole
2		181-182	55	Acetone+water	Yellow wish	N-(4-chlorobenzylidene)-N-[(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)methyl]amine
3		198-200.	60	Acetone+water	Brown	3-[2-(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)ethylidene]-1,3-dihydro-2H-indol-2-one
4		150-152	45	Acetone+water	Blood red	N-[(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)methyl]-N-(1H-pyrrol-2-yl)methylene)amine
5		200-202	50	Acetone+water	red	N-(2-furylmethylene)-N-[(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)methyl]amine
6		165-167	55	Acetone+water	Yellow deep	4-([(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)methyl]imino)methyl)phenol
7		170-172	46	Acetone+water	Yellow pale	N-[(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)methyl]-N-(4-nitrobenzylidene)amine

Table -2: physical properties of compounds (8-13)



Comp .No.	-R	Melting point c°	Yield %	Purification solvent	colour	Name of compound
8		120-122	50	ethanol	Yellow	<i>N</i> -[chloro(4-chlorophenyl)methyl]- <i>N'</i> -(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)benzohydrazide
9		130-132	45	ethanol	Brown pale	<i>N</i> -[chloro(2-oxo-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -indol-3-yl)methyl]- <i>N'</i> -(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)benzohydrazide
10		180-182	65	ethanol	red	<i>N</i> -[chloro(1 <i>H</i> -pyrrol-2-yl)methyl]- <i>N'</i> -(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)benzohydrazide
11		150-152	45	ethanol	Brown	<i>N</i> -[chloro(2-furyl)methyl]- <i>N'</i> -(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)benzohydrazide
12		182-180	50	ethanol	yellow	<i>N</i> -[chloro(4-hydroxyphenyl)methyl]- <i>N'</i> -(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)benzohydrazide
13		184-186	30	ethanol	yellow	<i>N</i> -[chloro(4-nitrophenyl)methyl]- <i>N'</i> -(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)benzohydrazide

Table -3: physical properties of compounds (14-16)



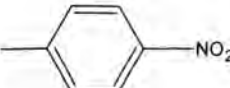
Com No.	-Ar	Melting point c ^o	Yield%	Purification solvent	colour	Name of compound
14		205-207	35	ethanol	Yellow	[1-benzoyl-2-(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)hydrazino](4-chlorophenyl)methyl imidothiocarbamate
15		167-169	25	ethanol	Yellow pale	l-benzoyl-2-(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)hydrazino](4-hydroxyl phenyl)methyl imidothiocarbamate
16		233-234	20	Ethanol	Green pale	[1-benzoyl-2-(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)hydrazino](4-nitro phenyl)methyl imidothiocarbamate

Table -4: IR and UV spectral data for compound (1-7)

Comp. no.	λ_{max} Ethanol ($95\% \times 10^{-4}$) (nm)	$\nu_{C-H} \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{N-O} \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{C=N} \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{C=C} \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{NO_2} \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{C-Cl} \text{ cm}^{-1}$	ν others cm^{-1}
1	218, 256, 339	3092	812	1618	1541	1386 1541	-	$\nu_{NH_2}(3375-3284)$ $\nu_{CN}(1269)$
2	225, 275, 325	3096	821	1625	1569 1600	1384 1552	620	$\nu_{NH}(3188), \nu_{CN}(1250)$
3	218, 267, 334	3100	824	1630	1590 1600	1398 1540	-	$\nu_{NH}(3157), \nu_{CN}(1246)$ $\nu_{CO}(1684)$
4	219, 255, 338	3100	822	1630	1590 1600	1380 1560	-	$\nu_{NH}(3200), \nu_{CN}(1250)$
5	218, 278, 337	3110	831	1640	1560 1600	1386 1550	-	$\nu_{NH}(3190), \nu_{CN}(1246)$ $\nu_{CO}(1150)$
6	215, 288, 330	3050	828	1640	1590 1600	1380 1540	-	$\nu_{NH}(3180), \nu_{CN}(1250)$ $\nu_{CO}(1175), \nu_{OH}(3450)$
7	222, 289, 323	3096	822	1625	1570 1600	1386 1530	-	$\nu_{NH}(3150), \nu_{CN}(1245)$

Table -5: IR and UV spectral data for compound (8-13)

Com.no,	λ_{max} Ethanol (95%) $\times 10^{-4}$ (nm)	$\nu_{C-H} \text{ Cm}^{-1}$	$\nu_{N-O} \text{ Cm}^{-1}$	$\nu_{C=N} \text{ Cm}^{-1}$	$\nu_{C=C} \text{ Cm}^{-1}$	$\nu_{NO_2} \text{ Cm}^{-1}$	$\nu_{C-Cl} \text{ Cm}^{-1}$	ν others Cm^{-1}
8	220,234,306	3099	832	1635	1522 1600	1386 1550	740 620	ν_{NH} (3129), ν_{C-N} (1220) ν_{co} (1690)
9	227,263,416	3100	840	1630	1539 1610	1384 1552	730	ν_{NH} (3190), ν_{C-N} (1250) ν_{co} (1680)
10	244,362,396	3090	838	1640	1590 1600	1378 1540	740	ν_{NH} (3190), ν_{C-N} (1246) ν_{co} (1690)
11	240,275,372	3100	833	1630	1590 1600	1380 1560	730	ν_{NH} (3200), ν_{C-N} (1250)
12	228,268,330	3110	840	1640	1560 1600	1386 1520	720	ν_{NH} (3190), ν_{C-N} (1246) ν_{C-o} (1150)
13	234,276,366	3050	435	1640	1590 1600	1380 1540	730	ν_{NH} (3180), ν_{C-N} (1250) ν_{C-o} (1175), ν_{OH} (3450)

Table -6: IR and UV spectral data for compound (1-7)

Com.no.	λ_{max} Ethanol (5% $\times 10^{-4}$) (nm)	$\nu_{C-H} \text{ Cm}^{-1}$	$\nu_{N-O} \text{ Cm}^{-1}$	$\nu_{C=N} \text{ Cm}^{-1}$	$\nu_{C=C} \text{ Cm}^{-1}$	$\nu_{NO_2} \text{ Cm}^{-1}$	$\nu_{C-Cl} \text{ Cm}^{-1}$	others Cm^{-1}
14	228, 239, 340	3090	812	1620	1541	1386 1541	650	ν_{NH_2} (3375-3284) ν_{C-N} (1229) ν_{C-s} (720)
15	227, 275, 339	3090	821	1620	1569 1600	1384 1552	-	ν_{NH_2} (3314-3288), ν_{C-N} (1240), ν_{C-s} (710)
16	254, 279, 370	3100	824	1630	1590 1600	1398 1540	-	ν_{NH_2} (3300-3257), ν_{C-N} (1230) ν_{C-s} (700)

Table -7: C.H.N Analysis for some prepare compounds

Com No.	M.Formala (M.Wt)	% C		H%		N%	
		Cal	Fou.	Ca	Fo.	Cal	Fo
1	C ₆ H ₅ N ₅ O ₃ (195)	36.9	37.23	2.56	3.13	35.89	36.44
2	C ₁₃ H ₈ ClN ₅ O ₃ (317.5)	49.13	50.53	2.51	3.01	22.04	22.98
3	C ₁₄ H ₈ N ₆ O ₄ (324)	51.85	52.22	2.46	3.33	25.92	26.11
4	C ₁₁ H ₈ N ₆ O ₃ (272)	48.52	49.66	2.94	3.78	30.88	31.75
6	C ₁₃ H ₉ N ₅ O ₄ (299)	52.17	53.01	3.01	3.52	23.4	23.99
10	C ₁₈ H ₁₂ Cl N ₆ O ₄).5 (411	52.49	53.89	2.91	3.78	20.41	21.99
14	C ₂₁ H ₁₆ Cl N ₇ O ₄ S (497.5)	50.65	51.99	3.21	3.98	19.6	20.99

Table -8: Antibacterial activity of the synthesized compounds.

Compound No	Type of bacteria	
	Eschericha coil	Staphylococcus aureus
1	++	++
2	++	++
3	+++	+++
4	+++	+++
5	+++	+++
6	++	++
7	++	++
8	++	++
9	+++	+++
10	++++	++++
11	++++	++++
12	++	++
13	++	+++
14	+++	+++
15	+++	+++
16	++++	++++

Where :-

6-8 mm :- (+)

8-10mm:-(++)

10-20mm :-(+++)

20-30mm :-(++++)

REFERENCES

1. M. S. Yar, A.A.Siddiqui and M.A. Ali (Synthesis and Anti Tuberculostatic Activity of Novel 1,3,4,-Oxadiazole derivatives) J. Chinese ,Chem,Soc, 54 ,5-8 ,(2007)
2. B,G.Mohamed,A. A.Abdel-Alim and M. A.Hussein (Synthesis of 1-acyl -2- alkylthio -1,2,4- triazolobenzimidazoles with antifungal ,anti-inflammatory and analgesic effect) Acta Pharm ,56,31-48(2006)
3. Yan Li, Jiu Liu (Stereo selective synthesis and fungicidal activities of(E)-A a (methoxyimino)-benzeneacetate derivatives containing 1,3,4-oxadiazole ring) Bio &Med Chem 16 ,8, (2006)
4. Mayura S. Pinglea, Sambhaji P. Vartale, Vijay N. Bhosale and Sharad V. Kuberkar (A convenient synthesis of 3- cyano- 4-imino-methylthio-4Hpyrimido[2,1-b] [1,3] benzo-oxazole and its reactions with selected nucleophiles) ARKIVOC (x) 190-198 (2006)
5. Necdet COS_KUN_, Fatma Tirli TAT(Synthesis and Reactivity of Tetrahydroimidazo[1,5-b][1,2,4]oxadiazol-2(1H)- thiones) Turk. J.chem. , 28(7) . (2004)
6. Helene Wahe, Peter F. Asobo, Rafael A Cherkasov, Zacharias T, Fomum, and Dietrich Doepp*Heterocycles of biological importance: Part 8.1Formation of pyrimido[1,2-a]benzimidazoles and oxazolo[3,2-a] benzimidazoles by conjugate addition of 2- aminobenzimidazoles to 4-hydroxy-2-alkynenitriles] ARKIVOC (i) 130-137,(2004)
7. Jochims, J.C. In "Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Katritzky A.R.; Rees, C.W.Scriven, E.F.D., Eds.; Elsevier Oxford, Science;4, pp. 179-228.(1996)
8. Angilini. I, Angilini. L, Sparacc. F : 2-Phenyl-5-chloroalkyl- 1,3,4-oxadiazoles, British Patent, 1:161, 801, 1969; Chem bstr71:112936, (1969)
9. Najer H, Giudicelli R, Moral C, Menin M : Synthesis of some 5- aryl-2- dimethylamino-1,3,4-oxadiazoles with anti -inflammatory action. Bull. Soc. Chem. France ,153-159. (1966)
10. Kennedy D.A, Summers L.A : Chemical constitution and activity of Herbicides. Part XIV. Reduction potential and herbicidal activity of 4,4-(1,3,4-thiadiazole-2,5-diyl)-and 4,4-(1,3,4- oxadiazole-2,5-diyl) bis (1- methylpyridinium) diiodides, J. Hetrocyc .Chem.,409-410 ,(1981)
11. Hemming, K. Recent developments in the synthesis, chemistry and applications of the fullyunsaturated 1,2,4- oxadiazoles J.Chem. Res., 209-216. (2001)
12. Ricardo A.W. , Neves Filho and Rajendra M. Srivastava A .Handy and Solventless Direct Route to Primary 3-[3-Aryl]-1,2,4- oxadiazol-5- yl]propionamides Using Microwave Irradiation Molecules 11, 318-324 ,(2006)

13. Adel M. Awadallah(Reaction of aryl –and hetro aryl benzoyl and acetyl hydrazones with phenylisocyanat synthesis of substituted - 2,3- dihydro -1,3,4-oxadiazole) .The Islamic University Journal (Series of Natural Studies and Engineering) , , 14(1) 129-133 ISSN 1726-6807 /(2006)
14. Mohammed A. E., Shaban Adel Z. Nasr, Susan M. EL-BADRY*
*Synthesis and biological activitives of some 1,3,4- oxadiazole and Bis (1,3,4- oxadiazole) Journal of Islamic Academy of Sciences , 4(3), 184-191(1991)
15. foad A. Hussein . Univ. of Baghdad Iraqi ,J,of chem., 27 (2), (2001)
16. Byan Bonev ,James Hooper (principles of assessing bacterial susceptibility to antibiotics using th agar diffution method) ,Original research , J. Antimicrobial Chemo 12.(2008)

Synthesis of Phenylalanine Schiff Base Ligand and its Complexes with Some Metal (II) Ions and Evaluation of Their Antibacterial Activity

Manhel R. Aziz

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

Received 13/1/2010 – Accepted 20/6/2010

الخلاصة

تضمن البحث تحضير الليكاند [HL] وذلك من مفاعلة الحامض الأميني فنيل اللائين مع 2-هيدروكسي بنزالدهيد للحصول على صوديوم 2-(2-هيدروكسي بنزالدهيد)أمينو-3-فينيل بروبانوات، الذي أستعمل كليكاند نوع (NO) في تحضير معقدات مع بعض كلوريدات الفلزات MCl_2 عندما $[M = Co(II), Ni(II), Cu(II) \text{ and } Zn(II)]$ في وسط قاعدي والحصول على معقدات بصيغة $Na_2[M(L)_2]$. الليكاند قاعدة شيف وجميع المعقدات شخّصت بالطرق الطيفية التالية (الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية – المرئية وطيف الرنين النووي المغناطيسي و التحليل الكمي الدقيق للعناصر مع التوصيلية المولارية الكهربائية ومحتوى الكلور ودرجة الانصهار والحساسية المغناطيسية، وكذلك شخّص الليكاند بواسطة 1H NMR فإن من نتائج البحث كان الشكل الفراغي المقترح لمعقدات الكوبلت والنيحاس والخاصين رباعي السطوح ولمعقد النيكل كان الشكل الفراغي مربع مستوي. كذلك درست الفاعلية البايولوجية خارج الخلية الحية لليكاند المحضر ومعقداته ضد بكتريا سالبة لصبغة كرام مثل *E. coli*، *Pseudomonas* وبكتريا موجبة لصبغة كرام مثل *Staphylococcus aureus*.

ABSTRACT

Phenylalanine amino acid was condensed with 2-hydroxybenzaldehyde to give the Schiff base sodium 2-(2-hydroxybenzylideneamino)-3-phenylpropanoate, which was used as a ligand [HL] type (NO) in complexation with some metal (II) chloride MCl_2 , where $[M = Co(II), Ni(II), Cu(II) \text{ and } Zn(II)]$, in basic media, to give $Na_2[M(L)_2]$ complexes. The Schiff base ligand and All complexes were characterized by spectroscopic methods, [FTIR, UV-Vis, atomic absorption], melting point, chloride content, conductivity and magnetic susceptibility measurements, molar ratio, as well as the [HL] ligand characterized by 1H NMR spectral. The data, of these studies and measurements suggest an octahedral geometry around $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$ and $Zn(II)$ ions. The synthesized ligand, along with their metal complexes, was screened for *in vitro* antibacterial activity against gram-negative bacteria like *E. coli*, *Pseudomonas*, and gram-positive bacteria like *Staphylococcus aureus*.

INTRODUCTION

Schiff bases and their coordination compounds have been played a great importance in medicine, industry and biochemistry, Schiff bases are characterized by the $(-N=CH-)$ (imine) group which imports in elucidating the mechanism of trans amination rasemination reaction in biological [1, 2]. There have been a lot of studies related to the strong association between metal complexes and antibacterial activities [3, 4]. Attentions have been paid during the last decade for the chemistry of the metal complexes of ligands containing nitrogen and oxygen [5]. This could be due to the stability of such ligands complexes [6] and its

biological activity in oxidation catalysis and electro chemical analysis [7, 8]. We have already drawn attention to the strong relationship between metals or their complexes, and antibacterial activities [3, 9-13]. Furthermore, metal complexes of chromium, manganese, nickel, copper, zinc and ruthenium with a wide variety of Schiff-bases have been used as catalysts for carbonylation, hydrogenation, hydro formylation and epoxidation reactions [14]. In (2009) A. Thabit and co-workers reported the synthesis of a Novel ligand type N_2O_2 and its complexes with Co(II), Cu(II) and Zn(II), which have been characterized by spectroscopic and elemental analysis[15]. The aim of the present study is to synthesis, characterize and evaluate the metal complexes as antibacterial agent as promising addition of new class of complexes as metal based drugs.

MATERIALS AND METHODS

Chemicals used were of analytical grades; metals were used as chloride salts. The complexes were identified by absorption technique, using Shimadza (A.A) 680 G atomic absorption spectrophotometer at the laboratories of Ibn-Sinaa Company. I.R data were recorded as (KBr) disc using Shimadza 4800S FTIR spectrophotometer in the range $(4000-400) \text{ cm}^{-1}$ at the laboratories of Ibn-Sinaa Company. ^1H NMR spectra were recorded in MeOH using Burcker 300 MHz spectrometer at the Al-Albeit University, Amman-Jordan. (Uv-vis.) spectra were obtained in (MeOH) on a CECIL, CE 2700 spectrophotometer in the range (200-900) nm using quartz cell, which measured at the college of Ibn- Al-Haithem. The Magnetic measurements were carried out on solid compounds using Bruker B.M6 instrumental at the Mosul University. Melting points were recorded on an electro thermal Stuart apparatus and are uncorrected. Electrical conductivity measurements of the complexes were recorded at 25°C for 10^{-3} M solutions in (MeOH) as a solvent using a Wissenschaftlich Technique werkstatt, D1820 bweilheim I.F 42 conductivity meter at the college of Ibn- Al-Haithem. Chloride contents for complexes were determined potentiometrically by using (686-titro processor-665), Dosinat-metrom Swiss at the laboratories of Ibn-Sinaa company. Antibacterial screening was done at laboratories of medical city, Baghdad using agar diffusion technique [16, 17].

Preparation of the ligand [HL]:

Phenylalanine (1 g, 6.0 mmol), was added to (10 ml), (0.24g, 6.0 mmol) sodium hydroxide-methanol solution, the mixture was stirred until a clear solution was obtained. A solution of (0.74 g, 6.0 mmol) of 2-hydroxy bezaldehyde in (10ml) methanol was added to the reaction

mixture, which was catalyzed with (5drops) of glacial acetic acid and stirred for (3 hours). Yellow precipitate was formed, filtered, washed with ethanol, and re-crystallised from hot methanol to give a yellow crystals [18]. Yield (67%), (1.9gm), mp (225-232°C).

Preparation of [HL] complexes with metal ions:

A solution of (0.23g, 0.42 mmole) of [HL] ligand in (5ml) methanol, with (0.05g, 0.42mmol) potassium hydroxide-methanol solution (3ml), was added to stirred clear solution of (0.1g, 0.42 mmol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in (5ml) methanol. Reaction mixture was refluxed for (4 hours), a dark-brown precipitate was formed, filtered and washed by water and re-crystallized with ethanol. The complexes $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{L})_2]$, $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{L})_2]$ and $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{L})_2]$, were obtained in a similar method to that mentioned in the preparation of $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{L})_2]$ complex described above. Physical properties of the prepared complexes were given in Table (1).

RESULTS AND DISCUSSION

• Synthesis of the ligand:

The ligand [HL] was prepared according to the general method shown in scheme (1). The I.R spectral analysis of the ligand [HL], Table (2), Fig (3) showed phenolic ($-\text{OH}$) band at $(3433) \text{ cm}^{-1}$, and $\nu(\text{C}=\text{N})$ band at $(1638) \text{ cm}^{-1}$, also the spectrum showed bands at $(1519) \text{ cm}^{-1}$, and $(1404) \text{ cm}^{-1}$ which assigned to $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ and $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ respectively and showed band at $(1149) \text{ cm}^{-1}$ which can be attributed to $\nu(\text{C}-\text{O})$ phenolic group [15, 19-22]. Electronic spectral analysis of the ligand Table (3), Fig (5) showed four absorption peaks at $((231.5\text{nm})(43290\text{cm}^{-1}))$, $\epsilon_{\text{max}} (2426) \text{ molar}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $((248.5\text{nm})(40241\text{cm}^{-1}))$, $\epsilon_{\text{max}} (2503) \text{ molar}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $((316.1\text{nm})(31645\text{cm}^{-1}))$, $\epsilon_{\text{max}} (1149) \text{ molar}^{-1}\text{cm}^{-1}$, and $((404.3\text{nm})(24752\text{cm}^{-1}))$, $\epsilon_{\text{max}} (777) \text{ molar}^{-1}\text{cm}^{-1}$, which were attributed to $(\pi \rightarrow \pi^*)$, $(\pi \rightarrow \pi^*)$, $(n \rightarrow \pi^*)$ and $(n \rightarrow \pi^*)$ transition respectively [23,24]. ^1H NMR spectral analysis of the ligand (HL), Table (4), Fig (7) showed chemical shifts δ (ppm) of phenolic proton at [10.4, 1H, S], [7.9, 1H, S] of $(-\text{CH}=\text{N}-)$ proton of Schiff base. A multiple signals at rings [6-7 and 7-7.5] ppm for phenylalanine protons and phenolic – phenyl protons. $(-\text{CH})$ proton of $(-\text{C}=\text{N}-\text{CH}-)$ group at [3.6, 1H, t], $(-\text{CH}-)$ methylene group at [3.2, 2H, d], a singlet high peak at (4.9)pmm for the MeOH solvent [19,20, 25, 26].

• Synthesis of the complexes:

Complexation of ligand [HL] with $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Zn}(\text{II})$ were carried out in MeOH. These complexes are stable in

solution. The analytical and physical data Table(1), and spectral data Table(2, and 3), are compatible with the suggested structure Scheme(1). The I.R spectra of the complexes $[\text{Na}_2[\text{Co}(\text{L})_2]$ (1), Fig(4)], $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{L})_2]$ (2), $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{L})_2]$ (3) and $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{L})_2]$ (4) respectively, Table (2) exhibited the band at $(1638) \text{ cm}^{-1}$ for free ligand spectrum which assigned to $\nu(\text{C}=\text{N})$ imine group Shifted to lower frequency and appeared at $(1627) \text{ cm}^{-1}$, $(1625) \text{ cm}^{-1}$, $(1627) \text{ cm}^{-1}$ and $(1627) \text{ cm}^{-1}$ for complexes (1),(2),(3), and (4) respectively [15, 19-22]. These bands were assigned to the $\nu(\text{C}=\text{N})$ stretches of reduced bond order, this can be attributed to the delocalization of metal-electron density into the ligand π -system (HOMO $\rightarrow$ LUMO) [27, 28], (HOMO=Highest occupied molecular orbital, LUMO= Lowest unoccupied molecular orbital). The phenolic (C-O) stretching vibration appeared at $(1149) \text{ cm}^{-1}$ for free ligand was Shifted to higher frequency and appeared at $(1195) \text{ cm}^{-1}$, $(1180) \text{ cm}^{-1}$, $(1184) \text{ cm}^{-1}$ and $(1188) \text{ cm}^{-1}$ for complexes (1), (2), (3) and (4) respectively, as well as the carboxylate group $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ and $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ appeared at $((1519) \text{ cm}^{-1}$, and $(1404) \text{ cm}^{-1}$ in the free ligand was shifted to lower frequency and appeared at $[(1494), (1391)]$, $[(1501), (1388)]$, $[(1466), (1392)]$ and $[(1503), (1377)] \text{ cm}^{-1}$ for the complexes (1),(2),(3), and (4) respectively, all that indicated a linkage between the oxygen of phenolic group and the oxygen of carboxylate group with the metal [17, 25, 27], also the spectra showed bands at $(474) \text{ cm}^{-1}$, $(440) \text{ cm}^{-1}$, $(460) \text{ cm}^{-1}$ and $(466) \text{ cm}^{-1}$ respectively, refer to $\nu(\text{M}-\text{N})$ for complexes (1), (2), (3) and (4), these bands confirm the coordination of the nitrogen atom of the ligand to the metal center, while the bands at $(516) \text{ cm}^{-1}$, $(460) \text{ cm}^{-1}$, $(497) \text{ cm}^{-1}$ and $(490) \text{ cm}^{-1}$ assigned to $\nu(\text{M}-\text{O})$ of complexes (1), (2), (3) and (4) respectively, these bands confirm the coordination of the oxygen atom of carboxylate group of the ligand to the metal center, and the bands at $(531) \text{ cm}^{-1}$, $(485) \text{ cm}^{-1}$, $(543) \text{ cm}^{-1}$ and $(500) \text{ cm}^{-1}$ assigned to $\nu(\text{M}-\text{O})$ of complexes (1),(2),(3), and (4) respectively, theses bands indicating that the phenolic oxygen in the ligand is involved the coordination with metal ions in complexes [27, 29-32].

Electronic spectral analysis of the complexes, Table(3), : **Complex $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{L})_2]$** : showed one high intense peak at $((245.3\text{nm})(40816 \text{ cm}^{-1}))$, $\epsilon_{\text{max}} (2602) \text{ molar}^{-1}\text{cm}^{-1}$ were assigned to the ligand field, while a weak shoulder at $((344.0\text{nm})(29069 \text{ cm}^{-1}))$, $\epsilon_{\text{max}} (1093) \text{ molar}^{-1}\text{cm}^{-1}$ was assigned to (C.T), weak broad peaks at $((548.0\text{nm})(18248 \text{ cm}^{-1}))$, $\epsilon_{\text{max}} (63) \text{ molar}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $((668\text{nm})(14970 \text{ cm}^{-1}))$, $\epsilon_{\text{max}} (18) \text{ molar}^{-1}\text{cm}^{-1}$, were assigned to (d-d) electronic transition (${}^4\text{T}_{1\text{g}} \rightarrow {}^4\text{T}_{2\text{g}}$), and (${}^4\text{A}_{2(\text{g})} \rightarrow {}^4\text{T}_{1\text{g}}$) respectively, suggesting octahedral geometry [24].

Complex $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{L})_2]$: showed one high intense absorption at $((240.2\text{nm})(41666 \text{ cm}^{-1}))$, $\epsilon_{\text{max}} (2532) \text{ molar}^{-1}\text{cm}^{-1}$ are due to the ligand

field, another high intense peak at ((365.0nm)(27397cm⁻¹)), $\epsilon_{\max}$ (1072) molar⁻¹cm⁻¹ was assigned to (C.T), while weak broad peaks at ((520.0nm)(19230cm⁻¹)), $\epsilon_{\max}$ (56) molar⁻¹cm⁻¹, and ((618nm)(16181cm⁻¹)), $\epsilon_{\max}$ (49) molar⁻¹cm⁻¹, were assigned to (d-d) electronic transition (³A_{2g}→³T_{2g}), and (³A_{2g}→³T_{1g}) respectively, suggesting octahedral geometry [24].

Complex Na₂[Cu(L)₂], Fig(6): showed two high intense absorption peaks at ((243.8nm)(41152cm⁻¹)), $\epsilon_{\max}$ (2581) molar⁻¹cm⁻¹, and ((269.0nm)(37174cm⁻¹)), $\epsilon_{\max}$ (2217) molar⁻¹cm⁻¹ are due to the ligand field, a high intense absorption peak at ((368.0nm)(27173cm⁻¹)), $\epsilon_{\max}$ (911) molar⁻¹cm⁻¹ was assigned to (C.T), while a weak broad peak at ((654.8nm)(15290cm⁻¹)), $\epsilon_{\max}$ (28) molar⁻¹cm⁻¹ was assigned to (d-d) electronic transition (²E→²T₂) suggesting octahedral geometry [24].

Complex Na₂[Zn(L)₂]: showed two peaks at ((241.4nm)(41493cm⁻¹)), $\epsilon_{\max}$ (2492) molar⁻¹cm⁻¹ and ((271.1nm)(36900cm⁻¹)), $\epsilon_{\max}$ (1886) molar⁻¹cm⁻¹ are due to the ligand field. While a high intense peak at ((361.4nm)(26954cm⁻¹)), $\epsilon_{\max}$ (1157) molar⁻¹cm⁻¹ was assigned to (C.T), the d¹⁰ configuration of Zn^{II} ion along with the data obtained confirms an octahedral structure around the ion [24].

The molar conductance of the complexes in ethanol lie in the range (74.6–81.2 Ohm⁻¹cm²mol⁻¹), Table (3), indicating their electrolyte ratio (2:1) Na₂[M(L)₂] [33], as well as the mole ratio method for all complexes showed the molar ratio of (metal:ligand) as (1:2), Table (5), Fig (1,2), [34].

At the room temperature magnetic moments of the all complexes showed normal magnetic moment in (Table 3), the magnetic moment data were ca. (4.63), (3.42), (1.91) and (0.00) B.M for Co(II) in Na₂[Co(L)₂], Ni(II) in Na₂[Ni(L)₂], Cu(II) in Na₂[Cu(L)₂], and Zn(II) in Na₂[Zn(L)₂], respectively [35].

As a conclusion, all the spectral data about I.R, U.V-vis, atomic absorption, magnetic susceptibility measurements, mole ratio, and conductivity for supported the formation of the complexes, an octahedral geometry for Na₂[Co(L)₂], Na₂[Ni(L)₂], Na₂[Cu(L)₂] and Na₂[Zn(L)₂].

Biological activity:

The antibacterial activity of the synthesized ligand [HL] and its complexes Na₂[Co(L)₂](1), Na₂[Ni(L)₂] (2), Na₂[Cu(L)₂] (3) and Na₂[Zn(L)₂] (4), Table (6), were examined utilizing the agar diffusion technique [36]. The organism examined was *Staphylococcus aureus*, *E. coli*, and *pseudomonas*. The agar media were inoculated with test organisms and a solution of the tested compound (100µg/ml) was placed separately in cups (6 mm diameter) in the agar medium, The

inhibition zones were measured after 24 hours incubation. Separate studies were carried out with the solution alone of DMSO and they showed no activity against any bacterial strains [37]. The results of these studies revealed that metals complexes showed an effective in inhibition of the bacterial more effective in the inhibition of *Pseudomonas*. The ligand and (Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} and Zn^{+2}) complexes were showed an inhibition effect in some strains of *E. coli*, and *Staphylococcus aureus*, as shown in Table (4). Biological activity of the previous compounds in inhibition of bacterial growth could be attributed to one of the following mechanisms, the first mechanism is by the inhibition of the bacterial cell wall synthesis by bounding to the precursor of the cell wall, while second mechanism revealed that some antibodies have similar stereo structure to substrate (D-alanyl D-alanine, so it will act competitive inhibitions for the enzymes (transpeptidase and /or carboxpeptidase) which are the main enzymes catalyzed the end step in the biosynthesis of peptidoglycans of the bacterial cell wall, other mechanisms could contributed to the results found in the study which include the inhibition of biosynthesis of bacterial proteins by linking to the ribosome by doing so, the ribosome will not be in contact with tRNA, so the bacteria will not survive, an other mechanism was postulated that some antibodies inhibit the denovo synthesis of bacterial DNA by splitting DNA in DNA-enzyme complexes by inhibition DNA ligase [38-40].

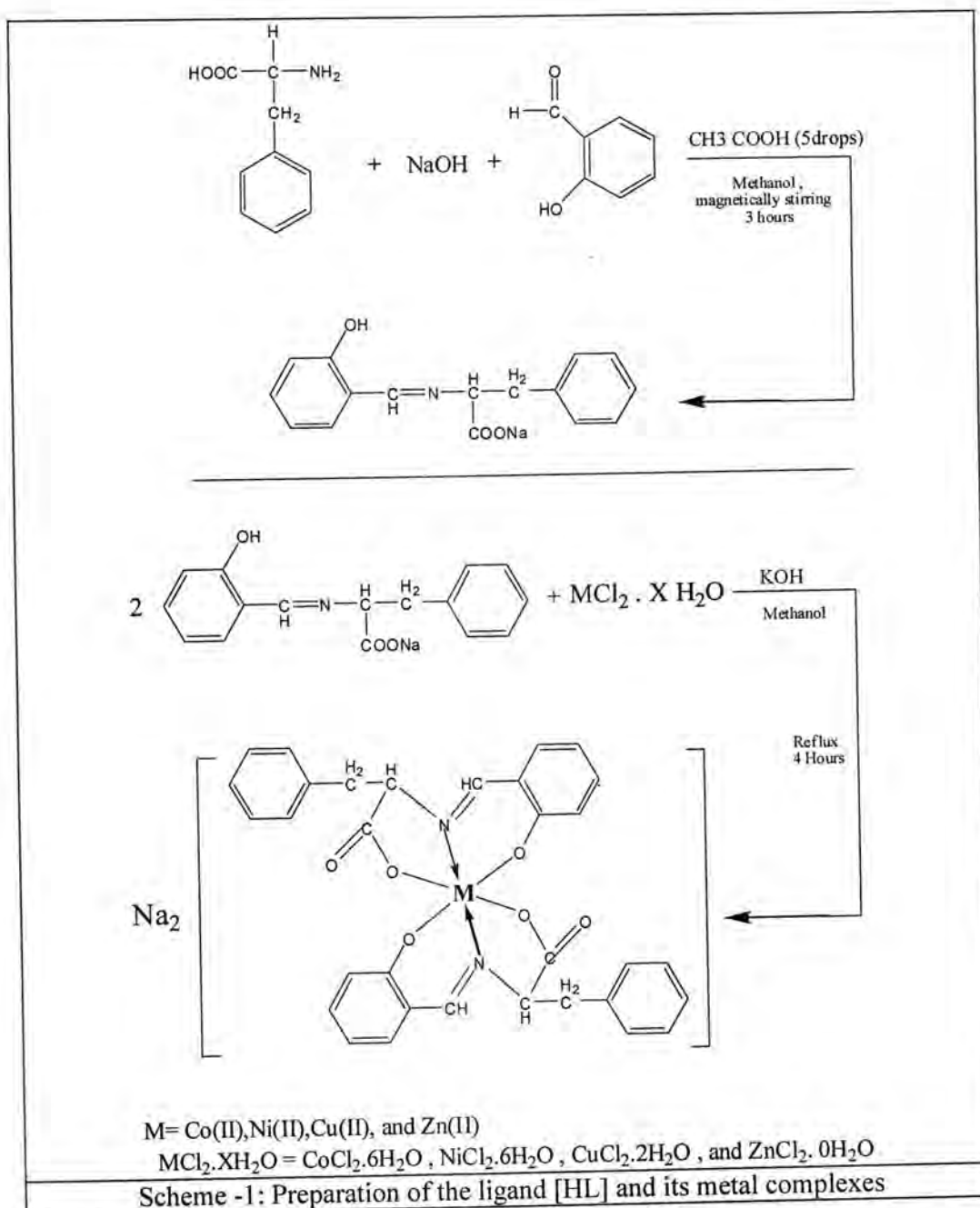


Table -1: The microanalysis results and some physical properties for the ligand [HL] and its metal complexes

Compounds	Formula	Colour	M.p(° C)	Yield%	Chloride content	Metal	M wt
HL	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{NNaO}_3$	Yellow	225-232	80	Nil	-----	291.28
$\text{Na}_2[\text{Co}(\text{L})_2](1)$	$\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_6\text{Co}$	Dark brown	270 dec.	48	Nil	9.93 (10.72)	639.47
$\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{L})_2](2)$	$\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_6\text{Ni}$	Light green	242 dec.	84	Nil	9.18 (9.30)	639.23
$\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{L})_2](3)$	$\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_6\text{Cu}$	Dark green	272.dec.	63	Nil	9.87 (10.53)	600.08
$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{L})_2](4)$	$\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_6\text{Zn}$	Yellowish green	258 dec.	70	Nil	10.13 (11.10)	645.95

Dec.= decompose () = Calculation.

Table -2: Infrared spectral data(wave number ν) cm^{-1} for the ligand [HL] and its metal complexes

Compound	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{O}-\text{H})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$ Aromatic	$\nu(\text{C}-\text{H})$ Aromatic	$\nu(\text{C}-\text{H})$ Aliphatic	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{M}-\text{OOC})$	$\nu(\text{M}-\text{O})$	$\nu(\text{M}-\text{N})$
HL	1638	3433	1519 1404	1585	3028	2966	1149	----	----	----
$\text{Na}_2[\text{Co}(\text{L})_2](1)$	1627	----	1494 1391	1600	3024	2931	1195	516	531	474
$\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{L})_2](2)$	1625	----	1501 1388	1597	3028	2958	1180	460	485	440
$\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{L})_2](3)$	1627	----	1466 1392	1597	3024	2916	1184	497	543	460
$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{L})_2](4)$	1627	----	1503 1377	1600	3032	2931	1188	490	500	466

Table -3: Electronic spectral data for the ligand [HL] and its metal complexes

Compound	λ nm	ν cm^{-1}	ϵ_{max} $\text{molar}^{-1}\text{cm}^{-1}$	Assignment	Molar conductivity $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$	μ_{eff} B.M (calculation)	Geometry
HL	231. 5 248. 5 316. 1 404. 3	43290 40241 31645 24752	2426 2503 1149 777	$\pi \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$	-----	-----	-----
$\text{Na}_2[\text{Co}(\text{L})_2](1)$	245. 3 344. 0 548. 0 668	40816 29069 18248 14970	2602 1093 63 18	Ligand field C.T ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$	62.3	3.87 (4.63)	Octahedral
$\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{L})_2](2)$	240. 2 365. 0 520 618. 2	41666 27397 19230 16181	2532 1072 56 49	Ligand field C.T ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$ ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$	74.6	2.83 (3.42)	Octahedral
$\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{L})_2](3)$	243. 8 269. 0 368. 0 654. 8	41152 37174 27173 15290	2581 2217 911 28	Ligand field Ligand field C.T ${}^2\text{E} \rightarrow {}^2\text{T}_2$	69.1	1.73 (1.91)	Octahedral
$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{L})_2](4)$	241. 4 271. 1 361. 4	41493 36900 26954	2492 1886 1157	Ligand field Ligand field C.T	81.2	-----	Octahedral

Table -4: ^1H NMR data for the ligand (H_3L) measured in (DMSO-d_6) and chemical shift in (δ ppm)

Compound	Functional Group	δ ppm
HL	Phenolic(OH)	10.4 s
	$-\text{N}=\text{CH}-$	7.9 s (1H)
	aromatic protons	6-7.5 m (10H)
	$\text{N}-\text{CH}-\text{COONa}$	3.6 t (1H)
	$\text{Ph}-\text{CH}_2$	3.2 d (2H)
	MeOH (Solvent)	4.9 s

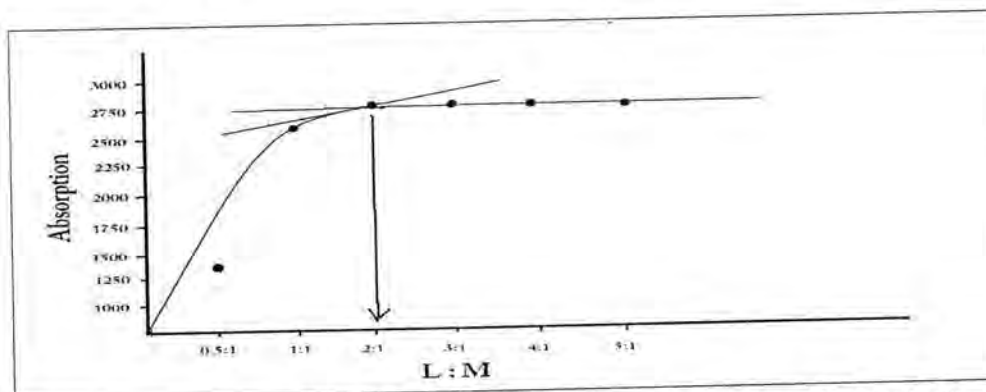
s = singlet, m = multiple, d= duplet, t= triplet

Table-5: The absorbance values against mole- ratio values of complex $\text{Na}_2[\text{M}(\text{L})_2]$

Compound	λ nm	ϵ_{max} $\text{molar}^{-1}\text{cm}^{-1}$ L:M (0.5:1)	ϵ_{max} $\text{molar}^{-1}\text{cm}^{-1}$ L:M (1:1)	ϵ_{max} $\text{molar}^{-1}\text{cm}^{-1}$ L:M (2:1)	ϵ_{max} $\text{molar}^{-1}\text{cm}^{-1}$ L:M (3:1)	ϵ_{max} $\text{molar}^{-1}\text{cm}^{-1}$ L:M (4:1)	ϵ_{max} $\text{molar}^{-1}\text{cm}^{-1}$ L:M (5:1)
$\text{Na}_2[\text{Co}(\text{L})_2](1)$	245	1287	2602	2722	2721	2721	2723
$\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{L})_2](2)$	240	1278	2532	2678	2678	2677	2678
$\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{L})_2](3)$	243	1233	2581	2635	2636	2635	2635
$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{L})_2](4)$	241	1101	2492	2592	2592	2591	2592

Table -6: Biological activity of the ligand [HL] and its metal complexes

Compound	Bacteria (zone of inhibition (diameter mm))										
	Pseudomonas		E. coli				Staphylococcus aureus				
	P_1	P_2	E_1	E_2	E_3	E_4	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
HL	11	14	10	11	9	Nil	9	9	Nil	Nil	8
$\text{Na}_2[\text{Co}(\text{L})_2](1)$	11	8	Nil	8	15	8	Nil	Nil	Nil	Nil	Nil
$\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{L})_2](2)$	12	14	10	9	12	15	Nil	Nil	Nil	Nil	8
$\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{L})_2](3)$	19	15	8	8	Nil	9	Nil	Nil	Nil	Nil	Nil
$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{L})_2](4)$	10	16	8	11	11	14	Nil	Nil	Nil	Nil	8

P= *Pseudomonas* , E = *E. coli* , S= *Staphylococcus aureus*Fig -1: The mole-ratio curve the complex $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{L})_2]$

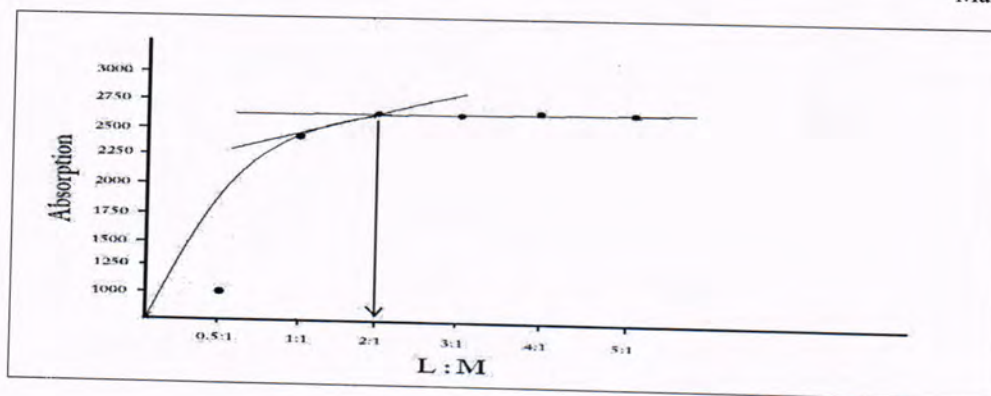


Fig -2: The mole-ratio curve the complex $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{L})_2]$

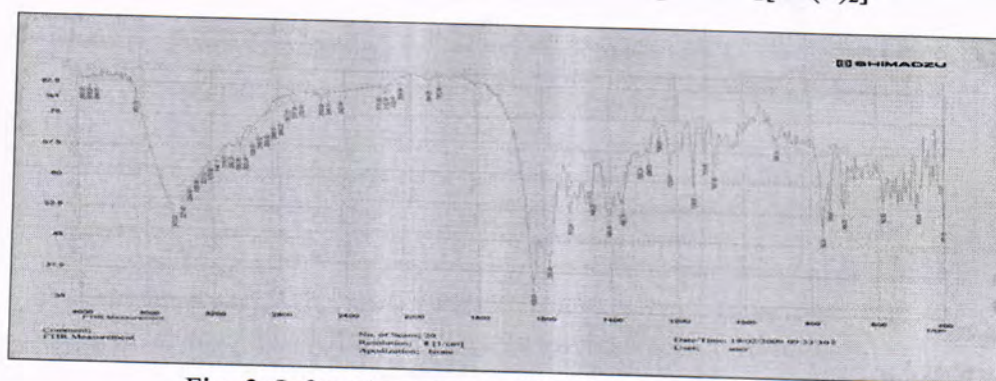


Fig -3: Infrared spectrum of the ligand (HL)

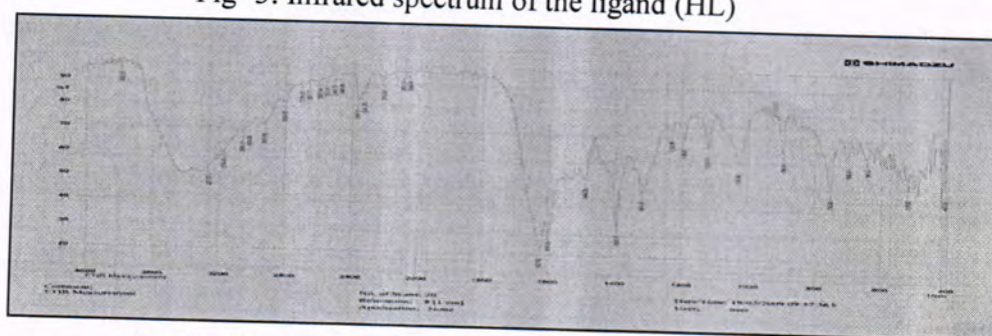


Fig -4: Infrared spectrum of the complex $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{L})_2]$

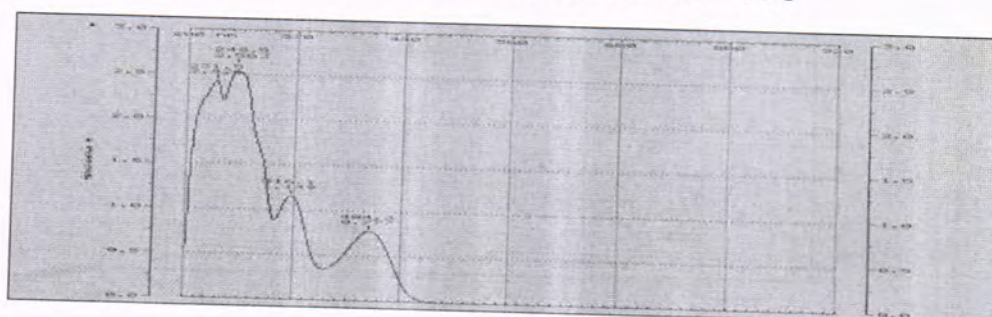
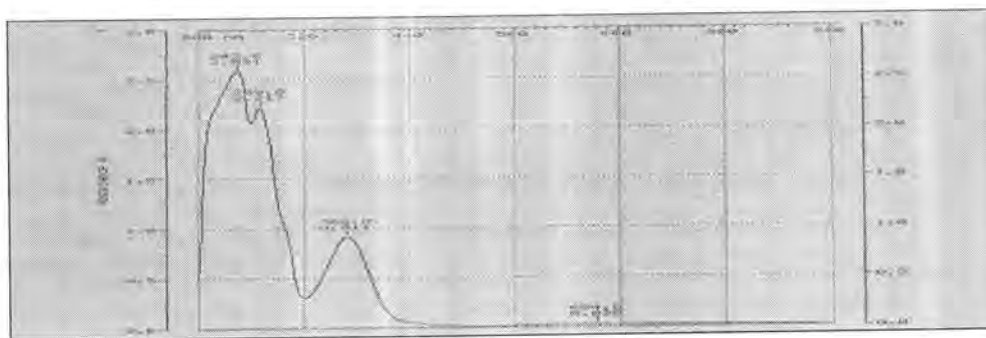
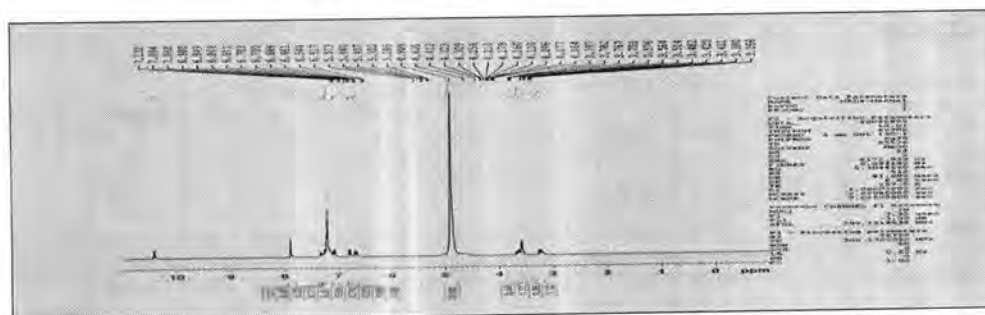


Fig -5: Electronic spectrum of the ligand (HL)

Fig -6: Electronic spectrum of the complex $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{L})_2]$ Fig -7: ^1H NMR spectrum of the ligand (HL)

REFERENCES

1. K. Y. , A.Mayer , K.K.Cheung , "Synthesis of transition metal isocyanid complexes hydrogen bonding sits in peripheral location" , *Inorg, Chim, Acta* , 285:223-232 (1999).
2. A.S.Shawali, N.M.S.Harb, K.O.Baghdad, "A study of tautomerism in diazonium coupling products of 4-hydroxycoumarin", *J. Hetrocyclic Chem* ,22:1397-1403(1985) .
3. Chohan ZH , Scozzafava A , Supuran CT : *Journal of enzyme inhibition and Medical Chemistry*; 18(3):259-263(2003).
4. Maggio F. Pellerito A.,Pellerito L.,Grimaudo S.,Mansueto C., Vitturi R., : *Organometallic complexes with biological molecules II. Applied Organo-metallic Chemistry* ;28A:719(1994).
5. Tang J.C. ,Lui W.S., Chan M.Y. , Chin A.S.C. :*Chemistry .Lett.* ;12:757-760(2001).
6. C. M. Lui , R. G. Xiong , X. Z. You , Y , J. Lui , and K. K. Chenung *Polyhydron* , 15 : 4565-4571(1996) .
7. S. S. Djebbar , B. O Benanli and J. P. Ddeloume : *Trans . Met.* ; 23:443-447(1998).
8. Hamada, Y. J. The development of chelate metal complexes as an organic electroluminescent material. *IEEE Trans.Electron Devices* , , 44, 1208-1217(1997).

9. Chohan ZH, Praveen M, Ghaffar A. Structural and biological behaviour of Co(II), Cu(II) and Ni(II) metal complexes of some amino acid derived Schiff-bases. *Metal-Based Drugs*;4(5):267–272(1997).
10. Chohan ZH, Scozzafava A, Supuran CT. Unsymmetrical 1,1-disubstituted ferrocenes: synthesis of Co(II), Cu(II), Ni(II) and Zn(II) chelates of ferrocenyl -1-thiadiazolo-1-tetrazole, -1-thiadiazolo-1-triazole and -1-tetrazolo-1-triazole with antimicrobial properties. *Journal of Enzyme Inhibition and medical Chemistry*;17(4):261–266(2002).
11. Chohan ZH, Kausar S. Synthesis, structural and biological studies of nickel(II), copper(II) and zinc(II) chelates with tridentate Schiff bases having NNO and NNS donor systems. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*;41(5):951–953(1993).
12. Ul-Hassan M, Chohan ZH, Scozzafava A, Supuran CT. Carbonic anhydrase inhibitors: Schiff's bases of aromatic and heterocyclic sulfonamides and their metal complexes. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*;19(3):263–267(2004).
13. Ul-Hassan M, Chohan ZH, Supuran CT. Antibacterial Zn(II) compounds of Schiff bases derived from some benzothiazoles. *Main Group Metal Chemistry*;25(5):291–296(2002).
14. Mohamad Jaber Al-Jeboori, Hasan Ahmad Hasan, Worood A. Jaafer Al-Sa'idi, Formation of polymeric chain assemblies of transition metal Transition complexes with a multi dentate Schiff-base", *Transition Met Chem*, 34:593–598, (2009).
15. A. Thabet , and co-workers "Synthesis and characterization of novel ligand type N_2O_2 and its complexes Co(II), Cu(II), Ni(II), and Zn(II) and Cd(II) , ions", *Ibn Al-Haithem journal for pure and applied science* ;2,22(2009).
16. Cruickshan K, J.P.; Duguld, P.; Marmion, R.H.; Swain HA, Tests for sensitivity to antimicrobial agents. In: *Medical Microbiology*, 12th edition. Churchill living stone, Edinburgh: 190-204,(1975).
17. Clinical and laboratory standards institute (CLSI), performance standards antimicrobial susceptibility testing. Fifteenth informational supplement, CLSI document M100-S15, Wayne, USA, (2005).
18. Iffet Sakiyan ; Necla Gunduz ; Turgut Gunduz , "Synthesis and Characterization of Manganese(III) complex of Schiff bases derived from amino acid and 2-hydroxy-1-naphtadehde", *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 1553-3182, Volume 31, Issue 7, Pages 1175–1187(2001).

19. V. M. Parikh , "Absorption spectroscopy of organic molecules " Translated by Abdul Hussain Khuthier , Jasim M. A. AlRawi , and Muhammed A. Al-Iraqi (1985) .
20. Robert M. Silver Schtein , Bassler and Morril , "Specrophotometer identification of organic compound" Translated by Dr. Hadi Khazem Awad , Dr. Fahad Ali Hussain and Sabri – Azawi, 5thed (1981) .
21. M. Silver and G. C. Bassler , spectrometric identification of organic compounds 4thed J. wiely and sons (1981) .
22. S. C. Singh, and V. P. Tyagi, Inorg. Met. Org. Chem.,31(10), 1759(2001) .
23. William Kemp "Organic spectroscopy " 2ndedition , (1987) .
24. A. B. P. Lever , "Inorganic electronic spectroscopy " , New york . 6 , 121 , (1968) .
25. Bellamy,L. J., "The Infrared spectra of complex molecules, "Hasted press,Division of John Willey and Sons, Inc., New York ,(1975).
26. Cooper,J.W., "Spectroscopic Techniques for organic Chemistry",John Willey and sons, New York, (1980) .
27. Nakamoto "Infrared spectra of inorganic and coordination compound" 4thed. J. wiely and sons , New york (1996)
28. R. K. Agarwal , S. Prased and N. Gahlot. Turk . J. Chem. , 28 , 415 , (2004) .
29. M. J. Al-Geboori , National Journal of chemistry , 23 , 352 (2006) .
30. K. C. Raju and P. K. Radhakrishan "complexes of copper with 2,3-dimethyl-4-formyl(benzhydrazide)-1- phenyl-3-pyrazolin-5-one" synthesis and reactivity in inorganic and metal – organic chemistry , 33 , no.8 , pp. (1307-1318), (2003) .
31. A. S. El-Table and T. I Kasher , polish J. Chem 72 , 519 , (1998) .
32. N. N. Green wood and A. Earnshaw "Chemistry of the elements " J. wiely and sons Inc. New York (1997) .
33. Geary, W. J., The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds. Coord. Chem. Rev, 7 , 81-115(1971).
34. A. M. Al-Haidary "Instrumental Chemical Analysis" for stage 4, College of education, Baghdad (1992).
35. J. E., Huheey, "Inorganic Chemistry : principles of stracture and Reactivity", 4th ed Harper International Edition , Harper and Row publishers , New York (1993) .
36. Ali M.M, Ismail M.M.F., Al-Gaby M.S.A., Zahram M.A., and Ammar Y.A. Molecules;5: 864-873(2000).
37. Zahid H. Choton , M. Arif , Muhammed A. Akhtar and Claudiu T. supuran , "Metal-Based Antibacterial and Antifungal Agents:Synthesis, Characterization, and In Vitro Biological Evaluation of Co(II), Cu(II), Ni(II), and Zn(II) ComplexesWith

Amino Acid-Derived Compounds" Bioinorganic chemistry;5: 3(2006).

38. Baron , E. J. ; Chang , R. S. : " Howed ,H. D. Medical Microbiology, " Wiely Liss. Publication , New York (1994).
39. P. R. Murray , E. J. Baron , M. A. P. Faller , F. C. Tenover R. H. Yken (ed.) Manual of clinical microbiology , 7th ed , Asa press , Washington , USA (1991).
40. Hopper D. C.: Quinolones, In. G. L. Mandell , J. E. Bennett , R. Dolin(ed.) Mandell , Douglas and Bentell , S:" principles and practice infections disease ". 5th ed. Churchill Livingstone, Philadelphia: 404-423(2002).

Synthesis of New Heterocyclic Compounds Derived From 2-Amino-2-(4-Hydroxy Phenyl) Acetic Acid and Study of Their Effects on Monoamineoxidase (MAO) Activity

Sahar A. Kadhom, Shaemaa H. Abdul sada, Ghasak J. Kashtal, Abdul- Jabber K. Atia and Mohammed Abdullah

Department of Chemistry, College of Science, AL-Mustansiriyah University
Received 22/7/2009 – Accepted 10/5/2010

الخلاصة

تم في هذا البحث تحضير 4-(4-هيدروكسي فينيل)-2-مethyl-oxazol-5-(4H)-اون (1) من تفاعل الحامض الاميني (2-امينو-2-(4-هيدروكسي فينيل) حامض الخليك مع انهيدريد الخليك و بعدها حول الى مشتق الايميدازول (1-امينو-4-(4-هيدروكسي فينيل)-2-مethyl-1H-ايميدازول-5-(4H)-اون (2) بتفاعله مع الهيدرازين المائي. مشتقات الازوميثينات (3a-d) حضرت من الالديهيدات الاروماتية مع المشتق (2) بينما يؤدي تفاعل الازوميثينات (3a-d) مع 3,5-داي نايترو بنزويل كلوريد الى فتح مجموعة ازوميثين معطيا المشتقات (4a-d) والتي عند تسخينها مع الثايورييا في الايثانول المطلق يعطي المشتقات 1-[(2,5-داينايترو بنزويل)-2-مethyl-5-(4-هيدروكسي فينيل)-4-اوكسو-ايميدازول-3-(4H)-يل]-مethyl ايميدوثيوكاربامات (5a-d). شخصت المركبات المحضرة باستخدام بعض الطرائق الطيفية (مطيافية الاشعة تحت الحمراء) (IR) ومطيافية الاشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV Visible) والتحليل الدقيق للعناصر (C.H.N.). تم دراسة تأثير المركبات المحضرة على فعالية أنزيم مونو أمينو أوكسيداز (MAO) في مصل الدم. حيث ظهر أن جميع المركبات (باستثناء المركبات 4a, 4d, 5c, 5d) لها القابلية على تثبيط فعالية الأنزيم. أخيرا تم دراسة الخواص الحركية لهذه المركبات مع الأنزيم حيث وجد أن المركبات (3a, 3c, 3d, 4b, 4c and 5a) تسبب تثبيط تنافسي للأنزيم بينما المركبات (1, 2, 3b and 5b) تسبب تثبيط من النوع المختلط.

