مجلة جامعة البعث

سلسلة العلوم الأساسية

مجلة علمية محكمة دورية

المجلد 46 . العدد 11

1445 هـ - 2024 م

الأستاذ الدكتور عبد الباسط الخطيب

رئيس جامعة البعث

المدير المسؤول عن المجلة

أ. د. محمود حديد	**رئيس هيئة التحرير**
أ. د. درغام سلوم	**رئيس التحرير**

مدير مكتب مجلة جامعة البعث

د. إبراهيم عبد الرحمن

د. محمد هلال	**عضو هيئة التحرير**
د. فهد شريباتي	**عضو هيئة التحرير**
د. معن سلامة	**عضو هيئة التحرير**
د. جمال العلي	**عضو هيئة التحرير**
د. عباد كاسوحة	**عضو هيئة التحرير**
د. محمود عامر	**عضو هيئة التحرير**
د. أحمد الحسن	**عضو هيئة التحرير**
د. سونيا عطية	**عضو هيئة التحرير**
د. ريم ديب	**عضو هيئة التحرير**
د. حسن مشرقي	**عضو هيئة التحرير**
د. هيثم حسن	**عضو هيئة التحرير**
د. نزار عبشي	**عضو هيئة التحرير**

تهدف المجلة إلى نشر البحوث العلمية الأصيلة، ويمكن للراغبين في طلبها الاتصال بالعنوان التالي:

رئيس تحرير مجلة جامعة البعث

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

. هاتف / فاكس : 2138071 31 963 ++

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

. البريد الالكتروني : magazine@ albaath-univ.edu.sy

ISSN: 1022-467X

شروط النشر في مجلة جامعة البعث

الأوراق المطلوبة:

- 2 نسخة ورقية من البحث بدون اسم الباحث / الكلية / الجامعة) + CD / word من البحث منسق حسب شروط المجلة.
- طابع بحث علمي + طابع نقابة معلمين.
- **اذا كان الباحث طالب دراسات عليا:**

يجب إرفاق قرار تسجيل الدكتوراه / ماجستير + كتاب من الدكتور المشرف بموافقته على النشر في المجلة.

- **اذا كان الباحث عضو هيئة تدريسية:**

يجب إرفاق قرار المجلس المختص بإنجاز البحث أو قرار قسم بالموافقة على اعتماده حسب الحال.

- **اذا كان الباحث عضو هيئة تدريسية من خارج جامعة البعث :**

يجب إحضار كتاب من عمادة كليته تثبت أنه عضو بالهيئة التدريسية و على رأس عمله حتى تاريخه.

- **اذا كان الباحث عضواً في الهيئة الفنية :**

يجب إرفاق كتاب يحدد فيه مكان و زمان إجراء البحث ، وما يثبت صفته وأنه على رأس عمله.

- **يتم ترتيب البحث على النحو الآتي بالنسبة لكليات (العلوم الطبية والهندسية والأساسية والتطبيقية):**

عنوان البحث . . ملخص عربي و إنكليزي (كلمات مفتاحية في نهاية الملخصين).

1- مقدمة

2- هدف البحث

3- مواد وطرق البحث

4- النتائج ومناقشتها .

5- الاستنتاجات والتوصيات .

6- المراجع.

- **يتم ترتيب البحث على النحو الآتي بالنسبة لكليات (الآداب – الاقتصاد– التربية – الحقوق – السياحة – التربية الموسيقية وجميع العلوم الإنسانية):**
- عنوان البحث . . ملخص عربي و إنكليزي (كلمات مفتاحية في نهاية الملخصين).

1. مقدمة.
2. مشكلة البحث وأهميته والجديد فيه.
3. أهداف البحث و أسئلته.
4. فرضيات البحث و حدوده.
5. مصطلحات البحث و تعريفاته الإجرائية.
6. الإطار النظري و الدراسات السابقة.
7. منهج البحث و إجراءاته.
8. عرض البحث و المناقشة والتحليل
9. نتائج البحث.
10. مقترحات البحث إن وجدت.
11. قائمة المصادر والمراجع.

7- يجب اعتماد الإعدادات الآتية أثناء طباعة البحث على الكمبيوتر:

أ- قياس الورق 17.5×25 B5.

ب- هوامش الصفحة: أعلى 2.54- أسفل 2.54 – يمين 2.5- يسار 2.5 سم

ت- رأس الصفحة 1.6 / تذييل الصفحة 1.8

ث- نوع الخط وقياسه: العنوان . Monotype Koufi قياس 20

. كتابة النص Simplified Arabic قياس 13 عادي . العناوين الفرعية Simplified Arabic قياس 13 عريض.

ج . يجب مراعاة أن يكون قياس الصور والجداول المدرجة في البحث لا يتعدى 12سم.

8- في حال عدم إجراء البحث وفقاً لما ورد أعلاه من إشارات فإن البحث سيهمل ولا يرد البحث إلى صاحبه.

9- تقديم أي بحث للنشر في المجلة يدل ضمناً على عدم نشره في أي مكان آخر، وفي حال قبول البحث للنشر في مجلة جامعة البعث يجب عدم نشره في أي مجلة أخرى.

10- الناشر غير مسؤول عن محتوى ما ينشر من مادة الموضوعات التي تنشر في المجلة

11- تكتب المراجع ضمن النص على الشكل التالي: [1] ثم رقم الصفحة ويفضل استخدام التهميش الإلكتروني المعمول به في نظام وورد WORD حيث يشير الرقم إلى رقم المرجع الوارد في قائمة المراجع.

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

آ . إذا كان المرجع أجنبياً:

الكنية بالأحرف الكبيرة . الحرف الأول من الاسم تتبعه فاصلة . سنة النشر . وتتبعها معترضة (–) عنوان الكتاب ويوضع تحته خط وتتبعه نقطة . دار النشر وتتبعها فاصلة . الطبعة (ثانية . ثالثة) . بلد النشر وتتبعها فاصلة . عدد صفحات الكتاب وتتبعها نقطة.

وفيما يلي مثال على ذلك:

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

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

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

مثال على ذلك:

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

ج. إذا كان المرجع أو البحث منشوراً باللغة العربية فيجب تحويله إلى اللغة الإنكليزية و التقيد

بالبنود (أ و ب) ويكتب في نهاية المراجع العربية: (المراجع In Arabic)

رسوم النشر في مجلة جامعة البعث

1. **دفع رسم نشر (40000) ل.س أربعون ألف ليرة سورية عن كل بحث لكل باحث يريد نشره في مجلة جامعة البعث.**
2. **دفع رسم نشر (100000) ل.س مئة الف ليرة سورية عن كل بحث للباحثين من الجامعة الخاصة والافتراضية .**
3. **دفع رسم نشر (200) مئتا دولار أمريكي فقط للباحثين من خارج القطر العربي السوري .**
4. **دفع مبلغ (6000) ل.س ستة آلاف ليرة سورية رسم موافقة على النشر من كافة الباحثين.**

المحتوى

اسم البحث	اسم الباحث	الصفحة
البلمرة الكهربية لأغشية بولي O- تولدين وبولي 2- نترو الانيلين كطبقة ناقلة للتيار الكهربائي ومستقرة حرارياً	إيمان الحسون د. صبا ناصيف	36-11
الكشف الكيفي والكمي عن المحتوى الكيميائي لنوعين من الحزازيات الحقيقية المنتشرة في الحفة	مصطفى اسماعيل د. لبنى مقراني د. أمينة ابراهيم	76-37
اصطناع معقدات جديدة للمرتبطة الحلقية تترا(ميتيل أزوميتين)- ثنائي إيتلين هيدرازيد	منال حاج حسن د. محمد مضر الخضر	114-77
تصنيف النقاط الثابتة والتشعبات في المنظومات الديناميكية ثنائية البعد	يوسف كاجان د حامد عباس د. كامل محمد	146-115

البلمرة الكهربية لأغشية بولي O- تولدين وبولي 2- نترو الانيلين كطبقة ناقلة للتيار الكهربائي ومستقرة حرارياً

جامعة البعث – كلية العلوم

إجازة في الماجستير: إيمان الحسون

الدكتورة صبا ناصيف

الملخص:

تم ترسيب بولي O- تولدين (POT) وبولي 2- نترو الانيلين (PNO) على سطح قطب الجرافيت بواسطة البلمرة الكهروكيميائية. باستخدام فوق كلورات الأمونيوم ككهرليت داعم، 0.2M حمض الهيدروكلوريك. تم تطبيق كثافة التيار $1.642x10^{-3}A.cm^{-2}$. تم توصيف القطب المعدل بالبوليمر POT باستخدام مطيافية FT-IR وUV-vis وDXR والميكروسكوب الإلكتروني الماسح (SEM) بينما تم توصيف القطب المعدل PNO باستخدام مطياف FT-IR وUV-vis وH^1-NMR. سجلت منحنيات المسح الحراري التفاضلي للبوليمرين المحضرين، ووجد أن كلا البوليمرين لم ينصهرا عند درجة حرارة أقل من 400^oC. ولدى دراسة الناقلية الكهربائية وجد أن ناقلية POT أكبر من ناقلية PNO.

الكلمات المفتاحية: البوليمرات الناقلة، البلمرة الكهروكيميائية، المسرى المعدل، بولي 2- نترو الانيلين، بولي O- تولدين،

Electropolymerization of Poly-O-toluidine and poly 2-nitroaniline Films as a Conductive Layer and thermally stable

University of AL- Baath - College of Science

Iman Al-Hasoon

Prof. Seba Nassif

Abstract:

Poly-O-toluidine (POT) and poly 2-nitroaniline (PNO) were deposited on the surface of the graphite electrode by electrochemical polymerization. using ammonium perchlorate as supporting electrolyte, 0.2M HCl. Current density 1.642x10-3A.cm^{-2} has been applied. The electrode modified by POT was characterized using FT-IR, UV–vis, DXR spectroscopes, The electrode modified by PNO was characterized using FT-IR, UV-vis and 1H-NMR spectrometry. The Differential Scanning Calorimetry of the prepared polymers were studied, it was found that both polymers didn't melt at a temperature below 400°C. When studying the electrical conductivity, it was found that the conductivity of POT is greater than that of PNO.

Keywords: conductive polymers, electrochemical polymerization, modified electrode, poly 2-nitroaniline, poly O-toluidine,

1. المقدمة:

في الآونة الأخيرة، جذب الاصطناع العضوي الكهربائي اهتمام العديد من الكيميائيين، باعتباره طريقة منهجية قادرة على إنتاج العديد من المركبات العضوية الهامة صناعيا وطبياً [3–1] دون التسبب في تلوث البيئة، وتجنب المنتجات الثانوية السامة على عكس الطرق التقليدية. تتطلب عمليات الأكسدة والارجاع التقليدية العديد من المواد المؤكسدة السامة [4]، بينما تستخدم طرائق الاصطناع الكهربائي التيار الكهربائي كعامل مؤكسد أو مرجع من خلال استخدام مساري كهربائية يمكن إزالتها ببساطة في نهاية التفاعل. يمكن الحصول على هذه المساري الكهربائية بعدة طرق، ويمكن استخدام بعض المعادن (الذهب أو الفضة أو البلاتين) كأقطاب كهربائية عاملة [7–5]، ولكنها باهظة الثمن. ويمكن أيضًا تصنيعها بالوسائل الكيميائية (صفائح أكسيد الجرافيت) [8] أو عن طريق استخراج مساري الغرافيت من البطاريات التالفة عن طريق إعادة تدوير البطاريات. تحتوي بطاريات الكربون – الزنك على مسرى الغرافيت منتصف البطارية. وتعتبر هذه الطريقة منخفضة التكلفة وصديقة للبيئة، مما يجعلها خيارًا شائعًا للباحثين، خاصة في البلدان النامية. تعمل قضبان الجرافيت كعامل مؤكسد بدلاً من استخدام المواد الكيميائية المؤكسدة الضارة بالبيئة. وهذا هو أهم مبدأ في الكيمياء الخضراء. تعد البلمرة الكهروكيميائية طريقة بسيطة وأكثر ملاءمة لتصنيع البوليمرات الموصلة [9–10]. تم استخدام العديد من البوليمرات الموصلة، مثل بولي بيرول، والبولي ثيوفين، كمواد معدلة لأقطاب الجرافيت التي تم استخدامها كحساس فعال لأيونات المعادن [12–11]، وذلك بسبب ناقليتها الكهربائية العالية ونشاطها الكهربائي، بالإضافة إلى

هيكلها المهم الذي يمكن استخدامه في تطبيقات متعددة. مثل البطاريات القابلة لإعادة الشحن، والمكثفات الفائقة، والخلايا الشمسية [15–13]. إن هذا النوع من البوليمرات يسمى بالبوليمرات المترافقة، تتميز هذه البوليمرات بوجود روابط مزدوجة مترافقة على طول سلسلة البوليمر وهي الخاصية الرئيسية المسؤولة عن الناقلية الكهربائية للبوليمر، تتناوب الروابط بين ذرات الكربون بين روابط أحادية وثنائية نمط التهجين (sp^2)، مما يؤدي إلى عدم تمركز الكترونات π على طول سلسلة البوليمر بأكملها، الأمر الذي يجعل هذه البوليمرات تتمتع بخاصية الناقلية للتيار الكهربائي [16]. تعتمد الخصائص الكهربائية للبوليمرات المترافقة على حالة الأكسدة والارجاع، والتي تؤدي إلى تبديل التركيب الإلكتروني للبوليمرات، وبالتالي يكتسب البوليمر خاصية التحول من مادة عازلة إلى مادة ناقلة، عرفت هذه العملية باسم عملية التنشيط [17].

تقسم عملية التنشيط إلى نوعان: التنشيط من النوع N والتنشيط من النوع P يحصل التنشيط من النوع N عند خضوع البوليمر لعملية الإرجاع وفيها تضاف الكترونات إلى سلسلة البوليمر، ويعرف البوليمر الناتج ببوليمر من النوع N من ناحية أُخرى، يشار إلى عملية التنشيط من النوع P على خضوع البوليمر لعملية أكسدة وفيها تتم إزالة الكترونات من سلسلة البوليمر، ويعرف البوليمر الناتج ببوليمر من النوع P . وتعد عملية التنشيط من النوع P أكثر أنواع التنشيط استخداماً في صناعة أنصاف النواقل ولتحقيق هذا التغيير في خاصية المادة، يمكن إحداث عملية كيميائية عن طريق إضافة مادة مؤكسدة أو مادة مرجعة [18]، أو باستخدام الاصطناع الكهروكيميائي [19]. تتميز البوليمرات الناقلة بمزايا أكثر من

المواد اللاعضوية التقليدية: على سبيل المثال، التكلفة المنخفضة وسهولة التصنيع والاستقرار البيئي والحراري عاليين، والحساسية العالية والنوعية تجاه التحليلات المطلوبة لهذه الأسباب، يعد البولي انيلين ومشتقاته واحد من أكثر البوليمرات الناقلة دراسة.[20]

2. هدف البحث وأهميه:

أظهرت البلمرة الكهربائية دوراً فعالاً في الحصول على البوليمرات الناقلة للتيار الكهربائي حيث أتاحت هذه الطريقة الوصول في نهاية التفاعل إلى البوليمرات باقتصاد ذري فعال دون ضياع للمواد الكيميائية المستخدمة في التفاعل وذلك عبر تنشيط المونومر كهربائياً أي لا حاجة الاستخدام مواد مؤكسدة مثل: $FeCl_3$، $KMnO_4$، BrO_3 وبالتالي لا ينتج عنها مواد ثانوية ضارة بالبيئة، الأمر الذي يجعل الطرائق الكهربائية أكثر جدوى اقتصادياً بالإضافة إلى كونها طرائق نظيفة وصديقة للبيئة. لذا اهتم البحث بإعادة تدوير مساري الغرافيت المستخرجة من البطاريات التالفة واستخدامها كمسرى عامل في تفاعلات البلمرة الكهربائية.

كما يهدف البحث إلى تعديل سطح مسرى الغرافيت عن طريق الترسيب الكهروكيميائي لبولي O- تولدين (POT) وبولي 2- نترو الانيلين (PNO) ثم دراسة الخصائص الحرارية والناقلية الكهربائية للبوليمرات المحضرة.

الشكل 1 إعادة تدوير مساري الغرافيت واستخدامها كمسرى عامل في تفاعلات البلمرة الكهربائية.

القسم التجريبي:

3.1 الأجهزة والأدوات المستخدمة:

1) جهاز طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR-4100 من شركة Jasco اليابانية.
2) المجهر الالكتروني الماسح Quanta 200.
3) جهاز الأشعة الفوق بنفسجية و المرئية UV-VIS من شركة jasco model V-530.
4) مغذية كهربائية DC (12 V / 3 A)
5) مقياس أفوميتر DT9201A

3.2 المواد الكيميائية المستخدمة:

O- تولدين (POT) و 2- نترو الانيلين (PNO) من شركة (Merck) بنقاوة % 98، أسيتونتريل انتاج شركة (Merck) الألمانية، بيروكلورات الامونيوم من شركة (PRS) بنقاوة 99% و حمض كلور الماء من شركة (Merck) بنقاوة 37% .

3. القسم العملي:

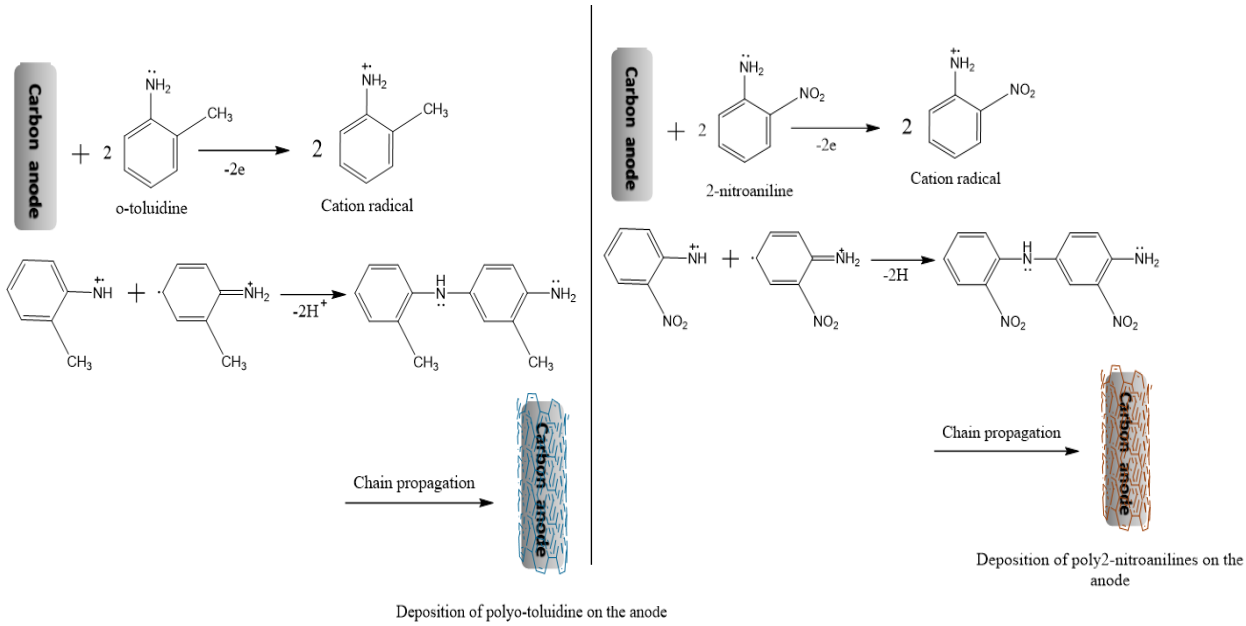
4.1 اصطناع البوليمرات كهروكيميائياً:

تم الاصطناع العضوي الكهربائي بتحفيز المونومرات كهربائياً باستخدام أنود من الغرافيت والكاثود من الزنك في خلية تحليل كهربائي غير مقسمة وذلك بإذابة 0.1 M من المونومرات في 10 ml من الأسيتونيتريل لكل مونومر، كذلك اذيب الكهرليت الداعم بيروكلورات الامونيوم (1M) في الماء المقطر. تمت إضافة 0.2 M من حمض HCl إلى مزيج التفاعل، تم تطبيق كمون كهربائي مقداره 2.5 V وشدة تيار قدرها 4.5 mA، استخدام محرك مغناطيسي لخلط مزيج التفاعل بشكل صحيح. حيث اجريت البلمرة الكهربائية في جو خامل من الازوت وعند درجة حرارة الغرفة. تم الحصول على البوليمر مترسب على سطح مسرى الغرافيت.

تم تنقية البوليمرات المترسب على سطح المساري بغسلها أولاً بحمض كلور الماء 0.2 M ثم غسلت بالماء المقطر عدة مرات وتركت لمدة 24 ساعة عرضة للهواء حتى تمام الجفاف.

4. النتائج والمناقشة:

يبين الشكل 2 عملية أكسدة O– تولدين و 2– نترو الانيلين. في البداية التفاعل تكون فترة تنشيط المونومرات قصيرة ويكون المزيج التفاعل عديم اللون، ثم يتحول مزيج التفاعل POT إلى اللون الأزرق الداكن، بينما يتحول مزيج التفاعل PNO إلى اللون البرتقالي الداكن، ثم تبدأ البوليمرات بالترسيب على سطح قطب الجرافيت.

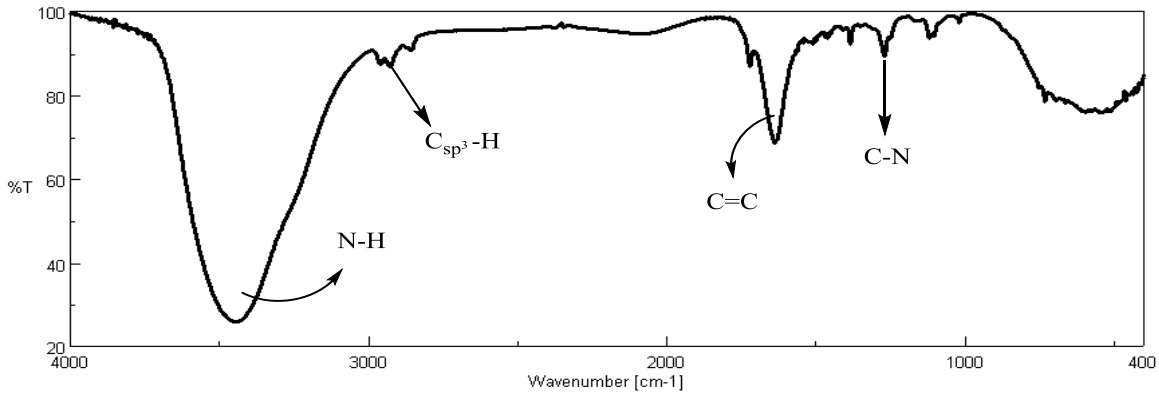


الشكل 2 آلية الترسيب الكهربي لـ POT, PNO.

يلاحظ من الشكل 2 أنه تم أولاً أكسدة المونومرات بطريقة كهربائية ثم تليها مرحلة انتشار البوليمر بطريقة كيميائية حيث يتشكل عدد كبير من الراديكالات والتي تتحد مع بعضها بطريقة كيميائية لتتشكل البوليمرات PNO, POT.

5.1 توصيف POT وPNO:

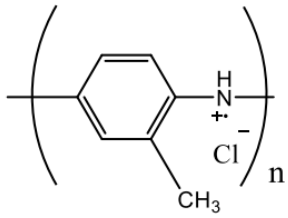
تم التأكد من بنية البوليمرات أولاً باستخدام مطيافية FT-IR، ويعرض الشكل 3 طيف ما تحت الأحمر للبوليمر POT.



الشكل 3 طيف ما تحت الأحمر لـ POT

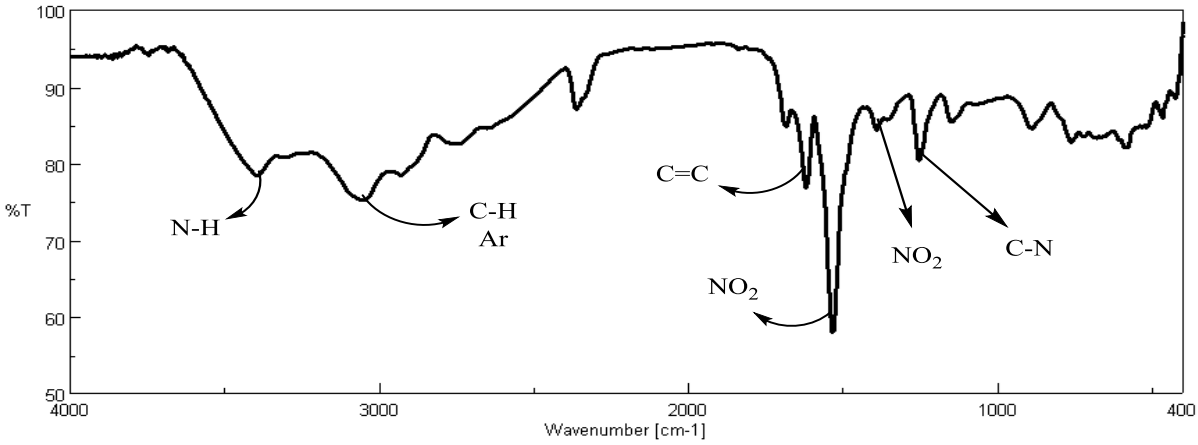
يلاحظ ظهور عصابة امتصاص واضحة لزمرة H–N عند $3443cm^{-1}$ كما يلاحظ اختفاء عصابة الامتصاص العائدة لزمرة NH_2 في الأمين العطري. ويبين الجدول 1 أهم عصابات الامتصاص للزمر والروابط الكيميائية الموجودة في البولي POT .

جدول 1 أهم الامتصاصات IR لـ زمر والروابط الكيميائية الموجودة في POT .



الزمرة الوظيفية	N–H (stretch)	Csp^3–H	C=C benzoid	$\overset{+}{N}H$ (bend)	$\overset{+}{N}H$ (stretch)
العدد الموجي (cm^{-1})	3443.26	2927.41	1637.29	1369.9	2857.02

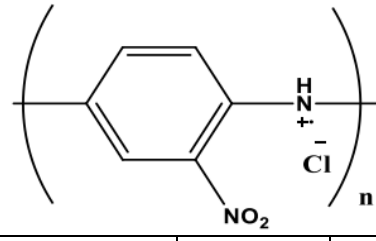
ويبين الشكل 4 طيف ما تحت الأحمر للبوليمر PNO .



الشكل 4 طيف ما تحت الأحمر لـ PNO.

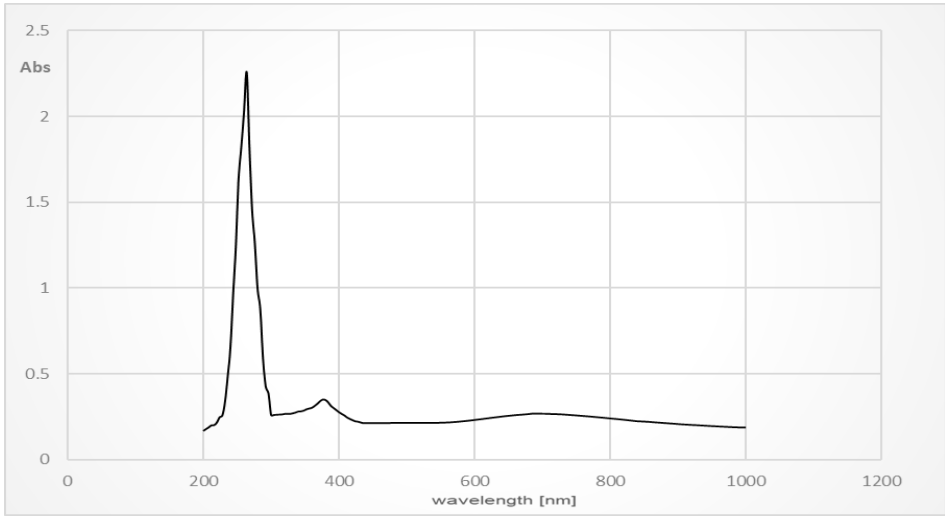
يلاحظ ظهور عصابة امتصاص واضحة العائدة لزمرة H–N عند $3443cm^{-1}$ كما يلاحظ اختفاء عصابة الامتصاص لزمرة NH_2 في الأمين العطري. ويبين الجدول 2 أهم عصابات الامتصاص للزمر والروابط الكيميائية الموجودة في البولي PNO.

جدول 2 أهم الامتصاصات IR لـ زمر والروابط الكيميائية الموجودة في PNO.



الزمرة الوظيفية	N–H (stretch)	Csp^3–H	NO_2	$\overset{+\cdot}{N}H$ (bend)	$\overset{+\cdot}{N}H$ (stretch)
العدد الموجي (cm^{-1})	3395.07	3050.83	1533.13 & 1391.39	1253.5	2926.45

ونظراً لعدم قابلية ذوبان البوليمر POT في المذيبات العضوية الشائعة، تم ترسيبه على صفيحة زجاجية ذات الأبعاد (6.5 and 2.5 cm) المضافة إلى وسط تفاعل البلمرة الكهربائية وذلك لتسجيل طيف الامتصاص الالكتروني UV–Vis. ويعرض الشكل 5 طيف UV–Vis لبوليمر POT ضمن المجال (200–1000 nm).



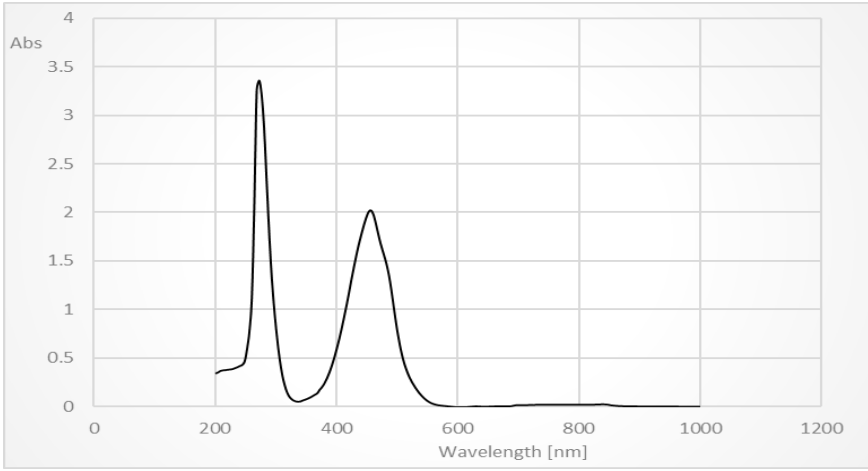
الشكل 5 طيف UV-Vis لبوليمر POT .

يلاحظ من الشكل 5 ثلاث عصابات امتصاص تعود عصابة الامتصاص الأولى الحادة عند (288nm) لانتقال π–π* بينما تعود عصابة الامتصاص الثانية عند (376nm) لانتقال π - Polaron أما عصابة الامتصاص الثالثة الواسعة عند (688nm) تعود لانتقال π* - Polaron. ترتبط عصابة الامتصاص الأولى بالروابط المزدوجة في حلقات الفينيل الموجودة في بنية البوليمر، بينما ترجع عصابة الامتصاص الثانية والثالثة إلى حالة البولارون في POT الناتج عن تشكل شحنات موجبة عند التحول من الشكل benzenoid إلى quinoid.

جدول 3 الأطوال الموجية العظمى في طيف UV-Vis لبوليمر POT .

λmax (nm)	Abs	الانتقال الموافق
288	2.258	$\pi \rightarrow \pi^*$
376	0.348	π - Polaron
688	0.265	Polaron - π*

ونظراً لقابلية PNO للذوبان في DMSO سجل طيف الامتصاص الالكتروني UV–Vis باستعمالDMSO كمذيب ضمن المجال (200–1000 nm) يظهر الشكل 6 طيف الامتصاص الالكتروني UV–Vi لـ PNO.



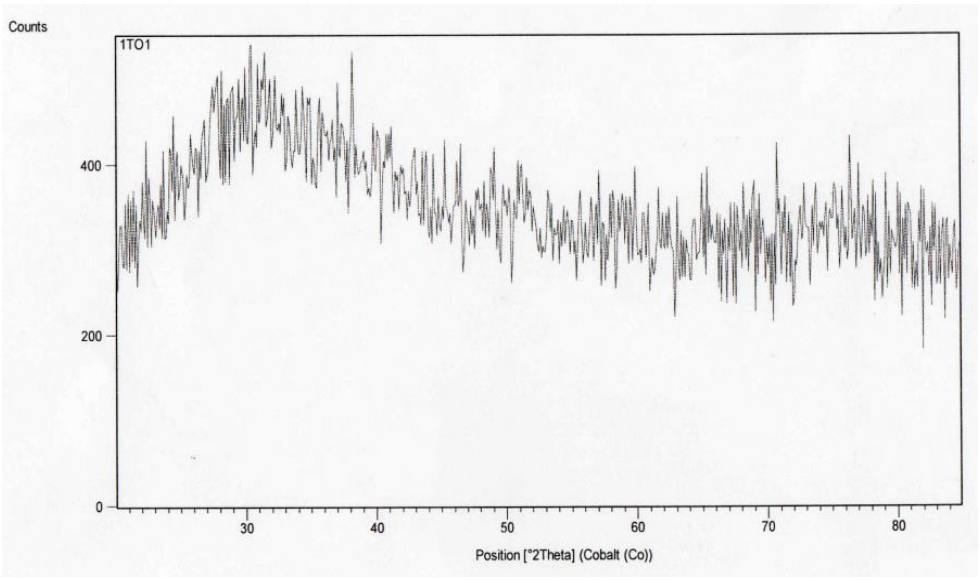
الشكل 6 طيف UV-Vis لبوليمر PNO .

يلاحظ من الشكل 6 عصابتي امتصاص، عصابة امتصاص حادة عند(272 nm) و عصابة امتصاص واسعة عند (456 nm). ترتبط عصابة الامتصاص الاولى بالانتقال $\pi-\pi^*$العائدة للروابط المزدوجة في حلقات الفينيل الموجودة في بنية البوليمر، بينما ترجع عصابة الامتصاص الثانية Polaron - π إلى حالة البولارون في PNO الناتج عن تشكل شحنات موجبة عند التحول من الشكل benzenoid إلى quinoid, كما يلاحظ اختفاء عصابة الامتصاص العائدة للانتقالπ^* - Polaron بسبب وجود زمرة NO_2الساحبة للالكترونات التي تزيد من عرض الفجوة الطاقية[21] .

جدول 4 الأطوال الموجية العظمى في طيف UV-Vis لبوليمر PNO .

