الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي

كلية العلوم التكنولوجية
قسم هندسة الطرائق

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

التخصص: هندسة كيميائية

الاستخلاص الأخضر وتخليق الجسيمات النانوية من النباتات الطبية: تقييم أنشطتها البيولوجية متعددة الوظائف في المختبر وعن طريق المحاكاة الحاسوبية

إعداد الطلبة:
- **باهي العيد**
- **بوزنادة يوسف**

نوقشت المذكرة علنا يوم: ..../..../2026م

أمام اللجنة المكوّنة من الأساتذة:

اللجنة	الرتبة	الجامعة	الصفة
همامي هادية	أستاذ محاضر (أ)	جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي	رئيسا
ثابت أمينة	أستاذ محاضر (أ)	جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي	مناقشا
د.بن عمر محمد العربي	أستاذ محاضر (أ)	جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي	مشرفا
د. بن عمر إلهام	أستاذ مساعد	جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي	مساعد المشرف

السنة الجامعية: 2026/2025


بسم الله الرحمن الرحيم
كتبه ١٤١٧

الإهداء

الحمد لله الذي وفقنا لإتمام هذا العمل المتواضع.

نهدي ثمرة هذا الجهد إلى والدينا العزيزين، تقديرًا لما قدماه لنا من حب وتضحيات ودعم متواصل طيلة مسيرتنا الدراسية.

وإلى عائلاتنا الكريمة، وإلى أساتذتنا الأفاضل الذين أناروا طريقنا بالعلم والمعرفة.

كما نهدي هذا العمل إلى كل من ساهم في تشجيعنا ومساعدتنا من قريب أو بعيد.

نسأل الله أن يجعل هذا العمل بداية خير ونجاح في مستقبلنا العلمي والمهني



الحمد لله الذي وفقنا لإتمام هذا العمل، ونسأله دوام التوفيق والنجاح.

نتقدم بخالص الشكر وعظيم التقدير إلى أستاذنا المشرف، على توجيهاته القيمة ونصائحه السديدة ومتابعته المستمرة طوال فترة إنجاز هذه المذكرة.

كما نتوجه بجزيل الشكر إلى جميع الأساتذة الكرام الذين ساهموا في تكويننا العلمي والأكاديمي طيلة مشوارنا الدراسي.

ولا يفوتنا أن نعبر عن امتناننا لكل من قدم لنا يد العون والمساعدة، سواء من قريب أو بعيد، وساهم في إنجاز هذا العمل ولو بكلمة طيبة أو تشجيع.

كما نشكر أفراد عائلتينا الكريمتين على دعمهم المتواصل وصبرهم ومساندتهم لنا في جميع مراحل الدراسة.

وفي الأخير، نسأل الله أن يوفق الجميع لما فيه الخير والنجاح

الفهرس

العنوان	الصفحة
الاهداء	V
شكر وعرفان	VI
الفهرس	VIII
قائمة الجداول	IX
قائمة الأشكال	X
مقدمة عامة	أ
الفصل الأول: الجسيمات النانوية وتطبيقاتها	
مقدمة	1
I.1 معلومات عامة عن المواد النانوية :	1
I.1.1. لمحة تاريخية:	1
I. 2.1. الجسيمات النانوية العضوية	2
I. 2.2. الجسيمات النانوية غير العضوية	3
I. 2.3. الجسيمات النانوية القائمة على الكربون	3
I. 3 طرق تحضير المواد النانوية :	6
I.1.3 أولا: من الأعلى إلى الأسفل	6
I.1.3 تحضير المواد النانونية بطرق الفيزيائية	7
I.2.3 تحضير المواد النانونية بطرق الكيميائية	8
I.3.3 تحضير المواد النانونية بطرق الميكانيكية :	9
I.4.3 تحضير المواد النانونية بطرق الخضراء :	10
I.5.3 التحضير بمساعدة الكائنات الحية الدقيقة	10
I.6.3 تحضير الجزيئات الحيوية كقوالب	10
I.7.3 المستخلصات النباتية :	10
I.4 تقنيات توصيف الجسيمات النانونية	11
I.1.4 تقنية FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)	12
I.2.4 تقنية EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)	12
I.3.4 تقنية TEM (Transmission Electron Microscopy)	12
I.4.4 تقنية UV-Vis (Ultraviolet–Visible Spectroscopy)	12

I.5.4 تقنية XRD (X-ray Diffraction)	13
I.6.4 تقنية BET (Brunauer–Emmett–Teller analysis)	13
I.5. تطبيقات الجسيمات النانونية	13
I.2.5 مجال تقنية المياه:	13
I.3.5 مجال الغذاء:	13
I.4.5مجال الصناعات النسيجية	13
I.5.5مجال الفضاء	14
قائمة المراجع:	15
الفصل الثاني: النباتات الطبية، والتطبيقات البيولوجية	
II.1 النباتات الطبية	19
II1.1. عموميات حول النباتات الطبية	19
II.2.1 تعريف النباتات الطبية	20
II.3.1 أهمية النباتات الطبية	22
II.2. عموميات حول العائلة الشفوي	22
II.1.2. الوصف النباتي لعائلة الشفويات	22
II.2.2 الموطن	22
II.3 نبتة المردقوش	23
II.2.3 التصنيف النظامي	23
II.2.3 الوصف النباتي والتوزيع الجغرافي المردقوش	24
II.3.2.3 الوصف النباتي للمردقوش	25
II.4 نبتة شيحة الإبل COTULA CINEREA	27
II.1.4 جنس Cotula	27
II.2.4 التعريف بنبتة Cotula cinerea	27
II.3.4 التوزيع الجغرافي لنبتة Cotula cinerea	28
II.4.4 التصنيف النباتي لنبتة Cotula cinerea	29
II.5.4 التركيب الكيميائي لنبتة Cotula cinerea	29
II.6.4 الإستعمالات التقليدية لنبتة Cotula cinerea	29
قائمة المراجع :	30

الفصل الثالث: الفصل العملي	
III.1. توصيف الجسيمات النانوية المصنعة	34
III.1.1. مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis)	34
III.1. 2. مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)	34
III.3.1. تحليل حيود الأشعة السينية (XRD)	35
III.2. المقايسات الحيوية في المختبر	35
III.1.2. النشاط المضاد للأكسدة: مقايسة إزالة جذور DPPH	35
III.2.2. التحليل الإحصائي	36
المراجع	39
الفصل الرابع النتائج والمناقشة	
IV.1. التخليق الأخضر لجسيمات أكسيد المعادن النانوية	42
IV.1.1. توصيف الجسيمات النانوية	42
IV.2. التقييم المختبري للفعاليات البيولوجية	45
IV.2.1 النشاط المضاد للأكسدة المُقاس باختبار إزالة جذور DPPH الحرة	45
IV.2.2 الهياكل المُحسّنة لتجمعات أكسيد الزنك	46
IV.2.3 تحليل المعلمات الهيكلية:	47
IV.2.4 الخصائص الإلكترونية	47
IV.2.5 توزيع المدارات HOMO-LUMO	48
IV.2.6 الجهد الكهروستاتيكي الجزيئي (MEP)	48
IV.2.7 مؤشرات التفاعل	49
المراجع	50
خاتمة عامة	51
ملخص:	53

قائمة الجداول

عنوان الجدول	الصفحة
الجدول (1. I): طرق تحضير مواد النانو	7
الجدول (1. II): التصنيف التصنيفي وفقًا لديسون 1967	23
الجدول (2. II): التصنيف النباتي لنبتة Cotula cinerea	29
الجدول رقم (4) المعايير الكيميائية الجزائرية للمياه الشرب	8
الجدول رقم (5): قيم تحاليل مياه الشرب و القيم القياسية العالمية و الجزائرية	20
الجدول (1. IV): نشاط إزالة جذور DPPH الحرة (%) لجسيمات أكسيد الزنك النانوية لمستخلص نبات الكوتولا سينيريا، وعبر التركيزات المختبرة (المتوسط ±الانحراف المعياري، n = 3).	45
الجدول (2. IV): نشاط إزالة جذور DPPH (%) لجسيمات أكسيد الزنك النانوية لمستخلصات المردقوش، بتراكيز مختلفة (ميكروغرام/مل) (المتوسط ± الانحراف المعياري، ن = 3)	46
الجدول (3. IV): المعلمات الهيكلية لتجمعات أكسيد الزنك	47
الجدول (4. IV): الخصائص الإلكترونية لتجمعات أكسيد الزنك	47
الجدول (5. IV): مؤشرات تفاعل تجمعات أكسيد الزنك	49

قائمة الأشكال

عنوان الشكل	الصفحة
الشكل(I .1): دورة تصنيع المنتج النانوي	6
الشكل(I .2): تقنيات توصيف الجسيمات النانونية	11
الشكل(II .1): انتشار صنف المردقوش في جميع أنحاء العالم	24
الشكل (II .2): صورة حقيقية لنبات المردقوش	25
الشكل (II .3): صورة حقيقية لنبات Cotula cinerea	28
الشكل(III .1): عملية التخليق الأخضر لجسيمات أكسيد الزنك النانوية	33
الشكل (IV .1): أطياف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمستخلصات المائية وجزيئات أكسيد الزنك النانوية المصنعة حيوياً باستخدام نبات المردقوش (Origanum majorana) ونبات الكوتولا الرمادية (Cotula cinerea).	42
الشكل (IV .2): أطياف الأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FTIR) لجزيئات أكسيد الزنك النانوية المُصنّعة حيويًا	43
الشكل (IV .3): أنماط حيود الأشعة السينية لجزيئات أكسيد الزنك النانوية المُصنّعة حيويًا باستخدام مستخلصات نبات الكوتولا سينيريا ونبات المردقوش	44
الشكل (IV .4): الأشكال الهندسية المُحسّنة لتجمعات أكسيد الزنك	46
الشكل (IV .5): توزيعات HOMO وLUMO لتجمعات ZnO	48
الشكل (IV .6): خرائط الجهد الكهروستاتيكي الجزيئي لتجمعات أكسيد الزنك	48

مقدمة عامة

مقدمة عامة

في السنوات الأخيرة، برز مجال تقنية النانو كركيزة أساسية في العلوم والهندسة الحديثة، مقدماً حلولاً مبتكرة في مختلف القطاعات الصناعية والطبية. ومن بين مجموعة متنوعة من المواد النانوية، حظيت جسيمات أكسيد الزنك النانوية (ZnO-NPs) باهتمام كبير نظراً لخصائصها البصرية والإلكترونية والبيولوجية الفريدة. مع ذلك، غالباً ما تتطلب طرق التخليق الكيميائي والفيزيائي التقليدية استهلاكاً عالياً للطاقة واستخدام مواد كيميائية سامة، مما يثير مخاوف بيئية وأمنية. وقد أدى ذلك إلى ظهور التخليق الأخضر، وهو نهج صديق للبيئة يستخدم مصادر بيولوجية طبيعية كبدائل مستدامة لإنتاج الجسيمات النانوية.

يمثل استخدام مستخلصات النباتات الطبية، مثل المردقوش (Origanum majorana) والكوتولا الرمادية (Cotula cinerea)، أفقاً واعداً في هذا النهج الأخضر. فهذه النباتات غنية بالمواد الكيميائية النباتية النشطة بيولوجياً، بما في ذلك المركبات الفينولية والفلافونويدات والكحولات، التي تعمل كعوامل اختزال وتثبيت طبيعية أثناء عملية التخليق. من خلال دمج هذه الموارد البيولوجية في عمليات الهندسة الكيميائية، يُمكن إنتاج جسيمات نانوية ذات بنية بلورية عالية وخصائص وظيفية مُحسّنة، مع الحفاظ على الاستدامة البيئية والاقتصادية.

علاوة على ذلك، يتطلب فهم أداء هذه الجسيمات النانوية منهجًا مزدوجًا يجمع بين الأدلة التجريبية والرؤى النظرية. تُعدّ التقييمات المختبرية ضرورية للتحقق من فعاليتها البيولوجية، مثل قدرتها المضادة للأكسدة، بينما تُوفّر الدراسات الحاسوبية، مثل نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، فهمًا على المستوى الجزيئي لاستقرارها البنيوي وتفاعليتها الإلكترونية. تهدف هذه الدراسة إلى سدّ الفجوة بين الكيمياء الخضراء وعلوم المواد المتقدمة من خلال تصنيع وتقييم جسيمات نانوية متعددة الوظائف من أكسيد الزنك، مما يمهد الطريق لتطبيقها في مجالات مثل التحفيز، ومعالجة المياه، والطب الحديث.

الفصل الأول: يركز على **الجسيمات النانوية وتطبيقاتها**

الفصل الثاني: عموميات حول **النباتات الطبية ، والتطبيقات البيولوجية**

الفصل الثالث: يتضمن القسم العملي

الفصل الرابع: يتضمن النتائج والمناقشة

في الختام، وبالنظر إلى النتائج النهائية، يتضح نجاح هذه الدراسة في تحقيق أهدافها المرجوة.

الفصل الأول:

الجسيمات النانوية وتطبيقاتها

مقدمة

بدأ ظهور مصطلح علوم وتقنيات النانو عند بداية القرن الحادي والعشرين حيث تحتل تقنية النانو اليوم أوائل الإهتمامات العلمية والبحثية في مراكز البحث والجامعات في أنحاء العالم و تزداد عدد الشركات العالمية التي تعمل في المجال إلى حوالي 2000 شركة تبدع أعمالها في مجال المواد الخام النانوية ،التكنولوجيا الحيوية الطبية ،علوم الأحيائية ،الأجهزة والخدمات التي تعود بتطورات جديدة في الإلكترونات والإتصالات وفي علوم الطب والتقنية الحيوية والمياه والبحث البيئي وغيرها من صناعة السيارات ، مستحضرات تجميل ، البناء ،الأجهزة المنزلية ،الطاقة والزراعة [1]

I.1 معلومات عامة عن المواد النانوية :

I.1.1. لمحة تاريخية:

شهد علم المواد النانوية تطورًا كبيرا عبر التاريخ، حيث انتقل من مجرد فكرة نظرية إلى مجال علمي واسع مهم و وقام الأنسان بالفعل بتقوية المواد الخزفية بما في ذلك ألياف الأسبستوس (Asbestos Fibers) النانوية الطبيعية لأكثر من 4500 عام ، حيث كانت الكيمياء القائمة على الرصاص رائدة في مصر القديمة في تحضير مستحضرات التجميل منذ حوالي أكثر من 4000 عام، منها وصفة صبغات الشعر باستخدام أملاح الرصاص منذ العصر اليوناني الروماني، و كانت الصبغة ذات اللون الأزرق أول صبغة صناعية تم إعدادها و استعمالها من قبل المصريين باستخدام خليط من الزجاج بمقياس نانومتر والكوارتز في حوالي القرن الثالث قبل الميلاد ، يمثل اللون الأزرق خليطًا مركبا من $CaCuSi_4O_{10}$ وSiO_2 (الزجاج والكوارتز) في المناطق الإمبراطورية الرومانية قديما، بما في ذلك دول مثل مصر وبلاد الرافدين وبلاد ما بين النهرين ، اليونان، لوحظ استخدام اللون الأزرق المصري لأغراض الديكور خلال الحفريات الأثرية حينها .

تم اكتشاف تخليق المعادن باستخدام الأساليب الكيميائية فيما قبل الميلاد، عندما بدأ السكان المصريون وسكان بلاد ما بين النهرين في تصنيع الزجاج باستخدام المعادن، والتي يمكن القول على أنها بداية عصر الجسيمات النانوية المعدنية ، و يمكن أن تكون هذه المواد أمثلة على أحدث المواد التركيبية النانوية في تطبيقاتها العملية ; منذ عصر البرونز (1200-1000 قبل الميلاد)، تم اكتشاف زجاج أحمر اللون في Frattesina di Rovigo (إيطاليا) ، و في نفس الوقت تم الإخبار على أن اللون الأحمر اللامع يعود إلى فترة 400-100 سنة قبل الميلاد، حيث يحتوي على جسيمات نانوية من النحاس وأكسيد النحاس Cu_2O ، و مع كل هذا فإن القطعة المصنوعة من الزجاج الروماني هي مثال على أكثر استخدامات المعادن النانوية القديمة بالإضافة إلى أمثلة عديدة ظهرت في حضارات قديمة .

تم عرض مصطلح "نانوتكنولوجي" في عام 1974 من قبل الفيزيائي الياباني نوريو تانيغوتشي (Norio Taniguchi); و تطورت تقنيات تصنيع المواد النانوية مثل الترسيب الكيميائي البخاري وتقنيات التصنيع بالليزر ، وبدأ الباحثون في استخدام تقنيات النانوتكنولوجي لتطوير مواد جديدة وتحسين الأداء في كثير التطبيقات مثل: الإلكترونيات ،الطب ،علوم المواد ،البيئة والطاقة، إذ يستمر علم النانوتكنولوجي في تطور سريع مما سمح بإنتاج مواد أكثر دقة وفعالية على مستوى النانومتر، وتوفير حلول أكثر للعديد من الإشكالات مثل: تلوث البيئة، تحسين التشخيص ،العلاج الطبي وتطوير التكنولوجيا، يمثل علم النانوتكنولوجي تحديات وفرصًا كبيرة، حيث تستمر في تطوير تكنولوجيا متقدمة ومبتكرة للمستقبل.