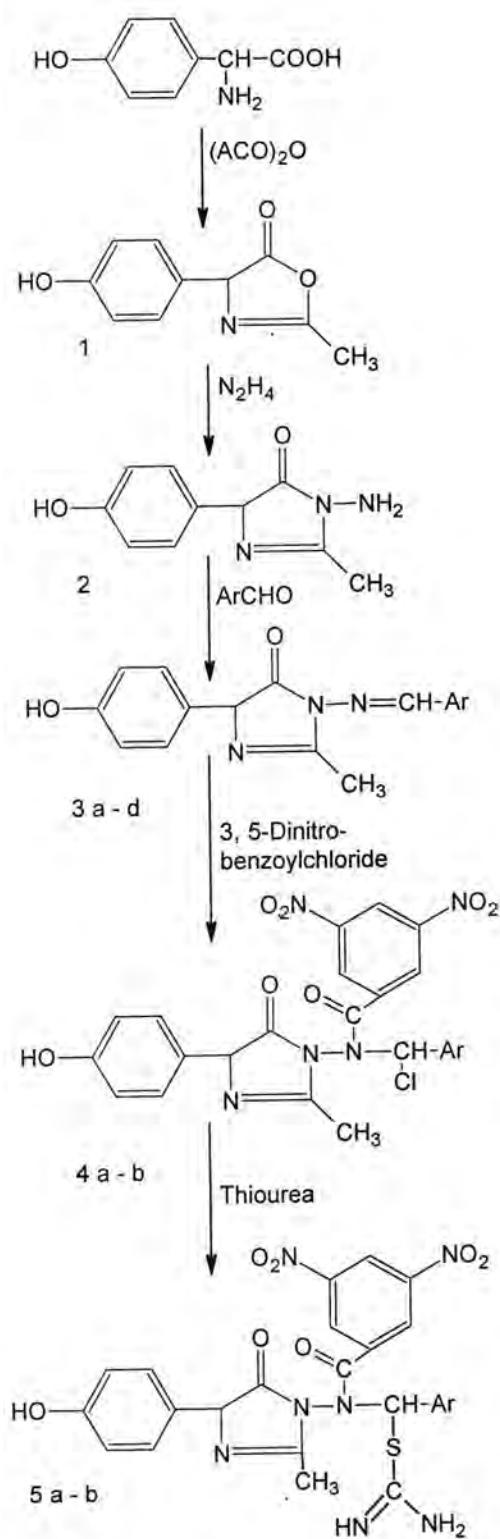
ABSTRACT

In this work 4-(4-hydroxyphenyl)- 2-methyl-oxazol-5-(4H)-one (1) was synthesized from reaction of amino acid [2-amino-2-(4-hydroxy phenyl) acetic acid] with acetic anhydride and then converted into the 1-amino-4-(4-hydroxyphenyl)-2-methyl-1H-imidazole-5(4H)-one (2) by reaction with hydrazine hydrate. The azomethine (3a – d) were synthesized from the reaction of compound (2) with aromatic aldehydes. Reaction of compounds (3a – d) with 3,5-dinitrobenzoylchloride leads to addition reaction of double bond azomethine group give (4a – d) derivatives, which upon refluxing with thiourea in absolute ethanol yield 1-[(2,5-dinitrobenzoyl)[2-methyl-5-(4-hydroxyphenyl)-4-oxo-imidazol-3-(4H)-yl] amino (aryl) methyl imidothiocarbamate derivatives (5a – d). The synthesized compounds were confirmed by their IR, UV, Visible Spectra and elemental analysis (C.H.N.). Effect of the synthesized compounds on human serum MAO activity were studied, the results showed that all compounds (except compounds 4a, 4d, 5c and 5d) cause inhibition to the enzyme activity. Kinetic parameters were studied and the results showed that compounds (3a, 3c, 3d, 4b, 4c and 5a) acted as competitive inhibitors, while compounds (1, 2, 3b and 5b) caused mixed type of inhibition.

INTRODUCTION

Imidazole is an organic compound with the formula $C_3H_4N_2$. This aromatic heterocyclic is classified as an alkaloid. Imidazole refers to the parent compound whereas imidazoles are a class of heterocyclic with

similar ring structure but varying substituents. This ring system is present in important biological building blocks such as histidine, and the related hormone histamine. Imidazole can serve as a base and as a weak acid. Many drugs contain an imidazole ring, such as antifungal drugs and nitroimidazole. Some imidazole compounds inhibit the biosynthesis of ergosterol, required in cell membrane in fungal. Also, They have antibacterial, antifungal, antiprotozoal, and anthelmintic activity ⁽¹⁻⁵⁾. Imidazole was first synthesized by Heinrich Debus in 1858, but various imidazole derivatives had been discovered as early as the 1840. synthesis used glyoxal and formaldehyde in ammonia liquid to form imidazole.⁽⁶⁾ This synthesis, while producing relatively low yields, is still used for creating C-substituted Imidazole. Monoamine oxidase (E C 1. 4. 3. 4.) is a metabolically important enzyme which catalyzes the deaminating oxidation of amines to corresponding aldehydes producing hydrogen peroxide and free primary amine (for secondary amine) or free ammonia (for primary amine).⁽⁷⁾ The best known reaction catalyzed by this enzyme is the deaminating oxidation neurologically active norepinephrine into inactive 3-methoxy-4-hydroxy-benzaldehyde and other monoamine neurotransmitters, such as dopamine and serotonin.⁽⁸⁾ MAO is a Flavin Adenine Dinucleotide (FAD) containing enzyme which catalyzed the oxidation of amines to corresponding aldehyde and ammonia using O₂ as an electron acceptor⁽⁹⁾



Ar = forfuryl, 3, 4, 5-(OH)₃C₆H₂, 4-Br-C₆H₄, 2-NO₂-C₆H₄

Scheme 1

MATERIALS AND METHODS

Melting point were determined in open capillary tubes on Gallen Kamp melting point apparatus and are uncorrected. The IR spectra (KBr-discs) were recorded with a pye-Unicam SP-300 spectrometer. UV. Visible spectra were recorded on Hitachi-2000 spectrophotometer using absolute ethanol or methanol as solvent.

Synthesis of 4-(4-hydroxyphenyl)-2-methyl--oxazol-5-(4H)-one(1)⁽¹⁰⁾

A mixture of amino acid (2-amino-2-(4-hydroxyphenyl)acetic acid (5 gm) and (15 ml) acetic anhydride was refluxed for 3 hrs. Excess of acetic anhydride was evaporated and the residue was purified by column chromatography silica gel and mixture of(ethanol: water) (7:3) as eluant. m.p (°C) (oily) (yield 58 %). IR.(KBr) (ν , Cm^{-1}) 3440 (OH), 2970-2883 (C-H alph.), 3030 (C-Har) 1705 (C=O), 1650 (C=N) 1610-1500 (C=Car), 1260

(CO); UV (MeOH) (λ_{max}) 326nm, 250nm C.H.N. (MWt: 191) (Calcu./Fou. %) C(62,82/61.21), H(4.74/5.34), N(7.33/8.65).

Synthesis of 1-amino-4-(4-hydroxyphenyl)-2-methyl-1H-imidazole-5(4H)-one (2)⁽¹⁰⁾

To a solution of compound (1) (1.9 g, 0.01 mole) in dry benzene (10 ml), hydrazine (10 ml) (99 %) was added. The mixture was refluxed for (7 hrs), the solvent was removed and the solid product was collected and crystallized from methanol. m.p (°C) (156-158) (yield 78) % IR.(KBr) (ν , Cm^{-1}) 3440 (OH), 3310-3220 (NH_2), 2980-2880 (C-H alph.), 3060 (C-Har) 1670 (C=O), 1630 (C=N) 1580-1470 (C=Car), 1270 (C-N); UV (EtOH) (λ_{max}) 346 nm, 288nm; C.H.N. (MWt: 205) (Calcu./Fou. %) C(58.53/59.91), H(5.40/5.98), N(20.48/21.45).

Synthesis of Schiff's bases (3a - c)⁽¹¹⁾

To a stirring solution of compound (2) (2.05 g ,0.01 mole) in absolute ethanol (15ml), the appropriate aldehyde for (0.01 mole) was added, then the mixture was refluxed for (3 hrs) and cooled to room temperature. The precipitate was filtered and recrystallized from appropriate solvent. If the product is oily, it is purified by column chromatography with silica gel.

3a. m.p (°C) (130-132 (dec.) (Benzene as eluant) (yield 65) %) IR.(KBr) (ν , Cm^{-1}) 3450 (OH), 3060 (C-Har), 2988-2810 (C-H alph.), 1710 (C=O) 1640 (C=N), 1570-1480 (C=Car), 1100 (C-O-C); UV (EtOH) (λ_{max}) 361 nm, 240nm; C.H.N. (MWt: 270) (Calcu./Fou. %) C(59.11/59.76), H(4.46/5.21), N(20.68/20.39)

- 3b.** m.p (°C) (285-288 (dec.))(Ethanol as eluant) (yield 67) % IR.(KBr) (v, Cm^{-1}) 3450 (OH), 3050 (C-Har), 2980-2890 (C-H alph.), 1700 (C=O) 1650 (C=N), 1600-1510 (C=Car); UV (EtOH) (λ_{max}) 395 nm, 222nm; C.H.N.(MWt:203)(Calcu./Fou. %) C(62.22/59.96), H(4.48/3.88), N(15.55/15.50)
- 3c.** m.p (°C) (205-207) (Ethanol : water 7:3 as eluant) (yield 88) % IR.(KBr) (v, Cm^{-1}) 3440 (OH), 3060 (C-Har), 2971-2890 (C-alph.), 1695 (C=O) 1650 (C=N), 1570 1480 (C=Car) 840 (CBr); UV (EtOH) (λ_{max}) 309nm, 210nm; C.H.N.(MWt:359)(Calcu./Fou.%) C(53.50/54.01), H(3.65/4.26), N(11.70/11.79)
- 3d.** m.p (°C) (173-175)(Ethanol as eluant) (yield 93) % IR.(KBr) (v, Cm^{-1}) 3440 (OH), 3055 (C-Har), 2990-2890 (C-H alph.), 1705 (C=O) 1670 (C=N), 1610-1510 (C=Car) 1540-1460 (NO₂) ; UV (EtOH) (λ_{max}) 375 nm, 218nm; C.H.N.(MWt:325)(Calcu./Fou. %) C(51.76/52.93), H(3.53/3.12), N(18.86/19.78).

Synthesis of chloro(aryl)methyl-5-(4-hydroxyphenyl)-2-methyl-3,5-dihydro-4H-imidazole-4-one-3-yl)-3,5-dinitrobenzamide (4a - d).⁽¹¹⁾

To a stirring solution of compound (3a - d) (0.005 mole) in dry benzene (15ml) a mixture of (3,5-dinitrobenzoylchloride) (0.005 mole) and benzene (10 ml) was added dropwise. After that the mixture was refluxed for (1 hrs) with continuous stirring, colored crystals were precipitated and recrystallized from appropriate solvent. If the product is oily, it is purified by column chromatography with silica gel.

- 4a.** m.p (°C) (oily)(Benzene :Ethanol 2:8 as eluant) (yield 68) % IR.(KBr) (v, Cm^{-1}) 3460 (OH), 3040 (C-Har) 2970-2880 (C-H alph.), 1700 (C=O), 1680 (C=Oamide), 1580-1460 (C=Car), 1550-1460 (NO₂), 760 (C-Cl); UV (EtOH) (λ_{max}) 325 nm, 201nm; C.H.N.(MWt:488)(Calcu./Fou. %) C(49.14/50.81), H(3.09/3.67), N(14.33/15.06)
- 4b.** m.p (°C) (300 (dec.))(Ethanol) (yield 72 %) IR.(KBr) (v, Cm^{-1}) 3425 (OH), 3060 (C-Har) 2970-2870 (C-H alph.), 1690 (C=O), 1640 (C=Oamide), 1580-1480 (C=Car), 1520-1470 (NO₂), 750 (C-Cl); UV (EtOH) (λ_{max}) 281 nm, 205nm; C.H.N.(MWt:546)(Calcu./Fou. %) C(48.32/49.79), H(3.13/4.05), N(12.81/13.69)
- 4c.** m.p (°C) (oily)(Benzene:chloroform 7:3 as eluant) (yield 80) % IR.(KBr) (v, Cm^{-1}) 3450 (OH), 3060 (C-Har) 2975-2890 (C-H alph.), 1700 (C=O), 1660 (C=Oamide), 1560-1450 (C=Car), 1510-1420 (NO₂), 750 (C-Cl); UV (EtOH) (λ_{max}) 351 nm, 215nm; C.H.N. (MWt:577) (Calcu./Fou. %) C(45.74/46.56), H(2.79/3.56), N(12.12/13.34)
- 4d.** m.p (°C) (212-214)(Benzene) (yield 66 %) IR.(KBr) (v, Cm^{-1}) 3430 (OH), 3050 (C-Har) 2980-2880 (C-H alph.), 1690 (C=O), 1635

(C=Oamide), 1600-1510 (C=Car), 1530-1450(NO₂), 740 (C-Cl); UV (EtOH) ($\lambda_{\max}$) 346 nm, 209nm; C.H.N.(MWt:543)(Calcu./Fou. %) C(48.59/47.33), H(2.97/2.13), N(15.45/15.99)

Synthesis of 1-[(3,5-dinitrobenzoyl)(2methyl-5-(4-hydroxyphenyl)-4-oxo-imidazol-3(4H)-yl)]amino(aryl) methyl imidothiocarbamate(5a - d).⁽¹²⁾

In a (100 ml) round bottom flask, a mixture of (0.005 mole) of compounds (4a - d) and (0.38 g, 0.005 mole) thiourea dissolved in (20 ml) absolute ethanol and (0.5 g, 0.005 mole) of anhydrous sodium carbonate. The final mixture was refluxed for (4hrs) with continuous stirring. The reaction mixture was filtered to remove sodium chloride, then the filtrate was transferred to a beaker containing ice water, and the precipitate crystals products were filtered to yield colored crystals of compounds (5a - d).

5a. m.p (°C) (188-190)(Ethanol:H₂O) (yield 56) %) IR. (KBr) (ν , Cm⁻¹) 3460 (OH), 3340-3200 (NH₂), 3170 (NH), 3020 (C-Har) 2970-2880 (C-H alph.), 1690 (C=O), 1630 (C=Oamide) 1510-1460 (NO₂), 650 (C-S); UV (EtOH) ($\lambda_{\max}$) 354 nm, 264nm; C.H.N.(MWt:516)(Calcu./Fou. %) C(46.51/47.54), H(3.51/3.22), N(18.98/18.27)

5b. m.p (°C) (250-252) Ethanol:H₂O) (yield 75) %) IR .(KBr) (ν , Cm⁻¹) 3460 (OH), 3310-3230 (NH₂), 3180 (NH), 3050 (C-Har) 2985-2890 (C-H alph.), 1685 (C=O), 1650 (C=Oamide) 1500-1450 (NO₂), 630 (C-S); UV (EtOH) ($\lambda_{\max}$) 256 nm, 206nm; C.H.N.(MWt:574)(Calcu./Fou. %) C(45.99/44.71), H(3.51/3.65), N(17.07/18.18)

5c. m.p (°C) (193-195)(Ethanol) (yield 85) %) IR.(KBr) (ν , Cm⁻¹) 3440 (OH), 3360-3250 (NH₂), 3220 (NH), 3040 (C-Har) 2990-2850 (C-H alph.), 1690 (C=O), 1640 (C=Oamide) 1510-1460 (NO₂), 650 (C-S); UV (EtOH) ($\lambda_{\max}$) 371 nm, 225nm; C.H.N.(MWt:605)(Calcu./Fou. %) C(43.65/44.98), H(3.16/3.66), N(16.20/17.06)

5d. m.p (°C) (257-254)(Ethanol) (yield 43 %) IR.(KBr) (ν , Cm⁻¹) 3410 (OH), 3350-3210 (NH₂), 3205 (NH), 3010 (C-Har) 2985-2890 (C-H alph.), 1690 (C=O), 1650 (C=Oamide) 1540-1460 (NO₂), 680 (C-S); UV(EtOH)($\lambda_{\max}$) 310 nm, 201nm; C.H.N.(MWt:571)(Calcu./Fou. %) C(46.24/46.83), H(3.35/4.29), N(19.61/19.33)

Enzyme activity

Monoamine oxidase activity was assayed by Ncwen and Cohen method.⁽¹⁰⁾ The principle of this method is the measurement of the benzaldehyde formed from reaction which is absorbed at wave length (242 nm) after extraction by cyclohexane.

Table -1: The assay procedure is described in table (1)

Solutions	Test	Control
Serum	600 μ l	600 μ l
MAO buffer	750 μ l	750 μ l
Benzylamine	150 μ l	-

Water bath shaking for 3 hrs. at 37 °C.

Benzylamine	-	150 μ l
Perchloric acid	150 μ l	150
Cyclohexane	1.5 ml	1.5 ml

Mix and centrifugation for 10 min. and then measure absorbance of supernatant at 242 nm .Enzyme activity was measured through aldehyde formed in 3 hrs. by reading absorbance of test against control at 242 nm by spectrophotometer.

B :- A stock solution (0.01 M) concentration of each compound , is prepared and then the following concentration (1×10^{-3} , 5×10^{-4} , 1×10^{-4} , 5×10^{-5} , 1×10^{-5}) (M) are prepared. The different concentrations of the compounds are prepared by diluting with dimethylsulfoxide (DMSO) solvent using the stock solution. MAO activity was measured in human serum by using the same method with replace 750 μ l of buffer solution (500 μ l buffer + 250 μ l inhibitor). The inhibition percentage was calculated by comparing the activity with and without the inhibitor under the same conditions , according to the equation :-

$$\% \text{ Inhibition} = 100 - \left(\frac{\text{The activity in the presence of inhibitor}}{\text{The activity in the absence of inhibitor}} \right) \times 100$$

C :- A constant concentration of inhibitor (1×10^{-4} M) was used with different substrate concentrations (0.02, 0.04, , 0.06, 0.08 , 0.09) M to determine the type of inhibition. These different concentrations are prepared from the enzyme activity was determined with and without the inhibitor. Using the Lineweaver- Burk⁽¹³⁾ method by plating 1/V vs. 1/[S] the following values were calculated:

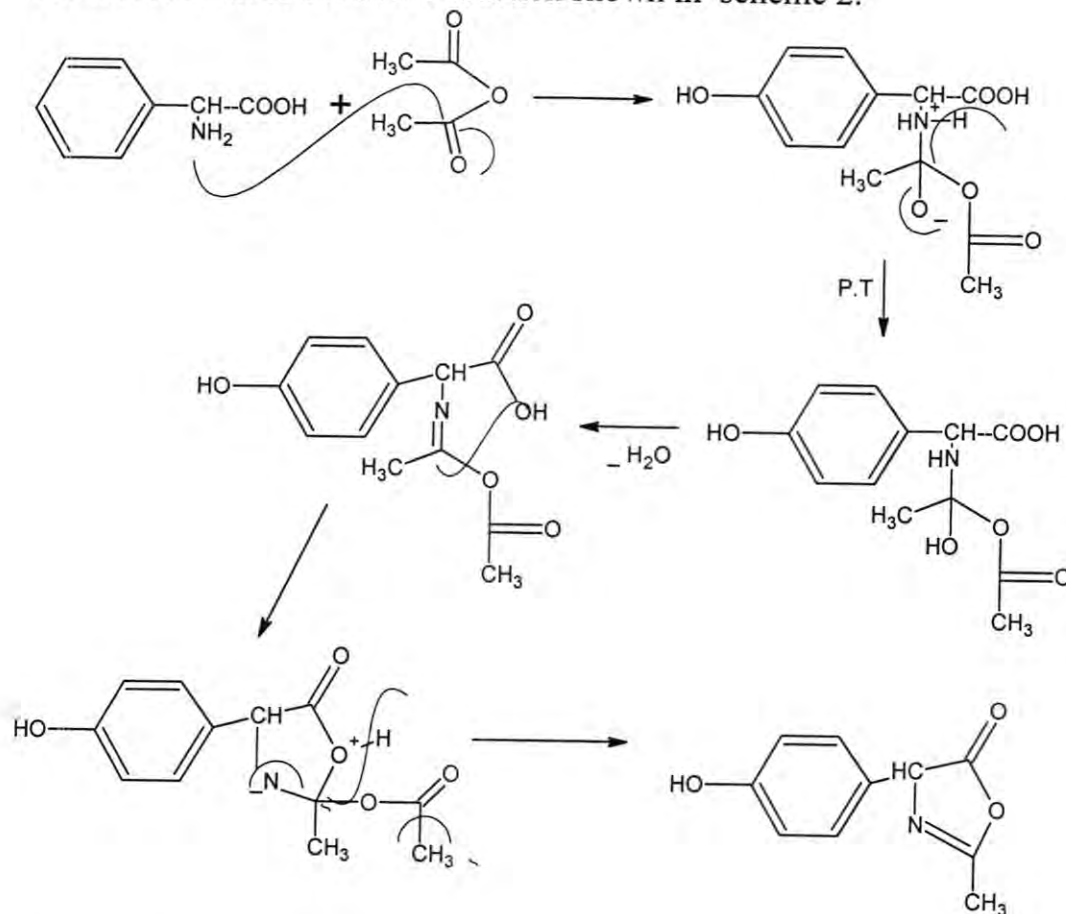
a) K_i . b) Apparent $V_{\max}$ (V_{mapp}). c) Apparent K_m (K_{mapp}). d) Type of inhibition.

RESULTS AND DISCUSSIONS

In our previous paper, we reported the synthesis of new imidazole derivatives containing 4-hydroxy phenyl moiety were prepared following the reaction sequences depicted in scheme 1.

Compound (1) 4-hydroxyphenyl-2-methyl-1,3-oxazol-5-(4H)-one was obtained via 2-(4-hydroxyphenyl)-2-amino acetic acid (Tyrosine) reacted with acetic anhydride in refluxing⁽¹⁰⁾..

The mechanism of the above reaction shown in scheme 2.



Scheme(2) shows mechanism of reaction of amino acid with anhydride

The IR spectra showed the disappearance of the NH₂ stretching bands. UV spectra showed two intense absorption maxima at 326 and 250 nm which tentevly attributed to $n \rightarrow \pi^*$ and $\pi \rightarrow \pi^*$ electronic transition respectively. Reaction between corresponding compound (1) and hydrazine hydrate afforded 1-amino-4-(4-hydroxyphenyl)-2-methyl-1H-imidazole-5(4H)-one(2) The structure of(2) was confirmed by presence of NH₂ stretching vibration at 3220-3310 cm⁻¹, in addition to the other bands . UV spectrum exhibited two distinguishable $\lambda_{\max}$ 346 nm and 288 nm which clearly due to $n \rightarrow \pi^*$ and $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions (red shift) respectively. Schiff's bases derivatives (3a - d) were prepared by condensation of amino group of imidazole derivative (2) with aromatic aldehydes in absolute ethanol. Azomethine group (CH=N) appearance at 1680-1640 cm⁻¹. The UV. spectra showed two intense

maxima at 395-309 cm^{-1}nm and at 240-210 nm due to $n \rightarrow \pi^*$ and $\pi \rightarrow \pi^*$ transition respectively. The reaction of the above Schiff's bases (3a - d) with 3,5-dinitrobenzoyl chloride and subsequent reaction of above reaction products (4a - d) with thiourea were carried out. Moreover treatment of Schiff's bases with the above acid chloride results in the formation of (4a - d) in which the two groups (Cl and ArCO) were introduced in the same step of reaction. This reaction was followed by appearance of absorption bands at 1680 -1635 cm^{-1} and at 760- 740 cm^{-1} due to C=O and C-Cl moieties, The reaction of products (4a - d) with thiourea afforded thioureas products (5a - d). These compounds (5a - d) were characterized by their IR and UV. Spectra. New doublet absorption bands in the region 3360-3200 cm^{-1} were attributed to NH_2 and NH functional moieties. Other characteristic bands in the region 680- 630 cm^{-1} correlated to C-S moiety. Moreover the band of C-Cl around 760-740 cm^{-1} has disappeared. U.V spectra of compounds (5a - d) showed intense bands at 310-386 nm and 201-264 nm which belong to $n \rightarrow \pi^*$ and $\pi \rightarrow \pi^*$ transition respectively.

The biological activities of these synthesized compounds on the activity of Monoaminoxidase (MAO) enzyme in human serum were studied *in vitro*. The results obtained showed that all compounds (except compounds 4a, 4d, 5c, 5d which did not appear any significant effect on the enzyme activity) causes inhibitory effects on the MAO enzyme activity as in figures (1 and 2) which showed the relationships between compounds concentrations versus percentage of inhibition. From these figures we observed that the percentage of inhibition increased with increasing the compound concentration and the inhibition percentage ranging between (51%-70%) at concentration up to (0.01M) as shown in figure (3) Different concentrations of the substrate were used to study the type of inhibition, the results obtained from line weaver-burke plots indicated that compounds (3a, 3c, 3d, 4b, 4c and 5a) acted as competitive inhibitors, while compounds (1, 2, 3b and 5b) caused mixed type of inhibition. The kinetic properties of these inhibitors (K_{mapp} , V_{amp} and K_i) were also determined from line weaver-burke plots as shows in figures (1 – 10) and table (2).

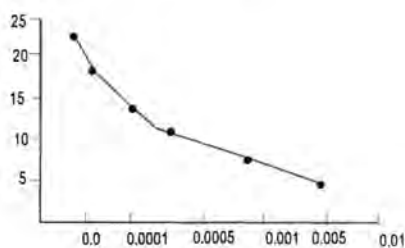
Structure - inhibition relationship

Figures (1 - 10) summarize the inhibition screening results of the study compounds. The results indicated that all compounds had hardly inhibition and the inhibition was increased with increasing the concentration of compounds in solutions. Compound 2 had a good inhibition for enzyme (MAO) but compound 1 had hardly inhibition for same enzyme, that is to say, the activity of inhibition of compound that was substituted by N- NH_2 group at the position 1 in ring was lower than the activity of inhibition of compound that was substituted by oxygen in

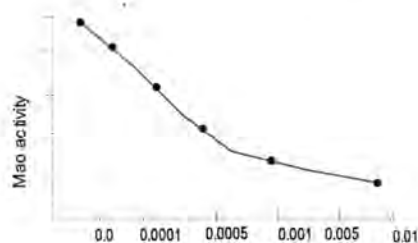
the same position. Change of the NH_2 group by replacement of the two hydrogen atoms with azomethine group in compounds 3a – d , resulted in some increase in activity. The inhibition activity was increased when benzidine group in compounds 3a – d had donate group and was decreased when the same group had electron withdrawing group. Compounds 4b and 4c showed decreasing in inhibition activity with substituted 3,5-dinitrobenzoyl at the nitrogen atom of azomethine group, which mean the sterichandrance was effected on the inhibition activity in additional , the electron withdrawing groups in 3,5-dinitrobenzoyl was increased the action of sterichandrance.

Table -2: The kinetic properties of enzyme with new compounds .

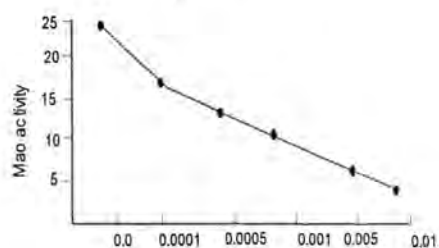
Comp. No	K mapp(M)	Vmapp ($\mu\text{mol/ml/min}$)	Type of inhibition
1	0.33	—	Mixed
2	0.4	66	Mixed
3a	0.4	—	competitive
3b	0.58	—	Mixed
3c	0.28	47.1	competitive
3d	0.31	—	competitive
4b	0.31	52.1	competitive
4c	0.38	—	competitive
5a	0.28	—	competitive
5b	0.4	55.5	Mixed



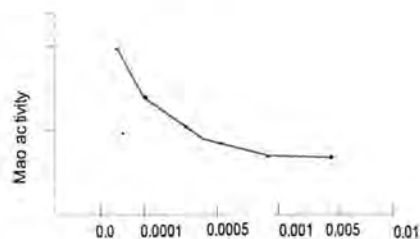
Ni	
0.0	21.83
0.0001	14.21
0.0005	9.81
0.001	7.67
0.005	5.34
0.01	3.89



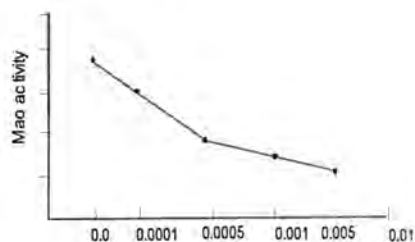
Ni	
0.0	34.10
0.0001	25.55
0.0005	21.98
0.001	18.63
0.005	14.21
0.01	13.42



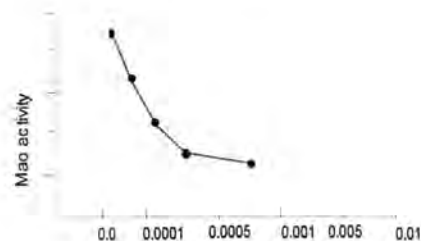
Ni	
0.0	27.55
0.0001	21.82
0.0005	14.00
0.001	11.63
0.005	8.324
0.01	5.31



Ni	
0.0	23.82
0.0001	16.41
0.0005	13.19
0.001	10.48
0.005	7.97
0.01	6.15



Ni	
0.0	19.18
0.0001	13.81
0.0005	9.48
0.001	8.22
0.005	6.63
0.01	5.12



Ni	
0.0	21.70
0.0001	18.31
0.0005	17.92
0.001	15.69
0.005	12.14
0.01	10.16

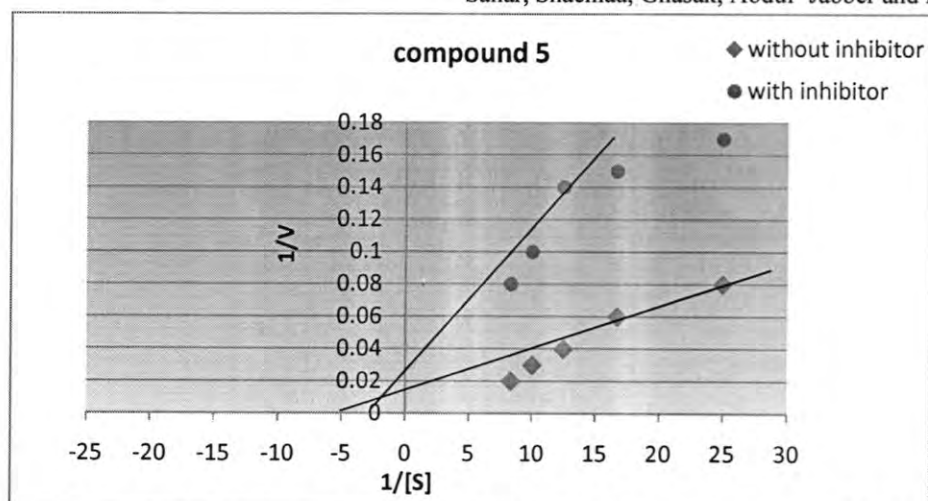


Fig.-1: Line weaver –Burk plots of enzyme with compounds (1)

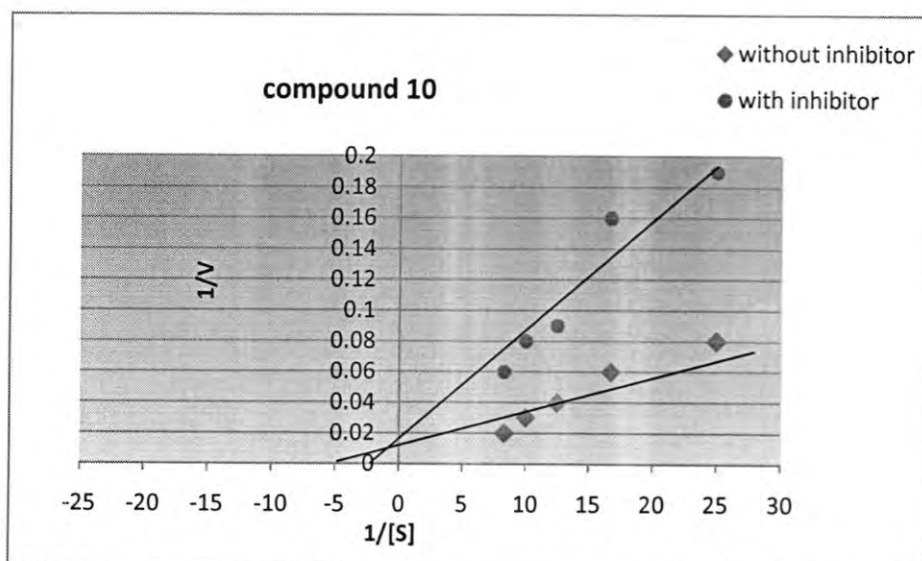


Fig.-2: Line weaver –Burk plots of enzyme with compounds (2)

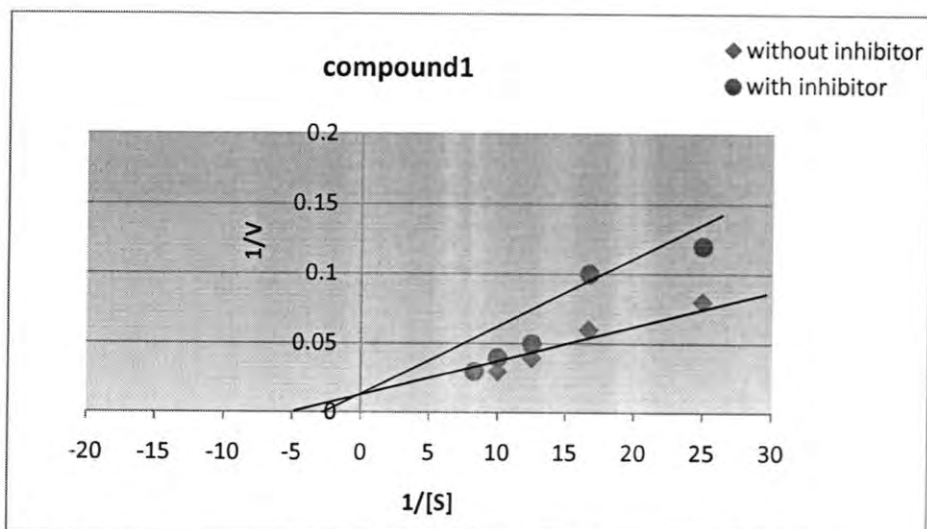


Fig.-3: Lineweaver –Burk plots of enzyme with compounds (3a)

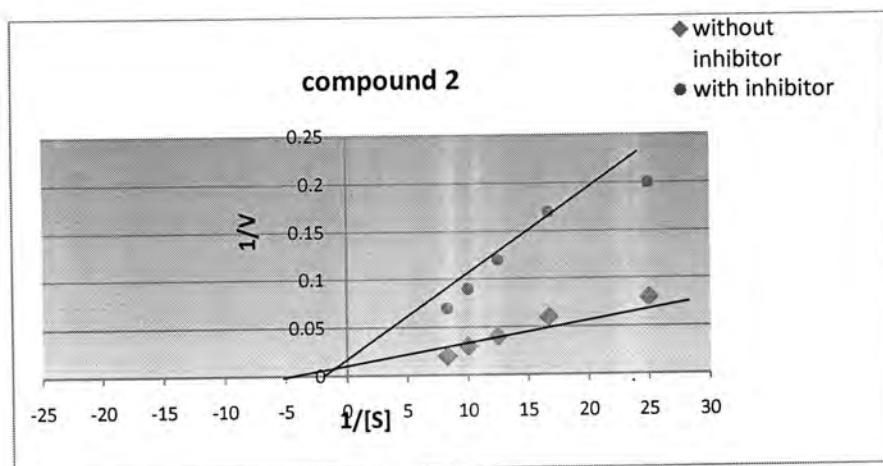


Fig.-4:Lineweaver –Burk plots of enzyme with compounds (3b)

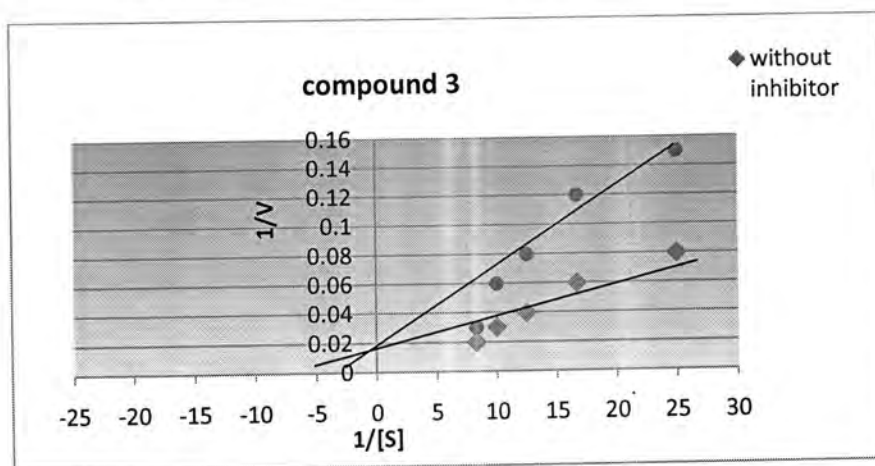


Fig.-5: Line weaver –Burk plots of enzyme with compounds (3c)

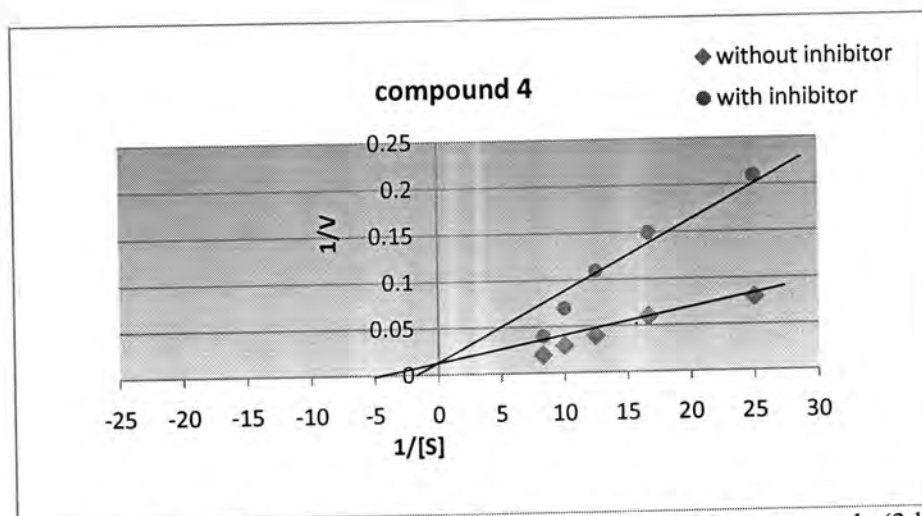


Fig.-6: Line weaver –Burk plots of enzyme with compounds (3d)

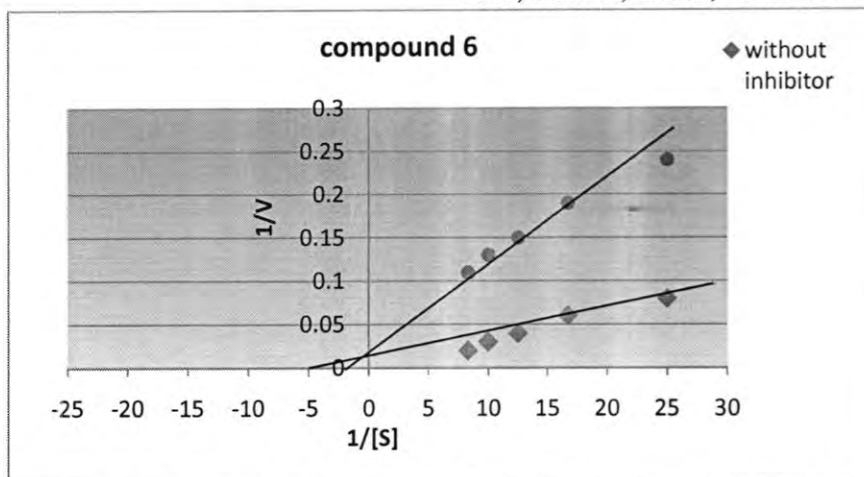


Fig.-7: Line weaver –Burk plots of enzyme with compounds (4b)

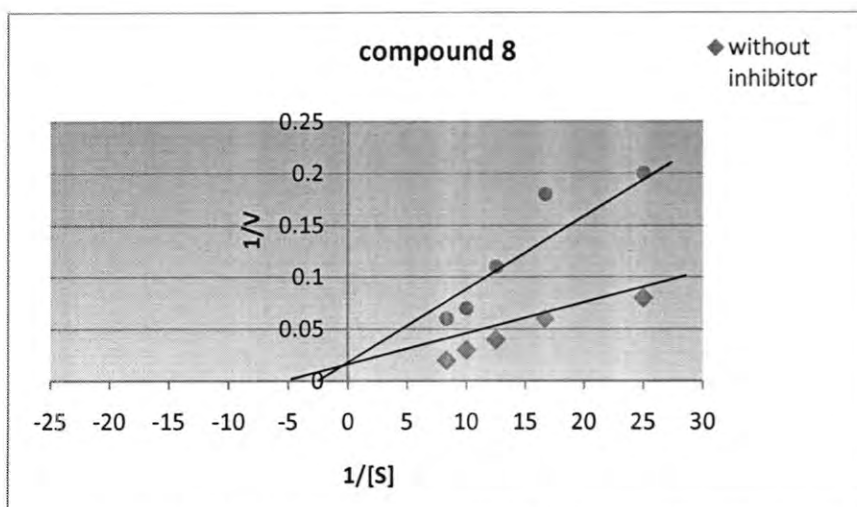


Fig.-8: Line weaver –Burk plots of enzyme with compounds (4c)

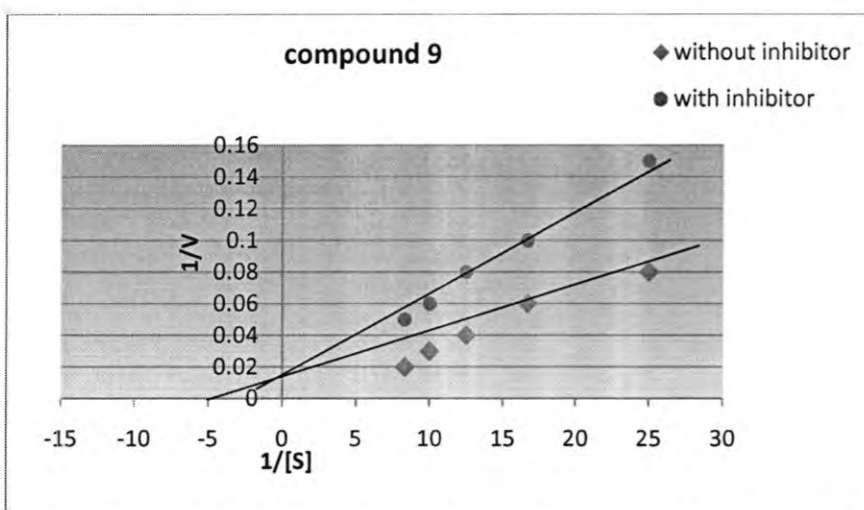


Fig. -9: Line weaver –Burk plots of enzyme with compounds (5a)

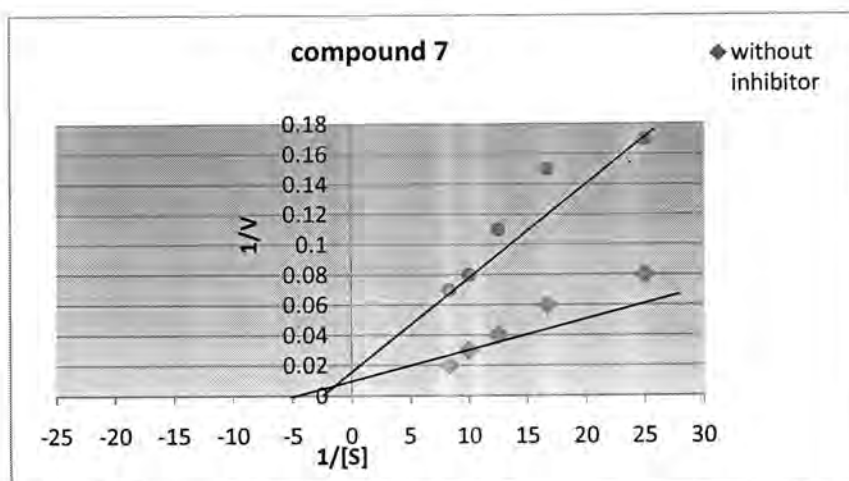


Fig.-10: Line weaver –Burk plots of enzyme with compounds (5b)

REFERENCES

1. Tomaz T. and Bojan V., "Synthesis of alkyl-2-(benzoylamine)-3-(4,5-dicyano-1H-imidazol-1-yl) propenoates", *ARKIVOC*, (xiv): 96-101, (2005).
2. Thomas A. Z. , Annette J. and Eckhard D. , "Zinc(II)- pyridine-2-carboxylate/ 1-methyl-imidazol: a binary catalytic system for the synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides ", *ARKIVOC*, (iii), 151-163(2007).
3. Priya V. F., Girish K. S. and Balakrishna K. "Solvent-free microwave-assisted synthesis of oxadiazoles containing imidazole moiety" *J. Chem. Sci.*, Vol. 119, No. 1, 41–46, (2007).
4. Eldon E. Baird and Peter B. Dervan " Solid Phase Synthesis of Polyamides Containing Imidazole and Pyrrole Amino Acids *J. Am. Chem. Soc.* , 118, 6141-6146(1996).
5. Stephen W. S., Gerald F. J., Kandasamy S., Svetlana G. and Carlos F. B." RNA Cleavage by a DNA Enzyme with Extended Chemical Functionality " *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 2433-2439 (2000)
6. Siddiqui S. A., Narkhede U.C., Palimkar S. S., Daniel T., Lahoti R. J., Srinivasan K. V. , "Synthesis of substituted Imidazoles via organocatalysis" *Tetrahedron*, , 61, 3539-3546 (2005).
7. Mondovi B. "structure and function of amine oxidase" *CRC Press, Doae Raton, FI* (1985).
8. Abell C. W. and Kwan S. W. "Molecular characterization of monoamine oxidase A and B, Prog. Nucleic acid" *Res. Mol.Bio.* 65, 129-156(2001).
9. Tsugeo Y. and Ito A. "A key amino acid responsible for substrate selectivity of monoamine oxidase" *J. Bio. Chem.* , 272, 14033-14036 (1997).

10. - C. Parkanyi and D. S. Schmidt, "Synthesis of 5-Chloro-2-methyl-3-(5-methylthiazol-2-yl)-4(3H)-quinazolinone and Related Compounds with potential Biological Activity", *J. Hetero. Chem.*, 725-729, 37 (2000).
11. - Abdul J. Kh. Atia "synthesis of new 2-cyano-5-thio-1, 3,4-thiadiazole derivatives" *Al-Mustansiriya J. Sci.*, 4(18), 21-31(2007).
12. - I. H. Redha and A. J. Kh. AL-Abodi, "Synthesis of new benzidine derivatives" *J. Deala* , No. 17 , 10 – 24(2003).
13. Linweaver H. and Burke D., *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 658(1934).

Palm Olein as an Eco-Friendly Corrosion Inhibitor

Nesreen S. Mohammed Ali Al-Rooba

Institute of Technology/ Baghdad / Commission of Technical Education

Received 16/3/2009 – Accepted 10/5/2010

الخلاصة

الحامض الدهني غير المشبع يحتوي على أحماض الأوليك ولاين أوليك Oleic and Linoleic اللذان يمتلكان مجموعة كاربونيل وأواصر مزدوجة، والتركيب الكيميائي لمجموعة الكاربونيل يسرع عملية الأدمصاص لزيت النخيل أولين على سطح المعدن حيث أن طلاء الزيت على الألمنيوم هو أدمصاص. الدراسات السابقة تشير أن زيت النخيل أولين لايعمل بشكل كبير كمثبط للتآكل، وتم التركيز في هذه الدراسة على تأثير زيت النخيل أولين كمثبط لتآكل الألمنيوم في محلول يحتوي على مول واحد من حامض الهيدروكلوريك. تم تعريض نماذج الألمنيوم المحلول يحتوي على مول واحد من حامض الهيدروكلوريك مع أو بدون وجود المثبط في اختبارات فقد الوزن، وكذلك دراسة التآكل تحت درجة حرارة الغرفة مع تراكيز مختلفة للمثبطات، النموذج جدد خلال 48 ساعة لقياس الوزن. وجد أن كفاءة التثبيط لزيت النخيل أولين مشابه لكفاءة المثبط التجاري، ومن خلال دراسة الأدمصاص المتساوي تحت الحرارة الثابتة يظهر أن زيت أولين أعطى حماية لسطح الألمنيوم من خلال الأدمصاص الفيزيائي، وعليه أن حامض الهيدروكلوريك يؤثر على الزيت كيميائياً حيث أن زيت النخيل أولين بدون حامض الهيدروكلوريك لايعمل كمثبط للتآكل.

ABSTRACT

The unsaturated fatty acid consists of oleic and linoleic acids. Both of these acids contain carbonyl groups and double bonds. The carbonyl group structure enhances the adsorption process of the palm olein on the metal surface. However, not much work has been reported on the use of palm olein as corrosion inhibitor. This paper focuses on the effect of palm olein as corrosion inhibitor for aluminum in 1 M HCl solution. Aluminum samples were exposed in 1 M HCl solution with or without the presence of inhibitor for weight loss measurement test. The corrosion study was performed at room temperature with different concentrations of inhibitors. The sample was retrieved every few hours within 48 hours for weight measurement. It was found that inhibition efficiency of the palm olein is comparable to that of the commercial inhibitor. From the adsorption isotherm study, it was shown that the palm olein protects the Al surface through physical adsorption.

INTRODUCTION

Considerable efforts are made to find suitable compound to be used as corrosion inhibitor in various corrosive media. Many work were conducted to examine extracts from natural substances. The extracts contain mixtures of compounds having oxygen, sulphur and nitrogen elements, which help in the corrosion inhibition process. These compounds naturally are antioxidants, cheap and environmentally safe. Their use

as corrosion inhibitor has been preferred, both for economic and environmental goals (1). One of the plants which have been successfully used as corrosion inhibitor for Al in HCl solution is vanillin (the key component in vanilla flavoring) (2). Vanillin is an aromatic aldehyde containing carbonyl, methoxy and hydroxyl groups arranged around the aromatic ring. The adsorption of vanillin on Al surface would take place through all these functional groups. Subsequently, *Opuntia ficus mill*

(family of Cactaceae) extract was also found to be a good corrosion inhibitor for Al (3). The *Opuntia* extract contains mainly polysaccharide which is a mixture of mucilage and pectin. It also contains at least seven non-volatile acids including malic and citric acids. The adsorptions of these compounds on the electrode surface make a barrier for mass and charge transfers. This situation leads to a protection of the metal surface from the attack of the aggressive anions. The degree of protection increases with increasing of the surface fraction occupied by the adsorbed molecules. As the extract concentration is increased, the number of the adsorbed molecules on the surface increases. Recently, (4) reported the promising use of palm olein as corrosion protector for mild steel in acidic solution. Palm oil contains equal amounts of saturated and unsaturated fatty acids which are palm stearin and palm olein, respectively. The unsaturated fatty acid portion consists of oleic and linoleic acids. Both acids contain carbonyl groups and double bonds (5). The carbonyl group structure enhances the adsorption process of the palm olein on the metal surface, due to this property; palm olein has a promising characteristic as a corrosion inhibitor. However, almost no work has been reported on the use of palm olein as corrosion inhibitor for aluminum. Therefore, this work will focus on the effect of palm olein as corrosion inhibitor for aluminum exposed in 1 M HCl solution.

MATERIALS AND METHODS

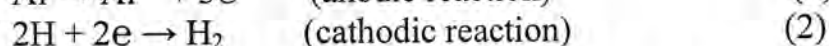
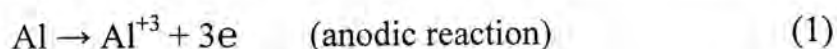
The material under study was a 3-mm thick aluminum alloy (Al 6061) sheet, with the chemical composition of 96% Al, 0.8% Si, 0.7% Fe, 0.4% Cu, 15% Mn, 1.2% Mg, 0.35% Cr, 0.25% Zn and 0.15% Ti. A stock solution of the corrosion inhibitor was prepared by blending the palm olein (PO) and poly (oxyethylene) x-sorbitane-monolaurate (T20) with a weight ratio of 5:1 of PO to T20. The PO was obtained from crude palm oil supplied by Jugra Palm Oil, Banting, Selagor, Malaysia and the main composition is oleic acid. T20 was used as emulsifier to enhance the solubility of the palm olein in 1 M HCl solution. In preparing a stable inhibitor, 25 vol% stock solutions (POT20), 0.5 vol% hexane (H) and the balance distilled water was blended at the speed rate of 125 rpm at 50 °C for 1 hour. The blended solution was let to settle down in a separating funnel for 1 day before bottom layer (POT20H) was collected as the soluble and stable palm olein inhibitor. In preparing the desired concentration of corrosive media, a specific volume of POT20H was added directly to the corrosive solution, which was 1 M HCl solution. The Al 6061 sheet of thickness 3-mm was cut into pieces with dimensions of 2 cm by 3 cm. A small hole of 2 mm diameter was drilled at the edge of the sample for hanging purposes. The sample plate was hand-polished with 180 followed by 600 grade sand paper and

washed with distilled water. The dimension and weight of the plate was accurately measured.

Prior to conducting the corrosion test, the Al plate was degreased by dipping it into acetone for 30 minutes, followed by drying. With the aid of a nylon thread and glass rod, the plate was suspended in a 300-ml beaker containing 250 ml corrosive solution, enough to cover the surface of the plate for 48 hours at 26 °C. The corrosive solution was continuously stirred at a speed of 125 rpm. To prevent from evaporation and contamination, the corrosion solution was covered by parafilm. The effect of inhibitor concentration on corrosion rate was determined by varying the volume of POT20H from 0 to 50%, with an increment of 10% (vol), in 1 M HCl solution. Commercial inhibitor (COM) was used as the reference in the determination of inhibition efficiency of POT20H.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Figure 1 shows the corrosion rate of Al 6061 in 1 M HCl solution at 26 °C with and without the presence of the inhibitor POT20H. The corrosion rate of Al without the presence of POT20H is significantly higher as compared to the other solutions with the presence of the inhibitor. Corrosion is caused by the presence of water, air and H^+ that accelerate the corrosion process of the Al. The corrosion reactions involved can be represented by the anodic reaction, which is the dissolution of Al and is accompanied by the cathodic reaction, which is the evolution of H_2 as shown by the following reaction:



For the first three hours of immersion time, there is a sharp increase of the corrosion rate. The increasing corrosion rate is due to the corrosion reaction caused by the breaking up of natural passive film possessed by Al. However, by increasing the immersion time from 3 to 48 hours has reduced the corrosion rate of Al. The decreasing of the corrosion rate is due to the presence of corrosion product which covered the Al surface. Adding and increasing the concentration of inhibitor (POT20H) have markedly reduced the corrosion rate of Al. The significant difference between the corrosion rate of Al with and without the presence of POT20H indicates the positive effect of the inhibitor. This finding shows that the inhibitor has the capability in protecting the Al surface by forming a passive film. In general, as shown in **Figure 2**, an increase in the concentration of inhibitor has reduced the corrosion rate of the Al. It was observed that the 10, 20 and 30 vol% POT20H have given

similar corrosion behavior. A significant decrease in the corrosion rate for the first three hours of immersion test was most probably due to the ability of the POT20H in forming the protective layer which covered the Al surface. However, after prolong exposure in the corrosive solution; the chloride ions (Cl^-) are able to penetrate the uncovered surface due to insufficient surface coverage by the passive film. Hence, an increase of the immersion time to 24 hours has caused gradual increase in the corrosion rate. As mentioned earlier, this was due to the breaking off the unstable passive film on the metal surface. Subsequently, as the immersion time increased to 48 hours, a gradual decrease in the corrosion rate was observed. This phenomenon indicated the reformation of the passive film. The 40 vol% POT20H has shown slight difference in the corrosion behaviors as compared to those of the 10, 20 and 30 vol% POT20H. For the first six hours, there was a gradual decrease in the corrosion rate, which indicates the ability of POT20H in protecting the Al surface. The increase of surface protection from corrosion from 3 to 6 hours was revealed by the lower vol% of POT20H. Further increase in immersion time to 48 hours has shown a gradual increase in the corrosion rate, which indicated the breaking off of the POT20H film. The 50 vol% POT20H has exhibited low corrosion rate with slight reduction and has achieved almost equilibrium even after 48 hours of immersion. This indicated that the 50 vol% POT20H has the ability to protect the Al surface form corrosion beyond 48 hours of the test. Generally, an increase in the concentration of POT20H from 10, 20 and 30 vol%; to 40 vol% and 50 vol% has prolong the protective film life from 3 to 6 hours and beyond 48 hours, respectively. As reported by (6), the concentration of an inhibitor reaches its critical micelle concentration (CMC) that when the amount of weight loss reaches equilibrium. As shown in **Figure 3** and **Table 1**, the corrosion behavior of Al in different amount of COM inhibitor is almost similar to that of POT20H. Nevertheless, the corrosion rate of the Al in COM was slightly lower as compared to that of POT20H. As depicted rate and inhibition efficiency (IE) of the 50 vol% of COM were almost similar to those of the 50 vol% POT20H; whereby 100% IE has been achieved. This indicated that the inhibition behavior of POT20H was comparable to that of the COM. Metal surface covered (θ) by the inhibitor for different concentration of inhibitor (C) is presented in **Table 2**. In general, θ increases with increasing C. The correlation between C, θ and the energy of adsorption can be determined by plotting an adsorption isotherm and by calculation. **Figure 4**, suggests that the experimental data fitted the Langmuir adsorption isotherm relationship. This isotherm postulates that there is no interaction between the adsorbed molecules and the energy of adsorption is independent on the θ . Langmuir

adsorption isotherm can be represented using the following equation (3):

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (3)$$

Where C is the extract concentration and K the equilibrium constant for adsorption. K is evaluated from the intercepts of the plots and is related to the standard free energy of adsorption, ΔG^0_{ad} by

$$\ln K = \ln \frac{1}{55.5} - \frac{\Delta G^0_{ad}}{RT} \quad (4)$$

Where (1/55.5) is the standard molar of water in the solution. From the plotted and calculated data, the values of K and ΔG^0_{ad} are 58.82 and -20.12 kJ / mol for the POT20H, and 111.11 and -21.70 kJ / mol for the COM. These values indicated physical adsorption on the transfer of unit mole of the POT20H and COM from solution onto the Al surface. The negative sign of the free energy of adsorption indicates that the adsorption of the inhibitor at the Al surface is a spontaneous process (7). Palm olein POT20H was found to be good inhibitor at the concentration of 50 vol% in 1 M HCl solution. The corrosion process was inhibited by adsorption of the POT20H on the Al 6061 surface following Langmuir isotherm relationship. The low value of the calculated standard free energy suggesting physical adsorption of the POT20H on the Al 6061 surface. While the negative value showed that the adsorption was a spontaneous process. Inhibition efficiency and adsorption behaviors of POT20H are comparable to COM.