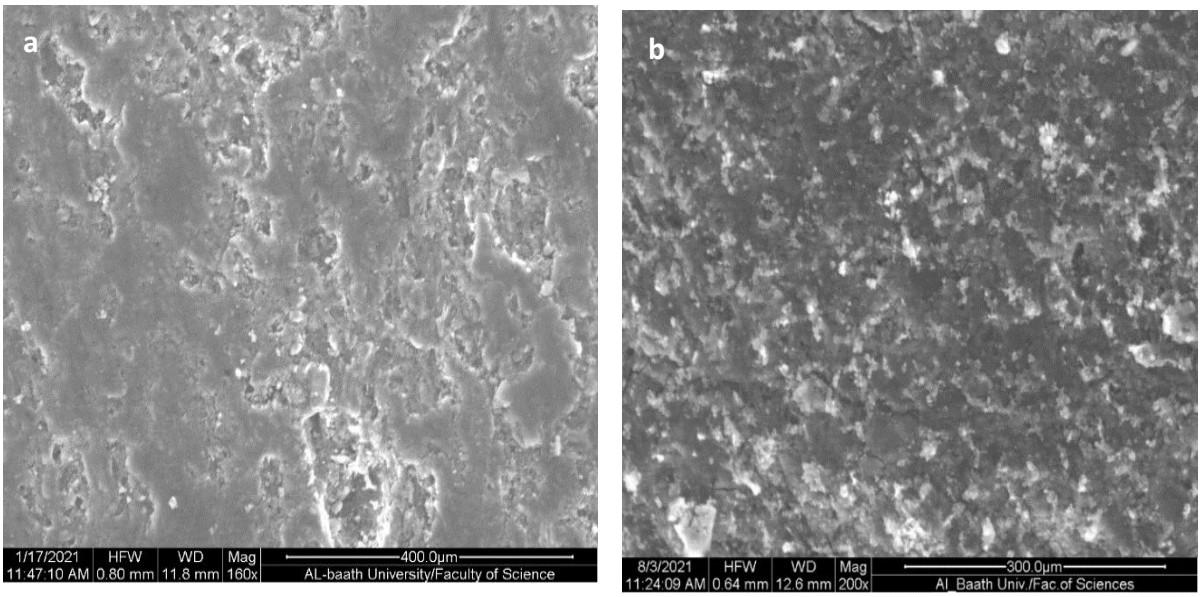
λmax (nm)	Abs	الانتقال الموافق
272	3.36	$\pi \rightarrow \pi^*$
456	2.024	π - Polaron

كما تم تسجيل مخطط انعراج الأشعة السينية لأغشية البوليمر POT ويبين الشكل 7 طيف انعراج الأشعة السينية لأغشية POT يمكن ملاحظة ذروة واحدة واسعة لـ POT النقي عند $2\theta = 32$، وهي قريبة من القيمة الموجودة في المرجع [22]. تشير القمة الواسعة إلى طبيعة POT غير المتبلورة.



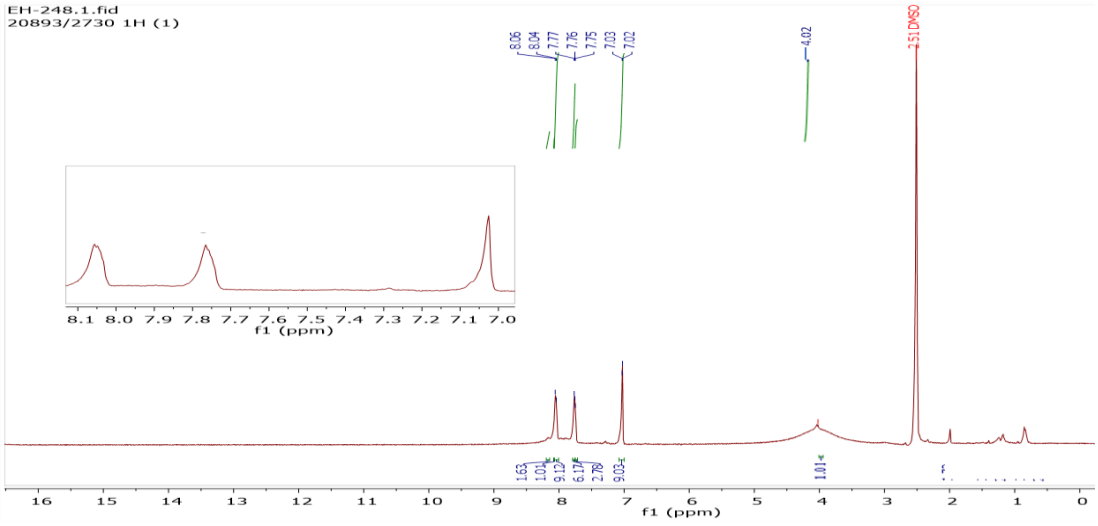
الشكل 7 طيف انعراج الأشعة السينية لأغشية POT.

لتحديد الشكل المورفولوجي لأغشية POT المترسبة على سطح مسرى الغرافيت تم تسجيل مسح المجهر الإلكتروني (SEM). تظهر صورة SEM مسرى الغرافيت المعدل بأغشية P OT الشكل8 b بينما يظهر الشكل،8 a صورة SEM لمسرى الغرافيت غير المعدل (قبل الترسب) لغرض المقارنة، يكون شكل سطح مسرى الغرافيت غير المعدل خشناً نسبياً. يتم تغطية هذا السطح الخشن بالبوليمر عند كمون قدره 2V. يلاحظ أن غشاء POT ذو بنية اسفنجية، والتي يمكن أن تعزى إلى نمو غشاء POT على سطح الغرافيت في أماكن أكثر من أماكن أخرى.



الشكل 8 صورة SEM ، a مسرى الغرافيت غير المعدل b مسرى الغرافيت المعدل بأغشية POT.

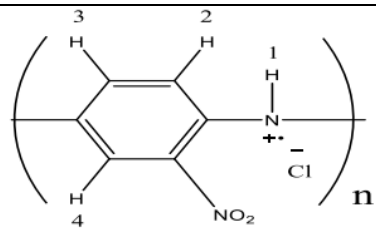
ولكون PNO قابل للذوبان في DMSO سجل طيف الطنين النووي البروتوني له باستخدام محلDMSO المديتر ويوضح الشكل 9 طيف $NMR-H^1$ للبوليمر PNO .



الشكل 9 طيف NMR-H1 لـ PNO في محل DMSO المديتر.

يعرض الجدول 5 قيم الانزياحات البروتونية العائدة لـ PNO.

الجدول 5 قيم الانزياحات البروتونية العائدة لـ PNO.

			
شكل الإشارة	الانزياح البروتوني ppm	ذرة H	**NO**
S	4.02	$\overset{+\cdot}{N}H$	**1**
d	7.03	C–H	**2**
d	7.76	C–H	**3**
d	8.06	C–H	**4**

5.2 حساب نسبة اقتصاد الذرة:

اقتصاد الذرة Atom Economy هو تعبر عن قدرة العمليات الكيميائية على دمج أكبر عدد ممكن من ذرات المواد الداخلة في التفاعل لتشكيل المنتج النهائي دون حدوث أي ضياع في الذرات من خلال نواج ثانوية غير مرغوب بها.

استغرقت تفاعلات البلمرة الكهربائية ثلاث خطوات للحصول على المركب النهائي وهي مرحلة التنشيط ثم مرحلة النمو والانتشار وأخيراً مرحلة التوقف، ولتأكد من قدرة تفاعلات

البلمرة الكهربائية على عدم حدوث أي ضياع في الذرات على شكل نواتج ثانوية غير مرغوب فيها تم حساب نسبة اقتصاد الذرة لتفاعلات البلمرة الكهربائية السابقة بتطبيق العالقة الآتية [23]

$$AE = \frac{\text{الوزن الجزيئي للمنتج النهائي}}{\text{مجموع الوزن الجزيئي للمواد المتفاعلة}} \times 100$$

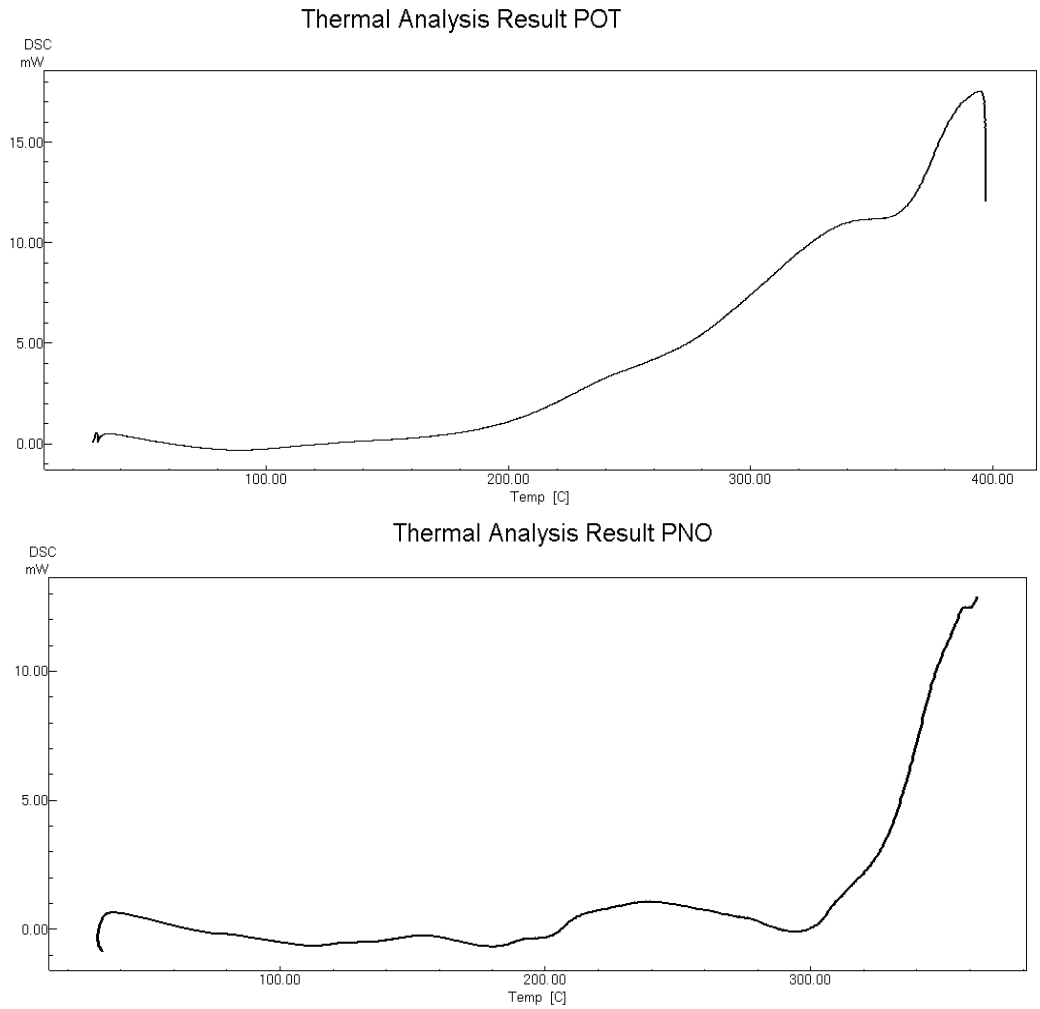
الجدول 6 قيم اقتصاد الذرة للبوليمرات المحضرة.

	POT	PNO
AE	97.68%	97.68%

ومن قيم اقتصاد الذرة وجد أن 97.68% من ذرات المواد المتفاعلة تسهم في تشكيل المركب المطلوب، بينما % 2.32 من الذرات المتفاعلة تنتهي على شكل H^+ التي تعمل على زيادة حموضة الوسط.

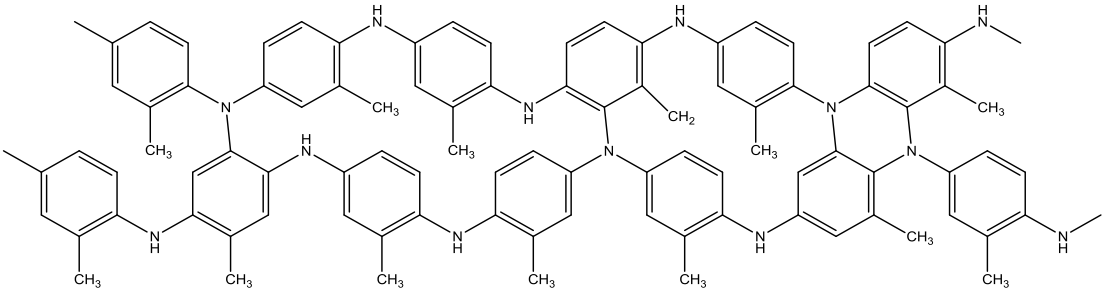
5.3 المسح الحراري التفاضلي (Calorimetry Scanning Differential) (DSC):

لدى دراسة الخصائص الحرارية للبوليمرات المحضرة تم تسجيل منحني المسح الحراري التفاضلي لهذه البوليمرات. توضح الأشكال التالية منحنيات الـ DSC للبوليمرات PNO, POT,



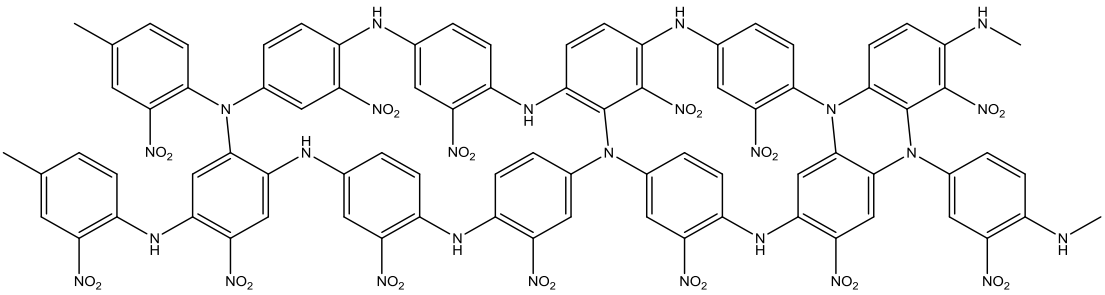
الشكل 10 منحنيات المسح الحراري الفاضلي (DSC) .

يوضح الشكل 10 منحني DSC لـ POT وجود قمة وحيدة ناشرة للحرارة عند (335˚C) عائدة لتفاعل تماكب متشابك للبوليمر أثناء التسخين.[24]



الشكل 11 التماكب متشابك للبوليمر POT أثناء التسخين.

كما يلاحظ من الشكل 10 منحني DSC لـ PNO وجود قمة واسعة ناشرة للحرارة بين 208–279 C عائدة لتفاعل تماكب متشابك للبوليمر أثناء التسخين.[25]

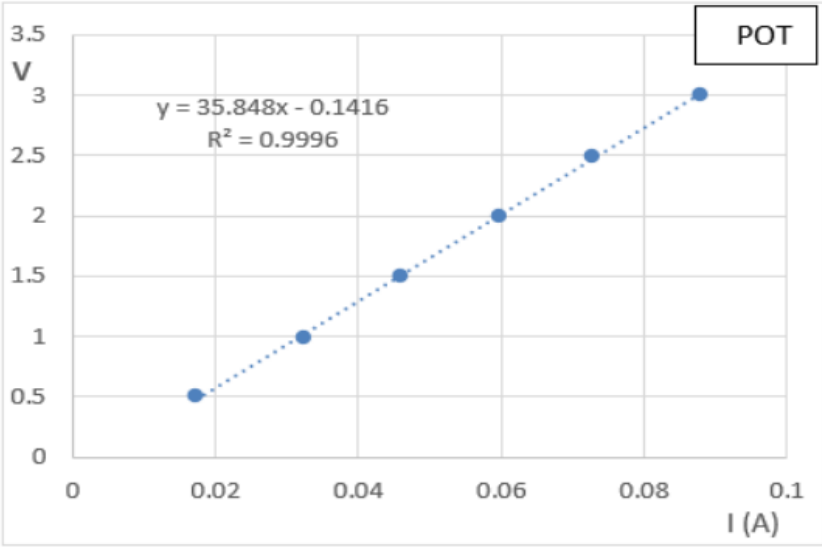


الشكل 12 التماكب متشابك للبوليمر PNO أثناء التسخين.

ظهرت منحنيات DSC السابقة أن البوليمرات المحضرة لم تتفكك عند درجات حرارة أقل من400 C وبالتالي يمكن اعتبار أن البوليمرات السابقة تتمتع بثبات حراري عند هذه الدرجة من الحرارة.

5.4 قياس الناقلية الكهربائية:

هنالك عدة طرائق لقياس الناقلية الكهربائية للمواد الصلبة منها استخدام جهاز قياس الناقلية بالمجسات الأربعة أو استخدام جهاز أفوميتر أو بتطبيق فرق الجهد بين طرفي العينة ثم قياس شدة التيار الكهربائي ثم تليها عملية حساب المقاومة حيث تكرر هذه الخطوات عدة مرات ثم ترسم العالقة U=I.F حيث يعبر الرمز U عن فرق الجهد بين طرفي العينة والرمز I شدة التيار الكهربائي، يتم تحديد ميل المنحني البياني بحيث يكون مساوياً لقيمة المقاومة R وبأخذ مقلوب المقاومة نحصل على قيمة الناقلية وهي الطريقة المتبعة في تحديد قيمة الناقلية البوليمر POT .



الشكل 13 تغير شدة التيار الكهربائي بتغير فرق الكمون المطبق.

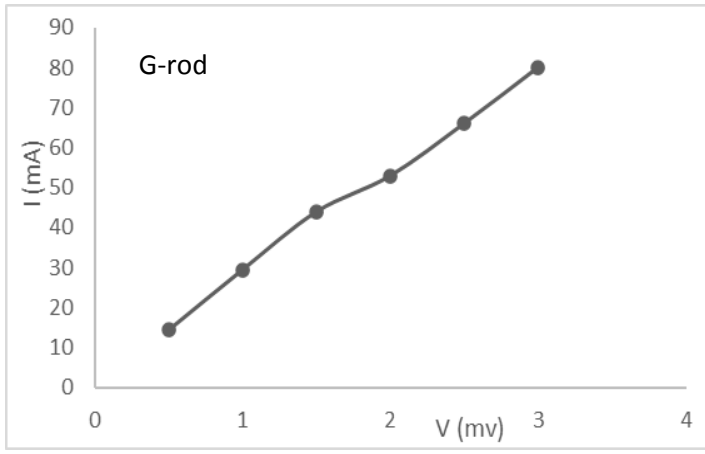
$$G = \frac{1}{R} \quad .....1$$

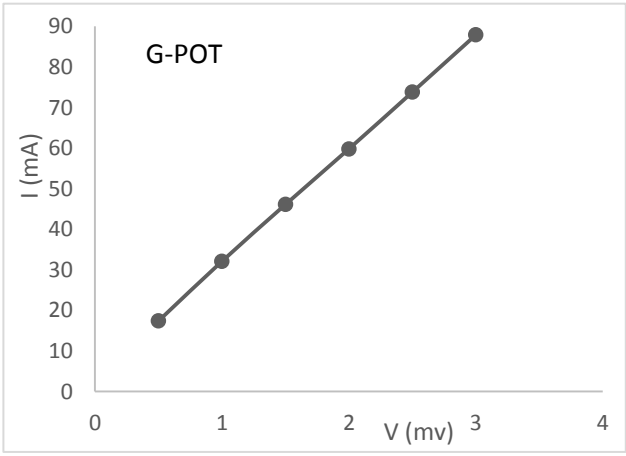
وبالتعويض في العالقة 1 نجد أن قيمة الناقلية الكهربائية للبوليمر POT تساوي $2.78x10^{-2}$ S ، أما البوليمر PNO تمت قياس ناقليته الكهربائية باستخدام مقياس الناقلية الكهربائية الالكتروني نظراً لقابلية انحلاله في المذيب DMSO وجد أن قيمة الناقلية الكهربائية البوليمر تساوي $2.78x10^{-2}$ S PNO .

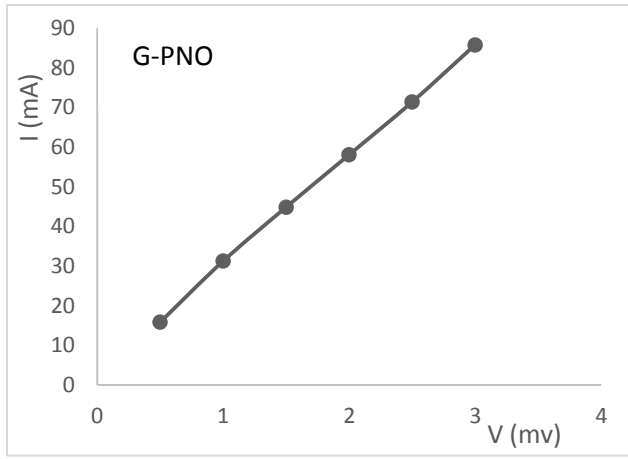
يلاحظ أن قيمة الناقلية الكهربائية للبوليمر المحضر أقل من ناقلية المعادن 10^4 S أي أن البوليمرات المحضرة تعتبر من انصاف النواقل للتيار الكهربائي.

5.5 الخصائص (I–V) للبوليمرات المحضرة:

تمت دراسة الخصائص شدة التيار وجهد القطب المعدل (I–V)، حيث تمت مقارنة العلاقة بين شدة التيار والجهد قطب الغرافيت غير المعدل وقطب الغرافيت المعدل لتعزيز أهمية التعديل. يعرض الشكل 14 المنحني البياني المقارن (I–V) عند درجة الحرارة الغرفة. يظهر منحنى قطب الغرافيت سلوكاً غير خطي بسبب منطقة النضوب Depletion region، ولكن في حالة (G/POT) و (G/PNO) يظهر سلوك خطي (أومي) لجميع المناطق. ويرجع ذلك إلى الناقلية الكهربائية لـ POT و PNO.







الشكل 14 العلاقة بين شدة التيار والجهد (I-V) لـ G-rod وG/POT، G/PNO.

5. الاستنتاجات:

ركز هذا البحث على أهم مبادئ الكيمياء الخضراء:

• إعادة تدوير مساري الغرافيت من نفايات بطاريات الزنك – الكربون الجافة.

• تم إجراء بلمرة لأغشية POT وPNO الناقلة للتيار الكهربائي باستخدام تقنية الترسيب الكهربائي.

• تم تعديل ناقلية مساري الغرافيت عن طريق الترسيب الكهربائي لـ POT وPNO.

• يلعب تفاعل التماكب المتشابك دوراً هاماً في الثبات الحراري للبوليمر.

المراجع:

[1] Yavuz A, Yilmaz Erdogan P, Zengin H. The use of polyaniline films on flexible tape for supercapacitor applications. Int J Energy Res. 2020 Nov;44(14):11941-55.

[2] Synodis M, Pyo JB, Kim M, Wang X, Allen MG. Lithographically patterned polypyrrole multilayer microstructures via sidewall-controlled electropolymerization. J Micromech Microeng. 2021 Jan 6;31(2):025008.

[3] Roushani M, Karazan ZM. Novel Electrochemical Sensor Based on Electropolymerized Dopamine Molecularly Imprinted Polymer for Selective Detection of Pantoprazole. IEEE Sens J. 2022 Feb 8;22(7):6263-9.

[4] Khademi S, Pourabbas B, Foroutani K. Synthesis and characterization of poly (thiophene-co-pyrrole) conducting copolymer nanoparticles via chemical oxidative polymerization. Polym Bull (Berl). 2018 Sep;75(9):4291-309.

[5] Barham AS. Electropolymerization of nitrophenol isomers in various aqueous electrolytic solutions. Int. J. Electrochem. Sci. 2018 Apr 1;13:3660-73.

[6] Souri Z, Alizadeh S, Nematollahi D, Mazloum-Ardakani M, Karami A. A green and template-free electropolymerization of imipramine. The decoration of sponge-like polymer film with gold nanoparticles. J Electroanal Chem. 2021 Aug 1;894:115340.

[7] El Aggadi S, Loudiyi N, Chadil A, El Abbassi Z, El Hourch A. Electropolymerization of aniline monomer and effects of synthesis conditions on the characteristics of synthesized polyaniline thin films. Mediterranean Journal of Chemistry. 2020 Feb 10;10(2):138-45.

[8] Li J, Van Toan N, Wang Z, Ono T. Metal-assisted-chemical-etching of silicon nanowires for templating 3D graphene growth

towards energy storage in microsystems. J Micromech Microeng. 2019 Mar 29;29(5):055007.

[9] Martin CS, Olean-Oliveira A, Teixeira MF. A new polymeric thin film by using electropolymerization: thin film of poly (phenazine-salen) obtained from 2, 2'-[1, 2-ethanediylbis (nitrilomethylidyne)]-bis [4-amino-phenol]. J Electroanal Chem. 2020 Sep 15;873:114404.

[10] Beikmohammadi M, Fotouhi L, Ehsani A, Naseri M. Potentiodynamic and electrochemical impedance spectroscopy study of anticorrosive properties of p-type conductive polymer/TiO2 nanoparticles. Solid State Ionics. 2018 Oct 15;324:138-43.

[11] Akanda MR, Sohail M, Aziz MA, Kawde AN. Recent advances in nanomaterial- modified pencil graphite electrodes for electroanalysis. Electroanalysis. 2016 Mar;28(3):408-24.

[12] Hasanjani HR, Zarei K. An electrochemical sensor for attomolar determination of mercury (II) using DNA/poly-L-methionine-gold nanoparticles/pencil graphite electrode. Biosensors and Bioelectronics. 2019 Mar 1;128:1-8.

[13] Poddar AK, Patel SS, Patel HD. Synthesis, characterization and applications of conductive polymers: A brief review. Polymers for Advanced Technologies. 2021 Dec;32(12):4616-41.

[14] Ramírez AM, Gacitúa MA, Díaz FR, Del Valle MA. Charge Storage and Solar Rechargeable Battery Devices Based on Electrodes Electrochemically Modified with Conducting Polymer Nanowires. Polymers. 2021 Dec 14;13(24):4375.

[15] Topal S, Ipek OS, Sezer E, Ozturk T. Electrochromic-Hybrid energy storage material consisting of triphenylamine and dithienothiophene. Chemical Engineering Journal. 2022 Apr 15;434:133868.

[16] Jamal R, Abdiryim T, Nurulla I. Comparative studies of solid- state synthesized poly (o- methoxyaniline) and poly (o-toluidine). Polymers for Advanced Technologies. 2008 Nov;19(11):1461-6

[17] Bhadra J, Al-Thani NJ, Madi NK, Al-Maadeed MA. Effects of aniline concentrations on the electrical and mechanical properties of polyaniline polyvinyl alcohol blends. Arab J Chem. 2017 Jul 1;10(5):664-72.
[18] Hussein MA, Ganash AA, Alqarni SA. Electrochemical sensor-based gold nanoparticle/poly (aniline-co-o-toluidine)/graphene oxide nanocomposite modified electrode for hexavalent chromium detection: a real test sample. Polymer-Plastics Technology and Materials. 2019 Sep 2;58(13):1423-36.
[19] S. Liu, X. Li. Colorimetric detection of copper ions using gold nanorods in aquatic environment. Materials Science and Engineering B 240 (2019) 49-54
[20] Z. Dwidjosiswojo, J. Richard, MM. Moritz, E. Dopp, HC. Flemming, J. Wingender. Influence of copper ions on the viability and cytotoxicity of Pseudomonas aeruginosa under conditions relevant to drinking water environments. International journal of hygiene and environmental health 214.6 (2011) 485-92
[21] Prabhakar R, Kumar D. Studies on polyacrylate-starch/polyaniline conducting hydrogel. Current Smart Materials. 2019 May 1;4(1):36-44.
[22] Kumar A, Ali V, Kumar S, Husain M. Studies on conductivity and optical properties of poly (o-toluidine)-ferrous sulfate composites. International Journal of Polymer Analysis and Characterization. 2011 Jul 1;16(5):298-306.
[23] Trost BM. On inventing reactions for atom economy. Accounts of chemical research. 2002 Sep 17;35(9):695-705.
[24] Sidheekha MP, Rajendran GE, Shabeeba AK, Ismail YA. Current sensing supercapacitor electrodes based on chitosan/poly-o-toluidine hydrogel composites. Journal of Materials Research. 2021 May 24:1-3.
[25] Waware US, Rashid M, Hamouda AM, Adnan R. Highly crystalline and thermally stable poly (aniline-co-2-nitroaniline). Polymer Bulletin. 2021 Mar;78(3):1407-21.

الكشف الكيفي والكمي عن المحتوى الكيميائي لنوعين من الحزازيات الحقيقية المنتشرة في الحفة

مصطفى اسماعيل[1*]، لبنى مقراني[2]، أمينة ابراهيم[3]

[1*] طالب دكتوراه، قسم علم الحياة النباتية، جامعة دمشق،
mustafa.ismaeel@damascusuniversity.edu.sy
[2] أستاذ مساعد في قسم علم الحياة النباتية، جامعة دمشق، تقانات حيوية نباتية،
l.mokrani@damascusuniversity.edu.sy
[3] مدرّس في قسم الكيمياء، جامعة دمشق، كيمياء تحليلية،
amina.ibrahim@damascusuniversity.edu.sy

الملخص

أجريت دراسة كيميائية لنوعين من الحزازيات الحقيقية جانبية الإثمار *Rhynchostegium murale* و*Eurhynchium praelongum* جمعت من منطقة الحفة في محافظة اللاذقية. حضّرت خلاصة الإيتانول 70% للنوعين باستعمال طريقة الأمواج فوق الصوتية المساعدة، تم الكشف الكيفي عن بعض المستقلبات الثانوية وتقدير المحتوى الكلي للسكريات والبروتينات والفينولات والفلافونوئيدات، وبعض الأصبغة، بالإضافة إلى النشاط المضاد للتأكسد. بينت نتائج الكشف الكيفي تفاوتاً في نسب وجود المستقلبات الثانوية المدروسة، مع ملاحظة غياب الغليكوزيدات تماماً في خلاصة النوعين. بلغت قيمة المحتوى الكلي للسكريات 49.02 ± 0.55 ملغ.غ$^{-1}$ و40.22 ± 1.35 ملغ.غ$^{-1}$ وبلغت قيمة المحتوى الكلي للبروتينات 4.28 ± 0.08

ملغ.غ$^{-1}$ و 5.1 ± 0.05 ملغ.غ$^{-1}$ للنوعين *R. murale* و *E. praelongum* على الترتيب. لوحظ تفوق للنوع *E. praelongum* على النوع *R. murale* في قيم المحتوى الكلي للفلافونوئيدات والأصبغة. كما أظهرت خلاصة النوع *E. praelongum* نشاطاً مضاداً للتأكسد أعلى من النوع *R. murale*، حيث بلغت قيمة IC_{50} في النوع *E. praelongum* 1.98 ملغ.مل$^{-1}$ بينما بلغت 3.08 ملغ.مل$^{-1}$ في النوع *R. murale*، كما تبين ارتباط قيم المستقلبات الأولية والثانوية فيما بينها إيجاباً، وهذا يبرز القيمة الغذائية للحزازيات إلى جانب أهميتها في المجالات الصيدلانية.

الكلمات المفتاحية: الحزازيات، جانبية الإثمار، كشف كيفي، مضاد تأكسد، الحفة.

Qualitative and Quantitative Detection of Chemical Composition for two Mosses Species of Bryopsida Widespread in Al-Haffah

Mustafa Ismaeel[1*], Loubna Mokrani[2], Amina Ibrahim[3]

[1] PhD student, Department of Plant Biology, Damascus University, mustafa.ismaeel@damascusuniversity.edu.sy

[2]Assistant Professor in Department of Plant Biology. Damascus University. Plant biotechnology. l.mokrani@damascusuniversity.edu.sy

[3] Lecturer in Department of Chemistry, Damascus University, Analytical Chemistry, amina.ibrahim@damascusuniversity.edu.sy

Abstract

A chemical study was conducted for two mosses Species of Pleurocarpous Bryopsida, *Rhynchostegium murale* and *Eurhynchium praelongum*, collected from Al-Haffah area in Latakia. A 70% ethanol extract was prepared for the two Species using the ultrasound-assisted method. Some secondary metabolites were qualitatively detected, then the total content of carbohydrates, proteins, phenols, flavonoids, some pigments, and antioxidant activity were estimated. The qualitative detection of secundry metabolites was different between the studied species, with a total absence of glycosides in both extracts. The average concentration of the total content of carbohydrates was 49.02 ± 0.55 $mg.g^{-1}$ and 40.22 ± 1.35 $mg.g^{-1}$, and the average concentration of the total

content of proteins 4.28 ± 0.08 $mg.g^{-1}$ and 5.1 ± 0.05 $mg.g^{-1}$ for *R. murale* and *E. praelongum* respectively. It was observed that *E. praelongum* had a higher content in flavonoids and pigments when compared to *R. murale*. The extract of *E. praelongum* also showed a higher antioxidant activity than *R. murale,* reaching IC_{50} at 1.98 $mg.ml^{-1}$ concentration for *E. praelongum*, while it reached 3.08 $mg.ml^{-1}$ for *R. murale*. On the other side, primary and secondary metabolites were positively correlated to each other, this gave a supplementary nutritional value to the studied mosses in addition to their pharmaceutical importance.

Key words: Mosses, Pleurocarpous, Qualitative detection, Antioxidants, Al-Haffah.

المقدمة

وجدت البريويات Bryophytes على سطح الأرض منذ أكثر من 400 مليون سنة وتعد أولى نباتات اليابسة، وهي نباتات صغيرة، لاوعائية، وتأتي في المرتبة الثانية بعد النباتات الزهرية من حيث الانتشار والتوزع، تصنيفياً تقع بين الطحالب والتريديات، يتناوب في دورة حياتها جيلان عروسي سائد وجيل بوغي أصغر حجماً ويعتمد كلياً أو جزئياً على الجيل العروسي [1-2-3]. يرتبط نمو وانتشار البريويات بوجود كمية كافية من الماء، تنمو على أوساط مختلفة متل الترب الرطبة، الأخشاب وفروع الأشجار، سطوح الصخور، ونادراً ما تكون مغمورة في الماء، تنتشر في مختلف الأنظمة البيئية عدا البحار والمحيطات، لكنها تفضل البيئات الرطبة الظليلة [4-5]. أما في سورية فتنتشر في الجزء الغربي بدءاً من الجولان في الجنوب حتى لواء الإسكندرون في الشمال، بما في ذلك غابات الشريط الساحلي السوري والمرتفعات الجبلية [6].

تعد الدراسات التي تهتم بالنباتات الحزازية قليلة مقارنة بالنباتات الزهرية بالرغم من الاستعمالات العديدة للحزازيات في المجالات المختلفة [7-8]، حيث تعد ذات أهمية كبيرة في المجالات التطبيقية، ففي المجالات الطبية، تعد الحزازيات معروفة في الطب الشعبي منذ أكثر من 400 عام لمعالجة كثير من الأمراض لاحتوائها مركبات كيميائية فعالة ذات قيمة طبية عالية، وتعد الأنواع التابعة للأجناس *Sphagnum* و*Polytrichum* الأكثر استعمالاً، كما تعدّ كندا والمكسيك والهند والصين وبريطانيا من أكثر البلدان استعمالاً للحزازيات [9-10]. وقد دوّنت استعمالاتها الطبية لأول مرة عام 1957 من قبل الباحث Flowers [11-12]. حيث استعملت لعلاج الإصابات الجلدية بما فيها الحروق، الجروح الخارجية، الكدمات، لدغات الأفاعي، اضطرابات الكبد، المشاكل البولية، أمراض القلب، والعديد من الأمراض الأخرى، وتستعمل حالياً كمصدر للصادات الحيوية ومضاداً للتأكسد وفي علاج الأورام والسرطان [3-13-14]. كما تستعمل في

المجالات الاقتصادية والصناعية والتزينية، يضاف إلى ذلك أهميتها البيئية الكبيرة، حيث تسهم في تكوين الترب عن طريق تفتيتها للصخور، ولها دورها بيئي هام في اتمام دورة العناصر (الكربون والآزوت) كما تستعمل في معالجة التلوث البيئي ومراقبته [15-16].