يمكن سرد تعريفات بإيجاز لأهم المصطلحات العلمية المستخدمة في علم النانو:

- **الطبقة النانوية:** هي مواد نانوية ذات بعد واحد فقط يتراوح بين 1 إلى 100 نانومتر.
- **علم النانو**: هو العلم الذي يهتم بالتعامل مع المواد في مستواها الجزيئي والذري بمقياس لا يتعدى 100 نانومتر، و يهتم أيضا باكتشاف ودراسة الخصائص المميزة لمواد النانو.
- **تكنولوجيا النانو**: تقنية النانو تشمل الأبحاث والتطورات التقنية على المستويات الذرية والجزيئية في مجال طولي حوالي 100-1نانومتر، لتوفير فهم أساسي للظواهر والمواد على مقياس النانو، وهي التي تستخدم وتصنع تركيبات لديها خصائص فريدة نظرا لصغر حجمها.
- **المواد النانوية:** المواد المتوافقة مع الهياكل الداخلية والخارجية للأبعاد النانوية.
- **الجسيمات النانوية:** جسيمات نانوية ذات ثلاث طبقات نانوية وذات أبعاد خارجية، وتستخدم المصطلحات النانوية أو الصفائح النانوية بدلاً من الجسيمات النانوية (NPs) عندما يختلف طول المحور الأطول والأقصر لجسم النانو.
- **الألياف النانوية**: عندما تكون الأبعاد النانومترية الخارجية متشابهة وبُعدًا ثلاثيًا أكبر، فهي موجودة في مادة نانوية.
- **مركب النانو**: هيكل متعدد الأطوار متوافق مع أقل مرحلة من البعد النانومتري.
- **البنية النانوية**: تكون الذرات المكونة للمركبات المترابطة في المنطقة النانوية.[2]

I. 2. تصنيف الجسيمات النانوية

I. 1.2. الجسيمات النانوية العضوية

هذه الفئة من الجسيمات والتي تعرف بإسم الجسيمات النانوية العضوية (ONPs)، تُصنع من جزيئات عضوية بحجم لا يتجاوز 100 نانومتر ، ونذكر على سبيل مثال من هذه الفئة تتضمن الجسيمات العضوية المعروفة جيدًا أو البوليمرات، مثل فيريتين (ferritin) ، الميسيل(micelles) ، الدندريمر (dendrimers)و الجسيمات الدهنية.

I. 2.2. الجسيمات النانوية غير العضوية

الجسيمات النانوية التي لا تحتوي على ذرات الكربون تعرف بالجسيمات النانوية غير العضوية، عادةً ما تتألف الجسيمات النانوية غير العضوية من المعادن أو أكاسيد المعادن.

I. 1.2.2. الجسيمات النانوية القائمة على المعادن

تُصنع الجسيمات النانوية القائمة على المعادن إلى أحجام نانومترية بإستخدام عمليات تكسير أو بناء، ويمكن تصنيع جسيمات النانو من معظم المعادن تقريبًا و تُستخدم معادن مثل الألمنيوم (Al) والكادميوم (Cd) والكوبالت (Co) والنحاس (Cu) والذهب (Au) والحديد (Fe) والرصاص (Pb) والفضة (Ag) والزنك (Zn) بشكل شائع في تصنيع الجسيمات النانوية. [3]

I. 2.2.2. الجسيمات النانوية القائمة على أكسيد المعدن

أظهر الباحثون اهتمامًا متزايدًا بأكاسيد المعادن خلال العقود القليلة الماضية، وتتحد الأيونات المعدنية الموجبة وأيونات الأكسجين السالبة لتكوين مركبات أيونية تعرف بإسم أكاسيد المعادن، وتكون التفاعلات الأيونية قوية ومستقرة بسبب التفاعلات الكهروستاتيكية بين أيونات المعدن الموجبة وأيونات الأكسجين السالبة [4]، ويتم تصنيع هذه الجسيمات النانوية القائمة على الأكسيد لتعديل خصائص نظيراتها ذات الأساس المعدني ومن أجل الاستفادة من تفاعلها وكفاءتها المعززة ، غالبًا ما يتم تصنيع جسيمات أكسيد المعادن النانوية.[5]

يعد ثاني أكسيد السيليكون (SiO2) وأكسيد التيتانيوم (TiO2) وأكسيد الزنك (ZnO) وأكسيد الألومنيوم (Al_2O_3) من بين الأكاسيد الأكثر تصنيعًا ، وعند مقارنتها مع نظائرها المعدنية تظهر هذه الجسيمات النانوية خصائص رائعة.[6]

I. 3.2. الجسيمات النانوية القائمة على الكربون

يخلق الكربون عند دمجه مع مواد اخرى روابط لا مثيل لها، وأدت طرق التصنيع المختلفة إلى تطوير مجموعة واسعة من المواد النانوية المعتمدة على ونتيجة لشكلها غير العادي وخصائصها المتنوعة، فقد وجدت تطبيقًا في العديد من القطاعات المتعددة. [7]

الألماس والجرافيت والبوكمينسترفوليرين (buckminsterfullerne) كلها أمثلة على المتآصلات ، و يمتلك الجرافيت أعلى استقرار ديناميكي حراري بين جميع العناصر، و بسبب موصليته العالية، يمكن استخدامه في مجموعة متنوعة من التطبيقات الإلكترونية، بما في ذلك البطاريات، الأقطاب الكهربائية، والألواح الشمسية، وما إلى ذلك ويتكون الجرافيت من صفائح مكدسة من الجرافين ، حيث هذا الأخير هو نوع جديد من الكربون يتكون من طبقة واحدة من الذرات مرتبة في ترتيب كقرص العسل على ورقة ثنائية الأبعاد، إنه مفيد جدًا كحجر بناء في إنشاء أشكال أخرى من جسيمات الكربون النانوية نظرًا لقوته العالية. [8]

أنابيب الكربون النانوية هي شكل جديد آخر من أشكال الكربون ، وعلى الرغم من أن الأنابيب النانوية الكربونية والفوليرين والجرافين يتم تصنيعها جميعًا بطرق مختلفة، إلا أن خواصها الفيزيائية وخواصها الكيميائية مترابطة، و تتمتع الأنابيب النانوية الكربونية والجرافين بإمكانات هائلة لمزيد من الدراسة وتظهر نتائج واعدة كبدائل قابلة للتطبيق في مجموعة واسعة من المجالات، و لقد ثبت أن الكربون المنشط مادة ماصة ممتازة في مجموعة واسعة من التطبيقات، بما في ذلك الامتزاز والفصل والعمليات التحفيزية وغيرها الكثير.[9]

I. 1.3.2. الفوليرين

بكمنستر فوليرين (Buckminster fullerene)، أحد أبرز الفوليرينات وأكثرها استخدامًا، هو C60، وبسبب مجموعة فريدة من الخصائص الفيزيائية والكيميائية التي يتميز بها، يجد الفوليرين تطبيقًا في مجال علم المواد، وإن الهياكل النانوية التي تعتمد على الـ C60، بما في ذلك أعواد النانو، أنابيب النانو وألواح النانو، وجدت مؤخرًا استخدامًا واسعًا في العديد من مجالات علوم النانو وتكنولوجيا النانو. [10]

I..23.2. الجرافين وأكسيد الجرافين

لقد وجد تصنيع المركبات النانوية القائمة على البوليمر أن الجرافين يمثل إضافة مفيدة في البوليمرات ، بالرغم من ذلك هناك تحديات مرتبطة بالجرافين النقي، بما في ذلك الذوبان المحدود، وقضايا التكتل ، وبهذه الطريقة يمكن تصنيع أكسيد الجرافين والمركبات الأخرى ذات الصلة هيكليًا من مصادر الكربون باستخدام نهج مباشر من أعلى إلى أسفل ، وإن قابلية ذوبانها الكبيرة وتعديل سطحها الفعال أصبحا ممكنين من خلال نشر مجموعات الأكسجين الوظيفية على بنيتها، و ذلك لأنه يتوزع جيدًا في مصفوفات البوليمر وله خصائص ممتازة، ونتيجة لذلك فإنه يجد تطبيقًا واسع النطاق كمواد تعبئة، ومواد مقاومة للتآكل ، يُستخدم أكسيد الجرافين في تطوير المواد المستجيبة للمحفزات.[8]

I..33.2. أنابيب الكربون النانوية

أنابيب الكربون النانوية هي شكل قابل للتكيف بدرجة كبيرة من متآصلة الكربون، و يتم إنشاء الأنابيب النانوية الكربونية متعددة الجدران بواسطة العديد من الأنابيب النانوية المتشابكة بينما تتكون الأنابيب النانوية الكربونية أحادية الجدار من طبقة واحدة من ذرات الكربون، و بالمقارنة مع المعادن الشائعة ، فقد وجد أن الأنابيب النانوية الكربونية تتمتع بقوة شد أكبر بكثير.

تعتبر الأنابيب النانوية الكربونية أحادية الجدار مناسبة تمامًا للاستخدام كأجهزة استشعار ، نظرًا لمتانتها الكبيرة تجد الأنابيب النانوية الكربونية متعددة الجدران تطبيقًا في أبحاث المواد المركبة، وتم الإبلاغ عن التطبيقات للأنابيب النانوية الكربونية ، و تعتمد التطبيقات الكهروكيميائية وتخزين الطاقة، بشكل كبير على الأنابيب النانوية الكربونية ، و يتم تخزين الهيدروجين أيضًا في الأنابيب النانوية الكربونية ، فهي مثالية لهذا الاستخدام، و تُستخدم الأنابيب النانوية الكربونية بشكل متكرر كمواد حشو ومعززة في المركبات الميكانيكية.

I.3.2.4 ألياف الكربون النانوية

ألياف الكربون النانوية عبارة عن ألياف نانوية ذات نواة مجوفة مصنوعة إما من طبقة واحدة من الجرافيت أو طبقتين من الجرافيت متوازيتين أو بزاوية على محور الألياف تبلغ 42°C ويتم تكديس الطبقات المجاورة في مجموعة متنوعة من التكوينات، مثل المتوازية، والمكدسة على شكل كوب، أو التي تشبه الخيزران ، في حالة ألياف الكربون النانوية يتم وضع طبقات الجرافين على شكل مخاريط أو أكواب أو صفائح لتكوين هياكل نانوية كروية. [11]

الأنابيب النانوية الكربونية هي أنابيب نانوية كربونية أسطوانية ، والتي يتم إنشاؤها عندما يتم لف الأنابيب النانوية الكربونية المحتوية على الجرافين، ونظرًا لأن الأنابيب النانوية الكربونية لها أقطار أصغر وكثافات أقل وصفات ميكانيكية أفضل (بسبب عدد أقل من العيوب الهيكلية) ، فقد حظيت ألياف الكربون النانوية باهتمام أقل، على النقيض من الأنابيب النانوية الكربونية تعتبر ألياف الكربون النانوية بدائل مثالية بسبب تكلفتها الرخيصة وتوافرها على نطاق واسع. [12]

I.3.2.5 الكربون المنشط أو الفحم النشط

الكربون المنشط المعروف غالبًا باسم الفحم النشط هو نوع من الكربون تمت معالجته ، ولذلك يستخدم الكربون المنشط على نطاق واسع كمادة ماصة في عمليات تنقية المياه لإزالة الشوائب ، و المشكلة الرئيسة هي أن كفاءة الإزالة منخفضة.[13]

يستخدم للحصول على الكفاءة المطلوبة ، ويوجد أيضًا بعض الهيدروجين والأكسجين ، و قد يوجد أيضًا النيتروجين ، الكبريت ، الفوسفور والمواد غير العضوية، اعتمادًا على المادة الأولية وطريقة الإنتاج ومعالجة ما بعد التخليق، و عند فحص السطح النانوي، تكون مجموعات الأكسجين أكثر وضوحًا. [13]

I. 3 طرق تحضير المواد النانوية:

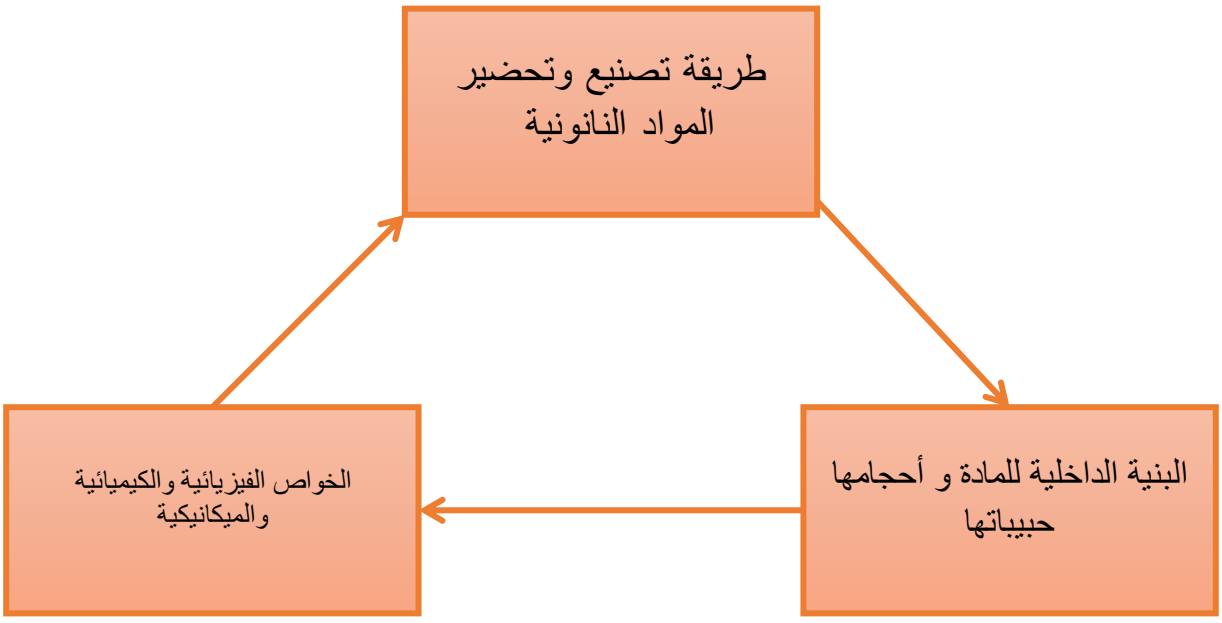
يعتمد تصنيع المواد النانوية والوصول إلى الحجم النانوي على طريقتين رئيسيتين هما:

1.3.I أولًا: من الأعلى إلى الأسفل

تعتمد هذه الطريقة على تصغير حجم مادة كبيرة تدريجيًا حتى الوصول إلى المقياس النانوي، وذلك باستخدام الأساليب الفيزيائية والميكانيكية مثل الطحن، والتكسير، والحفر الضوئي، والنقش. تقوم الفكرة الأساسية على تفتيت المادة الأصلية إلى جسيمات ذات أبعاد نانوية.[14]

2.3.I ثانيًا: من الأسفل إلى الأعلى

تعتمد هذه الطريقة على بناء المادة النانوية انطلاقًا من الذرات أو الجزيئات عبر عمليات كيميائية أو فيزيائية أو بيولوجية، مثل طريقة السول-جل (Sol-Gel) والكيمياء اللطيفة (Soft Chemistry) والتجميع الذاتي . تقوم الفكرة هنا على التحكم في ترتيب المكونات الدقيقة لتكوين بنية نانوية محددة . وسنتطرق لكل خاصية من الخواص .[14]



الشكل(I .1): دورة تصنيع المنتج النانوي.[14]

ويمكن تصنيف طرق تحضير مواد النانو الى ثالثة اصناف: هي التحضير بالطرق كيميائية والتحضير بالطرق الفيزيائية والتحضير بطرق ميكانيكية.

الجدول (I .1): طرق تحضير مواد النانو [15]

وجـه المقارنة	من الأعلى إلى الأسفل (Top-Down)	من الأسفل إلى الأعلى (Bottom-Up)
مبدأ الطريقة	الانطلاق من مادة ذات حجم محسوس (حجمي) وتصغيرها تدريجيًا	الانطلاق من الذرات أو الجزيئات وبناء المادة تدريجيًا
طبيعة العمليات	عمليات فيزيائية وميكانيكية	عمليات كيميائية (وأحيانًا فيزيائية أو بيولوجية)
أمثلة للتقنيات	الحفر الضوئي، الطحن الميكانيكي، الاستئصال الليزري	طريقة السائل–الهلام(Sol-Gel) ، الترسيب الكيميائي، التجميع الذاتي
آلية الوصول للحجم النانوي	تقسيم المادة إلى أجزاء أصغر فأصغر حتى الوصول إلى أبعاد نانوية (حوالي 100 نانومتر)	تجميع الذرات أو الجزيئات في تراكيب أكبر فأكبر حتى الوصول إلى أبعاد نانوية (قد تصل إلى 1 نانومتر)
الخصائص الناتجة	تكتسب المادة خصائص فيزيائية وكيميائية جديدة تختلف عن خصائصها في الحجم الطبيعي	تكتسب المادة خصائص فيزيائية وكيميائية جديدة تختلف عن خصائصها في الحجم الطبيعي

1.3.I تحضير المواد النانونية بطرق الفيزيائية

تحضير المادة النانونية يبدأ انطلاقا من الحالة البخارية للمادة التي يحصل عليها بتسخينها او بقذفها بحزمة الكترونات أو حلها حراري بأشعة الليزر وفي معظم الحال يبرد البخار بصدمه بغاز محايد فيصبح اكثر اشباعا فيوضع بعد ذلك بسرعة على سطح بارد لتجنب البناء البلوري أو التحام الأكوام .تحضير المساحيق بالغة الصغر بإستعمال الموجات على المساحيق من أبعاد مليمترية ومن مميزات هذه التقنية أنها ليست ملوثة. تحضير انابيب الكربون المتناهية في الصغر عن طريق استئصالها بالليزر وبتفريغ البالزما وPVأو Epitaxieأو تفكيك بحافز.[16]

أما طبقات الرقيقة بسمك النانومتر فيمكن الحصول عليها عبر طرق نذكر منها :

1.1.3.I طريقة الرش :

الرش هو العملية التي يتم من خلالها إخراج الذرات من سطح المادة (الهدف) عن طريق قصف الجسيمات النشطة وتنطوي على إنشاء ومعالجة الهياكل النانوية عن طريق تقليل أو تعديل المواد أو الهياكل الأكبر، وفي حالة الرش، فهي عملية من أعلى إلى أسفل لأنها تبدأ بمادة مستهدفة كبيرة الحجم (عادةً على المستوى العياني) ثم تستخدم العمليات الفيزيائية لإنشاء هياكل نانوية أو أغشية رقيقة على الركيزة.