Table-1: Inhibition efficiency of COM and POT20H at different concentration

Concentration (vol%) of inhibitor in 1M HCl solution	Time (hours)	COM IE (%)	POT20H IE (%)
30	1	98	95
	3	99	99
	6	96	95
40	1	99	97
	3	100	99
	6	100	99
50	1	100	100
	3	100	100
	6	100	100

Table-2: Effect of concentration of inhibitor on the surface coverage, θ , (immersion period, 6 hours)

Concentration of inhibitor, C, (vol/vol)	Surface coverage (θ) (IE % / 100)	
	POT20H	COM
0.10	0.91	0.95
0.20	0.94	0.96
0.30	0.95	0.99
0.40	0.99	1.00
0.50	1.00	1.00

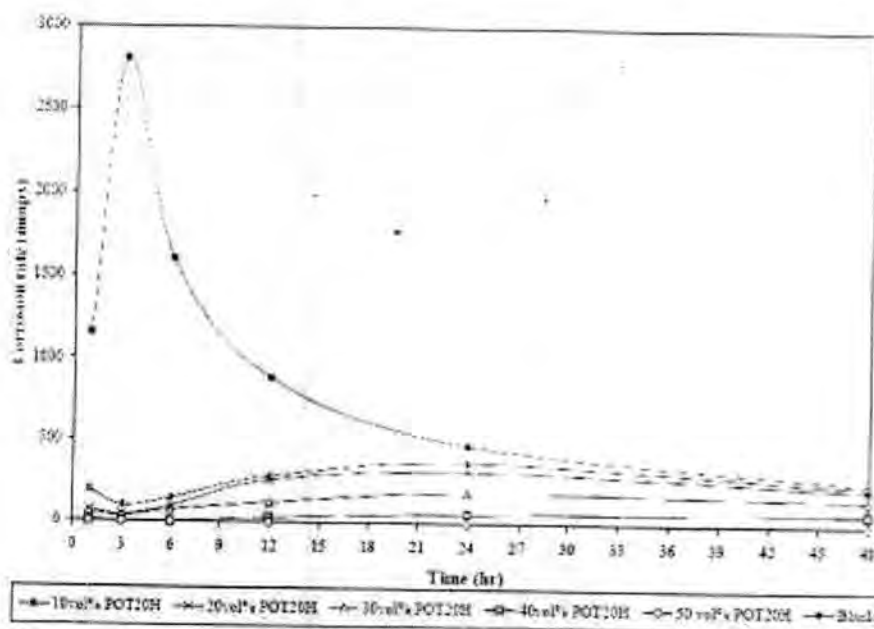


Figure-1: Corrosion rate of Al 606 in 1 M HCl solution with and without the presence of POT20H

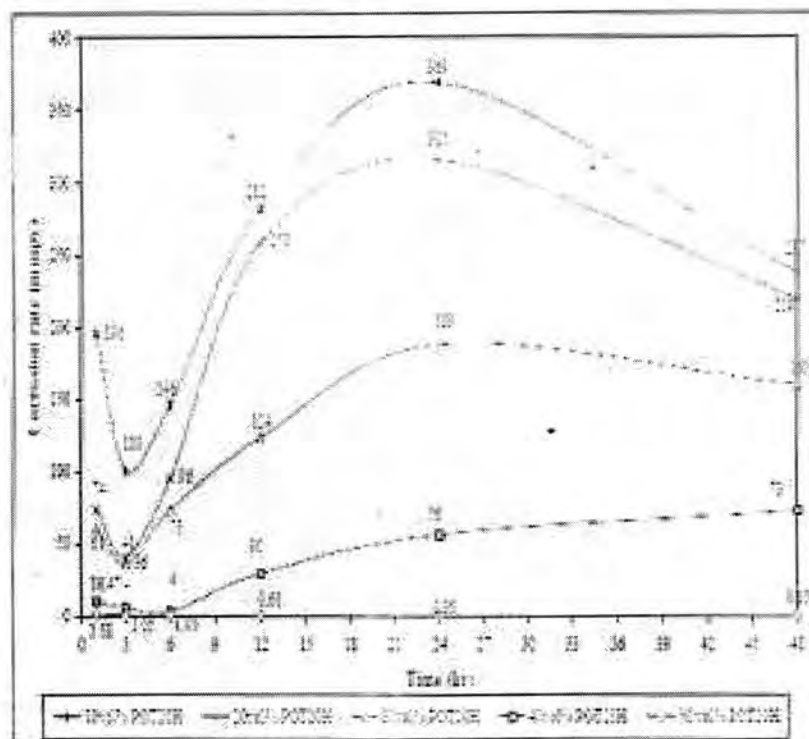


Figure-2: Corrosion rate of Al 6061 in 1M HCl solution with different amount of POT2OH

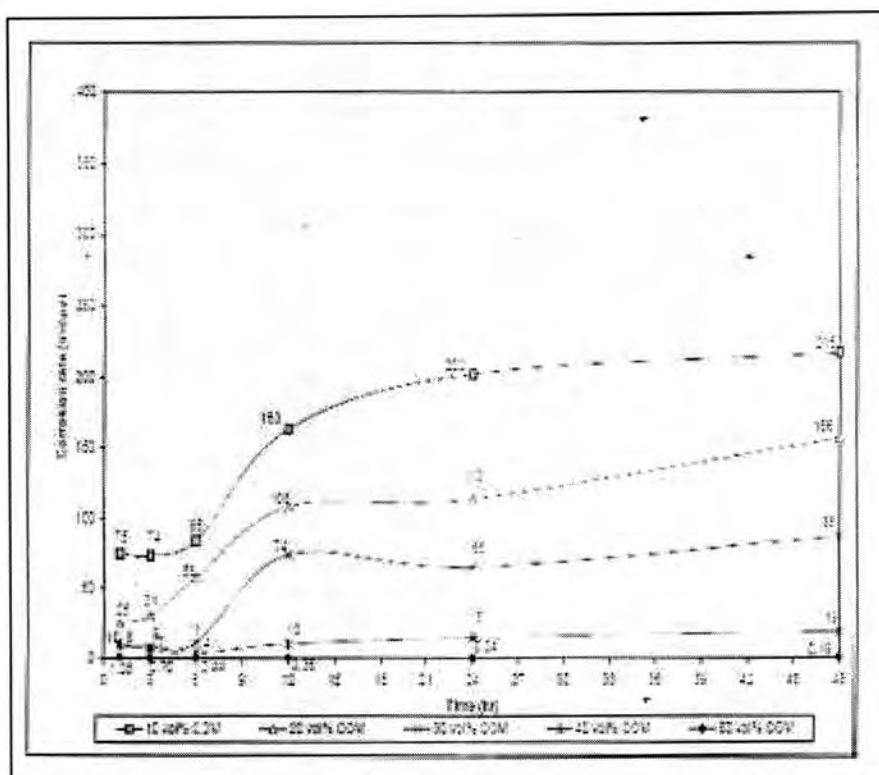


Figure -3: Corrosion rate of Al 6061 in 1M HCl solution with different amount of COM

regulated by the EPA (10^{-4}). Infants and children are found to be at greater risk than adults due to lower body weight ($\text{Risk}_{\text{child}} (0.13\%) > \text{Risk}_{\text{infant}} (0.034\%) > \text{Risk}_{\text{adult}} (0.015\%)$). Based on the allowable risks for carcinogens that are regulated by the EPA, the maximum contaminant levels (MCLs) have been derived for lead concentrations in vegetables (0.235 mg/kg), fruits (0.234 mg/kg), meat (0.026 mg/kg), milk (0.009 mg/L), milk products (0.011 mg/kg), and surface soil (31.8 mg/kg).

INTRODUCTION

Air pollution is certainly not a new phenomenon. Indeed, early references to it date to the middle ages. In more recent times, though still decades ago, several serious episodes focused attention on the need to control the quality of the air we breathe. Air pollution may be described as contamination of the atmosphere by gaseous, liquid, solid wastes or by-products that can endanger human health and welfare of plants and animals, attack materials, reduce visibility, or produce undesirable odors. Although some pollutants are released by natural sources like volcanoes, coniferous forests, and hot springs. The effect of this pollution is very small compared with that caused by emissions from industrial sources, power and heat generation, waste disposal and the operation of internal combustion engines. Fuel combustion is the largest contributor to air pollution emissions caused by man, with stationary and mobile sources equally responsible [1].

The scientific objectives of this study are:

(1) Investigate the environmental transport of released lead particles to the atmosphere through terrestrial pathways:

- Deposition of airborne particles on the soil surface and edible portions of vegetables and forage;
- Biological uptake from soil by roots for vegetables or fruits consumed by human or forage consumed by domestic or wild animals;
- Transfer of lead particles to animal products through feed and public intake through ingestion of agricultural crops and animal products.

The concentration of lead particles in the terrestrial plants and animal products is predicted in this study by using terrestrial food chain mathematical models.

(2) Estimation of the health risks to individuals in Baghdad's population as a result of ingestion of deposited lead particles on and in foodstuffs (agricultural groups and animal products) in both the near and long term. In other words, to provide perspective with respect to the potential importance of lead transfer from ground deposition and land surface into food chain as a contributor to the risk of health effects associated with lead emission. The association between lead ingestion and the development of adverse health effects to the exposed individuals in

Baghdad population are evaluated in this study by using linear, no-threshold (LNT) dose-response model.

(3) To determine which population groups (infants, children or adults) should be the primary target for protection.

(4) Derivation of maximum contaminant levels (MCLs) for lead concentration in food crops (vegetables and fruits), animal products (meat and milk) and in surface soil based on the allowable risks for carcinogens (10^{-7} - 10^{-4}) that are regulated by the EPA [2].

MATERIALS AND METHODS

Sampling of lead fallout rate as a result of gravitational settling is used in this study as a tool to evaluate the risk of health effects to humans population ingest lead-contaminated foodstuffs. The dry deposition rate d_i (mg Pb/m²/d) (as a result of gravitational settling) of lead particles in Baghdad city is estimated using the following equation [2]:

$$d_i = \frac{w_2 - w_1}{A * T} \quad \dots (1)$$

where w_1 and w_2 are the weights of the collector at the start and end of collection (mg), A is the surface area of the collector (m²), and T is the collection time (d). The densities of deposited lead particles have been sampled in the residential, commercial, industrial areas and near high ways. The lead concentrations in the collected particles samples are measured in this study by using Flammable Atomic Absorption Spectrophotometer model 210, VGP (Buck, USA).

RISK ASSESSMENT

Lead poisoning can cause aggressive, hostile, and destructive behavioral changes, as well as learning disabilities, seizures, severe and permanent brain damage, and even death. Children and pregnant women are at greatest risk. Lead is absorbed by the blood following inhalation. It has been estimated that about one-third of the lead particles inhaled are deposited in the respiratory system, and that about half of these are absorbed by the bloodstream [2]. Absorption also increases in children suffering from iron or calcium deficiencies. Deposition of lead particles in the respiratory tract of children is 1.6 - 2.7 times than that of adults [3]. Lead content in human blood varies according to age and sex, it tends to increase with age and males have more Pb in their blood than females. Mean Pb content in children is sometimes higher than adults. Measurements made in actual communities suggest that an increase in airborne lead concentration of 1 µg/m³ results in an increase of about 1-2 µg/100 mL in blood lead level [2]. For European adults, values

below 30 µg/100 mL are considered normal, whereas Pb concentration in blood above 70 µg/100 mL is poisonous [4], with possible severe brain damage or death, occurs at levels somewhat above 80 µg/100 mL [5]. The principal health effects of lead exposure is central and peripheral nervous system damage; kidney effects; highly toxic to infants and pregnant women [2].

Lead is emitted to the atmosphere primarily in the form of inorganic particles. Much of this is removed from the atmosphere by settling in the immediate vicinity of the source. Airborne lead may affect human populations by direct inhalation, in which case people living nearest to highways are at greatest risk, or it can be ingested after the lead is deposited onto foodstuffs. The mean exposure concentration of contaminants is used with exposed population variables and the assessment-determined variables to estimate contaminant intake. The chronic daily intake CDI (mg/kg/day) of contaminants through ingestion pathway can be obtained as follows [2]:

$$CDI = \frac{C * IR * ED * f}{BW * LT} \quad \dots (2)$$

where C = contaminant concentration (mg/kg), IR = intake rate (kg/day), ED = exposure duration (day), f = absorption fraction (dimensionless), BW = body weight (kg), LT = lifetime (day). Adults humans absorb 10-15% of ingested lead; however, children absorb up to 50% of ingested lead. absorption also increases in children suffering from iron or calcium deficiencies [3].

TERRESTRIAL FOOD CHAIN PATHWAY

For conditions of prolonged deposition, such as from discharges, the following equation may be used to estimate the concentration C_{vi} due to direct contamination of material i in and on vegetation [6]:

$$C_{v,i,l} = \frac{d_i \alpha [1 - \exp(-\lambda_{Ei} t_e)]}{\lambda_{Ei}} \quad \dots (3)$$

where C_{vi} is measured in mg/kg dry matter for vegetation consumed by humans,

d_i is the average total daily deposition rate (from wet and dry processes) of material i on the on the ground, including deposition either on impervious surfaces or on to both vegetation and soil ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$),

α is the fraction of deposited material intercepted by the edible portion of vegetation per unit mass (or mass interception factor, m^2/kg) as the result of both wet and dry deposition processes; for pasture forage the unit of mass is conventionally given in terms of dry weight; and for fresh vegetables the unit is in wet weight (Table (3)),

λ_{Ei} is the effective rate constant for reduction of the concentration of material i from crops (d^{-1}),

t_e is the time period that crops are exposed to contamination during the growing season (d).

$$d_i = (V_d + V_w) C_A \quad \dots (4)$$

where V_d is the dry deposition coefficient for a given material (m/d),

V_w is the wet deposition coefficient for a given material (m/d),

C_A is the atmospheric concentration of airborne contaminant (mg/m^3).

Deposition from air is ordinarily expressed in terms of the product of the deposition velocity and the air concentration. Deposition velocity V_d is a function of both wind speed, atmospheric stability, particulate size, and surface roughness, but can be approximated in cm/s by:

$$V_d = 0.0003 u d_p \quad \dots (5)$$

in which u is the wind speed in m/s and d_p is the particulate diameter in μm . The mean wind speed in Baghdad City is 1.5 m/s (from previous studies). Most airborne lead occurs as fine inorganic particles of submicron size $< 1 \mu m$. Some 10% or less occurs as organic (i.e. alkyl) lead arising from petrol which has escaped combustion; and the remainder is inorganic, e.g. chlorides and carbonates [7].

The contaminant concentration in vegetation arising from indirect processes (from uptake from the soil and from soil adhering to the vegetation) is [6]:

$$C_{v,i,2} = F_v * C_{s,i} \quad \dots (6)$$

where $C_{v,i,2}$ is measured in mg/kg dry matter for vegetation consumed by grazing animals and in mg/kg fresh matter for vegetation consumed by humans;

F_v is the concentration factor for uptake of the contaminant from soil by edible parts of crops (mg/kg plant tissue per mg/kg dry soil). It is conservatively assumed that all material removed from the atmosphere becomes available for uptake from the soil; in addition, the selected values also implicitly take account of the adhesion of soil to the vegetation (for pasture forage the unit of mass is for dry matter; for vegetation consumed by humans the unit is for fresh weight).

$C_{s,i}$ is the concentration of contaminant i in dry soil (mg/kg),

$C_{s,i}$ is defined by [6]:

$$C_{s,i} = \frac{d_i [1 - \exp(-\lambda_{Ei} t_b)]}{\rho \lambda_{Ei}} \quad \dots (7)$$

where t_b is the duration of the discharge of material i (d);

ρ is the standardized surface density for the effective root zone in soil (kg/m^2 dry soil).

Eq.(7) refers to the total deposit and neglects the amount which is adsorbed to the vegetation. The total concentration of the radionuclide on the vegetation at the time of consumption is [6]:

$$C_{v,i} = (C_{v,i,1} + C_{v,i,2}) \exp(-\lambda_i t_h) \quad \dots (8)$$

where $C_{v,i}$ is measured in mg/kg dry matter for vegetation consumed by grazing animals and in mg/kg fresh matter for vegetation consumed by humans;

λ_i is the rate constant for radioactive decay of contaminant i (d^{-1}), $\lambda_i = 0$ for conservative pollutant;

t_h is a delay (hold-up) time that represents the time interval between harvest and consumption of food (d).

CONCENTRATION IN ANIMAL FEED

The concentration of contaminant i in animal feed is calculated by [6]:

$$C_{a,i} = f_p C_{v,i} + (1 - f_p) C_{p,i} \quad \dots (9)$$

where $C_{a,i}$ is the concentration of chemical i in the animal feed (mg/kg dry matter);

$C_{v,i}$ is the concentration of chemical i for pasture, calculated using Eqs.(5) and (8) with $t_h = 0$ (mg/kg, dry matter);

$C_{p,i}$ is the concentration of chemical i in stored feeds (mg/kg, dry weight), calculated using Eqs.(5) and (8) and substituting $C_{p,i}$ for $C_{v,i}$ with $t_h = 90$ d;

f_p is the fraction of the year that animals consume fresh pasture vegetation (dimensionless).

INTAKE OF CONTAMINANT BY ANIMALS AND TRANSFER TO MILK AND MEAT

The intake of contaminants by animals depends on animal species, mass, age and growth rate of the animal, the digestibility of feed, and in the case of lactating animals, the milk yield. For generic calculations, grazing animals assumed to be cattle which, during the grazing season, are on a diet of fresh pasture only.

CONCENTRATION IN MILK

The concentration of a contaminant in milk depends directly on the contaminant concentration of the feed consumed by the lactating animal, with the value of $C_{a,i}$ calculated with Eq.(11). The concentration of contaminant i in milk is estimated as [6]:

$$C_{m,i} = F_m (C_{a,i} Q_m + C_{w,i} Q_w) \exp(-\lambda_i t_m) \quad \dots (10)$$

where $C_{m,i}$ is the concentration in milk of contaminant i (mg/L);

F_m is the fraction of the animal's daily intake of the contaminant that appears in each liter of milk at equilibrium (d/L) (specific to dairy cows);

$C_{a,i}$ is the concentration of contaminant i in the animal feed (mg/kg, dry matter);

$C_{w,i}$ is the concentration of contaminant i in water (mg/m³);

Q_m is the amount of feed (in dry matter) consumed by the animal per day (kg/d);

Q_w is the amount of water consumed by the animal per day (m³/d);

λ_i is the rate constant for radioactive decay of contaminant i (d⁻¹); $\lambda_i = 0$ for conservative lead particles;

t_m is the average time between collection and human consumption of milk (assumed to be one day for fresh milk).

CONCENTRATION IN MEAT

The contaminant concentration in meat is calculated in the same way as the concentration in milk. The same constraints exist [6]:

$$C_{f,i} = F_f (C_{a,i} Q_f + C_{w,i} Q_w) \exp(-\lambda_i t_f) \quad \dots (11)$$

where $C_{f,i}$ is the concentration of contaminant i in animal flesh (mg/kg);

F_f is the fraction of the animal's daily intake of a contaminant that appear in each kg of flesh at equilibrium or at time of slaughter (d/kg);

Q_f is the amount of feed (in dry matter) consumed by the animal per day (kg/d);

t_f is the average time between slaughter and human consumption of meat; a default value is 20 days.

Literature values for the various parameters in the terrestrial food chain mathematical models are listed in Table (1).

RISK CHARACTERIZATION

Carcinogenic risk is a function of the chronic daily intake and the slope factor [8]:

$$\text{Risk} = \text{CDI} * \text{SF} \quad \dots (12)$$

where Risk = the probability of carcinogenic risk (dimensionless),

CDI = chronic daily intake (mg/kg.day),

SF = carcinogenic slope factor (kg.day/mg), also called potency factor (PF). Slope factor for lead ingestion is taken to be 4.2×10^{-2} [9].

The dose-response curves for carcinogens are assumed to have no threshold; that is, any exposure produces some chance of causing cancer [2, 4]. Default values for body weights and human consumption of various foodstuffs are listed in Table (2).

Table -1: Default values for the parameters used in the terrestrial food chain models [6]:

Parameter	Default Value
α (mass interception factor for food crops (wet weight))	0.3 m ² /kg
α (mass interception factor for forage vegetation (dry weight))	3 m ² /kg
λ_{Ei} (environmental removal rate for all plant surfaces)	0.05 d ⁻¹
λ_i	0
t_e (applies to food crops)	60 d
t_e (applies to forage grasses)	30 d
F_v (Forage, dry weight, mg/kg plant dry weight per mg/kg soil dry weight)	0.1
F_v (crops, fresh weight, mg/kg plant fresh weight per mg/kg soil dry weight)	0.02
t_b (refers to 60 y exposure period, the assumed operating lifetime of vehicles in Iraq)	21900 d
ρ (effective surface soil density, 0-10 cm, dry weight soil)	130 kg/m ²
t_h (applies to forage)	0
t_h (applies to stored feed for animals)	90 d
t_h (applies to food crops)	14 d
Q_w (milk)	0.06 m ³ /d
Q_w (meat)	0.04 m ³ /d
Q_m (milk)	16 kg/d
Q_f (meat)	12 kg/d
f_p	0.7 (unitless)
F_m (milk)	3*10 ⁻⁴ d/L
F_f (meat)	7*10 ⁻⁴ d/kg
t_f	20 d
t_m	1 d

Table -2: Foodstuffs consumption rates and average body weights for infants, children and adults [4, 6, 10, 11, 12]:

Exposure Source	Population group		
	Infant (1<age(y)<2)	Child (age < 15 y)	Adult (age > 15 y)
Body weight (kg)	10	14-26	70
Meat ingestion (kg/y)	Not applicable	7	13
Milk ingestion (L/y)	300	160	150
Milk products ingestion (kg/y)	Not applicable	30	58.4
Vegetables ingestion (kg/y)	Not applicable	56	90
Fruits ingestion (kg/y)	Not applicable	25	47.45

RESULTS AND DISCUSSION

Multi-step risk assessment process is used in this study to evaluate the public-health problem of lead pollution in Baghdad City. The first step is making quantitative measurements of deposited lead concentrations in the residential, commercial and industrial areas of Baghdad city. The second step is estimation of the internal exposure by evaluation of the daily intake of lead by the local inhabitants living in the area of the study by using terrestrial food chains mathematical models. A quantitative forecasting of the food chain transport mechanisms is used to predict the lead doses to human from a given deposition rate in the environment. The receptors annual Pb intake through food chain pathways are given by the product of the respective concentrations of Pb in the agricultural crops and animal products by the receptors annual intake of these foodstuffs. The last step is making a correlation between the dose administered and the response or damage produced for the local inhabitants living in the area of the study by using a linear, no threshold (LNT) dose-response model (Eq.(12)). The type of environmental impact analysis undertaken in this study relies heavily on predicted values produced by using terrestrial food chain mathematical models and a statistical linear no-threshold (LNT) dose-response model. The key objective of the analysis undertaken in this study is the quantitative estimation of doses and carcinogenic risks to individual members of the Baghdad public from releases of the airborne lead to the atmosphere in both the near and long term. The gravitational settling rates of airborne lead particles are presented in Table (3).

Table -3: Mean observed Pb deposition rate in Baghdad City:

GPS coordinates (m)		Location	Pb deposition rate (mg/m ² /d)	
Northing	Easting		Indoor	Outdoor
442769.179	3687252.139	Al-Alawi (industrial area)	1.122	1.441
438554.28	3680705.877	Al-Baya'a (Heavy traffic conditions, market)	0.091	1.041
451310.75	3686270/73	Baghdad Al-Jadida (Urban area)	0.003	0.100
452870.299	3679871.206	AL-Zafaraniya (Urban area)	0.179	0.439
444481.009	3692150.21	Al-Mustansiriyah (urban area, heavy traffic conditions)	0.623	1.779
443235.163	3697184.573	Al-Sha'ab (Urban area)	-	0.316
444644.58	3683216.62	Al-Karada Al-Sharqiya (near Al-Dora refinery)	-	1.243
442678.34	3689044.75	Al-Karkh (Hay Al-Turath)	-	1.447
439199.61	3686806.26	Al-Mansoor (Heavy traffic conditions)	-	0.538
439683.61	3680473.96	Al-Ealam (Urban area)	-	0.747
Mean $\pm$ standard deviation			0.403 $\pm$ 0.467	0.909 $\pm$ 0.562

The environmental consequences associated with atmospheric deposition of lead particles are contamination of crops, forage, milk and meat. The ground contamination following gravitational settling of lead

particulates would results in contamination of foodstuffs such as milk (0.203 mg Pb/L milk), meat (0.356 mg Pb/kg meat), forage (42.383 mg Pb/ kg forage), fruits or vegetables (5.184 mg Pb/kg food crops).

The necessary information needed in quantitative health risk assessments include the body weights for different population groups, amounts of contaminated air and food that find their way into each exposed person's body are listed in Table (2). An individual is assumed to weigh 70 kg (adult), 26 kg (child) or 10 kg (infant) and ingest foodstuffs at the rates listed in Table (2). Atmospherically settled lead particles are incorporated metabolically into food plants and animal products and ultimately find their way into the bodies of humans at the rates presented in Table (4). The high risk estimates for children individuals shown in Table (5) was attributed to the higher chronic daily intake rate than infants and lower body weight than adults and due to different dietary habits. The percentage contribution to the total daily lead intake through terrestrial food chain pathway for adults individuals is illustrated in the pie chart shown in Fig.(1). The highest contribution to the daily internal lead intake to adult individuals is through ingestion of contaminated vegetation. The contribution from drinking water is generally negligible when drinking water supplies are drawn from surface water bodies (Tigris River). The lead dosage administered is correlated with the response or damage produced by using a linear, no-threshold (LNT) dose-response model. The chronic daily lead intake from ingestion of contaminated food is calculated by summing the contributions from leafy vegetables, fruits, milk, and meat to the diet. The quantitative forecasting of lead concentration in foodstuffs shows low tendency of particulate lead to be concentrated from soil by crop plants in spite of the large quantities released to the environment. Based on the metabolic and dosimetric information for Pb intake recommended by the EPA, carcinogenic health risk are estimated to the critical groups of local inhabitants living in Baghdad City by using a linear, no-threshold (LNT) dose-response model. Risk is estimated in Table (5) as a quantitative function between lead dose administered and biological effects. The results of quantitative risk assessment listed in Table (5) indicate that domestic electrical generators and vehicles (traffic) provide a potential for internal lead exposure to nearby individuals and result in detrimental health effects including increased incidence of cancer. The results of quantitative risk assessment are written in Tables (4) in statistical terms (risk = number of injuries or deaths per number of persons exposed to hazard) in order to account for differences in sensitivity between the most sensitive individuals in the exposed human population such as pregnant women, babies, the elderly and normal (healthy) people. Collective population dose and risk are

found in this study by summing the intake and exposure rates multiplied by the appropriate risk conversion factors. Children and infant groups are found to be at a greatest risk than adults due to lower body weight. Risk is estimated in this study as a quantitative function between exposure and biological effects. Accordingly, the scientific findings of this study indicate that individuals in Baghdad population receive Pb at a rates exceed the acceptable daily intake and increase in adverse health effects (such as carcinogenic effects, aggressive, hostile, and destructive behavioral changes, as well as learning disabilities, seizures, severe and permanent brain damage, and even death) are expected to occur above natural background rates. Maximum contaminant levels (MCL) have been derived for lead concentration in foodstuffs included in this study (Table (6)) based on the allowable risks for carcinogens that are regulated by the EPA (standards for most carcinogens are established at levels that control lifetime risk to 10^{-7} - 10^{-4} [2].

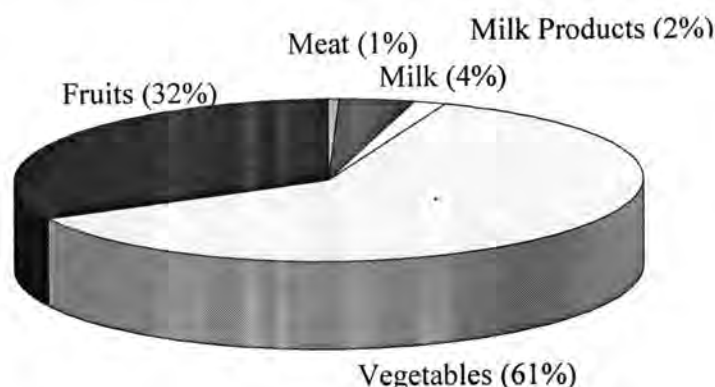


Fig.-1: The percentage contribution to the total chronic daily Pb intake for adults individuals in Baghdad population as predicted by using the terrestrial food chain models.

Table -4: Age-dependent annual lead internal intake rates by members of the Baghdad population estimated by using environmental transport modeling:

Ingestion of	Pb intake rate (mg/d)		
	Infant (1<age(y)<2)	Child (age < 15 y)	Adult (age > 15 y)
- Meat (kg/y)	-	0.003	0.0015
- Milk (L/y)	0.083	0.044	0.010375
- Milk products (kg/y)	-	0.008	0.004
- Vegetables (kg/y)	-	0.3975	0.15975
- Fruits (kg/y)	-	0.1775	0.084125
Total intake	0.083	0.63	0.25975

Table -5: Ranking of exposed groups in Baghdad population on the basis of cancer risk:

Rank	Population group	Age-dependent population risk
1	Child (age < 15 y)	0.13% (or 1 extra cancer case per 769 children individuals)
2	Infant (1<age(y)<2)	0.034% (or 1 extra cancer case per 2325 infants individuals)
3	Adult (age > 15 y)	0.015% (or 1 extra cancer case per 6666 adults individuals)

Table -6: Derived maximum contaminant level (MCL) for lead concentration in different foodstuffs and in the surface soil based on exposure to the first ranked population group (children):

Foodstuff	MCL (mg Pb/kg)
Meat	0.02674
Milk	0.00927
Milk products	0.011905
Vegetables	0.235613
Fruits	0.234437
Surface soil	31.80

CONCLUSIONS

- (1) The exposure of the Baghdad population to the deposited lead emitted from electrical generators and traffic causes possible long term adverse health effects including increased incidence of cancer. The results of toxicity analysis and quantitative health risk assessment indicate that one extra cancer risk incident is expected for every 6666 persons (adults) living in Baghdad city and consume contaminated foodstuffs.
- (2) In Baghdad City, the population receives 1% of lead from meat ingestion, 4% from milk ingestion, 2% from milk products, 61% from vegetables, and 32% from fruits ingestion. The individual doses resulting from the consumption of food crops are 15 times higher than doses delivered from the consumption of animal products.
- (3) The results of quantitative risk assessment listed in Table (5) indicate that children are the most sensitive group due to lower body weight ($Risk_{child} > Risk_{infant} > Risk_{adult}$).
- (4) The damaging health effects related to pollution from traffic are expected to increase in the next years as a result of traffic growth in the urban areas of Iraq and nation-wide ignorance about the dangers of air pollution problem.
- (5) The appearance of cases such as cancer among residents of Baghdad City is evidence of the harmful consequences and biologically damaging effects associated with chronic doses of internal lead intake.

(6) The lifetime cancer risk from continuous internal lead exposure for the Baghdad population at a mean whole body dose rate of 0.083 mg Pb/d (infants), 0.63 mg Pb/d (child) and 0.25975 mg Pb/d (adults) during a 70 year lifetime exposure is found to be exceed the allowable lifetime risks for carcinogens that are regulated by the EPA (lifetime risk of typical EPA maximum contaminant level range from 10^{-7} to 10^{-4}) [Masters, 1991].

REFERENCES

1. Kumer, A., "Introduction to Air Pollution", Internet Publication available on [http://www. Utoledo.edu/aprg/courses/iap/TEXT/INTRO.html](http://www.Utoledo.edu/aprg/courses/iap/TEXT/INTRO.html)(2002).
2. Masters, Gilbert M., "Introduction to Environmental Engineering and Science", Prentice-Hall, Inc., p.299-300(1991).
3. EPA, "Air Quality Criteria for Lead", U.S. Environmental Protection Agency, Environmental Criteria and Assessment Office, Research Triangle Park, NC, Vol. I of IV(1986).
4. Al-Samrae, Omar S., "Assessment of lead Pollution at Gasoline Stations in Baghdad City", M.Sc. thesis Submitted to the Environmental Engineering Department, Al-Mustansiriya University(2005).
5. EPA, "Air Quality Criteria for Lead", U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC(1977).
6. IAEA, "Generic Models for Use in Assessing the Impact of Discharges of Radioactive Substances to the Environment", Safety Reports Series No.14, IAEA, Vienna, pp.60-64(2001).
7. Holtage, S.T., and Chairman, "Handbook of Air Pollution and Health", department of Health, Committee on Medical Effects of Air Pollutant, London: the stationary Office(1998).
8. Watts, Richard J., "Hazardous Wastes, Sources, Pathways, Receptors", John Wiley and Sons, Inc., p.521-530(1998).
9. EPA, IRIS database, U.S. Environmental Protection Agency(1996).
10. FAO, "Review of food Consumption surveys", Food Agriculture Organization, vol.2, Africa, Latin America, Near East, pp.181-183, Rome(1979).
11. Saleh, Moqdam M., "Effect of the Use of radiological Weapons on the Human and Environment In selected Locations in the southern

Region of Iraq", Nuclear Engineering Dept., Baghdad University, Conference on the Effects of the Use of Depleted Uranium Weapons on Human and Environment in Iraq(2001).

12. Likhtarev, Iiya A., Kolgan, Lione N., "Internal Exposure from the Ingestion of Foods Contaminated by Cs^{137} After the Chernobyl Accident", Health Physics, Vol.79, No.4, pp.341(2000).

Adaptive Thresholding Method for Image Edge Detection

Ali A. Al-Zuky and Haidar J. Al- Taa'y
Al-Mustansiriya University, College Of Science, Physics Dept.

Received 3/1/2010 – Accepted 20/6/2010

الخلاصة

تم في هذا البحث حساب أفضل قيمة عتبة لكشف الحافات . وقد تم هذا بواسطة استقطاع بلوكات صغيرة متجانسة من مناطق ذات معدل شدة رمادية مختلف . هذه البلوكات المستقطعة بعد ذلك تستخدم لتوليد صورة صغيرة ذات حافات معروفة (الحافات تمثل خطوط التماس بين البلوكات) . لذلك فإن هذه الحافات المولدة تقارن مع الحافات الناتجة من تطبيق طرق الكشف الحافية على الصورة المولدة الصغيرة وذلك بحساب معدل مربع الخطأ بين الحافات الفعلية والحافات الناتجة من الطرق المعتمدة . معدل مربع الخطأ حسب لكل الصورة (Er) ، حيث استخدمنا هذا المعيار لحساب أفضل عتبة (tho)

ABSTRACT

In this paper, we determine the optimal edge detection threshold value. This has done by extracting small homogenous blocks from unequal mean regions. Then, from these blocks, we generate small image with known edges. So, these simulated edges compared with the detected edges from edge detector method for different threshold values by computing mean square errors between them. The mean square error computed for the total edge image points (Er), where we used this measure to determine the best threshold value (tho).

INTRODUCTION

Segmentation is the process that subdivides an image into its constituent parts or objects. Segmentation is one of the most important elements in automated image analysis because it is at this step that objects or other entities of interest were extracting from an image for subsequent processing, such as description and recognition. [5]

Segmentation algorithms generally are base on one of tow basic properties of gray level values: edge based segmentation and region based segmentation. The principal areas of interest within this category are the detection of isolated points, and the detection of lines and edges in an image. The principal approaches in the second category are base on region. [7]

Thresholding is widely used as a tool in image segmentation where one is interested in identifying the different homogenous components of the image. [1]

Theoretical Considerations

Because of the wide applications of the thresholding operation in a digital image processing and simple fixed threshold value is rarely adequate, a number of thresholding methods have been proposed over the years. Some of these methods use the manual selection to choose threshold values while using certain automatic selection mechanisms

to determine a threshold value depending on the intensity value of the image. [6]

In this paper, we adopt the previous work [2] and applied it to different edge operators (Sobel, Kirsch, Variance, and LSLF [3]). This done by extract square blocks from different homogenous image region of different means. Then these blocks collected to produce small image contain different blocks. So, the locations of the edges between the blocks are known. Hence, can be assuming that these edges represent the true edges. Example of this simulated image and its true edges shown in fig. (1: a, & b)



Figure -1:

- a) Simulated image contains different blocks extracted from different homogeneous image targets.
- b) True edges image, (edge thickness is two pixels)

The edge detectors apply on the small-simulated image, after that determines the edges by using threshold value. The resulted edges are always not all represent true edges. Therefore, we can determine the amount of error between the true edges and the edges resulted from edge detector as following equations:

$$Er = \frac{1}{N \times M} \sum_{X=1}^N \sum_{Y=1}^M [TE(X, Y) - RE(X, Y)]^2 \quad \text{Total Error} \quad (1)$$

$$Er1 = \frac{1}{EP} \sum_x \sum_y^{EP} [TE(x, y) - RE(x, y)]^2 \quad \text{Eliminated Edge Error only for Edge Points} \quad (2)$$

$$Er2 = \frac{1}{HP} \sum_x \sum_y^{HP} [TE(x, y) - RE(x, y)]^2 \quad \text{False Edge Error only for Homogeneous Points} \quad (3)$$

Where, $TE(x, y)$, and $RE(x, y)$ are the true edge image, and resulted edge image, respectively, $(N \times M)$ represent the size of simulated image, and EP is the total number of true edge points in the simulated image and HP is the total number of homogenous points in the simulated image.

Accordingly, the quantitative values (Er , Eri , and $Er2$) represent the mean square error, for total image plane, and the error for only edge points, and for homogeneous (non-edge) points only. So, can be determining amount of edge error that produced from using the adopted

edge detector. Also, can be evaluating when the error is large in edge points or non-edge points. Hence can be adjusting the (th) value to reduce the whole errors (Er, Eri, and Er2), see fig. (2) explain the relation between th-value and the error (Er).

After finding the optimal threshold for the small-simulated image, can be applying the edge detection method to find the edge in the original (large) image.

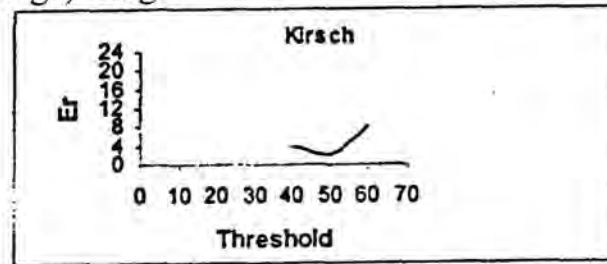


Figure -2: Relationship between (Er) and Thresholds for House image where the axis of (Er) multiply by 10^{-3}

RESULTS AND DISCUSSION

The adopted images (House and AL-Qudis) in this study show in fig. (4), these images of size (256 x 256) pixels and presented by 8 bit/pixel. From each image, we extract different homogenous blocks from un-equal mean. The generated small image contains simulated edges. The small images and their simulated edge images shown in fig. (3).

To obtained the optimal threshold value to determine image edge for each edge detector, we performed the edge detector methods (Sobel, Kirsch, and Variance, and LSLF) [4, 5], the used different threshold values (th). The resulted edge images compute the errors (Er, Eri, & Er2).

The results of error values (Er, Eri, & Er2), are varying with varying edge detectors at (tho) values. This tabulated in table (1) & (2).

Table-1: Results for small-simulated image, from House

Detectors	Optimal Threshold	Er	Er1	Er2
Sobel	14	0.000	0.000	0.000
Kirsch	50	0.002	0.001	0.001
Variance	17	0.000	0.000	0.000
Line	7	0.054	0.056	0.001

Table-2: Results for small-simulated image, from AL-Qudis

Detectors	Optimal Threshold	Er	Er1	Er2
Sobel	14	0.000	0.000	0.000
Kirsch	60	0.008	0.001	0.007
Variance	17	0.000	0.000	0.000
Line	3	0.055	0.055	0.000

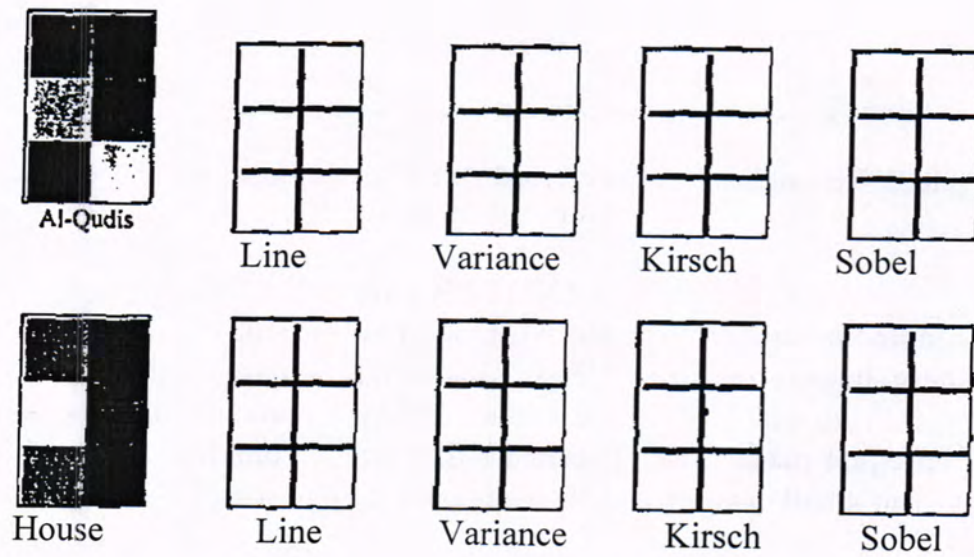


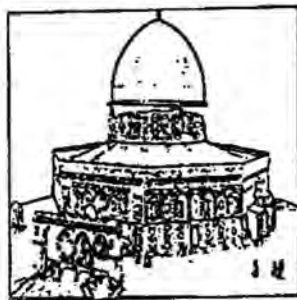
Figure -3: Simulated images and the results of edge detection methods at (tho) values



House



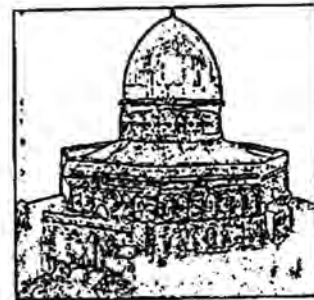
Qudis



Sobel



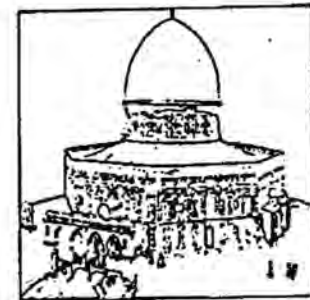
Kirsch



Line



Variance



Variance



Sobel



Kirsch



Line

Figure -4: Results Edge Detection Using Optimal Thresholds (tho)

REFERENCES

1. John C. Russ "The Image Processing ", handbook, fifth edition, North Carolina State University Materials Science and Engineering Department Raleigh, North Carolina (2007).
2. Ali A. D. AL-Zuky & Haidar Jawad M. AL-Taa'y, "Estimation Optimal Threshold Value for Image Edge Detection", Ibn Al-Haitham J. for Pure and Appl. Sci., vol.22(2),pp. 115-122 (2009).
3. Ali A. D. AL-Zuky & Haidar Jawad M. AL-Taa'y, "Edge Detection Using Sliding Window", Ibn Al- Haitham J. for Pure and Appl. Sci., vol.22(2),pp. 103-108 (2009).
4. Asmaa S. "Experimental Studies of Edge and Comer Detectors", M.Sc. Theses, National Computer Center, Institute of Higher Studies in Computer and Informatics (2002).
5. Bahram Javidi, "Image Recognition and Classification Algorithms, Systems, and Applications", University of Connecticut Storrs, Connecticut (2002).
6. Mitra Basu and Tin Kam Ho, "Data Complexity in Pattern Recognition ", Electrical Engineering Department, City College, City University of New York, USA (2006).
7. H.-H. Bock, Aachen W. Gaul, Karlsruhe M. Vichi, Rome, "Studies in Classification, Data Analysis, and Knowledge Organization"(2006).

Modified Ishikawa Iterative Sequence with Errors for Uniformly L-Lipschitzian Mappings

Eman M. Nemah

Department of Mathematics, College of Education (Ibn Al-Haitham), University of Baghdad.

Received 19/5/2010 – Accepted 20/6/2010

الخلاصة

. الهدف من هذا البحث هو دراسة التقارب الشديد لمتابعة تكرارات ايشكاوا المطورة الممزوجة بالخطأ للدوال لبشر. المنتظمة في فضاء بناخ الاملس بانتظام من نمط- q نتائجنا الأساسية هي تحسين وتعميم للنتائج التي اعلنها (Yen, Ngain and Jen) وآخرين.

ABSTRACT

In this paper, we consider the strong convergence of sequence of the modified Ishikawa iterative with mixed errors to a fixed point of uniformly L-Lipschitzian mapping in framework of q - uniformly smooth Banach space. Considered error terms are not necessarily summable.

Our results improve and generalize the recent results obtained by (Yen, Ngain and Jen) and some others.

INTRODUCTION AND PRELIMINARY DEFINITIONS

Let X be an arbitrary real Banach space with norm $\|\cdot\|$ and X^* be the dual space of X . The generalized duality mapping $J_q : X \rightarrow 2^{X^*}$ ($q > 1$) is defined by:

$$J_q(x) = \{f \in X^* : \langle x, f \rangle = \|x\|^q \text{ and } \|f\| = \|x\|^{q-1}\}, \quad (1.1)$$

where $\langle x, f \rangle$ denotes the value of the continuous linear function $f \in X^*$ at $x \in X$. Further, let C be a nonempty subset of X and T a self-mapping of C . $F(T)$ and $D(T)$ are set of fixed points and the domain of T , respectively.

The various mappings appearing in the Definition 1.1 have been studied widely and deeply by many authors; see e.g., [1-3] for more details.

Definition 1. Let C be a nonempty subset of Banach space X . A mapping $T : X \rightarrow X$ is called:

i. strictly pseudocontractive if for any $x, y \in C$, there exists $\lambda > 0$ and $j(x - y) \in J(x - y)$ such that

$$\langle Tx - Ty, j(x - y) \rangle \leq \|x - y\|^2 - \lambda \|x - y - (Tx - Ty)\|^2 \quad \dots(1.2)$$

ii. Lipschitz continuous if there exist a constant $L > 0$ such that

$$\|Tx - Ty\| \leq L\|x - y\| \quad \text{for all } x, y \in C \quad \dots(1.3)$$

iii. uniformly Lipschitzian if there exists a constant $L > 0$ such that

$$\|T^n x - T^n y\| \leq L\|x - y\| \quad \text{for all } x, y \in C, n \geq 1. \quad \dots(1.4)$$

We remark that a strictly pseudocontractive mapping is uniformly L-Lipschitzian with constant greater than 1 and $n=1$.

Definition 2. [3], [4, ch.IV.] Let X be a real Banach space. The modulus of smoothness of X is the function $p_x : [0, \infty) \rightarrow [0, \infty)$ defined by

$$p_x(\tau) = \frac{1}{2} \sup \{ \|x + y\| + \|x - y\| - 2 : \|x\| = 1, \|y\| \leq \tau \} \quad \dots(1.5)$$

X is uniformly smooth if and only if $\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{p_x(\tau)}{\tau} = 0$. Let $q > 1$. X is said to be q -uniformly smooth if there exists a constant $c > 0$ such that $p_x(\tau) \leq c\tau^q$.

Lemma 1. [5] Let X be a q -uniformly smooth Banach space and $J_q : X \rightarrow 2^{X^*}$ be a generalized duality mapping. Then there is a constant c_q such that

$$\|x + y\|^q \leq \|x\|^q + q \langle y, J_q(x) \rangle + c_q \|y\|^q, \quad \dots(1.6)$$

for all x and y in X and $J(x + y) \in J(x + y)$

Therefore, p -smooth space are sometimes referred to as Banach space smooth of power type p .

The Mann iterative process (with error) and the Ishikawa iterative process (with error) have been extensively applied to approximate the solution of nonlinear operator equations or fixed points of nonlinear mapping in Hilbert spaces or Banach spaces in the literature. See [3-13].

In 1974, Rhoades [12] established weak convergence theorems of the Mean sequence for strictly pseudocontractive mapping in Hilbert space.

In particular, he proved the following strong convergence results:

Theorem 1. [12] Let X be a real Hilbert space and C a nonempty compact convex subset of X . Let $T : C \rightarrow C$ be a strictly pseudocontractive mapping and let $\{\alpha_n\}$ be a real sequence satisfying

2.MAIN RESULT

Lemma 2.1. Let X be a real q -uniformly smooth Banach space and C be a nonempty convex subset of X with $C+C \subseteq C$, and $T:C \rightarrow C$ be a uniformly L -Lipschitzian mapping with constant $L>0$ such that $F(T) \neq \emptyset$. Let $\{u_n\}_{n=1}^\infty, \{v_n\}_{n=1}^\infty$ be bounded sequences in C and $\{\alpha_n\}_{n=1}^\infty, \{\beta_n\}_{n=1}^\infty$ be real sequences in $[0,1]$ satisfying the following conditions

$$(i) \sum_{n=1}^\infty \|u_n\| < \infty, (ii) \sum_{n=1}^\infty \|v_n\| < \infty, \text{ and } \sum_{n=1}^\infty \alpha_n < \infty.$$

Let $\{x_n\}$ be the sequence generated from an arbitrary $x_1 \in C$, by the modified Ishikawa iterative process (1.10) with errors. Then

$$(i) \|x_{n+1} - x^*\|^q \leq (1 + \delta_n) \|x_n - x^*\|^q + \theta_n, \forall n \geq 1, x^* \in F(T),$$

where

$$\delta_n = q\alpha_n(1+L+L^2) + \alpha_n^q c_q(1+qL(1+L) + c_q L^q(2+L)^{q-1}(1+L)),$$

and

$$\theta_n = q\alpha_n L \|x_n - x^*\|^{q-1} \|v_n\| + \alpha_n^q c_q^2 L^q (2+L)^{q-1} \|v_n\|^q + q \|u_n\| \|x_{n+1} - u_n - x^*\|^{q-1} + c_q \|u_n\|^q + \|v_n\| \|x_n - x^*\|^{q-1}.$$

(ii) There exists a constant $M>0$, $\left(e.g., M = e^{\sum_{n=1}^\infty \delta_n}\right)$ such that

$$\|x_{n+m} - x^*\|^q \leq M \|x_n - x^*\|^q + M \sum_{k=n}^{n+m-1} \theta_k, \forall n, m \geq 1, \forall x^* \in F(T).$$

Proof: (i) Let x^* be an arbitrary element in $F(T)$. Then it follows from (1.6) and (1.10) that

$$\begin{aligned} \|x_{n+1} - x^*\|^q &= \|(1-\alpha_n)x_n + \alpha_n T^n y_n + u_n - x^*\|^q \\ &= \|(1-\alpha_n)x_n + \alpha_n T^n y_n - x^* + u_n\|^q \\ &\leq \|(1-\alpha_n)x_n + \alpha_n T^n y_n - x^*\|^q + q \langle u_n, j_q(x_{n+1} - u_n - x^*) \rangle + c_q \|u_n\|^q \\ &\leq \|(1-\alpha_n)x_n + \alpha_n T^n y_n - x^*\|^q + q \|u_n\| \|x_{n+1} - u_n - x^*\|^{q-1} + c_q \|u_n\|^q \quad \dots(2.1) \end{aligned}$$

It follows from (1.6) that

$$\begin{aligned} \|(1-\alpha_n)x_n + \alpha_n T^n y_n - x^*\|^q &= \|x_n - x^* - \alpha_n(x_n - T^n y_n)\|^q \\ &\leq \|x_n - x^*\|^q - \alpha_n q \langle x_n - T^n y_n, j_q(x_n - x^*) \rangle + \alpha_n^q c_q \|x_n - T^n y_n\|^q \\ &\leq \|x_n - x^*\|^q + \alpha_n q \langle x_n - T^n y_n, j_q(x_n - x^*) \rangle + \alpha_n^q c_q \|x_n - T^n y_n\|^q \quad \dots(2.2) \end{aligned}$$

From (1.1) and (1.4), we have

$$\begin{aligned} \langle x_n - T^n y_n, j_q(x_n - x^*) \rangle &\leq \|x_n - T^n y_n\| \|j_q(x_n - x^*)\| \\ &= \|x_n - T^n y_n\| \|x_n - x^*\|^{q-1} \\ &\leq (\|x_n - x^*\| - \|T^n y_n - T^n x^*\|) \|x_n - x^*\|^{q-1} \\ &\leq (\|x_n - x^*\| + L \|y_n - x^*\|) \|x_n - x^*\|^{q-1} \\ &= \|x_n - x^*\|^q + L \|y_n - x^*\| \|x_n - x^*\|^{q-1}, \end{aligned}$$

and

$$\begin{aligned} \|y_n - x^*\| &= \|(1-\beta_n)x_n + \beta_n T^n x_n + v_n - x^*\| \\ &= \|(1-\beta_n)x_n + \beta_n T^n x_n + v_n - x^* - \beta_n x^* + \beta_n x^*\| \\ &= \|(1-\beta_n)(x_n - x^*) + \beta_n(T^n x_n - x^*) + v_n\| \\ &\leq (1-\beta_n)\|x_n - x^*\| + \beta_n\|T^n x_n - x^*\| + \|v_n\| \\ &\leq (1-\beta_n)\|x_n - x^*\| + \beta_n L \|x_n - x^*\| + \|v_n\| \\ &= (1-\beta_n + \beta_n L)\|x_n - x^*\| + \|v_n\| \\ &\leq (1+L)\|x_n - x^*\| + \|v_n\|, \end{aligned}$$

we have

$$\begin{aligned} \langle x_n - T^n y_n, j_q(x_n - x^*) \rangle &\leq \|x_n - x^*\|^q + L \|x_n - x^*\|^{q-1} ((1+L)\|x_n - x^*\| + \|v_n\|) \\ &= \|x_n - x^*\|^q + L(1+L)\|x_n - x^*\|^q + L \|x_n - x^*\|^{q-1} \|v_n\| \\ &= (1+L(1+L))\|x_n - x^*\|^q + L \|x_n - x^*\|^{q-1} \|v_n\| \quad \dots(2.3) \end{aligned}$$

From (1.4) and (1.6), we have

$$\begin{aligned} \|x_n - T^n y_n\|^q &= \|(x_n - x^*) - (T^n y_n - T^n x^*)\|^q \\ &\leq \|x_n - x^*\|^q - q \langle T^n y_n - T^n x^*, j_q(x_n - x^*) \rangle + c_q \|T^n y_n - T^n x^*\|^q \\ &\leq \|x_n - x^*\|^q + q \|T^n y_n - T^n x^*\| \|j_q(x_n - x^*)\| + c_q \|T^n y_n - T^n x^*\|^q \\ &\leq \|x_n - x^*\|^q + qL \|y_n - x^*\| \|x_n - x^*\|^{q-1} + c_q L^q \|y_n - x^*\|^q, \end{aligned}$$

and

$$\begin{aligned}
 \|y_n - x^*\|^q &\leq \left((1+L)\|x_n - x^*\| + \|v_n\| \right)^q \\
 &= \left(\left(\frac{2+L}{2+L} \right) (1+L)\|x_n - x^*\| + \left(\frac{2+L}{2+L} \right) \|v_n\| \right)^q \\
 &\leq (2+L)^q \left(\frac{1+L}{2+L} \|x_n - x^*\|^q + \frac{1}{2+L} \|v_n\|^q \right) \\
 &\leq (2+L)^{q-1} (1+L) \|x_n - x^*\|^q + (2+L)^{q-1} \|v_n\|^q,
 \end{aligned}$$

we have the following estimates:

$$\begin{aligned}
 \|x_n - T^n y_n\|^q &\leq \|x_n - x^*\|^q + qL \|y_n - x^*\| \|x_n - x^*\|^{q-1} + c_q L^q \|y_n - x^*\|^q \\
 &\leq \|x_n - x^*\|^q + qL^q \left((1+L)\|x_n - x^*\| + \|v_n\| \right) \|x_n - x^*\|^{q-1} \\
 &\quad + c_q L^q \left((2+L)^{q-1} (1+L) \|x_n - x^*\|^q + (2+L)^{q-1} \|v_n\|^q \right) \\
 &= \|x_n - x^*\|^q + qL(1+L) \|x_n - x^*\|^q + qL \|v_n\|^q \|x_n - x^*\|^{q-1} \\
 &\quad + c_q L^q (2+L)^{q-1} (1+L) \|x_n - x^*\|^q + c_q L^q (2+L)^{q-1} \|v_n\|^q \\
 &= \left(1 + qL(1+L) + c_q L^q (2+L)^{q-1} (1+L) \right) \|x_n - x^*\|^q \\
 &\quad + qL \|v_n\| \|x_n - x^*\|^{q-1} + c_q L^q (2+L)^{q-1} \|v_n\|^q. \tag{2.4}
 \end{aligned}$$

Consequently from (2.1) - (2.4), we have

$$\begin{aligned}
 \|x_{n+1} - x^*\|^q &\leq \|x_n - x^*\|^q + q\alpha_n \left[(1+L(1+L)) \|x_n - x^*\|^q + L \|x_n - x^*\|^{q-1} \|v_n\| \right] \\
 &\quad + \alpha_n^q c_q \left[(1+qL(1+L) + c_q L^q (2+L)^{q-1} (1+L)) \|x_n - x^*\|^q \right. \\
 &\quad \left. + qL \|v_n\| \|x_n - x^*\|^{q-1} + c_q L^q (2+L)^{q-1} \|v_n\|^q \right] + q \|u_n\| \|x_{n+1} - u_n - x^*\|^{q-1} + c_q \|u_n\|^q \\
 &= (1 + \delta_n) \|x_n - x^*\|^q + \theta_n.
 \end{aligned}$$

Therefore (i) is valid. ■

Proof (ii) It follows from conclusion (i) that for all $n, m \geq 1$ and $x^* \in F(T)$.

$$\begin{aligned}
 \|x_{n+m} - x^*\|^q &\leq (1 + \delta_{n+m-1}) \|x_{n+m-1} - x^*\|^q + \theta_{n+m-1} \\
 &\leq (1 + \delta_{n+m-1}) (1 + \delta_{n+m-2}) \|x_{n+m-2} - x^*\|^q + (1 + \delta_{n+m-1}) \theta_{n+m-2} + \theta_{n+m-1} \\
 &\leq (1 + \delta_{n+m-1}) (1 + \delta_{n+m-2}) (1 + \delta_{n+m-3}) \|x_{n+m-3} - x^*\|^q \\
 &\quad + (1 + \delta_{n+m-1}) (1 + \delta_{n+m-2}) \theta_{n+m-3} + (1 + \delta_{n+m-1}) \theta_{n+m-2} + \theta_{n+m-1} \\
 &\leq \dots
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&\leq e \sum_{k=n}^{n+m-1} \delta_k \|x_n - x^*\|^q + e \sum_{k=n}^{n+m-1} \delta_k \sum_{k=n}^{n+m-1} \theta_k \\
&\leq M \|x_n - x^*\|^q + M \sum_{k=n}^{n+m-1} \theta_k,
\end{aligned}$$

where $M = \sum_{k=n}^{n+m-1} \delta_k$. This shows that conclusion (ii) is also valid. ■

Theorem 2.1. Let X be real q -uniformly smooth Banach space and C be a nonempty closed convex subset of X with $C+C \subseteq C$, and $T: C \rightarrow C$ be an uniformly L -Lipschitzian mapping with constant $L > 0$ such that $F(T) \neq \emptyset$. Let $\{u_n\}_{n=1}^{\infty}, \{v_n\}_{n=1}^{\infty}$ be bounded sequences in C and $\{\alpha_n\}_{n=1}^{\infty}, \{\beta_n\}_{n=1}^{\infty}$ be real sequences in $[0,1]$ satisfying the following conditions

$$(i) \sum_{n=1}^{\infty} \|u_n\| < \infty, (ii) \sum_{n=1}^{\infty} \|v_n\| < \infty, \text{ and } \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n < \infty.$$

Let $\{x_n\}$ be the sequence generated from an arbitrary $x_1 \in C$, by the modified Ishikawa iterative process (1.10) with errors. Then $\{x_n\}$ converges strongly to a fixed point of T if and only if $\{x_n\}$ is bounded and

$$\liminf_{n \rightarrow \infty} d(x_n, F(T)) = 0,$$

where $d(x_n, F(T))$ is the distance from x_n to set $F(T)$.

Proof Suppose that the sequence (1.10) converges strongly to a fixed point of T . Thus $\{x_n\}$ is bounded (since every converges sequence is bounded) and $\liminf_{n \rightarrow \infty} d(x_n, F(T)) = 0$.

Assume that $\{x_n\}$ is bounded and $\liminf_{n \rightarrow \infty} d(x_n, F(T)) = 0$. To show that $\{x_n\}$ converges strong to a fixed point of T .