أهملت الحزازيات لفترة طويلة في السابق لعدة أسباب، نذكر منها: صغر حجم نباتاتها، صعوبة الحصول على كميات كبيرة من الأنواع بشكل نقي، صعوبة تصنيفها، قلة المختصين واعتبارها نباتات ذات قيمة غذائية منخفضة نظراً لافتقارها للثمار والبذور [17-18].

ازدادت الدراسات التي تهتم بكيمياء الحزازيات في الآونة الأخيرة منذ العام 1960، حيث أظهرت الدراسات الحديثة أن الحزازيات واحدة من المصادر الواعدة لمنتجات طبيعية فريدة ذات فعالية حيوية عالية والتي يمكن استعمالها في تحضير عقاقير صيدلانية كصادات حيوية أو مضادات تأكسد، أو إكثارها لاستعمالها كمصدر للغذاء [19-20].

إن افتقار الحزازيات لنسج واقية وأعضاء حماية (قشيرة، الأشواك، الأوعية الناقلة ...)، أدى إلى لجوئها لإنتاج مستقلبات ثانوية تحميها من الإجهادات الحيوية واللاحيوية، لذلك فهي غنية بالمستقلبات الثانوية ذات الفعالية الحيوية العالية حيث تحوي تراكيز عالية من الفينولات، القلويدات، التربينوئيدات ... [14-21-22]. وكذلك تحوي تراكيز عالية من الحموض الدسمة غير المشبعة والتي تغيب غالباً في النباتات الراقية مثل Arachidonic Acid (AA 20:4, ω-6) و Eicosapentaenoic Acid (EPA 20:5, ω- 3) والتي لها وظائف فيزيولوجية وحيوية هامة في جسم الإنسان، وأن النسب العالية من الحموض الدسمة ذات السلاسل الطويلة متعددة عدم الإشباع very long chain - PolyUnsaturated Fatty Acids (vl-PUFAs) تشير إلى إمكان

استعمالها في التقانات الحيوية، الصناعات الغذائية، الصناعات الدوائية والتجميل [23-25].

تكمن أهمية هذا البحث في قلة الأبحاث العلمية التي أنجزت في مجال الحزازيات في العالم العربي عموماً وفي سورية خصوصاً بالرغم من التنوع الحيوي الكبير والغنى بالأنواع النباتية الحزازية، إضافة إلى الحاجة للبحث عن مصادر طبيعية جديدة لبعض المواد الكيميائية ذات الفعالية الحيوية، لذا كان لابد من تسليط الضوء على هذه المجموعة النباتية والتحري عن التركيب الكيميائي لها والتنويه بأهميتها التطبيقية في المجالات المختلفة الطبية والاقتصادية والبيئية والصناعية والتزينية بغية الاستفادة منها ومن خواصها. وإمكان الاستفادة من الأنواع المحلية.

أهداف البحث

1. التعريف بالبريويات وأهميتها التطبيقية في المجالات المختلفة.
2. الكشف الكيفي عن المستقلبات الثانوية في الخلاصة الإتانولية لنوعين من الحزازيات جانبية الإثمار.
3. تعيين المحتوى الكلي للسكريات، البروتينات، الفينولات، والفلافونوئيدات، والأصبغة في خلاصة النوعين.
4. تحديد الفعالية المضادة للتأكسد في خلاصة النوعين.
5. دراسة إحصائية لتحديد مدى الارتباط بين المعايير الكيميائية المدروسة.

مواد وطرائق البحث

1. جمع العينات النباتية

جمعت العينات النباتية للنوعين *Rhynchostegium murale* و *Eurhynchium praelongum* من الحزازيات الحقيقية جانبية الإثمار من منطقة الحفة في محافظة

اللاذقية خلال العديد من الجولات الحقلية بين شهري كانون الثاني ونيسان من العام 2021، حيث تبدأ النباتات العروسية بالنمو والانتشار بهذه الفترة من كل عام مرتبطة بالهطولات السنوية ودرجات الحرارة المناسبة، ثم نقلت إلى المختبر بعد أن أُعطيت الذاتية المناسبة التي شملت: رقم العينة، مكان وتاريخ الجمع، وإسم جامعها.

2. تحضير الخلاصات النباتية

أُجري الاستخلاص في هذه الدراسة باعتماد طريقة الأمواج فوق الصوتية المساعدة لما لها من مميزات نذكر منها: أنها تزيد من نفاذية الجدر الخلوية وبالتالي تزيد من مردود الاستخلاص، وتقلل زمن الاستخلاص، ولا تحتاج إلى كمية كبيرة من المذيب ولا إلى درجات عالية من الحرارة [26].

حُضرت الخلاصات بطريقة الأمواج فوق الصوتية المساعدة واستعمال المذيب الإتانول 70% كمايلي: نظفت العينات من التراب والبقايا العضوية ثم غسلت جيداً، جففت في الفرن عند حرارة 40° م° حتى ثبات الوزن، ثم طحنت باستعمال مطحنة IKA A II basic. وزن 1 غرام لكل نوع ووضعت في عبوات زجاجية سعة 250 مل وأضيف إليها 100 مل من المذيب (إتانول 70%)، ثم عرّضت العبوات للأمواج فوق الصوتية باستعمال جهاز (Digital Ultrasonic Cleaner - 100 W) مدة 3 ساعات مع ضبط الحرارة عند الدرجة 25−30° م°، حضنت العبوات بعدها ضمن حاضنة هزازة (JSR, JSSI-100C) مدة 72 ساعة عند درجة الحرارة 30° م° والسرعة 150 دورة.دقيقة$^{-1}$، ثم ثفلت العينات ورشّحت باستعمال ورق الترشيح Sartorius stedenin 110 mm [8]. وحُسب مردود الاستخلاص بالاعتماد على المعادلة التالية:

مردود الاستخلاص = (وزن الخلاصة الجاف/ وزن مسحوق النبات الجاف) × 100.

حفظت الخلاصات في البراد عند درجة الحرارة 4° م° لحين الاستعمال.

3. الكشف الكيفي عن المستقلبات الثانوية في الخلاصة الإيثانولية

1.3. الكشف عن الفينولات والتانينات

أجري الكشف عن الفينولات والتانينات في خلاصة الإيثانول 70% للأنواع المدروسة بطريقة كلوريد الحديد الثلاثي، وذلك بإضافة 2 مل من كلوريد الحديد الثلاثي 2% $FeCl_3$ إلى 1 مل من الخلاصة، ظهور لون أخضر مسود أو أخضر مزرق دليل على وجود التانينات أو فينولات [27-28].

2.3. الكشف عن القلويدات

اعتمد على اختبارات الترسيب للكشف عن القلويدات، وذلك بإضافة بضع قطرات من الكواشف إلى 1 مل من الخلاصة، فيتشكل راسب بلون معين يدل على وجود القلويدات [29-30].

- كاشف فاغنر Wagner's Reagent (اليود المذاب في محلول يود البوتاسيوم): يتشكل راسب بلون بني محمر عند إضافة 1 مل من الكاشف إلى 1 مل من الخلاصة.
- كاشف ماير Mayer's Reagent (محلول كلوريد الزئبق +محلول يود البوتاسيوم): يتشكل راسب أبيض كريمي عند إضافة 1 مل من الكاشف إلى 1 مل من الخلاصة.
- كاشف دراجندروف Dragendorff's Reagent (محلول يود بزموتات البوتاسيوم): يتشكل راسب أحمر برتقالي أو بني محمر عند إضافة 1 مل من الكاشف إلى 1 مل من الخلاصة.

3.3. الكشف عن الصابونينات

للكشف عن الصابونينات، أضيف 5 مل من الماء المقطر إلى أنبوب يحوي 3 مل من الخلاصة، ثم رجَّ الأنبوب بشدة، يدل ظهور رغوة على وجود الصابونينات [28-31].

4.3. الكشف عن الفلافونوئيدات

أجريت عدة اختبارات للكشف عن الفلافونوئيدات [30-32]، وفق الآتي:

- كاشف NaOH: يضاف 1 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم 10% NaOH إلى 1 مل من الخلاصة، يظهر لون أصفر فاقع في حال وجود الفلافونوئيدات.
- كاشف كلوريد الحديد الثلاثي: تضاف عدة قطرات (1 مل) من كلوريد الحديد الثلاثي 10% $FeCl_3$ إلى 2 مل من الخلاصة، يدل ظهور اللون الأخضر على وجود الفلافونوئيدات.

5.3. الكشف عن الستيروئيدات والتربينات الثلاثية

أجري اختبار Salkowski للكشف عن الستيروئيدات والتربينات الثلاثية معاً، وذلك بإضافة 2 مل كلوروفورم إلى 2 مل خلاصة، ثم أضيف 2 مل حمض كبريت بحذر، يدل ظهور اللون البني المحمر في طبقة الكلوروفورم في الأسفل واللون الأخضر المصفر في الأعلى على وجود الستيروئيدات والتربينات الثلاثية في الخلاصة [33-34].

6.3. الكشف عن الكومارينات

أضيف 1 مل محلول هيدروكسيد الصوديوم 10% NaOH إلى 2 مل من الخلاصة، يدل ظهور لون أصفر على وجود الكومارينات [31-35].

7.3.الكشف عن الغليكوزيدات

أجري اختبار Keller-killiani للكشف عن الغليكوزيدات، حيث أضيف 1 مل من محلول كلوريد الحديد الثلاثي 5% $FeCl_3$ إلى أنبوب يحوي 1 مل من الخلاصة، ثم أضيفت قطرات من حمض الخل الثلجي إلى الأنبوب، مزج الأنبوب جيداً ثم أضيفت بضع قطرات من حمض الكبريت المركز بحذر. في حال وجود الغليكوزيدات تظهر حلقة بنية في الطبقة السفلى [28-36].

4. التقدير الكمي للمحتوى الكيميائي للخلاصة الإيتانولية

1.4. تعيين المحتوى الكلي للسكريات

قدّر المحتوى الكلي للسكريات في خلاصة النوعين بطريقة الفينول، وذلك بأخذ 1 مل من الخلاصة، أضيف إليه 1 مل من الفينول 5% و5 مل من حمض الكبريت المركز، حرّكت الأنابيب مدة 10 دقائق، ثم حُضنت في حمام مائي ساخن مدة 20 دقيقة. تركت الأنابيب لتبرد بدرجة حرارة الغرفة وقيست امتصاصية العينات باستعمال جهاز المطيافية الضوئية Spectrophotometer عند طول موجة 490 نانومتر [37]. تعتمد هذه الطريقة على تكاثف مركب هيدروكسي ميتيل فورفورال مع الفينول فيتكون معقد لونه برتقالي [38-39].

حُسب المحتوى الكلي للسكريات بدلالة منحني معياري خطي لمحلول الغلوكوز بتراكيز متدرجة (0 – 100) ملغ.ل$^{-1}$ بدءاً من محلول أم تركيزه 1000 ملغ.ل$^{-1}$، وفق المعادلة: $Y = 0.0082\ X$. وقدرت التراكيز بعدد الميلي غرامات المكافئة لسكر الغلوكوز في 1 غرام من الخلاصة النباتية (mg GE.g^{-1} plant)، وذلك بإجراء ثلاث

مكررات لكل خلاصة. عرضت النتائج في جدول على شكل متوسط قيمة المحتوى الكلي للسكريات ± الإنحراف المعياري.

2.4. تعيين المحتوى الكلي للبروتينات

عيّن المحتوى الكلي للبروتينات اعتماداً على طريقة برادفورد التي تعتمد على تفاعل صبغة أزرق الكوماسي (Coomasie Brilliant blue G-250) في وسط معتدل مع البروتينات وتشكيل معقد أزرق اللون [40-41]. حيث أضيف 0.5 مل من كل خلاصة إلى أنبوب اختبار يحوي 1 مل من كاشف أزرق الكوماسي، ثم مزجت الأنابيب بشكل جيد وتركت بدرجة حرارة الغرفة مدة 10 دقائق. ثم قيست الامتصاصية باستعمال جهاز المطيافية الضوئية Spectrophotometer عند طول الموجة 595 نانومتر [38-42].

قدّر المحتوى الكلي للبروتينات بدلالة منحني معياري خطي لمحلول الكازئين في محلول كلوريد الصوديوم 0.15 مول.ل$^{-1}$ بتراكيز متدرجة (0-60) ملغ.ل$^{-1}$ بدءاً من محلول أم تركيزه 1000 ملغ.ل$^{-1}$، وفق المعادلة: $Y = 0.0097\ X$. وقدرت التراكيز بعدد الميلي غرامات المكافئة للكازئين في 1 غرام من الخلاصة النباتية ($mg\ CE.g^{-1}$ plant). وذلك بإجراء ثلاث مكررات لكل خلاصة. عرضت النتائج في جدول على شكل متوسط قيمة المحتوى الكلي للبروتينات ±الإنحراف المعياري.

3.4. تعيين المحتوى الكلي للفينولات

استُعملت طريقة الفولين (Folin - Ciocalteu) لتعيين الفينولات الكلية، حيث وضع 1 مل من الخلاصة في أنبوب اختبار مع 4.8 مل ماء مقطر مع 4 مل كربونات الصوديوم اللامائية 2% و 0.2 مل كاشف الفولين. مزجت محتويات الأنبوب جيداً ثم

تركت بدرجة حرارة الغرفة مدة ساعة بعيداً عن الضوء. ثم قيست الامتصاصية باستعمال جهاز المطيافية الضوئية [43-44]. تعتمد هذه الطريقة على إرجاع الفينولات لحمض فوسفو موليبدات في وسط قلوي ينتج عنه محلول أزرق اللون يقاس امتصاصيته عند طول موجة 760 نانومتر [38].

قدّر المحتوى الكلي للفينولات بدلالة منحني معياري خطي لحمض الغاليك Gallic acid بتراكيز متدرجة (0 – 100) ملغ.ل$^{-1}$ بدءاً من محلول أم تركيزه 1000 ملغ.ل$^{-1}$، وفق المعادلة: Y = 0.0049 X. وقدرت التراكيز بعدد الميلي غرامات المكافئة لحمض الغاليك في 1 غ من الخلاصة النباتية (mg GAE.g^{-1} plant)، وذلك بإجراء ثلاث مكررات لكل خلاصة. عرضت النتائج في جدول على شكل متوسط قيمة المحتوى الكلي للفينولات ±الإنحراف المعياري.

4.4. تعيين المحتوى الكلي للفلافونوئيدات

عيّنت الفلافونوئيدات الكلية بطريقة كلوريد الألمنيوم [45]. حيث وضع 2 مل من الخلاصة في أنبوب اختبار يحوي 0.1 مل من محلول كلوريد الالمنيوم 10% و0.1 مل من محلول خلات البوتاسيوم (1 مول) و2.8 مل ماء مقطر، مزجت الأنابيب جيداً ثم تركت بدرجة حرارة الغرفة مدة نصف ساعة بعيداً عن الضوء. ثم قيست الامتصاصية باستعمال جهاز المطيافية الضوئية عند طول الموجة 415 نانومتر [46].

قدّر المحتوى الكلي للفلافونوئيدات بدلالة منحني معياري لمركب الكيرستين بتراكيز متدرجة (0 – 50) ملغ.ل$^{-1}$ بدءاً من محلول أم تركيزه 100 ملغ.ل$^{-1}$، وفق المعادلة: Y = 0.033 X. وقدرت التراكيز بعدد الميلي غرامات المكافئة للكيرستين في 1 غرام من الخلاصة النباتية (mg QE.g^{-1} plant). وذلك بإجراء ثلاث مكررات لكل

خلاصة. عرضت النتائج في جدول على شكل متوسط قيمة المحتوى الكلي للفلافونوئيدات ±الإنحراف المعياري.

5.4. تعيين المحتوى الكلي لبعض الأصبغة

حُسب تركيز الأصبغة في الخلاصات للأنواع المدروسة، وذلك بحل 0.1 غ من الخلاصة الجافة لكل نوع في 10 مل من الإتانول 96%، ثم أخذ منها 2 مل وقيست كمية الصباغ فيها باستعمال جهاز المطيافية الضوئية، وفقاً للمعادلات التالية الخاصة بالمذيب (الإتانول 96%) [47].

$$C_a = 13.95\ A_{665} - 6.88\ A_{649}$$

$$C_b = 24.96\ A_{649} - 7.32\ A_{665}$$

$$C_{x+C} = \frac{1000\ A_{470} - 2.05\ C_a - 114.8\ C_b}{245}$$

C_a: تركيز اليخضور أ، C_b: تركيز اليخضور ب، C_{x+C}: تركيز الكاروتينوئيدات الكلي.

A_{470}: امتصاص العينة عند طول موجة **470** نانومتر .

A_{649}: امتصاص العينة عند طول موجة **649** نانومتر .

A_{665}: امتصاص العينة عند طول موجة **665** نانومتر.

وقدرت التراكيز بعدد الميلي غرامات في 1 غرام من الخلاصة النباتية ($mg.g^{-1}$ plant). وذلك بإجراء ثلاث مكررات لكل خلاصة. حُسب محتوى الأصبغة اليخضور أ واليخضور ب والكاروتينوئيدات، وعرضت النتائج في جدول على شكل متوسط قيمة ± الإنحراف المعياري.

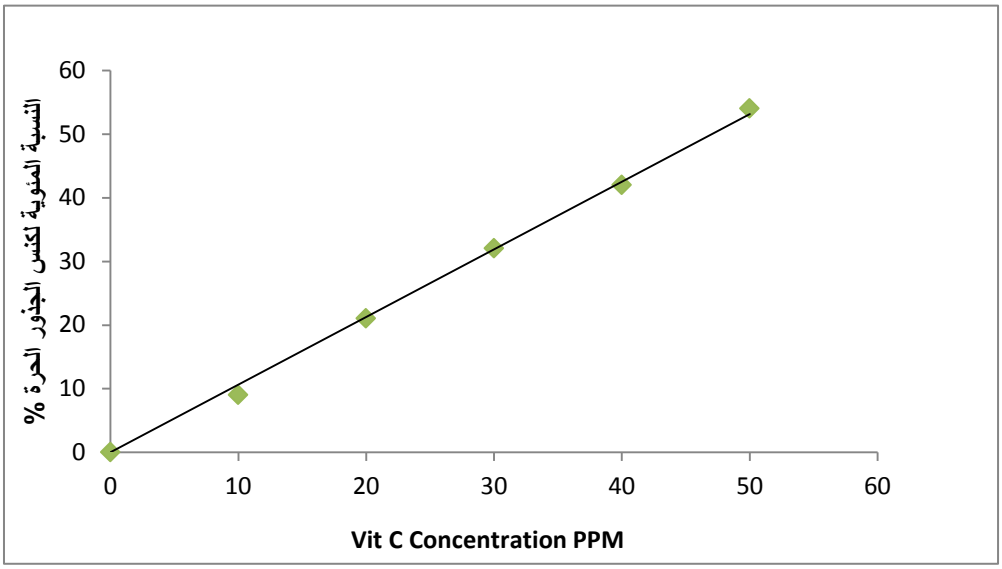
5. دراسة الفعالية المضادة للتأكسد للخلاصة الإيثانولية (اختبار DPPH)

أُعتمد على اختبار (2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl) DPPH في قياس الفعالية المضادة للتأكسد، حيث يعد من أهم وأكثر الاختبارات استعمالاً وذلك لقدرته العالية على تثبيط الجذور الحرة، حيث يعتمد هذا الاختبار على التغيير اللوني لمحلول DPPH حيث يتحول من اللون البنفسجي الشديد إلى اللون الأصفر الفاتح. أجري الاختبار بوضع 0.3 مل من الخلاصة لكل نوع بتراكيز متدرجة في أنابيب اختبار، ثم أضافة 3 مل من محلول 0.1 mM DPPH في الإيثانول. مزجت الأنابيب جيداً وتركت في درجة حرارة الغرفة وبعيداً عن الضوء مدة 30 دقيقة، قيست امتصاصية محلول DPPH غير المثبط (الذي يحوي الجذور الحرة) باستعمال جهاز المطيافية الضوئية عند طول الموجة 515 نانومتر [44-48]. درست النتائج بالمقارنة مع حمض الأسكوربيك (فيتامين C) كمركب مرجعي بتراكيز متدرجة (0-50) ملغ. ل$^{-1}$ بدءاً من محلول أم تركيزه 1000 ملغ. ل$^{-1}$ (الشكل 1)، وذلك لمعرفة التركيز اللازم لتثبيط 50 % من الجذور الحرة (IC_{50}). وحسبت قيمة (IC_{50}) للخلاصات النباتية بتطبيق نفس الطريقة السابقة بتراكيز متدرجة (100 – 2500) ملغ. ل$^{-1}$.

ولحساب قدرة الخلاصات على تثبيط الجذور الحرة استعمل القانون التالي:

$$I_{DPPH}\% = [(A_c-A_s)/A_c]_X\ 100$$

حيث: امتصاصية العينة الشاهدة :A_c ، امتصاصية العينة النباتية :A_s



الشكل 1. السلسلة المعيارية لحمض الأسكوربيك (فيتامين C).

6. الدراسة الإحصائية

أجريت تجارب تقدير المحتوى الكيميائي بعمل ثلاث مكررات لكل خلاصة، ثم أجريت دراسة إحصائية للنتائج باستعمال برنامج SPSS 22. واعتمد اختبار T-Test لعينتين مستقلتين لدراسة الفروق الإحصائية بين متوسطات قيم المعايير الكيميائية المدروسة. واعتمدت القيمة $P<0.05$ كقيمة يعتد بها إحصائياً بمستوى ثقة 95%. كما حُسب معامل الارتباط لتحديد مدى الارتباط بين قيم جميع المعايير الكيميائية المدروسة.

النتائج والمناقشة

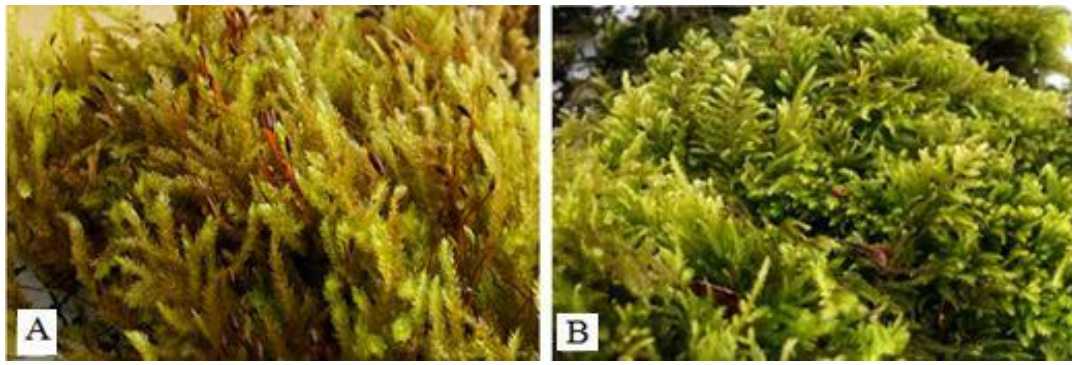
1. التوصيف المورفولوجي للأنواع المدروسة

ينتمي النوعان إلى فصيلة Brachytheciaceae، ويتميز كلاهما بالعديد من الخصائص المورفولوجية والتشريحية [49–50]، وفق الآتي:

– **النوع .*Rhynchostegium murale* (Hedw.) Schimp:** يشكل وسادة كثيفة، لونها أخضر باهت

مصفر (الشكل 2)، ينتشر أفراده في بيئات مختلفة حيث يتوفر الظل والرطوبة. تنمو على الصخور والترب الرطبة. الساق الرئيسة زاحفة غير منتظم التفرع. الأوراق بيضوية إلى رمحية بيضوية قمتها مستدقة، مستقيمة غير منجلية، بطول حوالي 1.2 – 1.8 ملم، حواف الورقة مستوية تامة ملساء ذات تسنن ضعيف في القمة، الخلايا ملساء، خلايا النصل خيطية متطاولة، خلايا القمة والقاعدة تشبه خلايا النصل لكنها أقصر، خلايا الجناح مستطيلة الشكل غالباً تختلف عن الخلايا المجاورة لها. الضلع الرئيسة وحيدة وطويلة، يزيد طولها عن ثلاثة أرباع طول الورقة. سويقة النبات البوغي مستقيمة طويلة حوالي 1.8 سم، بلون بني محمر. العليبة اسطوانية متطاولة، أفقية، طولها حوالي 2.4 ملم. الشفة السنية مضاعفة، الغطاء مخروطي قصير أحياناً ينتهي بمنقار قصير. الأبواغ كروية بقطر حوالي 15 ميكرومتر.

- **النوع *Eurhynchium praelongum* (Hedw.) Schimp.** : الساق الرئيسة زاحفة متفرع بشكل منتظم ريشي من الدرجة الثانية، تشكل وسادة خضراء داكنة غالباً (الشكل 2)، تنمو على الصخور، الأخشاب، الترب الرطبة، وعلى أطراف الجداول. الأوراق مستقيمة غير منجلية، غير متموجة، بيضوية أو رمحية، قمتها حادة مستدقة، حوافها تامة، ملساء في نصفها السفلي ومسننة بوضوح في نصفها العلوي حتى القمة، طولها حوالي 1.2 ملم، الخلايا ملساء، خلايا النصل متطاولة خيطية، خلايا القمة معينية إلى مستطيلة متطاولة لكنها أقصر من خلايا النصل، خلايا القاعدة مستطيلة الشكل قصيرة، خلايا الجناح غير مميزة. الضلع الرئيسة وحيدة وقوية، طويلة يبلغ طولها حوالي 95% من طول الورقة. سويقة النبات البوغي طويلة مستقيمة، حمراء أو بنية اللون، بطول حوالي 1.3 سم. العليبة بيضوية قصيرة طولها 1.9 ملم، مائلة غالباً، لونها بني محمر. الأبواغ بقطر حوالي 16 ميكرومتر.



الشكل 2. صور الأنواع المستعملة في الدراسة الكيميائية (A: *R. murale*., B: *E. praelongum*).

2. الكشف الكيفي عن المستقلبات الثانوية في الخلاصة الإتانولية

تم الكشف الكيفي عن تسع مستقلبات ثانوية (مجموعات كيميائية) في خلاصة الإتانول 70% للأنواع المدروسة، ويظهر الجدول (1) النتائج التي تم الحصول عليها.

الجدول 1. الكشف الكيفي عن المحتوى الكيميائي لخلاصة الإتانول للأنواع المدروسة.

		R. murale	*E. praelongum*
الصابونينات		++	++
الغليكوزيدات		–	–
الفلافونوئيدات	NaOH	++	++
	$FeCl_3$	+	++
التانينات		++	++
الكومارينات		++	++
الستيروئيدات والتربينات الثلاثية		++	++
القلويدات	فاغنر	++	++
	ماير	+	+
	دراجندروف	++	++
الفينولات		++	++

* تدل إشارة + على وجود للمستقلب، وتدل إشارة ++ على وجود قوي للمستقلب، بينما إشارة – تدل على غياب المستقلب.

يلاحظ من نتائج الجدول (1) أن الغليكوزيدات كانت غائبة في النوعين، ويمكن أن يعزى السبب إلى أن السكريات وجدت بشكلها الحر وليس المرتبط، بينما ظهرت

المستقلبات الأخرى بشكل واضح، وبنسب ظهور متفاوتة بين الأنواع، حيث يختلف التركيب الكيميائي باختلاف النوع والشروط البيئية [51-52]، وهذه النتائج تتوافق مع المراجع العلمية، حيث توافقت مع نتائج دراسة سابقة إذ غابت الغليكوزيدات في الخلاصة الإيثانولية للنوعين المدروسين (*Leucobryum bowringii* و *Dicranum scoparium*) بينما كانت باقي المستقلبات موجودة [12]. كما تتوافق أيضاً مع نتائج دراسة Williams وآخرون حيث تبين وجود المستقلبات الثانوية في الخلاصتين المائية والإيثانولية للنوعين *Homaliodendron montagneanum* و *Papillaria fuscescens* من الحزازيات جانبية الإثمار [53].

3. التقدير الكمي للمحتوى الكيميائي في الخلاصة الإيثانولية

أجري التقدير الكمي للمحتوى الكيميائي بعمل ثلاث مكررات للخلاصة الإيثانولية للأنواع المدروسة باستعمال جهاز المطيافية الضوئية Spectrophotometer، وذلك بتقدير المحتوى الكلي للسكريات والبرويتنات والفينولات والفلافونوئيدات، كما تم تحديد قيم بعض الأصبغة والتي شملت اليخضور أ واليخضور ب والمحتوى الكلي للكاروتينوئيدات، وأجري أيضاً تقدير فعاليتها المضادة للتأكسد. وعرضت النتائج على شكل متوسط القيمة ±الإنحراف المعياري. ثم أجريت دراسة إحصائية للنتائج باستعمال برنامج SPSS 22.

1.3. مردود الاستخلاص

تفاوتت قيم مردود الاستخلاص للنوعين، حيث بلغت النسبة المئوية للمردود 8.86% للنوع *R. murale*، و7.08% للنوع *E. praelongum*. تتوافق هذه النتائج مع نتائج دراسة Lunic وآخرون إذ تراوحت النسبة لديهم بين 4.2-8% [54]. اختلفت نتائج هذه الدراسة مع نتائج دراسة سابقة حيث تراوحت النسبة بين 1.5-4% [55]، ويعزى الاختلاف إلى اختلاف طريقة الاستخلاص التي اعتمدت لديهم على النقع بينما

أُعتمدت طريقة الأمواج فوق الصوتية المساعدة ثم النقع في هذه الدراسة. أما الاختلاف مع نتائج دلراسة Savaroğlu وآخرون إذ بلغت النسبة المئوية للمردود لديهم 2.1% فيمكن أن يعزى إلى اختلاف المذيبات المستعملة في تحضير الخلاصة، حيث استعمل في دراستهم الميتانول النقي الذي يعد أقل قطبية من الإتانول 70% المستعمل في هذه الدراسة [56]، إذ يعد استعمال المزائج في الاستخلاص أفضل بكثير من استعمال المذيبات بشكل نقي [57]. إن استعمال طريقة الأمواج فوق صوتية المساعدة أدى إلى زيادة المردود، حيث تتسبب الأمواج فوق الصوتية في تحطيم الجدر الخلوية وإحداث ثقوب فيها مما يزيد من نفاذية الجدر وبالتالي سهولة استخلاص المواد الفعّالة منها، كما أن اختيار المذيب المناسب يلعب دوراً أساسياً وهاماً في تحديد نسبة المردود [8-58].

2.3. المحتوى الكلي للسكريات والبروتينات والفينولات والفلافونوئيدات

بيّنت نتائج تقدير المحتوى الكلي للمستقلبات الأولية ارتفاع قيم السكريات مقارنة بالبروتينات (الجدول 2)، حيث بلغت قيم المحتوى الكلي للسكريات 49.02 ±0.55 ملغ.غ$^{-1}$ للنوع *R. murale*، في حين بلغت 40.22 ±1.35 ملغ.غ$^{-1}$ للنوع *E. praelongum*، أي تفوق النوع *R. murale* على النوع *E. praelongum* في قيم المحتوى الكلي للسكريات. بينما بلغت قيمة المحتوى الكلي للبروتينات 4.28 ±0.08 ملغ.غ$^{-1}$، 5.1 ±0.05 ملغ.غ$^{-1}$ للنوعين *R. murale* و *E. praelongum* على التوالي. وأظهرت نتائج التحليل الإحصائي باستعمال اختبار T-Test لعينتين مستقلتين وجود فرق معنوي بين قيم المحتوى الكلي للسكريات والبروتينات للنوعين عند مستوى المعنوية 5%.

الجدول 2. متوسط قيم المحتوى الكلي للسكرايات والبروتينات والفينولات والفلافونوئيدات للنوعين المدروسين.

النوع	*R. murale*	*E. praelongum*
المحتوى الكلي للسكريات $mg\ GE.g^{-1}$	49.02 ±0.55	40.22 ±1.35
المحتوى الكلي للبروتينات $mg\ CE.g^{-1}$	4.28 ±0.08	5.1 ±0.05
المحتوى الكلي للفينولات $mg\ GAE.g^{-1}$	5.93 ±0.07	3.87 ±0.04
المحتوى الكلي للفلافونوئيدات $mg\ QE.g^{-1}$	1.77 ±0.02	2.22 ±0.05

توافقت نتائج قيم السكريات في خلاصة النوعين مع العديد من الدراسات [59-60]، حيث تراوحت قيم المحتوى الكلي للسكريات لديها 43-46 ملغ.غ$^{-1}$ و40-55 ملغ.غ$^{-1}$ على الترتيب. كما توافقت نتائج قيم البروتينات في هذه الدراسة مع نتائج دراسة Choyal وآخرون حيث تراوحت قيم البروتين في دراستهم بين 4-5 ملغ.غ$^{-1}$ [59]. أما اختلاف النتائج مع نتائج Cvetić وآخرون حيث بلغت قيم البروتينات 10-15 ملغ.غ$^{-1}$ [42]، فيعزى إلى عدة أسباب، منها اختلاف النوع النباتي (*Atrichum undulatum*)، واختلاف شروط النمو حيث تبين إن طول مدة التعرض للإضاءة يزيد من تركيب البروتينات من جهة، ومن جهة أخرى استعمالهم طريقة الترسيب في استخلاص البروتين. إذ أن اختلاف طريقة الاستخلاص مع اختلاف المذيب المستعمل يلعب دوراً هاماً في تحديد المحتوى الكيميائي للخلاصات [61-62].

أما قيم المحتوى الكلي للفينولات والفلافونوئيدات، فقد بلغت قيم المحتوى الكلي للفينولات 5.93 ±0.07 ملغ.غ$^{-1}$ و3.87 ±0.04 ملغ.غ$^{-1}$، في حين بلغت قيم الفلافونوئيدات 1.77 ±0.02 ملغ.غ$^{-1}$، و2.22 ±0.05 ملغ.غ$^{-1}$ للنوعين *R.*

murale و *praelongum* .*E* على التوالي (الجدول 2). وأظهرت نتائج التحليل الإحصائي باستعمال اختبار T-Test لعينتين مستقلتين وجود فرق معنوي بين قيم المحتوى الكلي للفينولات عند مستوى المعنوية 5%.