يمكن ترسيب الجسيمات النانوية على السطح عن طريق الرش، والذي يتضمن طرد الجسيمات من السطح استجابةً للاصطدامات مع الأيونات، عند استخدام الرش يتم ترسيب طبقة رقيقة من الجسيمات النانوية ومن ثم التلدين، ويعتمد حجم الجسيمات النانوية وشكلها على عوامل مثل سمك الطبقة، درجة حرارة التلدين والوقت، والتركيز وما إلى ذلك، ويمكن استخدام المعادن النقية وعناصر أشباه الموصلات، السبائك والمركبات، بما في ذلك الأكاسيد والنيتريدات ، الكبريتيدات والكربيدات. [17]

2.1.3.I طريقة العزل :

مفاعل الغزل هو المعدات المستخدمة لتنفيذ طريقة الغزل لتصنيع الجسيمات النانوية (SDR)، ويدور القرص داخل حجرة/مفاعل يمكن تعديل خصائصه الفيزيائية، مثل درجة الحرارة، ويستخدم النيتروجين أو الغازات الخاملة الأخرى بشكل شائع لتطهير المفاعل من الأكسجين ومنع حدوث التفاعلات الكيميائية.

يتم توجيه تيارات من الكواشف السائلة إلى مركز القرص، حيث يتم تدويره بسرعة (بين 300 و3000 دورة في الدقيقة) لإنشاء طبقة من السائل (من 1 إلى 200 نانومتر)، وتنتج الحرارة العالية وانتقال الكتلة عن سماكة طبقة السائل ومساحة التلامس الواسعة بين الطبقة وسطح القرص، ونتيجة لذلك فإن قوى السحب التي يتم إنشاؤها بين السائل المتحرك وسطح القرص تجعل من الممكن للكواشف الموجودة في تيارات السائل التي تتدفق أسفل سطح القرص أن تقوم بالخلط الدقيق بطريقة فعالة للغاية وسريعة جدًا. [18]

2.3.I تحضير المواد النانونية بطرق الكيميائية

1.2.3.I طريقة سول جل:

تعد تقنية sol-gel عبارة عن عملية كيميائية ناعمة قابلة للتكيف بدرجة كبيرة ويتم استخدامها على نطاق واسع في تصنيع أكاسيد المعادن، و تشتمل المواد الأولية لعملية sol-gel عادةً على قلويدات معدنية أو أملاح عضوية فلزية غير عضوية وتتضمن هذه العملية تفاعلًا متسلسلًا للتحلل المائي والتكثيف المتعدد الذي ينتج محلول ملحي من المادة الأولية ، و يوفر نهج sol-gel العديد من الفوائد مقارنة بطرق درجات الحرارة العالية، بما في ذلك القدرة على انخفاض درجات حرارة عملية.

إحدى الفوائد العديدة لهذا الإجراء هو أنه يمكن استخدامه لإنشاء مواد معدنية وسيراميكية نانوية في درجات حرارة تتراوح بين 70 درجة مئوية و320 درجة مئوية، مما يوسع بشكل كبير نطاق المواد التي يمكن معالجتها وتحقيق التجانس على المستوى الذري في المنتج النهائي، والمسامية للحصول على مواد ذات مساحة سطحية عالية، و من الصعب تحقيق سماكة تزيد عن ميكرون باستخدام تقنيات الترسيب الفيزيائي لكن عملية السول-جل تجعل ذلك ممكنًا.

تُستخدم طرق التحلل المائي والتكثيف المتعدد في كثير من الأحيان لإنتاج المواد المالحة من أملاح معدنية غير عضوية أو مركبات معدنية عضوية. [19]

تتمثل العيوب الرئيسية لاعتماد تقنية sol-gel القائمة على الألكوكسيد المعدني في قابليتها للرطوبة وعدم وجود سلائف مقبولة متاحة تجاريًا، خاصة بالنسبة لأكاسيد المعادن المختلطة، و من الشائع أن تتسبب قابليات التحلل المائي المختلفة للمكونات الفردية في حدوث مشكلات في تخليق محلول هلامي للأكاسيد المختلطة من مخاليط الألكوكسيد ، بالإضافة إلى ذلك قد يتم فقدان مزايا التجانس المحسن أثناء التحلل المائي للألكوكسيدات.[20]

I.2.2.3 طريقة ترسيب البخار الكيميائي :

تتضمن العملية الكيميائية، ترسيب البخار الكيميائي، تفاعل السلائف المتطايرة في الطور الغازي لتوليد جزيء صلب يترسب على الأسطح، وتعمل العمليات الكيميائية التي تحدث على سطح ساخن أو بالقرب منه (غير متجانسة) وتفاعلات الطور الغازي (متجانسة) معًا لترسيب المساحيق أو الأفلام، إن العيب الرئيسي لعملية ترسيب البخار الكيميائي هو احتمال حدوث مخاطر كيميائية ناجمة عن الغازات المتفجرة والسامة والمسببة للتآكل، و تعد صعوبة ترسيب المواد متعددة المكونات عيبًا آخر لهذه التقنية**[21]**

I.3.3 تحضير المواد النانونية بطرق الميكانيكية :

I.1.3.3 طريقة الطحن الميكانيكية :

تعد الطرق الميكانيكية هي الأكثر فعالية من حيث التكلفة للمواد النانوية المنتجة بكميات كبيرة ، و ربما يكون طحن المواد بمطحنة كروية هو الطريقة الأسهل، إن الكرات وغرفة الطحن الخاصة بتقنية الطحن بالكرات هي التي تعطي هذه التقنية اسمها، حيث طاحونة الكرات هي في الأساس حاوية من الفولاذ المقاوم للصدأ تحتوي على عدد كبير من انابيب الحديد الصغير أو الفولاذ المقسى أو كربيد السيليكون المصممة لتدور داخلها ، و يتم وضع مادة مسحوقة في الجرة المعدنية ومن خلال اعتماد عملية الطحن الكروي، سيتم تقليل هذا المسحوق إلى أبعاد النانو.

الاستنزاف الميكانيكي الذي يتم من خلاله نقل الطاقة الحركية لوسط الطحن إلى المادة التي يتم تقليلها، هو الآلية التي يتم من خلالها تصنيع المواد النانوية في طاحونة الكرات ، ويعتبر الطحن الميكانيكي هو الطريقة الأكثر استخدامًا من أعلى إلى أسفل لإنشاء مجموعة واسعة من الجسيمات النانوية ، باستخدام هذه الطريقة يمكن تصنيع مجموعة واسعة من الجسيمات النانوية والسبائك المعدنية. [22]

تُسكب كمية من المادة المسحوقة في قنينة الطحن، وينتج عن الاحتكاك والتفاعل بين القنينة والكرات حرارة وضغط، مما قد يؤدي إلى انتقال طوري جذري عند درجات حرارة عالية، ويتم استخدامه لجعل أشياء

مثل أحجام الجسيمات أصغر في المواد المختلفة، ويتأثر الحجم البلوري، وتقليل حجم الجسيمات، والخلع الميكانيكي، وتعديل السطح، والتشكيل المحتمل للمراحل شبه المستقرة بشكل كبير بعينات مسحوق طحن الكرة ويمكن إثارة بعض التفاعلات التي لا تحدث عادة في درجة حرارة الغرفة.

يتمثل الحد من طريقة الطحن بالكرات في أن الهياكل المجهرية الناتجة (الهياكل النانوية/الجسيمات النانوية) حساسة جدًا لبيئة الطحن وقد تكون ملوثة عن غير قصد بواسطة وسائط وبيئة الطحن، و يعد الطحن طويل المدى ضروريًا لتحضير جزيئات أصغر (20 نانومتر أو أصغر)، و يعد التلوث الضوضائي والاضطراب البيئي الناجم عن طريقة طحن الكرة عيبًا آخر[23]

4.3.I تحضير المواد النانونية بطرق الخضراء :

يساعد التصنيع الحيوي بتوفير بيئة حميدة ببروتوكول منخفض السمية و التكلفة، حيث تقوم هذه الطريقة على استخدام الأنظمة الخضراء والمتمثلة في البكتيريا الفطريات الفيروسات الخميرة الالكتينوميسيت والمستخلصات النباتية. وتنقسم الطرق البيولوجية الى ثالثة فئات

5.3.I التحضير بمساعدة الكائنات الحية الدقيقة

في هذه الطريقة يتم استخدام البكتيريا بدائية النواة والالكتينوميسيت والفطريات والطحالب و الخميرة على نطاق واسع كمتفاعلات حيوية، حيث تبدأ الكائنات الحية الدقيقة باستهداف الأيونات من بيئتها ثم تحويل الأيون المعدني الى عنصر معدني من خلال الإنزيمات الناتجة عن الأنشطة الخلوية .وينقسم هذا التصنيع الى داخلي وخارجي، حيث أن التصنيع الداخلي يتضمن نقل أيونات المعادن الى خلية ميكرونية لتشكيل جسيمات نانوية في وجود الإنزيمات. أما الخارجي فيتضمن محاصرة أيونات المعادن على سطح الخلايا وتقليل الأيونات في وجود الانزيمات[24]

6.3.I تحضير الجزيئات الحيوية كقوالب

يتم هنا استخدام الجزيئات الحيوية المختلفة مثل الأحماض النووية و الأغشية والفيروسات على نطاق واسع بأنه قالب جزيئي حيوي ممتاز ADN كقوالب لتحضير الجسيمات النانوية .ويعرف ال للجاذبية القوية التي يمتلكها اتجاه أيونات المعادن الانتقالية حيث تبين أن هيدروجيل تكون متقاطعة قبل الدمج لكن الفلز المعدني مع جزيئات الحمض النووي الكبيرة تؤدي الى تكوين الجسيمات النووية.[25]

7.3.I المستخلصات النباتية :

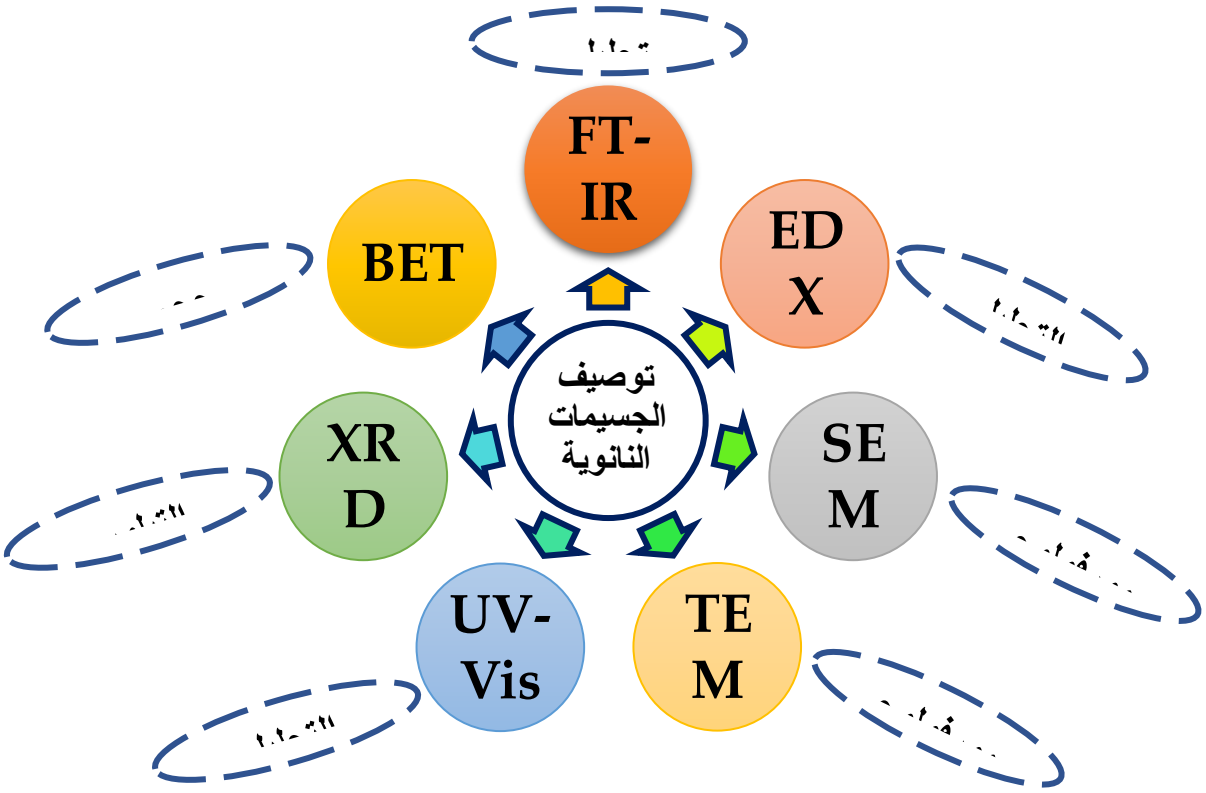
يعتبر التخليق الحيوي لجسيمات النانو باستخدام المستخلصات النباتية من أكثر الأساليب الابداعية في مجال تكنولوجيا النانو الخضراء، حيث يعتمد على الاستفادة من القدرات الطبيعية للنباتات في نزع أيونات المعادن وتثبيت الجسيمات المتكوّنة. تحتوي المستخلصات النباتية على مجموعة واسعة من المركبات الفعالة

بيولوجيًا مثل الفينولات، الفلافونويدات، التانينات، البروتينات والسكريات، والتي تلعب دورًا مزدوجًا؛ فهي تعمل أولًا كعوامل كمحول للأيونات المعادن إلى جسيمات نانوية، ثم كعوامل تغليف (Capping agents) تقدم هذه الجسيمات استقرارًا عاليًا وتمنع تجمعها. تتم هذه العملية غالبًا في ظروف بسيطة (درجة حرارة الغرفة وضغط عادي)، مما يجعلها سريعة وسهلة التطبيق مقارنة بالطرق التقليدية.

كما تتميز هذه الطريقة بكونها صديقة للبيئة، إذ تقلل من استخدام المواد الكيميائية السامة وتقمن إنتاج النفايات الخطرة، وهو ما يتماشى مع مبادئ الكيمياء الخضراء. ومن ناحية أخرى، يمكن التحكم في خصائص الجسيمات النانوية الناتجة مثل الحجم، الشكل، والتوزيع الحجمي من خلال تعديل بعض العوامل مثل درجة الحموضة، تركيز المستخلص النباتي، نوع النبات المستخدم، ومدة التفاعل. وقد أظهرت العديد من الدراسات أن هذه الجسيمات تمتلك خصائص بيولوجية مميزة، مثل النشاط المضاد للبكتيريا والأكسدة، مما يجعلها مناسبة لتطبيقات متعددة في مجالات الطب، الزراعة، ومعالجة المياه. لذلك، يُعتبر التخليق الحيوي باستخدام النباتات نهجًا فعالًا ومستدامًا لإنتاج مواد نانوية عالية الجودة بتكلفة منخفضة وتأثير بيئي محدود.[26]

4.I. تقنيات توصيف الجسيمات النانونية

يتم تحديد إمكانات واستخدامات الجسيمات النانوية من خلال الصفات التي تجعلها متميزة ويوضح **الشكل(I .2)** لمحة عامة عن تقنيات التوصيف.



الشكل(I .2): تقنيات توصيف الجسيمات النانونية.