From Lemma 2.1 (i), we get

$$\|x_{n+1} - x^*\|^q \leq (1 - \delta_n) \|x_n - x^*\|^q + \theta_n, \quad \forall n \geq 1, x^* \in F(T)$$

where

$$\delta_n = q\alpha_n(1+L+L^2) + \alpha_n^q c_q(1+qL(1+L) + c_q L^q(2+L)^{q-1}(1+L))$$

and

$$\begin{aligned}
\theta_n = & q\alpha_n L \|x_n - x^*\|^{q-1} \|v_n\| + \alpha_n^q c_q^2 L^q (2+L)^{q-1} \|v_n\|^q + q \|u_n\| \|x_{n+1} - u_n - x^*\|^{q-1} \\
& + c_q \|u_n\|^q + \|v_n\| \|x_n - x^*\|^{q-1}.
\end{aligned}$$

Since $\sum_{n=1}^{\infty} \|u_n\| < \infty$ and $\sum_{n=1}^{\infty} \|v_n\| < \infty$, imply $\sum_{n=1}^{\infty} \|u_n\|^q < \infty$ and $\sum_{n=1}^{\infty} \|v_n\|^q < \infty$.

We have $\{x_n\}$ and $\{u_n\}$ are bounded. Thus, there is a number $W > 0$ such that

$$\|x_{n+1} - u_n - x^*\| \leq W \text{ and } \|x_n - x^*\| \leq W, \forall n \geq 1.$$

Hence

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} \theta_n &\leq \sum_{n=1}^{\infty} \left((qL+1)W^{q-1}\|v_n\| + c_q^2 L^q (2+L)^{q-1} \|v_n\|^q + q\|u_n\|W^{q-1} + c_q\|u_n\|^q \right) \\ &\leq (qL+1)W^{q-1} \sum_{n=1}^{\infty} \|v_n\| + c_q^2 L^q (2+L)^{q-1} \sum_{n=1}^{\infty} \|v_n\|^q + qW^{q-1} \sum_{n=1}^{\infty} \|u_n\| + c_q \sum_{n=1}^{\infty} \|u_n\|^q < \infty \end{aligned}$$

and, we have

$$\sum_{n=1}^{\infty} \delta_n \leq q(1+L+L^2) \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n + c_q \left(1+qL(1+L) + c_q L^q (2+L)^{q-1} (1+L) \right) \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n^q < \infty.$$

This, implies that

$$\|x_{n+1} - x^*\|^q \leq (1+\delta_n)\|x_n - x^*\|^q + \theta_n \leq \|x_n - x^*\|^q + \delta_n W^q + \theta_n. \quad \dots(2.5)$$

Now it is clear that

$$(d(x_{n+1}, F(T)))^q \leq (d(x_n, F(T)))^q + \delta_n W^q + \theta_n.$$

By Lemma 1.2 we note that the sequence $\{\|x_n - x^*\|^q\}$ converges, so as the sequence $\{d(x_n, F(T))\}$. By Lemma 1.2 again, we obtain that $\lim_{n \rightarrow \infty} (d(x_n, F(T)))^q$ exists, so does $\lim_{n \rightarrow \infty} d(x_n, F(T))$. Since $\liminf_{n \rightarrow \infty} d(x_n, F(T)) = 0$, this implies that $\lim_{n \rightarrow \infty} d(x_n, F(T)) = 0$.

We claim that $\{x_n\}$ is a Cauchy sequence. From Lemma 2.1 (ii), there exists a constant $M > 0$ such that

$$\|x_{n+m} - x^*\| \leq M \|x_n - x^*\|^q + M \sum_{k=n}^{n+m-1} \theta_k, \forall n, m \geq 1, \forall x^* \in F(T).$$

Since $\lim_{n \rightarrow \infty} d(x_n, F(T)) = 0$ and $\sum_{n=1}^{\infty} \theta_n < \infty$, for an arbitrary $\varepsilon > 0$, there exists an integer $N_1 \geq 1$ such that for each $n \geq N_1$

$$d(x_n, F(T)) < \left(\frac{\varepsilon}{3M} \right)^{1/q} \square \frac{1}{2^{(q-1)/q}}, \text{ and } \sum_{k=n}^{\infty} \theta_k < \frac{\varepsilon}{6M} \square \frac{1}{2^{q-1}}.$$

Also,

$$d(x_{N_1}, F(T)) < \left(\frac{\varepsilon}{3M} \right)^{1/q} \square \frac{1}{2^{(q-1)/q}}.$$

Therefore there exists an $x_1^* \in F(T)$ such that

$$d(x_{N_1}, x_1^*) < \left(\frac{\varepsilon}{3M}\right)^{1/q} \square \frac{1}{2^{(q-1)/q}}.$$

Hence, by Jensen's Inequality, we obtain that

$$\|x_{n+m} - x_n\|^q \leq 2^{q-1} \left(\|x_n - x_1^*\|^q + \|x_{n+m} - x_1^*\|^q \right) \quad \dots(2.6)$$

Since for all $n \geq N_1$, we have

$$\begin{aligned} \|x_n - x_1^*\|^q &\leq M \|x_{N_1} - x_1^*\|^q + M \sum_{k=N_1}^n \theta_k \\ &\leq M \|x_{N_1} - x_1^*\|^q + M \sum_{k=N_1}^{\infty} \theta_k \\ &\leq M \frac{\varepsilon}{3M} \frac{1}{2^{q-1}} + M \frac{\varepsilon}{6M} \frac{1}{2^{q-1}} \leq \frac{\varepsilon}{2} \square \frac{1}{2^{q-1}}. \end{aligned}$$

Therefore

$$\begin{aligned} \|x_{n+m} - x_1^*\|^q &\leq M \|x_{N_1} - x_1^*\|^q + M \sum_{k=N_1}^{n+m-1} \theta_k \\ &\leq M \|x_{N_1} - x_1^*\|^q + M \sum_{k=N_1}^{\infty} \theta_k \\ &\leq M \frac{\varepsilon}{3M} \frac{1}{2^{q-1}} + M \frac{\varepsilon}{6M} \frac{1}{2^{q-1}} \\ &= \frac{\varepsilon}{2} \square \frac{1}{2^{q-1}}, \end{aligned}$$

From (2.6), we get

$$\|x_{n+m} - x_1^*\|^q \leq 2^{q-1} \left(\frac{\varepsilon}{2} \square \frac{1}{2^{q-1}} + \frac{\varepsilon}{2} \square \frac{1}{2^{q-1}} \right) = \varepsilon, \quad \forall n \geq N_1, m \geq 1.$$

This show that $\{x_n\}$ is a Cauchy sequence. Since the space X is complete, $\lim_{n \rightarrow \infty} x_n$ exists.

Therefore, we may assume that $\lim_{n \rightarrow \infty} x_n = x^*$ and it is easy to show that is a fixed point of T . ■

REFERENCES

- 1- Chang S.S., "Some results for asymptotically pseudo-contractive mappings and asymptotically nonexpansive mappings", *Proc. Amer. Math. Soc.*, Vol. 129, no.3, pp. 845-853, (2001).
- 2- Moore C. and Nnoli B.V.C., "Iterative sequence for asymptotically demi-contractive mappings in Banach spaces" *J. Math. Anal. Math. Apple.*, Vol. 302, no.2, pp. 557-562, (2005).
- 3- Kamil S. K., "Adaptive Mann iterations for nonlinear accretive and pseudocontractive operator equations" *Math. Comm.*, Vol. 13, pp. 33-44, (2008).
- 4- Deville R., Godrfroy G., Zizler V. *Smoothness and Renormings in Banach space*, Pitman Monographs and surveys in pure and Applied Mathematics, Longman Scientific and Technical, Harlow, Uk (1993).
- 5- Xu Z.B. and Roach G., "Charachteristic inequalities of uniformly convex and uniformly smooth Banach spaces" *J. Math. Anal. Math. Apple.*, Vol. 157, pp. 189-210, (1991).
- 6- Lin L.S., "Ishikawa and Mann Iterative process with errors for nonlinear strongly accretive mapping in Banach spaces" *J. Math. Anal. Math. Apple.*, Vol. 194, pp. 114-125, (1994).
- 7- Deng L. and Ding X.P., "Iterative approximation of Lipschitz strictly pseudocontractive mappings in uniformly smooth Banach spaces" *Nonlinear Anal.TMA*, Vol. 24, pp. 981-987, (1995).
- 8- Chang S.S., Cho Y.J., Lee B.S. and Kang S.M., "Iterative approximation of fixed points and solution for strongly accretive and strongly pseudocontractive mapping in Banach spaces" *J. Math. Anal. Apple.*, Vol. 224, pp. 149-165, (1989).
- 9- Zeng L.C., "Iterative approximation of solution to nonlinear equations of strongly accretive operator in Banach spaces" *Nonlinear Anal.TMA*, Vol. 31, pp. 589-598, (1998).
- 10-Lin Q.H., "Iterative sequence for asymptotically quasi-nonexpansive mapping with error member" *J. Math. Anal. Math. Apple.*, Vol. 259, pp. 18-24, (2001).
- 11-Zeng L.C., "Iterative approximation of solution to nonlinear equations involving m-accretive operators in Banach space" *J. Math. Anal. Apple.*, Vol. 270, pp. 319-331, (2002).
- 12-Rhoades B.E., "Fixed point iterations using infinite matrices" *Trans. Amer. Math. Soc.*, Vol. 196, pp. 161-176, (1974).
- 13-Tan K.K. and Xu H.K., "Approximating fixed points of nonexpansive mappings by the Ishikawa iteration process" *J. Math. Anal. Appl.*, Vol. 178, pp. 301-308, (1993).
- 14-Osilike M.O. and Udomene A., "Demiclosedness principle and convergence theorems for strictly pseudocontractive mappings of

- Browder-Petryshyn type" J. Math. Anal. Appl., Vol. 256, pp. 431-445, (2001).
- 15-Browder F.E. and Petryshyn W.V., "Construction of fixed point of nonlinear mappings in Hilbert space" J. Math. Anal. Appl., Vol. 20, pp. 197-228, (1967).
- 16-Lin Y.C., Wong N.C. and Yao J.C., "Strong convergence theorem of Ishikawa Iteration Process with error for fixed point of Lipschitz continuous mapping in Banach spaces" Taiw. J. Math., Vol. 10, no.2, pp. 543-552, (2006).

the conditions (i) $\alpha_0 = 1$; (ii) $\sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n = \infty$; (iii) $\lim_{n \rightarrow \infty} \alpha_n = \alpha < 1$. Then sequence $\{x_n\}$ generated from an arbitrary $x_0 \in C$ by the Mann iterative process

$$x_{n+1} = (1 - \alpha_n)x_n + \alpha_n T x_n \quad n \geq 0 \quad \dots(1.7)$$

converges strongly to a fixed point of T.

In 2001, Osilile and Udomene [14] improved, unified and developed the above Theorem 1.2 and Browder petryshinu's corresponding result [15] in two aspects:

- i. Hilbert space are extended to the setting of q- uniformly smooth Banach spaces ($q > 1$);
- ii. Mann iterative is extended to the case of Ishikawa iterative process.

Theorem 2. [14.Theorem 2] Let X be a real q- uniformly smooth Banach space which is also uniformly convex. Let C be a nonempty closed convex subset of X and $T : C \rightarrow C$ be a strictly pseudocotractive mapping with a nonempty fixed point set F(T). Let $\{\alpha_n\}$ and $\{\beta_n\}$ be real sequence in $[0, 1]$ satisfying the conditions :-

$$i. \quad 0 < a \leq \alpha_n^{q-1} \leq b \leq \left(q \lambda^{q-1} / c_q \right) (1 - \beta_n), \quad \forall n \geq 1 \text{ and for some constant } a, b \in (0, 1);$$

$$ii. \quad \sum_{n=1}^{\infty} \beta_n^{\tau} < \infty, \text{ where } \tau = \min \{1, (q-1)\}.$$

If $\{x_n\}$ is the sequence generated from an arbitrary $x_1 \in C$ by the Ishikawa iterative process

$$\begin{aligned} y_n &= (1 - \beta_n)x_n + \beta_n T x_n, \\ x_{n+1} &= (1 - \alpha_n)x_n + \alpha_n T y_n, \quad n \geq 1. \end{aligned} \quad \dots(1.8)$$

then $\{x_n\}$ converges weakly to a fixed point of T.

In 2003, Lin [6] extended Theorem 1.1 and Theorem 1.2 by establishing strong convergence Theorem of Ishikawa iterative process for Lipschitz continuous mappings in real q- uniformly smooth Banach space. Very recently, Yen, Nagi and Jen [16] extended some results of Lin [6] by establish the sufficient and necessary conditions for the strong convergence of $\{x_n\}$ in to a fixed point of T. Namely, Lin [6] proved the following :-

Theorem 3. Let $q > 1$ and X be a real q -uniformly smooth Banach space which is also uniformly convex. Let C be a nonempty closed convex subset of X with $C + C \subseteq C$, and $T : C \rightarrow C$ be a Lipschitz continuous mapping with constant $L > 0$ such that $F(T) \neq \emptyset$. Let $\{u_n\}$ and $\{v_n\}$ be bounded sequences in C and $\{\alpha_n\}, \{\beta_n\}$ be real sequences in $[0, 1]$ satisfying the conditions

$$(i) \sum_{n=1}^{\infty} \|u_n\| < \infty, (ii) \sum_{n=1}^{\infty} \|v_n\| < \infty, (iii) \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n < \infty.$$

If $\{x_n\}$ is the sequence generated from an arbitrary $x_1 \in C$ by the Ishikawa iterative process with errors:

$$\begin{aligned} y_n &= (1 - \beta_n)x_n + \beta_n T x_n + v_n, \\ x_{n+1} &= (1 - \alpha_n)x_n + \alpha_n T y_n + u_n, \quad n \geq 1, \end{aligned} \quad \dots(1.9)$$

then $\{x_n\}$ converges weakly to a fixed point of T if and only if $\{x_n\}$ bounded and

$$\liminf_{n \rightarrow \infty} d(x_n, F(T)) = 0,$$

where $d(x_n, F(T))$ is the distance between x_n and set $F(T)$.

The purpose in this paper is to study further the existence solutions of convergence problem of Ishikawa iterative processes with mixed errors for a class of accretive type variation inclusion in arbitrary real spaces. The results presented in this paper not only extend and improve Theorem 1.3 for modified Ishikawa iterative process with errors defined by

$$\begin{aligned} x_1 \in C, \quad y_n &= (1 - \beta_n)x_n + \beta_n T^n x_n + v_n, \\ x_{n+1} &= (1 - \alpha_n)x_n + \alpha_n T^n y_n + u_n, \quad n \geq 1. \end{aligned} \quad \dots(1.10)$$

of uniformly Lipschitzian mapping. Also our results improve and generalize Theorem 1.1, Theorem 1.2 and many others. Our arguments will involve certain new idea and techniques those methods that already existed in the known Literature.

The following Lemma will be useful in the sequel.

Lemma 2. [13] Let $\{a_n\}_{n=1}^{\infty}$ and $\{b_n\}_{n=1}^{\infty}$ be sequence of nonnegative real numbers such that $\sum_{n=1}^{\infty} b_n < \infty$ and $a_{n+1} \leq a_n + b_n, \forall n \geq 1$. Then $\lim_{n \rightarrow \infty} a_n$ exists.

An Analytical Study of the Middle Troposphere in a Heavy Rainstorm Over Iraq

Natiq A. Zaki

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

Received 19/11/2008– Accepted 22/3/2010

الخلاصة

في يوم 6 كانون الثاني 1993 هطلت أمطار غزيرة فوق معظم مناطق العراق. يهدف هذا البحث إلى تحليل الوضع السايونوتيكي لهذه العاصفة المطرية لتحديد أهم مسبباتها. لقد تم استخدام الخرائط الطباقية السطحية وخرائط المستويات الضغطية 500 و 700 مليبار مع بيانات الارصاد للجو العلوي (الراديو سوند) ليوم العاصفة وليوم قبله ويوم بعده. لقد أشارت نتائج التحليل إلى أن من أهم مسببات العاصفة المطرية هما المنخفض الجوي السوداني والمنخفض الجوي فوق البحر الأبيض المتوسط. كما دلت النتائج على أن المناطق التي هطلت فيها الأمطار بغزارة كانت تقريبا تحت موقع التيار النفاث شبه الاستوائي.

ABSTRACT

On the 6th of January 1993, a heavy rain event occurred over most parts of Iraq. The aim of paper is to analyze the synoptic situation of this rain storm to determine its main cause. Surface, 500 mb and 700 mb weather charts along with radiosonde upper air data were analyzed for the day of the event and the day before and the day after. Results of analysis showed the main cause of the heavy rain events were the Sudanese and the Mediterranean low pressure systems. The results also indicted that area of the heavy rainfall was nearly underneath the position of the sub-tropical jet stream.

INTRODUCTION

A heavy rainstorm over most parts of Iraq occurred on the 6th of January 1993, with the heaviest rainfall is concentrated in the triangle whose apex are Baghdad, Ramadi, and Samarra. Records showed that the total amount of rainfall was 81.6 mm in Baghdad less than two days [1].

An analysis of the weather systems that affect Iraq [2] showed that there are two main types causing rainfall: a single weather system where there is only one pressure center that exist, and a combined system with two pressure centers from two different sources.

Another study of the variations in rainfall amounts associated with different weather systems affecting Iraq [3] indicated that the Sudanese low pressure system affects most frequently central and southern Iraq in all seasons as well as on annual basis, while in the north, warm fronts predominate in winter and local depression become more frequent in both spring and autumn.

The jet stream associated with fronts is a narrow belt of strong wind just below the troposphere with much lighter wind around [4,5]. The jet stream is important because of the effects on the strong and localized acceleration of flow often associated with them [6,7]. The sub-tropical

jet stream is a very strong westerly winds not associated with fronts occur near the tropopause in sub-tropics when the horizontal gradients in the tropopause is mostly marked [8].

The aim of this research is to analyze the synoptic situation in the middle tropopause of the heavy rainstorm that occurred on the 6th of January 1993 over Iraq. Analysis of surface, 700 mb, and 500 mb charts was carried out along with locating the position of the jet stream.

MATERIALS AND METHODS

The data and synoptic charts used in this work include: the surface, 700 mb, and 500 mb charts for the 5th, 6th, and 7th of January 1993 and for 00Z and 12Z; the upper level charts for the 6th and 7th of the same period. All these charts were provided by the Iraqi Meteorological organization. Synoptic analysis were carried out for all these charts.

RESULTS AND DISCUSSION

a) Surface charts

Figure (1) shows the 0000 hrs surface chart for the 6th of January 1993, its is seen that the Sudanese depression was advancing towards north east from the Red Sea. On the next day, i.e. 7th of January the center of the low was located on the eastern side of the Mediterranean and parts of Palestine and Lebanon (as indicated in figure (2). As illustrated in figure (3), on the third day, the center has moved northward to cover Syria, southern Turkey with a secondary low centered on the northern part of Saudi Arabia and covered some parts of southern Iraq. On that day the center of Iraq was under the influence of a high pressure system located over Iran.

These surface charts do not show the effect of the Sudanese low over central Iraq that has caused the heavy rain event that occurred on the 6th of January.

b) The 700 mb charts

Figure (4) shows the situation of the 700 mb level for the 0000 hrs of the 5th of January. It is seen that there are three low contours centers at 3000 m potential height; the first one was over the eastern Mediterranean, with relatively warm air more than -5 C, the second center extended over northern Spain and eastern Turkey with air temperature less than -10 C, and the third center lied over the Caspian sea region with a temperature less than -10 C. The wind was light at these low centers.

After 12 hrs, the Mediterranean low center disappeared (see fig 5), and the wind intensified at the other lows. The temperature remained relatively the same.

On the 0000 hrs of the next day, the 6th of January, the area of the low centers has increased (see figure 6) to cover the eastern Mediterranean, Syria, northern Iraq, and nearly all Turkey with convergence and intensification of wind. A cold air mass moved from northern Turkey to the south. A decrease of 10 C occurred in the temperature in a 12 hrs time (see figure 7). The height of the low centers decreased by about 140 m. Also, an extension of the low, moved eastward to cover central and northern Iraq with convergence in western and central Iraq.

Figure (8) shows the situation of the 7th of January. On that day, the depression remained almost in its position. A ridge of high pressure was developed which has affected the central and southern parts of Iraq. On the same day but after 12 hrs, the depression remained in its position (see figure 9) but the convergence in central Iraq began weakening and the mixing of the air masses continued with a weakening temperature gradient too.

c) The 500 mb charts

Figure (10) shows the 500 mb chart for the 0000 hrs of the 5th of January. It is seen that there were two depressions, one was over the eastern part of the Mediterranean whose center lied in the 5520 m height, and the second depression lied over eastern Turkey whose height was less than 5490 m. The situation after 12 hrs is shown in figure 11. It seems that the position of the depression center over Turkey lied on the eastern part of that country but the its height was lower than that of figure (10). At 0000 hrs of the next day (the 6th of January), as seen in figure (12), a low level pressure trough deepened and extended south west towards north Egypt and north eastern parts of Libya. At 1200 hrs of the same day, figure (13) shows that the depression has moved eastward. Finally figure (14) illustrate the situation after 12 hrs, i.e. on the 0000hr of the 7th of January, the low over central Iraq started to be affected by a ridge of high pressure system which was located over the Arabian Peninsula and the center of depression moved westward.

d) The Jet Stream

Radiosonde data obtained from the Iraqi Meteorological Organization were used to locate the position of the Jet stream. It was found that the axis of the jet stream was between 250 to 300 mb height on the 6th of January. The axis of the maximum wind direction on the same day at 0000 hrs was 240° with a speed of 80 m/s passing south of Baghdad. Later, at 1200 hrs, the position of the jet stream was over Baghdad with the same speed but the direction was slightly changed to 230°. On the next day, the jet stream moved to south of Baghdad with a maximum speed of 120 m/s and a direction of 230°.

Surface, 700 mb, and 500 mb charts and Radiosonde data were used to analyze the synoptic situation of the heavy rain event occurred over Iraq

on the 6th of January 1993. The results showed that Sudanese low and the Mediterranean low were the main cause of the heavy rain event that have occurred over most parts of Iraq on the 6th of January 1993. The center of heavy rainfall was over triangle whose apex were Baghdad, Ramadi, and Samarra and this area was nearly under the position of sub-tropical jet stream on that day.

Table -1: Rain fall amount on the 6th of January 1993 for selected Iraqi Meteorological stations [1].

Station	St. No.	Latitude (deg)	Longitude (deg)	Elevation (m)	Rain fall (mm)
Baghdad	650	32.12	44.14	31.7	81.6
Samarra	635	34.11	43.50	69.5	19.0
Khanaqin	637	34.18	45.26	202.0	21.4
Kerbala	656	32.37	44.01	29.0	19.4
Haditha	634	34.04	42.44	108.7	13.6
Tikrit	633	34.35	44.18	107.0	11.1
Hilla	657	32.24	44.26	27.0	22.3

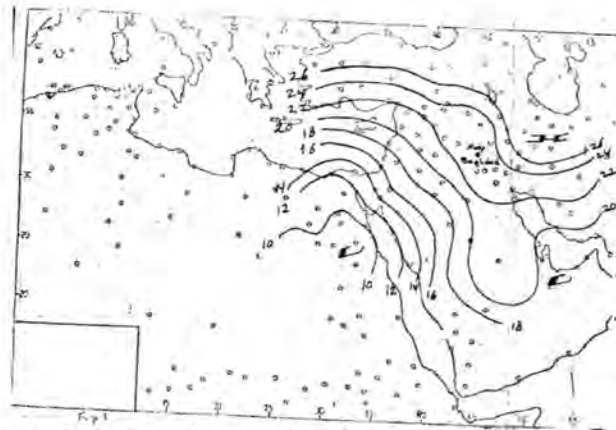


Figure -1: Surface chart for the 6th of January 1993, 0000 hr.

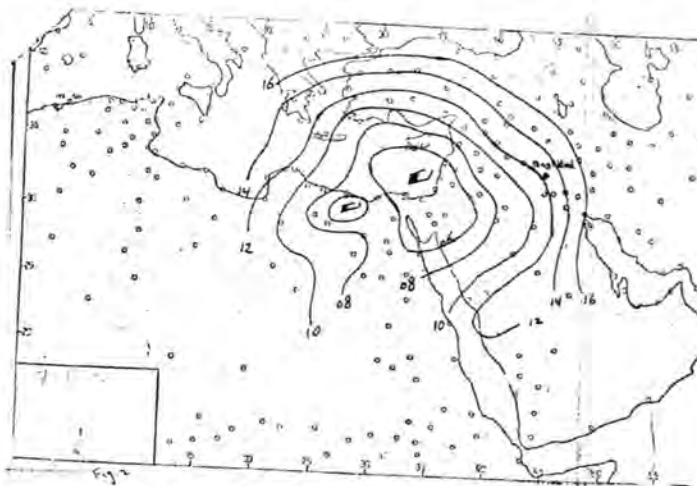


Figure -2: Surface chart for the 7th of January 1993, 0000 hr.

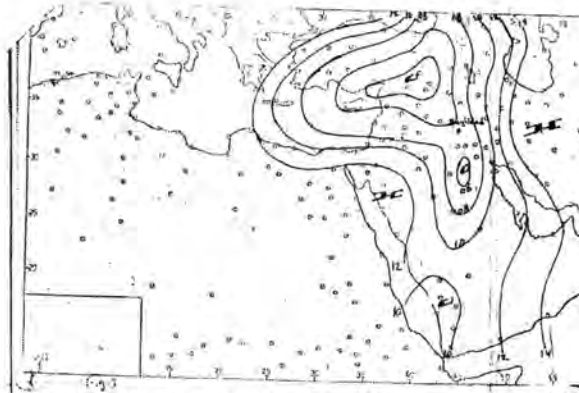


Figure -3: Surface chart for the 8th of January 1993, 0000 hr.

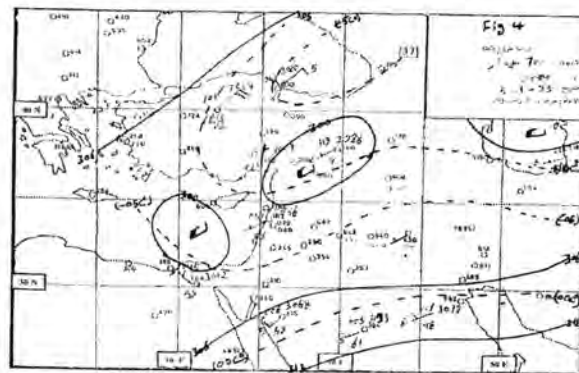


Figure -4: 700 mb chart for the 5th of January 1993, 0000 hr.

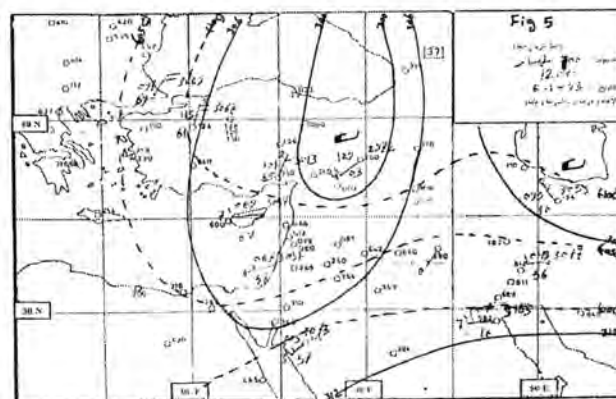


Figure -5: 700 mb chart for the 5th of January 1993, 1200 hr.

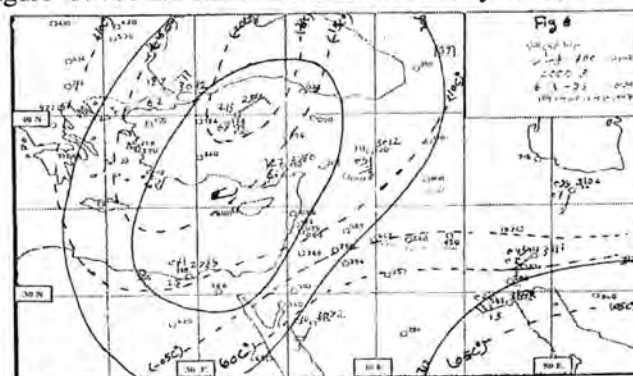


Figure -6: 700 mb chart for the 6th of January 1993, 0000 hr.

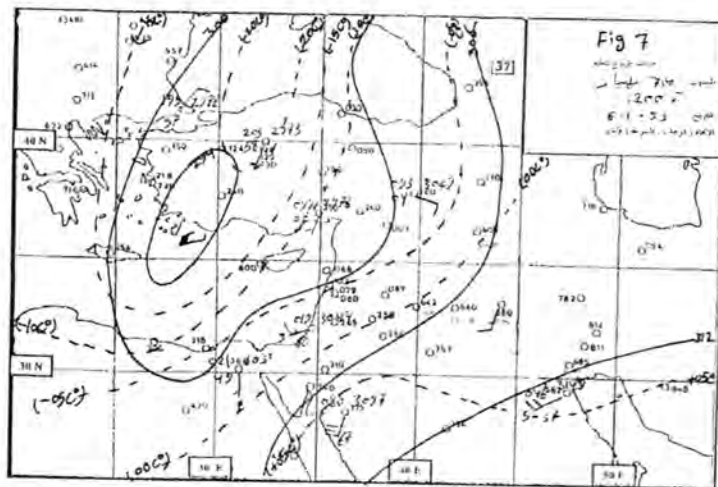


Figure -7: 700 mb chart for the 6th of January 1993, 1200 hr.

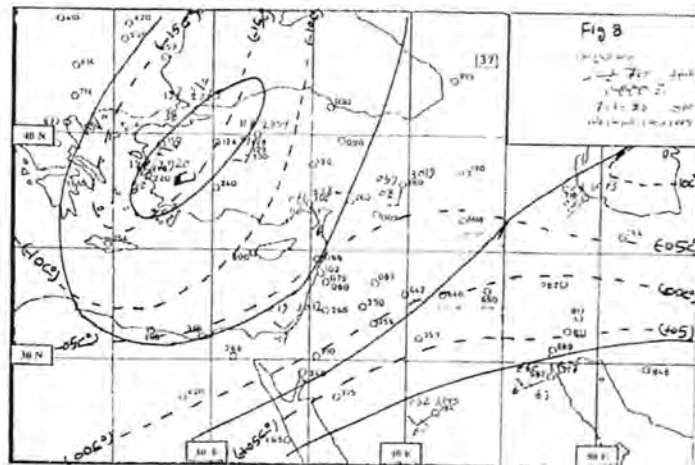


Figure -8: 700 mb chart for the 7th of January 1993, 0000 hr.

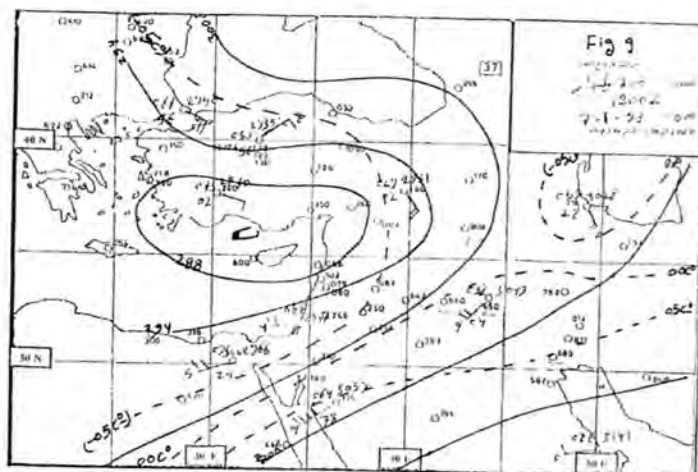


Figure -9: 700 mb chart for the 7th of January 1993, 1200 hr.

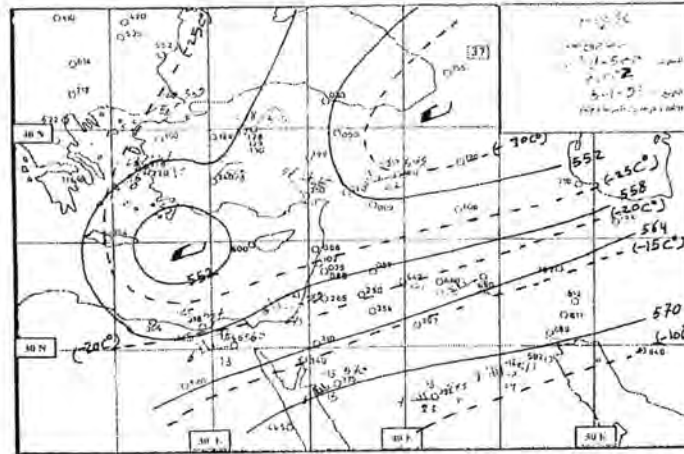


Figure -10: 500 mb chart for the 5th of January 1993, 0000 hr.

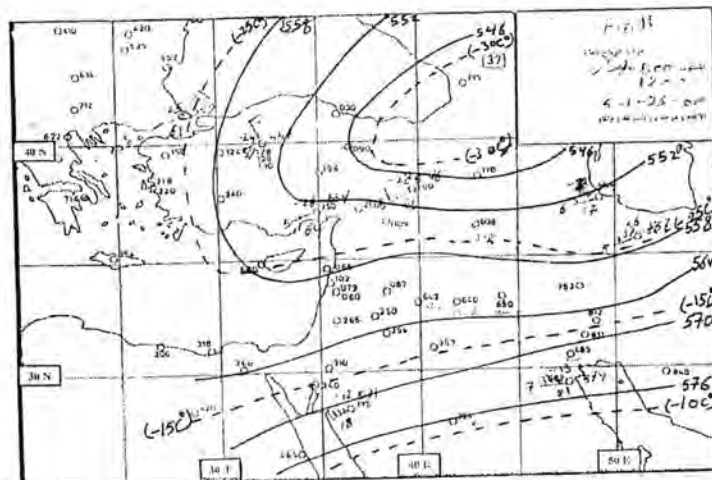


Figure -11: 500 mb chart for the 5th of January 1993, 1200 hr.

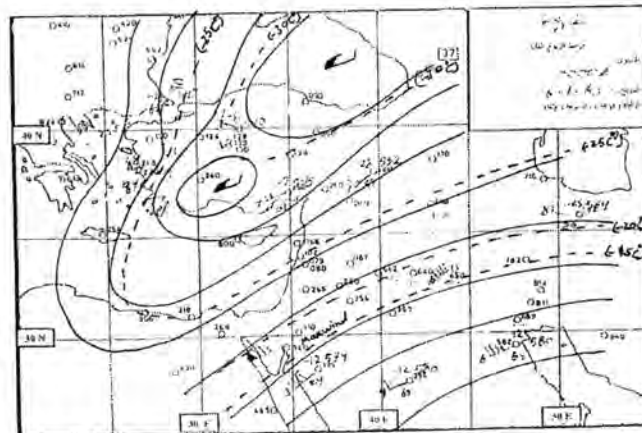


Figure -12: 500 mb chart for the 6th of January 1993, 0000 hr.

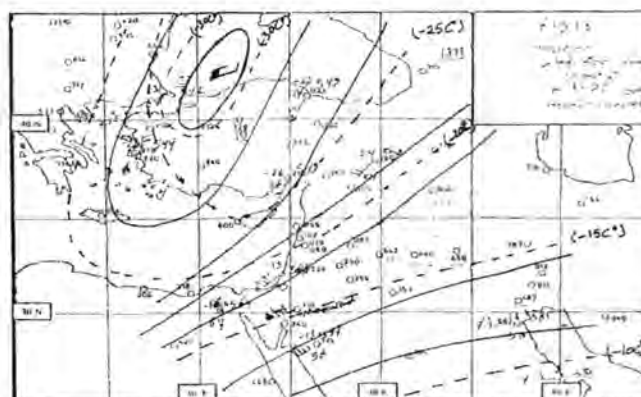


Figure -13: 500 mb chart for the 6th of January 1993, 1200 hr.

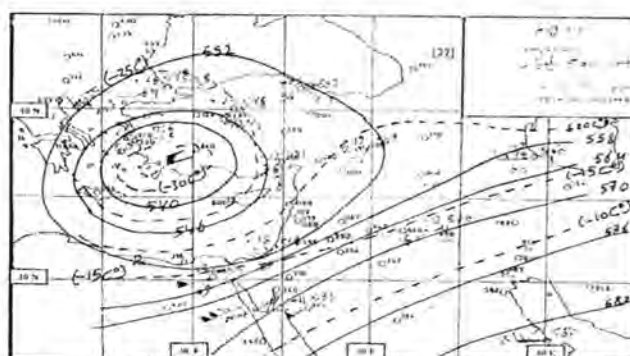


Figure -14: 500 mb chart for the 7th of January 1993, 0000 hr.

REFERENCES

1. Meteorological records, surface and upper air maps. Iraqi Meteorological Organization, Baghdad, Iraq. Personal communication.
2. Al-Naimi, R. H. and S. K. Abdul Wahab: Prediction of weather systems movements affecting the country (Iraq). Al-Mustansiriyah J. of Science, Vol. 2, No. 1, 1-12, (1990). (in Arabic).
3. Zaki, N.A. and A. Al-Naimi: Al-Mustansiriyah J. of Science, Vol. 4, (1993).
4. MacIntosh, D. H. and A.S. Thom: Essentials of Meteorology, Longman Press, London (1976).
5. Saha, K.: The Earth Atmosphere, Its Physics and Dynamics, Springer, (2008)
6. Martin, J. E.: Mid-Latitude Atmospheric Dynamics, John Wiley and Sons Ltd. (2006).
7. Lin, Y.: Mesoscale Dynamics, Cambridge university Press (2007).
8. Romi T. O. and N. A. Zaki: The variation of wind speed and temperature with height within the surface boundary layer. Vol 12, No. 2, pp 157-169, (2001).

مجلة علوم المستنصرية

تصدر عن كلية العلوم الجامعة المستنصرية

رئيس التحرير
أ. د. رضا ابراهيم البياتي

مدير التحرير
أ.م.د. اقبال خضر الجوفي

هيئة التحرير

عضوا
عضوا
عضوا
عضوا
عضوا
عضوا

أ. د. ايمان طارق محمد العلوي
أ. م. د. رمزي رشيد علي العاني
أ. م. د. انعام عبد الرحمن حسن
أ. م. د. عوني ادوار عبد الاحد
أ. م. د. ماجد محمد محمود
أ. م. د. سعد نجم باشخ
أ. م. د. حسين كريم سليمان الوندائي

الهيئة الاستشارية

رئيسا
عضوا
عضوا
عضوا
عضوا
عضوا
عضوا
عضوا
عضوا
عضوا

أ. م. د. كاظم حسن حسين الموسوي
أ. د. طارق صالح عبد الرزاق
أ. د. مهدي صادق عباس
أ. م. د. عبد الله احمد رشيد
أ. م. د. حسين اسماعيل عبد الله
أ. م. د. مهند محمد نوري
أ. م. د. منعم حكيم خلف
أ. م. د. عامر صديق الملاح
أ. م. د. طارق سهيل نجم
أ. م. د. يوسف كاظم عبد الامير

بسم الله الرحمن الرحيم

تعليمات النشر لمجلة علوم المستنصرية

1. تقوم المجلة بنشر البحوث الرصينة التي لم يسبق نشرها في مكان آخر بعد إخضاعها للتقويم العلمي من قبل مختصين وبأي من اللغتين العربية أو الانكليزية .
2. يقدم الباحث طلبا تحريريا لنشر البحث في المجلة على أن يكون مرفقا بأربع نسخ من البحث مطبوعة على الحاسوب ومسحوب بطابعة ليزيرية وعلى ورق ابيض قياس (A4) مع قرص مرن (Disk) محمل بأصل البحث ويكون عدد صفحات البحث 10 صفحات وبضمنها الاشكال والجداول على ان لا يكون الحرف اصغر من قياس 12 .
3. يطبع عنوان البحث واسماء الباحثين (كاملة) وعناوينهم باللغتين العربية والانكليزية على ورقة منفصلة شرط ان لا تكتب اسماء الباحثين وعناوينهم في أي مكان اخر من البحث ، وتعاد كتابة عنوان البحث فقط على الصفحة الاولى من البحث .
4. تكتب اسماء الباحثين كاملة بحروف كبيرة وفي حالة استخدام اللغة الانكليزية وكذلك الحروف الاولى فقط من الكلمات (عدا حروف الجر والاضافة) المكونة لعنوان البحث ، وتكتب عناوين الباحثين بحروف اعتيادية صغيرة .
5. تقدم خلاصتان وافيتان لكل بحث ، احدهما بالعربية والاخرى بالانكليزية وتطبع على ورقتين منفصلتين بما لا يزيد على (250) كلمة لكل خلاصة.
6. يشار الى المصدر برقم يوضع بين قوسين بمستوى السطر نفسه بعد الجملة مباشرة وتطبع المصادر على ورقة منفصلة ، ويستخدم الاسلوب الدولي المتعارف عليه عند ذكر مختصرات اسماء المجالات.
7. يفضل قدر الامكان تسلسل البحث ليتضمن العناوين الرئيسية الاتية : المقدمة ، طرائق العمل ، النتائج والمناقشة و الاستنتاجات، المصادر، وتوضع هذه العناوين دون ترقيم في وسط الصفحة ولا يوضع تحتها خط وتكتب بحروف كبيرة عندما تكون بالانكليزية .
8. يتبع الاسلوب الاتي عند كتابة المصادر على الصفحة الخاصة بالمصادر: ترقيم المصادر حسب تسلسل ورودها في البحث ، يكتب الاسم الاخير (اللقب) للباحث او الباحثين ثم مختصر الاسمين الاولين فعنوان البحث ، مختصر اسم المجلة ، المجلد او الحجم ، العدد ، الصفحات ، (السنة) . وفي حالة كون المصدر كتابا يكتب بعد اسم المؤلف او المؤلفين عنوان الكتاب ، الطبعة ، الصفحات ، (السنة) الشركة الناشرة ، مكان الطبع .
9. بخصوص اجور النشر يتم دفع مبلغ (25000) عشرون الف دينار عند تقديم البحث للنشر وهي غير قابلة للرد ومن ثم يدفع الباحث (25000) عشرون الف دينار اخرى عند قبول البحث للنشر وبهذا يصبح المبلغ الكلي للنشر خمسون الف دينار .

المحتويات

رقم الصفحة	الموضوع
8-1	تحضير وسط زرعى لتنمية بعض أنواع البكتيريا المرضية سوسن حسن عثمان و نبراس نزار محمود و ماجد محمد محمود
14-9	دراسة التلوث الميكروبي لمنتجات الالبان (الجبن الطري المحلي و القشطة المحلية) في اسواق مدينة بغداد حياة غيث ساجت
22-15	دراسة امكانية ازالة سمية الفينول مختبرياً باستخدام 3 عزلات فطرية لمى حسين علي العزاوي و اريج خضير عباس و نجوى محمد جميل علي ابو مجداد
34-23	تأثير التشيع على بعض المعلمات البصرية لأغشية ثنائي كبريتيد الحديد (بيريت) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري خالد حسن عبد المعموري و هبه سعد رشيد و لقاء غالب صبحي و خضير عباس مشجل و نادر فاضل حبوبى
50-35	حزم الطاقة و عزم القصور الذاتي لنواة $W(A=182)$ شديدة التشوه ذات التناظر الديناميكي $SU(3)$ ايمان طارق العلوي و عطاء علي حسن
60-51	دراسة تأثير المجال المغناطيسي الخارجي على الشروط الحدودية للبلازما الغبارية المتحركة في غلاف بلازمي احمد خضير عباس الزبيدي
68-61	دراسة الخصائص البصرية لأغشية ZnTe المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري نرجس زامل عبد الزهره
76-69	استخدام تقنية معادلة المخطط التكراري لتحسين الصورة ذات الاضائية غير المنتظمة لمصباح التنكستن هدى محمد جواد

تحضير وسط زرعى لتنمية بعض أنواع البكتيريا المرضية

سوسن حسن عثمان و نبراس نزار محمود و ماجد محمد محمود
كلية العلوم/ قسم علوم الحياة / الجامعة المستنصرية

تاريخ تقديم البحث 2009/2/11 - تاريخ قبول البحث 2010/5/10

ABSTRACT

A new medium were synthesis for isolation and growth of some Gram negative and positive pathogenic bacterial species included *Brucella abortus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. The new medium was prepared using ovis testes extract fortified with few available and unexpensive chemical materials : peptone, glucose, sodium chloride, bromothymol blue stain and agar. Coparing the new medium with other media using for bacterial growth as nutrient agar, results suggested asignificant differences ($p < 0.05$) indicating of efficiency in growth of different species of pathogenic bacteria, when the average numbers of *E.coli* and *P. aeruginosa* $(68,57) \times 10^8$ cell/ml coparing with their growth on nutrient agar $(25,29) \times 10^8$ cell/ ml on respetively. While the average of *B.abortus* total viable count on the new medium was 50×10^8 cell/ ml comaring with its growth on the nutrient agar 18×10^8 cell/ml the result provide the aim of study by synthesis a good enrichment and unexpensive medium for different bacterial species, specially that ovis tests enrich with protein materials and meniral salta and sugars and cholesterol that is sutible for these organisms without changes in their morphology or metabolism or enzymes production.

الخلاصة

تم تحضير وسط زرعى جديد لعزل وتنمية انواع من البكتيريا المرضية السالبة والموجبة لصبغة كرام وتضمنت *Brucella abortus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*

استخدم في تحضير الوسط الجديد خصى الأغنام مع اضافة بعض المواد الكيميائية غير المكلفة والمتوفرة تضمنت الببتون، الكلوكون، كلوريد الصوديوم و صبغة أزرق البروموثيمول و الأكار، ومن خلال مقارنة الوسط الجديد مع الأوساط الأغناية التنموية والمستخدم عادة في تنمية البكتيريا مثل الأكار المغذي، اظهرت النتائج وجود فروق معنوية $P < 0.05$ دالة على كفاءة الوسط الجديد المحضر في تنمية الأنواع المختلفة من البكتيريا عندما بلغ معدل عدد الخلايا الحية لبكتيريا *P.aeruginosa*, *E.coli* (68 و 57) $\times 10^8$ خلية / مل مقارنة مع نموها على وسط الأكار المغذي (25 و 29) $\times 10^8$ خلية / مل وعلى التوالي. فيما بلغ معدل عدد الخلايا الحية *B. abortus* على الوسط الجديد 50×10^8 خلية / مل مقارنة مع نموه على وسط الأكار المغذي 18×10^8 خلية / مل. ان النتائج تعزز الهدف من الدراسة والتمثل بتحضير وسط اغناي لتنمية انواع البكتيريا المختلفة، خاصة وان خصى الأغنام عضو غني بالمواد البروتينية والأملاح المعدنية والسكريات والكوليسترول التي عززت نمو هذه الأحياء بشكل كبير مع عدم تغيير مظاهر المستعمرات او خواصها الأيضية مثل انتاج الأنزيمات.

المقدمة

لتنمية الأحياء المجهرية وخاصة البكتيريا المرضية تستعمل الأوساط الزرعية البسيطة منها والمعقدة لتوفير الطاقة والوحدات الأساسية لبناء أجزاء الخلية. وعند اختيار الوسط الزرعى الملائم لنمو بكتيريا معينة يجب توفير المواد الضرورية وبصورة متوازنة وتراكيث معينة للحصول على نمو جيد (1) لقد قادت دراسات العالمين Koch و Pasture إلى إمكانية تنمية البكتيريا المرضية خارج جسم الكائن الحي باستخدام أوساط زرعية مناسبة (2).

تؤثر بعض انواع البكتريا المرضية على صحة الانسان والحيوان من خلال ما تسببه من امراض خطيرة وواسعة الانتشار وكما هو الحال ببكتريا *Brucella abortus* المسببة لحمى مالطا *malta fever* او مايعرف *Brucellosis* ، حيث يحتاج عزلها وتشخيصها الى توفير اوساط غذائية معقدة نوعا ما، اذ تحتاج لتوفير مادة الارثريتول (*Erythritol*) وهي مادة متوفرة في مشاييم الابقار (3) وخصى الحيوانات اللبونة كالاغنام مما له دور مهم في ما تحدثه هذه البكتريا من حالات الاجهاض والتهاب الخصى في الاغنام (4) ولابقار والماعز والجمال وغيرها من الحيوانات اللبونة (5). تشير بعض الدراسات ان الاصابه بالبروسيليا تقود الى الاصابة باورام الخصى *testis tumor* في الانسان (6). ان الاوساط المستخدمة لتنمية وعزل البروسيليا عادة تحتاج الى اضافة المصل اليها كما هو الحال في وسط المصل والكلوكوز *serum glucose agar* او اضافة الدم او مواد نشوية ضرورية مثل *potato infusion agar* (7). تباينت الأوساط الزرعية الخاصة بتنمية وتصنيف البكتيريا السالبة الموجبة لملون غرام، من خلال إضافة المواد الإغنائية المختلفة كالأصباغ الحيوية، السكريات، الأملاح، المضادات الحيوية والمواد الطبيعية مثل الدم، الحليب و خلاصة اللحم (8). هناك بعض الأوساط الزرعية المستوردة الخاصة بتنمية وعزل بكتريا البروسيليا مثل *Eosin- Potat* و *Brucella agar* و *Trypticase soy agar* و *Potato infusion agar* ، بالإضافة الى الأوساط التفرقية المهمة لتشخيص وتمييز بكتريا *E.coli* مثل وسط (*Eosin- Mannitol*) و *EMB* (*methylene blue*) وسط *MacConkey* (9). كما يستورد وسط *Mannitol Salt agar* لتشخيص المكورات العنقودية الذهبية *Staphylococcus aureus*، اذ تسبب هذه البكتريا التهابات الجروح والحروق لما تفرزه من سموم وانزيمات (10). من ذلك جاءت هذه الدراسة لتهدف الى تحضير وسط مناسب لنمو بكتريا البروسيليا *Brucella abortus* وبعض الانواع المرضية المهمة الاخرى مثل *Pseudomonas aeruginosa* و *Escherichia coli* و *Staph. aureus* يستعاض به كوسط بديل عن الاوساط المستوردة المتعددة من خلال استغلال خصى الاغنام في تحضير الوسط لما تحتويه من مواد غذائية ضرورية لنمو هذه الانواع المرضية من البكتريا.

المواد وطرائق العمل

1. جمع نماذج الخصى وتحضيرها

تم الحصول على خصى من الأغنام المذبوحة في المجازر المحلية، غسلت جيداً وقطعت، وزن منها 200 غم، وأضيف إليه لتر واحد من الماء المقطر المحمض (pH = 1.5 – 2) باستخدام حامض الهيدروكلوريك 1N، وضعت في حاضنة هزازة (*Shaker incubator*) مجهزة من شركة *Gallen Kamp* الانكليزية لمدة 48 ساعة بدرجة حرارة 40°م لتعمل حموضة الوسط مع الحرارة الخفيفة على استخلاص المواد البروتينية والكاربوهيدراتية من الخصى والضرورية لنمو البكتريا المستخدمة في الدراسة وحسب ما ورد عن (11). تم الحصول على الراشح باستخدام أوراق الترشيح (Whatmann No. 1) وأكمل الراشح إلى لتر واحد بإضافة الماء المقطر غير المحمض، وضبط الأس الهيدروجيني عند (pH = 7).

2. تحضير الوسط الزرعى قيد الدراسة (SNM) Sawsan, Nibras, Majid

أضيف الى لتر واحد من الراشح في الفقرة (1) المواد الآتية:

Pepton (10غم)، *Glucose* (5غم)، *Sodium Chloride* (5غم)، *Bromothymol blue* (0.08 غم)، *Agar* (20غم) اضيفت هذه المواد بناءً على نتائج التجارب العديدة السابقة والمعلومات التي توفرت للدراسة.

ذوبت هذه المواد باستخدام حرارة 100°م حيث تعمل هذه الحرارة على اذابة مادة الاكار دون التأثير على تركيب المواد المستخدمة الاخرى وحسب ماورد عن (12) ثم ضبط الأس الهيدروجيني عند (pH = 7) ثم عقم بالموصدة (Autoclave) بدرجة حرارة 121°م. وضغط 15 إنج/م² ولمدة 15 دقيقة.

3. تحضير وسطي معاملة السيطرة (Control)

لأغراض المقارنة بين الوسط المحضر قيد الدراسة والاسواط المستوردة شائعة الاستخدام، حضر وسط الاكار المغذي (nutrient agar) المجهز من شركة Fluka اليابانية وحسب تعليمات الشركة المجهزة بوصفه وسط السيطرة الموجب. ضبط الرقم الهيدروجيني عند pH=7. جرى تعقيم الوسط باستخدام الموصدة وكما سبق. حضر وسط معاملة السيطرة (control) السالب باضافة المواد المذكورة في الفقرة (2) الى لتر واحد من الماء المقطر ودون اضافة راسخ الخصى، ثم ضبط الرقم الهيدروجيني للوسط عند pH=7 وجرى تعقيم الوسط بالموصدة وكما سبق في الفقرة (2).

4. العزلات البكتيرية

تم الحصول على اربعة انواع من العزلات البكتيرية تضمنت :

Pseudomonas areuginosa, *Brucella abortus*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*

من مختبرات الدراسات العليا في قسم علوم الحياة/ كلية العلوم / الجامعة المستنصرية . جرى التأكد من نقاوة هذه المزارع البكتيرية وتشخيصها باتباع ما ورد عن (12) و(14) وكما يلي:

4-1: الصفات الزرعية

حيث زرعت العزلات على وسط الاكار المغذي وحضنت هوائياً بدرجة 37°م ما عدا بكتريا *Brucella spp.* التي تم توفير 5-10% لها من غاز CO₂ في الحاضنة وذلك باستخدام وعاء التخمية اللاهوائية وحاي شمعة وضعت فيه اطباق هذه العزلة ، وبعد فترة الحضانة 24-48 ساعة درست اشكال المستعمرات وقوامها ولونها .

4-2: الفحص المجهرى

تم نقل جزء من المزروع البكتيري للعزلة النامي على وسط الاكار المغذي ووضع شريحة زجاجية نظيفة، ثم تثبيتها وصبغت بصبغة غرام (Gram stain) لملاحظة شكل البكتريا وحجمها وقابلية اصطبائها (8).

4-3 الاختبارات الكيموحيوية :

استخدمت اختبارات عديدة تضمنت :اختبارات الكاتاليز (catalase) و الأوكسيديز (oxidase) و اليوريز (urease) وانزيم التجلط (coagulase) و اختبار اختزال النترات و انتاج الاندول (Indol) وكلاً من اختباري (MR) Methyl red و Vgas ProsKaur (VP) بإضافة الى اختبار استهلاك الستريت واختبار الحركة (motility) وحسب ماورد عن (8) و(9) واختبار النمو على وسط Mannitol salt agar الخاص لتمييز *Staph aureus* وحسب ماورد عن (11) وباستخدام المواد الواردة في الجدول (1) .

جدول-1: المواد الكيميائية والحيوية المستخدمة في تشخيص البكتيريا وتحضير الوسط قيد الدراسة

اسم المادة	الشركة المجهزة ومنشأها
Hydrogen peroxide	شركة التاج (العراق)
N,N,N,N-tetra methylen p- phenylene diamine dihydrochloride	Fluka (Japan)
Urea supplement	Himedia(India)
Plasma	مصرف الدم (باب المعظم)
Methyl red	BDH(England)
Peptone	Mast (England)
Potassium Hydroxide	BDH
Sodium chlorid	Fluka
Isoamyl alcohol	Ajax
Barium chloride	Alpha (USA)
Glucose	BDH
Bromothymol blue	BDH

4-4 الاختبارات المصلية

جرى هذا الاختبار للتأكد من تشخيص عزلة *Brucella abortus* اذ وضعت على شريحة نظيفة قطرة من المصل الموجب للبروسيللا ذو معيار حجمي عالي وقطرة من المصل السالب للبروسيللا وكلاً على حدة . جهزت المصل من شركة Biomerieux الفرنسية. مزجت مستعمرة من عزلة البكتيريا مع كل قطرة وبلطف لعمل مستحلب ودورت مدة دقيقة واحدة ولحين ظهور التلازن مع المصل الموجب دون السالب بوصفه دليلاً على كون المستعمرة تعود للبروسيللا(14).

5. تحضير اللقاح البكتيري

حضرت مزارع سائلة بتنمية أنواع البكتيريا الاربعة والمذكورة في الفقرة (4) وبعمر 48 ساعة حيث حضنت هوانيا بدرجة 37 °م ماعدا *Brucella* وفرت لها CO₂ وكما ورد في الفقرة (1-4) في وسط المرق المغذي (Nutrient broth) المجهز من شركة Fluka اليابانية والمحضر حسب تعليمات الشركة .

حضرت تخافيف متسلسلة للمزارع البكتيرية السائلة الى تخفيف 10⁻⁸ وباستخدام المحلول الفسلجي Normal saline المعقم، والمحضر باذابة 8.5 غم من كلوريد الصوديوم في لتر واحد من الماء المقطر ووزع على انابيب اختبار زجاجية وبمقدار 9 مللتر لكل انبوبة ثم عقم بالموصدة . قرأ طيف الامتصاص للمزارع البكتيرية وباستخدام جهاز مقياس الكثافة الضوئية (Spectrophotometer) المجهز من شركة Gallen Kamp الانكليزية وعند طول موجي 650 نانوميتر. ومقارنة بمحلول ثابت العكرة القياسي مكفرلاند (MacFarland) والمكون من محلولي كلوريد الباريوم 1% مع حامض الكبريتيك 1% والذي يقرأ طيف امتصاص مقداره (1.02) نانوميتر ويمثل عدد مقارباً للخلايا (1.5 × 10⁸) خلية / مللتر وحسب ماورد عن (12).

6. تقييم كفاءة الوسط (SNM) المحضر ومقارنته بالوساط السيطرة

تم استنبات المزارع البكتيرية السائلة والمحضرة في الفقرة (5) باضافة 0.1 مل من المزروع البكتيري على الاوساط الزرعية المحضرة في الفقرتين (2) و(3) وبواقع ثلاث مكررات لكل منها باستخدام طريقة الفرش Spreading method وباستخدام قضيب زجاجي بشكل حرف (L) وتحت ظروف معقمة . تركت الاطباق لمدة 5-10 دقائق ليتسنى امتصاص المزروع، ثم وضعت في الحاضنة بدرجة حرارة 37 °م وحضنت هوانيا كل من عزلات *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Staph. aureus* عدا *Brucella abortus* التي تحتاج عادة الى توفير 5-10% CO₂ لنموها حيث وفر لها ذلك وكما سبق توضيحه في الفقرة (1-4). بعد مرور 48 ساعة جرى حساب عدد المستعمرات وبالإستعانة بجهاز تعداد المستعمرات Colony counter المجهز من شركة Gallen Kamp الانكليزية وبالرجوع

الى التحليلات الاحصائية (ANOVA) One Way Analysis of Variance وحسب ماورد عن (13) تم مقارنة وتقييم كفاءة الاوساط الزرعية .

النتائج والمناقشة

يوضح الجدول (2) النتائج الخاصة بتشخيص انواع البكتريا السالبة لصبغة كرام والمستخدمة في الدراسة ، فيما يوضح الجدول (3) النتائج الخاصة بتشخيص بكتريا *S.aureus* الموجبة لصبغة كرام، حيث اجريت اختبارات المتضمنة catalase، oxidase، urease، motility، استهلاك الستريت كمصدر للكربون وانتاج الاندول، واختبار احمر المثل وفوكس بروسكاور للتأكد من تشخيص العزلات السالبة لصبغة كرام، فيما اجريت اختبارات coagulase، catalase، oxidase والنمو على وسط mannitol salt agar للتأكد من تشخيص البكتريا الموجبة لصبغة كرام *S.aureus*.
اذ جاءت النتائج مؤكدة التشخيص السليم لهذه الانواع ووفق كما ورد عن (12) .