توافقت النتائج مع نتائج دراسة Chobot وآخرون [63] ودراسة Oztopcu-Vatan وآخرون [64] حيث بلغت قيم المحتوى الكلي للفينولات لديهم 2.7–4 ملغ.غ$^{-1}$ و4.3 ملغ.غ$^{-1}$ على الترتيب. كما توافقت نتائج المحتوى الكلي للفلافونوئيدات مع نتائج دراسة Abdul karim وآخرون إذ تراوحت القيم بين 1.2–1.3 ملغ.غ$^{-1}$ [61]. وأيضاً توافقت مع نتائج Mandić وآخرون حيث تراوحت قيم الفلافونوئيدات بين 1.4–1.98 ملغ.غ$^{-1}$ [65]. بينما اختلفت نتائج قيم الفينولات والفلافونوئيدات مع نتائج دراسة Mitra وآخرون [12] حيث بلغت قيم الفينولات في دراستهم 26–38 ملغ.غ$^{-1}$ وقيم الفلافونوئيدات تراوحت بين 22–30 ملغ.غ$^{-1}$، وهي أعلى من نتائج هذه الدراسة، يعزى الاختلاف بالدرجة الأولى إلى اختلاف توقيت الجمع حيث جمعت عيناتهم خلال فصل الصيف (شهر تموز) وعندها يكون تركيز المحتوى الكيميائي لاسيما الفينولات والفلافونوئيدات (التي لها دور أساسي في الفعالية المضادة للتأكسد للحماية من التعرض المباشر للإشعاع، والحرارة العالية) أعلى مقارنة بالعينات التي تجمع خلال فصل الشتاء أو الربيع كما هو الحال في هذه الدراسة [54–66]، وقد يعود الاختلاف أيضاً إلى اختلاف طريقة الاستخلاص [65]، واستعمال أنواع مختلفة [67]، مع الإشارة إلى أن اختيار المذيب المناسب له دور في ارتفاع تركيز الفينولات في الخلاصة [61].

3.3. المحتوى الكلي لبعض الأصبغة

بلغت قيم المحتوى الكلي لليخضور 1.973 ±0.097 ملغ.غ$^{-1}$ و2.427 ±0.004 ملغ.غ$^{-1}$، بينما بلغت قيم المحتوى الكلي للكاروتينوئيدات 0.339 ±0.032 ملغ.غ$^{-1}$، 0.523 ±0.039 ملغ.غ$^{-1}$ للنوعين *R. murale* و*E. praelongum* على التوالي الجدول (3). ومن الجدير بالذكر أن النوع *E. praelongum* كان منتشراً في أماكن مظللة بالأشجار الحراجية على خلاف النوع *R. murale* الذي كان معرضاًلأشعة الشمس بدرجة أكبر، الأمر الذي يؤدي إلى تخريب الأصبغة، فكلما زاد التعرض للأشعة كلما انخفض تركيز الأصبغة [8 -68]، وهذا ما تم ملاحظته من النتائج الواردة في الجدول (3).

وأظهرت نتائج التحليل الإحصائي باستعمال اختبار T-Test لعينتين مستقلتين عدم وجود فرق معنوي بين قيم محتوى اليخضور أ واليخضور ب للنوعين *R. murale* و*E. Praelongum* عند مستوى المعنوية 5%. في حين وجدت فروق معنوية احصائياً بين قيم المحتوى الكلي لليخضور والكاروتينوئيدات (الجدول 3).

الجدول 3. قيم بعض الأصبغة للنوعين المدروسين.

	اليخضور أ	اليخضور ب	المحتوى الكلي لليخضور	المحتوى الكلي للكاروتينوئيدات
R. murale	1.019 ±0.073	0.954 ±0.027	1.973 ±0.097	0.339 ±0.032
E. praelongum	1.245 ±0.013	1.182 ±0.016	2.427 ±0.004	0.523 ±0.039

تتوافق نتائج هذه الدراسة مع نتائج العديد من الدراسات، نذكر منها دراسة أجريت على ثلاثة أنواع، إذ تراوحت قيم اليخضور أ بين 0.66–1.5 ملغ.غ$^{-1}$، بينما تراوحت قيم المحتوى الكلي لليخضور بين 1.1–2.3 ملغ.غ$^{-1}$ [69]. كما توافقت النتائج مع نتائج دراسة Marschall وآخرون إذ تراوح تركيز المحتوى الكلي لليخضور بين 0.8 – 3.5 ملغ.غ$^{-1}$ [70]. وتوافقت أيضاً مع نتائج دراسة Shmakov وآخرون حيث تراوحت قيم المحتوى الكلي لليخضور بين 1.5–3 ملغ.غ$^{-1}$ في حين تراوحت قيم المحتوى الكلي للكاروتينوئيدات بين 0.4–0.8 ملغ.غ$^{-1}$ [71].

4. الفعالية المضادة للتأكسد للخلاصة لإتانولية

أوضحت نتائج دراسة الفعالية المضادة للتأكسد لخلاصة النوعين المدروسين تفاوتاً في قدرتها على تثبيط الجذور الحرة، حيث قدّرت فعاليتها المضادة للتأكسد مقارنة مع حمض الأسكوربيك (فيتامين C) كمركب مرجعي لتثبيط الجذور الحرة، وبيّنت النتائج أن التراكيز اللازمة لتثبيط 50% من الجذور الحرة (IC_{50}) للخلاصات الإتانولية بلغ 3.08 ملغ.مل$^{-1}$ للنوع *R. murale*، و1.98 ملغ.مل$^{-1}$ للنوع *E. praelongum*. علماً أن IC_{50} لحمض الأسكوربيك (فيتامين C) بلغ 0.047 ملغ.مل$^{-1}$(الجدول 4).

الجدول 4. التركيز اللازم لتثبيط 50% من الجذور الحرة في محلول DPPH للأنواع المدروسة.

النوع	التركيز $mg.ml^{-1}$ (IC_{50})
R. murale	3.08
E. praelongum	1.98
حمض الأسكوربيك (فيتامين C)	0.047

يلاحظ من نتائج هذه الدراسة تناسب طردي بين قيم الفلافونوئيدات والفعالية المضادة للتأكسد، إذ لوحظ أن تفوق النوع *E. praelongum*، على النوع *R.*

murale، في الفعالية المضادة للتأكسد ترافق مع تفوق في قيم الفلافونوئيدات أيضاً. حيث تعتبر الفينولات والفلافونوئيدات من أهم المستقلبات الثانوية الموجودة في النباتات لاسيما الحزازيات، وبالرغم من تراكيزها القليلة إلّا أنها تلعب دوراً أساسياً في تنظيم وتعديل مستويات الجذور الحرة ومركبات (ROS) في الخلايا والنسج، مما يعطي الحزازيات أهمية كبيرة لفعاليتها المضادة للتأكسد [72-73].

توافقت نتائج تقدير الفعالية المضادة للتأكسد في هذه الدراسة مع نتائج دراسة Makajanma وآخرون [21] التي بيّنت أن قيمة IC_{50} للنوع *Campylopus schmidii* بلغت 1.329 ملغ.مل$^{-1}$، إذ أشارت الدراسة إلى أن الفعالية المضادة للتأكسد تناسبت طرداً مع قيم الفينولات والفلافونوئيدات. كما توافقت النتائج أيضاً مع نتائج دراسة Mitra وآخرون التي بلغت قيمة IC_{50} للنوع *Leucobryum bowringii* فيها 2.2 ملغ.مل$^{-1}$ [12].

يعزى استعمال الحزازيات في السنوات الأخيرة في الصناعات الدوائية إلى فعاليتها المضادة للتأكسد وقدرتها على تحريض نشاط مضاد لنمو وتكاثر الخلايا السرطانية [12-74].

5. النتائج الإحصائية لدراسة الارتباط بين المعايير الكيميائية المدروسة

أجريت دراسة إحصائية لتحديد مدى الارتباط بين قيم المستقلبات الأولية (سكريات وبروتينات) فيما بينها، وقيم المستقلبات الثانوية فيما بينها أيضاً، من جهة، وبين قيم المستقلبات الأولية والثانوية من جهة أخرى، باستعمال برنامج SPSS V22، واعتماد معامل بيرسون لتحديد الارتباط بين المعايير المدروسة (الجدول 6).

تكمن أهمية هذه الدراسة الإحصائية في إظهار القيمة الغذائية للأنواع الحزازية من خلال إيجاد علاقات ارتباط إيجابية بين المستقلبات الأولية (السكريات والبروتينات) فيما بينها، مما يجعل الأنواع الحزازية التي تتمتع بقيم عالية من السكريات بالإضافة إلى البروتينات ذات قيمة غذائية عالية. أما وجود ارتباطات بين المستقلبات الأولية والمستقلبات الثانوية فقد يشير إلى ارتباط الأهمية الغذائية بإمكان استعمالها في المجالات الطبية.

الجدول 6. قيم معامل الارتباط بيرسون للمعايير الكيميائية للنوعين المدروسين

	Carbohydrate	Proteins	Phenol	Flavonoid	DPPH	Chlorophyll a	Chlorophyll b	Total Chlorophyll	Total carotenoid
Carbohydrate	1								
Proteins	0.658	1							
Phenol	0.684	0.212	1						
Flavonoid	0.499	.9800	0.039	1					
DPPH	0.217	-0.494	0.736	-0.645	1				
Chlorophyll a	0.073	0.253	0.595	0.231	0.251	1			
Chlorophyll b	0.076	0.272	0.585	0.252	0.229	1.0	1		
Total Chlorophyll	0.074	0.262	0.59	0.241	0.24	1.0	1.0	1	
Total carotenoid	0.269	0.744	0.339	0.761	-0.289	0.8	0.814	0.807	1

بينت نتائج دراسة ارتباط القيم فيما بينها وجود تناسب طردي بين قيم جميع المستقلبات، أي وجود ارتباط إيجابي فيما بينها وبدرجات متفاوتة، حيث لوحظ وجود ارتباط إيجابي بين قيم المستقلبات الأولية (السكريات والبروتينات)، إذ بلغت قيمة معامل الارتباط 0.66. وهذا يشير إلى امتلاكها قيمة غذائية عالية.

أما دراسة الارتباط بين قيم المستقلبات الثانوية فيما بينها، فقد أكدت وجود ارتباط ايجابي بين جميع المستقلبات الثانوية، إذ بلغت قيمة معامل الارتباط بين الفلافونوئيدات والكاروتينوئيدات 0.76، أي وجود ارتباط قوي بينها، كما وجد تناسب طردي بين قيم اليخضور والكاروتينوئيدات إذ بلغت قيمة معامل الارتباط 0.8، ووجد أيضاً ارتباط إيجابي بين قيم الفلافونوئيدات وقيم الفعالية المضادة للتأكسد. إن وجود ارتباطات إيجابية عالية بين المستقلبات الثانوية يعزز دورها الفعال في المجال الطبي حيث أشارت العديد من الدراسات إلى تأثيرها الواضح كمضاد تأكسد ومضاد للسرطان بالإضافة إلى الفعالية الحيوية ضد الأحياء الدقيقة.

كما وجد ارتباط ايجابي بين المستقلبات الأولية والثانوية عموماً، وبين قيم البروتينات والفلافونوئيدات خصوصاً، حيث بلغت قيمة معامل الارتباط 0.98، أي أن الارتباط قوي جداً بينهما، كما وجد ارتباط ايجابي قوي بين قيم البروتينات والكاروتينوئيدات أيضاً. ولوحظ كذلك وجود ارتباط ايجابي بين قيم السكريات والفينولات، حيث بلغت قيمة معامل الارتباط 0.69. إن وجود هذه الارتباطات يضيف إلى الأهمية الطبية قيمة غذائية، ويُعدّ هذا أمراً إيجابياً إلى حدّ كبير وعاملاً مساعداً في اصطفاء النوع الذي يحتوي على جميع الصفات المرغوبة دون تشتّت معايير الاختيار بين الأنواع.

الاستنتاجات

1- التأكيد على أهمية الحزازيات، وتأثير الشروط البيئية في المحتوى الكيميائي للأنواع الحزازية.
2- غنى النوعين المدروسين بالمركبات الكيميائية، حيث لوحظ وجود معظم المستقلبات الثانوية لاسيما الفينولات والفلافونوئيدات، وهذا ما يمنحها فعالية

مضادة للتأكسد عالية نسبياً، وبالتالي إمكان استعمالها في المجالات الطبية والصيدلانية.

3- لوحظ غياب الغليكوزيدات في خلاصة النوعين، وهذا يشير إلى أن السكريات وجدت بشكلها الحر وليس المرتبط.

4- لوحظ تفوق للنوع *E. praelongum* على النوع *R. murale* في قيم المحتوى الكلي للفلافونوئيدات، كما أظهرت خلاصة النوع *E. praelongum* نشاطاً مضاداً للتأكسد أعلى من النوع *R. murale*، وهذا يؤكد دور الفلافونوئيدات كمركبات مضادة للتأكسد.

5- بينت نتائج الدراسة الإحصائية أن ارتباط قيم المستقلبات الأولية والثانوية مع بعضها في الأنواع المدروسة يضيف قيمة غذائية إلى جانب أهميتها الطبية.

التوصيات

1- إعطاء أهمية أكبر للدراسات التي تهتم بالحزازيات لما لها من أهمية بيئية، حيث تعد الأبحاث في هذا المجال قليلة لاسيما في سورية.

2- ضرورة وضع خطة شاملة لدراسة التنوع الحيوي النباتي للحزازيات في سورية لاستكشاف أنواع البريويات ضمن مشروع التنوع الحيوي النباتي.

3- إجراء دراسة كيميائية للأنواع الحزازية باستعمال تقانة HPLC لتحديد المركبات الفعالة وعزلها.

4- دراسة إمكان تسخير الأنواع المحلية للاستفادة منها في المجالات التطبيقية لاسيما الطبية والغذائية والصناعية.

المراجع

[1] BUDKE, J.M., BERNARD, E.C., GRAY, D.J., HUTTUNEN, S., PIECHULLA, B., and TRIGIANO, R.N. (2018). Introduction to the special issue on bryophytes. Critical reviews in plant sciences. 37(2-3): 102-112.

[2] HORN, A., PASCAL, A., LONČAREVIĆ, I., MARQUES, R.v., LU, Y., MIGUEL, S., and et al. (2021). Natural products from bryophytes: from basic biology to biotechnological applications. Critical Reviews in Plant Sciences. 40(3): 191-217.

[3] MOTTI, R., PALMA, A.D., and FALCO, B.D. (2023). Bryophytes used in folk medicine: An ethnobotanical overview. Horticulturae, 9(2):137.1-17.

[4] KOCADAĞ KOCAZORBAZ, E., TOK, K., MOULAHOUM, H., and ÜN, R.N. (2021). Phytochemical and bioactivity analysis of several methanolic extracts of nine bryophytes species. Sakarya University Journal of Science. 25(4): 938-949.

[5] SIWACH, A., KAUSHAL, S., and BAISHYA, R. (2021). Effect of mosses on physical and chemical properties of soil in temperate forests of Garhwal Himalayas. Journal of Tropical Ecology. 37(3): 126-135.

[6] AL-ARAJ, B. (2007). Registration of three new Bryopsida Species at first time in Syria. Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research- Biological Sciences Series. 29(5): 79-94. (In Arabic المراجع)

[7] ONBASLI, D., and YUVALI, G. (2020). In vitro medicinal potentials of Bryum capillare, a moss sample, from Turkey. Saudi Journal of Biological Sciences. 28(1): 478-483.

[8] ISMAEEL, M., MOKRANI, L. and IBRAHIM, A. (2022). Characterization of fatty acids profile in some moss species in Syria. Jordan Journal of Chemistry . 17(1): 27-33.

[9] LU, Y., EIRIKSSON, F.F., THORSTEINSDÓTTIR, M., and SIMONSEN, H.T. (2019). Valuable fatty acids in bryophytes-production, biosynthesis, analysis and applications. Plants. 8(11) 524:1-18.

[10] HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, E., and DELGADILLO-MOYA, C. (2021). The ethnobotany of bryophytes in mexico. botanical sciences. 99(1): 13-27.

[11] ALAM, A., SHRAMA, V., RAWAT, K.K. and VERMA, P.K. (2015). Bryophytes - the ignored medicinal plants. SMU Medical Journal. 2(1): 299-315.

[12] MITRA, S,. MANNA, A., and RAI, R. (2019). Phytochemical screening and in-vitro antioxidant potential of two ethnomedicinally important mosses of Dicranaceae from Darjeeling hills. Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry. 8(1): 649-654.

[13] BANDYOPADHYAY, A., and DEY, A. (2022). The ethno-medicinal and pharmaceutical attributes of Bryophytes: A review. Phytomedicine Plus. 2(2). 100255. 1-11.

[14] JOSHI, S., IWUALA, E., and ALAM, A. (2023). Analysis of the antioxidant activity and caffeine content of Barbula indica (Hook.) Spreng.(Bryophyta; Pottiaceae). Plant Science Today. 10(2): 376-381.

[15] II, H. (2023). Effectiveness of bryophytes and cicada shells as a bio-index for heavy metal contamination of river water and soil. **International Journal of Geomate**. 24 (105):117-125.

[16] CÍHAL, L. (2023). Bryophytes in a changing world: understanding distribution patterns, risks, and conservation. Diversity. 15(5).647: 1-3.

[17] LUDWICZUK, A., and ASAKAWA, Y. (2020). Terpenoids and aromatic compounds from bryophytes and their central nervous system activity. Current Organic Chemistry. 24(1): 113-128.

[18] NOVAKOVIC, M., LUDWICZUK, A., BUKVICKI, D., and ASAKAWA, Y. (2021). Phytochemicals from bryophytes: Structures and biological activity. Journal of the Serbian Chemical Society. 86(12): 1139-1175.

[19] ONDER, A., YILDIZ, A., CINAR, A.S., ZENGIN, G., AK, G., and OZENOĞLU, H. (2021). The comparison of the phytochemical composition, antioxidant and enzyme inhibition activity of two moss species: Plagiomniumellipticum (Brid.) T. Kop. and Antitrichia californica Sull., from southwest ecological region in Turkey. Natural Product Research. 36(10): 2660-2665.

[20] AL-ARAJ, B. (2008). Survey of Class Bryopsida Species (Mousses) in the "Bassel AL-Assad Forest- Idleb" and its Morphological and Anatomical Describtions. Damascus university journal for the basic sciences. 24(1): 29-45. (In Arabic المراجع)

[21] MAKAJANMA, M.M., TAUFIK, I., and FAIZAL, A. (2020). Antioxidant and antibacterial activity of extract from two species of mosses: Leucobryum aduncum and Campylopus schmidii. Biodiversitas Journal of Biological Diversity. 21(6): 2751-2758.

[22] COMMISSO, M., GUARINO, F., MARCHI, L., MUTO, A., PIRO, A., and DEGOLA, F. (2021). Bryo-Activities: a review on how bryophytes are contributing to the arsenal of natural bioactive compounds against fungi. Plants . 10(2).203:1-27.

[23] YUCEL, T.B. (2021). Chemical composition and antimicrobial and antioxidant activities of essential oils of Polytrichum commune (Hedw.) and Antitrichia curtipendula (Hedw.) Brid. grown in Turkey. International Journal of Secondary Metabolite. 8(3): 272-282.

[24] AYDIN, S. (2020). The free radical scavenging activities of biochemical compounds of Dicranum scoparium and Porella platyphylla. Anatolian Bryology. 6(1): 19-26.

[25] LU, Y., EIRIKSSON, F.F., THORSTEINSDÓTTIR, M., CRONBERG, N., and SIMONSEN, H.T. (2023). Lipidomes of icelandic bryophytes and screening of high contents of polyunsaturated fatty acids by using lipidomics approach. Phytochemistry. 206.113560. 1-11.

[26] PONPHAIBOON, J., KRONGRAWA, W., AUNG, W.W., CHINATANGKUL, N., LIMMATVAPIRAT, S., and LIMMATVAPIRAT, C. (2023). Advances in natural product extraction techniques, electrospun fiber fabrication, and the integration of experimental design: a comprehensive review. Molecules. 28(13): 5163.1-50.

[27] KONG, H.S., MUSA, K.H., KASIM, Z.M., and SANI, N.A. (2019). Qualitative and quantitative phytochemical analysis and antioxidant properties of leaves and stems of Clinacanthus nutans (Burm. f.) Lindau from two herbal farms of Negeri Sembilan, Malaysia. ASM Science Journal. 12: 1-13.

[28] HOSSAIN, M.M., UDDIN, M.S., BARAL, P.K., FERDUS, M., and BHOWMIK, S. (2022). Phytochemical screening and antioxidant activity of Ipomoea hederifolia stems: A potential medicinal plant. Asian Journal of Natural Product Biochemistry. 20(2):41-47.

[29] BHADAURIYA, G., RATHORE, K.S., and SINGH, S. (2018). Phytochemical screening and total phenolic content in the extract of

bryophyte Plagiochasma appendiculatum and Dicranum scoparium. Environment Conservation Journal. 19(1-2): 175-181.

[30] GANESH, P.S., SALUNKE, R.J., and NARAYAN, S.D. (2019). Phytochemical study of Pterobryopsis species and Bryum coronatum and study antioxidant activity of Pterobryopsis species. Review of Research. 8(6): 1-7.

[31] EDORI, O.S., MARCUS, A.C., and MADUAGU, M.C. (2019). Phytochemical and anti-microbial screening of Phyllantus fratenus and Taraxacuim officinale leaves. Biochemistry & Analytical Biochemistry. 8(376): 1-5.

[32] DEORA, G.S., and DEORA, S. (2018). Studies on phytochemical screening of certain bryophytes of Rajasthan. Indian Journal of Plant Sciences. 7(4): 42-48.

[33] JOSHI, N., BHATT, S., DHYANI, S., and NAIN, J. (2013). Phytochemical screening of secondary metabolites of Argemone mexicana linn. flowers. International Journal of Current Pharmaceutical Research. 5(2): 144-147.

[34] OSAMA, A., and AWDELKARIM, S. (2015). Phytochemical screening of Ficus sycomorus L. bark and Cleome gynandra L. aerial parts. Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry. 4(4): 24-27.

[35] ANZA, M., WORKU, F., LIBSU, S., MAMO, F., and ENDALE, M. (2015). Phytochemical screening and antibacterial activity of leaves extract of Bersama abyssinica. Journal Of Advanced Botany And Zoology. 3(2): 1-5.

[36] ARUNA K.B., and KRISHNAPPA, M. (2018). Phytochemistry and antimicrobial activities of Pogonatum microstomum (R. Br. Ex Schwägr.) Brid. (Bryophyta; Musci: Polytrichaceae). International Journal of Botany Studies. 3(1): 120-125.

[37] KLAVINA, L. (2018). Composition of mosses, their metabolites and environmental stress impacts. Doctoral Thesis. Department of Environmental Sciences. Faculty of Geography and Earth Sciences. University of Latvia. Riga. Latvia. Pp:130.

[38] SAMPIETRO, D.A., CATALAN, C.A.N., VATTUONE, M.A., and NARWAL, S.S. (2009). Isolation, identification and characterization of allelochemicals/natural products. New Hampshire. USA. Science Publishers. Pp 551.

[39] VIEL, M., COLLET, F., and LANOS, C. (2018). Chemical and multi-physical characterization of agro-resources' by-product as a possible raw building material. Industrial Crops and Products. 120: 214-237.

[40] BRADFORD, M.M. (1976). A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. Analytical biochemistry. 72(1-2): 248-254.

[41] BRUNELLE, E., LE, A.M., HUYNH, C., WINGFIELD, K., HALÁMKOVÁ, L., AGUDELO, J., and HALÁMEK. J. (2017). Coomassie brilliant blue G-250 dye: new application for forensic fingerprint analysis. Analytical Chemistry. 89(7): 4314-4319.

[42] CVETIĆ, T., SABOVLJEVIĆ, A., PRISTOV, J.B., and SABOVLJEVIĆ, M. (2009). Effects of day length on photosynthetic pigments and antioxidative metabolism of in vitro cultured moss Atrichum undulatum (Hedw.) P. Beauv.(Bryophyta). Botanica Serbica, 33(1):83-88.

[43] ALHAFEZ, M., KHEDER, F., and ALJOUBBEH, M. (2014). Polyphenols, flavonoids and epigallocatechin gallate in tea leaves and in their infusions under various conditions. Nutrition and Food Science. 44(5): 455-463.

[44] AZAAT, A., BABOJIAN, G., and NIZAR, I. (2022). Phytochemical screening, antioxidant and anticancer activities of Euphorbia hyssopifolia L. against MDA-MB-231 breast cancer cell line. Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry. 9(1): 295-310.

[45] GAZWI, H.S.S., OMAR, M.O.A., and MAHMOUD, M.E. (2023). Phytochemical analysis, antioxidant capacities, and in vitro biological activities of the extract of seed coat as by-products of pea. BMC Chemistry. 17(1):1-14.

[46] KARAMIAN, R., and GHASEMLOU, F. (2013). Screening of total phenol and flavonoid content, antioxidant and antibacterial activities of the methanolic extracts of three Silene species from Iran. International Journal of Agriculture and Crop Sciences. 5(3):305-312.

[47] LICHTENTHALER, H.K., and WELLBURN, A.R. (1983). Determinations of total carotenoids and chlorophylls a and b of leaf extracts in different solvents. Biochemical Society Transactions. 11: 591-592.

[48] AL-SAKA, F., KARABET, F., DAGHESTANI, M., and SOUKKARIEH, C. (2015). Composition, in vitro antioxidant and antileishmanial activities of Vitex agnus-castus L. and Thymus syriacus Boiss. essential oils. International Journal of ChemTech Research. 8(8): 53-60.

[49] KURSCHNER, H. (2006). A Key to the pleurocarpous mosses (Bryophytina p. p.) of the near and Middle East. towards A Bryophyte flora of the near and Middle East. 5. Nova Hedwigia Band. 83(3-4): 353-386.

[50] ERZBERGER. P. (2021). Keys for the identification of bryophytes occurring in Hungary. Acta Biologica Plantarum Agriensis. 9(2): 3–260.

[51] KLAVINA, L., BIKOVENS, O., ŠTEINBERGA, I., MAKSIMOVA, V., and EGLĪTE, L. (2012). Characterization of chemical composition of some bryophytes common in Latvia. Environmental and Experimental Biology. 10: 27-34.

[52] WANG, X., CAO, J., DAI, X., XIAO, J., WU, Y., and WANG, Q. (2017). Total flavonoid concentrations of bryophytes from Tianmu Mountain, Zhejiang Province (China): Phylogeny and ecological factors. PLoS ONE. 12(3): e0173003: 1-10.

[53] WILLIAMS, P.G., APPAVOO, M.R., BRIJITHLAL N.D., SURENDRAN, R., and WILLIAMS, G.P. (2016). In vitro antibacterial activity, phytochemical analysis and inhibitory concentration of Bryophytes against drug resistant bacterial pathogens. International Journal of Advanced Biotechnology and Research. 7(2): 669-676.

[54] LUNIC, T.M., OALĐE, M.M., MANDIĆ, M.R., SABOVLJEVIĆ, A.D., SABOVLJEVIĆ, M.S., GAŠIĆ, U.M., and et al. (2020). Extracts characterization and in vitro evaluation of potential immunomodulatory activities of the moss Hypnum cupressiforme Hedw. Molecules. 25(15) 3343: 1-22.

[55] YAĞLIOĞLU, M.Ş., ABAY, G., DEMIRTAŞ, I., and YAĞLIOĞLU, A.Ş. (2017). Phytochemical screening, antiproliferative and cytotoxic activities of the mosses Rhytidiadelphus triquetrus (Hedw.) Warnst. and Tortella tortuosa (Hedw.) Limpr. Anatolian Bryology, 3(1): 31-42.

[56] SAVAROĞLU, F., ÖZTOPCU-VATAN. P., KABADERE, S., OZTURK, N., ILHAN, S., and FILIK ISCEN, C. (2018). Screening of antimicrobial, cytotoxic effects and phenolic compounds of the moss Dicranum scoparium. Biological Diversity and Conservation. 11(1): 87-94

[57] ŞAHIN, S., and ŞAMLI, R. (2013). Optimization of Olive leaf extract obtained by ultrasound assisted extraction with response surface methodology. Ultrasonics Sonochemistry 20:595–602.

[58] LINARES, G., and ROJAS M.L. (2022). Ultrasound-Assisted extraction of natural pigments from food processing by-products: a review. Front. Nutr. 9:891462. 1-17.

[59] CHOYAL, R., and SHARMA, S. (2011). Preliminary phytochemical analysis of some Bryophytes of District Kangra (H.P) India. Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. 2(4): 716-725.

[60] SINGH, V., ALAM, A., and SHARMA, A. (2016). Evaluation of phytochemicals, antioxidant and antibacterial activity of Hyophila involuta (Hook.) Jaeg. and Entodon plicatus C. Muell.(Bryophyta) from Rajasthan, India. International Journal of Scientific Research in Knowledge. 4(3): 56-63.

[61] ABDUL KARIM, F., SULEIMAN, M., RAHMAT, A., and ABU BAKAR, M.F. (2014). Phytochemicals, antioxidant and antiproliferative properties of five moss species from Sabah, Malaysia. International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences. 6(10): 292-297.

[62] AZAR, A.W.P., ROSLEINE, D., and FAIZAL, A. (2019). Secondary metabolite profiles in the methanolic extract of Leucobryum javense isolated from tropical montane forest in West Java, Indonesia. International Conference on Biology and Applied Science. AIP Conf. Proc. 2120(1): 030027-1–030027-8.

[63] CHOBOT, V., KUBICOVÁ, L., NABBOUT, S., JAHODÁŘ, L., and VYTLAČILOVÁ, J. (2006). Antioxidant and free radical scavenging activities of five moss species. Fitoterapia.77 (7-8): 598-600.

[64] OZTOPCU-VATAN, P., SAVAROĞLU, F., İŞCEN, C.F., KABADERE, S., ÖZTÜRK, N., and İLHAN, S. (2017). Screening of antimicrobial, cytotoxic effects and phenolic compounds of the moss Aulacomnium androgynum (Hedw.) schwagr (Bryophyta). The Journal of Animal and Plant Sciences. 27(6): 1909-1917.

[65] MANDIĆ, M.R., OALĐE, M.M., LUNIĆ, T.M., SABOVLJEVIĆ, A.D., SABOVLJEVIĆ, M.S., GAŠIĆ, U.M., and et al. (2021). Chemical characterization and in vitro immunomodulatory effects of different extracts of moss Hedwigia ciliata (Hedw.) P. Beauv. from the Vršačke Planine Mts. Serbia. Plos one. 16(2): e0246810. 1-24.

[66] THAKUR, S., and KAPILA, S. (2017). Seasonal changes in antioxidant enzymes, polyphenol oxidase enzyme, flavonoids and phenolic content in three leafy liverworts. Lindbergia. 40(5): 39-44.

[67] ĆOSIĆ, M.V., MIŠIĆ, D.M., JAKOVLJEVIĆ, K.M., GIBA, Z.S., SABOVLJEVIĆ, A.D., SABOVLJEVIĆ, M.S., and VUJIČIĆ, M.M. (2023). Analysis of the qualitative and quantitative content of the phenolic compounds of selected moss species under NaCl stress. Molecules, 28(4):1794.1-11.

[68] DEVMALKAR, V.S., MURUMKAR, C.V., SALUNKHE, S.M. and CHAVAN S.J. (2014). Studies on pigment chlorophyll isolation and estimation of different bryophytes for their biochemical properties. J. Nat. Prod. Plant Resour. 4 (2):56-61

[69] KHALKAR, K.M., and KADAM, V.B. (2021). Biochemical evaluation of some liverworts pigments and phenolics. Journal of Drug Delivery & Therapeutics. 11(4-S):78-80.

[70] MARSCHALL, M., and PROCTOR, M.C.F. (2004). Are bryophytes shade plants? photosynthetic light responses and proportions of Chlorophyll a, Chlorophyll b and total Carotenoids. Annals of Botany. 94: 593–603.

[71] SHMAKOVA, N., and ERMOLAEVA, O. (2020). The pigment complex and photosynthetic activity in the annual cycle of Polytrichum commune in the forest belt of the Khibiny Mountains on the Kola Peninsula of Russia. Czech Polar Reports. 10 (1): 37-49.

[72] ASLANBABA, B., YILMAZ, S., TONGUÇ YAYINTAŞ, Ö., ÖZYURT, D., and ÖZTÜRK, B.D. (2017). Total phenol content and antioxidant activity of mosses from Yenice forest (Ida Mountain). Journal of Scientific Perspectives. 1(1): 1-12.

[73] WOLSKI, G. J., SADOWSKA, B., Fol, M., PODSĘDEK, A., KAJSZCZAK, D., and KOBYLIŃSKA, A. (2021). Cytotoxicity, antimicrobial and antioxidant activities of mosses obtained from open habitats. Plos one. 16(9). e0257479.1-24.

[74] TONGUC YAYINTAS, O., SOGUT, O., KONYALIOGLU, S., YILMAZ, S., and TEPELI, B. (2017). Antioxidant activities and chemical compositon of different extracts of mosses gathered from Turkey. AgroLife Scientific Journal. 6(2):205-213.

اصطناع معقدات جديدة للمرتبطة الحلقية تترا (ميتيل أزوميتين)– ثنائي إيتلين هيدرازيد

منال حاج حسن * أ.د.محمد مضر الخضر**

ملخص البحث :

تم اصطناع مرتبطة حلقية جديدة من النمط N_4 تترا (ميتيل أزوميتين) –ثنائي ايتلين هيدرازيد (TMADEH) من خلال تكاثف 2,1-ثنائي أستيل الهيدرازين مع ايتلين ثنائي أمين,وبعد إثبات المرتبطة المحضرة باستخدام تقنيات (FT-IR، UV-VIS، ^{1}H-NMR، ^{13}C-NMR، تحليل العنصري) تم تحضير معقداتها المعدنية لكل من(Zr^{4+} ,Mn^{2+}، Cd^{2+}) ودرست باستخدام مطيافيات (FT-IR، UV-VIS)

إضافة لدراستها باستخدام طريقة الناقلية الكهربائية وتحديد المحتوى المعدني من خلال الترميد .

مما أدى إلى تشكل المعقدات الأتية:

$[Mn\ (TMADEH)Cl_2].2H_2O$, $[Zr\ (TMADEH)Cl_2\ ]Cl_2\ .2H_2O$

$[Cd\ (TMADEH)\ Cl_2]$

كلمات مفتاحية: مرتبطات حلقية ، 2,1-ثنائي أستيل الهيدرازين ، إيتلين ثنائي أمين

*) **طالبة دكتوراه : قسم الكيمياء–كلية العلوم –جامعة البعث –حمص –سوريا.**

) أستاذ الكيمياء اللاعضوية: قسم الكيمياء–كلية العلوم –جامعة البعث –حمص –سوريا.

Synthesis of New Complexes of the Macrocyclic Ligand Tetra (Methel Azometine)-Di Ethelen Hydrazide

M.H.Hasan*) , M.M.AL-Khuder)**

ABSTRACT:

The synthesise of a new ligand N_4 Tetra (Methel Azometine)-Di ethelen hydrazide (TMADEH) was carried by condensation of 1,2-Diacetylhydrazine with Ethylenediamine, to getting ligand (TMADEH) .After proving the structure of the bond using(FT-IR, UV-VIS, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, Elemental analysis) techniques , its metal complexes for (Zr^{4+}, Mn^{2+} ،Cd^{2+}) were prepared and studied using (FT-IR, UV-VIS) spectroscopy,electrical conductivity,metal ratio.