I.1.4. تقنية FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

نستخدم هاته التقنية لدراسة المجموعات الوظيفية والروابط الكيميائية الموجودة في المادة. تعتمد على قياس امتصاص الأشعة تحت الحمراء بواسطة الروابط الكيميائية المختلفة داخل الجزيئات، حيث يظهر لكل رابطة نطاق امتصاص مميز. من خلال هذه التقنية يمكننا التعرف على المركبات أو الجزيئات المرتبطة بسطح الجسيمات النانوية،كما تساعد في تأكيد وجود المواد المثبتة أو العوامل المختزلة المستخدمة في عملية التحضير. تكمن أهميتها في تحديد التركيب الكيميائي والتفاعلات السطحية للجسيمات النانوية، وهو أمر مهم لفهم استقرارها وفعاليتها في التطبيقات المختلف [27]

I.2.4. تقنيةEDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)

نستخدم هذه التقنية لتحديد التركيب العنصري للمادة. عند تعرض العينة لحزمة من الإلكترونات تنبعث أشعة سينية مميزة لكل عنصر كيميائي موجود في العينة، بعد تحليل هذه الأشعة يمكننا تحديد نوع العناصر ونسبها التقريبية. في توصيف الجسيمات النانوية تساعدنا هذه التقنية في التأكد من وجود العنصر أو العناصر المكوّنة للجسيمات، وكذلك الكشف عن أي شوائب أو عناصر إضافية. لذلك نعتبرها مهمة في تأكيد نقاء الجسيمات وتركيبها العنصرية [28]

I.3.4. تقنية TEM (Transmission Electron Microscopy)

المجهر الإلكتروني النافذ يعد من أهم التقنيات لدراسة الجسيمات النانوية لأنه يمدنا بصور بدقة عالية جدًا تصل إلى مستوى النانومتر أو أقل. تمر حزمة من الإلكترونات عبر العينة الرقيقة لتجسيد صورة توضح البنية الداخلية للجسيمات. تساعد هذه التقنية في تحديد الحجم الحقيقي للجسيمات النانوية وشكلها بدقة كبيرة، كما يمكن من خلالها دراسة البنية البلورية والطبقات الداخلية. لذلك فهي أساسية لفهم البنية الدقيقة للجسيمات النانوية. [29]

I.4.4. تقنية UV-Vis (Ultraviolet–Visible Spectroscopy)

هذه التقنية تدرس الخصائص البصرية للجسيمات النانوية من خلال قياس امتصاص الأشعة فوق البنفسجية والمرئية. الجسيمات النانوية غالبًا ما تظهر قمم امتصاص مميزة نتيجة ظاهرة الرنين البلازموني السطحي، وخاصة في الجسيمات المعدنية مثل الفضة والذهب. تساعد هذه التقنية في تأكيد تكوين الجسيمات النانوية ومتابعة عملية تحضيرها، كما يمكن استخدامها لتقدير استقرار الجسيمات في المحلول .[30]

I.4.5 تقنية XRD (X-ray Diffraction)

تعتمد هذه التقنية على حيود الأشعة السينية عند اصطدامها بالبنية البلورية للمادة. ينتج عن ذلك نمط حيود مميز يمكن من خلاله تحديد التركيب البلوري للمادة ودرجة تبلورها. في حالة الجسيمات النانوية تساعد تقنية XRD في تحديد الطور البلوري للمادة وحجم البلورات النانوية باستخدام معادلات خاصة مثل معادلة شيرر. أهميتها هي معرفة ما إذا كانت المادة بلورية أو غير متبلورة وتحديد بنيتها البلورية بدقة [31].

I.4.6 تقنية BET (Brunauer–Emmett–Teller analysis)

هذه التقنية نستعملها لقياس المساحة السطحية النوعية وحجم المسام في المواد النانوية عبر امتزاز الغازات على سطح المادة. وبما أن الجسيمات النانوية تمتلك مساحة سطحية كبيرة مقارنة بحجمها، فإن قياس هذه المساحة يعد مهمًا لفهم نشاطها الكيميائي والفيزيائي.تعتبر هذه التقنية أساسية في دراسة المواد المستخدمة في التحفيز، والامتزاز، وتخزين الطاقة لأنها توضح مدى توفر السطح للتفاعلات [32].

I.5. تطبيقات الجسيمات النانونية

I.5.1 مجال الالكترونيات

بالنسبة لمجال الالكترونيك تساعدنا تقنية النانو في تصغير حجم الأجهزة الالكترونية بدرجة كبيرة، كذلك الأنابيب النانوية تمكننا من تصغير حجم الأقراص المدمجة بأنواعها[33]

I.5.2 مجال تقنية المياه:

نقص المياه يعد خطرا كبيرا لكل الدول، لذا فإن استخدام تقنية النانو في تطوير تقنيات معالجة المياه التي تضم المعالجات الكيميائية، وتحلية المياه، والتنقية والمعالجة بالأشعة فوق البنفسجية، وغيرها من وسائل تنقية المياه، سيؤدي إلى رفع كفاءة هذه التقنيات.[34]

I.5.3 مجال الغذاء:

في مجال الغذاء تقوم تقنية النانو بتحسين الصناعات الغذائية ورفع قيمتها وجودتها وبالتالي ساهمت في التقليل من الأمراض، وإن الأغذية الصحية الغنية بالعناصر الغذائية وقليلة السعرات الحرارية أو قد يكون مضاف لها مواد نانوية مثل الحديد و الزنك **[35]**

I.5.4 مجال الصناعات النسيجية

في هذا المجال تم استعمال تقنية النانو في تحسين جودة الملابس وتحسين خصائصها من حيث خفة الوزن ومقاومتها الامتصاص السوائل والبقع والاوساخ [36]

I.5.5 مجال الفضاء

في هذا المجال تم اختراع مجس كيميائي باستخدام انابيب نانو كربونية، و هذا الجهاز مناسب الاستخدام في مهام الناسا المتعلقة بكيمياء الفضاء، كما صنع لقياس الموجات باستخدام تقنية النانو، وانجازه اعلى بكثير من الأجهزة التجارية المتوفرة. [37]

قائمة المراجع:

[1] « B. B. Bhushan, "Introduction to nanotechnology History, status, and importance of ».

[2] M. Salari et ; C Sequeira, « Applications of nanotechnology in construction: A Short Review », 2022.

[3] « M. Hamidi, A. Azadi, and P. Rafiei, Hydrogel nanoparticles in drug delivery, Advanced drug delivery reviews, vol. 60, pp. 1638-1649, 2008. ».

[4] R. S. Devan, R. A. Patil, J. H. Lin, et Y. R. Ma, « "One-dimensional metal-oxide nanostructures: recent developments in synthesis », 2012.

[5] « C. Y. Tai, C.-T. Tai, M.-H. Chang, and H.-S. Liu, "Synthesis of magnesium hydroxide and oxide nanoparticles using a spinning disk reactor," Industrial & engineering chemistry research, vol. 46, pp. 5536-5541, 2007. ».

[6] M. A. Fayad, H. A. Dhahad, E. T. Bekele, B. A. Gonfa, et F. K. Sabir, « M. A. Fayad and H. A. Dhahad, "Effects of adding aluminum oxide nanoparticles to butanol-diesel blends on performance, particulate matter, and emission characteristics of diesel engine," Fuel, vol. 286, p. 119363, 2021 E. Tilahun Bekele, B. A. Gonfa, and F. K. Sabir, "Use of different natural products to control growth of titanium oxide nanoparticles in green solvent emulsion, characterization, and their photocatalytic application," Bioinorganic Chemistry and Applications, vol. 2021, 2021 », 2021.

[7] S. M. Dizaj, A. Mennati, S. Jafari, K. Khezri, et K. Adibkia, « S. M. Dizaj, A. Mennati, S. Jafari, K. Khezri, and K. Adibkia, "Antimicrobial activity of carbon-based nanoparticles," Advanced pharmaceutical bulletin, vol. 5, p. 19, 2015. »

[8] « A. T. Smith, A. M. LaChance, S. Zeng, B. Liu, and L. Sun, "Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites," Nano Materials Science, vol. 1, pp. 31-47, 2019. ».

[9] « Y. Li, J. Wu, and N. Chopra, "Nano-carbon-based hybrids and heterostructures: progress in growth and application for lithium-ion batteries," Journal of materials science, vol. 50, pp. 7843-7865, 2015. ».

[10] J. Coro, M. Suarez, L. S. Silva, K. I. Eguiluz, et G. R. Salazar-Banda, « J. Coro, M. Suarez, L. S. Silva, K. I. Eguiluz, and G. R. Salazar-Banda, "Fullerene applications in fuel cells: A review," International Journal of Hydrogen Energy, vol. 41, pp. 17944-17959, 2016. »

[11] « M. H. Al-Saleh and U. Sundararaj, "Review of the mechanical properties of carbon nanofiber/polymer composites," Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, vol. 42, pp. 2126-2142, 2011. ».

[12] « M. H. Al-Saleh and U. Sundararaj, "A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites," Carbon, vol. 47, pp. 2-22, 2009. ».

[13] « A. S. Mestre and A. P. Carvalho, "Nanoporous carbon synthesis: An old story with exciting new chapters," Porosity; Ghrib, T., Ed.; IntechOpen: London, UK, pp. 37-68, 2018. ».

[14] « Prof. Dr. Ahmed Sharif Al-Iskandari, Nanotechnology for a Better Tomorrow, National Council for Culture, Arts and Letters, 2nd edition ».

[15] N. Al-' et A. Al, « Nuhā Al-'Alawī Al-Habashī, What is Nanotechnology? A Brief Introduction in the Form of Simplified Lessons, King Fahd National Library, 2009 », 2009.

[16] « Sadrolhosseini, Amir Reza, et al. "Laser ablation technique for synthesis of metal nanoparticle in liquid." Laser Technology and its Applications (2018): 63-. 81 ».

[17] « N. Sharotri and D. Sharma, "Approaches for Nanomaterial Lab Scale Synthesis and Manufacturing," in Nanomaterials in Manufacturing Processes, ed: CRC Press, 2022, pp. 163-188. P. Shah and A. Gavrin, "Synthesis of nanoparticles using high-pressure sputtering for magnetic domain imaging," Journal of magnetism and magnetic materials, vol. 301, pp. 118-123, 2006 ».

[18] M. Hassellöv, J. W. Readman, J. F. Ranville, et K. Tiede, « M. Hassellöv, J. W. Readman, J. F. Ranville, and K. Tiede, "Nanoparticle analysis and characterization methodologies in environmental risk assessment of engineered nanoparticles," Ecotoxicology, vol. 17, pp. 344-361, 2008. », 2008.

[19] R. Verma, B. Mantri, A. K. Srivastava, H. Cui, M. Zayat, et D. Levy, « V. Arole and S. Munde, "Fabrication of nanomaterials by top-down and bottom-up approaches-an overview," J. Mater. Sci, vol. 1, pp. 89-93, 2014. R. Verma, B. Mantri, and A. Kumar Srivastava, "shape control synthesis, characterizations, mechanisms and optical properties of larg scaled metal oxide nanostructures of ZnO and TiO2," Advanced Materials . », 2014.

[20] R. Verma, B. Mantri, A. K. Srivastava, H. Cui, M. Zayat, et D. Levy, « H. Cui, M. Zayat, and D. Levy, "Sol-gel synthesis of nanoscaled spinels using propylene oxide as a gelation agent," Journal of Sol-Gel Science and Technology, vol. 35, pp. 175-181, 2005. », 2014.

[21] « C. D. Dion and J. R. Tavares, "Photo-initiated chemical vapor deposition as a scalable particle functionalization technology (a practical review)," Powder technology, vol. 239, pp. 484-491, 2013 ».

[22] L. Damonte, L. M. Zélis, B. M. Soucase, et M. H. Fenollosa, « L. Damonte, L. M. Zélis, B. M. Soucase, and M. H. Fenollosa, "Nanoparticles of ZnO obtained by mechanical milling," Powder Technology, vol. 148, pp. 15-19, 2004. D. Zhang, "Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling," Progress in Materials Science, vol. 49, pp. 537-560, 2004. », 2004.

[23] « S. Tjong and H. Chen, "Nanocrystalline materials and coatings," Materials Science and Engineering: R: Reports, vol. 45, pp. 1-88, 2004. A. Tavakoli, M. Sohrabi, and A. Kargari, "A review of methods for synthesis of nanostructured metals with emphasis on iron compounds," chemical papers, vol. 61, pp. 151-170, 2007 ».

[24] « Hand, Chena, et al. "Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: a comprehensive overview." SC Advances 5.127 (2015): 105003-105037. X. Zhang, S. Yan, R. D. Tragi and R. Y. Surampalli, Chemosphere, 2011, 82, 489–494. ».

[25] « Hand, Chena, et al. "Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: a comprehensive overview." SC Advances 5.127 (2015): 105003-

105037. A. Zinchenko, Y. Miwa, L. I. Latina, V. G. Sergey and S. Murata, ACS Appl.Mater. Interfaces, 2014, 6, 3226-3232 ».

[26] « Nande, A., Raut, S., Michalska-Domańska, M., & Dhoble, S. J. (2020). Green Synthesis of Nanomaterials Using Plant Extract: A Review ».

[27] « Silverstein, R. M., Webster, F. X., & Kiemle, D. J. (2005). Spectrometric Identification of Organic Compounds. Wiley. ».

[28] « Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Joy, D. C., Lyman, C. E., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., & Michael, J. R. (2003) Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis (3rd ed.). Springer. ».

[29] « Williams, D. B., & Carter, C. B. (2009). Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science. Springer. ».

[30] « Haiss, W., Thanh, N. T. K., Aveyard, J., & Fernig, D. G. (2007). "Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV−Vis Spectra." Analytical Chemistry, 79(11), 4215–4221. ».

[31] « Cullity, B. D., & Stock, S. R. (2001). Elements of X-Ray Diffraction (3rd ed.). Prentice Hall. ».

[32] « Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers." Journal of the American Chemical Society, 60(2), 309–319. ».

[33] T. B. Taha, A. A. Barzinjy, et F. H. S. Hussain, « T. B. Taha, A. A. Barzinjy, F. H. S. Hussain, and T. Nurtayeva, "Nanotechnology and computer science: Trends and advances," Memories-Materials, Devices, Circuits and Systems, vol. 2, p. 100011, 2022. », *Memories-Materials, Devices, Circuits and Systems*, vol. 2, p. 100011, 2022.

[34] N. Rana *et al.*, « N. Rana and A. Bassi, "Role of Nanomaterials in the Treatment of Wastewater," in Modern Nanotechnology: Volume 1: Environmental Sustainability and Remediation, ed: Springer, 2023, pp. 125-144. I. B. Amor, H. Hemmami, S. E. Laouini, A. G. Abdelaziz, and A. Barhoum, "Influence of chitosan source and degree of deacetylation on antibacterial activity and adsorption of AZO dye from water," Biomass Conversion and Biorefinery, pp. 1-11, 2023. », vol. 1, p. 125-144, 2023.

[35] T. Singh, S. Shukla, P. Kumar, V. Wahla, V. K. Bajpai, et I. A. Rather, « X. He, H. Deng, and H.-m. Hwang, "The current application of nanotechnology in food and agriculture," Journal of food and drug analysis, vol. 27, pp. 1-21, 2019.. T. Singh, S. Shukla, P. Kumar, V. Wahla, V. K. Bajpai, and I. A. Rather, "Application of nanotechnology in food science: perception and overview," Frontiers in microbiology, vol. 8, p. 268461, 2017. », *J. Food Drug Anal.*, vol. 27, p. 268461, 2019.

[36] M. A. Shah, B. M. Pirzada, G. Price, A. L. Shibiru, A. Qurashi, et " Applications, « M. A. Shah, B. M. Pirzada, G. Price, A. L. Shibiru, and A. Qurashi, "Applications of nanotechnology in smart textile industry: A critical review," Journal of Advanced Research, vol. 38, pp. 55-75, 2022. », *J. Adv. Res.*, vol. 38, p. 55-75, 2022.

[37] J. Li et Y. Lu, « J. Li and Y. Lu, "Carbon nanotube based chemical sensors for space and terrestrial applications," ECS Transactions, vol. 19, p. 7, 2009. ».

الفصل الثاني

النباتات الطبية، والتطبيقات البيولوجية

1.II النباتات الطبية

1.1.II عموميات حول النباتات الطبية

في العالم تتصدر فيه النباتات الطبية مكانة هامة منذ القدم، حيث كانت ولا تزال تلعب دورا أساسيا في الغذاء والدواء، وتمثل النباتات المخزون الوحيد لأدوية الانسان خلال عدد كبير من القرون، حيث تروي الرسومات والنقوش المكتشفة على جدران المعابد إلى أن تاريخ التداوي بالنبات يعود لأكثر من 4000 سنة قبل الميلاد، فقد تمكن الإنسان القديم معرفة كيف يستفيد من العلاجية لبعض النباتات، ويجدر الإخبار بأن جميع الخبرات المتواجدة كانت نتيجة للمصادفة والتجربة، فذلك يكون بمثابة الاعلان عن هذه الصفات الطبية لهذا النبات، حيث تشير المصادر التاريخية أن تاريخ طب الأعشاب ازدهر في شعوب عديدة من العالم منها مصر وفي بلاد الرافدين [1]

1.1.1. II في الإغريق

كان الإغريقيين العلماء تاريخ كبير في الطب والصيدلة وبرعوا في التداوي بالأعشاب حيث ظهر العديد من العلماء في هذا المجال نذكر من أشهرهم أبو قيراط والذي شهر بأبو الطب من أهم كتبه المجموعة الأبقراطية وكذلك العالم ثيوفراستس، مؤسس علم النبات حيث وصف في كتبه جميع الأعشاب وفوائده [2]

2.1.1.II: في الصين

يعود تاريخ طب الأعشاب في الصين إلى الالفية الخامسة قبل الميلاد، حيث كان الامبراطور الصيني هو من اول من كتب رسالة حول النباتات الطبية ق سنة 4833 قبل الميلاد اختبر فيها القيمة العلاجية لمئات الأعشاب مثل: القرفة، القنب، الأفيون و من النباتات التي أكثروا استعمالها هي نبات الجينسينغ الذي يستخلص منه اليوم العديد من الأدوية [3]

3.1.1.II في العصر الحديث:

كان لزوال الحضارة العربية دور كبير في انتقال علوم النباتات الطبية الى أوروبا حيث قام العلماء الأوروبيون عن طريق إسبانيا وصقلية بالقدوم الى الشرق من أجل دراسة كل علو وأبحاث العرب وترجمتها الى لغتهم في بدايات القرن الثالث عشر [4]

4.1.1.II في الجزائر:

وجدت دراسات كثيرة أن في الجزائر ما لا يقل عن 3500 نوع من النباتات منها ما تعود إلى المناخات الحارة، و مناخات المعتدلة، وأن من بين هذا الكم الهائل من النباتات يوجد حوالي 1900نوع يمكن العثور عليه في إسبانيا وما يقارب 1500 نوع في إيطاليا، و أخرى لا يمكن ان نجدها الا في البلدان الصحراوية، وأخرى الا في بلدان شمال إفريقيا، ولا يخفى ما لهذه الثروة النباتية من قيمة اقتصادية لا يمكن الاستغناء عنها او تهميشها ، وأن هناك أنواع لازالت مختبئة في الطبيعة لم تكتشف بعد رغم كثرة ما ألف عن الأعشاب الجزائرية، و ان من بين هذه النباتات مالا يقل عن 500 عشبة متداولة ومعروفة لدى سكان الجزائر غنية جدا في أعشابها الطبيعية المتنوعة لما لها من مساحات واسعة ومناخات عديدة ولا شك أن لهذه المناخات أثر كبير ليس فقط على شدة التنوع النباتي ولكن ايضا على تركيب النباتات واعطائها ايضا المميزات الخاصة [5]

2.1.II تعريف النباتات الطبية

النبات الطبي هو نبات يمتلك مادة كيميائية في كل جزء أو أكثر من جزئياته ويستطيع علاج مرض معين أو تقليل الأمراض المصاحبة له، وذلك باستعمال هذا النبات بشكل طبيعي أو من خلال مواده الكيميائية الفعالة المستخلصة منه أوضحت الدراسات في تعريف النبات الطبي أنه كل ما هو نباتي الأصل ويستخدم في الطلب.