جدول -2: الاختبارات التشخيصية لأنواع البكتريا السالبة قيد الدراسة

أنواع البكتريا السالبة لصبغة كرام			الاختبارات
<i>P.aeruginosa</i>	<i>E. coli</i>	<i>B.abortus</i>	
+	+	+	Catalase
+	-	+	Oxidase
-	-	+	Urease
+	+	-	Motility
-	+	-	Indol
-	+	-	methyl red
-	-	-	Vogus Proskauer
+	-	-	Citrate utilization

جدول -3: الاختبارات التشخيصية لبكتريا *S. aureus* الموجبة لصبغة كرام قيد الدراسة

الاختبارات	استجابة العزلة <i>S.aureus</i>
Catalase	+
Oxidase	+
Coagulase	+
النمو على وسط mannitol salt agar	مخمرة لسكر المانيتول

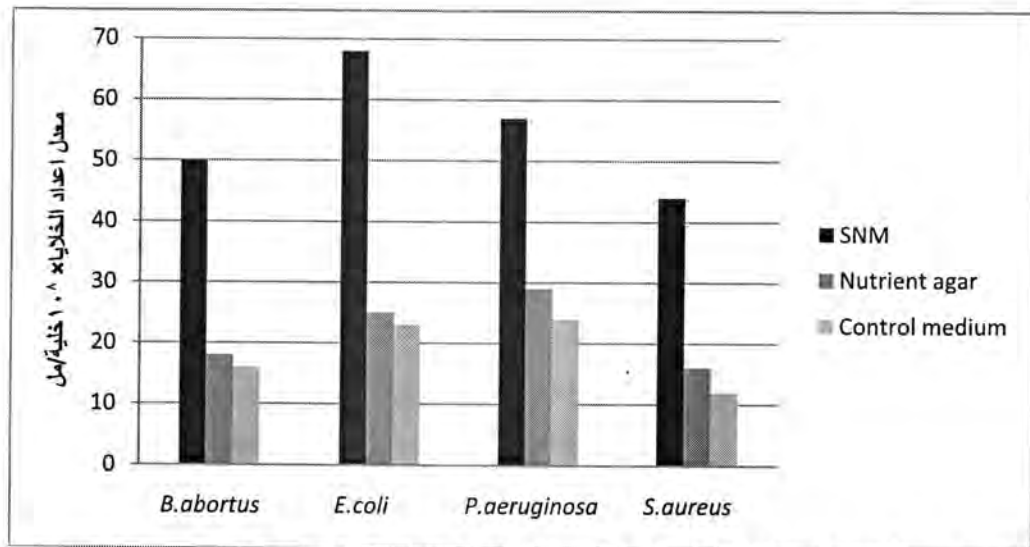
يوضح الجدول (4) والشكل (1) نتائج نمو انواع البكتريا المختلفة قيد الدراسة وحسب نوع الوسط الزراعي ، اذ اظهرت المستعمرات نموا جيدا على الوسط الزراعي المحضر (SNM) عندما بلغ عدد الخلايا الحية $10^8 \times 68$ خلية/مل لبكتريا *E.coli* يليه $10^8 \times 57$ خلية/مل لبكتريا *P.aeruginosa* ثم $10^8 \times 50$ خلية/مل و $10^8 \times 44$ خلية/مل لكل من *B.abortus* و *S.aureus* وعلى التوالي ومقارنة بنموها على الوسط المحضر كعامل سيطرة، حيث كان نموها اقل عندما بلغ معدل عدد الخلايا الحية $10^8 \times 23$ خلية/مل لبكتريا *E.coli* و $10^8 \times 24$ خلية/مل لبكتريا *P.aeruginosa* و $10^8 \times 16$ خلية/مل و $10^8 \times 12$ خلية/مل لكل من *B.abortus* و *S.aureus* وعلى التوالي. كما لم يكن نمو العزلات على الوسط المستورد nutrient agar بافضل من ذلك عندما بلغ معدل عدد الخلايا الحية $10^8 \times 25$ و $10^8 \times 29$ و $10^8 \times 18$ و $10^8 \times 16$ خلية/مل ولكل من *E.coli*، *P.aeruginosa*، *B.abortus* و *S.aureus* وعلى التوالي. اذ اظهر التحليل الاحصائي وجود فروق معنوية، والملاحظ من النتائج ان نمو انواع البكتريا السالبة لصبغة كرام كان افضل من نمو البكتريا الموجبة لصبغة كرام. ويرجع التباين في افضلية النمو بين انواع البكتريا السالبة لصبغة كرام والبكتريا

الموجبة لصبغة كرام الى مكونات الوسط الزرعى وما يوفره من المواد اللازمة لنمو البكتيريا وكما موضح في الجدول (4).

جدول -4: نمو أنواع البكتيريا الموجبة والسالبة لصبغة كرام على الوسط المحضر (SNM)

انواع العزلات				الوسط الزراعي
معدل اعداد الخلايا $10^8 \times$ خلية/مل $\pm$ الانحراف المعياري				
<i>S.aureus</i>	<i>P.aeruginosa</i>	<i>E.coli</i>	<i>B.abortus</i>	
33.64 $\pm$ * 44	11.27 $\pm$ * 57	16.11 $\pm$ *68	13.37 $\pm$ *50	SNM
8.23 $\pm$ 16	36.22 $\pm$ 29	19.61 $\pm$ 25	8.05 $\pm$ 18	Nutrient agar
7.18 $\pm$ 12	16.65 $\pm$ 24	12.57 $\pm$ 23	16.55 $\pm$ 16	Control medium

* وجود فروق معنوية $p < 0.05$
-النتائج معدل اربع مكررات



شكل -1: نمو أنواع البكتيريا الموجبة والسالبة لصبغة كرام على الأوساط قيد الدراسة يوضح جدول (5) مكونات الوسط المحضر (SNM) ووسط السيطرة والوسط المستورد المستخدمة في الدراسة.

جدول -5: مكونات الوسط المحضر (SNM) ووسط السيطرة والوسط المستورد المستخدمة في الدراسة

الوسط الزرعى			مكونات الوسط (غرام/لتر)
الوسط المستورد Nutrient agar	وسط السيطرة	SNM	
15	20	20	Agar
3	-	-	Beef extract
-	0.08	0.08	Bromothymol blue
-	5	5	Glucose
5	10	10	Peptone
8	5	5	Sodium chloride
-	-	+	Testes extract

- عدم وجود المادة، + استخدام الراشح

ان استخدام راشح الخصى في الوسط المحضر (SNM) دعم نمو البكتيريا وبشكل كبير وذلك لملل تحتويه خصى الأغنام من مواد مغذيه مهمه كالألاح المعدنية والبروتينات و Erythritol الذي يدعم نمو بكتيريا البروسيلا بشكل خاص (4)، حيث اشارت الدراسات الى امكانية نمو بكتيريا *E.coli* و *S. aureus* في السائل المنوي (16) و(17)

كما ذكر (6) إصابة بكتريا *Brucella spp.* لخصى الانسان مسببة له التهابات شديدة تؤدي الى العقم. كذلك اضيف الببتون بوصفه مصدراً للنتروجين الى مكونات الوسط المحضر (SNM) ليشجع نمو البكتريا فضلاً عن ما موجود من بروتينات في الخصى ولاسيما ان نوع البروتين في الببتون يختلف عن ما موجود في الخصى .

اضيف الكلوكوز الى مكونات الوسط ليوفر حاجة البكتريا الى وجود السكريات كمصادر للطاقة والكاربون (9). كذلك استخدمت صبغة bromothymol blue بهدف ايجاد صفة تفريقية مميزة، لكن النتائج اظهرت عدم جدوى استخدام هذه الصبغة ولاسيما ان جميع العزلات تلونت مستعمراتها بلون الوسط الزراعي (الأزرق).

لوحظ عدم تأثير مكونات الوسط المحضر (SNM) على الصفات المظهرية او الفسلجية للخلايا ومقارنة بنموها على وسط السيطرة ووسط Nutrient agar. فعلى سبيل المثال ظهرت مستعمرات بكتريا *B.abortus* صغيرة، مرتفعة، محدبة، شفافة، ذات حافة ملساء على الوسط المحضر وكذلك على وسط السيطرة و Nutrient agar. وهذا يتوافق والمواصفات المعروفة عنها والواردة في (15). نستنتج من ذلك امكانية استخدام الوسط المحضر (SNM) في تنمية انواع مختلفة من البكتريا وخاصة البروسيلة كبداية محلية عن الأوساط الزراعية المستوردة والمكلفة، ولاسيما ان المكون الأساسي للوسط وهو خصى الأغنام يسهل توفيره وذو كلفة قليلة قياساً بكلفة الأوساط المستوردة.

المصادر

1. Moat, A. G. Microbial Physiology, 1st ed., New York, John Wiley and Sons, 102-103. (1979)
2. Stanier, R.Y.; Ingraham, J.L.; Wheelis, M.L. and Painter, P.R. The Microbial World, 5th Ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey:44-50. (1985).
3. كورجي، سوسن حسن و باقر، عبد الواحد. تأثير المكونات الكربوهيدراتية في مشاييم الأبقار على الفعالية الأيضية لبكتريا البروسيلة المجهضة . مجلة علوم المستنصرية مجلد 11، عدد(2): 11-18 (2000).
4. Dagleish, M.P. ;Barley, J.J; Finlayson, R.J and Foster, G. *Brucella ceti* associated pathology in the testicle of harbour porpoise. J. of Comparative pathology , 139(1) 54-59 (2008).
5. باقر، عبد الواحد و كورجي، سوسن حسن . استخلاص وتقدير المكونات الدهنية لسخذ الأبقار . مجلة علوم المستنصرية، مجلد 12، عدد(1): 20-32 (2001).
6. Kocak, I. ; Dondar, M. and Unsal, A. Relapse of brucellosis simulating testis tumor . International J. of Urology, 11(8): 683-685(2009).
7. حسين، أمل، كورجي، سوسن حسن وخماس، رائد. عزل وتشخيص بكتريا البروسيلة من براز الدواجن المحلية ودراسة حساسيتها للمضادات الحيوية . مجلة علوم المستنصرية، مجلد 19، عدد (5) : 23-35 (2008).
8. Atlas, R. M., Principles of Microbiology. 1st ed. Mosby Year Bok, Inc., p: 49-50. (1995).
9. Atlas, R. M., Handbook of Microbiological Media. 1st ed. CRC Press, Boca Raton, FL. p:334 (1993).

10. Bergdoll, M.S, Crass, R.F, Reiser, R.N.and Davis , J.P.a new staphylococcal enterotoxin, *Staphylococcus aureus* isolated. The lancet,9: 1017-1021
11. كورجي ،سوسن حسن والهنداوي ، ناصر عبد الحسين.تصنيع وسط زرعى لتنمية بكتريا البروسيلا ودراسة خصائص مستعمراتها . مجلة علوم المستنصرية .مجلد 7، عدد(2) : 10-5 (1996).
12. Gerhardt, P., Manual of Methods for General Bacteriology,1st ed. American Society for Microbiology, Washington, D. C.p;303-304, (1993).
13. Zar, J. H., Biostatistical Analysis, 2nd ed., Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, N. I.p;78-79. (1984).
14. Alton, G. G.; Jones, L. M. and Peitz, D. E., Techniques for the Brucellosis Laboratory, Institute National DELA Research Agronomique, Paris.p;75-80. (1988).
15. Buchanan,R.F. and Gibbons,N.F.Bergeys manual of determinative bacteriology ,8th ed. William and wilkins compand.Baltimore.p: 85-89 (1974).
16. Budia, A.; Luis Palmero, J.; Broseta, E.; Tejadellos, F; Benedicto, A. and Quiapo, J. A., Value of Semen Culture in the Diagnosis of Chronic Bacterial Prostatitis. A Simplified Method. Scand J. Urol Nephrol, 40: 326 – 331 (2006).
17. Zegarra Montes, L.R.; Sanchez Mejia, A.A.; Loza Munarriz, C.A.and Celis Gutierrez, E. Semen and Urine culture in the Diagnosis of chronic Bacterial Prostatitis. International Braz J. Urol, 34(1): 30-40 (2008).

دراسة التلوث الميكروبي لمنتجات الألبان (الجبن الطري المحلي و القشطة المحلية) في اسواق مدينة بغداد

حياة غيث ساجت
كلية طب الأسنان، الجامعة المستنصرية

تاريخ تقديم البحث 2008/11/4 - تاريخ قبول البحث 2010/5/10

ABSTRACT

This study was done to know for some of microbial contaminaters for local soft cheese and local cream current in Baghdad markets and the evaluation the healthy range from health scale stratification.

Gathering 20 specimen of local soft cheese and 20 specimen of local cream during the months of (Jan.-March,2007)microbial checking procedure done that include, the total coliform count and thermophilic bacterial count and psy chrophilic bacterial count and the total count of molds. Adding the count of staphylococcus aureus and slamonella bacteria count.

The result showed increase their microbial content which involved many of causing human illness and food poisoning the reaching rate during winter season 10.8×10^8 , 8.4×10^8 cell/gm in succession.

The revealed total rate coliform bacteria in specimen of white cheese and local cream 2.8×10^6 , 1.7×10^6 , gm this number in boundaries the region of food poising while staphylococcus areus get to 8.1×10^5 , 6×10^5 in soft cheese and local crea. The revealed result research the rate of psychrophilic bacterial amount of 2.5, 10, 1.8×10 local soft cheese and local cream and the thermophilic bacterial get to 3×10^6 , 5.8×10^5 in soft cheese and local cream, also the molds rate in cheese and local cream 8×10^5 , 1.9×10^5

الخلاصة

أجريت هذه الدراسة للتعرف على بعض الملوثات الميكروبية للجبن الأبيض الطري المحلي و القشطة و المحلية " قيمر العرب" المتداول في اسواق مدينة بغداد و تقييم مدى صحتها من خلال مطابقتها للمعايير الصحية.

جمعت 20 عينة من جبن طري و 20 عينة قشطة محمية خلال اشهر (كانون الأول ، كانون الثاني ، شباط) لعام 2007 تم خلالها اجراء الفحوصات الميكروبية التي شملت العدد البكتيري الكلي Total Bacterial Count و التعداد الكلي لبكتيريا القولون Total Coliform و تعداد البكتيريا المحبة للحرارة Thermophilic Bacteria و العدد الكلي للأعفان ، اضافة الى اعداد بكتيريا العنقودية الذهبية Staphylococcus aureus كما تم التحري عن وجود بكتيريا السالمونيلا salmonella .

اظهرت نتائج البحث ارتفاع محتوى الجبن الطري و القشطة المحلية من الخياء المجهرية التي شملت العديد من مسببات الممرضة للإنسان و مسببات التسمم الغذائي .

اظهرت نتائج البحث ارتفاع محتوى الجبن الطري و القشطة المحلية من الأحياء المجهرية التي شملت العديد من مسببات الممرضة للإنسان و مسببات التسمم الغذائي اذ بلغت النسبة خلال اشهر الشتاء $10^8 \times 10.8$ خلية /غرام على التوالي ،

و اظهرت النتائج معدل العدد الكلي لبكتيريا القولون في عينات الجبن و القشطة المحلية $10^6 \times 2.8$, $10^6 \times 1.7$ خلية /غرام على التوالي و هذا يبين ارتفاع معدل اعداد بكتيريا القولون اكثر من الحد المسموح به اما معدل اعداد بكتيريا العنقوديات الذهبية في الجبن المحلي و القشطة المحلية هي $10^5 \times 8.1$, $10^5 \times 6$ و هذه العداد واقعة ضمن الحدود الأزمة لا تحدث التسمم الغذائي . اظهرت نتائج البحث معدل اعداد البكتيريا المحبة للبرودة بلغ $10^6 \times 1.8$, $10^6 \times 2.5$ في الجبن الطري و القشطة المحلية على التوالي . اما عدد اعداد البكتيريا المسببة للحرارة بلغت $10^5 \times 5.8$, $10^6 \times 3$ في الجبن الطري و القشطة على التوالي ، اما الأعفان فقد بلغ معدلها في الجبن و القشطة $10^5 \times 1.9$, $10^5 \times 8$ على التوالي .

المقدمة

يعد الجبن و القشطة من اكثر الأغذية التي تلاقى طلباً كثيراً في مدن العراق كافة ، اذ ان انتاج الجبن الطري الأبيض المحلي و القشطة المحلية يتم اساساً من مربي الحيوانات او من قبل المعامل الأهلية الصغيرة و تباع مباشرة الى المستهلكين لذا من المتوقع عدم تطبيق الشروط الصحية الضرورية عند الإنتاج و التعرض الى شتى مصادر التلوث ابتداءً من تسويقها و تخزينها و عرضها الى الأستهلاك لأن هذه المنتجات تمتاز بسرعة تلفها كونها وسط جيد لنمو الجراثيم مما يجعلها وسيلة لنقل عدد من الأمراض و مسبباً رئيسياً لعدد من حالات التسمم الغذائي (1)

يعد الجبن وسطاً غذائياً مثالياً لنمو العديد من الأحياء المجهرية و ذلك لملائمة نسبة الرطوبة و احتوائه على العديد من المركبات الكربوهيدراتية و النتروجينية اضافة الى توفر الكثير من الفيتامينات و المعادن المختلفه التي تجعله بيئة صالحة للأحياء المجهرية التي تلعب دوراً مهماً في احداث التغيرات الحيوية و الكيميائية التي تحدد نوعية الجبن و قيمته الغذائية و صلاحيته للأستهلاك البشري و التي تؤدي احياناً الى الكثير من حالات التسمم الغذائي للمستهلكين و تلف و فساد المنتج (2)

اما القشطة فهي ذلك الجزء من الحليب الغني بالدهون و تسمى محلياً (قيرم العرب) ، تتميز بأحتوائها على طاقة حرارية عالية و بسبب محتواها العالي من الدهون بالاضافة الى مكونات الحليب الأخرى كالبروتين و السكر و الفيتامينات و الأملاح المعدنية ، تمتاز القشطة بسرعة تلفها و كونها وسط جيد لنمو الجراثيم مما يشكل مصدر مهم للتسمم الغذائي و نقل الأمراض (3)

تحتوي الجبان الطرية المحلية و القشطة المحلية على خلايا خضرية لأنواع متعددة من الأحياء المجهرية و سبورات البكتريا الهوائية و اللاهوائية و على خمائر و اعفان بأعداد كبيرة نتيجة لتلوث الحليب اثناء انتاجه و تصنيعة بالاضافة الى احتمال تواجد الذيفانات المعوية enterotoxin الناتجة من تواجد العنقوديات الذهبية و التي تعد مقاومة للحرارة العالية و قد اكد (4) ان الحليب المنتج من بقرة سليمة تحت افضل الظروف يحتوي على عدد اقل من الأحياء المجهرية يصل ال 3000 خلية/مل ، الا انه يصبح عرضة للتلوث لغاية وصول المستهلك سواء بشكلة الخام او بهينة احد منتجاته من عدة مصادر مثل الضرع و جسم الحيوان بأحد الأمراض البكتيرية مثل التهاب الضرع يصبح مصدراً للتلوث بأعداد كبير من الأحياء المجهرية (5) لذلك جانت الدراسة مستهدفة :

- اعطاء صورة عن بعض الملوثات الميكروبية للجبن الطري المحلي و القشطة المحلية
- التعرف على المحتوى العددي للأحياء المجهرية الملوثة للجبن الطري المحلي و القشطة المحلية
- التعرف على ابرز اجناس الأحياء المجهرية الملوثة للجبن الطري المحلي و القشطة المحلية

المواد و طرائق العمل

تم جمع عينات الجبن و القشطة في اوراق معدنية معقمة من الباعة المحليين في اسواق مدينة بغداد خلال اشهر (كانون الأول ، كانون الثاني شباط) لعام 2007 استغرقت عملية جمع و نقل العينات الى المختبر 2-3 ساعة ، تم اعداد العينات لأجراء الفحوصات المختبرية عليها وفق ماورد في (6) و ذلك بتحويل عينات الجبن و القيرم الى مستحلب و كما يلي :-

تم اخذ 10 غم من عينة الجبن او القشطة و اضيف لها 90 مل من محلول داريء سترات الصوديوم المعقم و مزج مع المحلول جيداً بأستخدام الخلاط الكهربائي و لمدة 5 دقائق و

بسرعة عالية ثم يكمل الحجم الى 100 مل بالمحلول الداريء نفسه ، ترك الخليط لمدة 15 دقيقة لكي تستعيد الحياء المجهرية حيويتها مع الاستمرار بالتحريك البطييء لضمان عملية التجانس . هذا الخليط هو المحلول الصلي 10% stock solution الذي حضرت منه التخافيف العشرية لأجراء الدراسة.

عزلت البكتريا بطريقة صب الأطباق و ذلك بزرعها في وسط Nutrient agar و حضنها بدرجة حرارة 37 م اما البكتريا المحبة للحرارة و بدرجة 55 م و لمدة 24 ساعة و البكتريا المحبة للبرودة 7 م و لمدة اسبوع (7) عزلت بكتريا القولون بطريقة صب الأطباق باستخدام وسط VRBA حضنت الأطباق و بدرجة 37 م و لمدة 24 ساعة .

اما الأعفان فقد عزلت باستخدام وسط البطاطا و الكستروز PDA باستخدام طريقة صب الأطباق و حضنت الأطباق بدرجة 25 م و لمدة 5 ايام . تم عزل و بكتريا العنقوديات الذهبية و حساب اعدادها باستخدام طريقة النشر على وسط اكار المانيتول Mannitol sakt agar كما تم دراسة احتمال تواجد بكتريا السالمونيلا و الشيكلا SS agar (8) حسب المستعمرات النامية باستخدام عداد المستعمرات و منها العد البكتيري الكلي ،

النتائج و المناقشة

و يظهر من النتائج المدونة في جدول (1) ان معدل العد البكتيري الكلي في عينات الجبن الطري المحلي خلال اشهر الشتاء عال جداً اذ بلغ 10.8×10^8 , 8.4×10^8 على التوالي . ان ارتفاع اعداد البكتريا الكلي فيها قد يعود الى عوامل عديدة منها استخدام حليب خام حاو على اعداد كبيرة من البكتريا و هذا يؤدي الى زيادة اعداد البكتريا في الجبن و القشطة الناتجة (9) ، او ربما يعود السبب الى عدم تعرضه الى معاملات حرارية في الكافية لقتل الأحياء المجهرية الملوثة او عدم تعرضه الى اية من معاملات حرارية في اغلب الأجبان المصنعة في البيوت او الحقول او المعامل الأهلية الصغيرة اضافة الى تسويق المنتجات في ظروف خالية من الشروط الصحية و تعرض الجبن و القشطة للهواء مما يؤدي الى زيادة محتواها الميكروبي (10)

و عند مقارنة هذه النتائج مع دراسات الأخرى نجد انها مقاربة لما توصلت اليه (11) اذ بلغ معدل الأعداد الكلية للبكتريا في الجبن الطري و القشطة المحلية خلال فصل الشتاء $10^6 \times 6.3 \times 10^8 \times 8.7$

كما يلاحظ من الجدول (1) ان معدل العد الكلي لبكتريا القولون في عينات الجبن و القشطة المحلية $10^6 \times 2.8$, $10^6 \times 1.7$ خلية /غم على التوالي و يتبين من هذه النتيجة ارتفاع معدل اعداد بكتريا القولون اكثر من الحد المسموح به اذن ان المعايير الصحية تسمح بوجود مالا يزيد عن 100 خلية /غم و وفق ما محدد (12) الجهاز المركزي للتقييس و السيطرة النوعية العراقي في مسودة المواصفات ذات الرقم 693/1

ان وجود هذه البكتريا في عينات الجبن الطري و القشطة المحلية يدل على عدم نظافة هذه المنتجات و هذا يعود لعدم كفاية بستره الحليب او حدوث او حدوث تلوث للحليب بعد البسترة لاسيما التلوث البرازي و وجود البكتريا المريضة (13)

و يتضح من الجدول نفسه ان معدل اعداد البكتريا العنقودية الذهبية في الجبن المحلي و القشطة المحلية هي $10^5 \times 6$, $10^5 \times 8.1$ و هذه العداد و اقعة ضمن حدود اللازمة لأحداث التسمم الغذائي اذ حدد الباحثون اعداد الكافية لحدوث التسمم الغذائي بـ $10^5 \times 5$ - $10^7 \times 1.0$ و هذه الأعداد مقاربة لما توصلت اليه (11) اذ بلغ عدد اعداد العنقوديات الذهبية في الجبن المحلي و القشطة المحلية خلال موسم الشتوي - $10^5 \times 7.2$, $10^6 \times 4.1$ على التوالي ، ان وجود هذه الأعداد قد يعود الى استخدام الحليب الخام الحاوي على اعداد كبيرة من العنقوديات الذهبية

و بدون معاملة حرارية جيدة عند صناعة الجبن و القشطة اذ يعد الحليب الماخوذ من البقرة او جاموسة مصاب بالتهاب الضرع مصدراً مهماً من مصادر التلوث بالعنقوديات الذهبية (14) كما نلاحظ من الجدول (1) ان معدل اعداد البكتريا المحبة للبرود بلغ $10^6 \times 2.5, 10^6 \times 1.8$ في الجبن الطري و القشطة المحلية اما الأعفان فقد بلغ معدلها في الجبن و القشطة $10^5 \times 1.9, 10^5 \times 8$ على التوالي ان التلوث بالأعفان قد يعود الى قدرتها على النمو بالجبن الطري لمقاومتها الحموضة العالية و تلوث منتجات الألبان بما فيها الجبن او القشطة قد يحدث بعد عملية البسترة لأن اجراء هذه العملية يعد كمحدد وحيد لوجود هذا النوع من الأحياء المجهرية او قد يعود السبب الى رداءة نوعية الحليب المستخدم (16)

من خلال جدول (2) نلاحظ تلوث عينات الجبن الطري و القشطة المحلية بالسالمونيلا ، اذ شكلت نسبة التلوث الجبن 60% ، اما نسبة تلوث القشطة فكانت 40% و يفسر وجود السالمونيلا على اساس استخدام الحليب الخام ملوث بأعداد كبيره من السالمونيلا التي انتقلت اليه غالباً من بقرة مصابة او حاملة للبكتريا او من العاملين في انتاج الحليب ، و ان انعدام المعاملات الحرارية يضمن وصول هذه البكتريا الى الحليب .

نستنتج من هذه الدراسة رداءة الأجبان الطرية و القشطة المحلية في اسواق مدينة بغداد لتجاوز مؤشرات المايكروبيولوجية الحدود المقبولة عالمياً مما يدل على عدم كفاءة المعاملات الحرارية المستخدمة في تصنيع هذه الأجبان و القشطة لذا نوصي الاهتمام و تشجيع الجهات المسؤولة على شمول الاجبان الطرية والقشطة المحلية بشروط الرقابة الصحية من خلال وضع معايير محددة لانتاجها.

جدول-1: معدلات الاعداد الكلية للأحياء المجهرية المعزولة من عينات الجبن المحلي والقشطة المحلية المتداولة في أسواق مدينة بغداد.

العزلات	الانواع المعزولة	التسلسل
البكتريا	E.coil	1
	Klebsiella pneumonia	2
	Enterobacter aerogenes	3
	Proteus spp.	4
	Pseudomonas spp.	5
	Shigella spp.	6
	Salmonella spp.	7
	staphylococcus aureus	8
	Streptococcus Faecalis	9
	Micrococcus spp.	10
	Bacillus spp.	11
الفطريات	Penicillium italicum	12
	Aspergillus falvius	13
	Aspergillus niger	14

جدول 2-: تواجد بكتريا السلمونيا في عينات الجبن الطري والقشدة المحلية

قشدة محلية	جبن طري محلي	معدلات الاعداد خلية/غم الاحياء المجهرية
$10^8 \times 8,4$	$10^8 \times 10,8$	العدد الكلي للبكتريا
$10^6 \times 1,7$	$10^6 \times 2,8$	بكتريا القولون
$10^5 \times 6$	$10^5 \times 8,1$	العنقوديات الذهبية
$10^6 \times 1,8$	$10^6 \times 2,5$	البكتريا المحبة للبرودة
$10^5 \times 5,8$	$10^6 \times 3$	البكتريا المحبة للحرارة
$10^5 \times 1,9$	$10^5 \times 8$	الاعفان والخمائر

جدول 3-: بعض انواع البكتريا والفرطريات المعزولة من عينات الجبن والقشدة المحلية

نوع العين	عدد العينات المفحوصة	عدد العينات الموجبة لفحص السلمونيلا	النسب المئوية %
جبن طري	20	14	60%
قشدة محلية	20	8	40%

المصادر

1. كريم سهاد خضير : عزل وتشخيص بعض انواع البكتريا المسؤولة عن نكهة جبن الارياق العراق واستخدامها كبادئات ، رسالة ماجستير كلية الزراعة - جامعة بغداد (2001).
2. السعدي، امل طالب عطية : تأثير مستخلصات بعض النباتات الطبية على الاحياء المجهرية المعزولة من الجبن في مدينة بغداد ، رسالة ماجستير - كلية التربية - جامعة القادسية (2003).
3. Jackson, A. Ce shelf life milk products. J. soc. Dairy products, 14th ed, American Public Health association, Washington, D.C. (1978).
4. السامرائي، عبد الوهاب مهدي ومحمود عبد العمر : صحة الالبان، مطبعة الموصل (1984).
5. Sharp, M.E. and Barmtey, A.I: Incidence of human pathogenic viruses and Bacteria in raw milk , Dairy Inc., 42C9:24-26. (1976).
6. Apha: Standred methods for examination of diary products, 15th ed., American Public Health association, Washington, D.C. (1978).
7. Apha: Standred methods for examination of diary products, 12th ed., American Public Health association, Washington, D.C. (1978).
8. Marth, E.H. Standred methods for examination of diary products, 14th ed., American Public Health association, Washington, D.C. (1978).
9. EL-Soda, M.A.: The role of the latic acid bacteria in accelerated cheese ripening FEMS, Microbiology-rev., 12:239. (1993).
10. الجبوري، حسين لفته هرير : تأثير بكتريا حامض اللاكتيك وملح الطعام على نمو بعض البكتريا المعزولة من الجبن المحلي، رسالة ماجستير - كلية الزراعة - جامعة بغداد (1996).

11. الخزاعي، عروبة متعب فجة : دراسة بعض الملوثات الميكروبية للحليب ومنتجاته المتداولة في مدينة بغداد، رسالة ماجستير، كلية الطب البيطري، جامعة القادسية(2006).
12. الجهاز المركزي للتقييس والسيطرة النوعية: منتجات الالبان ،الاجبان-المواصفات القياسية العراقية، رقم(1/693) (1982).
13. Said, M.R. and Fahmy , M.A.: A survey of incidence of staphylococcus aureus , Escherishia coli and Bacillus Cereus in some type of Egyptian cheese in assiute city Assiute Tournal.1:23-35.(1991).
14. عبود، أكرم ريشان ، الصواف ، سناء داوود حمد،ضاري عليوي: صحة الغذاء ط2، دار الكتب للطباعة والنشر - جامعة الموصل (1999).
15. Kosikowski ,F.M.: Cheese and fermented milk. 2th ed,Food Edward Brothers,Inc.Ann.Arbor.michigan,USA.(1977).
16. Frazier,W.C.:Food Microbiology, 2th ed, Tate MmGrawy Hill Publishing Comp.,New Delhi.(1967).

دراسة إمكانية إزالة سمية الفينول مختبرياً باستخدام 3 عزلات فطرية

لمى حسين علي العزاوي¹ و اريج خضير عباس² و نجوى محمد جميل علي ابو مجداد³
¹ هيئة التعليم التقني، كلية التقنيات الصحية والطبية ؛
² هيئة التعليم التقني، الكلية التقنية الهندسية / البصرة؛
³ جامعة البصرة ، كلية العلوم ، قسم علوم الحياة.

تاريخ تقديم البحث 2009/11/2 - تاريخ قبول البحث 2010/5/10

ABSTRACT

The present study was carried out to determination the capability of decreasing high concentrations of phenol laboratory experiment, via precipitation using fungi isolates they are *Aspergillus niger*, *Epidermophyton floccosum*, *Fusarium proliferatum*.

Phenol concentration measured using (U.V.visible spectrophotometer) to determine phenol concentration before and after cultivation by fungi, and using ten concentration (100, 200, 300,400,500,600,700,800,900,1000 nanogram) to determinated th absorbance .

The results clarified high percentage of phenol precipitation, as the maximum percentage of phenol precipitation was 93% at 100 nanogram for *A. niger* after 30 days of incubation period at 27°C. while minimum percentage of phenol precipitation was 48% at the concentration 1000 nanogram to *Epidermophyton floccosum* .

الخلاصة

تضمنت الدراسة الحالية دراسة إمكانية تخفيض التراكيز العالية لمركب الفينول مختبرياً باستخدام عزلات فطرية وهي *Aspergillus niger*, *Epidermophyton floccosum*, *Fusarium proliferatum*. قيس تراكيز الفينول باستخدام جهاز قياس المطياف في المنطقة المرئية (فوق البنفسجية U.V.visible spectrophotometer) واعتمدت طريقة Visible Spectrophotometer لغير قياس الامتصاصية لعشر تراكيز للفينول (100، 200، 300، 400، 500، 600، 700، 800، 900، 1000 نانوغرام) في وسط مرق السابروود السائل قبل وبعد الزرع للعالق الفطري. وقد أظهرت نتائج ترسيب الفينول انخفاض في معدل التراكيز بعد الزرع بالفطريات وارتفاع في نسب الترسيب؛ إذ بلغت أعلى نسبة لترسيب الفينول 93% عند التركيز 100 نانوغرام للفطر *Aspergillus niger* وادنى نسبة مئوية للترسيب 48% عند التركيز 1000 نانوغرام للفطر *Epidermophyton floccosum* بعد فترة حضان ثلاثون يوماً بدرجة حرارة 27°م.

المقدمة

يواجه العالم في الوقت الحاضر أزمة بيئية تكونت نتيجة سوء التخطيط والاستخدام غير المبرمج والمضر للبيئة، وتكمن هذه الأزمة في مشكلة التلوث البيئي بشكل عام، والتلوث المائي بشكل خاص (1).

ويتفق العديد من الباحثين على تعريف التلوث المائي على أنه مواد أو طاقة يضيفها الإنسان إلى البيئة المائية تكون كافية لإحداث ضرر في صحة الإنسان والموارد الحية والأنظمة البيئية (2)

إن الزيادة السريعة للفعاليات الصناعية والزراعية ساهمت في ازدياد خطر التلوث للمياه بالمواد العضوية وخصوصاً المركبات الهيدروكربونية الأروماتية والتي تسبب قلقاً للنظام البيئي بسبب صعوبة إزالتها لأنها مركبات سامة ذات تأثير خطير على الكائنات الحية، ويعد

الفينول احد هذه المركبات حيث ان تراكيز الفينول النموذجية يجب ان تتراوح بين (100-100 ملغم/لتر) (6)

الفينول مركب هيدروكاربوني عالي السمية ، مسرطن ، ومطفر جيني للبشر وملوث للبيئة ومقاوم للهدم الحيوي ويدخل في العديد من الصناعات مثل المطهرات ، المبيدات والدهانات وغيرها. وهو يصل ويتسرب الى البيئة بتركيزات عالية ز وقد تم دراسة عزل كائنات حية دقيقة ، قادرة على هدم الفينول كمصدر وحيد للكربون و الطاقة (3)

يكون تواجدتها في البيئة بتركيز قليلة ولكن يمكن ملاحظة تأثيرها السام عندما ترتفع مستوياتها عن الحد الطبيعي حيث إن الفينولات التي تدخل الأجسام المائية قد لا تتعرض إلى التكسير الحيوي بل تعاني من تحولات كيميائية أو ميكروبية يقود ذلك إلى التركيز الحيوي لهذه الفينولات عبر السلسلة الغذائية والنتيجة تكون زيادة سميتها وخاصة بالنسبة للمستويات التغذوية العليا ومن ضمنها الإنسان(7) ، حيث أن هذه الفينولات تكون ذات ألفة عالية للتدخل مع مركبات الخلية فتعمل على تعطيل وظائف الجزيئات البايولوجية الأساسية مثل البروتينات والإنزيمات وكذلك DNA فتسبب أضراراً في الكلى وأمراض العظام (السرطان) (5) ، هذه الحقائق أدت إلى التفكير بإزالة التأثير السام للفينولات من المياه باستخدام طرائق مختلفة معظمها يعتمد على الترسيب الحيوي للأيونات باستخدام احياء مجهرية مختلفة ومنها الفطريات ومن الدراسات التي اجريت في هذا الصدد (8 ، 9 ، 10).

ونظراً لكون المركبات الفينولية إحد هذه الملوثات التي تطرح إلى البيئة من مصادر عديدة منها مياه الفضلات الصناعية و مياه الصرف الصحي لذا هدفت الدراسة الحالية الى استخدام 3 عزلات فطرية واختبار قابليتها في ازالة سمية الفينولات مختبرياً.

المواد و طرائق العمل

* الاوساط الزرعية

- وسط مرق السابروود-دكستروز Sabourauds Dextrose Broth(SDB)

- وسط السابروود أگار مع الكلورامفينكول (Sabourauds Dextrose Agar with chloramphenicol) الموصوفين من قبل (11) . وقد عقت الاوساط بجهاز المؤصدة الكهربائية Auto clave بدرجة حرارة 121م وتحت ضغط 15 باوند/أنج² ولمدة 15 دقيقة .
*العزلات الفطرية

تم الحصول على العزلات الفطرية من مختبر الفطريات / قسم علوم الحياة / كلية العلوم / جامعة البصرة وتم تشخيصها بالاعتماد على (12) وتم تحديد المنحني العياري لتراكيز الفينول في الماء المقطر

*تحضير الفينول القياسي :

1- اخذ (1) مايكروغرام من الفينول الخزين Stock phenol واذيب في 100 مل من الماء المنزوع الايونات .

2- تؤخذ من المحلول السابق حجوم مختلفة باستخدام قانون التخفيف

$$N1X V1 = N2XV2$$

لتحضير التراكيز التالية :-

(100 نانوغرام ، 200 نانوغرام ، 300 نانوغرام ، 400 نانوغرام ، 500 نانوغرام ، 600 نانوغرام ، 700 نانوغرام ، 800 نانوغرام ، 900 نانوغرام ، 1000 نانوغرام)

*تحديد المنحني العياري لتراكيز الفينول في الوسط الزرعي

المواد المستخدمة لقياس تراكيز الفينول

- 1- المحلول المنظم
وزن 1.69 غم من NH_4Cl مل من NH_4OH ثم خفف الى 25 مل من الماء المنزوع
الايونات
- 2- 4-amino antipyrine
وزن 0.5 غم من 4-AAP ثم خفف الى 25 مل باستخدام ماء منزوع الايونات
- 3- صبغة البوتاسيوم فريسيانيد
وزن 2 غم من $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ في 25 مل ماء منزوع الايونات.
- 4- الكلوروفورم
- طريقة العمل

- 1- اخذ عينة مقدارها 25 مل (ذات تراكيز مختلفة) للوسط الزراعي مضافة له تراكيز الفينول العشرة و للوسط الزراعي مضاف له الفطر المختبر و تراكيز الفينول العشرة
- 2- اضيف 0.5 مل من المحلول المنظم $\text{pH} = 10 \pm 2$
- 3- اضيف 0.15 مل من محلول 4 AAP و يمزج
- 4- اضيف 0.15 مل من محلول صبغة البوتاسيوم فريسيانيد و يمزج
- 5- بعد مرور 3 دقائق اضيف 1.25 مل من الكلوروفورم ويرج 10 مرات ثم يترك المزيج ليستقر وترج 10 مرات في قمع الفصل ثم يترك المزيج ليستقر وتقاس العينات عند طول موجي (460 نانومتر) (13 ، 14) .

* اختبار قابلية الفطريات على ترسيب الفينول مختبرياً

- حضرت 10 تراكيز للفينول بطريقة التخفيف من المحلول الخزين
- 1- تم ملأ انابيب الزرع المعقمة بـ 20 مل وسط زرع سائل و اضيف لها 2 مل من كل تركيز ثم لقت بالعلق الفطري للعزلات الفطرية الثلاثة كلاً على حدة ذو التركيز المقارن بمقياس مكفر لاند وحضنت الانابيب في الحاضنة بدرجة حرارة 27 م° ولمدة 30 يوم حيث قيست الامتصاصية لجميع الانابيب قبل وبعد الزرع لتحديد النسبة المئوية لترسيب الفينولات من قبل العزلات الفطرية.

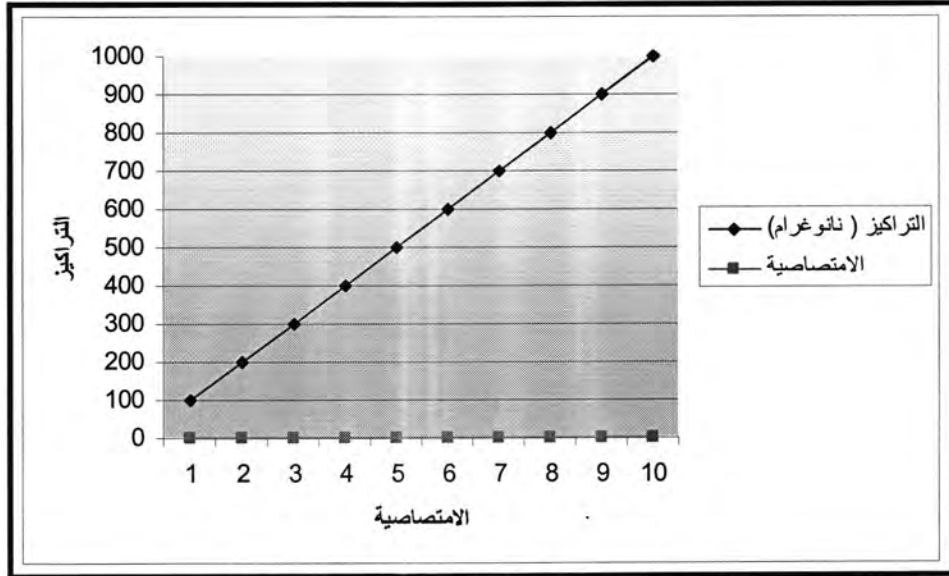
- 2- تم حساب النسبة المئوية لترسيب حسب المعادلة التالية :-

$$\text{النسبة المئوية لترسيب} = \frac{\text{أ} \times 100}{\text{ب}}$$

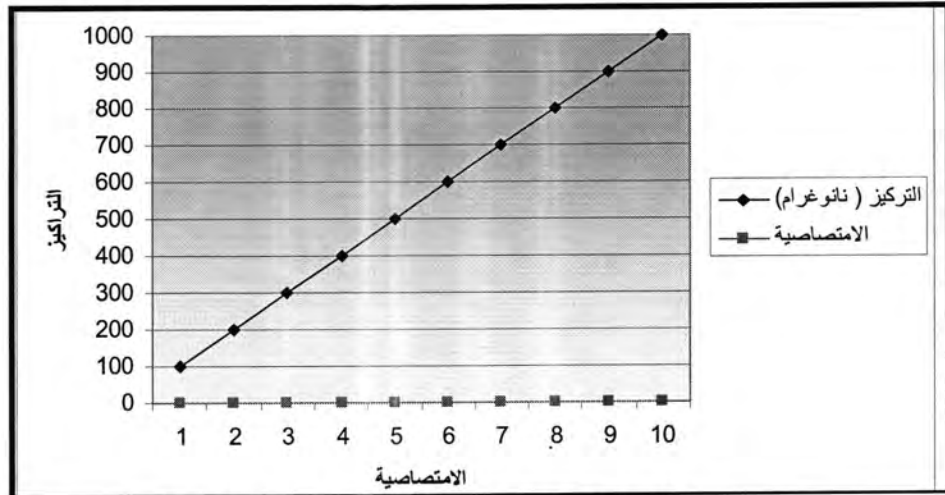
- أ= تركيز الفينول قبل الزرع
ب= تركيز الفينول بعد الزرع (4) .

النتائج و المناقشة

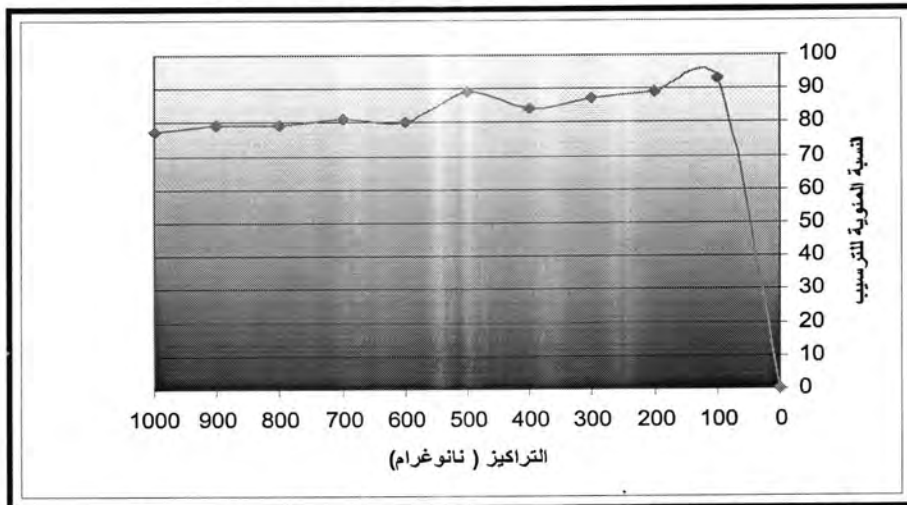
أظهرت نتائج الامتصاصية للمنحنى القياسي لمركب الفينول في الماء المقطر و الوسط الزراعي المسائل رسم خط مستقيم بين التراكيز والامتصاصية، كما موضح في الشكل (1,2).



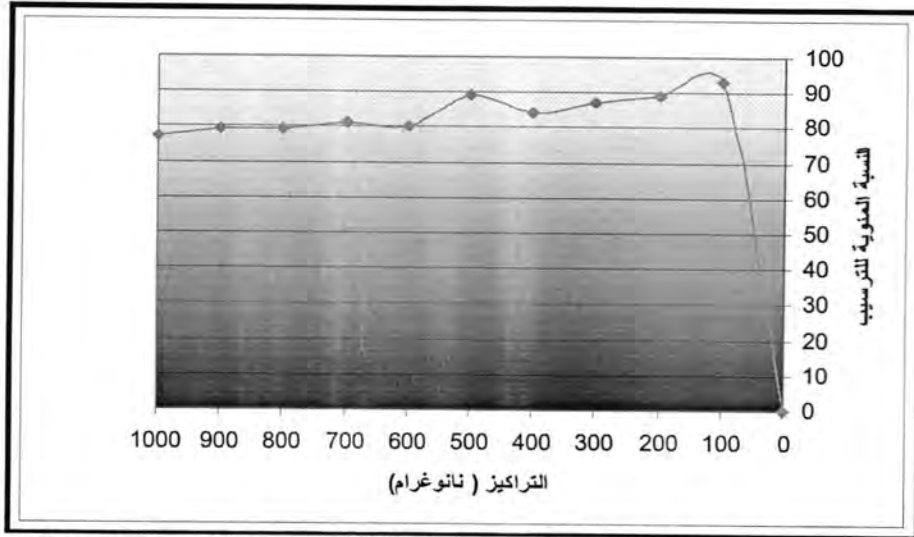
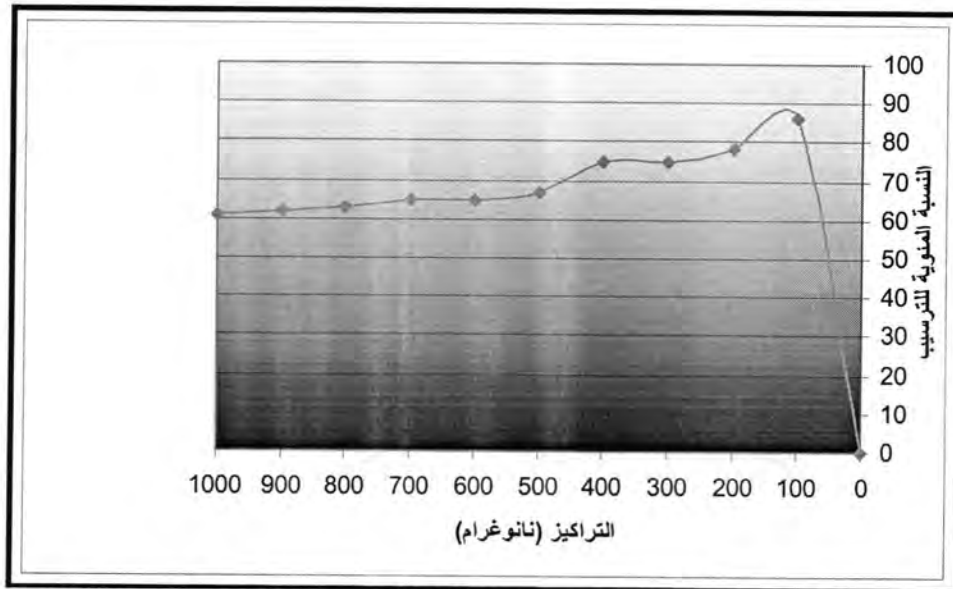
شكل 1: منحنى المعايرة القياسي للفينول في الماء المقطر



شكل 2: منحنى المعايرة القياسي للفينول في الماء المقطر



شكل 3: النسبة المئوية لترسيب الفينول بواسطة الفطر *Aspergillus niger*

شكل 4: النسبة المئوية للنمو للترسيب بواسطة الفطر *Fusarium proliferatum*شكل 5: النسبة المئوية للنمو للترسيب بواسطة الفطر *Epidermophyton floccosum*

نظراً لعدم كفاءة طرائق الازالة الفيزيائية و الكيميائية فقد استخدمت كائنات مجهرية هوائية مثل البكتريا و الخمائر والفطريات في ازالة سمية الفيدولات لكن هنالك افضلية في استخدام الفطريات الخيطية مقارنة بالخمائر و البكتريا بسبب ان المكان الذي ينمو فيه الغزل الفطري يعطي افضلية في التنافس حيث يكون مستعمرات على المواد غير الذاتية ويمكن ان تنمو بسرعة وتتفرع داخل المادة الاساس وتهضم المادة عن طريق الانزيمات (15).

ومن خلال الدراسات البحثية تبين ان افضل الطرائق للمعالجة هي المعالجة البايولوجية للتخلص من تراكيز الفيدول العالية وخاصة المعالجة الفطرية (mycoremediation) وقسمت هذه المعالجة الى 1- كائنات تستخدم المركب الهدف كمصدر للكربون 2- المركب الهدف يهاجم انزيمياً لكن لا يستخدم كمصدر للكربون 3- cometabolism 3- يويض حيث يؤخذ ويتراكم ضمن الفطر bioaccumulation (16) .

و ان سبب استخدام المعالجة الفطرية هي بساطة ادامتها وامكانية تطبيقها على مساحات واسعة والكلفة القليلة مقارنة بالطرائق الاخرى والتي تقود الى اتمام تحطيم الملوثات ومنها الفينولات (17)

كما ذكر (18) ان هنالك عوامل في البيئة المائية تؤثر على عملية المعالجة الفطرية البايولوجية ومنها : 1- وفرة المادة الاساس حيث ان تواجد الفينول بتركيز عالية جداً يتسبب بتثبيط واحياناً قتل الكائن المجهرى أي ان العلاقة تكون عكسية بين فاعلية الفطر وتركيز الفينول وهذا يتفق مع نتائج دراستنا الحالية .

وبينت نتائج اختبار قابلية الفطريات على ترسيب التراكيز المعلومة للفينول (100-1000 نانوغرام) انخفاض في معدلات التراكيز وارتفاع في معدلات ونسب الترسيب، وازدادت معدلات ونسب الترسيب بزيادة الفترة الزمنية للحضن شكل (3,4,5).

ويعود سبب ذلك الى ازدياد الكثافات والفعاليات الجرثومية بزيادة الفترة الزمنية للحضن (4) كما بلغت أعلى نسبة لترسيب الفينول 93% عند التركيز 100 نانوغرام للفطر *Aspergillus niger* شكل (3) واذنى نسبة مئوية للتترسيب 48% عند التركيز 1000 نانوغرام للفطر *Epidermophyton floccosum* شكل (5) بعد فترة حضن ثلاثون يوماً بدرجة حرارة 27°م .

وان الميكانيكية التي تعتمد هذه الفطريات في ترسيب المعادن تعتمد على فعالية النظام الإنزيمي المختزل المقترن بالغشاء البلازمي المسؤول اذ ازدادت معدلات ونسب الترسيب بزيادة الفترة الزمنية للحضن ويعود سبب ذلك الى ازدياد الكثافات والفعاليات الجرثومية بزيادة الفترة الزمنية للحضن. (19)

ان ترسيب الفينول بواسطة الفطريات يعتمد على 1-شحنة جدار الفطر ان ميكانيكية ارتباط الفينول بالكائن المجهرى تعتمد على وجود جاذبية كهربائية ساكنة electrostatic attraction بين شحنة الفينول السالبة وشحنة المجاميع الوظيفية الموجبة كالاميدات على سطح جدار الفطر .او وجود الكايتين في جدار الفطريات والذي له دور مهم في امتزاز الفينول. (20)

2-نصف القطر : أي قد يعود السبب الى قابلية الفطريات في ازالة سمية الفينول الى التجمع بشكل كتل لتقليل المساحة السطحية المعرضة للفينول كوسيلة دفاعية للتقليل من التأثير السام للفينول والعمل على التخلص منه في البيئة من قبل الكائن المجهرى والاحالة دون تثبيط عمله بفعل التراكيز العالية السامة او القاتلة احياناً للكائن المجهرى نفسه او الى وجود الجينات و البلازميدات المسؤولة عن اخذ المركب الفينولي. (21، 5).

واشار (22) الى ان ميكانيكيات التخلص من التراكيز السامة للمركبات الفينولية ربما تعتمد على 1- طبيعة المركب العضوي 2- ذائبية المركب 3- طبيعة الكائن 4- طبيعة النظام الانزيمي للكائن المجهرى حيث بين ان للفطريات قابلية عالية على التخلص من الملوثات الفينولية عن طريق افراز انزيمات من الفطريات الخيطية بشكل خاص ومنها phenol tyrosinase ، catechol 2,3 dioxygenase ، phenol oxidase ، hydroxylase ، peroxidase ، حيث تعمل هذه الانزيمات على تكسير الفينولات وتخليص البيئة منها ومن هذه الفطريات *Aspergillus niger*, *Epidermophyton floccosum*, و *Fusarium proliferatum*.

حيث قد تقوم بترسيب او تراكم الفينولات ومنه التراكم الداخلى خلوي Intracellular accumulation وفي هذه العملية يكون تراكم الفينولات داخل الخلايا الحية للكائنات المجهرية حيث من الممكن أن تكون كمية الايونات المتركمة كبيرة جداً وتكوين معقدات مع نواتج افضية خارج خلوية مثل الميلانين وهي الصبغة التي تنتجها الفطريات الملونة حيث ان ارتباط الفينول مع الميلانين يكون معقد يطلق عليه melanin phenol binding وهكذا تختزل سمية الفينول وتقلل تراكيزه العالية (23). ونستنتج من النتائج اعلاه امكانية استخدام

الفطريات الخيطية في ازالة سمية الفينولات بكفاءة ومحاولة التخلص من احدى ملوثات المياه التي تلوث البيئة.

المصادر

- 1- أحمد، فاضل حسن هندسة البيئة التلوث_ جامعة عمر المختار_ البيضاء. دار الكتاب الوطنية، بنغازي/ ليبيا(1996).
- 2- غرايبة، سامح. الفرخان، يحيى المدخل الى العلوم البيئية. عمان - الاردن، دار الشروق للنشر(1987).
- 3- الشهري، عبدالله بن ناصر زهير هدم المركبات الفينولية بواسطة الكائنات الدقيقة. ملخص (2009).
- 4- الزيايدي، انعام عمير الصاحي دراسة قابلية الجراثيم المختزلة للكبريتات على ترسيب الرصاص والزئبق من مياه الفضلات الصناعية مختبرياً. رسالة ماجستير - كلية العلوم - جامعة البصرة. 56 صفحة (2004).
- 5- الحجاج، مكية مهلهل خلف. (2004). استجابة الخميرة *Candida glabrata* لتأثير ايونات بعض العناصر الثقيلة تحت الظروف المختبرية. مجلة البصرة للأبحاث البيطرية. العدد 1. المجلد 1. (15-1).
- 6- Villalobos, D.A. and Buchanan, I.D. Removal of aqueous phenol by *Arthromyces ramosus* peroxidase. J. Environ. Eng.Sci. 1 : 65-73(2002).
- 7- Ruiz-Ordaz, N.; Ruiz-Lagunez, J.C.; Gonzalez, J.H.C.; Manzano, E.H.; Urbina, E.C. and Mayer, J.G. Phenol biodegradation using repeated batch culture of *Candida tropicalis* in multistage Bubble Column. Rev. Latino. de Microbiol. 43:19-25(2001).
- 8- Murialdo, S.E.; Fenoglio, R.; Haure, P.M. and Gonzalez, J.F. Degradation of phenol and chlorophenol by mixed and pure culture. Water.Sa.29(4) : 457-463(2003).
- 9- Agarry, S.E.; Betiku, E. and Solomon, B.O. Inhibition kinetics of phenol degradation by binary mixed culture from continuous culture and wash. Out data. J. Engin. And Appl. Sci.2(6) : 1020-1026(2007).
- 10- DosSantos, E.O.; Darosa, C.F.C.; Dospassos, C.T.; Sanzo, A.V.L.; Burkert, J.F.D.; Kalil, S.J. and Burkert, C.A.V. Pre-Screening of filamentous fungi isolated from a contaminated site in Southern Brazil for bioaugmentation purposes. African.J.Biotechnol.7(9) : 1314-1317(2008).
- 11- McGinnis, M.R. Laboratory Hand book of Medical Mycology. Academic prss, NewYork, 661p(1980).
- 12- Hoogde, G.S. and Guarro, J. Atlas of clinical fungi. Center albureau Voor Shimmel - cultures and universitat Rovirai Virgili. Spainb. 720p(1995).
- 13- APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed. Method 5530, pp. 5-40 to 5-44(1998).
- 14- EPA. Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, pp. 420. 1-1 through 420-4 (EPA Method 420. 1) (1983).

- 15- Hurst , C.C. Manual of environmental microbiology .2nd ed.ASM Press Washington , D.C. 960-971(2002).
- 16- Faison ,B.D. Biological coal conversions. Crit . Rev. Biotechnol . 11 : 347-366(1991).
- 17- Zahra , E.; Giti , E. and Sharareh , P. Removal of dibenzothiophene , biphenyl and Phenol from waste by *Trichosporon* sp. Scie . Res. And Essay . 1(3) : 72-76(2006).
- 18- Sampetro , I.; Romero , C. ; Ocampo , J.A.; Brendes , M . and Garcia , I. Removal of monomeric phenols in dry mill olive residue by saprobic fungi . J. Agric. Food.Chem ; 52(14) : 4487-4492(2004).
- 19- Al-Imarah , F.J.M. ; Abu-Mejdad , N.M.A. and Dhahy , A.O. *In Vitro* the removal capability for lead and mercury from water samples using fungal species isolated from Shatt Al-Arab river . J.Al-Qadisiyah for pure science . J. 13(3) : 8-20(2008).
- 20- Brierley , C.L. Bioremediation of metal – contaminated surface and ground warts. Geomicrobiol .J. 8: 201-223(1991).
- 21- Ehrhardt , H.M. and Rehm , H.J. Phenol degradation by microorganisms adsorbed on activated carbon . Appl. Micro . Biotechnol. 21: 32-36(1985).
- 22- Nair ,C.I.; Jayachandran , K. and Shashidhar , S. Biodegradation of phenol . African.J. of Biotechnol . 7(25): 4951-4958(2008).
- 23- Caesar-Tonthat ,T.; Vanommen ,K.F. ; Geesey ,G. and Henson , J. Melanin production by a filamentous soil fungus in response to copper and localization of copper sulfide by sulfide – silver staining . Appl.Environ.Microbiol.61:1968-1975(1995).