[Mn (TMADEH)Cl_2].2H_2O, [Zr (TMADEH)Cl_2]Cl_2 .2H_2O

[Cd (TMADEH) Cl_2]

Keywords: Macrocycling ligand, 1,2-Diacetylhydrazine**,** Ethylenediamine

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

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

مقدمة:

المرتبطات الحلقية االضخمة هي جزيئات تحتوي على ثلاث ذرات مانحة أو أكثر في حلقة مكونة من تسع ذرات على الأقل قد تكون متجانسة أو غير متجانسة[1,2,3] .

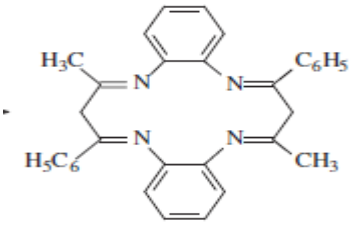
تعد المرتبطات الحلقية ومعقداتها المعدنية مجالاً متنامياً للبحث في الكيمياء اللاعضوية نظراً لوجودها في العديد من الأنظمة ذات الأهمية البيولوجية حيث يمكن استخدامها كنماذج لأنظمة حلقية أكثر تعقيداً مثل الميتالوبورفيرينات (الهيموغلوبين و الميوغلوبين والكلورفيل) وفيتامين B_{12} وكمضادات حيوية [4].

تستخدم المرتبطات الحلقية كمضادات للميكروبات، وبسبب عدد الذرات المانحة فإنها تمتلك قدرة على استخلاص معدن معين بشكل انتقائي. [5].

ساهمت المركبات الحلقية الضخمة ومعقداتها بشكل كبير في تطوير الكيمياء الطبية والعلاج الإشعاعي وفي تشخيص أمراض السرطان وعلاج الأورام بالإضافة إلى ذلك فإن بعض المعقدات التي تحتوي على ذرات مانحة (أوكسجين، أزوت) تكون فعالة كمحفزات للأكسدة والارجاع والتحلل المائي[6].

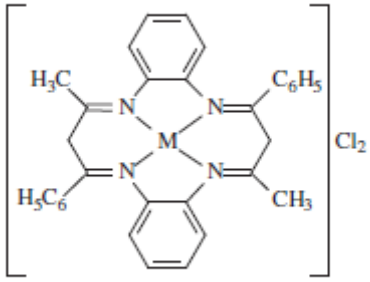
الدراسة المرجعية:

في عام 2011 تم تحضير المرتبطة L من النمط N_4 من قبل الباحث Chandra وزملاءه وذلك من خلال تفاعل بنزويل أسيتون مع أورتو فنيلين ثنائي أمين [7].



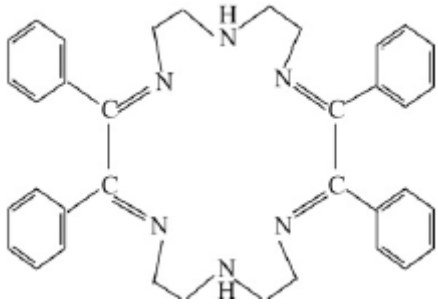
(L)

وحضرت معقدات لهذه المرتبطة مع كل من أيونات البالاديوم والبلاتين وأبدت المعقدات المحضرة فعالية بيولوجية مضادة البكتريا والفطريات أكثر من المرتبطة.



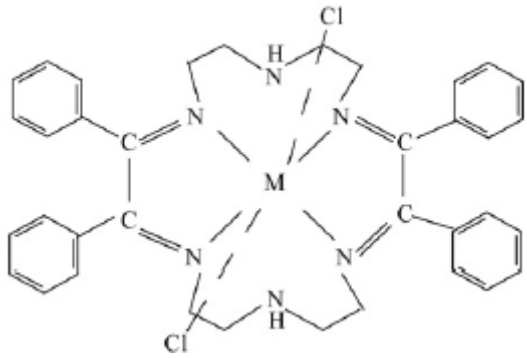
M= Pd(II), Pt(II)

في عام 2007 حضرت مرتبطة (bdta) من قبل الباحث Sadaf Khan وزملاءه من خلال تفاعل البنزيل مع ثنائي إيتلين ثلاثي أمين [8]



(bdta)

وحضرت معقدات لهذه المرتبطة مع مجموعة من أيونات المعادن الانتقالية وكان للمعقدات المحضرة بنية ثماني وجوه:



M=Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II).

الهدف من البحث :

- اصطناع مرتبطة حلقية جديدة تترا (ميتيل أزوميتين)–ثنائي ايتلين هيدرازيد (TMADEH) من النمط N_4.

3,8,11,16-tetramethyl-1,2,4,7,9,10,12,15-octaazacyclohexadeca-3,7,11,15-tetraene (TMADEH)

- تعقيد هذه المرتبطة مع أيونات معادن كل من الزركونيوم الرباعي والمنغنيز الثنائي والكادميوم الثنائي.
- دراسة بنية المرتبطة والمعقدات المحضرة باستخدام الأجهزة الطيفية المتاحة والتقانات المختلفة.

القسم التجريبي:

الأجهزة والأدوات المستخدمة:

The Apparatus and Instruments Used:

- جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) :

Jasco – Infrared Spectrophotometer Fourier Transform spectrum

FT- IR - 4100 (KBr)

- جهاز طيف الطنين النووي المغناطيسي بروتوني وكربوني نموذج

400 MHz

- جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-Vis) :

Jasco - (UV-Visible) Spectrophotomete

المواد الكيميائية المستخدمة :

ايتلين ثنائي أمين 2,1– ثنائي أستيل الهيدرازين، كلوريد الزركونيوم الرباعي ، كلوريد المنغنيز الثنائي اللامائي، كلوريد الكادميوم الثنائي اللامائي،.

•مذيبات عضوية مختلفة (إيتانول ، ميتانول، ثنائي متيل فورم أميد ،ثنائي ميتيل سلفوكسيد).

من إنتاج الشركات Sigma– Aldrich , Merck , BDH .

القسم العملي

طرائق التحضير:

أولاً :اصطناع المرتبطة(TMADEH):

1 – نذيب (0.118 g , 1 mmol) من 1,2-Diacetylhydrazine في (60 ml) إيتانول مطلق في دورق كروي ثنائي الفتحة سعة (250ml) مجهز بقضيب مغناطيسي ومبرد عكوس.

2–نضيف عدة قطرات من حمض كلور الماء المركز وترك المحلول يتحرك لمدة ساعة على درجة الحرارة
.40°C

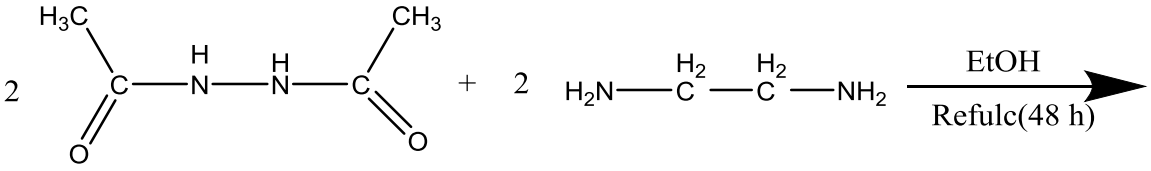
3– نضيف (0.067 ml , 1 mmol) من الإتيلين ثنائي أمين ذي التركيز 98% والكثافة $0.898\ g/cm^3$ والمنحل في 30ml إيتانول مطلق تدريجياً بالتنقيط مع التحريك المستمر. وبعد الإنتهاء من الإضافة نجري غليان مرتد (Reflux) لمزيج التفاعل لمدة 48 ساعة عند الدرجة .78°C

4– نختزل حجم المحلول بعملية التبخير إلى (20ml) تقريباً ثم يبرد ويترك في جو بارد لمدة سبعة أيام حتى ينتج بلورات إبرية بيضاء اللون.

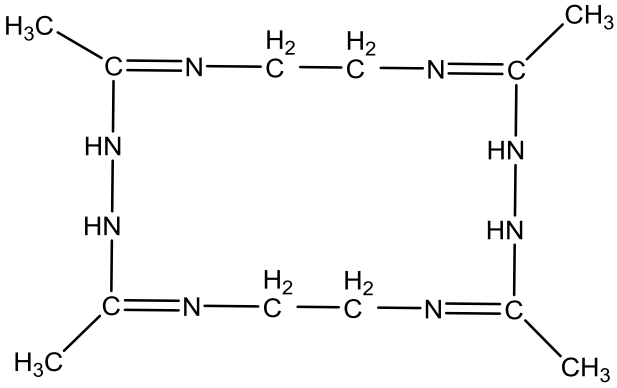
5– نجمع البلورات المتشكلة ونغسلها بالإيتانول ثم بثنائي ايتيل الإيتر ، نجفف البلورات فكان وزنها (0.153 g) وحسبنا المردود للبلورات الناتجة وكان مساوياً (61.693 %).

قمنا بقياس درجة الانصهار للمرتبطة ولوحظ أنها 300°C < وهي تختلف عن درجات انصهار المواد الأولية مما يسهم في التأكد من تشكل مركب جديد.

نعبر عن الاصطناع السابق بالتفاعل الأتي:



1,2-Diacetylhydrazine ethane-1,2-diamine



3,8,11,16-tetramethyl-1,2,4,7,9,10,12,15-octaazacyclohexadeca-3,7,11,15-tetraene
(TMADEH)

ثانياً:اصطناع معقد الزركونيوم Zr (IV) مع المرتبطة (TMADEH) =$2H_2O$. $[Zr\ (TMADEH)Cl_2\ ]Cl_2$:

1- نذيب (0.140g , 0.5 mmol) من المرتبطة المصنعة في حوجلة ثنائية الفتحة سعة (250ml) مزودة بقضيب مغناطيسي ومبرد عكوس في (15ml) ميتانول حتى الانحلال الكامل للمرتبطة.

2-نذيب (0.118 g , 0.5mmol) من كلوريد الزركونيوم الرباعي اللامائي في (10ml) ميتانول ونضيفه إلى محلول المرتبطة بالتنقيط لوحظ تشكل عكر بلون أبيض أثناء الإضافة قمنا بقياس pH الوسط فكان pH=6. نقوم بإضافة عدة نقاط من KOH أصبح pH=11 .

3-نجري غلياناً مرتداً (Reflux) عند الدرجة 65°C مع التحريك ولمدة (12) ساعة. فيتشكل راسب بلون أبيض.

2- نرشح الراسب الناتج ونغسله بالميتانول الساخن عدة مرات ثم بثنائي إتيل الإيتر ثم نجففه وكان وزن الراسب الناتج (0.140 g) وحسبنا المردود وكان مساوياً (%54.687).

ثالثاً:اصطناع معقد المنغنيز Mn (II) مع المرتبطة (TMADEH) =$2H_2O$. [Mn $(TMADEH)Cl_2$]:

1) نذيب (0.140 g , 0.5 mmol) من المرتبطة المصنعة في حوجلة ثنائية الفتحة سعة (250ml) مزودة بقضيب مغناطيسي ومبرد عكوس في (15 ml) ميتانول حتى الانحلال الكامل للمرتبطة.

2) نذيب (0.5mmol , 0.064 g) من كلوريد المنغنيز الثنائي اللامائي في (10ml) ميتانول ونضيفه إلى محلول المرتبطة بالتنقيط لوحظ تشكل عكر بني أثناء الإضافة. قمنا بقياس pH الوسط فكان pH=7. قمنا بإضافة عدة نقاط من KOH فأصبح pH=8 .

3) نجري غلياناً مرتداً (Reflux) عند الدرجة 65°C مع التحريك ولمدة (24)ساعة. فيتشكل راسب ناعم بلون بني.

4) نرشح الراسب الناتج ونغسله بالميتانول الساخن عدة مرات ثم بثنائي إتيل الإيتر ثم نجففه وكان وزن الراسب الناتج (0.092 g) وحسبنا المردود وكان مساوياً (45.544%).

رابعاً:اصطناع معقد الكادميوم Cd (II) مع المرتبطة (TMADEH) = [Cd (TMADEH)Cl_2]:

1) نذيب (0.5 mmol , 0.140 g) من المرتبطة المصنعة في حوجلة ثنائية الفتحة سعة (250ml) مزودة بقضيب مغناطيسي ومبرد عكوس في (15 ml) ميتانول حتى الانحلال الكامل للمرتبطة.

2) نذيب (0.5mmol , 0.092 g) من كلوريد الكادميوم الثنائي اللامائي في (10ml) ميتانول ونضيفه إلى محلول المرتبطة بالتنقيط لوحظ تشكل راسب أبيض أثناء الإضافة. قمنا بقياس pH الوسط فكان pH=6.

3) نجري غلياناً مرتداً (Reflux) عند الدرجة 65°C مع التحريك ولمدة (10)ساعات.

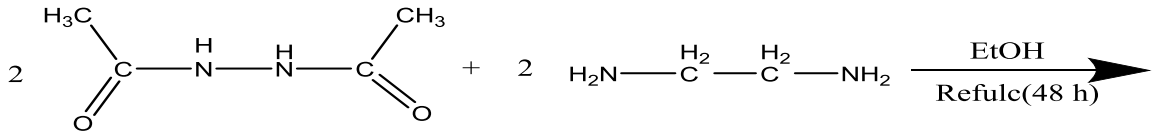
4) نرشح الراسب الناتج ونغسله بالميتانول الساخن عدة مرات ثم بثنائي إتيل الإيتر ثم نجففه وكان وزن الراسب الناتج (0.049 g) وحسبنا المردود وكان مساوياً (21.21%).

الجدول (1) : الخصائص الفيزيائية والمردود للمرتبطة (TMADEH) ومعقداتها

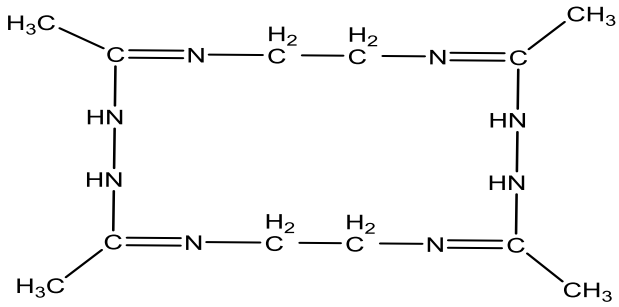
المركبات	الكتلة المولية Mw(g\mol)	اللون	درجة الإنصهار °C	المردود %	الذوبانية		
					في الإيتانول	في الميتانول	DMFفي
TMADEH	280.374	أبيض	>300	61.693	لاتنحل	تنحل	تنحل
[Zr (TMADEH)Cl_2] Cl_2 .2H_2O	549.441	أبيض	270	54.687	لا ينحل	لا ينحل	ينحل على الساخن
[Mn (TMADEH)Cl_2].2H_2O	442.218	بني فاتح	>300	45.544	لا ينحل	لاينحل	ينحل على الساخن
[Cd (TMADEH)Cl_2]	463.691	أبيض	285	21.21	لا ينحل	لا ينحل	ينحل على الساخن

النتائج والمناقشة:

تم اصطناع المرتبطة الحلقية الجديدة (TMADEH) وفق التفاعل الاتي:



1,2-Diacetylhydrazine ethane-1,2-diamine



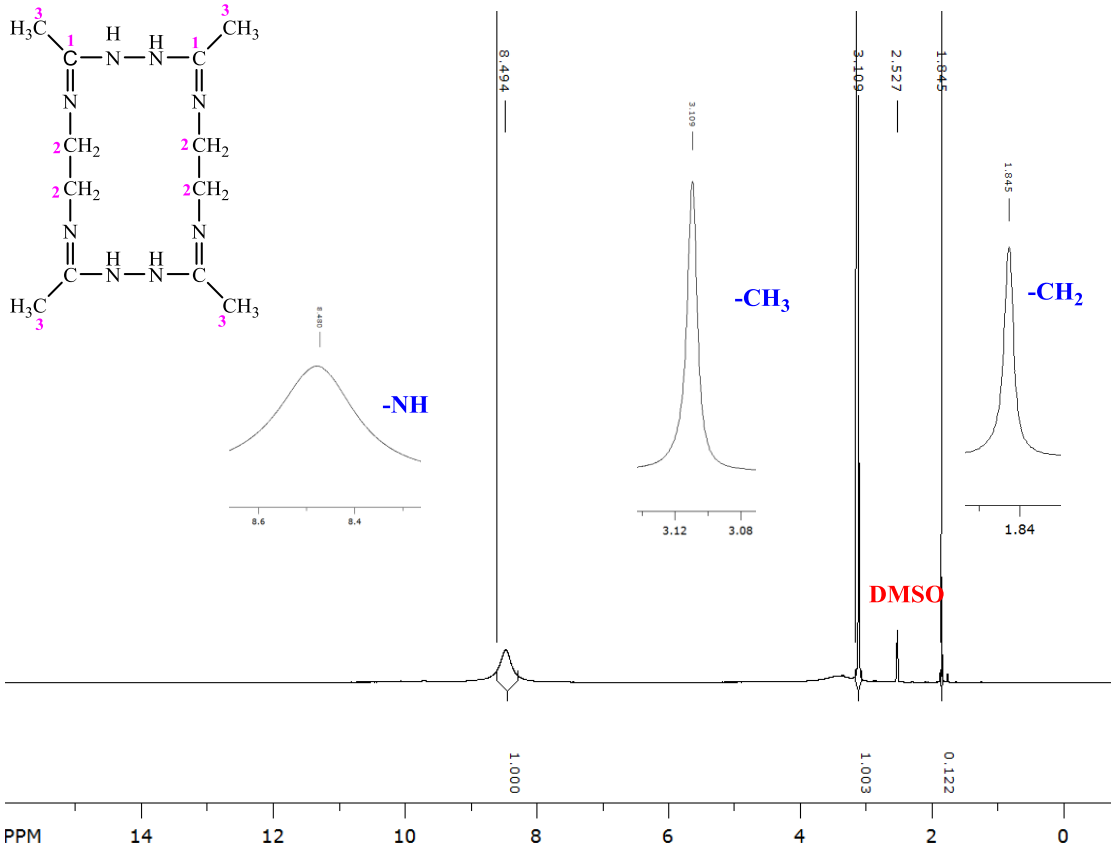
3,8,11,16-tetramethyl-1,2,4,7,9,10,12,15-octaazacyclohexadeca-3,7,11,15-tetraene
(TMADEH)

وللتأكد من هوية المرتبطة تم دراستها وفق المطيافيات الأتية (FT-IR) و (UV-VIS) و (^{1}H-NMR) ، (^{13}C-NMR) وباستخدام تقنية التحليل العنصري.

أولاً: مطيافية الطنين النووي البروتوني (^{1}H-NMR) والكربوني (^{13}C-NMR) للمرتبطة (TMADEH):

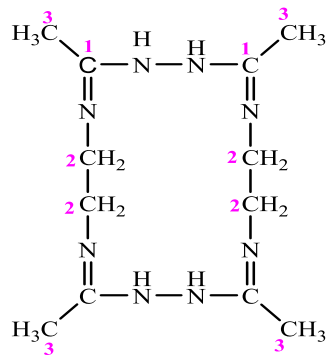
يوضح الشكل (1) طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني للمرتبطة باستخدام مذيب ثنائي ميتيل سيلفوكسيد المديتر (DMSO)، إذ يظهر ثلاث إشارات أحادية مع الأخذ بعين الاعتبار التناظر الموجود في بنية المرتبطة:

إشارة عند (2.52 ppm) تعود لبروتونات المذيب (DMSO) ، واشارة أحادية عند (1.845ppm, S,8H) تعود لبروتونات مجموعة الميتيلين (2) (CH_2)، وإشارة أحادية عند (3.109 ppm,s,12H) تعود لبروتونات مجموعة الميتيل (3) (CH_3) ، وإشارة أحادية عند(8.49ppm,s,4H) تعود لبروتونات زمرة الأمين (NH) كما هو موضح في الجدول (2).



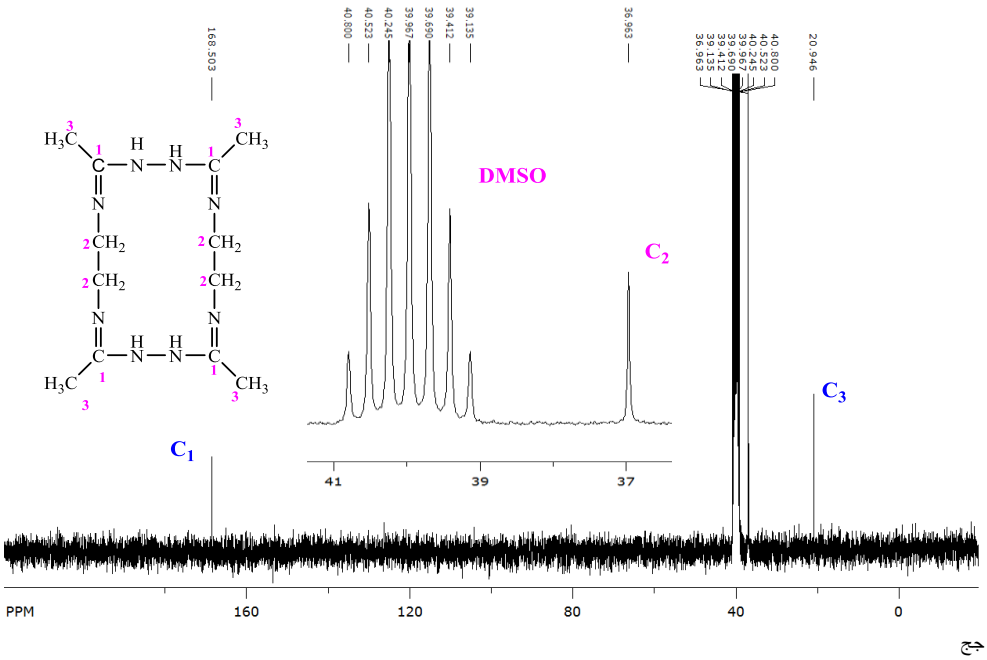
الشكل (1):طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ^{1}H-NMR للمرتبطة TMADEH.

الجدول(2): قيم الانزياحات لطيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ^{1}H:NMR للمرتبطة



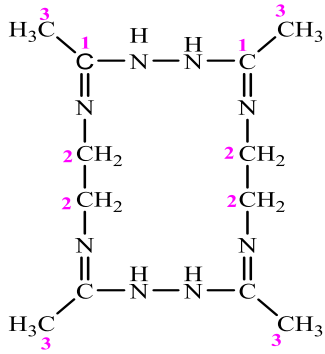
الرقم	^{1}H-NMR(δ,ppm)
C_2 –H	1.845ppm (8H, s)
C_3-H	3.109 ppm (12H, s)
-NH	8.49(4H,S)

ويبين الشكل (2) طيف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني باستخدام محل DMSO المديتر للمرتبطة، حيث لوحظ ظهور انزياح عند (168.60 ppm) عائد لكربون مجموعة الآزومتين (C_1=N) ، و انزياح عند (36.96 ppm) عائد للكربون (C_2)، بالإضافة لانزياح مجموعات الميتيل (C_3)عند (20.95 ppm) كما هو موضح بالجدول (3).



الشكل (2): طيف الـ ^{13}C-NMR للمرتبطة باستخدام المذيب DMSO المديتر

الجدول (3): قيم الانزياحات الكيميائية لذرات كربون المرتبطة

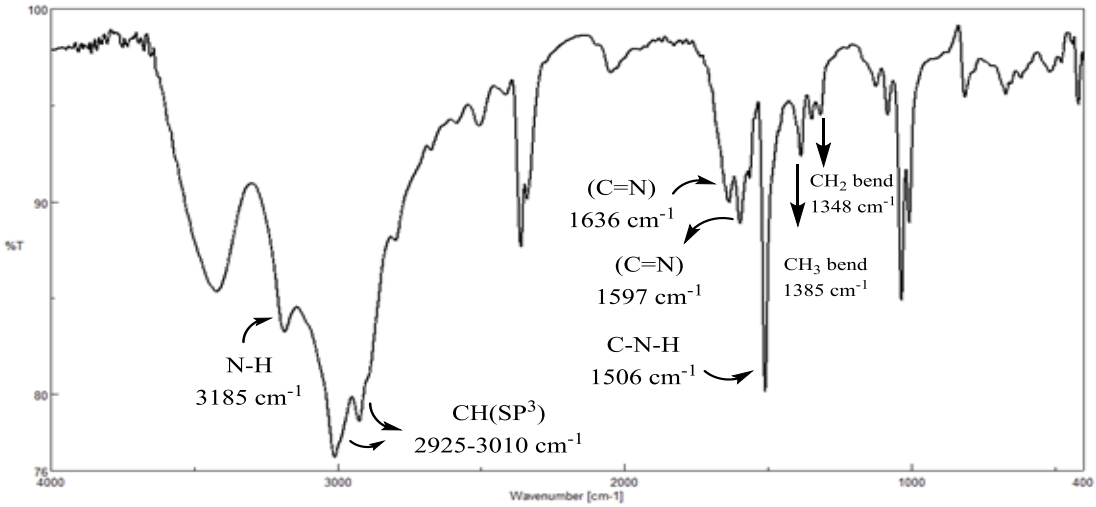


No	الانزياح الكيميائيppm
C1=N	168.60
C2	36.96
C3	20.95

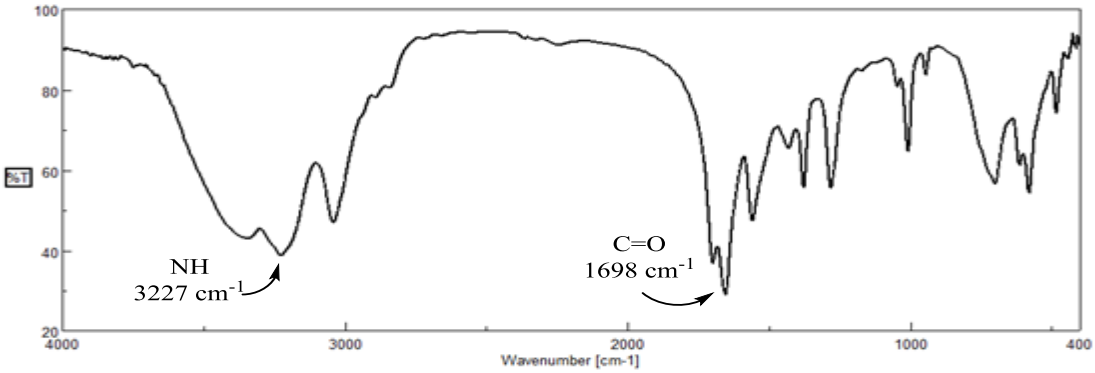
ثانياً: مطيافية الأشعة تحت الحمراء للمرتبطة (TMADEH):

تبين من خلال دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء للمرتبطة (TMADEH) الشكل (3–a) ومقارنته مع طيف المادة الأولية ل 1,2-Diacetylhydrazin الشكل (3–b) وطيف المادة الأولية

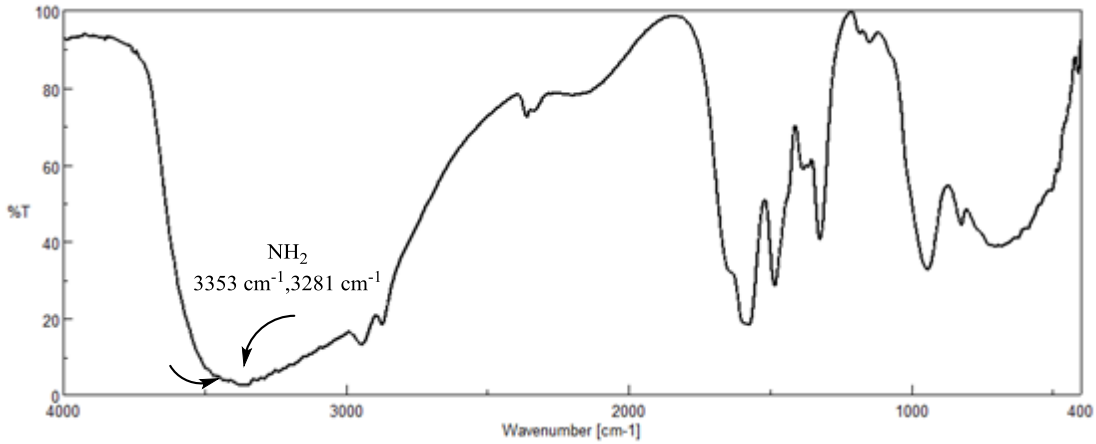
إيتلين ثنائي أمين الشكل (3–c) نلاحظ اختفاء عصابة الامتصاص العائدة لزمرة الكربونيل C=O والتي كانت موجودة عند امتصاص $1698\ cm^{-1}$ واختفاء عصابتي الامتصاص العائدة لزمرة الأمين NH_2 والتي كانت موجودة عند امتصاص و 3353 cm^{-1}, 3281 cm^{-1} و ظهور عصابتي امتصاص عند $1636\ cm^{-1}$ و $1597\ cm^{-}$ عائدة[1] لامتطاط زمرة C=N مما يدل على تشكل الحلقة ، وعصابة امتصاص عند $3185\ cm^{-1}$ عائدة لامتطاط زمرة (NH)، وعصابة امتصاص عند $1506\ cm^{-}$ عائدة[1] لامتطاط زمرة (C-N-H)، وعصابة امتصاص عند $1385\ cm^{-1}$ عائدة لحني CH_3 ، وعصابة امتصاص عند $1348\ Cm^{-1}$ عائدة لحني CH_2 فضلاً عن ظهور عصابتي امتصاص منخفضتي الشدة عند($3010\ Cm^{-1}$, $2925\ Cm^{-1}$) عائدة لامتطاط مجموعة(CH_{SP^3}).



الشكل (3–a) طيف الأشعة تحت الحمراء للمرتبطة (TMADEH)



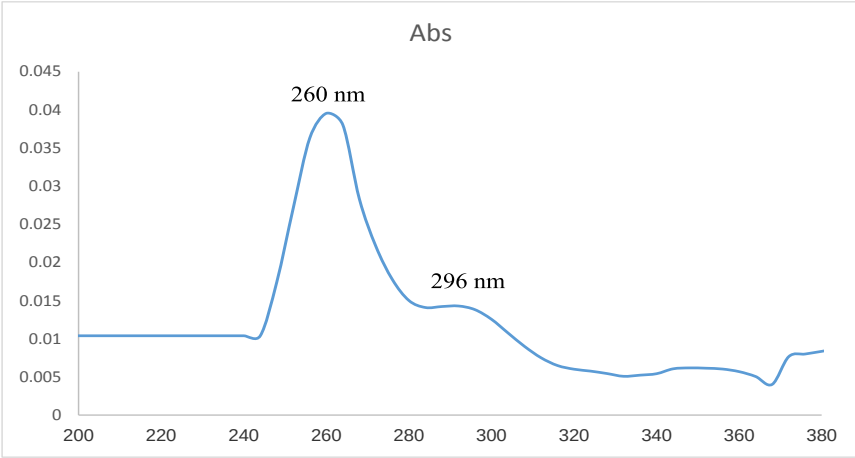
الشكل (3-b) طيف المادة الأولية (1,2-Diacetylhydrazin)



الشكل (3–c) طيف المادة الأولية (إيتلين ثنائي أمين)

ثالثاً: مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمرتبطة (TMADEH):

أظهرت مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) للمرتبطة (TMADEH) في مذيب دي ميتيل سلفوكسيد (DMSO) وباستخدام خلية من الكوارتز ذات عرض 1Cm ، وبدرجة حرارة الغرفة. قمتين واضحتين في 260 (nm,296nm) كما يوضح الشكل (4) يمكن أن تعزى إلى الانتقالات الالكترونية للمرتبطة حيث تمثل القمة الأولى ذات الشدة الأعلى عند (λ_{max} =260nm) الانتقال الالكتروني من النوع ($\pi \rightarrow \pi*$) نتيجة لاحتواء المرتبطة على روابط ثنائية في مجموعة الإيمين (C=N) ، أما القمة الثانية ذات الشدة الأخفض عند (λ_{max} =296 nm) تمثل الانتقال الالكتروني من النوع ($n \rightarrow \pi*$) نتيجة لاحتواء المرتبطة على أزواج الكترونية عائدة لمجموعة الإيمين (C=N) وأزواج الكترونية عائدة للأمين (NH).



الشكل (4) طيف (UV-Visbil) للمرتبطة (TMADEH)

رابعاً: تحديد هوية المرتبطة(TMADEH) باستخدام تقنية التحليل العنصري:

تم اجراء تحليل عنصري للمرتبطة **TMADEH** ويوضح الجدول(4) تقارب النسب الذرية التي تم الحصول عليها عملياً مع النسب المَحسوبة نظرياً

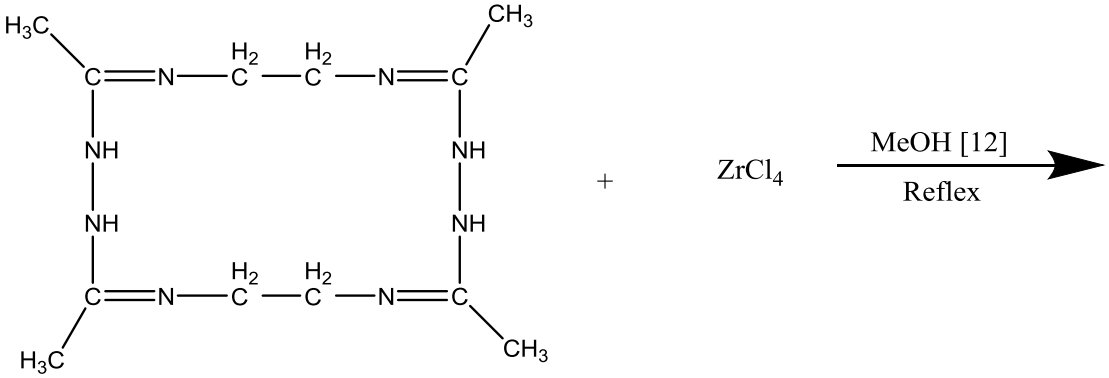
الجدول (4) جدول التحليل العنصري للذرات الداخلة في بنية المرتبطة .TMADEH

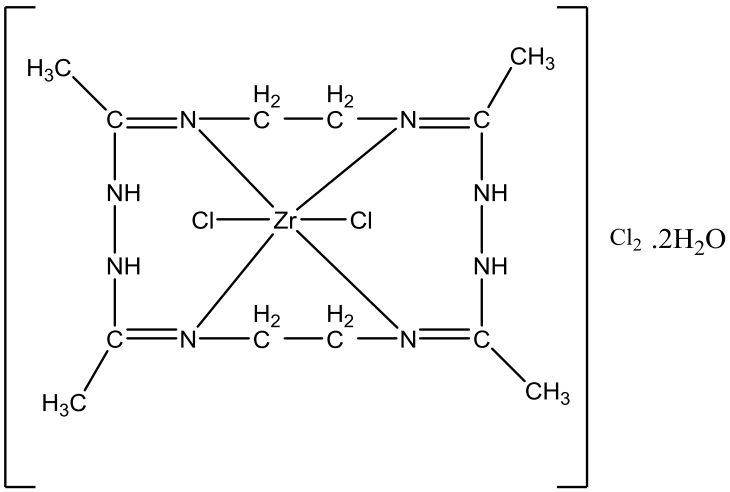
العنصر	$C_{12}H_{24}N_8$	
	النسبة نظرياً%	النسبة عملياً%
الكربون C	51.40	49.32
الهيدروجين H	8.62	8.11
الأزوت N	39.9	38.01

تحضير المعقدات المعدنية باستخدام المرتبطة المصنعة TMADEH :

بعد التأكد من هوية المرتبطة المصنعة (TMADEH) تم مفاعلتها مع كلوريدات المعادن اللامائية وذلك لتشكيل المعقدات المعدنية.