وعرف العالم دراجندروف النبات الطبي على أنه كل شيء آت من نبات ويستخدم في الطب، وهذا التعريف يشمل المملكة النباتية بأكملها، وبالتالي فإنه يوفر العديد من الفرص الاكتشاف متنامية علاجية جديدة والغير علاجية المشتقة من النباتات مثل المضادات الحيوية الطبيعية والمصنعة

1.2.1.II تصنيف النباتات الطبية

تنقسم طرق معالجة وتصنيف النباتات الطبية إلى أقسام خمسة تتداخل فيها الزراعة والطب والصيدلة، ونقسم طرق التصنيف الى:

1.1.2.1.II تصنيف النباتات حسب أثر المادة الفعالة طبيا

يمكن أن يمتلك النبات على الكثير من المواد الفعالة ذات التأثيرات الطبية المختلفة، نذكر على سبيل المثال أن أوراق الكافور التي تحتوي على الزيوت الطيارة تستعمل كمواد حافظة لعلاج التهاب الأنف والحنجرة كمطهر، وأيضا يمكن استخدامها في تصنيع طارد للبلغم، وتصنف النباتات إلى الفئات التالية:

1.1.1.2.1.II نباتات طاردة أو قاتلة للديدان:

وهي النباتات التي تساعد اوراقها على طرد الديدان الرفيعة من الأمعاء كنبتة مار الحنظل Thymus Vulgaris. L، ونبات الزعتر Citrullus Colocynthis

II.1.1.2.1.2 نباتات تستخدم في حالات الإمساك والإسهال:

لقشور الرمان مادة قابضة تعرف بالتانين تستعمل في علاج الاسهال ونبات التمر الهندي الذي يساعد في تنشيط عضلات القولون مما يساعد في معالجة الإمساك.

II.1.1.2.1.3 نباتات ذات تأثير مطهر وقاتلة للميكروبات

لنبات العراعر قدرة كبيرة لمقاومة الميكروبات حيث كان يستعمله المصريون القدامى لتحنيط ومقاومة الميكروبات لمدة طويلة

II.1.1.2.1.4 نباتات لها تأثير ينشط القلب

Polygonum Fagopyrum. المجففة ونيات الحنطة Allium Cepa. أوراق البصل يحتويان على جليكوسيدات يستخلص منها مواد تفيد في علاج بعض أمراض القلب

II.1.1.2.1.5 نباتات مسكنة للآلام و مخدرة

يحتوي نبات الخشخاش علو قلويدات لها دور هام في تركيب الادوية المسكنة للآلام

II.1.1.2.1.6 نباتات لها تأثير هرموني

توجد بعض النباتات لها تأثير هرموني أنثوي، والآخر له تأثير هرموني ذكوري Ocimum [6]

Basilicum نباتات لها تأثير في علاج الكلى والمسالك البولية كالريحان

II.1.2.2.1 التصنيف الكيمياوي للنباتات

يعتمد هذا التقسيم على كمية من المواد الكيميائية النشطة في النبات، وقد توجد مواد كيميائية نشطة متعددة في نبات واحد، مما يتطلب التصنيف على أساس المادة الأكثر تركيزا في النبات، كالتالي [7]

II.1.2.2.1.1 نباتات تحتوي على زيوت عطرية طيارة

Cuminum Cyninum وهي النباتات التي تحتوي على الزيوت الطيارة مثل الكمون.

II.1.2.2.1.2: نباتات تحتوي على جليكوسيدات

Rheum Officinals من أمثالها نبات الراوند

II.1.2.2.1.3 .نباتات تحتوي على ثانينات

مثل: الحنة Lawsonia Inermis

4.2.2.1.II نباتات تحتوي على راتنجات

مثل: Zingiber Officinalis

3.1.II أهمية النباتات الطبية

تكمن أهمية النباتات الطبية في احتوائيا على مواد كيميائية ذات فائدة واهمية، لتأثيرها الفيزيولوجي ونشاطها الدوائي على اعضاء الجسد البشري والحيواني، فالنبات الواحد يمكن أن يعالج عدة أمراض وذلك لاحتوائه على أكثر من مادة فعالة وهذا بفعل المؤازرة المتوفرة طبيعيا في النبات وذلك بتداخل تأثير مادة فعالة مع أخرى لها الأثر البالغ في إحداث الشفاء دوف أعراض جانبية [8]

2.II. عموميات حول العائلة الشفوي

1.2.II. الوصف النباتي لعائلة الشفويات

تُعدّ رتبة الشفويات مجموعة كبيرة تضم حاليًا 17800 نوعًا موزعة على 21 عائلة، من أبرزها الشفويات التي كانت تُعرف سابقًا باسم الشفويات القديمة وتتألف من حوالي 258 جنسًا و6970 نوعًا من الأعشاب والشجيرات والأشجار.

تكتسب هذه العائلة أهمية بالغة لاستخدامها في صناعات الأغذية والعطور، وفي العلاجات. وهي من أكثر العائلات استخدامًا كمصدر عالمي للتوابل والمستخلصات ذات الخصائص القوية المضادة للبكتيريا، والفطريات، والالتهابات، ومضادات الأكسدة . تُنسب إليها خصائص عديدة: مضادة للعدوى، ومضادة للتشنج، ومسكنة للألم، ومقوية، ومحسنة للهضم، ومُعالجة. أوراق هذه الفصيلة متقابلة، متصالبة، بسيطة، وأحيانًا مركبة . ساقها مربعة، بعض الأنواع منتصبة، والبعض الآخر زاحفة، تحمل أوراقًا متقابلة أو دائرية

النورات، المتكونة من دوائر إبطية كاذبة أو عناقيد، تنشأ من اتحاد نورتين ثنائيتي التفرع. تتميز الأزهار عادةً بتناظر جانبي، حيث تكون ذات شفتين، ونادراً ما تكون ذات شفة واحدة، وأحياناً ذات تناظر شعاعي. لونها بنفسجي وصغيرة نسبياً، يتراوح طولها بين 5 و10 ملم وثمارها رباعية الحبات [9]

2.2.II الموطن

توجد الفصيلة الشفوية في جميع المناخات، وعلى جميع الارتفاعات تُعدّ الفصيلة الشفوية في الأساس نباتات متوسطية، وفي الصحراء الكبرى، توجد بشكل شبه حصري في منطقة ما قبل الصحراء الكبرى وفي أعالي جبال الهقار، باستثناء ثلاثة أنواع : المَرُّوب الصحراوي، والمريمية المصرية، والجنوذ، لتي وهي أكثر انتشارًا، ولا سيما النوعان الأولان [10]

3.II نبتة المردقوش

1.3.II.تسمية نبتة المردقوش Origanum majorana

كلمة "أوريغانو" مشتقة من كلمتين يونانيتين: "أوروس" وتعني جبل، و"غانوس" وتعني سطوع أي أن معناها "زينة الجبال ظهر المصطلح الفرنسي في القرن الثالث عشر. تُعرف الأصناف الأوروبية والمكسيكية أيضاً باسم "أوريغانو". ويُستخدم اسم "أوريغانو" على نطاق واسع في جميع أنحاء العالم لوصف رائحة ونكهة حارة ".

Majorana hortensis Moench الاسم الشائع: المردقوش، المردقوش الحقيقي، المردقوش المردقوش الحلو هو نبات ينمو في جنوب أوروبا وشمال إفريقيا وتركيا وله رائحة نفاذة ولطيفة مع نكهة دافئة وعطرية [11]

2.3.II التصنيف النظامي

الجدول التالي يعبر عن التصنيف التصنيفي وفقًا لديسون 1967:

الجدول (1. II): التصنيف التصنيفي وفقًا لديسون 1967 [12]

الشعبة:	النباتات البذرية
الشعبة الفرعية	كاسيات البذور
الصنف	ذوات الفلقتين
الفئة الفرعية	ملتصقة البتلات
سلسلة	المبايض الفائقة رباعية الحلقات
الرتبة العليا	توبيفلوراليس
الترتيب	لاميااليس
العائلة	نيبتوديا
الفصيلة الفرعية	الأوريجانو

2.3.II الوصف النباتي والتوزيع الجغرافي المردقوش

1.2.3.II الوصف النباتي

المردقوش نبات عشبي معمر سيقانه أقصر، وعادة ما تكون خشبية، ويمكن أن تستمر عدة سيقان منتصبة رباعية الزوايا في المقطع العرضي أو متفرعة، طوال فصل الشتاء في حالة الجفاف يحمل فروعًا جانبية في الربع العلوي أو النصف العلوي، بأطوال متغيرة للغاية من 10 إلى 60 سم، ومعظم السيقان تحمل شعيرات، على الأقل عند القاعدة في جميع الأنواع، والشعيرات بسيطة الأوراق بسيطة، متقابلة، بيضاوية الشكل، وتحمل شعيرات غدية أو غير غدية على سطحها تحمل أكياس إفرازية جالسة أو معنقة؛ وتوجد هذه الغدد الإفرازية أيضًا على السيقان والقنابات والكؤوس والتويجات تتفتح النورات على كل ساق وفرع؛ ويعتمد شكلها الشبيه بالعنقود على عدد الفروع؛ أما القنابات فهي مستديرة، أو بيضاوية، أو رمحية الشكل؛ أصغرها يشبه الأوراق، وأكبرها رقيق وغشائي، وغالبًا ما يكون لونه بنفسجية أو أصفر مخضر.[13]

2.2.3.II الوصف الجغرافي

1.2.2.3.II في العالم

ينتشر جنس المردقوش على نطاق واسع في منطقتي أوروبا-سيبيريا وإيران-سيبيريا ويتوزع بشكل رئيسي حول حوض البحر الأبيض المتوسط، حيث يوجد ما يقرب من 80% منه حصريًا في شرق البحر الأبيض المتوسط ومعظم أنواعه موطنها الأصلي أو تقتصر على الجزء الشرقي من منطقة البحر الأبيض المتوسط، وأوروبا، وآسيا، وشمال إفريقيا وينتشر بشكل رئيسي في تركيا واليونان والشرق الأوسط



الشكل(II .1): انتشار صنف المردقوش في جميع أنحاء العالم [14]

II.2.2.3.2 في الجزائر

ينتشر المردقوش في الجزائر كثيرا ويضم ثلاث أنواع برية متقاربة من الناحية التطويرية وهي:



المردقوش و المردقوش المزهر الذي يعد انه موطنه الجزائر فقط والغلاندولوزوم [15]

الشكل (II .2): صورة حقيقية لنبات المردقوش

II.2.3.3 الوصف النباتي للمردقوش

بحسب دستور الأدوية الفرنسي لعام 2016 فإن نبتة المردقوش عبارة على نبتة معمرة خشبية عند القاعدة ومكسوة بزغب، يصل طولها إلى حوالي 30 سم، ساقها ذات مقطع عرضي رباعي الشكل، منتصبة، متفرعة، ذات لون محمر وأزهار بيضاء، أوراقها بيضاوية الشكل ومغطاة بشعيرات ناعمة ، ذات أعناق مستطيلة، ذات حواف ملساء، يبلغ طولها حوالي 2 سم وعرضها 1 سم، وتتجمع النورات في سنابل كروية، إبطيه وطرفية[16]

II.2.4.3 التركيب الكيميائي النباتي للمردقوش

يحتوي نبات المردقوش على الكومارين والفلافونويدات والسكر والتانينات والستيرويدات والزيوت العطرية.[17]

II.2.4.3 زراعة المردقوش

موطن المردقوش الأصلي هو آسيا وحوض البحر الأبيض المتوسط، ويُزرع ايضا في فرنسا منذ القرن السادس عشر في المناطق المشمسة، المردقوش لا يتحمل البرد ولا الرطوبة ويُستخدم عادةً كبهار لأوراقه العطرية، طازجة أو مجففة.[18]

II.3.2.5 الخصائص العلاجية للمردقوش

المردقوش معروف بخصائصه المهدئة، لا سيما في حالات الاستثارة النفسية والتوتر العصبي. و يساعد في تقليل آثار الإجهاد. وفيما يتعلق بالجهاز الهضمي، يُعتقد أن النبات يحفز الشهية و ينظم بعض اضطرابات الجهاز الهضمي.[19]

II.3.2.6 الخصائص الطبية للمردقوش

- ✓ يُخفف آلام العضلات والمفاصل، والتقلصات، والأوجاع، وآلام الدورة الشهرية
- ✓ مُهدئ للجهاز العصبي
- ✓ يُخفف التوتر، والاكتئاب، والقلق، والأرق، والصداع النصفي
- ✓ يُخفف مشاكل الجهاز الهضمي، وتقلصات الأمعاء، وانتفاخ البطن، والغازات، والإسهال، والغثيان، ويُحفز الشهية
- ✓ ينظم ضغط الدم
- ✓ ينظف الجهاز التنفسي (عند استنشاقه)
- ✓ مطهر فعال ضد قرح الفم، وآلام الأسنان، والتهاب اللثة، وغيرها من التهابات الفم
- ✓ يخفف آلام الالتواءات والمفاصل
- ✓ يعالج الجروح السطحية
- ✓ مشاكل الجهاز التنفسي
- ✓ يهدئ السعال والإرهاق [19]

II.3.2.7 المركبات الفعالة في نبتة المردقوش

كغيره من النباتات والأعشاب العطرية، يعطي المردقوش الجسم كميات كبيرة من مضادات الأكسدة التي تفيد في حمايته من الأضرار و الجذور الحرة. اذ يحتوي على مركبات فينولية (أحماض فينولية)، أبرزها حمض الروزمارينيك، والفلافونويدات، والأبيجينين، واللوتولين، وحمض الكارنوسيك.