تأثير التشعيع على بعض المعلمات البصرية لأغشية ثنائي كبريتيد الحديد (بيريت) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

خالد حسن عبد المعموري و هبة سعد رشيد و لقاء غالب صبحي و خضير عباس مشجل و نادر فاضل حيوبي
الجامعة المستنصرية /كلية التربية، قسم الفيزياء

تاريخ تقديم البحث 2009/9/27 - تاريخ قبول البحث 2010/5/10

ABSTRACT

The influence of irradiation on (FeS₂) films which were prepared by chemical spray pyrolysis method were studied, it was found that the as deposited films effected by γ - radiation (Cs¹³⁷) which led to change in the optical parameters. Transmission and absorption spectra have been recorded in the wavelength range (400-900)nm. The irradiation changes the values of reflectance, Extinction coefficient, reflective index, real and imaginary part of dielectric, optical conductivity and optical energy gap.

الخلاصة

تم دراسة تأثير التشعيع على أغشية FeS₂ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي وعرضت الى اشعة كاسي¹³⁷ مدة ثلاثة اسابيع، وتم تسجيل طيفي الامتصاصية والنفاذية لهذه الاغشية في مدى (400-900)nm قبل وبعد التشعيع، تبين ان التشعيع ادى الى تغير في قيم الانعكاسية، معامل الخمود، معامل الانكسار، ثابت العزل الكهربائي الحقيقي والخيالي، التوصيلية الضوئية، وفجوة الطاقة البصرية.

المقدمة

اي منظومة سائلة كانت ام صلبة تمتلك بعدين بصورة دورية فانها تدعى بالغشاء الرقيق، ان الاغشية التي نحصل عليها تختلف خصائصها من مادة الى اخرى وهي بشكلها الحجمي وذلك بسبب السطح والتأثيرات البيئية. و يمتاز ثنائي كبريتيد الحديد (البيريت) بصفات عدة منها ان له تحركية الكترونية عالية، معامل امتصاص عالي التوصيلية وفجوة طاقه مناسبة [1،2]. وبسبب الخصائص الانفة الذكر فقد دخل هذا المركب في الكثير من التطبيقات واهمها كمادة ماصه في الخلايا الشمسية، كذلك يستخدم في منظومات التحويل الكهرو بصرية، وفي التطبيقات الفوتوفولتائية - Photo electric voltage، واستخدم اخيرا في تطبيقات النانو فقد استخدم في (قضبان، اسلاك، انابيب) النانو [3-10]. وبالنظر لاهمية هذه المادة فقد تعددت طرق تحضيرها وشملت الترسيب الكهربائي، الترسيب الكهرو كيميائي، الترسيب بكبريتة الحديد بوساطة الانتشار، الترسيب بالحمام المائي، الترسيب بالتحلل الكيميائي الحراري [11-15]. يهدف البحث الحالي الى معرفة تأثير التشعيع على بعض المعلمات البصرية لأغشية ثنائي كبريتيد الحديد المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

المواد وطرائق العمل

لتحضير أغشية (FeS₂) تم استخدام نترات الحديد Fe(NO₃)₃.9H₂O، وهي مادة بشكل مسحوق احمر اللون تم اذابتها بـ (50 ml) من الماء المقطر ويكون مصدراً لأيونات الحديد الموجب (Fe)، أما مصدر أيونات الكبريت السالب (S) فنحصل عليه من مادة الثايوريا، يمزج (50 ml) من محلول نترات الحديد مع (25 ml) من محلول الثايوريا وبذلك نحصل على التركيز المطلوب لترسيب أغشية (FeS₂). يرش المحلول على قواعد زجاجيه ساخنه بدرجه (350 °C) وعند الترسيب وبفعل الحرارة تتبخر الغازات ويترسب غشاء ثنائي كبريتيد الحديد على القاعدة، ذات لون اصفر محمر اثناء التكوين يميل إلى اللون البرتقالي عند التبريد،

تأثير التشعيع على بعض المعلمات البصرية لأغشية ثنائي كبريتيد الحديد (بيريت) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"

خالد وهبه ولقاء وخضير ونادر

والأغشية الناتجة نصف شفافة وذات قوة تلاحق عالية استعملت الطريقة الوزنية لمعرفة سمك الغشاء المحضر وقد كان سمك الغشاء بحدود $(0.4\mu\text{m})$ وتم تسجيل طيفي الامتصاصية والنفاذية باستخدام (UV-Spectrophotometer) جهاز المطياف الضوئي نوع (1700-1650) من شركة شيمادزو اليابانية لمدى الأطوال الموجية $(400-900)\text{nm}$. وعرضت الأغشية إلى اشعة كاما باستخدام المصدر المشع Cs^{137} والذي يمتاز بعمر النصف مقداره (30.17 y) تاريخ الصنع 1982 والنشاط الإشعاعي هو $2\mu\text{Ci}$ اذ تم وضع الأغشية أمام المصدر المشع مدة ثلاثة أسابيع وبعدها تم تسجيل طيفي الامتصاصية والنفاذية مرة أخرى.

النتائج والمناقشة

شكل (1) يوضح تغير الامتصاصية (A) كدالة للطول الموجي لأغشية FeS_2 قبل وبعد التشعيع ولمدى طول موجي $(400-900)\text{nm}$ اذ يوضح الشكل ان التشعيع أدى إلى زيادة في قيم الامتصاصية. ويعود السبب في ذلك ان التشعيع بجرع واطئة أدى زيادة درجة تبلور المادة.

و تم حساب معامل الامتصاص (α -Absorption Coefficient) في منطقة الامتصاص الاساسيه باستخدام العلاقة الآتية: [16]

$$\alpha = 2.303 A/t$$

...(1)

اذ تمثل A: امتصاصيه الغشاء ، t: سمك الغشاء

يبين الشكل (2) تغير معامل الامتصاص (α) كدالة لطاقة الفوتون قبل وبعد التشعيع وكانت قيم معامل الامتصاص cm^{-1} ($\alpha > 10^4$) ، ان معامل الامتصاص يكون قليل عند الطاقات الفوتونية الواطئة وفيها تكون احتمالية الانتقالات الالكترونية قليلة وتزداد قيم معامل الامتصاص عند حافة الامتصاص باتجاه الطاقات العالية تدعى أشباه الموصلات التي تحدث فيها هذه العملية بأشباه الموصلات المباشرة، اذ يحدث الانتقال المباشر المسموح عندما يكون الزخم محفوظ ($\Delta K=0$).

وتعطى طاقة الفجوة البصرية الممنوعة E_g للانتقال المباشر بالعلاقة الآتية [17]

$$\alpha h\nu = A^*(h\nu - E_g)^r$$

...(2)

حيث:

A^* ثابت يعتمد على احتمالية الانتقال r قيمتها 1/2

في الانتقال المباشر تكون عملية امتصاص الفوتون عملية مباشرة ولا تتطلب مساعدة من اهتزاز الشبكة، وعندما يمتص الفوتون فإن الإلكترون يتهيج مباشرة باتجاه عمودي من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل دون تغيير في متجه K أو زخم البلورة نظراً لكون زخم الفوتون صغير جداً [18]. في بعض المواد تكون قواعد الانتقاء الكمية تمنع الانتقالات المباشرة عند $K=0$ لكن تسمح لها عند $\Delta K \neq 0$ وتزداد احتمالية الانتقال مع K^2 . الشكل (3) يمثل العلاقة بين $(\alpha h\nu)^2$ وطاقة الفوتون $(h\nu)$.

تم حساب فجوة الطاقة البصرية الممنوعة E_g' للانتقال غير المباشر الممنوعه اعتماداً على المعادلة (3) ، بعد وضع قيمة الثابت r: [19]

$$(\alpha h\nu)^{1/r} = A^{1/r} (E - E_g' \pm E_p) \dots\dots\dots (3)$$

الشكل (4) يمثل العلاقة بين $(\alpha h\nu)^{1/2}$ وطاقة الفوتون للأغشية قبل وبعد التشعيع، نجد قيمة فجوة الطاقة البصرية الممنوعة للانتقال غير المباشرة المسموح. والجدول (1) يبين قيم فجوة الطاقة للأغشية المحضرة للانتقالات المباشرة وغير المباشرة.

جدول- 1: قيم فجوة الطاقة الممنوعة (المباشرة وغير المباشرة) لآغشية FeS₂ قبل وبعد التشعيع

نوع طاقة الفجوة	Eg (eV) قبل التشعيع	Eg (eV) بعد التشعيع
مباشر مسموح	1.6	1.5
غير مباشر مسموح	1.4	1.3

شكل (5) يوضح تغير النفاذية كدالة للطول الموجي للآغشية قبل وبعد التشعيع حيث نلاحظ ان التشعيع ادى الى نقصان النفاذية. الشكل (6) يبين تغير الانعكاسية (R) مع الطول الموجي قبل وبعد التشعيع يعود السبب في ذلك الى التغير في طوبوغرافية السطح جراء التشعيع، حيث ان الانعكاسية:

$$A+T+R=1 \quad \text{.....(قانون حفظ الطاقة)}$$

وتم حساب معامل الخمود (K_0) للآغشية المحضرة من المعادلة الاتية^[20]:

$$K_0 = \alpha\lambda/4\pi \quad \text{.....(6)}$$

الشكل (7) يبين تغير معامل الخمود مع طاقة الفوتون قبل وبعد التشعيع السبب في ذلك الى التوهين الحاصل جراء التشعيع

تم حساب معامل الانكسار (n) وفق المعادلة^[17]

$$n_0 = \{[(1+R)^2 / (1-R)^2 - (K_0^2 + 1)]^{1/2} + (1+R)/(1-R)\} \quad \text{....(7)}$$

الشكل (8) يبين تغير معامل الانكسار مع طاقة الفوتون السبب في ذلك الى التغير في قيم الانعكاسية جراء التشعيع.

تم حساب ثابت العزل الحقيقي (ϵ_1) من المعادلة^[19]

$$\epsilon_1 = n_0^2 - k_0^2 \quad \text{... (8)}$$

الشكل (9) يبين تغير ثابت العزل الكهربائي الحقيقي مع طاقة الفوتون قبل وبعد عملية التشعيع السبب في ذلك الى الاعتماد على قيم عامل التوهين ومعامل الانكسار السطح جراء التشعيع

تم حساب ثابت العزل الكهربائي الخيالي من المعادلة^[21]

$$\epsilon_2 = 2 n_0 k_0 \quad \text{... (9)}$$

فيوضح الشكل (10) يبين تغير ثابت العزل الكهربائي الخيالي مع طاقة الفوتون قبل وبعد عملية التشعيع

و تم حساب التوصيلية الضوئية وفقا للعلاقة^[22]

$$\sigma = \epsilon_1 \omega \epsilon_0 \quad \text{... (10)}$$

: التردد الزاوي، ϵ_0 : تمثل سماحية الفراغ

الشكل (11) يبين تغير التوصيلية الضوئية مع طاقة الفوتون قبل وبعد التشعيع ونلاحظ زيادة التوصيلية مما يؤكد على تحسن الخواص البصرية بعد التشعيع

نستنتج من ذلك

1- تمتلك الآغشية المحضرة ضمن الظروف المنتخبة انتقالات الكترونية مباشرة وغير مباشرة.

2- ان التشعيع ادى الى نقصان في قيمة فجوة الطاقة.

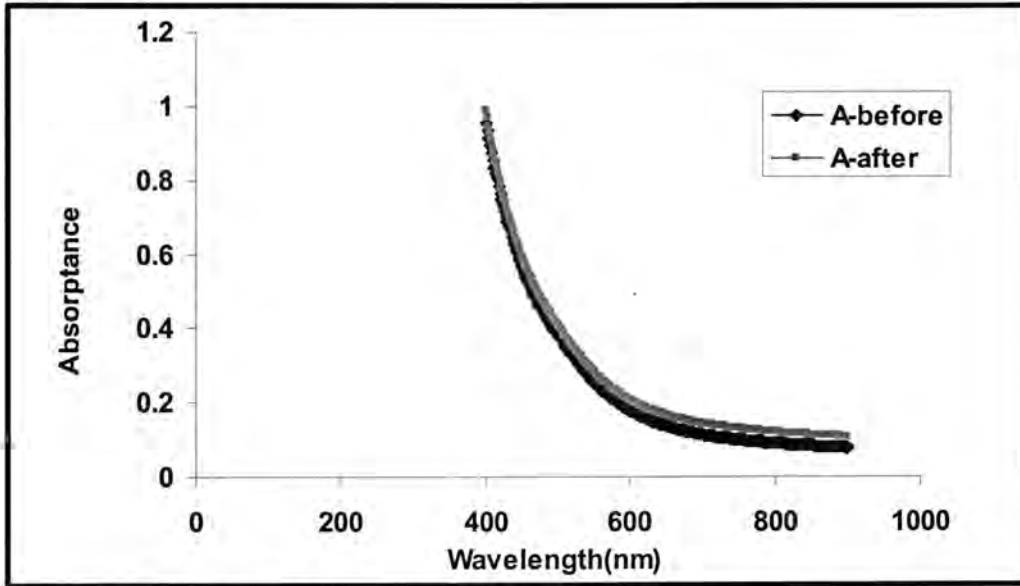
3- ان التشعيع ادى الى نقصان في قيم الانعكاسية (R) ومعامل الانكسار (n_0) والجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي (ϵ_1).

4- زيادة زمن التشعيع ادى الى زيادة في قيم معامل الخمود (k_0) والتوصيلية الضوئية (σ) والجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي (ϵ_2)

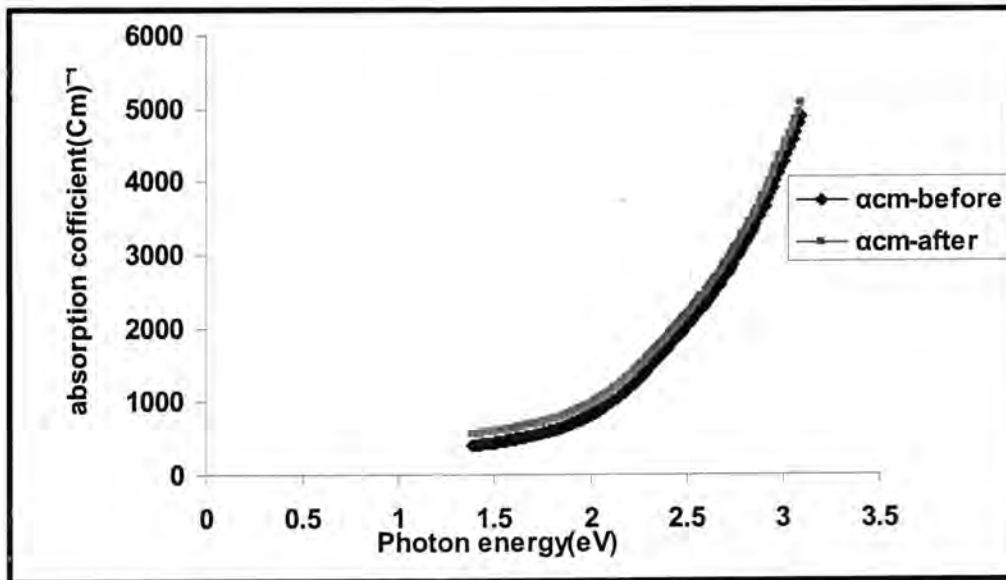
5- ادى التشعيع باشعة كاما وبجرع واطنة الى تحسين الصفات البصرية.

تأثير التشعيع على بعض المعلمات البصرية لأغشية ثنائي كبريتيد الحديد (بيريت) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"

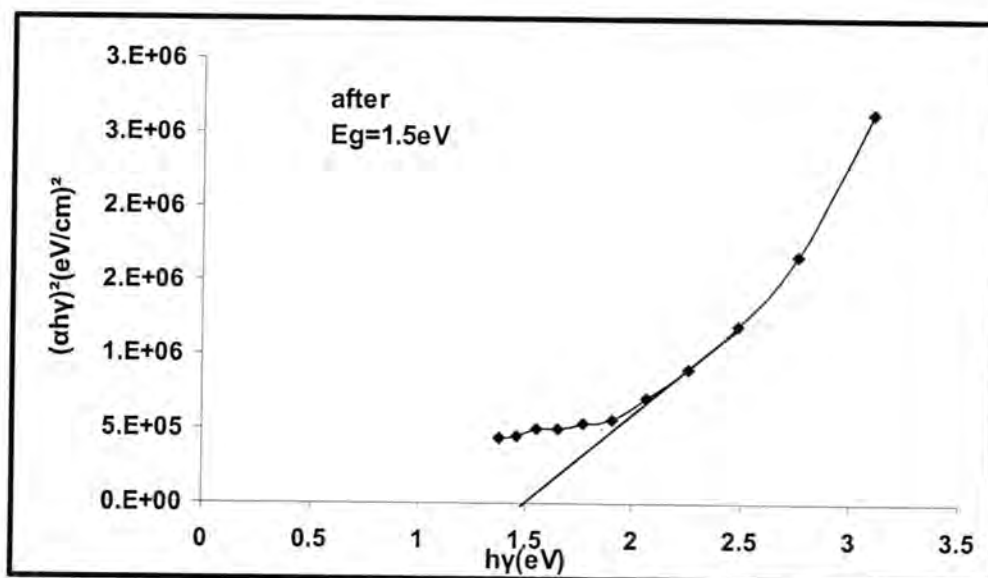
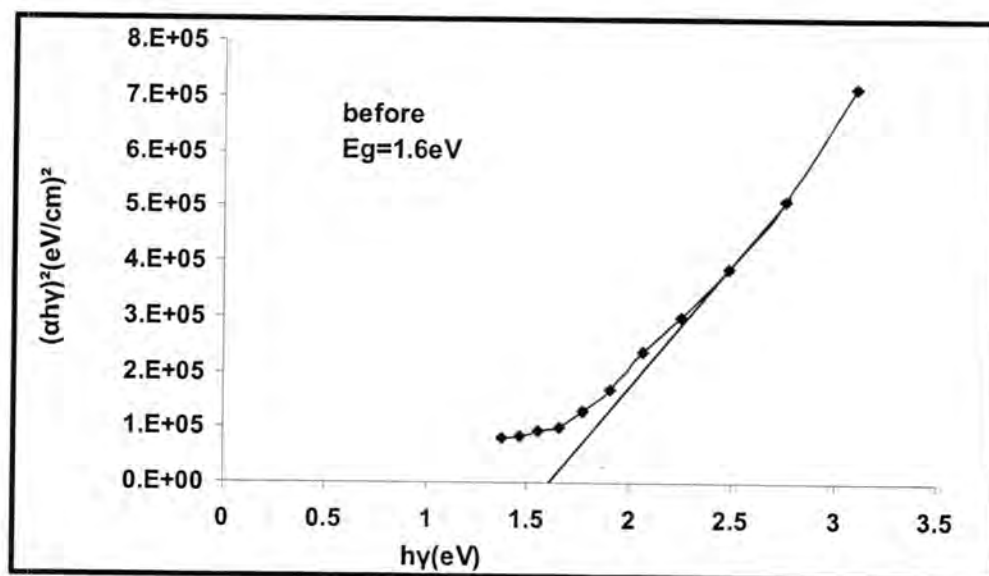
خالد وهبه ولقاء وخضير ونادر



شكل 1 : تغيير الامتصاصية كدالة لطول الموجي لغشاء FeS_2 قبل وبعد التشعيع

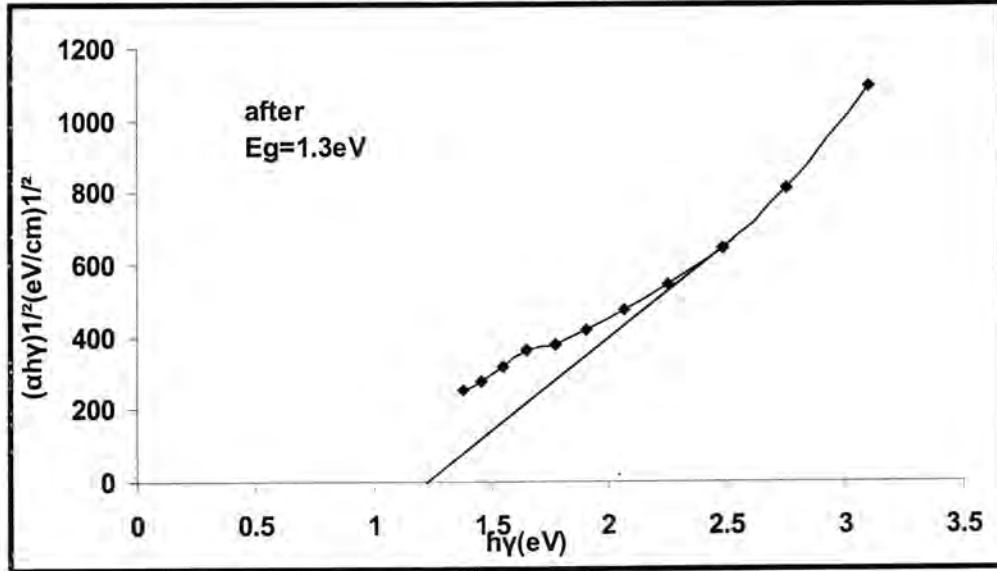
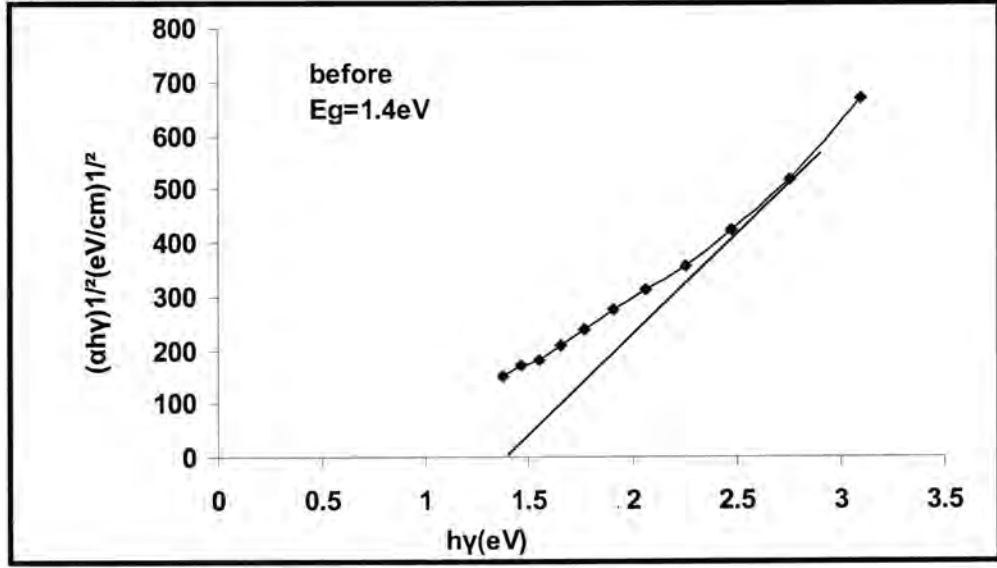


شكل 2 : تغيير معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لغشاء FeS_2 قبل وبعد التشعيع

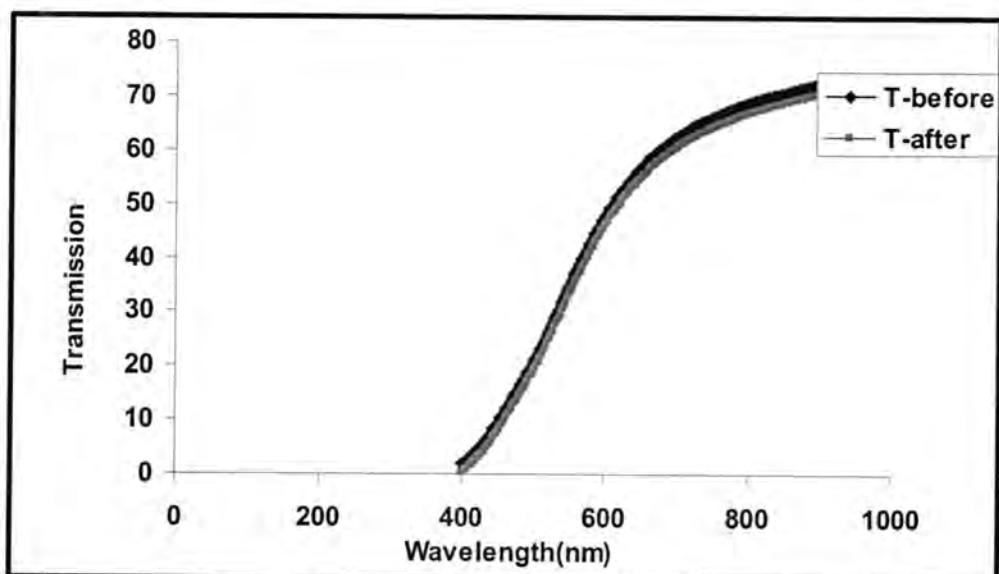


شكل-3 : الانتقال المباشر المسموح لغشاء FeS2

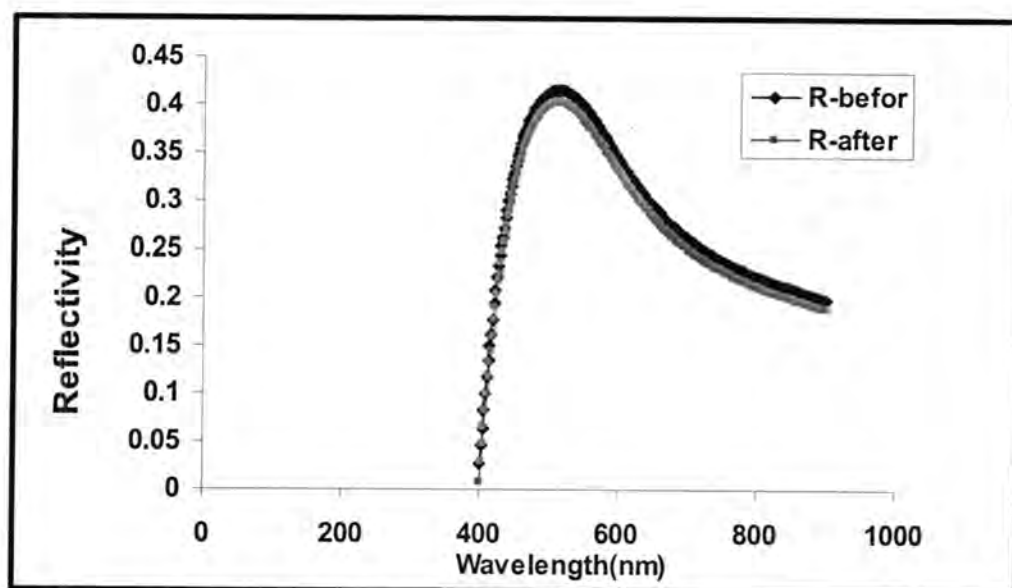
تأثير التشعيع على بعض المعلمات البصرية لأغشية ثنائي كبريتيد الحديد (بيريت) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"
خالد وهبه ولقاء و خضير و نادر



شكل- 4 : الانتقال الغير مباشر المسموح لغشاء FeS2

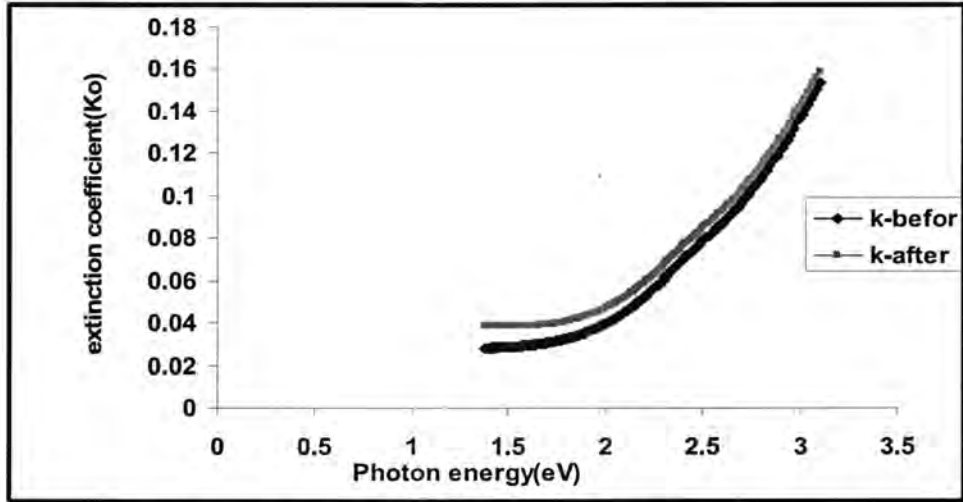


شكل 5: تغيير النفاذية كدالة لطول الموجي لغشاء FeS₂ قبل وبعد التشعيع

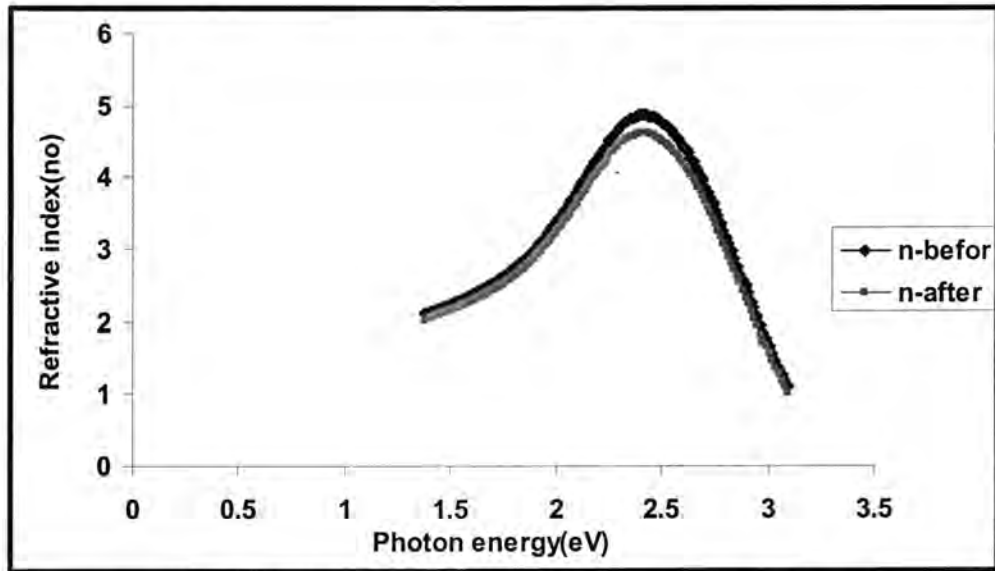


شكل 6: تغيير الانعكاسية كدالة لطول الموجي لغشاء FeS₂ قبل وبعد التشعيع

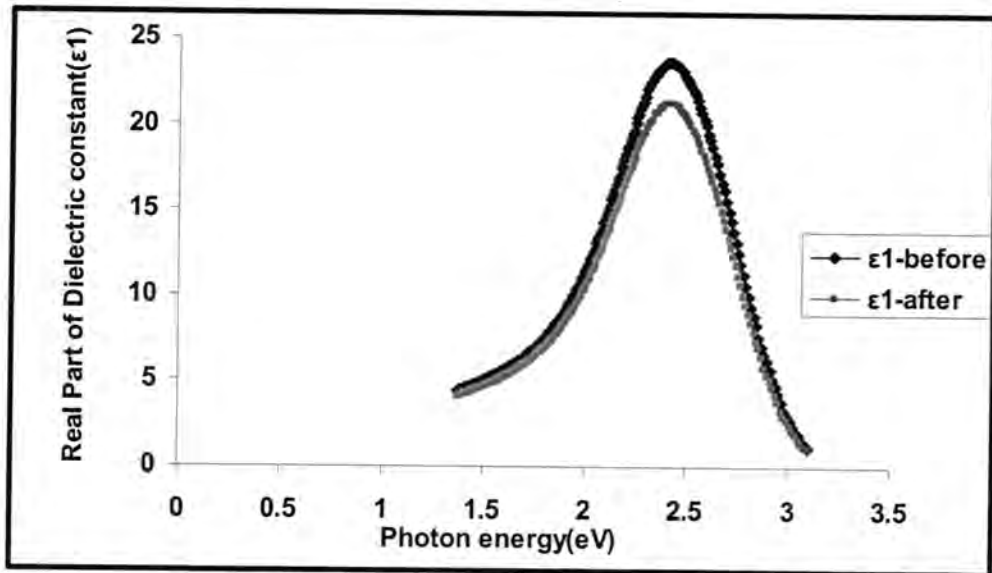
تأثير التشعيع على بعض المعلمات البصرية لأغشية ثنائي كبريتيد الحديد (بيريت) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"
خالد وهبه ولقاء وخضير و نادر



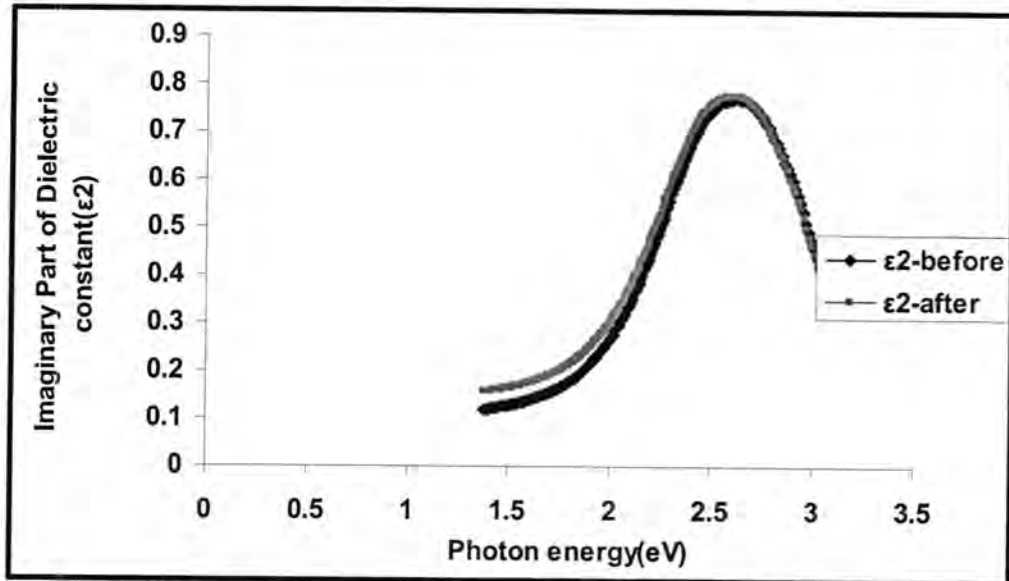
شكل - 7 : معامل الخمود كدالة لطاقة الفوتون لغشاء FeS2 قبل وبعد التشعيع



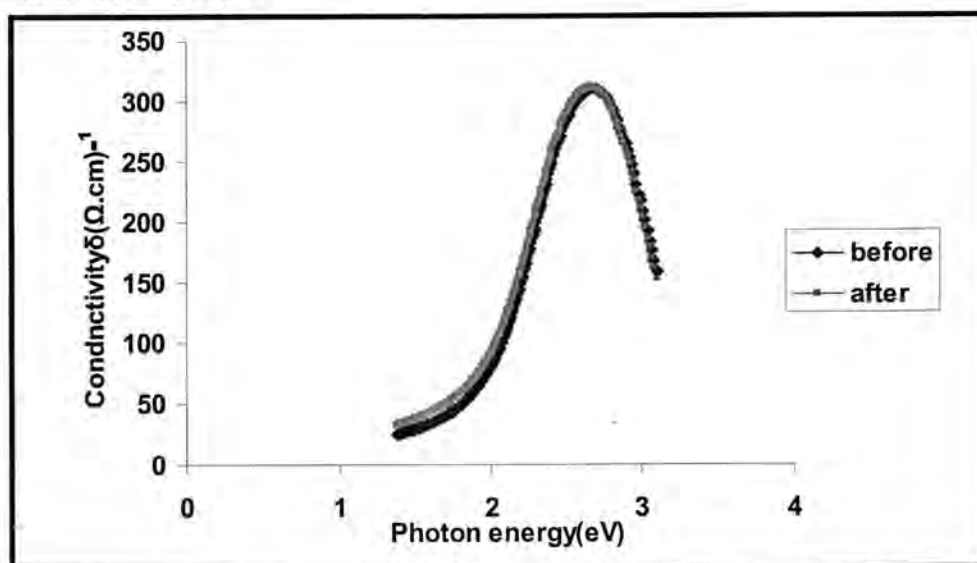
شكل - 8 : معامل الانكسار كدالة لطاقة الفوتون لغشاء FeS2 قبل وبعد التشعيع



شكل - 9 : الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي كدالة لطاقة الفوتون لغشاء FeS₂ قبل وبعد التشعيع



شكل - 10 : الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي كدالة لطاقة الفوتون لغشاء FeS₂ قبل وبعد التشعيع



شكل - 11 : التوصيلية الضوئية كدالة لطاقة الفوتون لغشاء FeS₂ قبل وبعد التشعيع

المصادر

- 1- Pietro P. Altermatt, Tobias Kiesewetter, Klaus Ellmer, Helmut Tributsch "Specifying targets of future in photovoltaic devices containing pyrite (FeS₂) by numerical modelling", Solar Energy Materials and Solar Cell, Volume 71, Issue 2, 1 February, Pages 181-195 (2002).
- 2- N. Takahashi, T. Yatomi, T. Nakamura, "Crystal quality, electrical properties of single crystal pyrite films prepared by chemical vapor deposition under atmospheric pressure" SOLID STATE SCIENCES, 6, 1269-1272 (2004).
- 3- J.R. Ares, A. Pascual, I.J. Ferrer, C. Sanchez, "Grain and crystallite size in polycrystalline pyrite thin films", Thin Solid Films, Volumes 480-481, 1 June, pages 477-481 (2005).
- 4- L.Y. Huang, L. Meng, Mater. Sci. Eng., B137, 310 (2007).
- 5- L. Meng, Y.H. Liu, L. Tian, "Structural, optical and electrical properties of polycrystalline pyrite (FeS₂) films obtained by thermal sulfuration of iron films", Journal of Crystal Growth, volume 253, Issues 1-4, June, Pages 530-538 (2003).
- 6- Y.H. Liu, L. Meng, L. Zhang, "Optical and electrical properties of FeS₂ thin films with different thickness prepared by sulfurizing evaporated iron" Thin Solid Films, Volume 479, Issues 1-2, 23 May, Pages 83-88 (2005).
- 7- L. Meng, Y.H. Liu, L. Tain, "Evolutions of structure, composition and optical absorption behavior of pyrite films formed by sulfurating

- iron “, Materials Research Bulletin, Volume 38, Issue 6, 26 May, Pages 941-948(2003).
- 8- Stanislaus S.Wong, Ernesto Joselevich, Adam T.Woolley, chin Li Cheung, Charles M,Lieber,” Covalently functionalized nanometer-sized probes in chemistry and biology “ Nature 394, 52-55 (2 July 1998).
 - 9- C.J.Lee, T.J.Lee, S.C.Lyu, Y.Zhang, H.Ruh, H.J.Lee, Field emission from well-aligned zinc oxid nanowires grown at low temperature, Appl. Phys. Lett. , vol.81, 3648(2002).
 - 10- Jiangtao Hu,Min.Quyang, PeidongYang, Charles M.Lieber,”Controlled growth and electrical properties of heterojunctions of carbon nanotubes and silicon nanowires “ Nature vol. 399, 48-51(6 May1999) .
 - 11- Wei. Zhong Li, Wen-Qing Qin ,Wei Sun , Guan-Zhou Qiu,”Electrodeposition of dixanthogen (TETD) on pyrite surface”, Transactions of nonferrous Metal Society of china , vol. 17, Issue 1, January, Pages 154-158(2007).
 - 12- Jae-Won choi, Gouri cheruvally, HYO-Jun. Ahn, Ki-Won Kim, Jou-Hyeon Ahn ,” Electrochemical characteristics of room temperature Li/FeS₂ batteries with natural pyrite cathode” Journal of power Sources, Volume 163, Issue1, 7 December, Pages 158-165(2006).
 - 13- X.F.Li, Y.Wang, “Microstructure and optical absorption of FeS₂ films formed by sulfurizing precursive iron of various crystallite scales “,L.Meng, Materials Research Bulletin , vol.44,Issue 2, Page 462-467(4 February2009).
 - 14- N.Hamdadou, A.Khelil, J.C.Bernede, Mater. Chem. phys. , vol.78, 591(2003).
 - 15- Sigeyuki Nakamura, Akio Yamamoto,” Electrodeposition of pyrite (FeS₂)thin films for photovoltaic cells” Solar Energy Materials Solar Cells, volume 65, Issues 1-4 , Pages 79-85(January 2001).
 - 16- Willian C. Dickinson, Paul N. Cheremisionoff, "Solar Energy Technology", Handbook Part A, p. 498, (1980).
 - 17- J.I.Pankove,“OpticalProcesses in Semiconductors”, Prentice-Hall, N. J, (1971).
 - 18- K.L.Chopra.S.Major and D.K.pandya”Transparent Conductors-Astatus Review”,Thin solid film vol(102),Issue 1, pages (1-46) 8 April (1983).

- 19- S. O. Kasap, "Principles of Electronic Materials and Devices", 2nd Ed, McGraw-Hill, New York, (2002).
- 20- S.R. Bhattacharyya, r.n. gayen, R.Paul, A.K. Pal, Determination of optical constante of thin films from transmittance trace , Thin Solid Films 517 , 5530-5536(2009).
- 21- M.A Khashau.A.M. EL-Nagger,"Anew method of finding the optical conctants of asolid from the reflectance and transmittance spectrograms of its slab" optics communications ,vol174,Issuesb5-6, p.445-453(1 February 2000).
- 22- T.M.Razykov , "Physical properties of II-VI binary and multi-component compound films and heterostuuctures fabricaqted by chemical vapour deposition" Thin soild film ,vol. 164, pages 301(October 1988).

حزم الطاقة و عزم القصور الذاتي لنواة $W(A=182)$ شديدة التشوه ذات التناظر الديناميكي $SU(3)$

ايمان طارق العلوي وعطاء علي حسن
قسم الفيزياء/ كلية العلوم/ الجامعة المستنصرية

تاريخ تقديم البحث 2009/6/20 - تاريخ قبول البحث 2010/6/20

ABSTRACT

In this work, the energy bands and the moment of inertia for strongly deformed even-even $W(A=182)$ nucleus have been studied, the dynamical symmetry $SU(3)$ has been predicated for this nucleus, using the Interacting Boson Model (IBM-1) and the Variable Moment of Inertia (VMI).

In this research the rotational energy and the moment of inertia, the softness coefficient; the cross bands; the back bending have been calculated for these nuclei and their dependence on the angular momentum and their relation with angular momentum. The calculated results have been compared with the available experimental data.

الخلاصة

تم خلال البحث الحالي دراسة حزم الطاقة و عزم القصور الذاتي لنواة $W(A=182)$ الزوجية - زوجية الشديدة التشوه ذات التناظر الديناميكي $SU(3)$ باستخدام نموذج البوزونات المتفاعلة الأول (IBM-1) ونموذج عزم القصور الذاتي المتغير (VMI) وقد تم خلال البحث أيضا حساب الطاقة الدورانية لعزم القصور الذاتي ومعامل الليونة وتقاطع الحزم وظاهرة الانحناء الخلفي وعلاقتها بالزخم الزاوي. لقد تم مقارنة نتائج الحسابات مع النتائج العملية المتوفرة.

المقدمة

اقترح نموذج البوزونات المتفاعلة (Interacting Boson Model) (IBM) في عام (1974) من قبل (Arima and Iachello) [1]. في هذا النموذج يتم وصف المستويات التجميعية الواطنة (Low Lying Collective States) للنوى المتوسطة والثقيلة (الزوجية- زوجية) والبعيدة عن المدارات المغلقة والمسيطر عليها بواسطة تهيجات البروتونات والنيوترونات التكافؤية (Valance Nucleons) أي النيوكليونات التي تقع خارج ابعاد مدار مغلق في النواة، لتكون جسيمات مزدوجة متماثلة من البروتونات أو النيوترونات والتي تسمى بالبوزونات ذات زخم زاوية 0 أو 2 ($j=0,2$) حسب الحالة التي يكون فيها البوزون، فالبوزون ذو الزخم الزاوي ($j=0$) يسمى بـ (s-boson) ويرمز له (N_π) ، بينما الذي يمتلك زخماً زاوياً ($j=2$) يرمز له (N_ν) ويسمى بـ (d-boson) وان العدد الكلي للبوزونات هو $[1,2,3] (N=N_\pi+N_\nu)$.

حيث ان N_π تمثل عدد البوزونات من نوع بروتون-بروتون.

و N_ν تمثل عدد البوزونات من نوع نيوترون-نيوترون.

اما نموذج عزم القصور الذاتي المتغير فقد تم اقتراحه من قبل (Mariscotti) وجماعته عام (1969) [4] لمعالجة الاختلاف بين قيم مستويات الطاقة العملية والنظرية للنوى الدورانية اذ افترضوا ان قيمة عزم القصور الذاتي تزداد بزيادة قيمة الزخم الزاوي (L) وتم الحصول "من خلال استخدام هذا النموذج" على قيم مقارنة لقيم مستويات الطاقة العملية لهذا النوع من النوى التي تمتلك عزم قصور ذاتي عالي وليونة (Softness) نووية صغيرة عندما تكون في حالتها الأرضية [2].

لقد تم اكتشاف ظاهرة الانحناء الخلفي (Back Bending) من قبل (Johnson) وجماعته عام (1971) [5] إذ وجدوا ان عزم القصور الذاتي عند زخم معينة تزداد بشكل واضح ويرافق ذلك نقصان في قيمة الطاقة الدورانية في بعض الذوى. وفي حالة عدم ظهور الانحناء الخلفي فهذا يعني انه لا تأثير لعزم القصور الذاتي على تشووها. وهناك تفسيرات لسبب حدوث هذه الظاهرة:

1. تقاطع الحزم Band Crossing

تتلخص ظاهرة تقاطع الحزم على انه اذا كان لدينا حزمة طاقة مثل حزمة بيتا- (β) band أو حزمة كاما (γ -band) ذات عزم قصور ذاتي g_2 ، وكانت حزمة الحالة الأرضية (g -band) ذات عزم قصور ذاتي g_1 بحيث ان $(g_2 > g_1)$ فس ينتج عن ذلك تقاطع بين الحزمتين عند زخم زاوي معين L_c (L_{cross}) والمقصود بهذا التقاطع هو ان حزمة الطاقة ذات عزم قصور ذاتي عالي سوف تحل محل طاقة ذات عزم قصور ذاتي واطئ عند زيادة الزخم الزاوي عن L_c [6].

2. تأثير قوة كوريولس Corielis Force Effect

يزداد تأثير قوة كوريولس عند الزخم الزاوية العالية على النيوكليونات التي لها زخم زاوي كبير، وهذا يؤدي إلى فك الازدواج (Depairing) بين زوج أو أكثر من هذه النيوكليونات وان فك ازدواج الزوج الاول يكافئ ظهور حزمة جديدة هي حزمة شبيهة الجسيمات (Two Quasi Particles) التي يحتمل ان تقطع الحزمة الأرضية (g -band) عند زخم زاوي معين وتبقى حزمة الحالة الأرضية (g -band) كاملة الازدواج (Completely Paired) [7]. في عام (2007) قام كل من (Turkan and Maras) [8] بدراسة نموذج البوزونات المتفاعلة (IBM) ووصف الخواص النووية التجميعية عبر مدى واسع للذوى والذي يعتمد أساسه على تقنيات الجبر العام لنظرية الزمر (Group Theory). ونموذج (IBM) يكون استعماله واسعاً لوصف مستويات رباعي القطب التجميعية للذوى المتوسطة والثقيلة وان الصيغة الأولى لنموذج (IBM-1) لا تميز بين بوزونات البروتونات والنيوترونات، ولاحظوا ان الذوى الزوجية-زوجية (Even-Even) تكون متميزة بدراسة الحزم المشوهة بشدة (Strongly Deformed Bands). وفي عام (2008) قام (Sönmezoglu) وجماعته [9] بتفسير خواص التناظر للذوى المشوهة (Deformed Nuclei) الزوجية-زوجية (Even-Even) ضمن إطار نموذج البوزونات المتفاعلة (IBM) واستخدموا نموذج عزم القصور الذاتي المتغير (Variable Moment Inertia) (VMI) لوصف خواص التناظر واعتمدوا في الحسابات على حزمة المستوي الأرضي للذوى المشوهة الزوجية-زوجية.

الاسس النظرية

يمكن كتابة مؤثر دالة هاملتون بدلالة المولدات الثمانية للزمرة الوحودية الخاصة لـ SU(3) (SU(3) Special Unitary Group)، حيث تأخذ مصفوفة هذا المؤثر شكلاً قطرياً في هذه الزمرة، وقد بين (Elliott) ان مؤثر دالة هاملتون يكتب بالصيغة الآتية [1,2,3,10]:

$$\hat{H} = a_1(\hat{L} \cdot \hat{L}) + a_2(\hat{Q} \cdot \hat{Q}) + a_3(\hat{U} \cdot \hat{U}) + a_4(\hat{V} \cdot \hat{V}) \quad \dots (1)$$

حيث أن $\hat{L}, \hat{Q}, \hat{U}, \hat{V}$ هي مؤثرات دالة هاملتون وأن a_1, a_2, a_3, a_4 هي الاعداد

يمكن الحصول عليها عند أفضل تطابق (Fitting).

وبالإمكان إيجاد القيم الذاتية (Eigen Values) بصورة تحليلية (Analytically)

وتأخذ الحالات الذاتية (Eigen States) الصيغة الآتية [2,10]:

$$\left. \begin{array}{cccc} U(6) \supset SU(3) \supset O(3) \supset O(2) \\ \downarrow \quad \quad \downarrow \quad \quad \downarrow \quad \quad \downarrow \\ [N] \quad (\lambda, \mu) \tilde{\chi} \quad L \quad M_L \end{array} \right\} \dots (2)$$

حيث ان:

N: العدد الكلي للبوزونات (Total Number of Bosons).

 N_π : عدد بوزونات البروتونات (Proton Bosons Number). N_ν : عدد بوزونات النيوترونات (Neutron Bosons Number).

ان N تشير الى التمثيل غير القابل للاختزال المتناظر كلياً للزمرة U(6)

(Totally Symmetric Irreducible Representation of U(6)).

المتناظر تعني ان البوزونات تتميز بدوال موجية متناظرة (Symmetrical Wave

Functions). اما (λ, μ) فهي عبارة عن تمثيلات غير قابلة للاختزال للزمرة SU(3)(Irreducible Representation of SU(3)). وان L و M_L تمثلان الزخم الزاويومسقطه على المحور z على التوالي، وان $\hbar$ هو عدد كمي إضافي لـ Vergados [2,3] له

علاقة بمسقط الزخم الزاوي.

ان معادلة الطاقة لحزمة الحالة الأرضية (Ground State Band) للنوى الدورانية

تكتب بالصيغة التالية [2]:

$$E(L) = \frac{L(L+1)}{2\theta}$$

... (3)

حيث ان L: هو الزخم الزاوي للنواة، θ : هو عزم القصور الذاتي للنواة بوحدة $(\text{MeV})^{-1}$ وحسبت من وحدات $\theta/\hbar^2$.

لم يتمكن نموذج عزم القصور الذاتي للنوى الدورانية من وصف مستويات الطاقة

بشكل جيد لافتراضه ثبات مقدار عزم القصور الذاتي، لذلك تم افتراض نموذج عزم القصور

الذاتي المتغير (VMI) (Variable Moment of Inertia Model) [9,11,12,13]، وقد

تم في هذا النموذج ادخال مفهوم تغير عزم القصور الذاتي للنواة واعتباره كدالة للزخم الزاوي

للنواة وذلك باضافة حد ثاني للمعادلة (3) من قبل (Mariscotti) [14] وكالاتي:

$$E(L) = \left[\frac{L(L+1)}{2\theta(L)} + \frac{1}{2} C (\theta(L) - \theta_0)^2 \right] \quad \dots (4)$$

حيث ان:

 $\theta(L)$: عزم القصور الذاتي للنواة كدالة للزخم الزاوي (L). θ_0 : عزم القصور الذاتي للنواة في الحالة الأرضية.وان كل من C و θ_0 معلومتات (Parameters) ثلاث قيمها مع القيم العملية

لمستويات الطاقة.

اما معامل الليونة (Softness Coefficient) للذرة فيكتب بالشكل الآتي

[3,9,11,14]:

$$\sigma = \frac{1}{2C\theta_0^3} \quad \dots (5)$$

لقد نجح هذا النموذج في وصف مستويات الطاقة للنوى الدورانية وحتى للنوى

الاهتزازية.

ان ظاهرة الانحناء الخلفي (Back Bending) تحدث بسبب زيادة في عزم القصور

الذاتي والتي يرافقها نقصان في الطاقة الدورانية عند زخم زاوية معينة في بعض النوى. ان

مربع الطاقة الدورانية وعزم القصور الذاتي تكتب بالشكل الاتي [9,11,12,13]:

$$(\hbar\omega)^2 = \left[\frac{E(L)}{\sqrt{L(L+1)}} \right]^2 \quad \dots(6)$$

$$\frac{2\mathcal{G}}{\hbar^2} = \frac{L(L+1)}{E(L)} \quad \dots(7)$$

$$(\hbar\omega)^2 = \left[\frac{E(L \rightarrow L-2)}{\sqrt{L(L+1)} - \sqrt{(L-2)(L-2+1)}} \right]^2 \quad \dots(8)$$

ان الحد $L(L+1)$ يقلل الى حدين $L(L+1)$ و $(L-1)(L-2)$ لذلك فان المعادلة (6) تصبح كالآتي للانتقالات الكامية لحزمة g وحزم β [11,12]:

$$(\hbar\omega)^2 = \left[\frac{E_\gamma}{\sqrt{L(L+1)} - \sqrt{(L-2)(L-1)}} \right]^2 \quad \dots(9)$$

$$(\hbar\omega)^2 = \left[\frac{E(L \rightarrow L-1)}{\sqrt{L(L+1)} - \sqrt{L(L-1)}} \right]^2 \quad \dots(10)$$

وبالمثل لحزم γ .

ومن المعادلة (7) نحصل على عزم القصور الذاتي لحزمة الحالة الارضية (g-band) وحزم بيتا (β -bands)

$$\frac{2\mathcal{G}}{\hbar^2} = \frac{L(L+1) - (L-2)(L-2+1)}{E(L \rightarrow L-2)} \quad \dots(11)$$

$$\frac{2\mathcal{G}}{\hbar^2} = \frac{4L-2}{E_\gamma} \quad \dots(12)$$

$$\frac{2\mathcal{G}}{\hbar^2} = \frac{L(L+1) - L(L-1)}{E(L \rightarrow L-1)} = \frac{2L}{E_\gamma} \quad \dots(13)$$

وبالمثل لحزم γ

حيث ان $E(L \rightarrow L-2)$ تمثل فرق الطاقة بين مستويين لهما زخم زاوي L و $(L-2)$ في كل من حزمة الحالة الارضية (g-band)، وحزم بيتا (β -band) اما $E(L \rightarrow L-1)$ فتتمثل فرق الطاقة في حزمة كاما (γ -band) بين مستويين لهما زخم زاوي L و $(L-1)$.

لقد تمت برمجة المعادلة (4) من خلال كتابة البرنامج (VMI.for) بلغة (Fortran 90) وباستخدام البرنامج التشغيلي (Compaq Visual Fortran V6.6) لتنفيذه، وذلك لغرض حساب عزم القصور الذاتي للنواة (L) $\mathcal{G}$. كما وظف هذا البرنامج لحساب مربع الطاقة

الدورانية $(\hbar\omega)^2$ وعزم القصور الذاتي $\left(\frac{2\mathcal{G}}{\hbar^2}\right)$ للحزمة الأرضية (g-band) وكل من حزمة بيتا (β -band) وحزمة كاما (γ -band) وذلك ببرمجة المعادلات (8 ← 13). كما وظف هذا

البرنامج أيضا لحساب معامل الليونة (Softness Coefficient) للنواة ببرمجة المعادلة (5). حيث يتم تغذية برنامج (VMI.for) بالاعلومات C, g_0, K كم دخلات لإجراء الحسابات إضافة لإدخال قيم مستويات الطاقة العملية والنظرية المحسوبة باستخدام (IBM-1) لغرض المقارنة.

وقد تم حساب معدل الجذر التربيعي للانحراف المعياري (Standard Deviation) من المعادلة الآتية [15,16]:

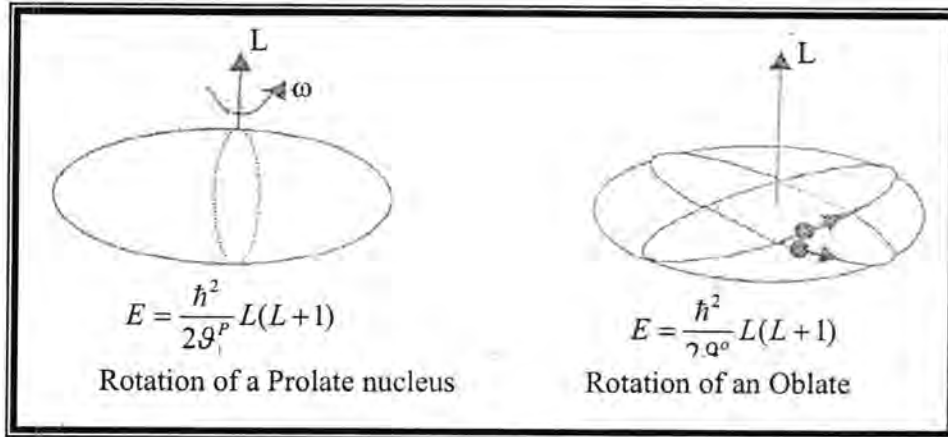
$$\text{Standard Deviation} = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (E_{cal.} - E_{exp.})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad \dots(14)$$

اما مربع كاي (Chi-Squared) الذي يمثل مدى ملائمة النموذج فقد تم حسابه من المعادلة الآتية [16]:

$$\chi^2 = \frac{(E_{cal.} - E_{exp.})^2}{E_{cal.}^2} \quad \dots(15)$$

النتائج و المناقشة

ان معظم المستويات النووية المثيجة والتي تمتلك زخماً زاوياً عالياً تنحل عن طريق انبعاث اشعة كاما وهنا تكمن إمكانية دراسة حقائق جيدة للتركيب النووي للأنوية قيد الدراسة، ان الحركة الدورانية الجماعية (Collective Rotation Motion) للنواة تعتمد على حركة النيوكليونات بشكل متشابهة (Coherently) لحركة النواة مسبباً بذلك دوران النيوكليونات حول محور يختلف عن محور التناظر النووي (Nuclear Symmetry Axis). هذا النوع من التهيجات يحدث في الذوى المشوهة اذ ان الذوى المشوهة لها عزم قصور ذاتي (Moment of Inertia) عالي مع محافظة حركة النيوكليونات المنفردة على عدم اضطرابها أثناء عملية الدوران المشوهة، ويبين الشكل (1) نوعين من الذوى الدورانية الاول من نوع النواة المتطاولة (Prolate Nucleus) والتي تدور حول محور عمودي على محور التناظر الذوي ويسمى بالدوران الجماعي (Collective Rotation) اما النوع الثاني من الذوى الدورانية فتسمى بالنواة المفلطحة (Oblate Nucleus) فتدور حول محور موازي لمحور التناظر النووي والتي تظهر في ميكانيكيتها زخوم زاوية عالية ويسمى هذا النوع من الحركة النووية بالدوران غير الجماعي (Non-Collective Rotation).



شكل 1- الحركة الدورانية الجماعية للنواة المتطاولة والحركة الدورانية غير الجماعية للنواة المفلطحة، حيث ان g_1^0, g_2^0 تمثل عزم القصور الذاتي للنوعين على الترتيب [17].