أولاً: دراسة معقد الزركونيوم:





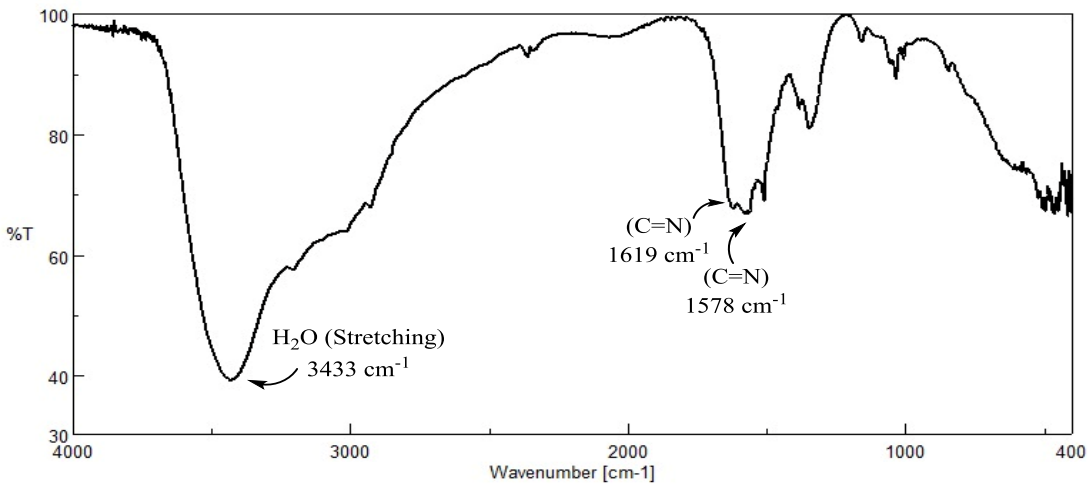
وتمت دراسة بنية المعقد المقترحة من خلال مطيافيات (UV-ViS , FT-IR) :

أولاً : مطيافية الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Zr\ (TMADEH)Cl_2]\ Cl_2 .2H_2O$:

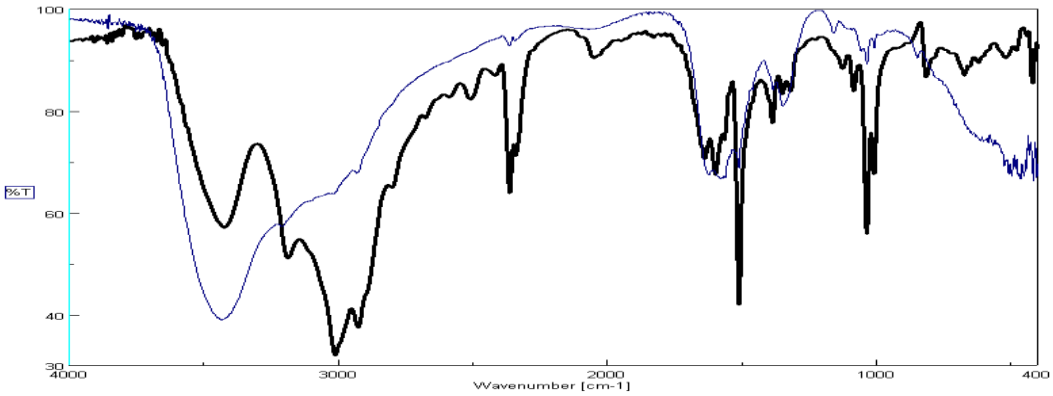
نورد في الشكل (5) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Zr\ (TMADEH)Cl_2]$. $Cl_2 .2H_2O$ فمن خلال مقارنته مع طيف المرتبطة الحرة (TMADEH) الشكل (3-a) ، حيث يلاحظ انزياح لعصابة الامتصاص التابعة لامتطاط الرابطة (C=N) من القيمة ($1636\ cm^{-1}$) في المرتبطة ، إلى القيمة

($1619\ cm^{-1}$) في المعقد، وانزياح لعصابة الامتصاص التابعة لامتطاط الرابطة (C=N) من القيمة ($1597\ cm^{-1}$) في المرتبطة ، إلى القيمة ($1578\ cm^{-1}$) في المعقد مما يدل على حدوث التساند في المواقع المذكورة .

مما سبق يمكن القول بأن تساند الأيون المعدني Zr^{4+} مع المرتبطة (TMADEH) يمكن أن يتم من خلال ذرات نتروجين مجموعة الأزوميتين (C=N) .



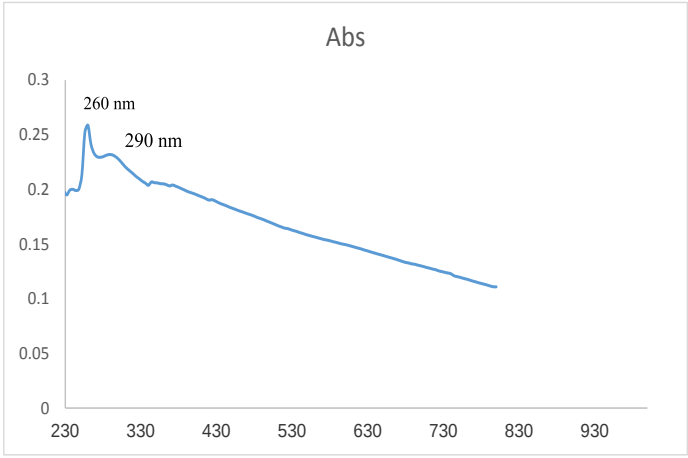
الشكل (5) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Zr\ (TMADEH)Cl_2]\ Cl_2 .2H_2O$



الشكل (6) مطابقة بين طيف المرتبطة ومعقد $[Zr\ (TMADEH)Cl_2]\ Cl_2 .2H_2O$

ثانياً: مطيافية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية للمعقد $[Zr\ (TMADEH)Cl_2]\ Cl_2 .2H_2O$:

نلاحظ في طيف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية للمعقد $[Zr\ (TMADEH)Cl_2]\ Cl_2 .2H_2O$ الشكل (7) وجود قمتين الأولى تقع عند (λ_{max} =260 nm) وهي عائدة للانتقال الإلكتروني ($\pi \rightarrow \pi *$) نتيجة لاحتواء المعقد على روابط ثنائية في (C=N)، في حين أن القمة الثانية والتي تقع عند(λ_{max} = 290 nm) وهي عائدة للانتقال الالكتروني ($n \rightarrow \pi *$) نتيجة لوجود أزواج الكترونية حرة موجودة على نتروجين مجموعة الأزوميتين مع المعدن والتي انزاحت نحو الأطوال الموجية الأقل، مقارنة مما هو عليه في حالة المرتبطة الحرة (TMADEH) الشكل (4) وذلك نتيجة التساند مع أيونات الشاردة المعدنية .



الشكل (7) طيف (UV-Visbil) لمعقد $[Zr\ (TMADEH)Cl_2]\ Cl_2 .2H_2O$

ثالثـاً: قيـاس الناقليـة الكهربائيـة والكشـف عـن الكلـور للمعقـد [Zr (TMADEH)Cl$_2$] Cl$_2$ .2H$_2$O:

- قمنـا بقيـاس الناقليـة الكهربائيـة للمعقـد باسـتخدام مـذيب دي ميتيـل فـورم اميـد (DMF) حيث كانت ناقلية المعقد تساوي $190\ \mu.s$ مـع الاخذ بعين الاعتبار ناقلية المحل $2\ \mu.s$ وهذا يدل على أن المعقد كهرليتي.
- تم الكشف عن محتوى الكلور في المعقد المحضر وفق الطريقة الأتية:

يحل (0.01 g) من المعقد المعدني المحضر مع كمية مناسبة من دي ميتيل فورم أميد (DMF) بعد ذلك يضاف (0.05g) من نترات الفضة $AgNO_3$ الممددة بالماء المقطر والمضاف إليها عدة نقاط من حمض الأزوت مع التحريك ، نلاحظ تشكل راسب أبيض مما يدل على وجود الكلور في الكرة الخارجية .

نرشح ونأخذ الرشاحة الحاوية على الكرة الداخلية للمعقد و نقوم بتخريب المعقد بإضافة عدة قطرات من حمض الأزوت ونسخن قليلاً ثم نقوم بإضافة نترات الفضة

فنلاحظ تشكل راسب أبيض مما يدل على وجود الكلور في كرة التساند الداخلية. ماجعلنا نقترح الصيغة الكيميائية المنشورة للمعقد.

رابعاً: تحديد المحتوى المعدني في المعقدات:

لقد تمت دراسة نسبة المعدن في المعقد المعدني من خلال طريقة الترميد حيث يتم ترميد المعقد عند درجات عالية من الحرارة 800°C .

ووزن الأكسيد المتبقي وحساب نسبة المعدن كالتالي:

تم أخذ 0.0159 g من معقد الزركونيوم وأضيف إليه 1.5 ml من حمض الأزوت المركز ثم تم الترميد حتى الدرجة 800°C ولمدة ساعة ونصف فتشكل لدينا أكسيد الزركونيوم ZrO_2 وكان وزنه 0.0033 g

حساب نسبة المعدن:

✓ النسبة المئوية النظرية = $\frac{\text{كتلة الزركونيوم}}{\text{وزن المعقد}} \times 100$

$$= \frac{91.244}{549.441} \times 100 = 16.60\ \%$$

النسبة المئوية النظرية للزركونيوم=16.60%

✓ النسبة المئوية العملية للزركونيوم :

كل 123.2228 g من ZrO_2 تحوي 91.224 g من Zr

كل 0.0033 g من ZrO_2 تحوي X من Zr

$$X = 0.0024\ g$$

وبالتالي نسبة النيكل العملية في المعقد = $\frac{0.0024}{0.0159} \times 100 = 15.09\ \%$

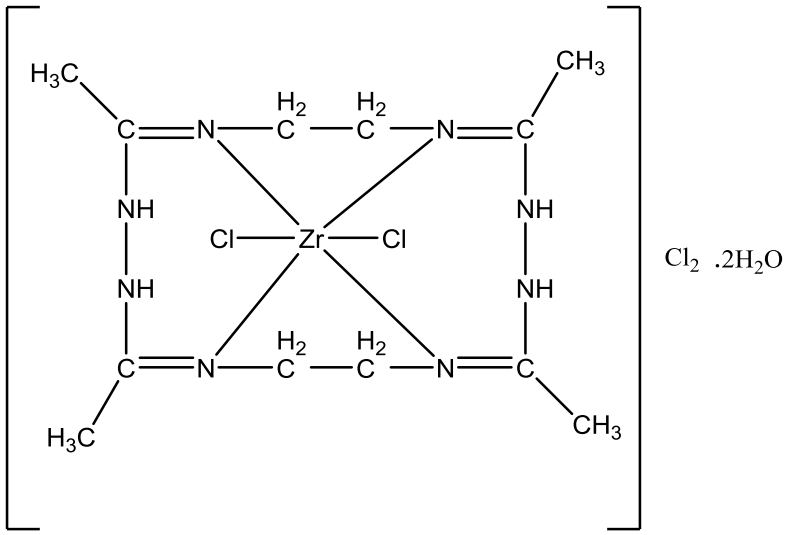
النسبة المئوية العملية للزركونيوم=% 15.09

وهذا يؤكد أن معقد الزركونيوم هو معقد أحادي النوى ويملك الصيغة:

$$[Zr\ (TMADEH)Cl_2]\ Cl_2 .2H_2O$$

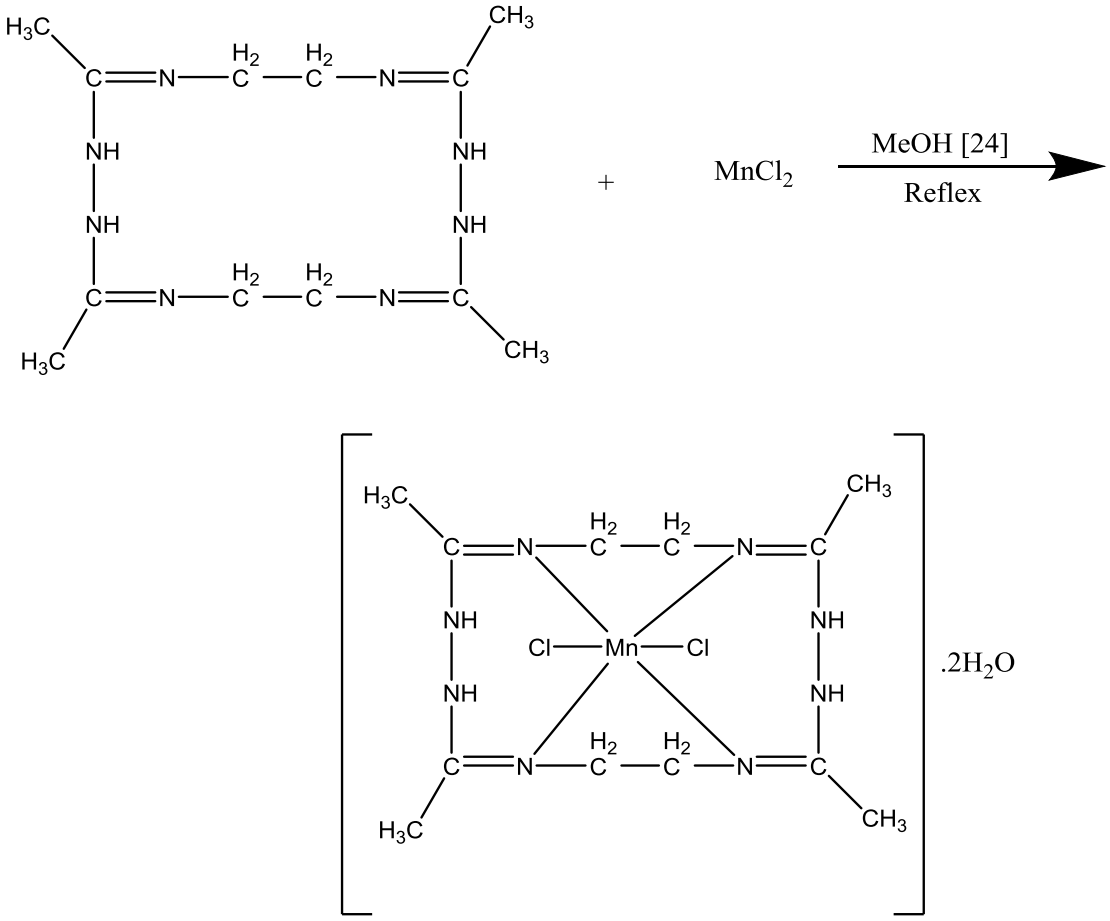
واعتماداً على الدراسة الطيفية السابقة والخصائص الفيزيائية للمعقد المحضر نقترح له الصيغة:

$[Zr\ (TMADEH)Cl_2]\ Cl_2 .2H_2O$ والمعقد سداسي التساند ويملك بنية ثماني وجوه



ثانياً: دراسة معقد المنغنيز:

تم اصطناع معقد المنغنيز $[Mn\ (TMADEH)Cl_2].2H_2O$ وفق التفاعل الأتي :

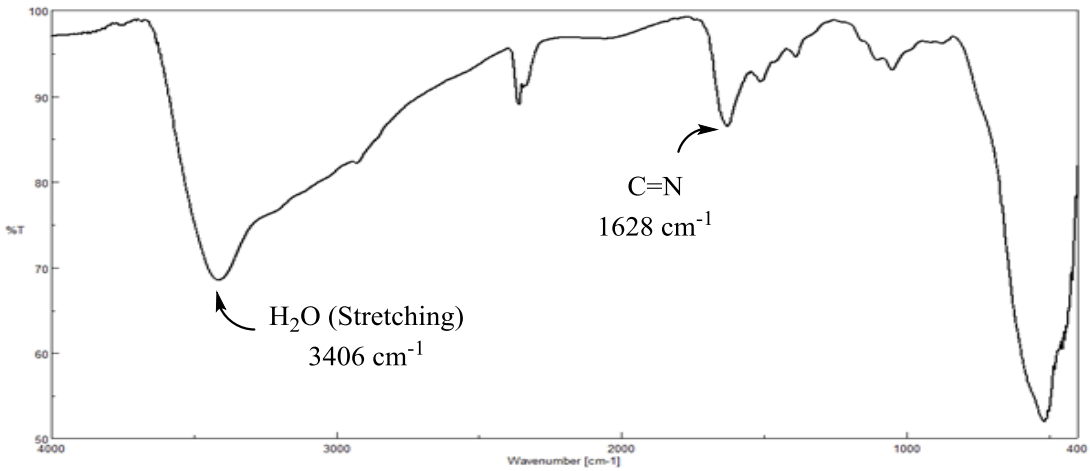


وتمت دراسة بنية المعقد المقترحة من خلال مطيافيات (UV-ViS , FT-IR) :

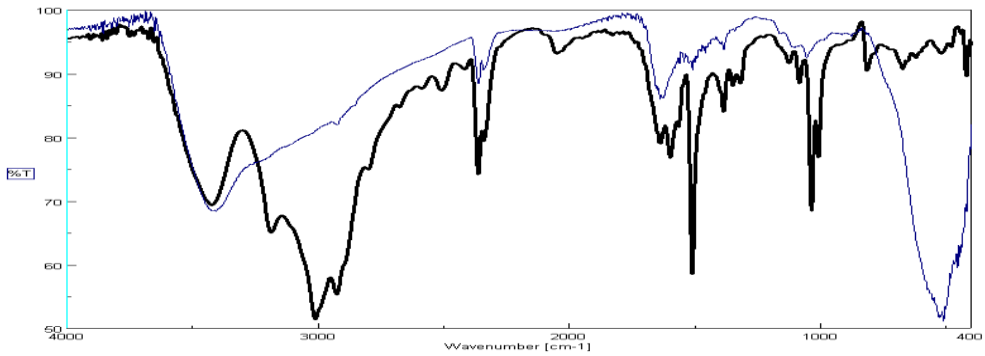
أولاً : مطيافية الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Mn\ (TMADEH)Cl_2].2H_2O$:

نورد في الشكل (8) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد [Mn $(TMADEH)Cl_2].2H_2O$فمن خلال مقارنته مع طيف المرتبطة الحرة (TMADEH) الشكل (3-a) ، حيث يلاحظ انزياح لعصابة الامتصاص التابعة لامتطاط الرابطة (C=N) من القيمة ($1636\ cm^{-1}$) في المرتبطة ، إلى القيمة ($1628\ cm^{-1}$) في المعقد، مما يدل على حدوث التساند في المواقع المذكورة .

مما سبق يمكن القول بأن تساند الأيون المعدني Mn^{2+} مع المرتبطة (TMADEH) يمكن أن يتم من خلال ذرات نتروجين مجموعة الأزوميثين (C=N) .



الشكل (8) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد$[Mn\ (TMADEH)Cl_2].2H_2O$

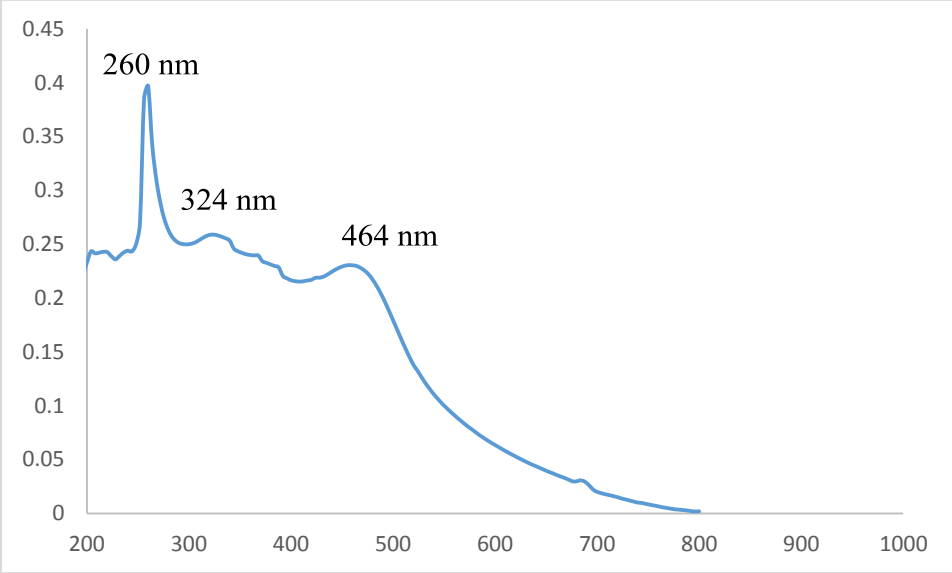


الشكل (9) مطابقة بين طيف المرتبطة ومعقد $[Mn\ (TMADEH)Cl_2].2H_2O$

ثانيـــاً: مطيافيـــة الأشـــعة المرئيـــة و فـــوق البنفســـجية للمعقـــد [Mn (TMADEH)Cl2].2H2O :

نلاحظ في طيف الأشعة فوق البنفسجية للمعقد $[Mn\ (TMADEH)Cl_2].2H_2O$ الشكل (10) وجود قمتين الأولى تقع عند (λ_{max} =260 nm) وهي عائدة للانتقال الإلكتروني ($\pi \rightarrow \pi *$) نتيجة لاحتواء المعقد على روابط ثنائية في (C=N)، في حين أن القمة الثانية والتي تقع عند(λ_{max} = 324 nm) وهي عائدة للانتقال الالكتروني ($n \rightarrow \pi *$) نتيجة لوجود أزواج الكترونية حرة موجودة على نتروجين مجموعة الأزوميتين مع المعدن والتي انزاحت نحو الأطوال الموجية الأكبر، ووجود قمة عند

(λ_{max} = 464 nm) عائدة لانتقال d-d ، مقارنة مما هو عليه في حالة المرتبطة الحرة (TMADEH) الشكل (4) وذلك نتيجة التساند مع أيونات الشاردة المعدنية .



الشكل (10) طيف (UV-Visbil) لمعقد $[Mn\ (TMADEH)Cl_2].2H_2O$

ثالثاً: قياس الناقلية الكهربائية والكشف عن الكلور للمعقد $[Mn\ (TMADEH)Cl_2].2H_2O$:

- قمنا بقياس الناقلية الكهربائية حيث كانت تساوي $4.5\ \mu.s$ وهذا يدل على أن المعقد غير كهرليتي.
- ومن خلال الكشف عن الكلور لم يتشكل راسب أبيض في الكرة الخارجية وبتخريب المعقد بإضافة حمض الأزوت ثم إضافة نترات الفضة ظهر راسب أبيض مما يدل على على وجود الكلور في كرة التساند الداخلية.

رابعاً: تحديد المحتوى المعدني في المعقدات:

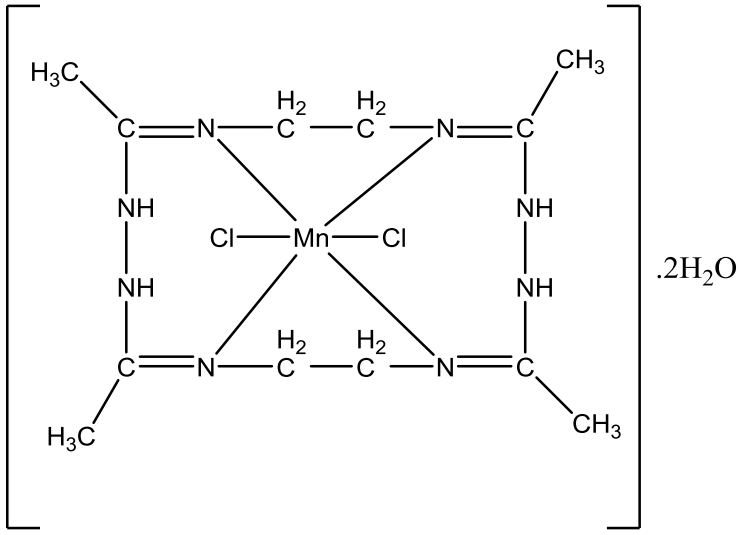
بنفس الطريقة السابقة تم حساب النسبة المئوية النظرية وكانت تساوي: 12.5%

والنسبة المئوية العملية وكانت تساوي:11.45%

وهذا يؤكد أن معقد المنغنيز هو معقد أحادي النوى ويملك الصيغة **[Mn (TMADEH)Cl_2].2H_2O**

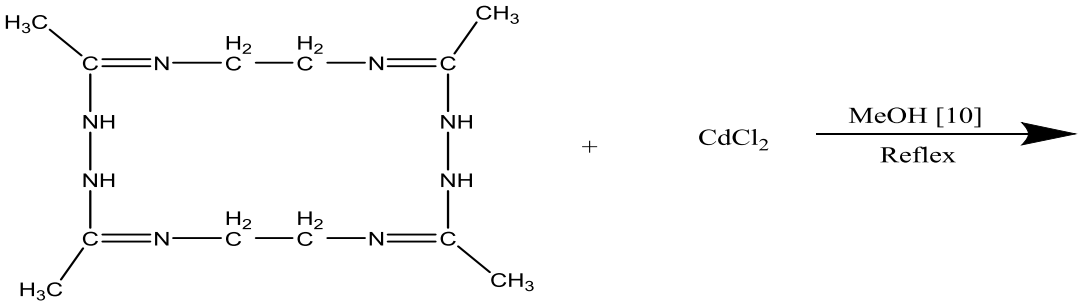
واعتماداً على الدراسة الطيفية السابقة والخصائص الفيزيائية للمعقد المحضر نقترح له الصيغة:

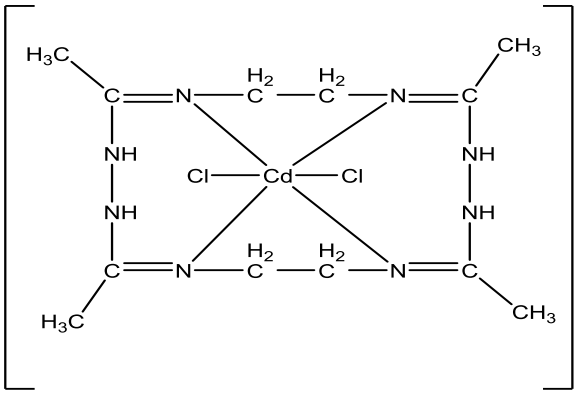
[Mn (TMADEH)Cl_2].2H_2O والمعقد سداسي التساند و يملك بنية ثماني وجوه.



ثالثا: دراسة معقد الكادميوم:

تم اصطناع معقد الكادميوم [Cd (TMADEH) Cl_2] وفق التفاعل الأتي :





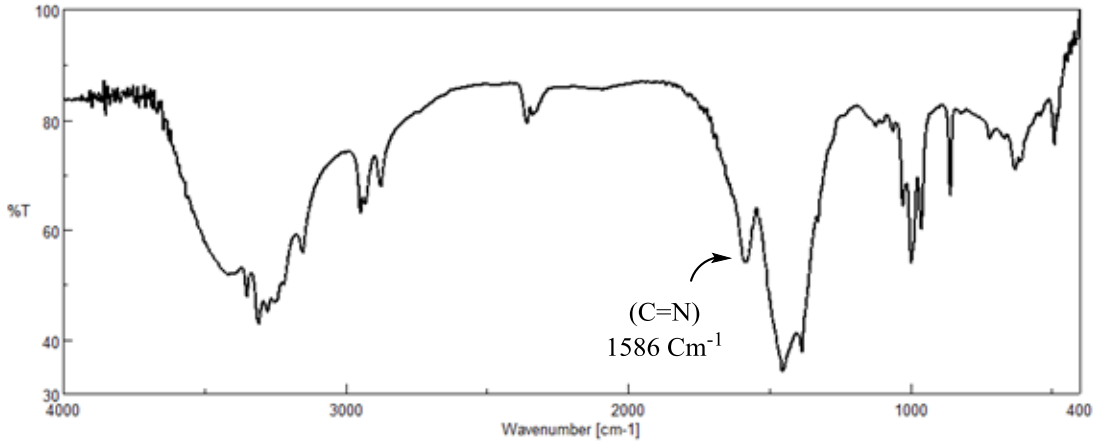
وتمت دراسة بنية المعقد المقترحة من خلال مطيافيات (UV-ViS , FT-IR) :

أولاً : مطيافية الأشعة تحت الحمراء للمعقد [Cd (TMADEH) Cl_2]:

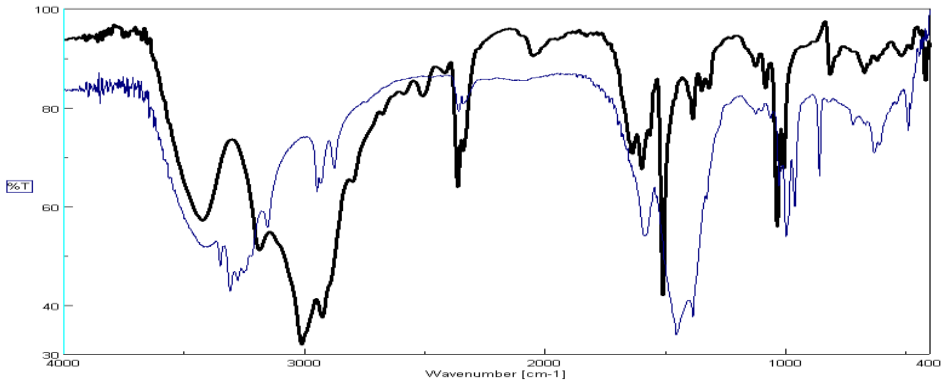
نورد في الشكل (11) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد [Cd (TMADEH) Cl_2] فمن خلال مقارنته مع طيف المرتبطة الحرة (TMADEH) الشكل (3-a) ، حيث يلاحظ انزياح لعصابة الامتصاص التابعة لامتطاط الرابطة (C=N) من القيمة (1636

(cm^{-1}) في المرتبطة ، إلى القيمة إلى القيمة ($1586\ cm^{-1}$) في المعقد مما يدل على حدوث التساند في المواقع المذكورة .

مما سبق يمكن القول بأن تساند الأيون المعدني Cd^{2+} مع المرتبطة (TMADEH) يمكن أن يتم من خلال ذرات نتروجين مجموعة الأزوميثين (C=N) .



الشكل (11) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد[Cd (TMADEH) Cl_2]

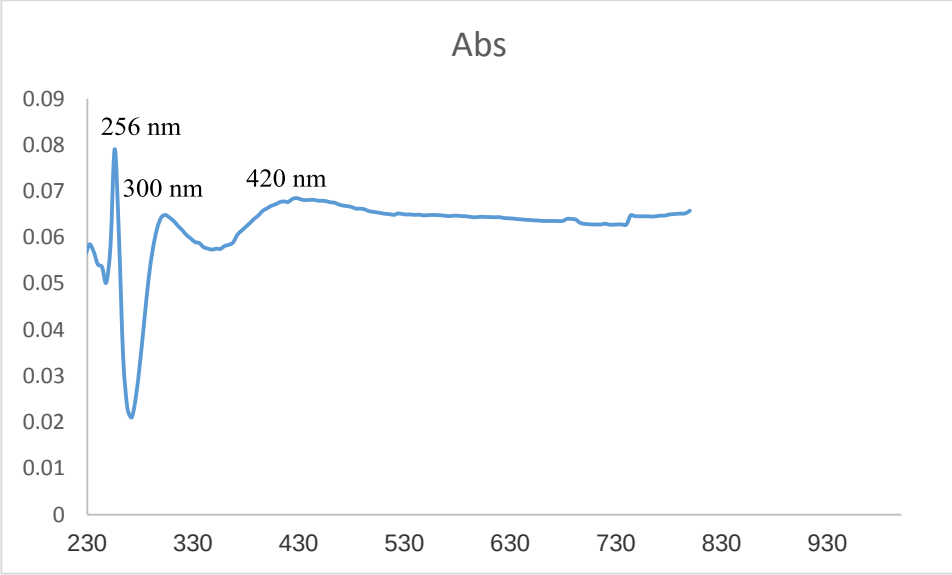


الشكل (12) مطابقة بين طيف المرتبطة ومعقد [Cd (TMADEH) Cl_2]

ثانياً: مطيافية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية للمعقد [Cd (TMADEH) Cl2] :

نلاحظ في طيف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية للمعقد [Cd (TMADEH) Cl_2] الشكل (13) وجود قمتين الأولى تقع عند (λ_{max} =256 nm) وهي عائدة للانتقال الإلكتروني ($\pi \rightarrow \pi *$) نتيجة لاحتواء المعقد على روابط ثنائية في (C=N)، في حين أن القمة الثانية والتي تقع عند

(λ_{max} = 300 nm) وهي عائدة للانتقال الالكتروني ($n \rightarrow \pi *$) نتيجة لوجود أزواج الكترونية حرة موجودة على نتروجين مجموعة الأزوميتين مع المعدن والتي انزاحت نحو الأطوال الموجية الأعلى، ووجود قمة عند (λ_{max} = 420 nm) عائدة لانتقال d-d مقارنة مما هو عليه في حالة المرتبطة الحرة (TMADEH) الشكل (4) وذلك نتيجة التساند مع أيونات الشاردة المعدنية .



الشكل (13) طيف (UV-Visbil) لمعقد [Cd (TMADEH) Cl_2]

ثالثاً: قياس الناقلية الكهربائية والكشف عن الكلور للمعقد [Cd (TMADEH) Cl_2]:

- قمنا بقياس الناقلية الكهربائية حيث كانت تساوي 75 $\mu.s$ وهذا يدل على أن المعقد غير كهرليتي.
- ومن خلال الكشف عن الكلور لم يتشكل راسب أبيض في الكرة الخارجية وبتخريب المعقد بإضافة حمض الأزوت ثم إضافة نترات الفضة ظهر راسب أبيض مما يدل على على وجود الكلور في كرة التساند الداخلية.