و كما يحتوي المردقوش أيضاً على عدد من الفيتامينات، بما في ذلك فيتامين ك، الضروري لتخليق البروتين وتخثر الدم وتكوين العظام، والحديد الضروري لنقل الأكسجين في الدم وتكوين خلايا الدم الحمراء والكالسيوم، الذي يساهم في تكوين العظام وقوتها، والحفاظ على ضغط الدم، وانقباض العضلات. علاوة على ذلك، يُعد المردقوش مصدراً هاماً للمنغنيز، الذي يلعب دوراً في العديد من العمليات الأيضية والحماية من الجذور الحرة. وأخيراً، يحتوي المردقوش على فيتامين هـ، مما يساعد على حماية غشاء الخلية

يحتوي المردقوش أيضاً على زيت عطري يتكون، من بين مكونات أخرى، من الكافور والإسترات والبورنيول والسابينين والتربينات. ويُعتقد أنه يساعد في مكافحة بعض أنواع البكتيريا، وتهدئة الجهاز العصبي، وتوسيع الشرايين، وزيادة مرونتها، وتخفيف أنواع معينة من التشنجات [20]

4.II نبتة شيحة الإبل Cotula cinerea

1.4.II جنس Cotula

يعتبر جنس Cotula أكبر جنس ضمن قبيلة Anthemideae ، متكونا من 80 نوعا منتشرة بكثرة في الجزء السفلي من الكرة الأرضية تحظى الجزائر بأنواع كثيرة اذكر منها شيحة الإبل الكوتولا الجنوبية ، و لكن يحظى هذا التصنيف إشكالية كبرى ، فقد صنفت Cotula ضمن القبيلة Anthemideae من طرف Reitbrechtبينما صنفت Cotula و متفرعاتها ضمن قبيلة Cotuleae من قبل Lioyd و المعروف أن الصلة (التناسب) لهذا الجنس تبقى غير واضحة بالرغم من أن الجنس نفسه محدد بصفة دقيقة ، و عرفت Cotula cinerea بداية على أنها ضمن عناصر جنس Cotula لكن و اعتمادا على مميزات الثمار و المورفولوجيا الزهرية العامة يتضح أنها لا تتناسب مع المظهر المألوف لجنس Cotula ، أما من الوجهة الكيميائية فقد فصلمت من Cotula cinerea مركبات كومارينية (coumarines ethers) توحي بأن هذا النوع ذو علاقة وثيقة مع مجموعة أنواع من Achillea أكثر منها مع Anthemideae ، و هو ما يتوافق و تسميتها المحلية (الشيحية) نسبة إلى الشيح . [21]

2.4.II التعريف بنبتة Cotula cinerea

نبتة Cotula cinerea المعروفة باسم شيحة الإبل لها رائحة قوية و جميلة تشبه نوع ما رائحة الشيح ، و شيحة الإبل هي نبات عشبي لونه مائل للاخضر الفاتح و متوسط ارتفاعه يصل إلى 30سم ، جميع أعضاء النبات تكسوها شعيرات كثيفة مبيضة اللون ، الأوراق ثخينة و مقسمة عند جزئها العلوي إلى فصين أو ثلاثة و تنتهي الأفراع بالأزهار المركبة و التي تأخذ شكل الأقراص الصفراء ، ينمو هذا النبات في الربيع و يزهر في نهاية هذا الفصل

يتواجد نبات شيحة الإبل في العرق والصحن لكن بشكل متفرق أما في مناطق المرتفعات و الروابي القريبة من المناطق الزراعية فإنو يزدهر و قد يشكل مجتمعات كثيفة و ينتشر بكثرة في القسم الجنوبي من الكرة الأرضية عامة و في المناطق الصحراوية العربية خاصة

يحتوي هذا النبات على العديد من المركبات الفعالة أهمها الفلافونويدات و التربينات و الزيوت الطيارة ، هذه الأخيرة التي تعطي الرائحة القوية للشيحية ، كما يتمتع هذا النبات بفعاليات بيولوجية هامة و ذلك



لإحتوائه على المركبات الفعالة التي اشرنا إليها سابقا [22]

الشكل (II .3): صورة حقيقية لنبات Cotula cinerea

3.4.II التوزيع الجغرافي لنبتة Cotula cinerea

1.2.4.II في العالم

توجد شيحة الإبل في جنوب الكرة الأرضية، بالتحديد في الصحاري الكبرى وصحراء آسيا والهند وشبه الجزيرة العربية كما عثر عليها في شمال قارة إفريقيا في كل من المغرب تونس، مصر والجزائر وأخيرا في موريتانيا [23]

2.2.4.II في الجزائر

تنمو Cotula cinerea في المناطق الصحراوية بالجزائر وكذا المناطق الشبه جافة خاصة في الجنوب الشرقي أين تفضل التربة الغضارية الخفيفة كمنطقة ورقلة ، الوادي وجنوب تبسة تندوف، ونادرا ما تكون في الهقار والطاسيلي وأدرار[24]

4.4.II التصنيف النباتي لنبتة Cotula cinerea

الجدول (2. II): التصنيف النباتي لنبتة Cotula cinerea [25]

النوع	Cinerea
الجنس	Cotula
العائلة	Asteraceae
الرتبة	Tubiflorales
الشعبة	Dicotyledons
المملكة	Végétales

5.4.II التركيب الكيميائي لنبتة Cotula cinerea

أوضح المسح البيبليوغرافي الكيميائي لنبات شيحة الابل أن تحتوي على الكثير من السيسكويتربينات اللاكتونية ،السيسكويتربينات الكومارينية الإثيرية ،التربينات الأحادية والتربينات الثلاثية ، وكذا مركبات أسيتيمينية نموذجية مشخصة لهذا الجنس [26]

6.4.II الإستعمالات التقليدية لنبتة Cotula cinerea

نبتة Cotula Cinerea تستخدم بشكل كبير في الطب الشعبي التقليدي، وذلك لإمتلاكها على مركبات كيميائية ذات فوائد علاجية مهمة، حيث نرى أن المركبات الفلافونيدية المستخرجة من هذا النبات لها تأثير مسكن ومضاد للالتهاب مانع للتعفن، كما تستخدم مستخلصات أوراقها كمضادات للفطريات الدقيقة ، أيضا في بعض المناطق تستعمل نبتة شيحة الإبل كعلاج لألم المعدة والحمى، الصداع، الصداع النصفي والسعال والتهاب الجفن [27]

قائمة المراجع :

[1] "B. B. Petrovska, "Historical review of medicinal plants' usage," Pharmacognosy reviews, vol. 6, p. 1, 2012 .".

[2] "J. b. S. Al-Qahtani, Jaber Encyclopedia of herbal medicine: Obeikan Library, 2008".

[3] "B. B. Petrovska, "Historical review of medicinal plants' usage," Pharmacognosy reviews, vol. 6, p. 1, 2012".

[4] S. Khedr, "S. Khedr, Dictionary of herbs and medicinal plants: Arab Nile Group, 2008.".

[5] "J. Sumner, The natural history of medicinal plants: Timber press, 2000".

[6] " د. فوزي طه قطب حسين، النباتات الطبية، 1981، دار المريخ للنشر، السعودية، الرياض م.و ع عمر ، النباتات الطبية و العطرية (كيمياؤها-إنتاجها فؤائدها) الطبعة الثانية ، الإسكندرية ، مصر دار منشأة المعارف ، ص 510,1993".

[7] "د. فوزي طه قطب حسين، النباتات الطبية، 1981، دار المريخ للنشر، السعودية، الرياض".

[8] "1990 ، ز. لخفاجي ، التقنية الحيوية ، بغداد ، العراق ، دار الحكمة للطباعة و النشر .".

[9] "(BELMONT., 2013) (DJAHRA., 2014) (Gherman et al., 2000 ; Bouhdid et al., 2006 ; Hilan et al., 2006) (Bakkali et al., 2008 ; Hilan et al., 2006) (SPICHIGER et al ., 2004 (LABIOD., 2016) (CAILLAUD. ,2013). (AGYAKWA et al ., 2014),".

[10] Judd, "(Judd et al,. 2002) (Ozenda, 2004).".

[11] Bouhaddouda, "(BOUHADDOUDA ., 2016) (SIMONNET et al., 2011) (FATHY et al., 2009) (CHACHA., MAYOU., 2015).".

[12] "(FIGUEREDO .,2007).".

[13] "(AIBOUD., 2012) (CAILLAUD.,2013 (PADULOSI., 1997). (EL BRAHIMI., 2014) (CHICKOUNE., 2007) (FIGUEREDO., 2007).".

[14] "(BEKHECHI et al., 2008) (SIMONNET., 2011) (HUSSAIN et al., 2010) (EL BRAHIMI., 2014) (ALLARD ., 2015).".

[15] "(CHIKHOUNE., 2007) (DAOUDI-MERBAH., 2013)".

[16] "((CHACHA.,MAYOU., 2015) (AGRIMER .,2012)".

[17] العطرية والزيوت, "(SANJU et al., 2016).".

[18] "(SANJU et al., 2016).".

[19] "(AGRIMER .,2012)".

[20] "(CHIKHOUNE., 2007) (SCHAAL., 2010)".

[21] "Bohlmann ,F.,Burkhardt. And Zdero , C. (1973) in «Naturally Occurring Acetylenes».P.425.Academic.Press. London. [2] Lotfi Baameur Abd-el-Kader Benmenine, Mohamed Rida Ouahrani, Nourdine Gherraf, Mohamed lamine Sekirifa . Potentiodynamic investigation of the anticorrosive action of Cotula cinerae extracts on mild steel X 52 in 20 % H2SO4 Solution [3] Gallily , R., Shohat, B., Kalish , J.,Gitter , S and Lavie , D (1962) Cancer Res 22,1038".

[22] "Bohlmann ,F.,Burkhardt. And Zdero , C. (1973) in «Naturally Occurring Acetylenes».P.425.Academic.Press. London. Mahran ,G.H., Ahmed, M.S. and Ansary, S.M. (1976) Bull .Fac . Pharm . Cairo Univ. 14,237.".

[23] J. Kamkar, "Rezaei M.B.*,Jaymand Kamkar *. Chemical Compocition of essential Oils From Leaves and Flowers of anthemis cotula L. From Gilan province . research institute of forests and Rangelands, Tehran, Iran . G. Fournier'3, H. Ba,ghdadi2 Ahmed2, andM. Paris' . Contribution to the Studyof Gotula cinerea Essential Oil.".

[24] "BOUZIANE MEBARKA (2015)Extraction et analyse de la composition chimique de plantessaharienne d intéretmédicinal‹thése pour l'obtention du diplÔme de doctoratés science en chimie ‹UniversitekasdiMerbah –Ouargla".

[25] "M me BELYAGOUBI Née BENHAMMOU Nabila‹. 2011 activité antioxydant des extraits des composés phénolique de dix plants médiinales de l'ouest et du sud –oust algérien ‹Thése présentée en vue de l'obtention du diplôme de doctorat en biologie ‹Universite aboubakr –tlemcen".

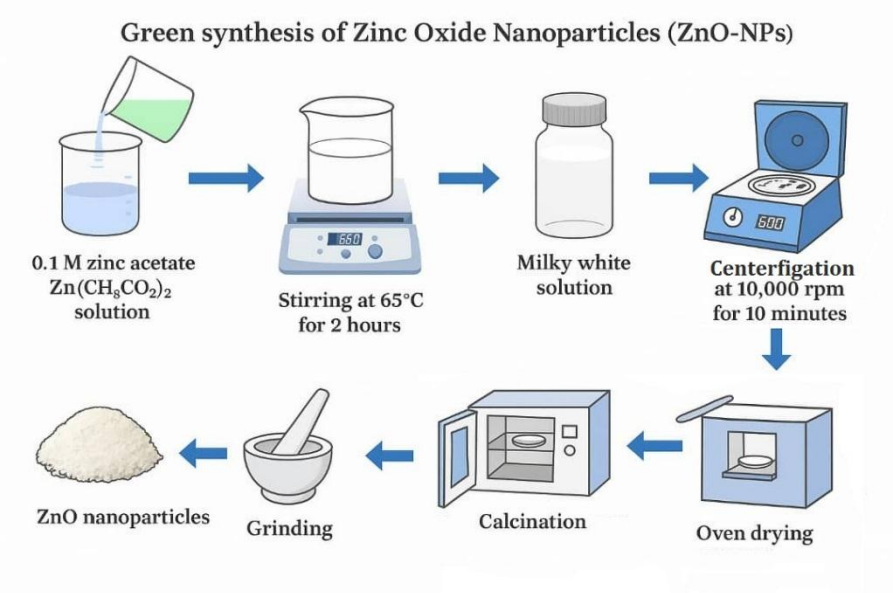
[26] " إبراهيم على الطيار ، مصطفى عارف طلافحة ، أساسيات علم الأحياء الدقيقة . 2001، دار الكندي الطبعة الأولى- ، قصر الكتب، 1991 أحمد مستيري ، أساسيات علم الأحياء الدقيقة، للنشر والتوزيع الاردن البليدة الجزائر".

[27] "M.Markouk , H.B.Lazrekand M.Jana Analgesic Effect of extract of Cotula Cinerea (L) . Boulahbal F. 2002- Microbiologie clinique. Office des publications universitaires. Alger. p 127-145. Bryskier A. 1999- Antibiotiques agents anti-bactériens et antifongiques. Ellipes. p105-121. Larpent J.P. et Sanglier J.J. 1989- Biotechnologie des antibiotiques. Masson, Paris. p 01-24.".

الفصل الثالث

الفصل العملي

تم تحضير جسيمات أكسيد الزنك النانوية (ZnO-NPs) باتباع طريقة مُثبتة سابقًا مع تعديلات طفيفة [1]. أُضيف محلول أسيتات الزنك Zn(CH3CO2)2 بتركيز 0.1 مولار، مُحضر في 400 مل من الماء منزوع الأيونات، بشكل منفصل إلى 200 مل من مستخلصي المردقوش (Origanum majorana) والكوتولا الرمادية (Cotula cinerea). ثم أُضيف محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH بتركيز 0.1 مولار، مُحضر في 150 مل من الماء منزوع الأيونات، قطرة قطرة إلى مزيج التفاعل حتى أصبح لونه أبيضًا، وتم ضبط الرقم الهيدروجيني (pH) بين 10 و13. تم تحضير المستخلصات بغلي 50 غرامًا من النبات في 750 مل من الماء منزوع الأيونات لمدة ساعتين، ثم رُشحت باستخدام ورق ترشيح واتمان رقم 2، وبُردت في درجة حرارة الغرفة. تم تقليب كل مزيج باستمرار عند 65 درجة مئوية لمدة ساعتين لتسهيل تكوين الجسيمات النانوية. بعد اكتمال التفاعل، تم تبريد المحاليل إلى درجة حرارة الغرفة (25 درجة مئوية) وخضعت للطرد المركزي بسرعة 10000 دورة في الدقيقة لمدة 10 دقائق لعزل الطور الصلب. غُسلت الرواسب الناتجة ثلاث مرات بالماء المقطر لإزالة أي شوائب متبقية. ثم جُففت جزيئات أكسيد الزنك النانوية المنقاة في أطباق بتري معقمة، ثم جُففت في فرن عند 90 درجة مئوية. بعد ذلك، طُحنت المادة المجففة طحنًا ناعمًا باستخدام مدقة وهاون، ثم كُلست عند 600 درجة مئوية لمدة 5 ساعات للتخلص من أي بقايا عضوية أو ملوثات متبقية. حُفظت جزيئات أكسيد الزنك النانوية المُحصل عليها في ظروف مناسبة لمزيد من التوصيف والتحليل. جميع الخطوات موضحة في الشكل 1.



الشكل(III .1): عملية التخليق الأخضر لجسيمات أكسيد الزنك النانوية

III.1. توصيف الجسيمات النانوية المصنعة

III.1.1. مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis)

الأجهزة

أُجريت دراسة طيفية باستخدام مطياف شيمادزو UV-1800 لتحليل الخصائص البصرية لجسيمات أكسيد الزنك النانوية المُصنّعة (ZnO-NPs). زُوّد الجهاز بخلية كوارتز (طول مسارها 1 سم)، وأُجري التحليل الطيفي ضمن نطاق أطوال موجية يتراوح بين 200 و800 نانومتر.

الطريقة

تمت مراقبة عملية الاختزال الحيوي لأيونات الزنك (+Zn2) إلى جسيمات أكسيد الزنك النانوية (ZnO-NPs) باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية. ولإجراء كل تحليل، تم تحضير محلول غرواني من الجسيمات النانوية عن طريق تشتيت الجسيمات النانوية المجففة في ماء منزوع الأيونات، ثم تعريضها للموجات فوق الصوتية لمدة 15 دقيقة لضمان تجانسها. تم تسجيل أطياف الامتصاص من 200 إلى 800 نانومتر عند درجة حرارة الغرفة، مع استخدام الماء منزوع الأيونات كعينة مرجعية.

III.1. 2. مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)

الأجهزة

أُجري تحليل FTIR باستخدام مطياف Nicolet iS10 FTIR من شركة Thermo Fisher Scientific (الولايات المتحدة الأمريكية) لدراسة المجموعات الوظيفية المسؤولة عن تركيب واستقرار جسيمات أكسيد الزنك النانوية (ZnO-NPs). سُجلت الأطياف باستخدام تقنية الانعكاس الكلي المخفف (ATR) لضمان الكشف الدقيق عن المجموعات الوظيفية.

الطريقة

طُحنت عينات جسيمات أكسيد الزنك النانوية المجففة طحنًا ناعمًا، ثم مُزجت مع بروميد البوتاسيوم (KBr) لتشكيل أقراص لتحليلها باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR). جُمعت الأطياف في نطاق 400 إلى 4000 سم$^{-1}$، والذي يشمل مناطق مميزة للمجموعات الوظيفية العضوية وروابط الأكسجين المعدني. حُصل على كل طيف عن طريق حساب متوسط 32 مسحًا بدقة 4 سم$^{-1}$ لتحسين وضوح الإشارة وتقليل التشويش.

III.3.1. تحليل حيود الأشعة السينية (XRD)

الأجهزة

أُجري تحليل حيود الأشعة السينية باستخدام مطياف حيود الأشعة السينية من نوع Rigaku، والمجهز بإشعاع CuKα (طول الموجة 1.5406 أنغستروم)، لتحديد البنية البلورية لجزيئات أكسيد الزنك النانوية المُصنّعة (ZnO-NPs).

المنهجية

سُجّلت أنماط الحيود ضمن نطاق θ2 من 10° إلى 80°، بخطوة مقدارها 0.02° وزمن عدّ قدره ثانية واحدة لكل خطوة. وتم تحليل أطياف حيود الأشعة السينية المُحصلة لتحديد درجة التبلور، والتركيب الطوري، ومتوسط حجم البلورات النانوية. وقُدّر حجم البلورات باستخدام معادلة شيرر 1 [2].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

حيث D هو حجم البلورات، وK هو عامل الشكل (عادةً 0.9)، وλ هو طول موجة الأشعة السينية (1.5406 أنغستروم)، وβ هو عرض الذروة عند نصف ارتفاعها (FWHM) بوحدة الراديان، وθ هي زاوية الحيود.