وفي كلا النوعين عندما تكون الحركة الدورانية سريعة فإن قوة كورلويس تحطم الأزواج (Pairing) الحاصل بين عدد من أزواج النيوكليونات مسببة بذلك ظهور حزمة شبيهة بالجسيمات (Two-Quasi Particles) ومسببة شذوذاً عند زخوم زاوية معينة ($L^2 > 10$) في بعض النوى والتي تسبب ظاهرة الانحناء الخلفي (Back Bending) [17]. لقد تم حساب مستويات الطاقة وقيم عزم القصور الذاتي والطاقة الدورانية وفق نموذج عزم القصور الذاتي (VMI) ونموذج تفاعل البوزونات الاول (IBM-1) على اعتبار ان الحسابات الحالية لنواة $Er(A=170)$ قيد البحث قد اعتمدت على ما يلي:

1. معادلة مؤثر دالة هاملتون في نموذج (IBM-1) معادلة (1).
 2. معادلة الطاقة في نموذج عزم القصور الذاتي المتغير (VMI) معادلة (4).
 3. معادلة مربع الطاقة الدورانية $(\hbar\omega)^2$ معادلة (9) و (10).
 4. معادلة عزم القصور الذاتي $(2g/\hbar^2)$ وفق نموذج (VMI) التي تفترض ان النواة جسم صلب معادلة (12) و (13) وحساب معامل الليونة σ معادلة (5).
- وبيين الجدول (1) قيم اعلومات مؤثر دالة هاملتون لنموذج البوزونات المتفاعلة الاول (IBM-1) لأفضل تطابق (Fitting) مع القيم العملية للنواة قيد الدراسة $(^{182}_{74}W_{108})$. ويبين هذا الجدول كذلك عدد بوزونات البروتونات (N_π) وعدد بوزونات النيوترونات (N_ν) والعدد الكلي للبوزونات (N) والاعلومات الخاصة بنموذج عزم القصور الذاتي المتغير (VMI) لأفضل تطابق أيضاً والذي استخدم في الحسابات الحالية وذلك حسب حزم الطاقة الخاصة للنواة قيد الدراسة. كما تضمن هذا الجدول الاعلومات (Parameters) $C, (g_0/\hbar^2)$ وطاقة رأس الحزمة K (Band-Head Energy K) ومعامل الليونة σ (Softness σ) وقيم الانحراف المعياري (Standard Deviation) لكلا النموذجين (VMI) و (IBM-1) وفقاً للمعادلة (14) وكذلك قيم مربع كاي (Chi-Square) لكلا النموذجين (VMI) و (IBM-1) وفقاً للمعادلة (15) للنواة قيد الدراسة وحسب ترتيب الحزم.

ان معامل الليونة (σ) يتناسب عكسياً مع مكعب عزم القصور الذاتي بثبوت الاعلومة C اي انه كلما ازداد عزم القصور الذاتي قل معامل الليونة وان اقل عامل ليونة يعطي أعلى تشوه للنواة. كما ونلاحظ عند زيادة الزخم الزاوي L يؤدي إلى زيادة في السرعة الدورانية للنواة $(\hbar\omega)^2$ ، حيث $L = g\omega$ ، وعندما تكون السرعة الدورانية للنواة $(\hbar\omega)^2$ كبيرة سيحصل زيادة في القوة الطاردة المركزية (Centrifugal Force) عندها ستبتعد الجسيمات عن مركز النواة ويحصل تشوه شديد في النواة يرافقه كبر في حجمها بشكل اهليلجي متطاول او مفلطح. هذا من ناحية ومن ناحية أخرى نلاحظ ان عزم القصور الذاتي g_0 يزداد أيضاً، هذا يؤدي الى زيادة في الطاقة الدورانية، انظر المعادلة (4). وان هذا دليل على ان النواة تقع في المنطقة الدورانية لزمرة التناظر الديناميكي $SU(3)$.

ونلاحظ من نتائج حسابات معامل الليونة لنواة $(^{182}_{74}W_{108})$ والمبينة في الجدول (1). ان النواة $(^{182}_{74}W_{108})$ تكون اشد تشوهاً في حزمة بيتا وتليها حزمة كاما ثم الحزمة الأرضية لتكونا اقل منها تشوهاً على الترتيب. وهذا يتفق مع تغيير قيم عزم القصور الذاتي في كل حزمة مع الأخذ بنظر الاعتبار تأثير الاعلومة C .

لقد تم حساب قيم مستويات الطاقة حسب ترتيب الحزم والتي تم الحصول عليها باستخدام كل من نموذج (VMI) ونموذج (IBM-1) وكذلك حساب مربع الطاقة الدورانية $(\hbar\omega)^2$ وعزم القصور الذاتي $(g/\hbar^2)$ لطاقات الانتقالات الكامية (E_γ) لنواة قيد الدراسة $(^{182}_{74}W_{108})$ ، والمبينة في الجدول (2) ويظهر من مقارنة النتائج التي حصلنا عليها توافقاً جيداً

مع القيم العملية للحزمة الارضية وحزمة بيتا [18,19] وذلك من خلال قيم الانحراف المعياري ومربع كاي المحسوبة في العمل الحالي والتي ورد ذكرها في الجدول (1).
 يبين الشكل (2) العلاقة بين عزم القصور الذاتي ($g/\hbar^2$) للحزمة الأرضية (g-band) وحزمة بيتا (β -band) وحزمة كاما (γ -band) كدالة لتغيير الزخم الزاوي لنواة ($^{182}_{74}W_{108}$) وفق كل من نموذج (VMI) ونموذج (IBM-1) المحسوبة في العمل الحالي مقارنة مع قيم عزم القصور الذاتي المحسوبة من قيم الطاقات العملية المتوفرة [20] ويلاحظ من الشكل (2) تطابق قيم عزم القصور الذاتي بشكل جيد لنموذج (VMI) مع القيم العملية للحزمة الأرضية وحزمة بيتا، في حين لا يعطي نموذج (IBM-1) تطابق ملحوظ لهاتين الحزمتين. لذلك يكون نموذج (VMI) أكثر ملائمة لحساب عزم القصور الذاتي من نموذج (IBM-1). اما قيم عزم القصور الذاتي لحزمة كاما فيوجد توافق ضعيف بين القيم العملية ونموذج (VMI) وذلك لقلة وفرة القيم العملية لعزم القصور الذاتي (حيث توفرت أربع قيم لنواة $^{182}_{74}W_{108}$ فقط) وهذا لا يكفي لعملية تطابق حسابات حزمة كاما بأكملها مما جعل اختلاف واضح بالنتائج.
 اما قيم عزم القصور الذاتي باستخدام (IBM-1) للشكل أعلاه ولحزمة كاما أيضا نلاحظ وجود توافق ضعيف بين القيم العملية والقيم المحسوبة في العمل الحالي. إضافة إلى ذلك نلاحظ تعرجاً واضحاً نتيجة تذبذب قيم عزم القصور الذاتي باستخدام (IBM-1) وهذا يعزى للأسباب الآتية:

1. عدم توفر القيم العملية الكافية لحزمة كاما لمستويات الطاقة ولعزم القصور الذاتي.
 2. عدم التمييز بين بوزونات البروتونات (N_p) وبوزونات النيوترونات (N_n) في نموذج (IBM-1) مما جعل اختلاف واضح بين القيم العملية والنظرية لمستويات الطاقة في حزمة كاما وهذا بالتالي يؤثر على نتائج حسابات عزم القصور الذاتي لنفس النموذج.
 3. ان نواة ($^{182}_{74}W_{108}$) تكون اشد تشوهاً في المستويات العالية وخصوصاً في حزمة كاما مما يجعل النواة تتذبذب بين الشكل الاهليلجي المتطاوول والمفلطح أي بين التناظر الديناميكي SU(3) بشكلها المتطاوول وبين التناظر الديناميكي SU(3) بشكلها المفلطح مروراً بالتناظر الديناميكي O(6)، وهذا مما يجعل عزم القصور الذاتي يتغير بشكل متعرج في هذه الحزمة.
- الشكل (3) يبين حزم الطاقة كدالة للزخم الزاوي لنواة ($^{182}_{74}W_{108}$) حيث تظهر القيم العملية للطاقة مع نتائج الطاقة المحسوبة من نموذج عزم القصور الذاتي المتغير (VMI) تطابقاً جيداً.
- ان ظاهرة تقاطع الحزم تحدث عند زخم زاوي معين L_c (L_{cross}) حيث تحل حزمة الطاقة ذات القيم العالية محل حزمة الطاقة ذات القيم الواطئة واللذان تمتلك نفس البرم للحزمتين. فعند تقاطع حزمتين فان جميع النيوكليونات يكون لها برم يساوي صفراً تحت تأثير تفاعل الارتباط المزدوج (Pairing Correlation Interaction) وفي هذه الحالة تعتبر النواة فائقة الميوعة وطاقتها الذاتية تكون اقل من طاقة الارتباط المزدوج ويكون للنواة عزم قصور ذاتي قليل. كما ان قوة كوريولوس (Coriolis Force) عند زيادة السرعة الزاوية (زيادة الطاقة الدورانية ($\hbar^2\omega^2$)) تعمل على فك الازدواج بين زوج او اكثر من ازواج النيوكليونات في بعض النوى مكونة حزمة طاقة متهيجة نتيجة انفصال نيوكليونين او اكثر في النواة (تسمى هذه الحزمة بحزمة شبيهي الجسيمات) فيكون زخمها الزاوي باتجاه محور الدوران وبأقل طاقة دورانية واعظم زخم زاوي ليكونان مستوى دوران ذاتي يكون اساساً للحزم الدورانية ان عدم استقرار هذين المستويين يؤدي الى تقاطع الحزم المتهيجة للجسيمين مع الحزمة الارضية او حزمة بيتا او حزمة كاما [17].

اوضحت نتائج نموذج عزم القصور الذاتي المتغير (VMI) الموضحة في الشكل (3) ان نواة $(^{182}_{74}W_{108})$ لا يوجد فيها تقاطع بين الحزم لانها تنتمي الى زمرة التناظر الديناميكي $SU(3)$.

يبين الشكل (4) علاقة تغيير عزم القصور الذاتي كدالة لمربع الطاقة الدورانية، التي تم عرض نتائجها في الجدول (2)، حيث نلاحظ عدم وجود انحناءات في الحزمة الارضية وحزمة بيتا وحزمة كاما لكون التناظر الديناميكي من نوع $SU(3)$. اما التعرجات الواضحة في حزمة كاما لنواة $(^{182}_{74}W_{108})$ فتعزى الى نفس الاسباب التي تم مناقشتها.

أثبت نتائج هذا البحث بأنه لا يوجد أي تأثير لعزم القصور الذاتي على التركيب النووي لنواة $W(A=182)$ شديدة التشوه ذات التناظر الديناميكي $SU(3)$ ، وذلك بسبب عدم ظهور ظاهرة الانحناء الخلفي في حزم الطاقة لهذه النواة و احتوائها على قيم عالية لعزم القصور الذاتي و ما يقابلها من قيم واطنة جداً لمعامل الليونة (σ) و هذا ما يؤكد بان هذه النواة شديدة التشوه. لقد نجح نموذج (VMI) في حسابات عزم القصور لنواة $W(A=182)$ ولكافة الحزم مقارنة مع القيم العملية، في حين لم يوفق نموذج (IBM-1) في ذلك.

جدول 1:- قيم اعلومات مؤثر دالة هاملتون لنموذج البوزونات المتفاعلة الاول وقيم اعلومات نموذج عزم القصور الذاتي المتغير (VMI) لنواة (W(A=182).

Nuclei	Dynamical symmetry	N_{π}	N_{ν}	N	Parameters	ϵ (MeV)	$\hat{P}^+ \hat{P}$ (MeV)	$\hat{L} \hat{L}$ (MeV)	$\hat{Q} \hat{Q}$ (MeV)	$\hat{U} \hat{U}$ (MeV)	$\hat{V} \hat{V}$ (MeV)	CHI			
$^{182}_{74}W_{108}$	SU(3)	4	9	13	IBM-1	0.0000	0.0000	0.0166	-0.0172	0.0000	0.1000	-1.322875			
					Bands	VMI Model	Parameters								
							$g_{\sigma} / \hbar^2$ (MeV) ⁻¹	C (MeV) ³	K (MeV)	σ	Standard Deviation		χ^2		
											Model		Model		
											VMI	IBM-1	VMI	IBM-1	
							g	29.8003	0.0100	0.0000	0.0018	0.0082	0.0615	0.00002	0.0196
							β	23.8003	0.0033	1.1357	0.0114	0.0064	0.0279	0.00018	0.0005
							γ	28.9500	0.0049	1.1250	0.0042	0.0200	0.0421	0.00010	0.0006

جدول 2-: $(2/3)$.

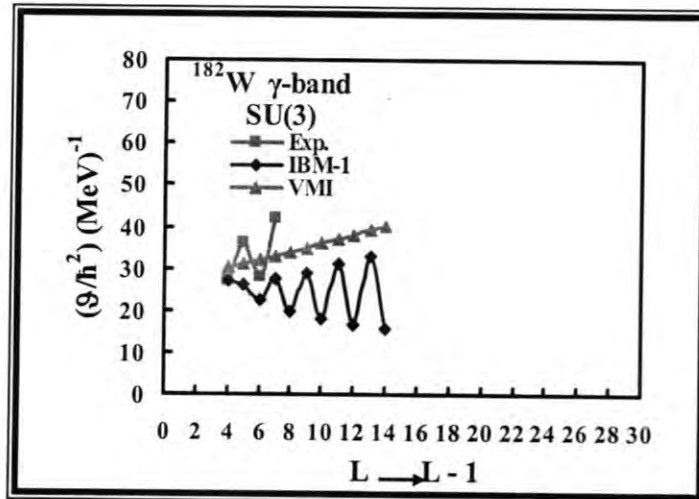
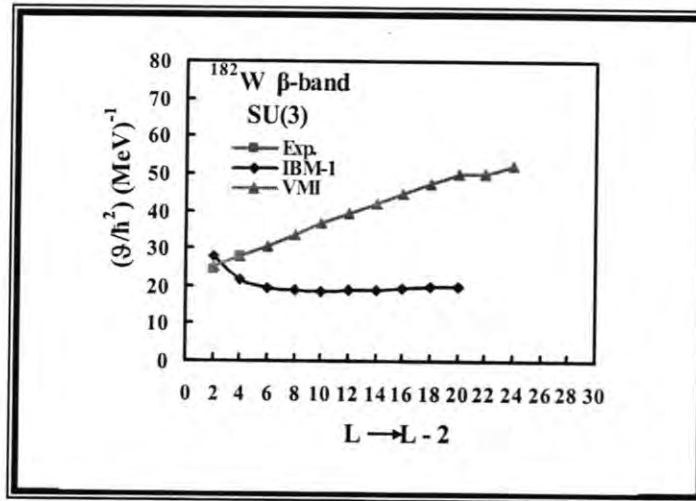
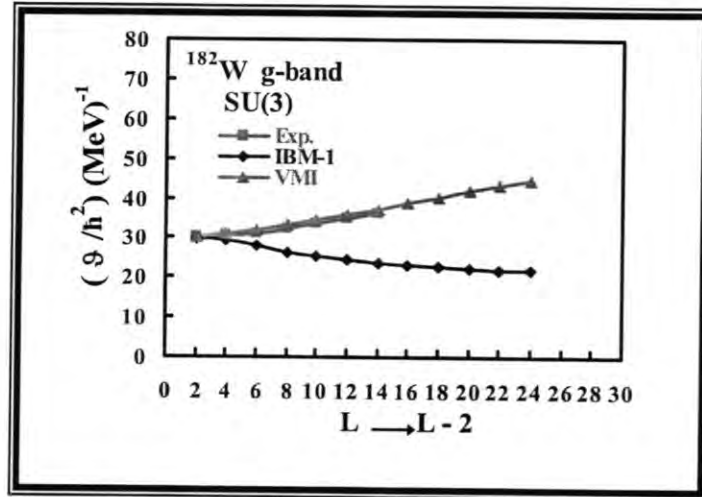
Nucleon		Beam	SCD			Dynamical Viscosity	
132 ^{132}Pb 7.4 GeV		β	$\sqrt{s}$	$\sqrt{s}$	$\sqrt{s}$	SCD	
Experiment		IBJ-1 (pV)	VMD (pV)			IBJ-1 (pV)	
m1			1	2	3		
			11				
1 ⁺	Energy (GeV) 6.316	$g/\hbar^2$ (GeV) (133)	Energy (GeV) (133)	$g/\hbar^2$ (GeV) (133)	Energy (GeV) (133)	$g/\hbar^2$ (GeV) (133)	$L_i - L_j$
0 ₁ ⁻	1.1357	-	1.1346	20.8963	1.1357	25.8203	$2_1^- - 0_1^-$
2 ₁ ⁻	1.2578	24.5003	1.2478	27.9851	1.2579	25.2663	$4_1^- - 2_1^-$
4 ₁ ⁻	1.5102	27.7338	1.5668	21.5385	1.5214	27.83125	$6_1^- - 4_1^-$
6 ₁ ⁻	-	-	2.1157	19.4769	1.8970	30.6835	$8_1^- - 6_1^-$
8 ₁ ⁻	-	-	2.9261	18.8774	2.3631	35.6702	$10_1^- - 8_1^-$
10 ₁ ⁻	-	-	3.9471	18.7197	2.9046	36.5135	$12_1^- - 10_1^-$
12 ₁ ⁻	-	-	5.16905	18.7335	3.5108	39.3332	$14_1^- - 12_1^-$
14 ₁ ⁻	-	-	6.6024	18.8562	4.1739	42.0724	$16_1^- - 14_1^-$
16 ₁ ⁻	-	-	8.2300	19.0467	4.8880	44.7327	$18_1^- - 16_1^-$
18 ₁ ⁻	-	-	10.0352	19.3885	5.6483	47.3189	$20_1^- - 18_1^-$
20 ₁ ⁻	-	-	12.0117	19.7313	6.4510	49.8566	$22_1^- - 20_1^-$
22 ₁ ⁻	-	-	14.0171	19.9093	7.2936	52.2902	$24_1^- - 22_1^-$
24 ₁ ⁻	-	-	-	-	8.1761	54.8659	-

جدول 2: (3/3).

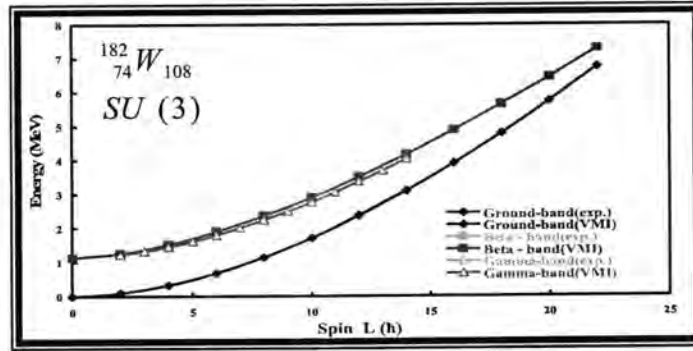
Nucleon				Baryon				Dynamical symmetry											
$18\frac{1}{2}^{+}$ 10^8				7				10^6 (g.e)				10^4							
Experimental				4				Experimental				10^4 (g.e)				10^6 (g.e)			
L_1	$E_{\text{exp}}^{\text{QAO}}(\text{MeV})$	$g/\hbar^2(\text{fm}^2)$	$E_{\text{exp}}^{\text{QAO}}(\text{MeV})$	$g/\hbar^2(\text{fm}^2)$	$E_{\text{exp}}^{\text{QAO}}(\text{MeV})$	$g/\hbar^2(\text{fm}^2)$	$E_{\text{exp}}^{\text{QAO}}(\text{MeV})$	$g/\hbar^2(\text{fm}^2)$	$E_{\text{exp}}^{\text{QAO}}(\text{MeV})$	$g/\hbar^2(\text{fm}^2)$	$E_{\text{exp}}^{\text{QAO}}(\text{MeV})$	$g/\hbar^2(\text{fm}^2)$	$E_{\text{exp}}^{\text{QAO}}(\text{MeV})$	$g/\hbar^2(\text{fm}^2)$	$E_{\text{exp}}^{\text{QAO}}(\text{MeV})$	$g/\hbar^2(\text{fm}^2)$	$E_{\text{exp}}^{\text{QAO}}(\text{MeV})$	$g/\hbar^2(\text{fm}^2)$	$E_{\text{exp}}^{\text{QAO}}(\text{MeV})$
2_1^+	1.2315	-	1.2114	32.6379	1.2238	39.6465	$3_1^- - 2_2^-$	0.1105	0.0118	54.2986	0.1102	54.4267	0.1001	0.0097	59.9379	61.3388			
3_1^+	1.3320	27.1491	1.3216	27.2134	1.3239	39.2851	$4_2^- - 3_1^+$	0.1109	0.0121	72.1371	0.1325	52.4590	0.1303	0.0167	61.3388				
4_2^+	1.4429	35.0685	1.4741	26.2295	1.4543	31.0643	$5_1^- - 4_2^+$	0.1775	0.03118	56.3383	0.2189	45.6829	0.1386	0.0249	63.0245				
5_1^+	1.6203	28.1848	1.6930	22.8415	1.6130	31.9497	$6_2^- - 5_1^+$	0.1425	0.0202	84.2099	0.21892	0.0475	54.8145	0.1849	0.0339	64.8683			
6_2^+	1.7629	42.0757	1.81201	27.4073	1.7980	32.9075	$7_1^- - 6_2^-$	-	-	-	0.3511	0.1226	39.873	0.2094	0.0436	66.8369			
7_1^+	-	-	2.2631	19.9087	2.0074	33.9173	$8_2^- - 7_1^+$	-	-	-	0.2746	0.0751	58.2559	0.2322	0.0537	68.8902			
8_2^+	-	-	2.5377	29.1279	2.2397	34.9009	$9_1^- - 8_2^-$	-	-	-	0.4981	0.2473	36.1373	0.2335	0.0640	70.9986			
9_1^+	-	-	3.0358	18.0687	2.4932	35.0259	$10_2^- - 9_1^+$	-	-	-	0.3229	0.1040	61.9233	0.2734	0.0745	73.1406			
10_2^+	-	-	3.3588	30.0617	3.7667	37.1074	$11_1^- - 10_2^+$	-	-	-	0.6544	0.4274	33.6165	0.7621	0.0851	75.3008			
11_1^+	-	-	4.0133	16.8083	3.0588	33.1865	$12_2^- - 11_1^+$	-	-	-	0.3651	0.1337	65.5559	0.3098	0.0958	77.4684			
12_2^+	-	-	4.3794	32.7779	3.3686	39.27151	$13_1^- - 12_2^+$	-	-	-	0.8170	0.6665	31.8237	0.3264	0.1064	79.6553			
13_1^+	-	-	5.1964	15.9119	3.69516	40.3543	$14_2^- - 13_1^+$	-	-	-	0.4055	0.1642	69.0488	0.3423	0.1170	81.7959			
14_2^+	-	-	5.6019	34.5244	4.0374	41.4327	-	-	-	-	0.9838	0.9669	36.4921	0.35737	0.1275	83.9418			

حزم الطاقة و عزم القصور الذاتي لنواة W(A=182) شديدة التشوه ذات التناظر الديناميكي SU(3)

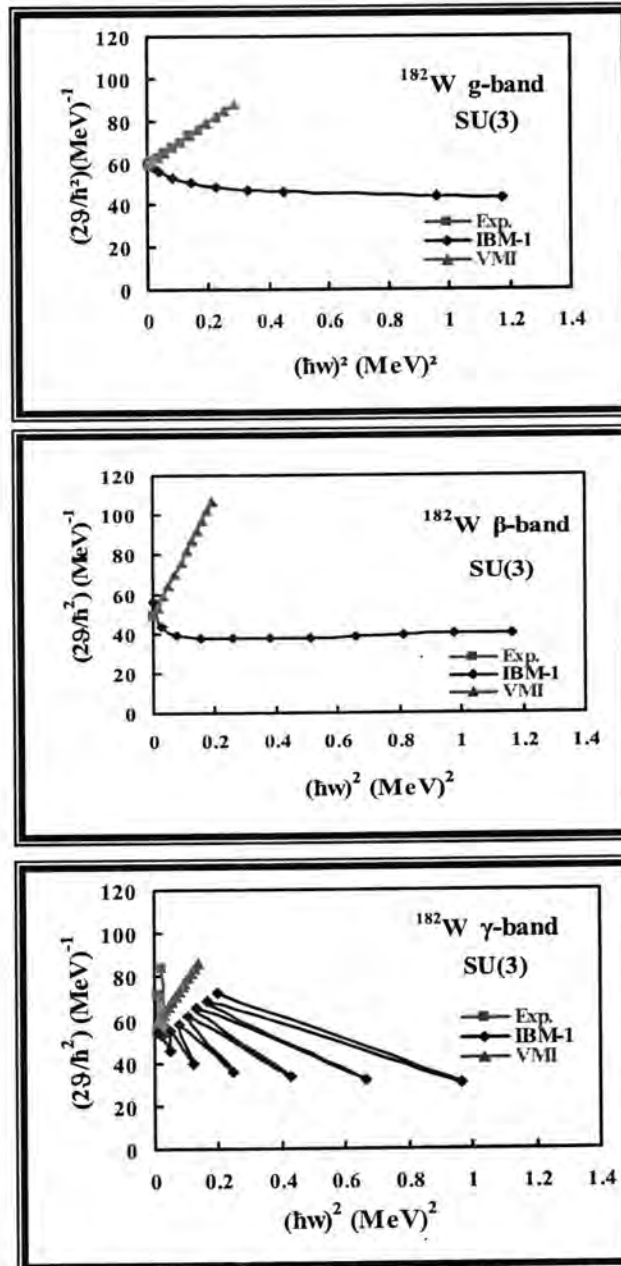
ايمان وعطاء



شكل 2: عزم القصور الذاتي كدالة لتغير الزخم الزاوي للحزم (g, β, γ) لنواة ^{182}W .



شكل 3- : تقاطع الطاقة كدالة للزخم الزاوي لنواة $W(A=182)$ باستخدام نموذج (VMI).



شكل 4- : عزم القصور الذاتي كدالة لمربع الطاقة الدورانية لنواة $W(A=182)$ ولكافة الحزم.

المصادر

- 1- Arima A. and Iachello F., " The Interacting Boson Model", The Syndicate Press of the University of Cambridge, England, PP.3-127(1987).
- 2- Bonatsos D. " Interacting Boson Model of Nuclear Structure" Oxford University Press, New York, PP.1- 271 (1988).
- 3- Casten R.F and Warner D.D., "The Interacting Boson Approximation", Rev.Mod. Phys., Vol.60, P. 389 (1988).
- 4- Mariscotti M.A.J., Scharff-Goldhaber G. and Branin B., "Study of Variable Moment of Inertia Model (VMI) for Rotation Nuclei", Phys. Rev., Vol.178, P. 1864 (1969).
- 5- Nyako B.M., Cresswell J.R., Forsyth P.D., Howe D., Nolan P.N., Riley M.A. and Twin P.J., "Observation of Super Deformation in ^{152}Dy ", Phys.Rev.Lett., Vol.52, P. 507(1984).
- 6- Ward D., Graham R.L., Geijer J.S. and Androws H.R., "Experimental Evidence of Band Crossing Spins for Even-Even Nuclei", Phys.Lett. B, Vol.44, P.39(1973).
- 7- Bohr A., and Mottelson B.R., "Symmetry and Shape of Nuclear Equilibrium Deformation", Mat. Fys. Medd. Dan.Vid. Selsk, Vol.27, P.16(1953).
- 8- Turkan N. and Maras I., "Microscopic Interacting Boson Model Calculation for Even- Even $^{128-138}\text{Ce}$ Nuclei ", Pramana Journal of Physics, Vol. 68, P.769 (2007).
- 9- Sönmezoglu S., Okuducu S. and Eser E., "Investigation of Symmetry Properties in Deformed Light Even-Even Nuclei", International Journal and Engineering Sciences. Vol.2, P.1 (2008).
- 10- Talmi I. , "Simple Models of Complex Nuclei ,The Shell Model and Interacting Boson Model ", Harwood Academic Publishers, PP.187-198(1993).
- 11- Nojarov R. and Nodjakov E., "Band Coupling and Crossing in Nuclei", Nucl. Phys.A, Vol.397, P.29(1983).
- 12- Lian A.W. and Toki H., "Evidence on $\Delta I=4$ Bifurcation in Ground Bands of Even- Even and the Theoretical Explanation with the Interacting Boson Model", Phys.Rev.C, Vol.56, P.1821(1997).
- 13- Banatsos D., Daskaloyannis C., Drenska S.B. and Karoussos N., " $\Delta I=2$ Staggering in Rotational Bands of Diatomic Molecules as a Manifestation of Interband Interactions", Phys. Rev. A, Vol.60, P.253 (1999).
- 14- Mariscatti M.A.J., "Description of Variable Moment of Inertia Model for Heavy Even-Even Nuclei", Phys.Rev., Vol.172, P.1742 (1970).

- 15- Xu F.X., Wu C.S., and Zeng J.Y., "Relations for the Coefficients in the $L(L+1)$ Expansion for Rotational Spectra", Phys.Rev.C, Vol.40, P.2337(1989).
- 16- Stephons J., "Schoum'16. Murray R., Spiegel T.and Stephons J. Outlines Statistics", Mc Graw-Hill, PP.100-105(1999).
- 17- Arima A. and Iachello F., "In advance in Nuclear Physics ", Plenum, New York, PP.139-145(1984).
- 18- Sakai M., "Quasi-Band in Even- Even Nuclei " ,Atomic Data and Nuclear Data Tables,Vol.31, P399 (1984).
- 19- Lederer C. M. and Shirley V. S., "Table of Isotopes 7th Edition", John Wiley and Sons, New York, PP.1078-1148 (1978).
- 20- Venkova T. and Andrejtscheff W., "Transition Strengths $B(E2)$ in the Yrast Band of Doubly Even Nuclei ", Atomic Data and Nuclear Data Tables,Vol.26, P.93 (1981).

دراسة تأثير المجال المغناطيسي الخارجي على الشروط الحدودية للبلازما الغبارية المتحركة في غلاف بلازمي

أحمد خضير عباس الزبيدي
قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة واسط

تاريخ تقديم البحث 2008/12/2 - تاريخ قبول البحث 2010/5/10

ABSTRACT

This paper is a theoretical study to the effect of the external magnetic field on the mobility of dusty plasma in a plasma sheath using a single particle model. The result shows that the radius, initial position, initial velocity of the dust particles and the magnetic field effect their movement and equilibrium position in the plasma sheath. Generally, the dust particles with the same size, with any original velocity and position, will locate at the same position at the end under the net actions of electrostatic, gravitational, neutral collisional, and Lorentz forces. But the dust particles will not locate in the plasma sheath if their radius is beyond a certain value.

الخلاصة

يمثل هذا البحث دراسة نظرية لتأثير وجود مجال مغناطيسي خارجي على حركة غبار البلازما في غمد بلازمي وذلك باستخدام نموذج الجسيم المنفرد. وفي البحث تم دراسة ومناقشة النتائج المستحصلة من نصف القطر، الموقع الابتدائي، السرعة الابتدائية لجسيمات الغبار، وكذلك تأثير وجود المجال المغناطيسي على حركة هذه الجسيمات ومواقع اتزانها في غمد البلازما. وبصورة عامة، فإن جسيمات الغبار التي تكون بنفس الحجم، مهما كانت سرعتها أو مواقعها الأصلية، سوف تحتل نفس الموقع في النهاية تحت تأثيرات القوى الالكتروستاتيكية، الثقالية، التصادمية وقوى لورنتز. ولكن جسيمات الغبار هذه سوف لا تحتل أي موقع في الغمد البلازمي إذا لم تكن انصاف أقطارها فوق قيمة معينة.

المقدمة

في السنوات الماضية تم الاهتمام بشكل كبير بمسألة دراسة غبار البلازما. وفي الوقت الحاضر فإن فيزياء غبار البلازما (Dust Plasma Physics) تحتل مرتبة بالغة الأهمية. فلما كان لحبيبات الغبار البلازمي شحنات وكتل معتد بها وتؤخذ بنظر الاعتبار مقارنة مع الجسيمات المشحونة الأخرى، لذلك فإن تأثير القوى الالكتروستاتيكية، الثقالية، التصادمية، وقوى لورنتز يجب أن تؤخذ بنظر الاعتبار عند دراسة هذه الجسيمات. إن عدة بحوث ودراسات قد تناولت خصائص الغلاف البلازمي [5-1]، ولكن قليل منها قد أخذ بنظر الاعتبار تأثير المجال المغناطيسي. في هذا البحث قمنا بدراسة الغبار البلازمي في غلاف البلازما بوجود مجال مغناطيسي. فعند حركة جسيمات الغبار البطيئة جداً مقارنة مع الأيونات والالكترونات، فإن الأيونات والالكترونات سوف تتمغنط بافراط. ولذلك، فإن معدل تأثير التمنغط للأيونات والالكترونات على حركة الأيونات والالكترونات يساوي صفراً. ولذلك، ففي هذه الدراسة فإن الغلاف البلازمي سيعامل وكأنه غير ممغنط.

النموذج الأساسي

سوف نتبع مقام به الباحثون [6-17] باعتبار حالة غلاف بلازمي ممكن تمثيله بدلالة البعد الواحد في فضاء الاحداثيات (Coordinate Space) وثلاثة ابعاد في فضاء السرعة (Velocity Space).

ان المجال المغناطيسي الخارجي هو في المستوي (x, z) ، وان (θ) هي الزاوية بين المجال المغناطيسي واتجاه محور (x) . وعند حافة الغلاف البلازمي، اي عند $x=0$ ، فان الجهد الالكتروستاتيكي سيؤخذ مساويا للصفر $\Phi=0$. وسيتم الافتراض على ان الالكترونات تكون في حالة توازن حراري، وكثافتها n_e تعطى بالعلاقة [9]

$$n_e = n_0 \exp(-e\phi/K_B T_e) \quad (1)$$

حيث ان e هي شحنة الالكترون، T_e هي درجة حرارة الالكترونات وتقاس بوحدات ال (eV)، n_0 هو كثافة الالكترونات الابتدائية و K_B هو ثابت بولتزمان. اما الايونات فتعامل كمائع بارد محكوم بمعادلات الاستمرارية والزخم [13]

$$\nabla \cdot (n_i v_i) = 0 \quad (2)$$

$$m_i v_i \cdot \nabla v_i = -e \nabla \phi \quad (3)$$

حيث ان m_i , v_i , n_i تمثل الكثافة، السرعة وكثافة الايونات على الترتيب. ولحببيات الغبار البلازمي مايكروية الحجم، عندما تكون كثافة الغبار قليلة جدا، مثلا $n_d=10^3 \text{ cm}^{-3}$ ، فان المسافة ما بين حببيات الغبار ستكون حوالي $1000 \mu\text{m}$ ، بينما عندما تكون كثافة البلازما مساوية للمقدار $n_0=10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ، فان طول ديبياي (Debye Length) سوف يكون حوالي عدة عشرات من المايكرون، ولذلك فان التفاعل بين جسيمات الغبار يمكن اهماله [12]. وفي مثل هذه الحالة فان الغبار يمكن معاملته بواسطة نموذج الجسيم المنفرد [18]. ان الغبار يوصف بدلالة معادلة الزخم كما يلي [11]

$$m_d \frac{dv_d}{dt} = -q_d \nabla \phi + f_g \hat{x} + f_n + q_d v_d \times B \quad (4)$$

حيث ان $m_d = \frac{4}{3} \pi r_d^3 \rho_d = 4.18879 r_d^3 \rho_d$ هي كتلة الغبار، وان r_d هو نصف القطر بوحدات ال cm، وان ρ_d هو كثافة كتلة المادة للغبار، B شدة المجال المغناطيسي وان v_d و q_d هما سرعة وشحنة الغبار على الترتيب. ان القوى المؤثرة على الغبار تتضمن قوى الكتروستاتيكية، قوى لورنتز (موضحة بالمعادلة 4)، ثقالية f_g وقوى تصادمات حيادية f_n . ان القوى الثقالية وقوى التصادمات الحيادية معطاة بالمعادلات التالية [3]

$$f_g = m_d g = \frac{4}{3} \pi r_d^3 \rho_d g \quad (5)$$

$$f_n = -6 \pi \eta_{eff} r_d v_d \quad (6)$$

حيث ان $\eta_{eff} = 0.68 P / \bar{v}_n$ ، حيث ان P هو ضغط الغاز وان $\bar{v}_n = (8 T_n / \pi m_n)^{1/2}$ هو متوسط سرعة الجسيمات المتعادلة، وان T_n و m_n هما درجة الحرارة وكتلة الجسيمات المتعادلة على الترتيب.

ان شحنة الغبار تحقق شروط التوازن لتيارات الشحن الناشئة من الالكترونات والايونات والتي تضرب سطح حببيات الغبار [8]

$$\frac{dq_d}{dt} = I_i + I_e \quad (7)$$

ان تيارات الشحنة الالكترونية (I_e) والايونية (I_i) تعطى بالعلاقات التالية [15]

$$I_e = -\pi r_d^2 e \left(\frac{8T_e}{\pi m_e} \right)^{1/2} n_e K_e(q_d) \quad \dots\dots\dots(8)$$

$$I_i = \pi r_d^2 e n_i v_i \left(1 - \frac{2eq_d}{rm_i v_i^2} \right) \quad \dots\dots\dots(9)$$

حيث ان m_e هي كتلة الالكترون، وان $Ke(q_d) = \exp(eq_d/r_d T_e)$ عندما تكون $q_d < 0$ وان $Ke(q_d) = 1 + \exp(eq_d/r_d T_e)$ عندما تكون $q_d > 0$.

ومن معادلة بوازون (Poisson Equation) يصبح لدينا [10]

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = -4\pi [e(n_i - n_e) + q_d n_d] \quad \dots\dots\dots(10)$$

سوف نأخذ بنظر الاعتبار التغير الحاصل في المعلمات الفيزيائية على طول اتجاه محور (x) فقط، $\nabla \rightarrow \hat{x} \partial / \partial x$. وسنتقوم بتعريف سرعة الصوت للغبار بالعلاقة

$$c_{ds} \equiv \left(T_e / m_d \right)^{1/2} = 0.618 T_e^{1/2} r_d^{-3/2} \rho_d^{-1/2}$$

والتردد السايكلوتروني للغبار بالعلاقة $\omega_{dc} = \frac{q_d B}{m_d}$ ، والفترة الزمنية الدورية للغبار بالعلاقة $\tau_d = \omega_{dc}^{-1}$ ، وطول ديبياي للالكترونات بالعلاقة $\lambda_D = \left(T_e / 4\pi n_e e^2 \right)^{1/2}$ ، وان

$\phi_d = \frac{q_d}{r}$ هو الجهد السطحي لغبار البلازما.

وبوضع $\hat{B}_o = \hat{x} \cos \theta + \hat{z} \sin \theta$ ، فانه من المعادلات اعلاه، سيكون لدينا [16]

$$N_e = \exp(-\Phi) \quad \dots\dots\dots(11)$$

$$N_i = \left(1 + 2\Phi / M_i^2 \right)^{1/2} \quad \dots\dots\dots(12)$$

$$V_i = \left(M_i^2 + 2\Phi \right)^{1/2} \quad \dots\dots\dots(13)$$

حيث ان $N_e = n_e / n_o$ ، $N_i = n_i / n_o$ ، $\Phi = -e\phi / T_e$ ، $M_i = v_{ix0} / c_{is}$ هو عدد ماك (Mach Number) ويعرف على انه النسبة بين سرعة المائع الى سرعة الصوت [6].

ان المعادلات غير الاتجاهية للغبار البلازمي هي [7]

$$\frac{du_{dx}}{d\tau} = -Z_d \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} + F_g + F_{nx} - Z_d \Omega_c u_{dy} \sin \theta \quad \dots\dots\dots(14)$$

$$\frac{du_{dy}}{d\tau} = F_{ny} + Z_d \Omega_c (u_{dx} \sin \theta - u_{dz} \cos \theta) \quad \dots\dots\dots(15)$$

$$\frac{du_{dz}}{d\tau} = F_{nz} + Z_d \Omega_c u_{dy} \cos \theta \quad \dots\dots\dots(16)$$

$$F_g = m_{dg} / f_o = 1.9043 \times 10^6 r_d^3 \rho_d T_e^{-0.5} n_o^{-0.5} \quad \dots\dots\dots(17)$$

$$F_n = -\gamma u_d \quad \dots\dots\dots(18)$$

$$\frac{d\Phi_d}{d\tau} = -\beta \phi_r \left[M_i \alpha \left(1 - \frac{2\Phi_d}{V_i^2} \right) - N_e K_e(\Phi_d) \right] \quad \dots\dots\dots(19)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \xi^2} = -N_e + N_i - Z_d \Delta(\xi) / n_0 \quad \dots\dots\dots (20)$$

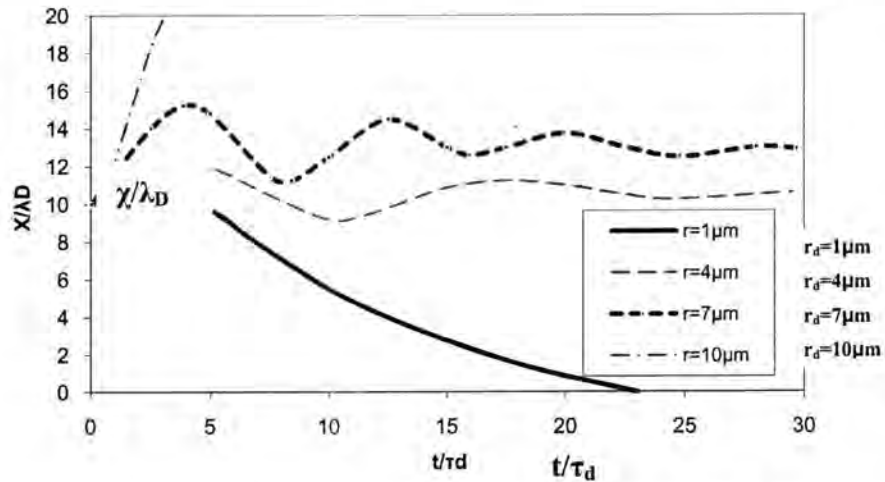
حيث انه في المعادلات من (14-18) فان $\tau_e = \lambda_D / c_{ds}$ ، $\tau = t / \tau_e$ ، $u_d = v_d / c_{ds}$ ، $\xi = x / \lambda_D$ ، $Z_d = -q_d / e$ وان $\Omega_e = \omega_e \tau_e$ حيث ان ω_e هو التردد السايكلوتروني ، وان $f_o = T_e / \lambda_D = 2.16 \times 10^{-15} (T_e n_0)^{-0.5}$ ، $u_i = v_i / c_{is}$ كما ان $\gamma = 6\pi\eta_{eff} r_d \lambda_D / (T_e m_d)^{0.5} = 4.9 \times 10^7 (r / n_0 \rho_d)^{0.5} (P / \bar{v}_n)$ حيث ان الضغط P هنا بوحدات m Torr.

وللمعادلة (19) فان $\Phi_d = e\phi_d / T_e = Z_d \phi_r$ ، $\Phi_i = e(\frac{-e}{r}) / T_e = -(695rT_e)^{-1}$ ، $\phi_r = e(\frac{-e}{r}) / T_e$ ، M_i هو عدد ماك ، وان $\alpha = (\pi m_e / 8m_i)^{1/2}$ تاخذ القيمة 0.0146 في حالة بلازما الهيدروجين وتساوي 0.0023 في حالة بلازما الاركون ، وان $K(\Phi_d) = \exp(\Phi_d)$ عندما تكون $\Phi_d < 0$ ، وان $K_e(\Phi_d) = 1 + \Phi_d$ عندما تكون $\Phi_d > 0$ ، وان $\Omega_e = \omega_e \tau_e$ [14] ، وان $\beta = \pi^2 n_0 \lambda_D (8T_e / \pi m_e)^{0.5} / c_{ds} = 2.53 \times 10^3 rd^{7/2} (T_e n_0 \rho_d)^{1/2}$.

النتائج والمناقشة

في هذا البحث قمنا باستخدام التحليل العددي للمعادلات (11-20) بالاعتماد على بعض المعلمات الفيزيائية المستحصلة من تجارب عملية عالمية [19-21]. مثلاً سوف نختار القيم التالية، والتي تستخدم عادة في التحليلات النظرية، $T_e = 3 \text{ eV}$ ، $P = 100 \text{ mTorr}$ ، $T_n = 0.025 \text{ eV}$ ، $\rho_d = 1.05 \text{ g/cm}^3$ ، $n_0 = 4 \times 10^8 / \text{cm}^3$ ، $B = 5 \text{ T}$. ان نتائج الحسابات النظرية تتمثل بالاشكال 1 الى 6.

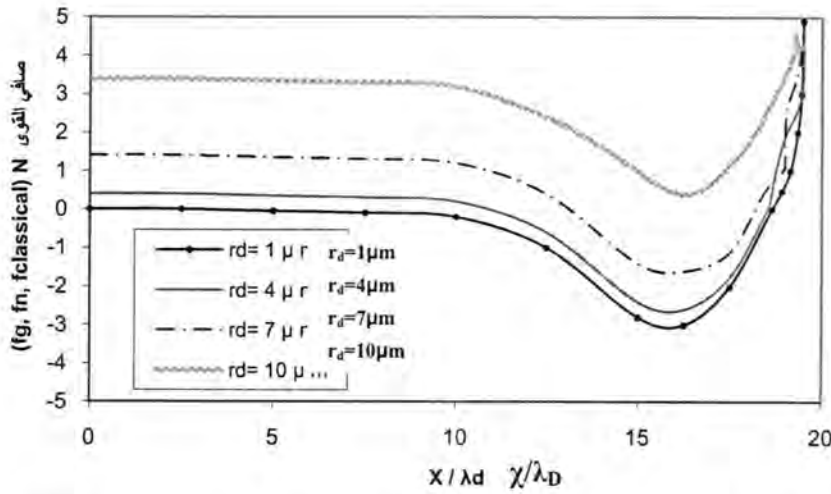
فالشكل رقم (1)، واعتمادا على المعادلات 11، 12، 13، 14، 19 و 20، يوضح خصائص جسيمات الغبار في الغلاف البلازمي لمختلف انصاف الاقطار بدون تأثير مجال مغناطيسي خارجي .



شكل 1- يوضح حركة جسيمات الغبار لمدى انصاف اقطار (من 1 µm الى 10 µm) بدون وجود مجال مغناطيسي

حيث يمكننا ملاحظة ان جسيمات الغبار ذات انصاف الاقطار الصغيرة تدخل الى البلازما طالما تكون القوة الثقالية لها اصغر من القوة الالكتروستاتيكية. بينما جسيمات الغبار بانصاف الاقطار الاكبر تتحرك الى الجدران، لان القوى الثقالية لها اكبر من القوى الالكتروستاتيكية في تلك الاماكن. واذا كانت جسيمة الغبار بتصرف قطر مناسب فانها تكون في حالة توازن موقعي. وبعد عدة دورات من التذبذب في موقعها، فان جسيمة غبار البلازما تحتل موقعها المتوازن في نهاية المطاف. ومن الواضح من الشكل فان جسيمات الغبار لمختلف انصاف الاقطار يكون لها مواقع توازن مختلفة.

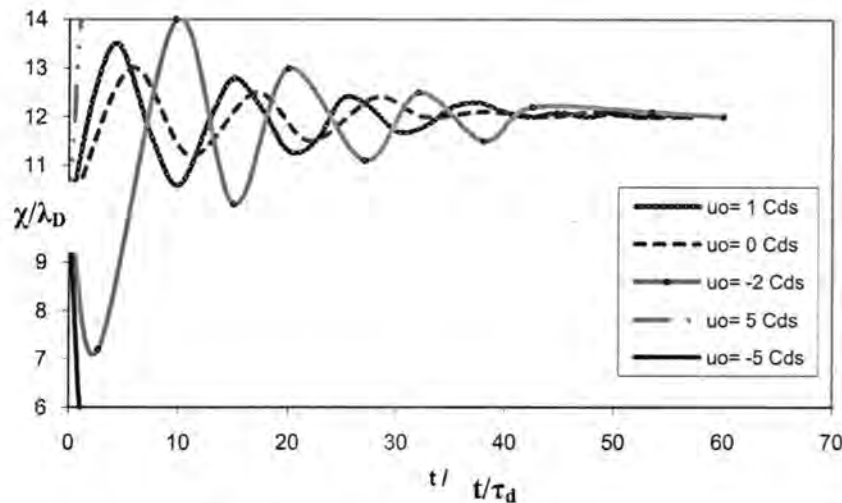
اما الشكل رقم (2)، واعتمادا على المعادلات 14، 15، 16، 17 و 18، فيوضح صافي القوى المؤثرة على جسيمات الغبار في الشكل (1).



شكل -2: يوضح صافي القوى (باستثناء قوة لورنتز) المؤثرة على جسيمات الغبار لمدى انصاف اقطار (من 1 μm الى 10 μm)

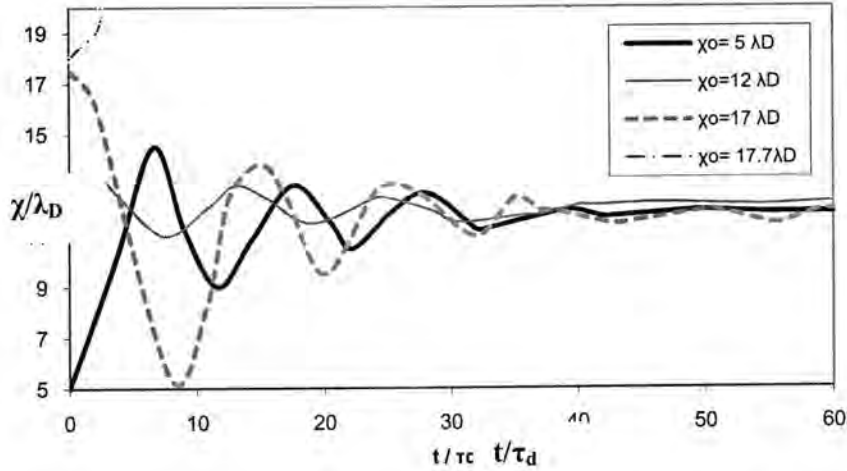
ومن الواضح في الشكل بان جسيمات الغبار بانصاف اقطار صغيرة كانت او كبيرة ليس لها مواقع اتزان، وفقط تلك التي لها نصف قطر مناسب يكون لها مواقع اتزان ثابتة.

الشكل رقم (3)، واعتمادا على المعادلات 14، 15 و 16، يوضح حركة جسيمات الغبار التي لها سرعات ابتدائية مختلفة.



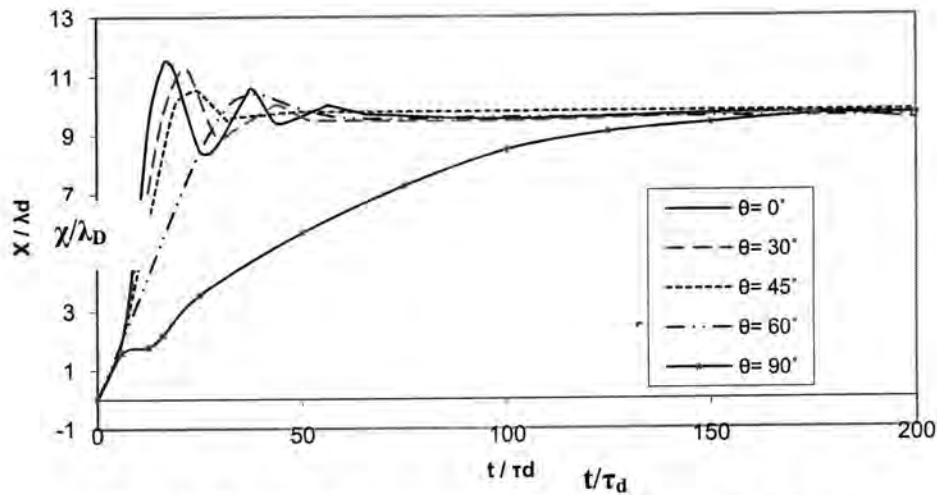
شكل -3: يوضح حركة جسيمات الغبار لمدى سرعات ابتدائية (من 0 الى 5 Cds)

ان جسيمات الغبار لمختلف السرعات يكون لها ساعات تذبذب مختلفة في مواقعها، ولكن جسيمات الغبار التي يكون لها نفس الحجم سوف تحتل نفس الموقع. وبالطبع اذا كانت السرعات الابتدائية تفوق قيمة معينة، فان الجسيمات سوف تغادر مواقع اتزانها. الشكل رقم (4)، واعتمادا على المعادلات 14، 19 و 20، يوضح حركة جسيمات الغبار لمختلف المواقع الابتدائية.



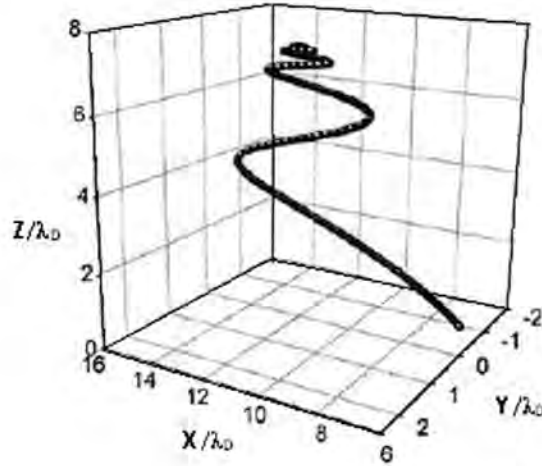
شكل 4: يوضح حركة جسيمات الغبار لمدى تغير موقعي ابتدائي (من $5 \lambda_D$ الى $17.7 \lambda_D$)

وكما في الشكل (3) فان جسيمات الغبار التي تكون بنفس الحجم سوف تحتل نفس المكان. وعندما تكون المواقع الابتدائية لجسيمات الغبار مختلفة، فان حالاتها الحركية سوف تكون مختلفة ايضا. فاذا كان الموقع الابتدائي قريب من الجدران فان جسيمات الغبار سوف تنسحب نحو الجدران بسبب تأثير صافي القوى المؤثرة. الشكل رقم (5)، واعتمادا على المعادلات 14، 15، 16، 19 و 20، يوضح تأثير المجال المغناطيسي على حركة جسيمات الغبار.

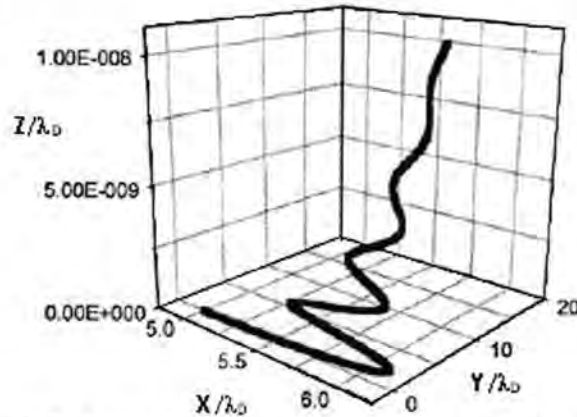


شكل 5: يوضح حركة جسيمات الغبار في مجال مغناطيسي بزاوية تتغير (من 0° الى 90°)

حيث يمكن ملاحظة بان المجال المغناطيسي الخارجي له تأثير فعال جدا على حركة هذه الجسيمات. كما يمكن ملاحظة انه مع الزيادة في قيمة (θ) ، فان المجال المغناطيسي يصبح اقوى باتجاه محور (z) . وكمحصلة نهائية، فان كلا من السعة والفترة الزمنية للتذبذب الموقعي للجسيمات في اتجاه (x) سوف تقل. وهذا يكون نتيجة لتأثير قوى التصادمات المحايدة. فعندما يكون المجال المغناطيسي على طول محور (z) ، فان جسيمات الغبار سوف تغادر محور (x) . يمكن ملاحظة حركة جسيم مفرد، واعتمادا على المعادلات 14، 15، 16، 19 و 20، في الشكلين (6) و (7). وعندما تكون $\theta = 45^\circ$ ، فان جسيمات غبار البلازما سوف تتحرك حركة لولبية (gyro motion) تحت تأثير المجال المغناطيسي (كما في الشكل 6)، وسوف تحتل مواقع اتزانها في النهاية. وعندما تكون $\theta = 90^\circ$ ، فان حركة جسيمات غبار البلازما سوف تكون بصورة رئيسية في محوري (z, y) .



شكل 6- يوضح حركة جسيمات الغبار بزاوية مقدارها (45°)



شكل 7- يوضح حركة جسيمات الغبار بزاوية مقدارها (90°)

الاستنتاجات

في هذه الدراسة، اعتبرنا حالة غلاف بلازمي، تكون في بعد واحد في فضاء الاحداثيات وفي ثلاثة ابعاد في فضاء السرعة مع وجود مجال مغناطيسي مائل مسلط في مستوي واحد. تم الاستنتاج بانه تحت تأثير صافي القوى، فان جسيمات غبار البلازما سوف لاتحتل اي موقع في الغلاف البلازمي اذا كانت انصاف اقطارها فوق حد معين (كما هو واضح من الشكلين 1 و2). بالاضافة الى ذلك فان هذه الجسيمات سوف تغادر هذا الغلاف البلازمي اذا كانت مواقعها الابتدائية قريبة من الجدران (كما هو واضح من الشكلين 3 و4). كذلك تم الاستنتاج على ان وجود المجال المغناطيسي الخارجي سوف يؤدي الى تقليل كلا من السعة والفترة الزمنية للتذبذب الموقعي لجسيمات غبار البلازما باتجاه محور (x) (كما هو واضح من الاشكال 5 و6 و7).

المصادر

1. Liu J. Y., Wang D J, Ma T C., “ The Charged Dust in Processing Plasma Sheath”, J. of Vacuum, Vol. 59, Issue 3, : 126-134, (2000).
2. Liu D. Y., Wang D. Z., Liu J. Y., “ Dynamics and Suspension of Dust Particles in Cathode Sheaths of DC Glow Discharges”, J. of Acta. Phys. Sin., 49, 6, : 1094-1100, (2000).
3. Liu J. Y., Ma J. X., “ Effects of Various Forces on the Distribution of Particles of the Boundary of a Dust Plasma”, J. Phys. Plasmas, Vol.4, Issue 8, :2798-2804, (1997).
4. Liu J. Y., Wang D. Z., Ma. T. C., “ The Trap of Particles in Plasma Sheath”, J. Phys. Plasmas, Vol.6, Issue 5, :1405-1408, (1999).
5. Ma J. X., Yu M. Y. , “ Electrostatic Sheath at the Boundary of a Dusty Plasma”, J. Phys. Plasmas, Vol.2, Issue 4, :1343-1348, (1995).
6. Riemann K. U. , “ Theory of the Collisional Presheath in an Oblique Magnetic Field”, J. Phys. Plasmas, Vol.1, Issue 3, : 552-558, (1994).
7. Stangeby P. C. , “ BOHM- CHODURA Plasma Sheath Criterion”, J. Phys. Plasmas, Vol.2, Issue 3, :702-706, (1995).
8. Kim G. H., Hershkowitz N. R., Diebold D. A., “ Magnetic and Collisional Effects on Presheaths”, J. Phys. Plasmas , Vol.2, Issue 8, pp.3222-3233, (1995).