رابعاً: تحديد المحتوى المعدني في المعقدات:

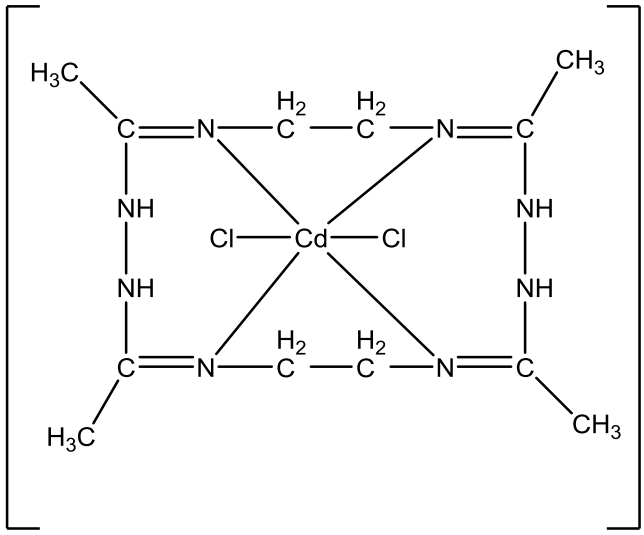
وبنفس الطريقة السابقة تم حساب النسبة المئوية النظرية وكانت تساوي: % 24.24

والنسبة المئوية العملية وكانت تساوي:% 24.26

وهذا يؤكد أن معقد الكوبالت هو معقد أحادي النوى ويملك الصيغة **[Cd (TMADEH) Cl_2]**

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

[Cd (TMADEH) Cl_2] و المعقد سداسي التساند ويملك بنية ثماني وجوه.



الجدول (5): التواترات الأساسية في أطياف (FT-IR) للمركبات المحضرة

Comp.	N-H $\bar{\upsilon}$(Cm^{-1})	(C=N) $\bar{\upsilon}$(Cm^{-1})	C-N-H $\bar{\upsilon}$(Cm^{-1})	CH_3 bend $\bar{\upsilon}$(Cm^{-1})	CH_2 bend $\bar{\upsilon}$(Cm^{-1})
TMADEH	3185	1636 1575	1506	1385	1348
[Zr (TMADEH)Cl_2] $Cl_2.2H_2O$	3208	1619 1578	1509	1384	1348
[Mn (TMADEH)Cl_2].$2H_2O$	-	1628	1509	1384	1339
[Cd (TMADEH) Cl_2]	3151	1586	-	1348	1340

الجدول (6) الامتصاصات فوق البنفسجية والمرئية للمركبات المحضرة:

Comp.	$\pi \rightarrow \pi *$	$n \rightarrow \pi *$	*d-d*
TMADEH	264 nm	296 nm	------
[Zr (TMADEH)Cl_2] Cl_2.2H_2O	260 nm	290 nm	------
[Mn (TMADEH)Cl_2].2H_2O	260 nm	324 nm	464
[Cd (TMADEH) Cl_2]	256 nm	300 nm	420

الجدول (7) : نتائج تحديد المحتوى المعدني في المعقدات:

Comp.	**Metal ratio**	
	Calculated %	**(Found) %**
Zr (TMADEH)Cl2] Cl2. .2H2O	17.76	16.60
[Mn (TMADEH)Cl2].2H2O	12.5	11.45
[Cd (TMADEH) Cl2]	24.24	24.26

الجدول (8) نتائج قياس الناقلية الكهربائية المولية للمعقدات المحضرة :

Comp.	**الناقلية الكهربائيةالمولية ($\Omega^{-1}.Cm^2.mol^{-1}$)**
Zr (TMADEH)Cl_2] Cl_2. .2H_2O	190
[Mn (TMADEH)Cl_2].2H2O	4.5
[Cd (TMADEH) Cl_2]	75

5 النتائج:

1) تم اصطناع مرتبطة حلقية جديدة تترا (ميتيل أزوميتين) –ثنائي ايتلين هيدرازيد (TMADEH) من النمط N_4.

2) تم اصطناع ثلاث معقدات جديدة لأيونات الزركونيوم والمنغنيز والكادميوم.

3) أظهرت دراسة الناقلية الكهربائية لمعقد الزركونيوم أنه ينتمي إلى الكهرليتات ثلاثية الأيونات، في حين أن معقدي المنغنيز والكادميوم غير كهرليتية.

4) أظهرت دراسة كل من المرتبطة والمعقدات المحضرة من خلال مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية (U V-Vis) توافقها مع الصيغ المقترحة للمعقدات المحضرة .

المراجع:

1. Vigato PA, Tamburini S, Bertolo L. The development of compartmental macrocyclic Schiff bases and related polyamine derivatives. Coordination Chemistry Reviews. 2007 Jun 1;251(11-12):1311-492.

2. Mewis RE, Archibald SJ. Biomedical applications of macrocyclic ligand complexes. Coordination Chemistry Reviews. 2010 Aug 1;254(15-16):1686-712.

3. Korybut-Daszkiewicz B, Bilewicz R, Woźniak K. Tetraimine macrocyclic transition metal complexes as building blocks for molecular devices. Coordination Chemistry Reviews. 2010 Aug 1;254(15-16):1637-60.

4. Kamboj M. Macrocyclic Metal Complexes: Synthesis and Characterization.

5. Aiyelabola T, Jordaan J, Otto D, Akinkunmi E. Syntheses, Characterization, Antimicrobial Activity and Extraction Studies of Tetraaza Macrocyclic/Linear Schiff Bases Derived from Benzene-1, 4-Dicarboxaldehyde and Their Coordination Compounds. Advances in Biological Chemistry. 2021 May 11;11(3):79-105.

6. Shanker K, Rohini R, Ravinder V, Reddy PM, Ho YP. Ru (II) complexes of N_4 and N_2O_2 macrocyclic Schiff base ligands: Their antibacterial and antifungal studies. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2009 Jul 1;73(1):205-11.

7.Chandra S, Tyagi M, Agrawal S. Spectral and antimicrobial studies on tetraaza macrocyclic complexes of PdII, PtII, RhIII and IrIII metal ions. Journal of Saudi Chemical Society. 2011 Jan 1;15(1):49-54.

8. Khan S, Nami SA, Siddiqi KS. Synthesis, spectroscopic and thermal studies of transition metal complexes derived from benzil and diethylenetriamine. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2007 Oct 1;68(2):269-74.

تصنيف النقاط الثابتة والتشعبات في المنظومات الديناميكية ثنائية البعد

يوسف كاجان* أ.د حامد عباس ** د. كامل محمد ***

***طالب دراسات عليا(دكتوراه) في قسم الرياضيات– كلية العلوم– جامعة البعث**

****** أستاذ دكتور في قسم الرياضيات– كلية العلوم – جامعة البعث**

******* دكتور في قسم الرياضيات– كلية العلوم – جامعة البعث**

الملخص:

لنظرية التشعب دور رئيسي في دراسة الاستقرار البنيوي للمنظومات الديناميكية التي تتم دراستها في المجالات المختلفة للعلوم والهندسات والعلوم الاجتماعية.

هذا البحث هو تمديد لعملنا السابق على التشعبات. حيث ننتقل من منظومات أحادية البعد إلى ثنائية البعد، ما زلنا نبحث في تلك النقاط الثابتة التي يمكن إنشاؤها أو تدميرها أو زعزعة استقرارها عند تغير قيم الوسيط.

النقاط الثابتة التي تمت مناقشتها سابقاً لها مماثل في بعدين (وفي الواقع ، في جميع الأبعاد). ومع ذلك اتضح أنه لا يحدث شيء جديد حقًا عند إضافة المزيد من الأبعاد.

نقدم في هذا البحث دراسة لنقاط توازن المنظومات الديناميكية غير الخطية بشكل عام، والتشعبات الحاصلة في المنظومة ثنائية البعد من خلال دراسة المنظومات الخطية الموافقة لها في جوار نقاط التوازن.

الكلمات مفتاحية:

تشعب العقدة السرجية، الأشكال الناظمية، التشعب الحرج، تشعب المذراة، التوابع العديمة.

Classification of Fixed Points and Bifurcations in Two -Dimensional Dynamical Systems

Abstract:

Bifurcations theory has a key role in the study of structural stability of dynamical systems encountered in various branches of scientific fields as humanities, engineering, social science, etc.

This research is an extension of our previous work on bifurcations. As we move from one-dimensional to two-dimensional systems, we are still looking at those fixed points that can be created, destroyed, or destabilized as parameters are varied.

The bifurcations of fixed points discussed previously have analogs in two dimensions (and, in fact, in all dimensions). However it turns out that nothing new really happens when you add more dimensions.

In this research, we present a study of the equilibrium points of nonlinear dynamic systems in general, and the bifurcations occurring in the two-dimensional system by studying the corresponding linear systems in the vicinity of the equilibrium points.

Key words: Saddle-Node Bifurcation, Transcritical Bifurcation, Normal Form, Pitchfork Bifurcation, nullclines.

مقدمة:

يكون التدفق في فضاءات الحالة أحادية البعد موجه بشكل دقيق، حيث يتم إجبار جميع المسارات على التحرك بشكل مطرد أو البقاء ثابتة. أما في فضاءات الحالة ذات الأبعاد الأعلى، يكون للمسارات مجال أكبر للمناورة، ولذلك يصبح من الممكن وجود نطاق أوسع للسلوك الديناميكي. نناقش في هذه الورقة المنظومات الخطية ذات البعدين، والتي تلعب دورًا مهمًا في تصنيف النقاط الثابتة للمنظومات غير الخطية في المقطع الأول. أما في المقطع الثاني نناقش الخصائص العامة للمنظومات غير الخطية ثنائية الأبعاد، بناء على معرفتنا بالمنظومات الخطية. المقطع الثالث هو تمديد لعملنا السابق على التشعبات. حيث ننتقل من منظومات أحادية البعد إلى ثنائية البعد لنناقش التشعبات الحاصلة فيها[Kuznetsov 1997].

1- تصنيف نقاط التوازن للمنظومات الخطية:

نعرف المنظومة الخطية ذات بعدين بأنها من الشكل

$$\begin{aligned} x' &= a\,x + b\,y \\ y' &= c\,x + d\,y \end{aligned} \qquad (1)$$

حيث a,b,c,d ثوابت. تكتب هذه المنظومة بالشكل المصفوفي $X' = A\,X$ حيث

$$A = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix},\ X = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

ندرس الحالة العامة للمصفوفة 2×2، بهدف تصنيف كل صور الحالة الممكنة. نلاحظ أن الحل الصفري هو نقطة توازن لأي مصفوفة مختارة A. ننظر لحل المعادلة $X' = A\,X$ على أنها مسارات تتحرك في المستوي (x,y). تعطى المعادلة المميزة

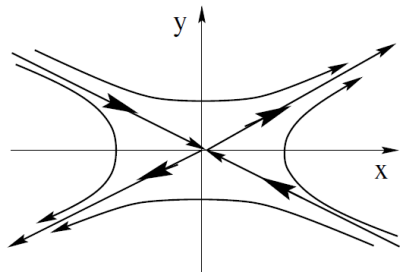
للمصفوفة A بالصيغة $\lambda^2 - \tau\lambda + \Delta = 0$ حيث $\Delta = \det(A) = ad - bc$ ، $\tau = trace(A) = a + d$ ويعطى الحلان (القيم الذاتية) بالصيغة

$$\lambda_1 = \frac{\tau + \sqrt{\tau^2 - 4\Delta}}{2} \ , \ \lambda_2 = \frac{\tau - \sqrt{\tau^2 - 4\Delta}}{2}$$

حيث $(\lambda - \lambda_1)(\lambda - \lambda_2) = \lambda^2 - \tau\lambda + \Delta = 0$.

أنواع نقاط التوازن للقيم الذاتية الحقيقية:

1- حالة القيم الذاتية والأشعة الذاتية حقيقية وتحقق $\lambda_1 > 0, \ \lambda_2 < 0$ أو $\lambda_1 < 0, \ \lambda_2 > 0$: تدعى نقطة التوازن نقطة سرجية، تمتلك لوحة فضاء الحالة للمنظومة الخطية متنوعتين موجهتين عبر الأشعة الذاتية إحداهما مستقرة وموافقة للقيمة الذاتية ذات الجزء الحقيقي السالب والثانية غير مستقرة موافقة للقيمة الذاتية ذات الجزء الحقيقي الموجب (الشكل 1).



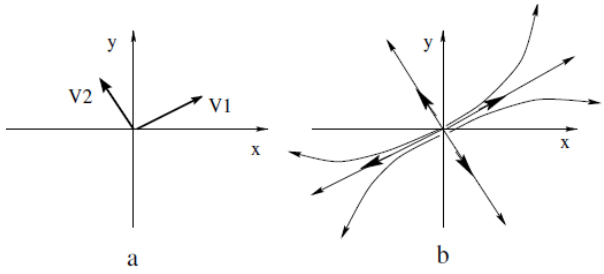
الشكل (1) – النقطة السرجية

2- حالة $\lambda_1 > 0, \ \lambda_2 > 0$: تدعى هنا نقطة التوازن عقدة غير مستقرة (non stable node) ويكون للمنظومة متنوعتين غير مستقرتين موجهتين باتجاه الأشعة الذاتية الشكل (2).

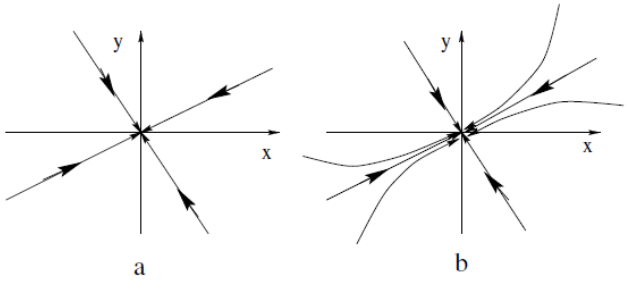
3- حالة $\lambda_1 < 0,\ \lambda_2 < 0$: تدعى نقطة التوازن بعقدة مستقرة stable node وبنفس الطريقة نجد لوحة فضاء الحالة الشكل (3).

حالة خاصة: عندما القيم الذاتية $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda$ نحنا أمام حالتين إما أن يوجد متجهان ذاتيان مستقلان مقابلين للقيمة الذاتية λ أو أن يوجد متجه ذاتي واحد فقط.

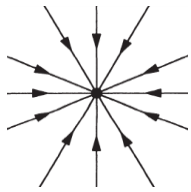
إذا كان $\lambda \neq 0$ تكون كل المسارات عبارة عن مستقيمات مارة من نقطة الأصل، وتسمى النقطة الثابتة بهذه الحالة عقدة نجمية (Star-node). الشكل(4). عندما $\lambda = 0$ فإن المستوي مليء بالنقاط ثابتة. أما بحال وجود شعاع ذاتي وحيد أي الفضاء الذاتي موافق لقيمة ذاتية وحيدة، مثال ذلك المصفوفة من الشكل $A = \begin{pmatrix} \lambda & b \\ 0 & \lambda \end{pmatrix}$ حيث $b \neq 0$، تمتلك هذه المصفوفة فضاء ذاتي ببعد واحد واتجاه ذاتي واحد (وهي $(1,0),(0,0)$). تدعى النقطة الثابتة بهذه الحالة بعقدة متحللة (degenerate-node). تظهر لوحة الحالة في الشكل (5) حيث تصبح كل المسارات موازية للاتجاه الذاتي عندما $t \to \mp\infty$.



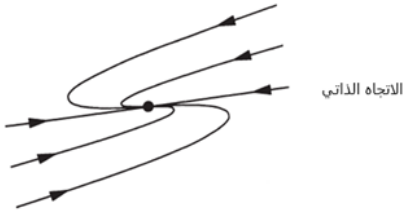
الشكل (2)- عقدة غير مستقرة



الشكل (3) - عقدة مستقرة

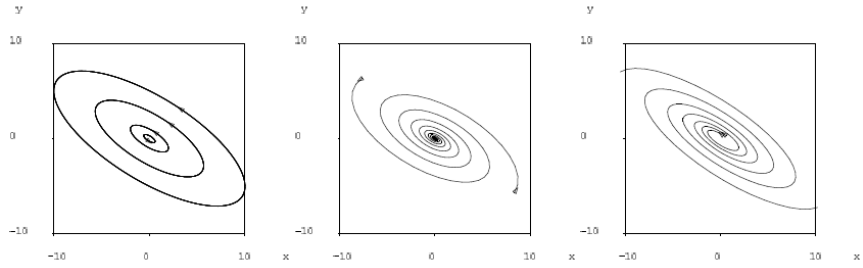


الشكل (4) عقدة نجمية



الشكل (5) عقدة متحللة

القيم الذاتية عقدية: حالة $\lambda_{1,2} = \pm i\ \beta$: تدعى نقطة التوازن بمركزية (Center) وتكون لوحة الفضاء مجموعة من القطوع الناقصية المتحدة بالمركز. وعندما $\lambda_{1,2} = \alpha \pm i\ \beta\ ; \alpha < 0$ تكون نقطة التوازن حلزونية مستقرة (Stable–Spiral) وعندما $\lambda_{1,2} = \alpha \pm i\ \beta\ ; \alpha > 0$ تكون حلزونية غير مستقرة (non–Stable–Spiral)، يسبب الجزء التخيلي للقيمة الذاتية دوران المسارات في لوحة فضاءالحالة الشكل 6.



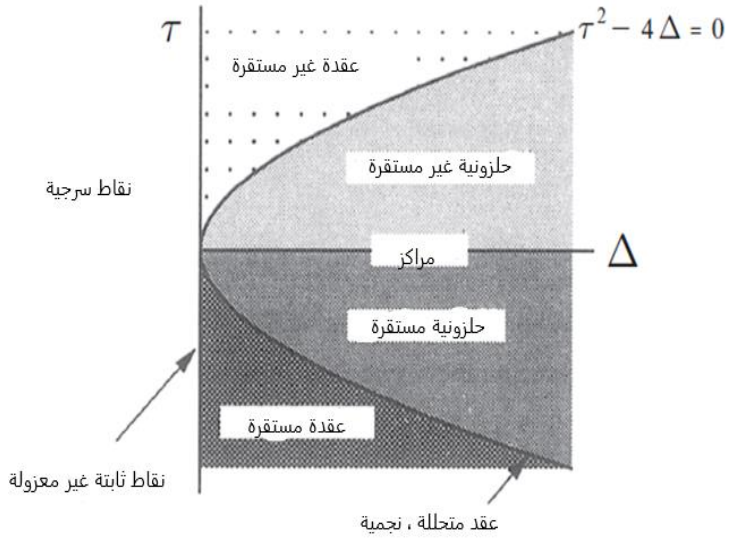
C– حلزون غير مستقر b– حلزون مستقرة a– نقطة مركزية

الشكل 6 لوحة الفضاء بحال القيم الذاتية عقدية

نتائج تصنيف نقاط التوازن للمنظومات الخطية:

يظهر المخطط (7) نوع واستقرار جميع النقاط الثابتة للمنظومات الديناميكية (1) .

إذا كانت $\Delta < 0$ ، فإن القيم الذاتية حقيقية ولها إشارات متعاكسة، وتكون النقطة الثابتة سرجية. إذا كانت $\Delta > 0$ فإن القيم الذاتية إما حقيقية ولها نفس الإشارة (العقد)، أو أعداد عقدية (حلزونية ومركزية). تحقق العقد $\tau^2 - 4\Delta > 0$ وتحقق الحلزونية $\tau^2 - 4\Delta < 0$. يتم تحديد استقرار العقد والحلزونية بواسطة τ . عندما تكون $\tau < 0$ ، تكون القيم الذاتية ذات أجزاء حقيقية سالبة، وبالتالي فإن النقطة الثابتة مستقرة. عندما $\tau > 0$ تصبح العقد والحلزونية غير مستقرة. القطع المكافئ $\tau^2 - 4\Delta = 0$ هو الحد الفاصل بين العقد والحلزونية، حيث تعيش العقد النجمية والمتحللة على هذا القطع المكافئ. كما تقع المراكز المستقرة طبيعياً على الحد الفاصل $\tau = 0$ ، حيث القيم الذاتية تخيلية بحته [Strogatz 2015].



(**الشكل 7**) تصنيف نقاط التوازن

إذا كانت $\Delta = 0$ ، فإن قيمة واحدة على الأقل من القيم الذاتية تكون صفرية. وبالتالي تكون الأصل نقطة ثابتة غير معزولة، وبهذه الحالة إما أن يوجد خط كامل من النقاط الثابتة، أو مستوى من النقاط الثابتة إذا كانت $A = 0$. يوضح الشكل (7) أن النقاط الثابتة السرجية والعقد والحلزونية هي الأنواع الرئيسية للنقاط الثابتة، التي تحدث في مناطق مفتوحة كبيرة من المستوى (Δ, τ). أما المراكز والنجوم والعقد المتحللة، والنقاط الثابتة غير المعزولة هي حالات حدودية تحدث على طول المنحنيات في المستوى (Δ, τ). تحدث المراكز بشكل شائع في المنظومات الديناميكية عديمة الاحتكاك المحافظة على الطاقة [Pomeau 1980].

مثال 1-1: منظومة روميو وجولييت:

روميو مغرم بجولييت، لكن في نسختنا من هذه القصة، جولييت متقلبة بالحب. كلما أحبها روميو، زادت رغبة جولييت في الهروب والاختباء. لكن عندما يصاب روميو بالإحباط ويتراجع، تبدأ جولييت في العثور عليه بشكل غريب. لتكن $R(t)$ نسبة حب روميو على كره روميو لجولييت في الوقت t. $J(t)$ نسبة حب جولييت على كره جولييت لروميو في الوقت t. تشير القيم الموجبة للنسب R, J إلى الحب، والسالبة إلى الكراهية. تعبر المنظومة غير الخطية التالية طقس الحب للعشاق [Strogatz 1988] .

$$R' = a R + b J$$
$$J' = b R + a J$$

حيث $a < 0, b > 0$. مقياس للحذر a (كل منهم يحاول تجنب رمي نفسه على الآخر) و b مقياس للاستجابة (كل واحد منهما متحمس للآخر).

تكتب المصفوفة الموافقة للمنظومة بالشكل $A=\begin{pmatrix} a & b \\ b & a \end{pmatrix}$

وفيها $\tau^2-4\Delta=4b^2>0$, $\Delta=\lambda_1.\lambda_2=a^2-b^2$, $\tau=\lambda_1+\lambda_2=2a<0$. القيم المتجهات الذاتية الموافقة

$$\lambda_1=a+b\ , v_1=(1,1) \quad , \quad \lambda_2=a-b\ , v_1=(1,-1)$$

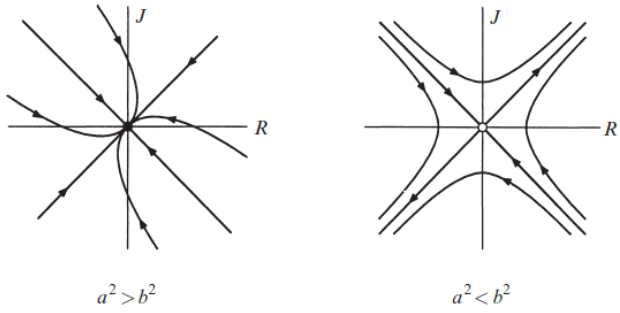
تكون النقطة الثابتة $(R,J)=(0,0)$ سرجية إذا كان $\Delta=\lambda_1.\lambda_2<0\Rightarrow a^2<b^2$.

وتكون عقدة مستقرة عندما $\Delta=\lambda_1.\lambda_2>0\Rightarrow a^2>b^2$.

عندما نقطة الأصل سرجية يكون $\lambda_1>0,\lambda_2<0$ يولد الشعاع الذاتي $v_1=(1,1)$ المتنوعة غير المستقرة ويولد $v_2=(1,-1)$ المتنوعة المستقرة. وإذا كانت نقطة الأصل عقدة مستقرة يكون $\lambda_1<0,\lambda_2<0$ يولد الشعاعان الذاتيان $v_1=(1,1),v_2=(1,-1)$ المتنوعات المستقرة، وبما أن $\lambda_1<\lambda_2$ تكون المسارات مماسة للاتجاه الذاتي الأبطأ $v_1=(1,1)$.

يوضح الشكل (8) صورة الحالة للحالتين. إذا كانت $a^2>b^2$ تتلاشى العلاقة دائمًا بسبب اللامبالاة المتبادلة. إذا كان $a^2<b^2$، فإن العشاق يكونون أكثر جرأة، أو ربما أكثر حساسية تجاه بعضهم البعض. الآن العلاقة متفجرة. اعتمادًا على مشاعرهم في البداية، علاقتهم إما أن تصبح عيد حب أو حرب. في كلتا الحالتين، تتقارب جميع

المسارات من المستقيم $R=J$، لذا فإن مشاعرهم متبادلة.



الشكل 8: $a^2 > b^2$ عقدة مستقرة – $a^2 < b^2$ سرجية .

2- لوحة فضاء الحالة:

في المنظومات غير الخطية، لا أمل عادةً في إيجاد المسارات بشكل تحليلي، حتى عندما تتوفر الصيغ الصريحة، غالبًا ما تكون معقدة للغاية. وبدلا من ذلك سنحاول تحديد السلوك النوعي للحلول. ويكون هدفنا الأول هو إيجاد صورة فضاء الحالة مباشرة من خصائص متجه الحقل للمنظومة.

تعريف التوابع العديمة (nullclines): هي المنحنيات التي تحقق $x^{\square} = 0$ أو $y^{\square} = 0$ وتشير هذه الخطوط إلى المواضع التي يكون فيها التدفق أفقي أو عمودي.

الإرجاع لمنظومة خطية Linearization:

تكون لوحة فضاء الحالة للمنظومة الخطية بجوار نقطة التوازن الصفرية مشابهة للوحة غير الخطية بجوار نقطة التوازن (x^*, y^*) طالما أن النقطة الثابتة ليست من الحالات الحدودية أي إذا كانت النقطة الثابتة سرجية أو عقدة أو حلزونية للمنظومة الخطية فإنها تكون كذلك للمنظومة غير الخطية [Andronov 1973]. أما في حالة النقطة الثابتة حدودية (مركزية– عقدة متحللة– نجمية– غير معزولة) فمن الممكن أن تتغير من خلال الحدود غير الخطية الصغيرة. هذا ما تناقشه الأمثلة التالية:

مثال 1-2: بفرض أن المنظومة

$$\begin{aligned} x' &= -x + x^3 \\ y' &= -2y \end{aligned} \qquad (2)$$

لها النقاط الثابتة التالية $(0,0)\,,(0,1),(0,-1)$. المصفوفة اليعقوبية للمنظومة هي

$$A = \begin{pmatrix} -1+3x^2 & 0 \\ 0 & -2 \end{pmatrix}$$

إن نقطة الأصل عقدة مستقرة لأن $\lambda_1 = -1, \lambda_2 = -2$. أما النقطتان $(0,1),(0,-1)$ فهما سرجيتان لأن $\lambda_1 = 2, \lambda_2 = -2$. وبما أن النقاط الثابتة ليست حدودية فإن النقاط الثابتة للمنظومة غير الخطية لها نفس النتيجة. يمكن استنتاج هذا من أجل المنظومة غير الخطية من خلال التوابع العديمة كما يلي: المواضع التي يكون فيها التدفق عمودي (x التوابع العديمة) تحقق

$$x' = 0\left(\uparrow\downarrow\right): -x + x^3 = 0 \Rightarrow x = 0, x = \pm 1$$

نناقش المعادلة الثانية :

$$\begin{aligned} y' > 0 \Rightarrow -2y > 0 \Rightarrow y < 0 \left(\uparrow\right) \\ y' < 0 \Rightarrow -2y < 0 \Rightarrow y > 0 \left(\downarrow\right) \end{aligned}$$

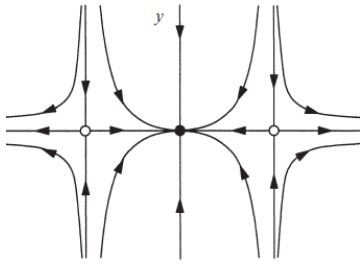
هذه النتيجة محققة من أجل كل النقاط الثابتة حيث أن في اتجاه محور التراتيب كل المسارات تتجه للاضمحلال. أما المواضع التي يكون فيها التدفق أفقي (y الخطوط الوهمية) تحقق

$$y' = 0(\quad): -2y = 0 \Rightarrow y = 0$$

نناقش المعادلة الأولى: $x' = -x(x^2 - 1) = x(x-1)(x+1)$

$$x > 1 \Rightarrow x' > 0 \ (\rightarrow)$$
$$0 < x < 1 \Rightarrow x' < 0 \ (\leftarrow)$$
$$-1 < x < 0 \Rightarrow x' > 0 \ (\rightarrow)$$
$$x < -1 \Rightarrow x' > 0 \ (\leftarrow)$$

وتكون لوحة فضاء الحالة للمنظومة بالشكل (9) التالي:



الشكل 9: لوحة فضاء الحالة للمنظومة (2)

مثال 2-2: يوضح هذا المثال كيف أن الحدود غير الخطية الصغيرة يمكن أن تغير النقطة الثابتة المركزية إلى حلزونية. لتكن المنظومة

$$\begin{aligned} x' &= -y + a\,x(x^2 + y^2) \\ y' &= x + a\,y(x^2 + y^2) \end{aligned} \qquad (3)$$

حيث a وسيط. لنثبت أن المنظومة الخطية لا تعطي تنبأ صحيح حيث تظهر الخطية أن نقطة الأصل مركزية من أجل كل قيم الوسيط a، بينما تكون نقطة الأصل حلزونية مستقرة إذا كان $a < 0$ و حلزونية غير مستقرة إذا كان $a > 0$. للحصول على الخطية بجوار النقطة الثابتة $(x^*, y^*) = (0,0)$. نحسب المصفوفة اليعقوبية

$$A=\begin{pmatrix}0 & -1\\ 1 & 0\end{pmatrix}$$

ونجد $\tau=a+d=0,\ \Delta=ad-bc=1>0$، لذلك تكون الأصل دائمًا مركزاً، وفقًا للخطية. لتحليل المنظومة غير الخطية، نقوم بتغيير المتغيرات إلى الإحداثيات القطبية. حيث $x=r\cos\theta\ \ y=r\sin\theta$. نلاحظ $x^2+y^2=r^2$، إذن $x\,x'+y\,y'=r\,r'$. وبتعويض x' و y' نجد:

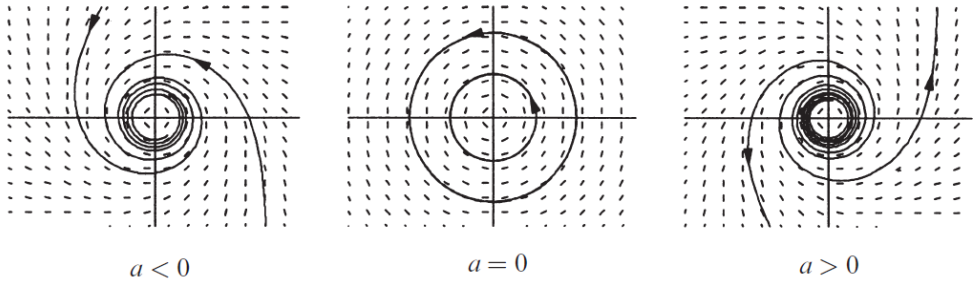
$$r\,r'=x\left(-y+ax\left(x^2+y^2\right)\right)+y\left(x+ay\left(x^2+y^2\right)\right)=a\left(x^2+y^2\right)^2=a\,r^4$$

ومنه $r'=a\,r^3$، أما $\theta'=\dfrac{x\,y'-y\,x'}{r^2}$ وبعد تعويض x' و y' نجد $\theta'=1$. تصبح المنظومة في الإحداثيات القطبية بالشكل:

$$r'=a\,r^3$$
$$\theta'=1$$

يتم تحليل المنظومة بسهولة، تدور جميع المسارات حول الأصل بسرعة زاوية ثابتة $\theta'=1$. وتعتمد الحركة الشعاعية على قيمة الوسيط a، كما هو موضح في الشكل (10).

إذا كان $a<0$، نجد $r(t)\to 0$ عندما $t\to\infty$. في هذه الحالة تكون نقطة الأصل حلزونية مستقرة. نلاحظ أن الاضمحلال بطيء للغاية (الشكل 10). إذا كانت $a=0$، نجد $r(t)=r_0$ لكل t والأصل هو المركز. أخيراً، إذا كانت $a>0$، نجد $r(t)\to\infty$، وتكون نقطة الأصل حلزونية غير مستقرة. وبالمثل، يمكن أن تتغير النقاط الثابتة النجمية والعقد المتحللة من خلال الحدود اللاخطية الصغيرة، على عكس المراكز، فإن استقرارها لا يتغير. على سبيل المثال، قد تتغير النقاط الثابتة النجمية المستقرة إلى حلزونية مستقرة



الشكل 10: لوحة فضاء الحالة للمنظومة (3)

ولكن لا تتغير إلى حلزونية غير مستقر. بالنظر إلى تصنيف المنظومات الخطية في الشكل (7): تقع النقاط الثابتة النجمية والعقد المتحللة في المنطقة المستقرة أو غير المستقرة ، بينما تقع المراكز بين الاستقرار وعدم الاستقرار [Strogatz 2015].

3- التشعبات:

ماذا نعني بالضبط بالتشعب؟ يبين التعريف المعتاد لمفهوم "التكافؤ الطبولوجي" أنه في حال تغيرت البنية الطبولوجية للوحة فضاء الحالة عند تغير قيم الوسيط نقول أن التشعب قد حدث. والتغيرات المتوقعة هي التغير في عدد أو نوع الاستقرار للنقاط الثابتة أو المدارات المغلقة [Devaney (1989)] .

تحدثنا في مقالة سابقة عن النقاط الثابتة الحاصلة في بعد واحد. هذه النقاط لها مماثل في بعدين (وفي الواقع ، في جميع الأبعاد). وقد اتضح أنه لا يحدث شيء جديد حقًا عند إضافة المزيد من الأبعاد، كل الأفعال تقتصر على فضاء جزئي أحادي البعد تحدث على طوله التشعبات، بينما في الأبعاد الإضافية يكون التدفق إما جاذب أو نافر. لنناقش التشعبات الحاصلة في منظومة ثنائية البعد.

3-1- تشعب العقدة السرجية

تشعب العقدة السرجية هو الآلية الأساسية لنشوء واختفاء النقاط الثابتة، ويمكن شرح ذلك من خلال المثال النموذجي التالي في فضاء ثنائي البعد:

$$\begin{aligned} x' &= \mu - x^2 \\ y' &= -y \end{aligned} \tag{4}$$

ناقشنا سلوك التشعب للمعادلة الأولى سابقاً في المنظومة ذات بعد واحد [يوسف 2024]. لهذه المنظومة نقطتان ثابتتان هما $\left(\sqrt{\mu},0\right), \left(-\sqrt{\mu},0\right)$. يعطى معامل الاستقرار من خلال المصفوفة اليعقوبية

$$J(x,y)=\begin{pmatrix} -2x & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

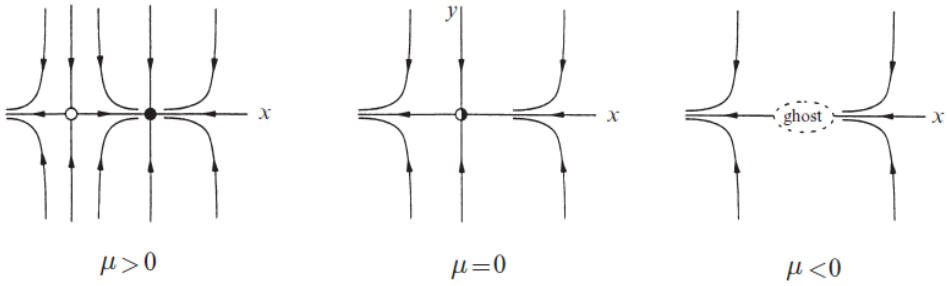
لأجل $\mu>0$ نجد $J\left(\sqrt{\mu},0\right)=\begin{pmatrix} -2\sqrt{\mu} & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ وتكون النقطة الثابتة $\left(\sqrt{\mu},0\right)$ مستقرة لأن لها قيمتان ذاتيتان هما $-2\sqrt{\mu},-1$ حقيقيتان و سالبتان. أما القيم الذاتية للنقطة $\left(-\sqrt{\mu},0\right)$ هما $2\sqrt{\mu},-1$ وهذه النقطة سرجية .