9. Ahedo E.K., "Structure of the Plasma-Wall Interaction in an Oblique Magnetic Field" J. Phys. Plasmas, Vol.4, Issue 12:4419-4430, (1997).
10. Baishya S. K., Das G. C., Chutia J. I., "Electrostatic Sheath at the Boundary of a Magnetized Dusty Plasma", J. Phys. Plasmas, Vol.6, Issue 9, :3678-3684,(1999).
11. Gosh S. M., Ehsan Z. R., Murtaza G. K., "Dust Acoustic Shock Wave in Electronnegative Dusty Plasma: Roles of Weak Magnetic Field", J. Phys. Plasmas, 15, (2), :023701-023707, (2008).
12. Singha B. A., Sarma A. N., "Experimental Observation of Sheath and Magnetic Presheath over an Oblique Metallic Plate in the Presence of a Magnetic Field", J. Phys. Plasmas, 9, Issue 2, :683-690, (2002).
13. Tskhakaya D. A., Kuhn S. P., Petrzilka V. R., "Effects of Energetic Electrons on Magnetized Electrostatic Plasma Sheaths", J. Phys. Plasmas, 9, Issue 6, :2486-2496 (2002).
14. Sheridan T. E., Goree J. N., "Collisional Plasma Sheath Model", J. Phys. Fluids, 3, Issue 2, :2796-2804, (1995).
15. Holland D. L., Fried B. D., Morales G. J., "Sheath Structure in a Magnetized Plasma", J. Phys. Fluids, 5, Issue 4, :1723-1737(1993).
16. Bora M. P., Baruah M. B., "Thermal Instability of an Expanding Dusty Plasma with Equilibrium Cooling", J. Phys. Plasmas, 16, 6, :063702-063712 (2008).
17. Maharaj S. K., Pillay S. R., "Electrostatic Solitary Waves in a Magnetized Dusty Plasma", J. Phys. Plasmas, 15, 12, :123702-123708 (2008).
18. Danielson J. R., Anderegg F.K., "Measurement of Landau Damping and the Evolution to a BGK Equilibrium", Phys. Rev. Lett., 92, Issue 24, :245003 (2004).

19. Shukla P. K., Morfill. G. E., “ Generation of Magnetic Fields in a Positive- Negative Dusty Plasma”, J. Plasma Physics, 73, Issue 3, :141-144 (2007).
20. Adhikary N. C., Bailung H. B., Pal A. R., “ Observation of Sheath Modification in Laboratory Dusty Plasma”, J. Phys. Plasmas, 14, 10, :103705-103707 (2007).
21. Sheridan T. E., Nosenkov V. N., “ Experimental Study of Nonlinear Solitary Waves in Two- Dimensional Dusty Plasma”, J. Phys. Plasmas, 15, 7, :073703-073706 (2008).

دراسة الخصائص البصرية لأغشية ZnTe المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري

نرجس زامل عبد الزهره

جامعة النهرين، كلية العلوم، قسم الفيزياء

البريد الإلكتروني: ner-ner2@yahoo.com

تاريخ تقديم البحث 2008/11/10 - تاريخ قبول البحث 2010/3/22

ABSTRACT

In this research ZnTe thin films have been prepared by chemical pyrolysis deposited on thin glass substrates at (500°C) to study their optical properties. We found that the ZnTe films have high absorption coefficient reached to $(1.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1})$ in the short e wavelength also the ZnTe films have high energy band gap equal to (1.9 eV).

الخلاصة

في هذا البحث تم تحضير غشاء (ZnTe) بطريقة الرش الكيميائي الحراري (Pyrolysis) على أرضية زجاجية عند درجة حرارة (500°C) لدراسة الخواص البصرية. حيث وجد امتلاك أغشية ZnTe معامل امتصاص (α) عالي بحدود $(1.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1})$ عند الأطوال الموجية القصيرة كذلك امتلاك أغشية ZnTe فجوة طاقة عالية تقدر بـ (1.9 eV).

المقدمة

بدأت دراسة المواد شبه الموصلة في أوائل القرن التاسع عشر وتم خلال السنين اللاحقة دراسة الكثير من أشباه الموصلات، وشبه الموصل يكون إما عنصراً أو مركباً. تستخدم أشباه الموصلات في صناعة الترانزستور (Transistors) و الثنائيات الطرفية (Rectifiers) والخلايا الكهروضوئية (Photoelectric-cells) والدوائر المتكاملة (Integrated circuits) والتطبيقات البصرية (Optical Application) كدخولها في مجال الاتصالات البصرية كثنائيات باعثة للضوء (Light Emitting diodes) أو كواشف (Detector) أو كمرشحات بصرية (Filters) كما تستخدم في الخلايا الشمسية (Solar cells) [1].

إن مادة ZnTe هي مادة شبه موصلة من المجموعة الانتقالية (II-IV) وفي أغلب البحوث فهي مادة من نوع p-Type ولها فجوة طاقة (2.26-2.3 eV) يتميز بمعامل امتصاص عالٍ يستخدم في الخلايا الفوتوفولطائية والخلايا الكهربائية الكيميائية [2]. وذات كفاءة عالية في هياكل الخلايا الشمسية وذات توصيلية عالية [3]. تعد مادة ZnTe مركب متعدد البلور وغشائه صعب التحضير لأن حجم البلورة صغير جداً حيث أن درجة حرارة الترسيب العالية تعمل على تبيخيره وتفكيكه أو انحلال الغشاء وتكون حد فاصل بين البلورات ويحدد بحركية هول (Hall- Mobility) ويؤدي إلى الزيادة في مقاوميه الغشاء ويعطي ضوءاً إلكترونياً [4]. وله ألفة الكترونية (3.53 eV) ويستخدم في تصنيع الليزرات والثنائيات الباعثة للضوء في المنطقتين الخضراء والزرقاء من الأطوال الموجية. إن صناعة مثل هذه الثنائيات ثنائية القطبية تتطلب أن تكون المواصفات البصرية لجانبي التركيب جيدة وأن مادة ZnTe تعد من أهم أشباه الموصلات المركبة المستخدمة لهذا الغرض [5].

تعد طريقة الرش الكيميائي الحراري (Chemical Thermal Spraying Pyrolysis) من الطرائق المهمة في تحضير الأغشية الرقيقة لما تمتاز به هذه الطريقة من سهولة وبساطة الاستخدام والتحضير وكثرة تطبيقات الأغشية الرقيقة المحضرة بهذه الطريقة فهي تستخدم في صناعة الخلايا الشمسية والكواشف الضوئية وغيرها من التطبيقات والاستخدامات [6]. ويعد الباحثان Hottel و Unger أول من استخدم طريقة الرش الحراري

بتحضير غشاء اوكسيد النحاس الأسود بترسيبه على أرضية من الألمنيوم وكان ذلك عام (1959) [7]. يمكن تعريف الرش الكيميائي الحراري على انه عملية انحلال حراري Thermal Decomposition للمركبات الفلزية - العضوية الصلبة وتكوين راسب متمثل بالأغشية الرقيقة المتكونة على سطح أرضية ساخنة (Substrate) من خلال رش محلول أملاح المادة المراد تحضيرها بهذه الطريقة، ثم يبدأ نمو الغشاء على سطح الأرضية مع استمرار عملية الرش [8]. رسب غشاء ZnTe في عام 2004 من قبل الباحثين Rakhshani و Pradeep على أرضية من الحديد المقاوم للصدأ بطريقة الترسيب الكهربائي electrodeposited في محلول مائي يحتوي على $(0.5\text{m}\mu)$ من TeO_2 و $(150\text{m}\mu)$ من ZnSO_4 وكان في درجة حرارة (80°C) و حامضية $(\text{PH}=3.5)$ وان إمكانية الترسيب كانت ضمن المدى $(740\text{mV}-800\text{mV})$. وقد تم قياس تركيب الغشاء وسطحه ومعامل الامتصاص البصري وفجوة الطاقة والمقاومة النوعية الكهربائية. وان فجوة الطاقة للغشاء كانت ضمن المدى $(2.1-2.3\text{eV})$ [9]، وقد تم دراسة الخواص البصرية لأغشية ZnTe المحضرة بالشعاع الجزئي من قبل Franta وجماعته سنة 2004 والمرسب على أرضية بلورية أحادية (GaAs). الاعتماد الطيفي لكلتا الثوابت البصرية يعني معاملي الانكسار والاختلاف يميز هذه الأغشية ضمن المنطقة الطيفية $(230-850\text{nm})$. وتعتمد الخواص البصرية لأغشية ZnTe على قيم السمك وباستعمال الثوابت البصرية يعطي الصدفات لهذه الأغشية. وان وجود طبقة رقيقة جدا من الاوكسيد على حدود الغشاء يؤدي إلى خشونة سطح الغشاء [10].

المواد وطرائق العمل

تتكون منظومة الرش الكيميائي الحراري من عدة أجزاء أولية رتبت بحيث يتم الاستفادة منها في تحضير الغشاء الرقيق. وتتألف منظومة الترسيب من الأجزاء الرئيسية التالية:

1- جهاز الرش: يتألف جهاز الرش من ثلاثة أجزاء رئيسية مصنعة من الزجاج المقاوم كيميائياً.

2- المسخن الكهربائي: تم تصنيع المسخن الكهربائي من سلك تسخين نوع نيكل-كروم، أما سطح المسخن فهو عبارة عن صفيحة مستوية من الفولاذ المقاوم للصدأ وتأثير المواد الكيميائية.

3- غاز التذرية: للحصول على غاز التذرية تم استخدام اسطوانة غاز النتروجين ليعمل على تذرية قطرات المحلول المشابه من جهاز الرش ونقلها إلى سطح القواعد الزجاجية بهيئة رذاذ على شكل مخروط وقاعدته إلى الأسفل ورأسه نهاية الأنبوبة الشعرية وللسيطرة على معدل جريان الغاز يتم ربط الاسطوانة بصمام ميكانيكي ويربط هذا الصمام الميكانيكي عبر صمام (Needle Valve) بمقياس جريان حجمي (Flow meter) ذي تدريجات معينة يعمل على قياس معدل الانسياب الحجمي لغاز التذرية.

لتحضير أغشية (ZnTe) الرقيقة حضرت محاليل الرش كالتالي :

حضرت محاليل الرش الكيميائية باستخدام ماء مقطر بحجم (50 ml) و بتركيز (0.1M) وذلك برش المحاليل المائية لمادة كلوريد الخارصين (ZnCl_2) كمصدر لايونات الخارصين بوزن (0.34 gm) وحجم المحلول (25 ml) . ومادة (TeO_2) (Tellurium Dioxide) ذات وزن (0.399 gm) وحجم المحلول (25ml) . كما تم وزن جميع المواد باستخدام ميزان الكتروني حساس تصل حساسيته إلى (10^{-4} gm) واستخدمت العلاقة الآتية لحساب كتل المواد [1]:

$$W = M_w \times M \times V_L \dots (1)$$

حيث ان (M_w) الوزن الجزيئي للمادة (gm.Mol^{-1}) ، (M) مولارية المادة (Mol.L^{-1}) ، (V_L) حجم الماء المقطر الذي تمت الإذابة فيه (L) ، (W) وزن المادة (gm) .

أما قياس سمك الغشاء الرقيق فقد تم باستخدام الطريقة الوزنية حيث تتميز هذه الطريقة ببساطة استخدامها وسهولة عملها وسرعة الحصول على النتائج. ويتم قياس سمك أغشية ZnTe المحضرة بهذه الطريقة من خلال قياس كتلة الأرضية الزجاجية قبل وبعد عملية الترسيب للأغشية حيث يتم استعمال ميزان الكتروني حساس من نوع ($Mettler \pm 10^{-4}$ gm)، ومن خلال الفرق الحاصل في الكتلة يتم حساب كتلة المادة المترسبة وبمعرفة الكثافة النظرية لمادة التي تساوي ($ZnTe$) (5.54 gm/cm^3) وكذلك حساب مساحة الغشاء المترسب يتم الحصول على سمك الغشاء (t) وفقاً للعلاقة الآتية [1]:

$$t = \frac{\Delta W}{\rho_t A} \dots (2)$$

حيث ان (t) سمك الغشاء (nm) ويتم تحويله إلى (cm)، (ΔW) الفرق في الكتلة قبل وبعد الترسيب (gm)، (ρ_t) الكثافة النظرية للمادة المترسبة (gm/cm^3)، (A) مساحة سطح الغشاء (cm^2).

أجريت القياسات البصرية من خلال دراسة طيفي النفاذية (Transmittance) والامتصاصية (Absorption) لأغشية ($ZnTe$) الرقيقة باستخدام جهاز المطياف من نوع (UV-VIS-Double Beam Spectrophotometer) والجهاز ذو حزمتين للأشعة الساقطة يوضع في طريق أحدهما اللوح الزجاجي المترسب عليه الغشاء والمراد إجراء القياس له، بينما يوضع في طريق الحزمة الثانية المرجع وهو لوح زجاجي غير مترسب عليه وبالتالي يكون الطيف الناتج للغشاء الرقيق فقط. أجريت القياسات لأغشية ($ZnTe$) للمدى الطيفي (400-900) nm.

النتائج والمناقشة

تعتمد خواص البصرية للأغشية الرقيقة والمتمثلة بالنفاذية والامتصاصية على سمك الغشاء، تركيبه الداخلي، نوع مادة الغشاء وظروف تحضيره. ويمكن الاستفادة من حساب طيفي النفاذية والامتصاصية في حساب معامل الامتصاص الذي يتم من خلاله التعرف على حافة الامتصاص الأساسية وفجوة الطاقة [1].

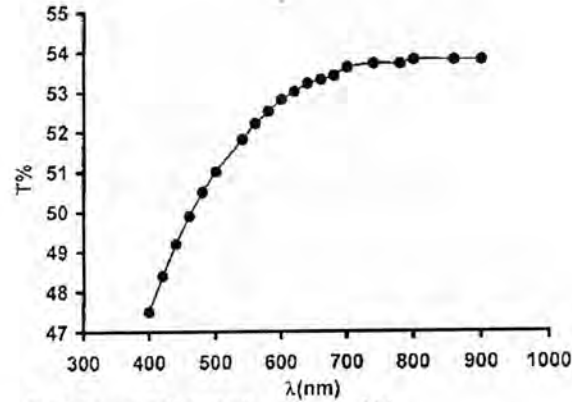
1- النفاذية (T): Transmittance

يعتمد طيف النفاذية للأغشية على التركيب الكيميائي والبلوري للمادة، كما ويعتمد على سمك الغشاء وتضاريس السطح من خلال اعتمادها على طيفي الانعكاسية والامتصاصية المتمثلة بمعامل الامتصاص طبقاً للعلاقة التالية [11]:

$$T = ((1-R)^2 \exp(-\alpha t)) \dots (3)$$

حيث (T) النفاذية، (R) الانعكاسية، (α) معامل الامتصاص (cm^{-1})، (t) سمك الغشاء (cm)، لقد تم قياس سمك الغشاء بالطريقة الوزنية بالاعتماد على العلاقة (2) حيث وجد بان قيمته تساوي $5 \times 10^{-5} \text{ cm}$.

إذ تتناسب النفاذية عكسياً مع سمك الغشاء، فالسمك العالي يوفر فرصة أكبر لحصول ظواهر الامتصاص البصري المختلفة في الغشاء، وبالتالي توهين جزء أكبر من الشعاع الساقط، كما تتغير النفاذية مع الطول الموجي والشكل (1) يبين تغير طيف النفاذية لغشاء ZnTe مع الطول الموجي المعتمد في القياس (400-900) nm.



شكل-1: طيف النفاذية للغشاء ZnTe المحضر.

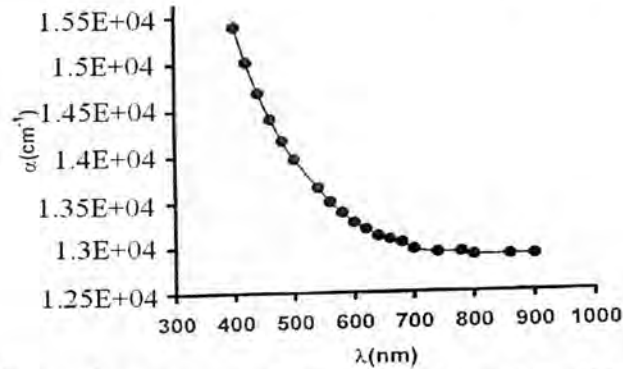
نلاحظ من الرسم البياني للشكل (1) أن نفاذية أغشية ZnTe تزداد بزيادة الطول الموجي وأن أعلى قيمة للنفاذية عند الطول الموجي (900).

2: معامل الامتصاص (Absorption coefficient):

يتم احتساب معامل الامتصاص (α) بدلالة قياس النفاذية بإهمال الانعكاسية باستخدام العلاقة التالية [1]:

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left[\frac{1}{T} \right] \dots (4)$$

يعتمد معامل الامتصاص على طاقة الفوتون الساقط ونوع الانتقالات الإلكترونية التي تحدث بين حزم الطاقة، ومنه يتم وضع تصوير تقريبي على هيكلية حزم الطاقة للأغشية المحضرة. الشكل (2) يوضح أمثلة تلك أغشية ZnTe معامل امتصاص عالي بحدود $1.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ عند الأطوال الموجية القصيرة ثم يأخذ معامل الامتصاص بالنقصان بمعدلات متفاوتة تعتمد على تركيب الغشاء ومكوناته حيث تتناوب قيم معامل الامتصاص عند هذه القيم من الأطوال الموجية. لقد بينت الأبحاث السابقة [12] إن الامتصاصية تعتمد على نوع وطبيعة التركيب الكيميائي والبلوري للغشاء ونوع الشوائب التي تتواجد في البنية التركيبية حيث إن قيم معامل الامتصاص ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$) تدل على احتمالية كبيرة لحصول الانتقالات الإلكترونية المباشرة عند الأطوال الموجية القصيرة أي في المنطقة المرئية تحصل عمليات الامتصاص مولدة بذلك زوج (إلكترون-فجوة) وتدعى هذه العمليات بعمليات الامتصاص الأساسية.



شكل-2: تغير معامل الامتصاص البصري مع الطول الموجي لأغشية ZnTe المحضر.

توضح نتائج الشكل (2) امتلاك أغشية ZnTe أعلى قيمة لمعامل الامتصاص عند الأطوال الموجية القصيرة 400nm ثم تأخذ بالانخفاض إلى أن تصل إلى قيم متقاربة بعض الشيء عند الطوال الموجية التي تزيد عن 800nm.

3-الثوابت البصرية *Optical Constant*:

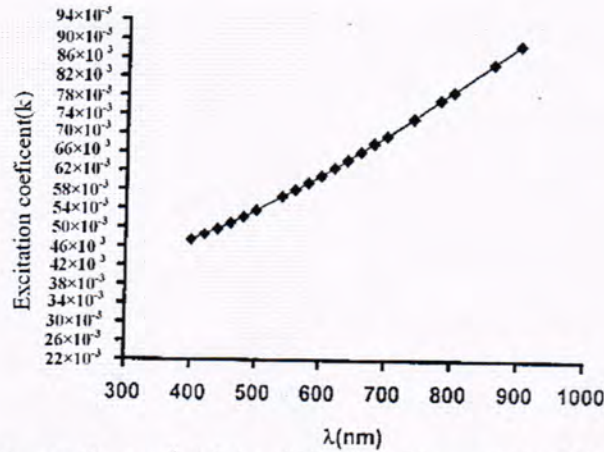
توصف الخواص البصرية للمواد شبه الموصلة بالثوابت البصرية التي تشمل معامل الخمود (k) ومعامل الانكسار (n) وثابت العزل الكهربائي (ϵ) بجزييه الحقيقي والخيالي، والهدف الرئيسي من الدراسات البصرية هو إيجاد التطبيقات الملائمة لهذه المواد [1-11].

1.3:معامل الخمود (k): *Extinction Coefficient*

يشير معامل الخمود إلى مقدار التوهين الحاصل للموجة الكهرومغناطيسية عند مرورها خلال الوسط المادي، وعلى هذا الأساس فإن قيمته تتحدد من خلال التفاعلات الموجة الكهرومغناطيسية مع الوسط. يتم حساب معامل الخمود من العلاقة التالية [1]:

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \dots (5)$$

والشكل (3) بين تغير معامل الخمود مع الطول الموجي لغشاء ZnTe المحضر، نلاحظ من الشكل عدم التشابه في التغيرات الحاصلة لمعامل الخمود ومعامل الامتصاص مع الطول الموجي على الرغم من اعتماد حساب قيم معامل الخمود على قيم معامل الامتصاص ويعزى عدم التشابه هذا إلى العلاقة (5) حيث إن الزيادة في الطول الموجي قد أدت إلى النقصان في معامل الامتصاص وبالتالي زيادة معامل الخمود مع الطول الموجي لغشاء ZnTe بدلا من نقصانه.



شكل 3- تغير معامل الخمود (k) مع الطول الموجي للغشاء ZnTe المحضر.

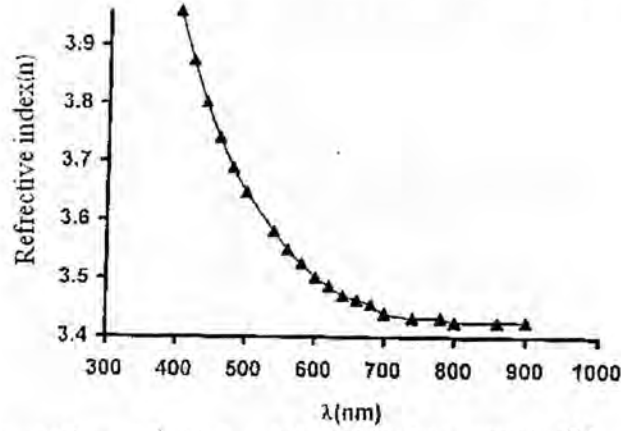
2.3:معامل الانكسار (n): *Refractive Index*

يتم حساب معامل الانكسار (n) من العلاقة التالية [11]:

$$n = \frac{1}{T} \left(\frac{1}{T^2} - 1 \right)^{1/2} \dots (6)$$

لذا فإن معامل الانكسار هو دالة النفاذية، إن سلوك معامل الانكسار يتغير بتغير ظروف التحضير والتقنية المستخدمة في التحضير. الشكل (4) يوضح نلاحظ تغير معامل الانكسار

للغشاء بين (3.41-3.97) للأطوال الموجية المعتمدة في القياس حيث نلاحظ نقصان معامل الانكسار مع زيادة الطول الموجي لأغشية ZnTe الرقيقة.



شكل-4: تغير معامل الانكسار (n) مع الطول الموجي للغشاء ZnTe المحضر.

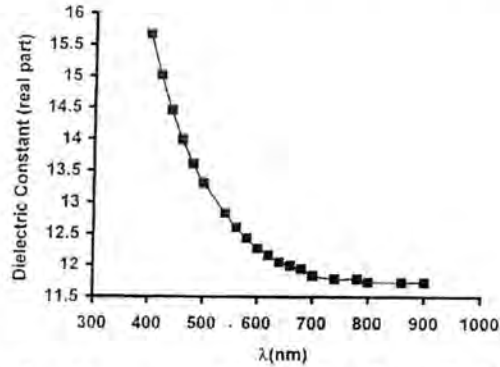
2.3 ثابت العزل الكهربائي (ε) Dielectric Constant :

من معرفة معامل الانكسار (n) ومعامل الخمود (k) يمكن حساب الجزء الحقيقي (ε₁) والخيالي (ε₂) لثابت العزل الكهربائي من العلاقتين الآتيتين [13]:

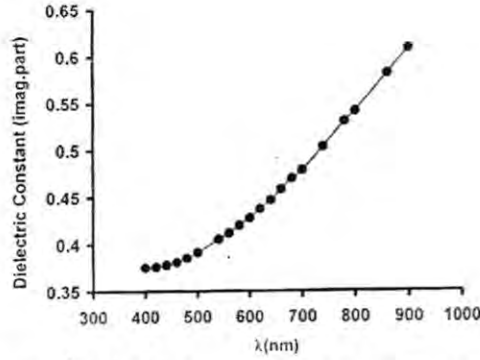
$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \dots (7)$$

$$\epsilon_2 = 2nk \dots (8)$$

من العلاقتين (7) و(8) نلاحظ اعتماد ثابت العزل على معامل الانكسار ومعامل خمود لذلك تنعكس نتائج قياس ثابت العزل الحقيقي والخيالي وتأخذ سلوكاً مشابهاً لنتائج معامل الانكسار ومعامل الخمود على التوالي مع اختلاف القيم العددية، حيث أن الشكل (6) يوضح تغير ثابت العزل الخيالي مع الطول الموجي لغشاء ZnTe.



شكل-5: تغير ثابت العزل الحقيقي (ε₁) مع الطول الموجي للغشاء ZnTe المحضر.



شكل-6: تغير ثابت العزل الخيالي (ϵ_2) مع الطول الموجي للغشاء ZnTe المحضر.

2-4 فجوة الطاقة البصرية ($E_{g_{opt}}$) : Optical Band Gap

تعتمد فجوة الطاقة ونوعها عموماً على التركيب البلوري للمادة أي على طريقة تنظيم وتوزيع الذرات في الشبكة البلورية، كما إنها تتأثر بشكل كبير بمدى الانتظام البلوري للمادة، لذا فمن المتوقع إن إحداث أي تغير في هذه المعلمات يسبب تغير واضح في قيمة فجوة الطاقة ونوعها .

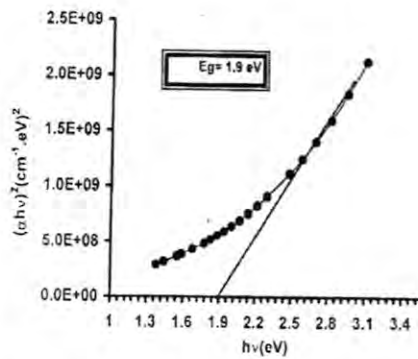
يتم احتساب قيمة فجوة الطاقة المباشرة المسموحة من العلاقة البيانية بين $(\alpha h\nu)^2$ مع طاقة الفوتون ($h\nu$) وحسب العلاقة (7) الخاصة بالانتقال المباشر المسموحة [14] :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \dots (7)$$

حيث A ثابت يعتمد على الكتلة الفعالة للإلكترون والفجوات وكثافة الوسط البصري.

ولأجل تحديد قيمة فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح يظهر من الشكل (7) أنه في مناطق الامتصاص العالي (الأطوال الموجية القصيرة) تتغير قيمة $(\alpha h\nu)^2$ خطياً مع طاقة الفوتون، وهذا يؤكد حصول الانتقالات الالكترونية المباشرة المسموحة في أغشية ZnTe المحضرة .

ويمكن حساب قيمة فجوة الطاقة المباشرة المسموحة للغشاء ZnTe من الشكل (7) وذلك بمد خط مستقيم يكون امتداده قاطعاً لمحور طاقة الفوتون ($h\nu$)، وان نقطة التقاطع تمثل قيمة فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح للغشاء المحضر [15].



شكل -7: منحنى الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لحساب فجوة الطاقة المباشرة المسموحة للغشاء ZnTe المحضر.

من خلال الشكل (7) نلاحظ امتلاك غشاء ZnTe المحضر قيمة فجوة طاقة تقدر بـ (1.9eV).

الاستنتاجات

يمتلك غشاء ZnTe المحضر نفاذية عالية وتزداد نفاذيته بزيادة الطول الموجي باتجاه منطقة الأشعة تحت الحمراء القريبة (NIR) بينما تقل نفاذيته في المنطقة المرئية (Visible) لذا يمكن استخدام هذه الأغشية كنوافذ (Windows) للأطوال الموجية الطويلة، كذلك امتلاك غشاء ZnTe معامل امتصاص عالي قيمته $(1.53 \times 10^4 \text{ cm}^{-1})$ عند الطول الموجي 400 nm وفجوة طاقة عالية بحدود (1.9eV) إن هذه القيمة العالية نسبياً تمكننا من استخدام غشاء ZnTe ككاشف للأطوال الموجية القصيرة.

المصادر

1. Sze S. M., "Semiconductor Devices-Physics and technology", Second Edition, Wiley, America(1990).
2. Han D., Choi S., and Park S., "Electrochemical Preparation of Zinc Telluride Films on Gold Electrodes", Journal of The Electrochemical Society, Vol.150, No. 5, P.C342-C346, (2003).
3. Mahalingam T., "Preparation of ZnTe Thin Films Using a Simple Tow Stage Process", Thin Solid Film Vol.165, No. 7, P. 500, (1988).
4. John V.S., "Stimulated Crystallization of Polycrystalline ZnTe Films", Thin Solid Film Vol.122, No.3, P.503, (1984).
5. Sebastian P.J., "Switching Mechanism in ZnTe Films", Thin Solid Film, Vol.113, No.2, P.601, (1984).
6. Biswas D.R., "Deposition Process for Films and Coatings", Mater. Sci., Vol.21, No.7, P.2217-2223, (1986).
7. Hottel H.C. and Unger T.A., "The Properties of Copper Oxide Aluminum Selective Black Surface Absorber of Solar Energy", Solar Energy, Vol.3, No.3, P.10, (1959).
8. Boon J.L., Doren T.V. and Berry K., "Deposition of CdTe by Spray Pyrolysis", Thin Solid Films, Vol.87, No.2, P.259-264, (1982).
9. Pradeep S.M. and Rakhshani G.H., "Thin Films of Te Electrodeposited on Stainless Steel", App. Phys. A: Materials Science and processing Vol.79, No. 8, P.2021, (2004).
10. Franta A., "Optical Properties of ZnTe Films Prepared by Molecular Beam Epitaxy", Thin Solid Films Vol.468, No.1, P.123, (2004).
11. Pankove J.I., "Optical Properties in Semiconductors", P.17-45, Prentice-Hall, New Jersey (1971).
12. Kasap S.O., "Principles of Electronic Materials and Devices", Second Edition, P.88, Prentice-Hall, New Jersey (2002).
13. Chopra K.L., "Thin Films Phenomena", P.14-77, McGraw-Hill, New York (1969).
14. Pankove J.I., "Optical Process in Semiconductors", P.18-27, Prentice Hall, New Jersey (1971).
15. Sze S. M. and Ng K.K., "physics of semiconductor device", Third Edition, P.50-62, Wiley, America (2007).

استخدام تقنية معادلة المخطط التكراري لتحسين الصورة ذات الاضائية غير المنتظمة لمصباح التنكستن

هدى محمد جواد

كلية العلوم قسم الفيزياء

تاريخ تقديم البحث 2009/4/15 - تاريخ قبول البحث 2009/10/5

ABSTRACT

The photography under lighting condition with different specifications, the pictures with lower intense lose a lot of its detail, the pictures become more bright with high intensive lighting and it will lose its details, the contrast will be very large. Clarification of pictures required to pull and extend the histogram equalization along the extend total permitted values. For the studying taken under light of tungsten with different intense lighting. We have applied the technique of histogram equalization for all pictures to study convergence, development of pictures from perfect state. To enhance the details, contrast and spread level of intensity for all the permitted level for each (RGB). We can observe from the relation draft between (SNR) and illumination system voltage that the form of curve has a line contrast with increase of voltage. In lower voltage it starts to stable and firm. Regarding the relation between (LUX) the and (STD) for (O) pictures and (HL). We had noticed that (STD) with intense lighting will become stable, this mean that we can use this technique to improve the taken pictures with lower intense lighting with the of its colored values .

الخلاصة

تصوير تحت شروط اضاءة له مزايا مختلفة حيث ان الصور بالاضاءات الواطنه تختفي الكثير من تفاصيلها كما انها في الشدات العاليه للاضاءه تصبح الصور اكثر بياضا (الابهار) لذا فان جزء كبير من تفاصيلها يفقد ايضا والتباين فيها يصف بشكل كبير فان توضيح الصور يتطلب عمليه سحب ومد المخطط التكراري على طول المدى الكلي المسموح من القيم . ولغرض دراسة الصور الملتقطه تحت اضاءات التنكستن مختلفه الشدات وقمنا بتطبيق تقنية معادلة (مساواه) المخطط التكراري على جميع الصور وذلك لغرض دراسة تقارب الصور وتحسينها واقتربها من المثاليه من اجل زياده التفاصيل والتباين فيها ونشر مستويات الشده على كل المدى المسموح لمستويات الشده لكل حزمه لونييه (RGB) ولاحظ من رسم العلاقه بين (SNR) والفولتيه بان شكل المنحني ذو تناقص خطي تقريبا مع زياده الفولتيه وعند الفولتيات الواطنه يبدأ بالاسقرار والثبات . اما العلاقه بين قيم المتحسس (Lux) وقيم الانحراف المعياري (STD) للصوره الاصليه (O) والصوره المعالجيه (HL) يلاحظ ان القيم الانحراف المعياري (STD) مع شده الاضاءه تقريبا تصبح ثابتة وذلك يدل على امكانيه اعتماد هذه التقنيه لغرض تحسين الصور الملتقطه عند شدات اضاءه ضعيفه مع المحافظه على قيمها اللونييه.

المقدمه

يمكن للبعض أن يتصور أن المعالجة الرقمية للصور تعني فقط عمليات تزيين الصور و إدخال بعض الزخارف و الرسوم عليها أو حذفها لتظهر بعد ذلك في مظهر آخر يختلف عن الأصل. إلا أن المعالجة الرقمية للصور تتعدى ذلك بل إنها في الحقيقة تكاد لا تهتم بهذا الجانب من معالجة الصور أصلا. حيث أنه يتم هنا التركيز على التشفير الرقمي المناسب للصور و إيجاد طرائق لمعالجة هذه البيانات الرقمية حتى تكون هذه الصور أو المعلومات التي تحملها الصور قابلة للاستعمال من قبل الآلة التي يمكن أن تكون جهاز حاسوب أو رجل آلي أو غيره من

الماكنات. تكتسي المعالجة الرقمية للصور أهمية كبيرة في ميدان ادراك الصور أي عندما نحاول مثلاً أن نجعل الحاسوب أو الرجل الآلي يفهم الصورة أو معناها كما أنها أيضاً مهمة جداً في ميدان تعريف الانماط أو الأشكال. فيمكن مثلاً أن تصور إنسان آلي يتعرف على شكل الإنسان (مثلاً الإنسان يساوي مستطيل كبير يتفرع منه أربع مستطيلات صغيرة و دائرة) و يقوم بتحليله في حين أنه لا يحيي القطعة المنزلية مثلاً. كما أن للتعرف على الأنماط أهمية كبيرة في المعالجة الآلية للصور التي تلتقطها المكوكات لسطح الأرض و هذا استعمال عسكري مثلاً. كما أنها مهمة أيضاً في الملاحاة اعتماداً على خرائط أو صور من سطح الأرض. [1]

ويهدف البحث الى دراسة عملية التصوير الملون للأجسام المختلفة باستخدام شدات أضواء مختلفة لتتكتسن حيث يتم تقييم الصور الملتقطة (الناتجة) التي تكون ذات تمثيل طيفي بثلاث حزم لونية هي (الأحمر، الأخضر، الأزرق) وتحديد وضوحيتها وخصائصها الإحصائية المتضمنة (المعدل μ والانحراف المعياري σ) من خلال عدة عوامل يتم دراستها بتغيير شدة الأضواء وهذه العوامل تتضمن دراسة توزيع شدة الأضواء على مستوي الصورة من حيث الثبات والتجانس وذلك بتصوير ورقة بيضاء وبتغيير شدة أضواء مصباح التتكتسن على هذه الورقة حيث كانت أضواء التتكتسن غير منتظمة على جانبي الورقة و تم استخدام تقنيته معادلة المخطط التكراري لتحسين الصور الملتقطة بأضواء تتكتسن مختلفه ثم المقارنه فيما بينها [1].

1-1 الدراسات السابقة

العديد من الدراسات السابقة التي اهتمت بتحسين الصور الملونة من خلال تحسين التباين والاضائية

1- في عام 1990 اقترح R. p Johnson استخدام طريقة التباين للكشف عن الحافات الموجودة في الصورة ذات الاضاءة غير المتساوية او الضعيفة حيث ان هذه الطريقة لا تعتمد على القيمة المطلقة للاضاءة Absolute Brightness كما استخدم الباحث نوافذ حيزية 5*5 عوامل التدرج للكشف عن الحافات حيث تعتبر طريقة التباين مناسبة للصور المرتبة والصور بالاشعة تحت الحمراء حيث يمكن اعتماد هذه الطريقة في تطبيقات الانسان الآلي التي لا يمكن فيها السيطرة على الاضاءة [2]

2- في عام 1997 قدم Colander بحث يهدف الى تحسين الجودة العليا للصورة الرقمية من خلال استخدام المرشحات المحسنة لاسترجاع الحافات وتحسين معالم الصورة حيث قام الباحث ببناء برنامج حاسوبي لزيادة حدة الحافات Sharpening edges عن طريق حساب القيمة العليا المثلى فوق الاضاءة العالية over shoot كدالة للسطوع والتباين حيث توصل الى ان القيمة العليا المثلى فوق الاضاءة العالية تزداد مع زيادة كلا من السطوع والتباين حيث تأخذ شكل الزيادة فيها الدالة الاسية بالنسبة لدالة السطوع في حين تزداد بصورة غير خطية عند الحافات ذات التباين الاقل من 20 وتتسطح عند قيم التباين الاكثر [2]

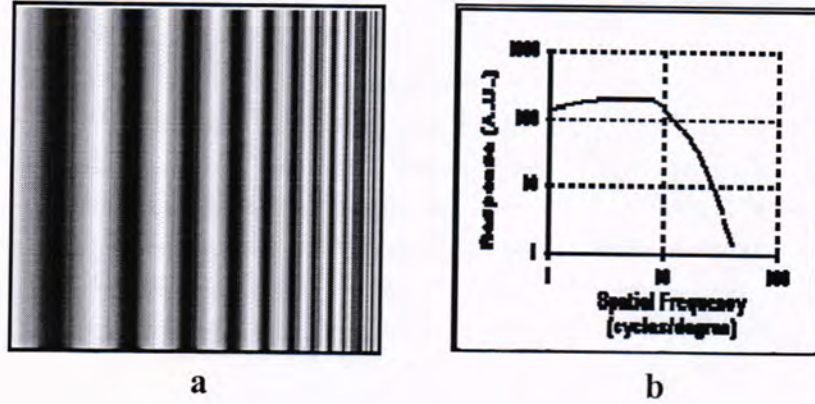
2-الجزء النظري

1-2 وضوحية الصور Image resolution

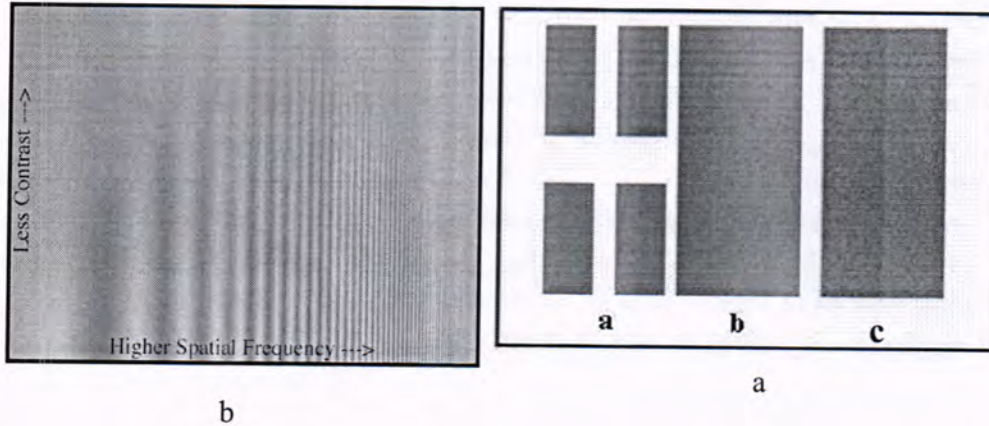
. يمكن التعبير عن وضوحية الصورة الرقمية بما يلي: [2]

- الضوحية الطيفية Spectral Resolution .
- الضوحية الاشعاعية Radiometric Resolution .
- الضوحية المكانية Spatial Resolution .
- الضوحية الزمانية Temporal Resolution .

ان اختلاف الوضوحية المكانية مع التباين يدعى بدالة نقل التضمين للرؤية البشرية كما في الشكل (1) حيث يتبين من الشكل ان اكبر قابلية على تحليل تفاصيل التباين المنخفض عند تردد مكاني متوسط وتصبح اقل عند التفاصيل الأقل والأكثر . [2] ان العين البشرية لا تقيس السطوع Brightness بل تقوم بمجرد اجراء المقارنات فلذا يكون من الصعب ج تمييز اختلافات السطوع ما لم تكن المناطق متجاورة تماما يبين الشكل (1: a) مربعات رمادية اثنان منها اعتم بنسبة (5%) من البعض الاخرى حيث ان قابلية التمييز في هذه الحالة تكون محدودة لانها منفصلة ، اما اذا كانت المناطق متجاورة كما في الشكل (1:b) حيث لا يمكن تمييز اختلافات السطوع لان التغيير من منطقة الى اخرى يكون تدريجيا اما في الشكل (2) يمكن للعين ان تحدد المناطق بسهولة [2].



شكل 1- a: - الشدات ممثلة بترددات حيزية متزايدة
b مقدار التحسس للشدات الترددات الحيزية المتزايدة [2]



شكل 2- (a) مقارنة المناطق التي تمتلك 5 % سطوعية مختلفة [2]
(b) لصورة توضيحية لدالة نقل التضمين للرؤية البشرية [2]

يعد العالم Rayleigh هو اول من وضع مقياسا او معيارا لقدرة التحليل وذلك عندما تكون المنظومة البصرية محدودة بالحيود فقط Diffraction Limited System. ان معيار رايلي Rayleigh للوضوحية الزاوية هو قياس عام لوضوحية العدسة ، وبما ان قدرة التحليل تختلف باختلاف نوع الإضاءة (متشاكه او غير متشاكه) . لذا لا يمكن تحديد كفاءة المنظومة البصرية بقياس قدرة التحليل بصورة كاملة لانها لا تعطي معلومات كافية حول

قابليتها لتصوير الترددات الواطنة لذا يتم الاستعانة بدالة النقل البصري . حيث ان المنظومة البصرية تحدد وضوحيتها من خلال دالة النقل البصري Optical Transfer Function (OTF) . ان OTF تصف الاختلاف المكاني (الزاوي) عندما يتم تسليط الصورة على الفلم او الكاشف الالكتروني فان المجال المفضل هو التردد المكاني لكن عندما تشير الصورة الى العدسة لوحدها سيكون التردد الزاوي هو المفضل [3] . ان التحليلية المكانية تعرف بأنها مقياس لأصغر التفاصيل القابلة للتمييز في الصورة ، ممكن ان تذكر الوضوحية المكانية بعدد من الطرق مثل أزواج الخطوط لوحدة المسافة او النقاط لوحدة المسافة وهي الأكثر شيوعا [3]

2-2 تقييم جودة الصورة Image Quality Evaluation

تعرف جودة الصورة الرقمية بأنها مقدار الحدة والتباين في الصورة ، وممكن ان تعرف بأنها قابلية المنظومة البصرية على التمييز بين الأجسام المتقاربة او هي اصغر فصل زاوي بين جسمين بحيث ان كل منهما يبقى منفصلا ومميزا عن الاخر في [3] . ان جودة الصورة وكفاءة المنظومة البصرية تقييم بعدة طرق مختلفة منها دالة الانتشار النقطي Point Spread Function (PSF) ، فإذا كانت المنظومة البصرية ذات تركيز صحيح فان كل الفوتونات المنبعثة من المصدر النقطي سوف تسقط على المستوي البؤري للكاشف وتولد صورة ، حيث ان صورة أي جسم نقطي لا تكون نقطة وإنما تكون عبارة عن بقعة او دائرة مغوشة Blur Spot or Circular [3] . ان السبب في ذلك يعود الى عدة عوامل منها التركيز غير الصحيح ، الحيود الناتج من الطبيعة الموجية للضوء ، الزيوغ الناتج بسبب العدسات ، او تفاعل الفوتونات الساقطة مع نظام الكاشف إضافة الى ذلك وجود تأثير التشتت Dispersion في المواد الصلبة ان الصورة الناتجة يعتمد وصفها على دالة الانتشار النقطي PSF [3]

المواد و طرائق العمل

تم التقاط مجموعته من الصور لصوره بيضاء اختباره بواسطة الويب كاميرا (enet) حيث وضعت الصورة الاختباريه داخل صندوق مغلق ابعاده هي (120cmx74cm) ووضعت الصورة في احدى طرفيه والكاميرا في الطرف الاخر وبنفس الوقت وتم التحكم بالاضاءه مصباح التنكستن داخل الصندوق و تم قياس شدة الاضاءه داخل الصندوق بوحدة اللوكس (Lux) . كما ان الاضاءه المعتمده غير منتظمة او متجانسه على جا نبي الورقه البيضاء ولغرض دراسة الصور الملتقطه تحت اضاءه التنكستن مختلفه الشده قمنا بتطبيق تقنيه معادلة (المساواه) المخطط التكراري على جميع الصور وذلك لغرض دراسة تقارب الصور وتحسينها واقتربها من المثاليه وذلك لغرض زيادة التفاصيل والتباين فيها وبنشر مستويات الشده على كل المدى المسموح لمستويات الشده لكل حزمه لونية (RGB) ولقد قمنا باستخدام عدة معاملات لغرض دراسة كل صوره منها وحساب المعدل μ والانحراف المعياري σ لكل وذلك باستخدام العلاقات التاليه

$$\mu = \frac{1}{NM} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m f(i,j) \quad \text{معادلة (1)}$$

حيث ان M,N تمثل ابعاد الصورة او جزء من الصورة المراد حساب معدله وانحرافه المعياري والانحراف المعياري يعطى بالعلاقة التالية

$$= \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M (f(x,y) - \mu)^2} \quad \text{المعادله (2)}$$

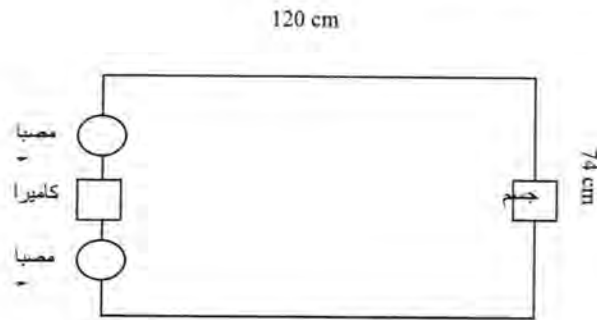
 σ

ومن ثم تم حساب نسبة الاشارة الى الضوضاء SNR من المعادله التاليه

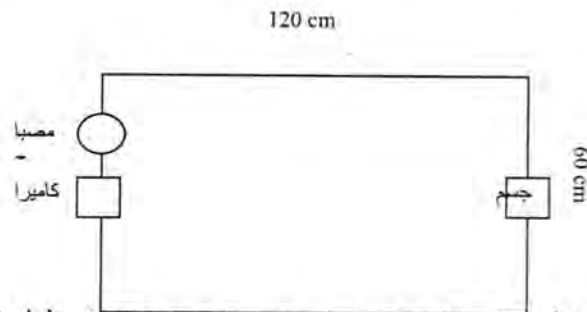
$$\text{SNR} = \frac{\eta}{\sigma} \quad \text{المعادله (3)}$$

منظومة التصوير المعتمدة في الدراسة

لقد تم بناء منظومة العمل الموضحة بالشكل (3) حيث تتألف منظومة العمل من صندوق مظلم ذا أبعاد (120×74×61) cm عندما تكون المسافة بين الجسم ومصدر الإضاءة 120 cm ، يحتوي الصندوق في أحد الجوانب على مصدر الإضاءة (مصباح التتكستن) وفي نفس الجانب يحتوي على فتحة للتصوير توضع عليها الكاميرا وفي الجانب المقابل توضع الصور والأجسام المراد تصويرها تحت شروط أضاءة مختلفة حيث يتم التحكم بشدة الإضاءة باستخدام الدائرة الالكترونية الموضحة في الشكل (3) كما يوجد في الجانب المقابل للكاميرا متحسس لتسجيل شدة الضوء حيث تم استخدام نوعان من المتحسسات هما جهاز قياس شدة الإضاءة Luxmeter و الترانزستور الكاشف الضوئي عند كل عملية تصوير لغرض تحديد النوع الأكفأ في قياس شدة الإضاءة .



شكل 3- a: يمثل المنظومة المستخدمه في العمل وهي عبارة عن صندوق ذو ابعاد (120cmx74cm) في احدى طرفيها كاميرا ومصباحين من التتكستن وفي الطرف المقابل جسم (مساحة مقطع من الاعلى)



شكل 3- b: يمثل المنظومة المستخدمه في العمل وهي عبارة عن صندوق بطول (120cm) وارتفاع (60cm) في احدى طرفيها كاميرا ومصباح تتكستن وفي الجانب المقابل جسم (مساحة مقطع جانبيه)

النتائج والمناقشة

تم التقاط مجموعة من الصور بواسطة اللووب كاميرا (enet) لصور اختبارية بيضاء تحت اضاءة تنكستن مختلفة الشدة وغير منتظمة على جانبي الصفحة موضحة بالشكل (4)-a- ويلاحظ ان هذه الصور تكون عالية الاضاءة على طرفها لايسر وقليلة الاضاءة على طرفها اليمين

وتم تطبيق معادلة المخطط التكراري على جميع هذه الصور لغرض تحسينها والصور الناتجة موضحة بالشكل (40)-b- حيث يلاحظ بأن الصورة عند الاضاءة الواطئة انقلبت بشكل كامل الى صورة بيضاء كما ان الصور ذات فولتيات عالية انخفضت شدة الاضاءة

1- يلاحظ حصول زيادة في المعدل (mean) بشكل كبير عند استخدام معادلة المخطط التكراري لتحسين الصور الملتقطة عند الشدات الاضاءة الواطئة .

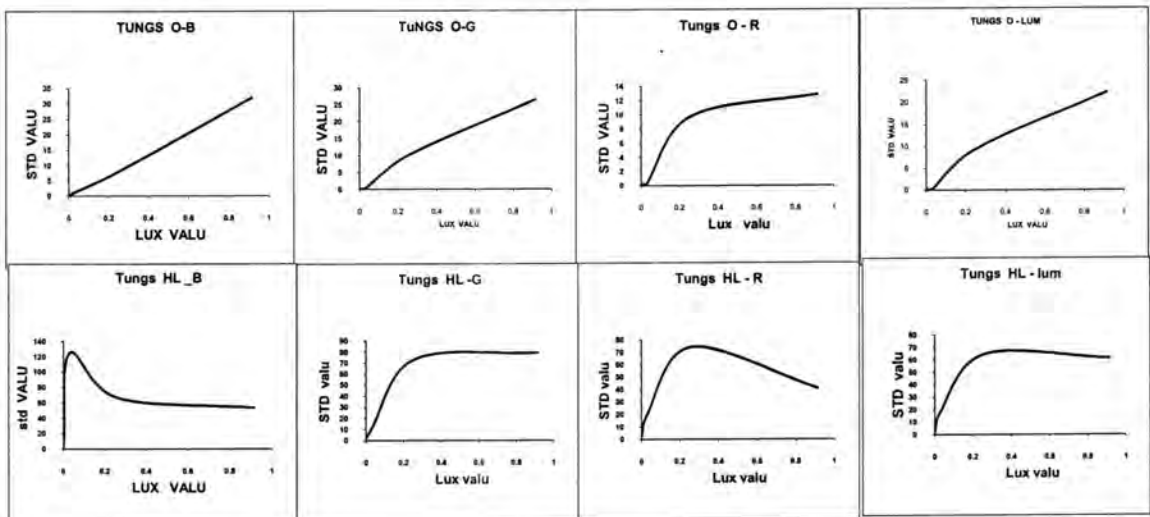
2- يلاحظ بأن العلاقة بين شدة الاضاءة المسجلة (lux) مع الانحراف المعياري للصور تكون خطية ثم تميل للاستقرار عند القيم العالية لشدات الاضاءة

					Original (a)
20v	80v	120v	200v	240v	
					Histo Equalization (b)
20v	80v	120v	200v	240v	

شكل 4: يبين الصور الملتقطة لشدات اضاءة تنكستن مختلفة الشدة وغير منتظمة

(a) تمثل الصور الاصلية اي تم الحصول عليها عند اضاءة مختلفة

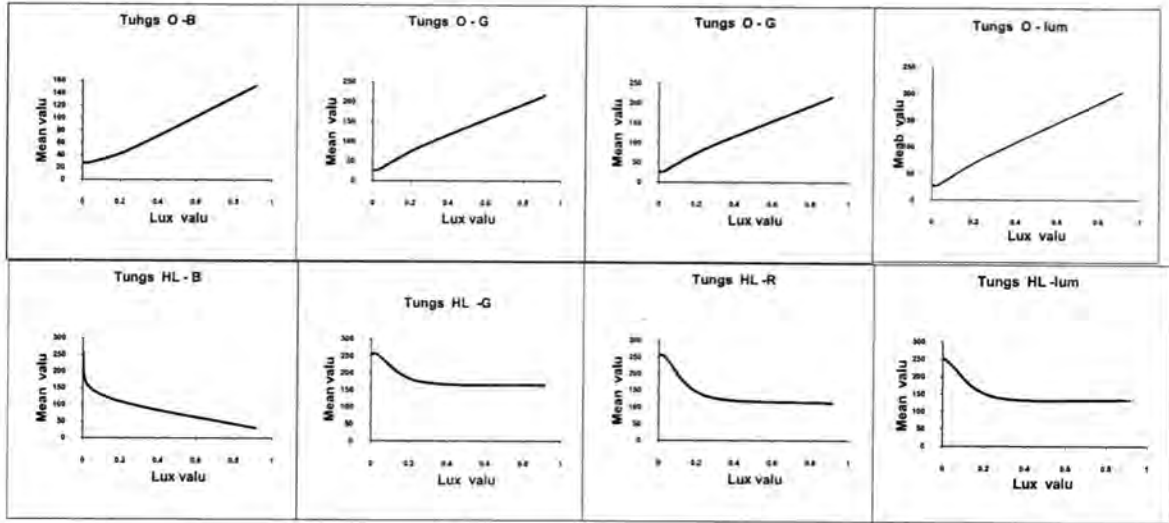
(b) تمثل الصور المعالجة اي تم استخدام معادلة (المساواة) المخطط التكراري



شكل 5: a يمثل العلاقة بين قيم المتحسس (Lux) وقيم الانحراف المعياري

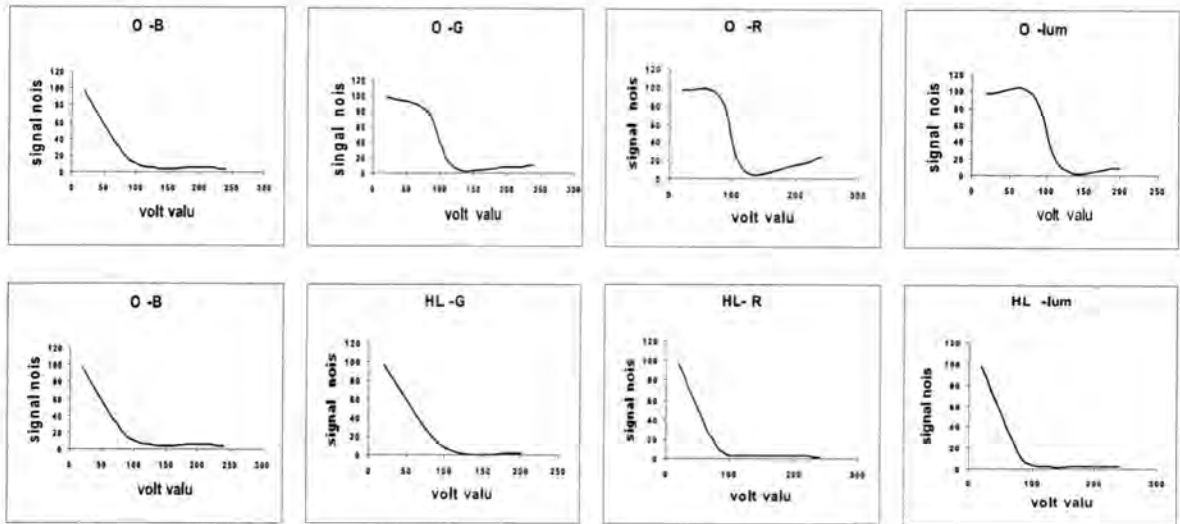
(STD) للصوره الاصليه (O) والصوره المعالجه (HL)

يلاحظ من الشكل (4)-a ان القيم الانحراف المعياري (STD) مع شدة الاضاءة تقريبا تصبح ثابتة وذلك يدل على امكانيه اعتماد هذه التقنية لغرض تحسين الصور الملتقطه عند شدات اضاءة ضعيفه مع المحافظه على قيمها اللونيه



شكل 4- b: يمثل العلاقة بين قيم المتحسس (Lux) وقيم المعدل (mean) للصوره الاصليه (O) والصوره المعالجه (HL)

الشكل (5) - b يوضح العلاقة بين معدل الحزم (RGB) والمركبه (L) مع شدة الاضاءة Lux ويلاحظ حصول استقرار وثبات لجميع قيم المعدل مع (Lux) عند استخدام تقنية معادلة المخطط التكراري بينما يلاحظ حصول زيادة خطيه في قيم المعدل مع الشدة الضوئيه (Lux) في حالة الصور الاصليه الملتقطه عند اضاءات مختلفه



شكل 4- c: يمثل العلاقة بين قيم الفولتيه وقيم الضوضاء للصوره الاصليه (O) والصوره المعالجه (HL)

يلاحظ من الشكل (5) - c العلاقة بين (SNR) والفولتيه بأن شكل المنحني ذو تناقص خطي تقريبا مع زيادة الفولتيه عند الفولتيات الواطئه ثم يبدأ بالاستقرار والثبات عند قيم الوطئه وفي الفولتيات العاليه تكون قيم (SNR) صغيره جدا في حالة الاعتماد على معادلة المخطط التكراري بينما الرسوم للصور الاصليه فانها غير منتظمه ومتباينه من حزمه الى اخرى .

المصادر

1. Zuheri S. S. , "Study Light Effect of determining of Test Image Resolution", MSc thesis, phy. Dept college of Scsnce; Almustansiriyy University (2009)
2. Abtan R.A, 'Astudy of Analysis of Contrast and luminescent Image Scsnce; Almustansiriyy University , (2009) To Different Lighting g condition", MSc thesis, phy .Dept college of Science Almustansiriyy university , (2009).
3. AL –Dalawy N . M. , " Astuddy of TV Images quality for channels Broadcast Television ", MSc thesis, phy .Dept college of Science Almustansiriyy university , (2009).
4. Wihelm B. and Mark J. " , *Digital Image Processing approach using java* " , Springer ISBN1846283795, 2007 .
5. Rafal C.G. and Richard E. , " *Digital Image Processing* " , 1992 .
6. Ian.T.Young , Jonj .Gerbrands and Lucas J., " *Fundamentals of Image Processing* " , 1995 .
7. Lamming D., " *Contrast Sensitivity* " , chapter (5) , in Cronly Dillon , Vision and Visual Dysfunction , Vo.15 , London , 1997 .
8. S.E Umbaugh , " *Computer Vision and Image Processing* " , pr entice .Hall , 1998 .
9. Smith G. and Atchison D.A. , " *The Eye and Visual Optical Instrument* " , New York , Cambridge University , 1997 .
10. Roorda A . and Williams D.R , " *The Arrangement of three Cone Classes in the Living Human Eye* " , Nature 11: 520 – 522 , 1999 .
11. Lamming D., " *spatial Frequency Channels* " , chapter (8) , incronly – Dillon , j., vision and visual Dysfunction , vo.15, London Macmillan , 1991 .
12. Cline D , Hosfstetter Hw and GriffinjR . , " *Dictionary of Visual Science* " , 4th ed Butter worth Heinemann Boston , 1997 .
13. Mukul V. Shirvaikar , " *An Optimal Measure for Camera focus and Exposure* " , electrical engineering Department , University of Texas at Tyler , Proceeding of IEEE 20004 .
14. Neumann L . , Matkovick., Purgathoferw., " *The Global Contrast Factor* " , Technical Report TR – 186 ÷ 2 – 98 – 32 , Institute of Computer Graphics , Vienna University of Technology , 1998 .
15. Aditi M . AND Sandy I , " *contrast Enhancement of Image Using Human Contrast Sensitivity* " , Computer Science Department , University of California , Irvine 2002 .Campell , F.W . and Robson , J.G , " *Application* .