عندنا $\mu=0$ نجد $J\left(0,0\right)=\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ وتكون النقطة الثابتة $\left(0,0\right)$ نصف مستقرة لأن لها قيمتان ذاتيتان هما $0,-1$، وعندما $\mu<0$ لا يوجد نقاط ثابتة.

تنهار الحركة في الاتجاه y بشكل كبير. يوضح الشكل (11) وجود نقطتين ثابتتين للمنظومة (4)، هما العقدة المستقرة عند $\left(x^*,y^*\right)=\left(\sqrt{\mu},0\right)$ والسرجية عند

$\left(x^*,y^*\right)=\left(-\sqrt{\mu},0\right)$ حيث تتجه المسارات الواقعة في المنطقة $\left\{(x,y):x>-\sqrt{\mu}\right\}$ إلى العقدة المستقرة .عند تناقص μ ، تقترب العقدتان من بعضهما البعض، ثم يلتقيان عندما $\mu=0$ وتغير نقطة الأصل استقرارها ويقع عندها تشعب العقدة السرجية، تختفيان أخيرًا عندما $\mu<0$ وتهرب جميع المسارات إلى اللانهاية.

تستمر النقاط الثابتة بعد اختفاءها بالتأثير على التدفق مولدة ما يسمى منطقة الشبح (ghost) والتي تشبه منطقة عنق الزجاجة حيث تمتص المسارات وتأخرها قبل السماح بمرورها إلى الجانب الآخر. الوقت الذي تقضيه المسارات في عنق الزجاجة بشكل عام هو من المرتبة $\left(\mu-\mu_c\right)^{-1/2}$، حيث μ_c هي القيمة التي يحدث عندها تشعب العقدة السرجية. تمت مناقشة بعض تطبيقات قانون القياس هذا في فيزياء المادة المكثفة من قبل الباحثين ويستر فيلتوستر وغاتسفي 1989.



الشكل (11) التشعب السرجي

3-2- التشعب الحرج (Transcritical):

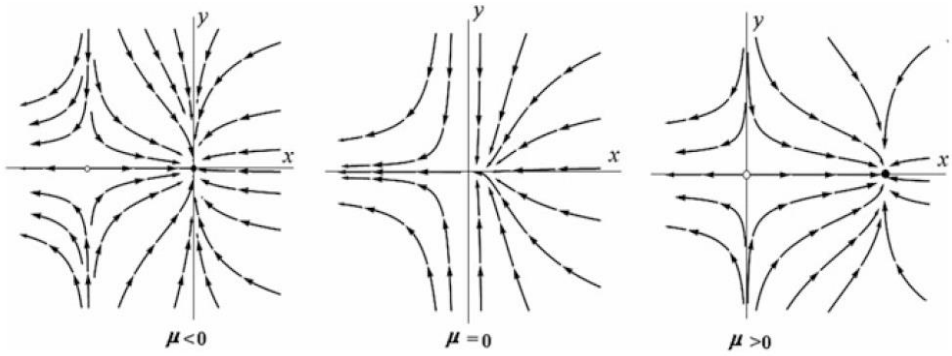
لتكن المنظومة ثنائية البعد

$$\begin{aligned} x' &= \mu x - x^2 \quad ; \mu \in \mathbb{R} \\ y' &= -y \end{aligned} \tag{5}$$

لهذه المنظومة نقطتان ثابتتان دوماً هما $(0,0),(\mu,0)$. وتكون المصفوفة اليعقوبية لها :

$$J(x,y) = \begin{pmatrix} \mu - 2x & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

عند النقطة الثابتة $(0,0)$ نجد $J(0,0) = \begin{pmatrix} \mu & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ والتي لها القيمتان الذاتيتان μ , -1 . تكون هذه النقطة الثابتة عقدة مستقرة لأجل $\mu < 0$ ونصف مستقرة عندما $\mu = 0$ وسرجية لأجل $\mu > 0$. وبنفس الطريقة للنقطة الثابتة $(\mu,0)$ نجد $J(\mu,0) = \begin{pmatrix} -\mu & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ والتي لها القيمتان الذاتيتان $-\mu,-1$ تكون هذه النقطة الثابتة عقدة مستقرة لأجل $\mu > 0$ وسرجية لأجل $\mu < 0$. يظهر الشكل (12) لوحة فضاء الحالة للمنظومة (5) عند تغير قيم الوسيط من اليسار إلى اليمين مارةً بقيمة وسيط التشعب $\mu = 0$ حيث تصبح نقطة الأصل سرجية بعدما كانت عقدة مستقرة و تصبح النقطة $(\mu,0)$ عقدة مستقرة بعدما كانت سرجية. يعرف هذا النوع من التشعب بالتشعب الحرج حيث $\mu = 0$ هي نقطة التشعب، كما هو الحال في البعد الواحد حيث لا تختفي النقاط الثابتة.



الشكل (12) لوحة فضاء الحالة للتشعب الحرج لأجل قيم مختلفة للوسيط μ .

3-3- تشعب المذراة (Pitchfork):

يوجد نوعان من تشعب المذراة يسميان تشعب المذراة الحرج بشدة و الحرج جزئياً. نتعامل في هذه الفقرة أولاً مع تشعب المذراة الحرج بشدة الحرج ثم مع الحرج جزئياً.

لتكن المنظومة ثنائية البعد

$$x' = \mu x - x^3 \ , \ y' = -y \quad ; \mu \in \mathbb{R} \qquad (6)$$

عندما $\mu < 0$ نجد نقطة ثابتة واحدة هي الأصل $(0,0)$. وتكون المصفوفة اليعقوبية :

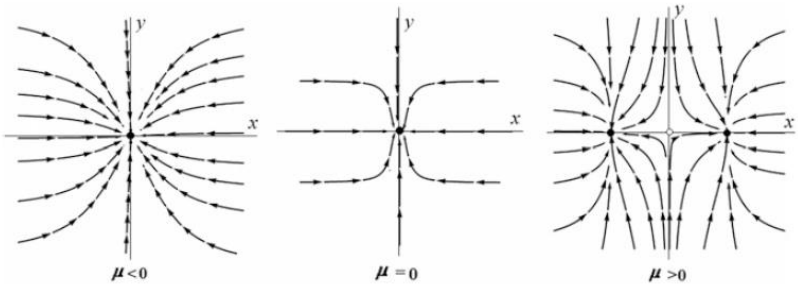
$$J(0,0) = \begin{pmatrix} \mu & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

والتي لها القيمتان الذاتيتان $\mu, -1$. تكون نقطة الأصل عقدة مستقرة لأجل $\mu < 0$. عندما $\mu > 0$. تمتلك المنظومة ثلاث نقاط ثابتة $(0,0), (\sqrt{\mu},0), (-\sqrt{\mu},0)$.

والمصفوفات اليعقوبية لها :

$$J(0,0) = \begin{pmatrix} \mu & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \ , \ J(\sqrt{\mu},0) = \begin{pmatrix} -2\mu & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \ , \ J(-\sqrt{\mu},0) = \begin{pmatrix} -2\mu & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

عندما $\mu > 0$ تكون القيم الذاتية للمصفوفة $J(0,0)$ هي $\mu, -1$ وتكون نقطة الأصل سرجية. أما القيم الذاتية للمصفوفتين $J(-\sqrt{\mu},0)$, $J(\sqrt{\mu},0)$ هي $-2\mu, -1$ وبالتالي النقاط الثابتة تكون عقد مستقرة. يوضح الشكل (13) فضاء الحالة للمنظومة عند تغير قيم الوسيط μ . يتغير استقرار نقطة الأصل من عقدة مستقرة إلى سرجية عندما تجتاز قيمة الوسيط نقطة التشعب $\mu = 0$ و تولد نقطتان ثابتتان جديدتان $(\sqrt{\mu},0)$, $(-\sqrt{\mu},0)$ مستقرتان. يسمى هذا التشعب بتشعب المذراة الحرج بشدة.



الشكل (13) لوحة فضاء الحالة لتشعب المذراة الحرج بشدة لأجل قيم مختلفة للوسيط μ .

للناقش تشعب المذراة الحرج جزئياً، لتكن المنظومة ثنائية البعد

$$x' = \mu x + x^3 \ , \ y' = -y \quad ; \mu \in \mathbb{R} \tag{7}$$

عندما $\mu < 0$ تمتلك المنظومة (7) ثلاث نقاط ثابتة $(0,0), (\sqrt{-\mu},0), (-\sqrt{-\mu},0)$. وتكون المصفوفة اليعقوبية لها :

$$J(0,0) = \begin{pmatrix} \mu & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \ , \ J(\sqrt{-\mu},0) = \begin{pmatrix} -2\mu & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \ , \ J(-\sqrt{-\mu},0) = \begin{pmatrix} -2\mu & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

عندما $\mu < 0$ تكون القيم الذاتية للمصفوفة $J(0,0)$ هي $\mu, -1$ ولها نفس الإشارة أي نقطة الأصل عقدة مستقرة. والقيم الذاتية للمصفوفتين $J(-\sqrt{-\mu},0)$, $J(\sqrt{-\mu},0)$

هي $-1, -2\mu$ متعاكستين بالإشارة وتكون النقطتين سرجيتان. عندما $\mu > 0$ يكون للمنظومة (7) نقطة ثابتة وحيدة هي الأصل سرجية.

يتغير استقرار نقطة الأصل من عقدة مستقرة إلى سرجية عندما تجتاز قيمة الوسيط نقطة التشعب $\mu = 0$ وتلتقي النقطتان الثابتتان (العقد المستقرة) $(\sqrt{-\mu}, 0), (-\sqrt{-\mu}, 0)$ في نقطة الأصل وتتشعب الأصل إلى سرجية. يسمى هذا النوع من التشعب بتشعب المذراة الحرج جزئياً [Strogatz 2015].

مثال3-1: لتكن المنظومة الفردية التالية

$$\begin{aligned} x' &= \mu x + y + \sin x \\ y' &= x - y \end{aligned} \qquad (8)$$

لها نقطة ثابتة وهي الأصل. تعطى المصفوفة اليعقوبية عند نقطة الأصل بالشكل

$$A = \begin{pmatrix} \mu+1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$$

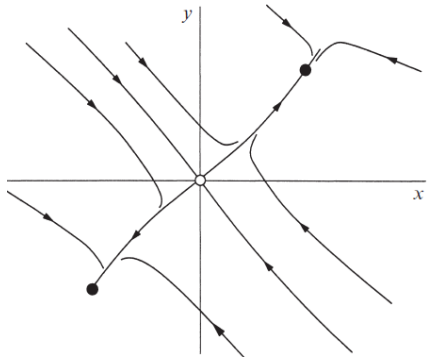
نلاحظ $\Delta = -(\mu+2)$ ، $\tau = \mu$ ، $\tau^2 - 4\Delta = (\mu+2)^2 + 4 > 0$ تكون نقطة الأصل مستقرة لأجل $\mu < -2$ و سرجية لأجل $\mu > -2$. يقودنا هذا لتنبؤ بحدوث تشعب مذراة عند $\mu_c = -2$. لتأكيد ذلك ، لنبحث عن زوج متماثل من النقاط الثابتة بالقرب من الأصل لأجل قيم μ قرب $\mu_c = -2$. (في هذه المرحلة لا نعرف ما إذا كان التشعب حرج بشدة أو حرج جزئياً) تحقق النقاط الثابتة $y = x$ وبالتالي $(\mu+1)x + \sin x = 0$. أحد الحلول هو $x = 0$ ، لكننا وجدنا ذلك بالفعل. لفترض الآن أن x هو صغير وغير صفري ، وباستخدام نشر ماك لوران نجد:

$$(\mu+1)x + x - \frac{x^3}{6} + O(x^5) = 0$$

بالقسمة على x وإهمال الحدود من درجات أعلى نجد $\mu+2-\frac{x^2}{6}\approx 0$. نجد النقاط الثابتة $x^*\approx\pm\sqrt{6(\mu+2)}$ من أجل μ أكبر بقليل من -2. وهكذا يقع تشعب المذراة الحرج بشدة عند $\mu_c=-2$. (إذا كان التشعب حرج جزئياً، فإن زوج النقاط الثابتة ستكون موجودة عندما كان الأصل مستقرًا، وليس بعد أن تصبح سرجية) لهذا التشعب حرج بشدة، ونحن نعلم أن النقاط الثابتة الجديدة مستقرة بدون أن نختبر ذلك. لرسم صورة فضاء الحالة بجوار $(0,0)$ للأجل قيم μ أكبر بقليل من -2. نوجد المتجهات الذاتية للمصفوفة اليعقوبية في الأصل بجوار وسيط التشعب.

$$A\approx\begin{pmatrix}-1 & 1\\ 1 & -1\end{pmatrix}$$

وهي $(1,-1),(1,1)$، و القيم الذاتية $\lambda=0,\lambda=-2$، على التوالي. لأجل μ أكبر بقليل من -2، تصبح نقطة الأصل سرجية. الشكل (14).



الشكل (14) لوحة فضاء الحالة للمنظومة (8) لأجل قيمة للوسيط أكبر بقليل من -2.

نظرًا للتقريبات التي أجريناها، فإن هذه الصورة صالحة فقط محليًا في فضاء الحالة والوسيط بجوار نقطة الأصل و μ قريبة من μ_c. في جميع الأمثلة أعلاه، يحدث التشعب عند $\Delta=0$، أو عندما أحد قيم الذاتية تكون صفراً. بشكل عام، العقدة السرج،

التشعبات الحرجة ، وتشعب المذراة كلها أمثلة على التشعبات ذات القيمة الذاتية الصفرية.

3-4- تشعب هوبف (Hopf):

بفرض أن المنظومة

$$\begin{aligned} dx/dt &= f(x,y,c) \\ dy/dt &= g(x,y,c) \end{aligned} \qquad (8)$$

تملك نقطة توازن غير زائدية عندما $c=0$ في النقطة $(0,0)$، أي أن القيم الذاتية الموافقة للمصفوفة اليعقوبية للمنظومة (8) تحقق $\lambda_{1,2}(c)=\alpha(c)+i\,\beta(c)$. عندئذ يحدث تشعب هوبف إذا تحقق أن $\alpha(0)=0$, $\beta(0)\neq 0$ ، $\frac{\partial\alpha}{\partial c}(0)\neq 0$ ، $\mathrm{Re}(c_1)\neq 0$ ، ويوجد تغيير في المتحولات يحول المنظومة (8) إلى الشكل الناظمي:

$$\begin{aligned} \dot{r} &= \pm\gamma r \pm r^3 \\ \dot{\theta} &= 1 \end{aligned}$$

ملاحظات:

i. إشارة $\pm\gamma$ هي نفس إشارة $\frac{\partial\alpha}{\partial c}(0)$ كما أن إشارة $\pm r^3$ هي إشارة $\mathrm{Re}(c_1)$.

ii. يحدد استقرار التوازن عند نقطة التوازن الاستقرار لحلقة النهاية المولدة الجديدة.

iii. عندما تظهر حلقة نهاية مستقرة ندعو هذه الحالة تشعب هوبف حرج بشدة (supercritical)، وعندما تظهر حلقة نهاية غير مستقرة ندعو تشعب هوبف حرج جزئيا (subcritical).

iv. يعطى الشكل الناظمي للمنظومة (8) في الإحداثيات الديكارتية الشكل:

$$dx/dt = -y + x\left[\pm\gamma \pm (x^2 + y^2)\right]$$
$$dy/dt = x + y\left[\pm\gamma \pm (x^2 + y^2)\right]$$

دليل الاستقرار $\mathrm{Re}(c_1)$:

إذا كانت المنظومة من الشكل :

$$dx/dt = A + w\ y + Y^1$$
$$dy/dt = B - w\ x + Y^2$$

يعطى دليل الاستقرار $I = \mathrm{Re}(c_1)$ بالصيغة:

$$I = w\left(Y^1_{xxx} + Y^1_{xyy} + Y^2_{xxy} + Y^2_{yyy}\right) + \left(Y_{xx}{}^1 Y_{xx}{}^2 - Y_{xx}{}^1 Y_{xy}{}^1 + Y_{xx}{}^2 Y_{xy}{}^2 + Y_{yy}{}^2 Y_{xy}{}^2 - Y_{yy}{}^1 Y_{xy}{}^1 - Y_{yy}{}^1 Y_{yy}{}^2\right)$$

حيث $Y^1_{xx} = \dfrac{\partial^2 Y^1}{\partial x\,\partial x}(0,0)$,$Y^2_{xxy} = \dfrac{\partial^3 Y^2}{\partial x\,\partial x\,\partial y}(0,0)$ .... وهكذا.

و يعطى دليل الاستقرار للمنظومة $I = \mathrm{Re}(c_1)$ من الشكل:

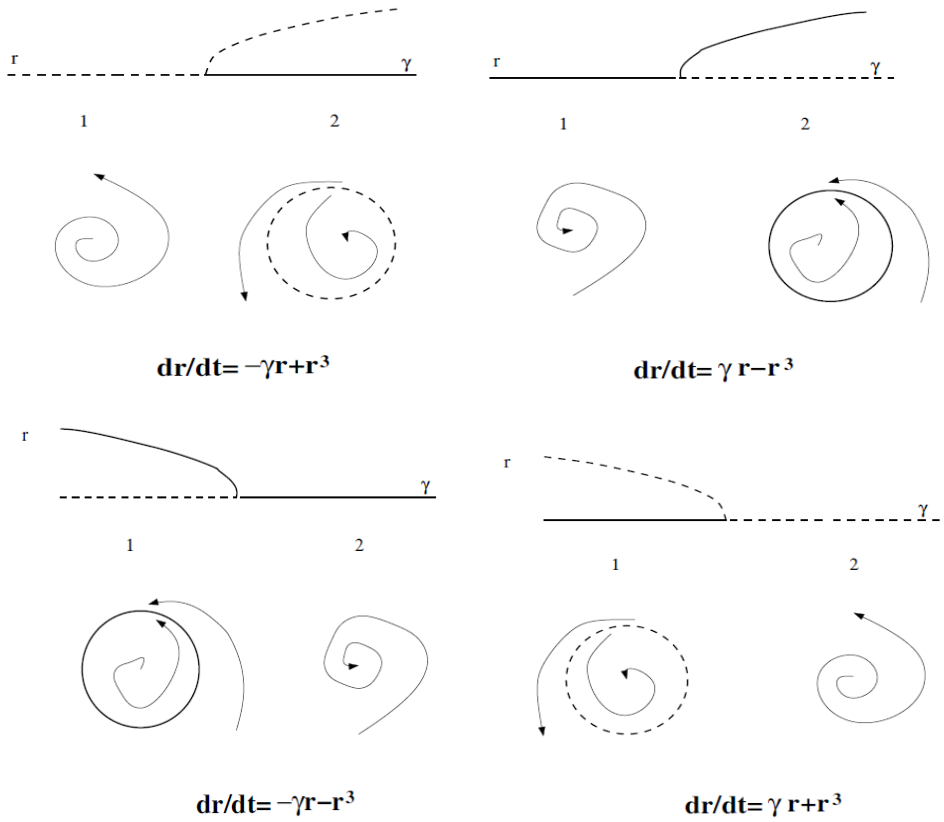
$$dx/dt = A - w\ y + Y^1$$
$$dy/dt = B + w\ x + Y^2$$

بالصيغة:

$$I = w\left(Y^1_{xxx} + Y^1_{xyy} + Y^2_{xxy} + Y^2_{yyy}\right) + \left(-Y_{xx}{}^1 Y_{xx}{}^2 - Y_{xx}{}^1 Y_{xy}{}^1 - Y_{xx}{}^2 Y_{xy}{}^2 - Y_{yy}{}^2 Y_{xy}{}^2 + Y_{yy}{}^1 Y_{xy}{}^1 + Y_{yy}{}^1 Y_{yy}{}^2\right)$$

إذا كان دليل الاستقرار سالب تكون نقطة التوازن مستقرة [Panfilov 2005].

لنناقش في المنظومة ثنائية البعد حالات تشعب هوبف، أي حالة القيمتان الذاتيتين عقديتين وتنتقلان معاً من نصف المستوي اليساري إلى اليميني مروراً بمحور التراتيب .



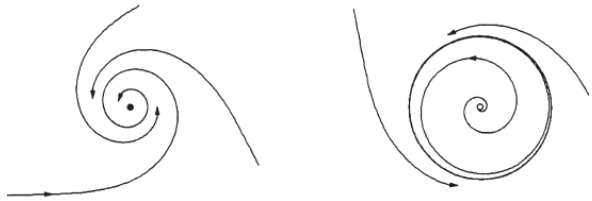
الشكل (15): مخطط تشعب هوبف

تشعب هوبف الحرج بشدة: لتكن المنظومة

$$\begin{aligned} r' &= \mu r - r^3 \\ \theta' &= w + b\, r^2 \end{aligned} \qquad (9)$$

وبفرض أن لهذه المنظومة ثلاث وسطاء: μ تتحكم باستقرار النقطة الثابتة عند الأصل، w يزودنا بتردد التذبذبات الصغيرة، ويحدد b اعتماد التردد على السعة لأجل تذبذبات السعة الكبيرة.

عندما $\mu<0$ تكون نقطة الأصل $r=0$ حلزونية مستقرة حيث تعتمد جهة الدوران على إشارة w. وعندما $\mu>0$ تصبح الأصل حلزونية غير مستقرة وتنشأ حلقة حدية مستقرة عند $r=\sqrt{\mu}$. يوضح الشكل (16) لوحة الفضاء لأجل قيم الوسيط قبل وبعد التشعب.



الشكل (16): لوحة الفضاء للمنظومة (9) لأجل قيم الوسيط قبل وبعد التشعب

لمعرفة سلوك القيم الذاتية خلال التشعب، نكتب المنظومة (9) بالإحداثيات الديكارتية :

$$\begin{aligned} x' &= r'\cos\theta - r\,\theta'\sin\theta = (\mu r - r^3)\cos\theta - r(w + b\,r^2)\sin\theta \\ &= (\mu - [x^2+y^2])x - (w + b[x^2+y^2])y \\ &= \mu x - w\,y + O(3) \end{aligned}$$

وبشكل مشابه نجد $y' = w\,x + \mu y + O(3)$

وتكون المصفوفة اليعقوبية عند نقطة الأصل : $A=\begin{pmatrix}\mu & -w\\ w & \mu\end{pmatrix}$. والقيم الذاتية $\lambda=\mu\pm i\,w$. تعبر القيم الذاتية المحور التخيلي من اليسار إلى اليمين عندنا تتزايد قيمة μ من السالب إلى الموجب. في تشعبات هوبف التي تمت مواجهتها في الممارسة العملية، يكون شكل الحلقة الحدية قطع ناقص وليست دائرية.

تشعب هوبف الحرج جزئياً (subcritical Hopf Bifurcation)

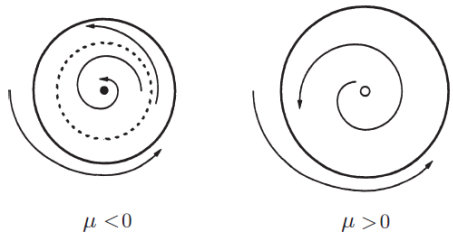
دائمًا ما تكون حالة الحرج جزئياً أكثر خطورة في التطبيقات الهندسية. بعد التشعب، تقفز المسارات إلى جاذب بعيد، والذي قد يكون نقطة ثابتة، أو حلقة حدية أخرى، وفي البعد الثالث وأعلى يكون جاذب فوضوي (معادلات لورينز). لنستعرض ذلك من خلال المنظومة ثنائية البعد التالي: لتكن المنظومة

$$\begin{aligned} r' &= \mu r + r^3 - r^5 \\ \theta' &= w + b\, r^2 \end{aligned} \qquad (10)$$

الفرق المهم لهذه الحالة عن حالة الحرج بشدة أن الحد r^3 يسبب عدم الاستقرار، فهو يساعد على دفع المسارات بعيدًا عن الأصل. تظهر صور فضاء الحالة للمنظومة (10) في الشكل (17).

عندما $\mu < 0$ هناك جاذبان، حلقة حدية مستقرة ونقطة ثابتة مستقرة هي الأصل. تقع بينهما حلقة غير مستقرة، عند تزايد $\mu < 0$ تضيق الحلقة غير المستقرة. وعند $\mu = 0$ يحدث تشعب هوبف الحرج جزئياً حيث تضيق الحلقة غير المستقرة وتنكمش إلى سعة الصفر وتنطبق على نقطة الأصل، مما يجعله الأصل غير مستقر. وعندما $\mu > 0$ تصبح فجأة الحلقة الحدية ذات السعة الكبيرة عامل الجذب الوحيد في المنطقة. وتجبر الحلول التي كانت بالقرب من الأصل الآن النمو إلى سعة كبيرة الاهتزاز.

تحدث تشعبات هوبف الحرجة جزئياً في ديناميك الخلايا العصبية (رينزيل و Ermentrout 1989)، وفي الرفرفة المرنة والاهتزازات لأجنحة الطائرة (دويل والغاموف1988، طومسون وستيوارت 1986) ، وفي حالات عدم استقرار تدفقات السوائل (درازين وريد 1981).



الشكل (17): تشعب هوبف الحرج جزئياً

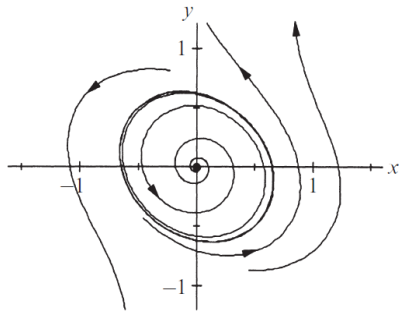
مثال 3-2: لتكن المنظومة

$$\begin{aligned} x' &= \mu x - y + x\,y^2 \\ y' &= x + \mu y + y^3 \end{aligned} \tag{11}$$

لنثبت وقوع تشعب هوبف عند الأصل ولنناقش نوع هذا التشعب.

المصفوفة اليعقوبية عند الأصل هي $A=\begin{pmatrix} \mu & -1 \\ 1 & \mu \end{pmatrix}$ حيث $\tau = 2\mu$، $\Delta = \mu^2 + 1 > 0$ والقيم الذاتية $\lambda = \mu \pm i$. وبما أن $\tau^2 - 4\Delta = -1 < 0$ فإن الأصل تتغير من حلزونية مستقرة إلى حلزونية غير مستقرة، حيث يقع تشعب هوبف عند $\mu = 0$. ولتمييز نوع التشعب نحول المنظومة للإحداثيات القطبية: $r' = \mu r + r\,y^2$ نلاحظ $r' \geq \mu r$. هذا يعني أنه من أجل $\mu > 0$، ينمو $r(t)$ على الأقل بأسرع ما يمكن $r_0 e^{\mu t}$. حيث يتم نبذ جميع المسارات إلى ما لا نهاية. إذن لا توجد حلقات مغلقة عند $\mu > 0$. وعلى وجه الخصوص، فإن الحلزون غير المستقر غير محاطة بحلقة حدية مستقرة؛ وبالتالي لا يمكن أن يكون التشعب حرج بشدة. هل يمكن أن يتحلل التشعب؟ يتطلب أن يكون الأصل مركز غير خطي عندما $\mu = 0$. لكن r' تكون موجبة تمامًا

بعيدًا عن محور الفواصل، لذلك المدارات المغلقة لا تزال مستحيلة. وبالتالي نتوقع أن يكون التشعب حرج جزئياً الشكل (18).



الشكل (18): التشعب الحرج جزئياً حيث $\mu = -0.2$

3-5- تشعب نيمارك ساكار Neimark-Sacker:

يقابل تشعب نيمارك في المنظومات المتقطعة تشعب هوبف في المنظومات المستمرة.

بفرض أن المنظومة:

$$\begin{aligned} x_{t+1} &= f(x_t, y_t, c) \\ y_{t+1} &= g(x_t, y_t, c) \end{aligned} \qquad (12)$$

تملك نقطة ثابتة غير زائدية عندما $c = 0$ في $(0,0)$، وتحقق القيم الذاتية للمصفوفة اليعقوبية:

$$\lambda_{1,2} = \alpha(c) \pm i\,\beta(c) = |\lambda(c)| e^{i\,\phi(c)} \ , \ |\lambda(0)| = \sqrt{\alpha(0)^2 + \beta(0)^2} = 1$$

عندئذ يقع تشعب نيمارك إذا كان

$$\frac{\partial |\lambda|}{\partial c}(0) \neq 0 \ , \ e^{i\,k\,\phi(0)} = \lambda^k \neq 1 \ (k = 1,2,3,4) \ \ , \ d(0) \neq 0$$

ويوجد تغيير في المتحولات يحول المنظومة (12) إلى الشكل الناظمي:

$$\begin{aligned} r_{t+1} &= |\lambda| r_t + d\, r_t^{\,3} \\ \theta_{t+1} &= \theta_t + \phi(c) + b(c) r_t^{\,2} \end{aligned} \tag{13}$$

يكتب الشكل الناظمي للمنظومة (12) في الإحداثيات الديكارتية بالشكل:

$$\begin{pmatrix} x_{t+1} \\ y_{t+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\phi & -\sin\phi \\ \sin\phi & \cos\phi \end{pmatrix} \cdot \left[|\lambda| \begin{pmatrix} x_t \\ y_t \end{pmatrix} + (x_t^2 + y_t^2) \begin{pmatrix} a & -b \\ b & a \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_t \\ y_t \end{pmatrix} \right] + O(\|x\|^4)$$

حيث $d(0) = a(0)$ [Panfilov 2005].

دراسة الشكل الناظمي: لدينا حالتان مختلفتان .

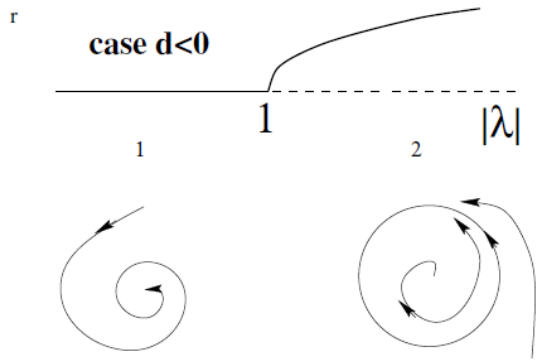
الحالة الأولى $d < 0$: لإيجاد النقاط الثابتة للمنظومة (13) نضع $r^* = |\lambda| r^* + d\, r^{*3}$

نجد إما $r^* = 0$ أو $1 = |\lambda| + d\, r^{*2}$ أي $r^* = \sqrt{\frac{1-|\lambda|}{d}}$ بحال $|\lambda| > 1$.

معامل الاستقرار: $df / dr = |\lambda| + 3d\, r^{*2}$

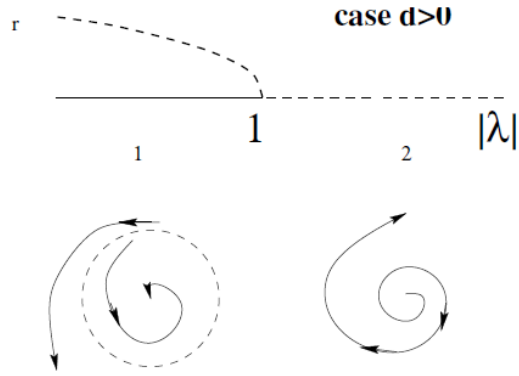
عندما $r^* = 0$ يكون $df / dr = |\lambda|$ وتكون نقطة التشعب (الأصل) مستقرة لأجل $|\lambda| < 1$ وغير مستقرة لأجل $|\lambda| > 1$.

وعندما $r^* = \sqrt{\frac{1-|\lambda|}{d}}$ تنشئ حلقة : $df / dr = |\lambda| + 3d \frac{1-}{d} = 3 - 2|\lambda|$ مستقرة لأجل $|\lambda| > 1$. يبين الشكل (19) مخطط التشعب عندما $d < 0$.



الشكل (19): مخطط تشعب نيمارك ساكار بحالة $d < 0$

الحالة الثانية $d > 0$: يكون مخطط التشعب للمنظومة (13) في الشكل (20).



الشكل (20): مخطط تشعب نيمارك ساكار بحالة $d > 0$

النتائج:

1. تصنيف النقاط الثابتة التي تحافظ على التكافؤ بين المنظومة الخطية وغير الخطية، والنقاط التي لا تحافظ على التكافؤ.

2. تصنيف التشعبات الحاصلة في المنظومات ثنائية البعد والربط بينها وبين التشعبات الحاصلة في المنظومات الديناميكية أحادية البعد.

التوصيات:

يعتبر التحكم بالتشعبات من أهم المواضيع المطروحة في المنظومات الهندسية، حيث لوحظ التشعب في منظومات هندسية مثل تأرجح أجنحة الطائرة، الهندسة البحرية، الضاغط التوربيني، وغيرها. من المتوقع البحث عن إقرار التشعبات الحاصلة في هذه المنظومات.

المراجع:

- Wiggins. S, Marsden. J.E, Antman.S.S, & Sirovich. L, (2003) . **Introduction To Applied Nonlinear Dynamical Systems And Chaos** . Library of Congress Springer-Verlag, Second Edition . New York.
- Kuznetsov. Y. A, (1997) . **Elements of Applied Bifurcation Theory** . Library of Congress , Second Edition. Springer-Verlag, New York.
- Strogatz S. H, (2015) . **Nonlinear Dynamics And Chaos With Applications to Physics, Biology, Chemistry, and Engineering** . Library of Congress, Westview Press , Second Edition. New York.
- Panfilov. A, & Mar´ee S. (2005). **Non-Linear Dynamical Systems, Theoretical Biology & Bioinformatics** . Utrecht University, Utrecht.
- Devaney, R.L, (1992), **A First Course in Chaotic Dynamical Systems**. Westview Press, Second Edition.
- Pomeau, Yves; Manneville, Paul (1980). **Intermittent Transition to Turbulence in Dissipative Dynamical Systems**. Commun. Math. Phys. 74 (2): 189–197.
- Andronov, A. A., Leontovich, E. A., Gordon, I. I., and Maier, A. G. (1973) **QualitativeTheory of Second-Order Dynamic Systems**. (Wiley, New York).
- Strogatz, S. H., Marcus, C. M., Westervelt, R. M., and Mirollo, R. E. (1988). **Simple model of collective transport with phase slippage**. Phys. Rev.Lett. 61, 2380.