III.2. المقايسات الحيوية في المختبر

III.2.1. النشاط المضاد للأكسدة: مقايسة إزالة جذور DPPH

III.2.1.1. نظرة عامة

تُعد مقايسة DPPH (2,2-ثنائي فينيل-1-بيكرايل هيدرازيل) طريقة شائعة الاستخدام لتقييم القدرة المضادة للأكسدة عن طريق قياس قدرة المستخلصات النباتية على معادلة الجذور الحرة [3]. يؤدي اختزال جذور DPPH إلى تغير اللون من البنفسجي إلى الأصفر، والذي يُقاس كميًا باستخدام مطياف ضوئي [4]. في هذه الدراسة، تم تقييم القدرة المضادة للأكسدة لمستخلصات النباتات والجسيمات النانوية المُصنّعة باستخدام اختبار إزالة جذور 2,2-ثنائي فينيل-1-بيكرايل هيدرازيل (DPPH) وفقًا للمنهجيات المُثبتة [5] مع تعديلات طفيفة.

III..21.2. المواد الكيميائية والكواشف

- محلول DPPH (0.1 ملي مولار في DMSO) من شركة سيجما-ألدريتش
- جسيمات أكسيد الزنك النانوية
- ألفا توكوفيرول (عينة تحكم موجبة، مضاد أكسدة مرجعي)

III..31.2. الإجراء

استُخدم محلول DPPH مُحضّر حديثًا بتركيز 0.0634 ملي مولار في الميثانول كعامل مؤكسد. في تفاعل نموذجي، مُزج 1 مل من محلول DPPH مع 250 ميكرولتر من عينة الاختبار بتراكيز مختلفة (100 - 1000 ميكروغرام/مل). تُرِك المزيج ليُحضن في الظلام عند درجة حرارة الغرفة لمدة 30 دقيقة لضمان تفاعل كافٍ بين مضادات الأكسدة والجذور الحرة. سُجّل امتصاص نظام التفاعل لاحقًا عند 517 نانومتر باستخدام مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية. استُخدم ثنائي ميثيل سلفوكسيد (DMSO) كعينة مرجعية. حُضّرت عينة تحكم تحتوي على محلول DPPH فقط دون أي مركبات اختبار، في ظل ظروف مماثلة. استُخدم ألفا توكوفيرول كمضاد أكسدة مرجعي. تم التعبير عن قدرة عينات الاختبار على إزالة جذور DPPH كنسبة مئوية للتثبيط، محسوبة باستخدام المعادلة 2:

$$\% \text{ Inhibition} = \left(\frac{A_{control} - A_{sample}}{A_{control}} \right) \times 100$$

حيث يُمثل Acontrol امتصاص محلول DPPH وحده، بينما يُمثل Asample امتصاص خليط التفاعل المحتوي على العينة.

III..22. التحليل الإحصائي

III .. 1.22 دراسة حسابية لجزيئات أكسيد الزنك النانوية

لدراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية لجزيئات أكسيد الزنك النانوية (ZnO NPs) المُستخلصة من نباتي المردقوش (Origanum majorana) والكوتولا الرمادية (Cotula cinerea)، تم استخدام منهج حسابي قائم على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). ولأن الجزيئات النانوية لا يُمكن التعامل معها كنظم لانهائية على المستوى الكمي، فقد تم اعتماد استراتيجية نموذج التجميع لتقريب بنيتها المحلية وسلوك سطحها [6].

III..2.22 بناء نماذج تجمعات أكسيد الزنك

تم بناء نماذج تجمعات أكسيد الزنك بالصيغة العامة (ZnO)n باستخدام برنامج GaussView. في هذه الدراسة، تم اختيار مجموعات تمثيلية مثل (ZnO)6 و(ZnO)9 و(ZnO)12 لوصف الخصائص

البنيوية لجزيئات أكسيد الزنك النانوية مع الحفاظ على تكلفة حسابية معقولة. تم اختبار أشكال هندسية أولية مختلفة، وتم الاحتفاظ بالتكوينات الأكثر استقرارًا بعد التحسين [7].

III..3.22 تحسين الهندسة

تم تحسين جميع تجمعات أكسيد الزنك باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) كما هو مُطبق في برنامج Gaussian 16 [8]. أُجريت الحسابات باستخدام الدالة الهجينة B3LYP [9]. طُبقت مجموعة الأساس LANL2DZ لذرات الزنك، بينما استُخدمت مجموعة الأساس 6-31G(d,p) لذرات الأكسجين [10].

أُجري تحسين الهندسة دون قيود على التناظر للسماح بالاسترخاء الهيكلي الكامل. أُجريت حسابات التردد لاحقًا على نفس مستوى النظرية للتأكد من أن الهياكل المُحسّنة تُطابق الحد الأدنى الحقيقي، كما يتضح من غياب الترددات التخيلية [11].

III..4.22 تحليل المعايير البنيوية

تم تحليل تجمعات أكسيد الزنك المُحسَّنة من حيث معاييرها البنيوية، بما في ذلك:

- أطوال روابط Zn–O
- زوايا الروابط (O–Zn–O وZn–O–Zn)
- الطاقة الإلكترونية الكلية

استُخدمت هذه المعايير لتقييم استقرار التجمعات وتنظيمها الهندسي، لا سيما فيما يتعلق بحجم التجمع[12].

III..5.22 الخصائص الإلكترونية

أُجري تحليل المدارات الجزيئية الحدية لدراسة السلوك الإلكتروني لتجمعات أكسيد الزنك. استُخرجت طاقات أعلى مدار جزيئي مشغول (HOMO) وأدنى مدار جزيئي غير مشغول (LUMO) من ملفات إخراج برنامج Gaussian. حُسبت فجوة الطاقة (Eg) واستُخدمت كمؤشر على الاستقرار الإلكتروني والتفاعلية [13].

III..6.22 مؤشرات التفاعلية العامة

حُسبت مؤشرات التفاعلية العامة بناءً على طاقات HOMO وLUMO، وتشمل:

- الكهرسلبية (χ)

- الصلابة الكيميائية (η)
- الليونة (S)
- مؤشر الألفة الإلكترونية (ω)
- توفر هذه المعايير نظرة ثاقبة على التفاعلية الكيميائية وإمكانية التفاعل لبنى أكسيد الزنك النانوية [14].

III..7.22 تحليل الجهد الكهروستاتيكي الجزيئي (MEP)

حُسب الجهد الكهروستاتيكي الجزيئي (MEP) لتصوير توزيع كثافة الإلكترونات على سطح عنقود أكسيد الزنك. ارتبطت المناطق الغنية بالإلكترونات بذرات الأكسجين، بينما ارتبطت ذرات الزنك بالمواقع الفقيرة بالإلكترونات. يُعد هذا التحليل أساسيًا لفهم تفاعلية السطح [15].

III..8.22. التصور والبرمجيات

تم تصور جميع البنى المُحسَّنة، والمدارات الجزيئية الحدية، وخرائط جهد الاستقطاب الجزيئي باستخدام برنامج GaussView، بينما أُجريت تحليلات إلكترونية إضافية باستخدام برنامج Multiwfn [16].

المراجع

[1] A. I. Al-Tameemi *et al.*, "Eco-friendly zinc oxide nanoparticle biosynthesis powered by probiotic bacteria," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 109, no. 1, p. 32, 2025.

[2] M. A. Alam, S. Ahmed, R. K. Bishwas, S. Mostofa, and S. A. Jahan, "X-ray crystallographic diffraction study by whole powder pattern fitting (WPPF) method: Refinement of crystalline nanostructure polymorphs TiO2," *S. Afr. J. Chem. Eng.*, vol. 51, pp. 68–77, 2025.

[3] A. Adaika *et al.*, "Synthesis, Antioxidant, and Antidiabetic Potential of Ferrocenylmethylnucleobase Compounds: In Vitro, In Silico Molecular Docking, DFT Calculation, and Molecular Dynamic Simulations," *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 39, no. 2, p. e7988, 2025.

[4] P. Putpadungwipon and P. Powthong, "Unveiling antioxidant arsenal DPPH radical scavenging activity and flavonoid profiles of six edible flower infusions," *Journal of Integrated Science and Technology*, vol. 13, no. 5, p. 1101, 2025.

[5] M. L. Tlili, F. Alia, E. Bahri, T. Beyat, K. Redouan, and E. Lanez, "In vivo evaluations of the antidiabetic and antioxidant effects of Olea europaea L.(Chemlali variety) leaves," *Acta Periodica Technologica*, no. 00, p. 3, 2025.

[6] P. Fageria, S. Gangopadhyay, and S. Pande, "Synthesis of ZnO/Au and ZnO/Ag nanoparticles and their photocatalytic application using UV and visible light," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 48, pp. 24962–24972, 2014.

[7] M. Verde, "EPD-deposited ZnO thin films: a review," *Bol Soc Esp Ceram V*, vol. 53, pp. 149–161, 2014.

[8] M. J. ea Frisch *et al.*, "Gaussian 16," 2016, *Gaussian, Inc. Wallingford, CT*.

[9] M. P. Andersson and P. Uvdal, "New scale factors for harmonic vibrational frequencies using the B3LYP density functional method with the triple-ζ basis set 6-311+ G (d, p)," *J. Phys. Chem. A*, vol. 109, no. 12, pp. 2937–2941, 2005.

[10] M. Walker, A. J. A. Harvey, A. Sen, and C. E. H. Dessent, "Performance of M06, M06-2X, and M06-HF density functionals for conformationally flexible anionic clusters: M06 functionals perform better than B3LYP for a model system with dispersion and ionic hydrogen-bonding interactions," *J. Phys. Chem. A*, vol. 117, no. 47, pp. 12590–12600, 2013.

[11] D. J. Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, "Gaussian 09, Revision D.01," Gaussian, Inc., CT Wallingford, 2013.

[12] W. R. Talib, A. Sudhakaran, A. Sudhakaran, and R. S. Mohammed, "Potential biological and optoelectronic applications of AgO: ZnO nanocomposite synthesized by green approach," *The European Physical Journal Plus*, vol. 139, no. 12, p. 1118, 2024.

[13] P. Khare *et al.*, "Identification of novel S-adenosyl-L-homocysteine hydrolase inhibitors through homology-model-based virtual screening, synthesis, and biological evaluation," *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 52, no. 3, pp. 777–791, 2012.

[14] D. Chen and H. Wang, "HOMO–LUMO gaps of homogeneous polycyclic aromatic hydrocarbon clusters," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, no. 45, pp. 27785–27793, 2019.

[15] N. Dege *et al.*, "Quantum computational, spectroscopic investigations on N-(2-((2-chloro-4, 5-dicyanophenyl) amino) ethyl)-4-methylbenzenesulfonamide by DFT/TD-DFT with different solvents,

molecular docking and drug-likeness researches," *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 638, p. 128311, 2022.

[16] S. P. Leelananda and S. Lindert, "Computational methods in drug discovery," *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, vol. 12, no. 1, pp. 2694–2718, 2016, doi: 10.3762/bjoc.12.267.

الفصل الرابع
النتائج والمناقشة

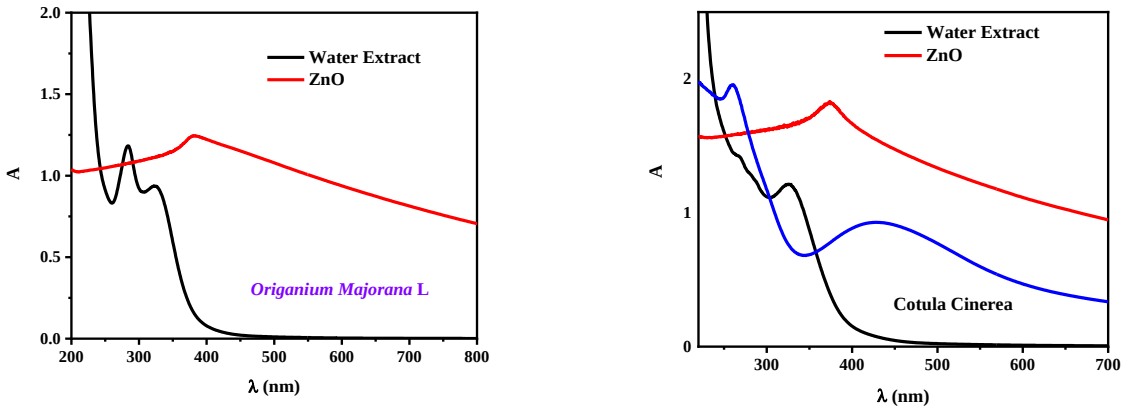
1.IV. التخليق الأخضر لجسيمات أكسيد المعادن النانوية

تم تحضير جسيمات أكسيد الزنك النانوية (ZnO-NPs) باستخدام مستخلصات مائية من نباتي الكوتولا سينيريا (Cotula cinerea) والمردقوش (Origanum majorana L.) كعوامل اختزال وتثبيت.

1.1.IV. توصيف الجسيمات النانوية

مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية

استُخدمت مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لتأكيد التخليق الحيوي لجسيمات أكسيد الزنك النانوية وتقييم خصائصها البصرية. توفر هذه التقنية معلومات قيّمة حول رنين البلازمون السطحي (SPR) والانتقالات الإلكترونية وخصائص فجوة النطاق المحتملة للجسيمات النانوية. في هذه الدراسة، سُجلت أطياف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمستخلصات المائية من نباتي المرقوش والمردقوش، بالإضافة إلى تركيبات جسيمات أكسيد الزنك النانوية الخاصة بهما. تُتيح مقارنة هذه الأطياف فهمًا أعمق لدور المركبات الكيميائية النباتية في تكوين الجسيمات النانوية والانزياحات البصرية الناتجة عن اختزال أيونات المعادن. يُعرض طيف كل عينة في الشكل 1.



الشكل (1. IV): أطياف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمستخلصات المائية وجزيئات أكسيد الزنك النانوية المصنعة حيوياً باستخدام نبات المردقوش (Origanum majorana) ونبات الكوتولا الرمادية (Cotula cinerea).

تُظهر أطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لمستخلصات كل من المردقوش (Origanum majorana) والكوتولا الرمادية (Cotula cinerea) نطاقات امتصاص واسعة في منطقة الأشعة فوق البنفسجية (250-350 نانومتر)، تُعزى إلى وجود المركبات الفينولية ، مركبات و فلافونويدات، ومواد كيميائية نباتية أخرى قادرة على العمل كعوامل اختزال وتثبيت أثناء عملية تصنيع الجسيمات النانوية ، بالنسبة لجزيئات أكسيد الزنك النانوية (المنحنيات الحمراء)، لوحظت ذروة امتصاص واضحة قرب 370

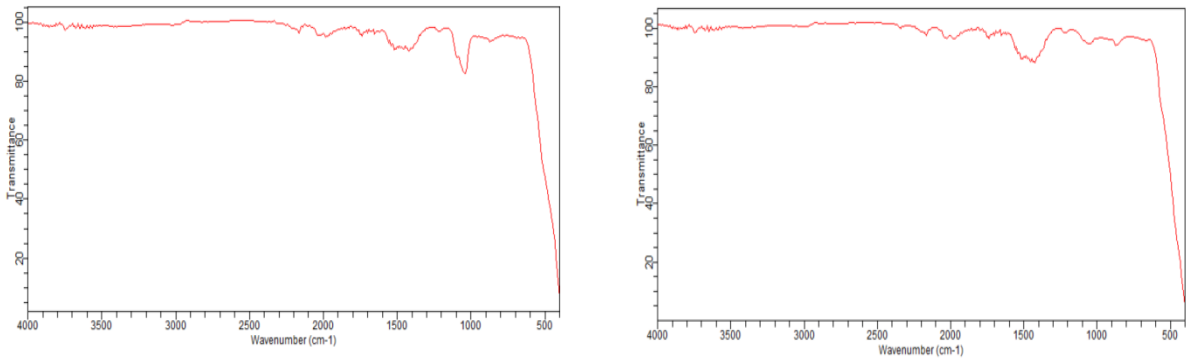
نانومتر، تُعزى إلى امتصاص حافة نطاق أكسيد الزنك. تؤكد هذه الذروة تكوّن بلورات نانوية من أكسيد الزنك ذات انتقالات إكسيتونية نموذجية.

يتوافق التدرج التدريجي للطيف نحو نطاق الضوء المرئي مع تعدد أحجام الجزيئات واحتمالية وجود مواد كيميائية نباتية مرتبطة بالسطح.تجدر الإشارة إلى أن الانزياحات الطيفية وشدة الامتصاص تختلف بين العينات المستخلصة من الأوريجانو والكوتولا.

تُظهر الجسيمات النانوية المشتقة من الأوريجانو امتصاصًا أعلى، لا سيما في المنطقة المرئية، وهو ما قد يُعزى إلى محتواها الأغنى من المواد الكيميائية النباتية الملونة أو إلى تشتت أفضل للجسيمات النانوية.تؤكد الاختلافات الطيفية الكبيرة بين مستخلصات النبات وأطياف الجسيمات النانوية المقابلة لها نجاح عملية الاختزال الحيوي لأيونات المعادن والتعديلات البصرية التي أحدثها تكوين الجسيمات النانوية.

تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء بتقنية FTIR

أُجري تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء بتقنية FTIR لتحديد المجموعات الوظيفية المشاركة في اختزال وتثبيت جسيمات أكسيد الزنك النانوية المُصنّعة باستخدام المستخلصات المائية لنباتي الكوتولا سينيريا والمردقوش. يُقدّم هذا التحليل نظرةً ثاقبةً على التفاعلات الكيميائية النباتية المسؤولة عن الاختزال الحيوي لأيونات المعادن وتغليف الجسيمات النانوية. في هذه الدراسة، تم الحصول على أربعة أطياف FTIR: أكسيد الزنك من الكوتولا سينيريا، وأكسيد الزنك من المرقان. تُبرز مقارنة هذه الأطياف أوجه التشابه والاختلاف في المجموعات الوظيفية المُستمدة من كل مصفوفة نباتية وتفاعلها مع أكاسيد المعادن. تُعرض أطياف FTIR لكل عينة في الشكل 23 أدناه.



الشكل (IV .2): أطياف الأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FTIR) لجزيئات أكسيد الزنك النانوية المُصنّعة حيويًا

تُظهر أطياف الأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FTIR) لأكسيد الزنك المُصنّع من مستخلصات نبات الكوتولا سينيريا ونبات المردقوش نطاقات مميزة تُقدم نظرة ثاقبة حول دور المواد الكيميائية النباتية في تكوين الجسيمات النانوية واستقرارها.

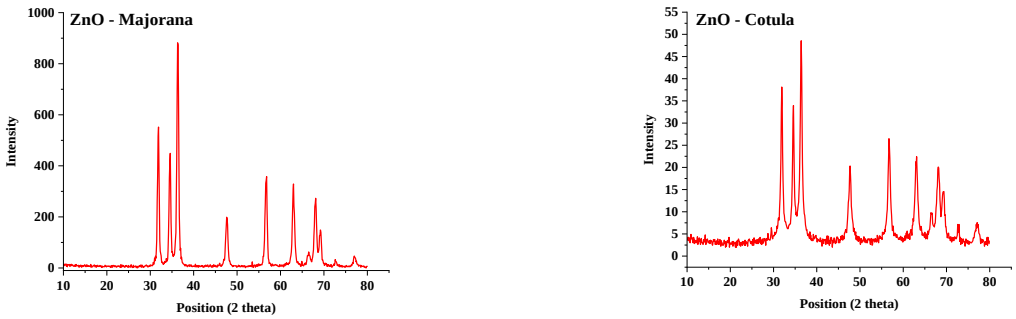
في جميع الأطياف، يظهر نطاق امتصاص واسع في المنطقة من 3300 إلى 3400 سم$^{-1}$ تقريبًا، يُعزى إلى اهتزازات تمدد الرابطة O-H في مجموعات الهيدروكسيل. تشير هذه النطاقات إلى وجود مركبات فينولية أو كحولات، والتي يُحتمل أن تلعب دورًا في اختزال أيونات المعادن وتغليف الجسيمات النانوية. يُشير اختلاف طفيف في شدة وشكل هذا النطاق بين نباتي الكوتولا والأوريجانوم إلى اختلاف محتوى البوليفينول في المستخلصات. يمكن عزو قمة مميزة مُلاحظة في المنطقة من 1600 إلى 1650 سم$^{-1}$ تقريبًا إلى تمدد الرابطة C=O في مجموعات الأميد أو الكربوكسيلات، مما يؤكد دور البروتينات أو الفلافونويدات أو المركبات العطرية الأخرى في عملية الاختزال الحيوي.

تظهر السمة التشخيصية الأكثر أهمية في منطقة الترددات المنخفضة (حوالي 450-600 سم$^{-1}$)، والتي تتوافق مع اهتزازات الرابطة بين المعدن والأكسجين:

- تُظهر جسيمات أكسيد الزنك النانوية (من كلٍّ من الكوتولا والأوريجانوم) قمم امتصاص بالقرب من 500-550 سم$^{-1}$، وهي سمة مميزة لاهتزازات تمدد الرابطة Zn-O. تؤكد هذه الحزم تكوين بنى نانوية من أكسيد الزنك.

تحليل حيود الأشعة السينية (XRD)

أُجري تحليل حيود الأشعة السينية (XRD) لدراسة الطبيعة البلورية، والتركيب الطوري، والسلامة البنيوية لجسيمات أكسيد الزنك النانوية المُصنّعة باستخدام مستخلصات مائية من نباتي الكوتولا سينيريا والمردقوش. تُمكّن هذه التقنية من تحديد الأطوار البلورية بناءً على أنماط الحيود، حيث تشير القمم الحادة والكثيفة إلى بلورية واضحة. وبمقارنة زوايا الحيود (θ2) مع البيانات المرجعية القياسية الصادرة عن اللجنة المشتركة لمعايير حيود المساحيق (JCPDS)، يُمكن تأكيد الأطوار البلورية للجسيمات النانوية المُصنّعة حيويًا. يوضح الشكل 3 أدناه أنماط حيود الأشعة السينية لجسيمات أكسيد الزنك النانوية المُصنّعة من مستخلصي النباتين.



الشكل (IV .3): أنماط حيود الأشعة السينية لجزيئات أكسيد الزنك النانوية المُصنّعة حيويًا باستخدام مستخلصات نبات الكوتولا سينيريا ونبات المردقوش.

تؤكد أنماط حيود الأشعة السينية البنية البلورية لجسيمات أكسيد الزنك النانوية المُصنّعة باستخدام الطرق الصديقة للبيئة. تُظهر أطياف أكسيد الزنك (اللوحتان السفليتان) قممًا حادة وواضحة متعددة تتوافق مع زوايا حيود (θ2) عند حوالي 31.8°، 34.4°، 36.2°، 47.5°، 56.6°، 62.8°، و68.0°، والتي تتطابق جيدًا مع بنية وورتزيت السداسية لأكسيد الزنك. تكون شدة هذه القمم أعلى بشكل ملحوظ في أكسيد الزنك المُستخلص من نبات الأوريجانو، مما يشير إلى تحسن في التبلور، ربما بسبب اختلافات في التغطية الكيميائية النباتية أو حركية التفاعل.

2.IV. التقييم المختبري للفعاليات البيولوجية

12..IV النشاط المضاد للأكسدة المُقاس باختبار إزالة جذور DPPH الحرة

أظهرت نتائج اختبار إزالة جذور DPPH الحرة قدرات مضادة للأكسدة ملحوظة لتركيبات الجسيمات النانوية لكل من نبات الكوتولا سينيريا ونبات المردقوش المقلي (Origanum majorana L.) ضمن نطاق التركيز المُختَبَر. أظهرت جسيمات أكسيد الزنك النانوية المُستخلصة من نبات الكوتولا سينيريا قدرة متوسطة على إزالة الجذور الحرة، حيث بلغت أعلى قيمة تثبيط 62.99% عند تركيز 100 ميكروغرام/مل (الجدول 1)، مما يشير إلى احتفاظ واضح بالفعالية البيولوجية في التركيبات النانوية. أما جسيمات أكسيد الزنك النانوية المُستخلصة من نبات المردقوش المقلي، فقد أظهرت نشاطًا أقل بنسبة 57.81% (الجدول 2). تجدر الإشارة إلى أن تركيبات الجسيمات النانوية لكلا النباتين أظهرت انخفاضًا ملحوظًا في كفاءة إزالة الجذور الحرة عند التركيزات المنخفضة مقارنةً بالمستخلصات الخام، مما يشير إلى أنه بينما يحافظ التغليف النانوي على جزء كبير من الفعالية الحيوية عند الجرعات العالية، فإنه قد يحد من وصول الجذور الحرة عند التركيزات الضئيلة.

الجدول (IV .1): نشاط إزالة جذور DPPH الحرة (%) لجسيمات أكسيد الزنك النانوية لمستخلص نبات الكوتولا سينيريا، وعبر التركيزات المختبرة (المتوسط ±الانحراف المعياري، n = 3).

Concentration (µg/mL)	ZnO NPs
100	62.99
50	53.53
25	45.60
12.5	34.26
6.25	26.43
3.125	23.70

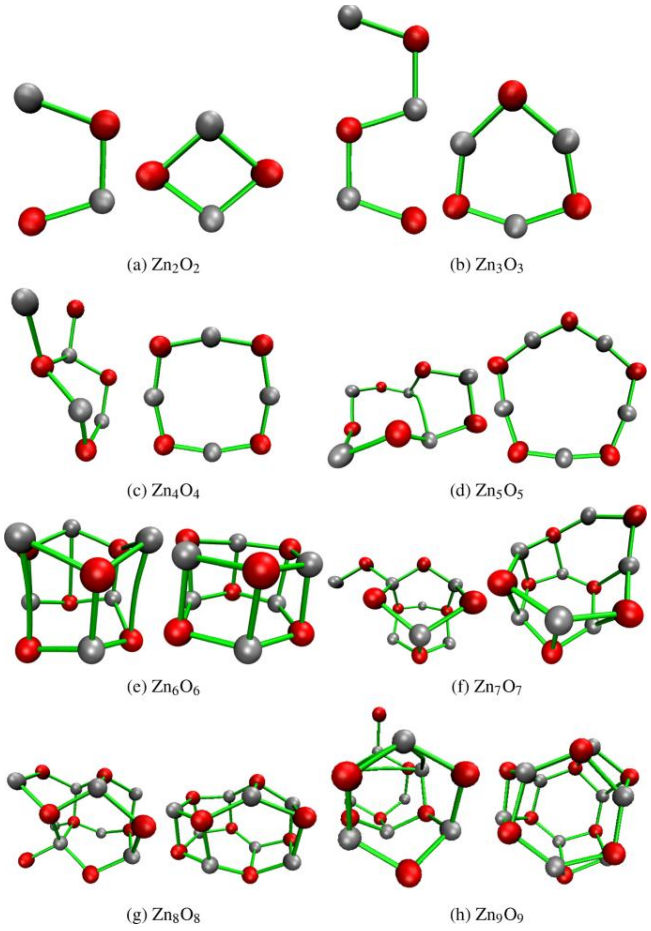
1.56	21.17

الجدول (2. IV): نشاط إزالة جذور DPPH (%) لجسيمات أكسيد الزنك النانوية لمستخلصات المردقوش، بتراكيز مختلفة (ميكروغرام/مل) (المتوسط ± الانحراف المعياري، ن = 3)

Concentration (µg/mL)	ZnO NPs
100	57.81
50	46.98
25	37.88
12.5	24.84
6.25	15.83
3.125	12.69
1.56	9.77

22..IV الهياكل المُحسَّنة لتجمعات أكسيد الزنك

يُعرض الشكل 4 الهياكل المُحسَّنة لتجمعات أكسيد الزنك $(ZnO)_6$ و$(ZnO)_9$ و $(ZnO)_{1\ 2}$ التي تم الحصول عليها بعد حسابات نظرية الكثافة الوظيفية (DFT).



الشكل (IV .4): الأشكال الهندسية المُحسَّنة لتجمعات أكسيد الزنك.

كما هو موضح في الشكل 4، تتخذ أصغر مجموعة $(ZnO)_6$ بنية حلقية شبه مستوية، بينما تتطور المجموعتان $(ZnO)_9$ و $(ZnO)_{12}$ نحو أشكال هندسية ثلاثية الأبعاد أكثر كثافة. يعكس هذا التحول البنيوي زيادة في التناسق الذري والاستقرار من خلال تفاعلات الترابط Zn–O. يشير تكوين ترتيبات شبيهة بالقفص في المجموعات الأكبر إلى اقتراب تدريجي من سلوك بلورة ZnO الصلبة.

IV..32 تحليل المعلمات الهيكلية:

تم تلخيص المعلمات الهيكلية لتجمعات أكسيد الزنك المحسّنة في الجدول 3.

الجدول (IV .3): المعلمات الهيكلية لتجمعات أكسيد الزنك

Cluster	Zn–O Bond Length (Å)	Total Energy (Hartree)	Dipole Moment (Debye)
(ZnO)6	1.83 – 1.87	−1367.52	2.14
(ZnO)9	1.81 – 1.86	−2051.37	2.86
(ZnO)12	1.79 – 1.85	−2735.21	3.42

كما هو موضح في الجدول 3، يقل طول الرابطة Zn–O قليلاً مع ازدياد حجم التجمعات، مما يشير إلى تفاعلات ترابط أقوى. ويعكس هذا الانكماش تحسنًا في عدم تمركز الإلكترونات وزيادة في الاستقرار البنيوي

تصبح الطاقة الإلكترونية الكلية سالبة بشكل متزايد من $(ZnO)_6$ إلى $(ZnO)_{12}$، مما يؤكد أن التجمعات الأكبر حجمًا أكثر استقرارًا من الناحية الديناميكية الحرارية. بالإضافة إلى ذلك، تشير الزيادة في عزم ثنائي القطب إلى زيادة الاستقطاب، مما قد يؤثر على التفاعل مع الجزيئات المحيطة.

IV..42 الخصائص الإلكترونية

يتم عرض طاقات المدارات الجزيئية الحدية في الجدول 4.

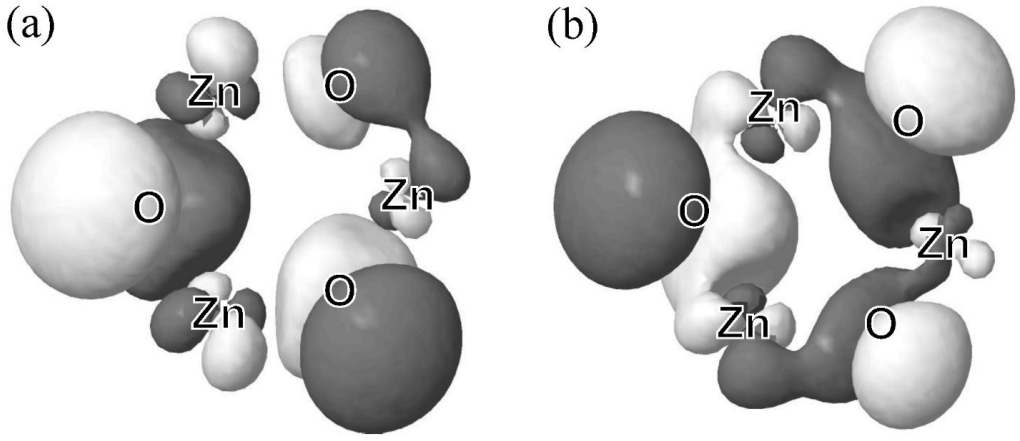
الجدول (IV .4): الخصائص الإلكترونية لتجمعات أكسيد الزنك

Cluster	EHOMO (eV)	ELUMO (eV)	Eg (eV)
(ZnO)6	−6.42	−2.15	4.27
(ZnO)9	−6.18	−2.36	3.82
(ZnO)12	−5.95	−2.58	3.37

كما هو موضح في الجدول 4، تتناقص فجوة الطاقة بين أعلى مستوى جزيئي مشغول (HOMO) وأدنى مستوى جزيئي غير مشغول (LUMO) مع ازدياد حجم التجمعات. ويعكس هذا التناقص زيادة في عدم تمركز الإلكترونات وزيادة في التفاعل الكيميائي,تؤكد فجوة الطاقة الكبيرة نسبيًا الطبيعة شبه الموصلة لجزيئات أكسيد الزنك النانوية، وهو ما يتوافق مع السلوك التجريبي لأكسيد الزنك. ويشير انخفاض فجوة الطاقة مع ازدياد الحجم إلى تحسن في حركة الإلكترونات، وهو أمر بالغ الأهمية للنشاط التحفيزي الضوئي والبيولوجي.

IV..52 توزيع المدارات HOMO-LUMO

يوضح الشكل 5 التوزيع المكاني للمدارات HOMO وLUMO.

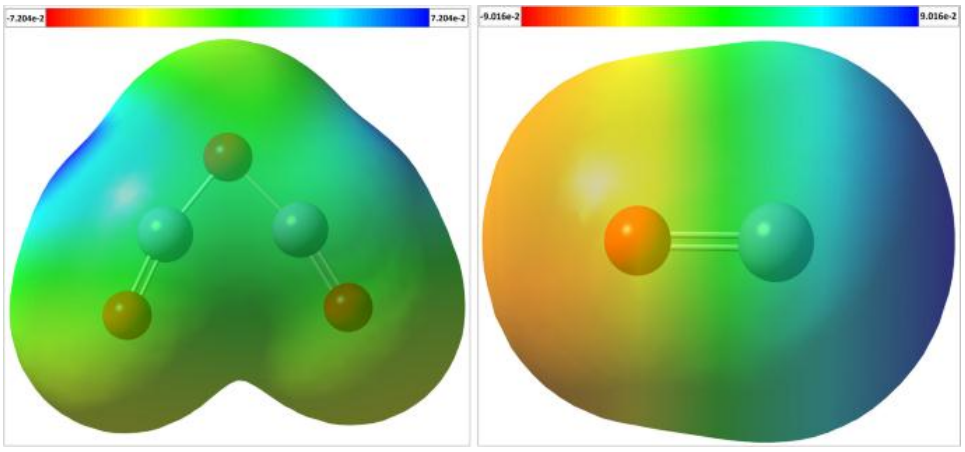


الشكل (IV .5): توزيعات HOMO وLUMO لتجمعات ZnO.

كما هو موضح في الشكل 5، يتركز مستوى HOMO بشكل أساسي على ذرات الأكسجين، مما يشير إلى مناطق غنية بالإلكترونات، بينما يتركز مستوى LUMO على ذرات الزنك، مما يشير إلى مواقع فقيرة بالإلكترونات. يفسر هذا الفصل للشحنات قدرة جسيمات أكسيد الزنك النانوية على نقل الإلكترونات.

IV..62 الجهد الكهروستاتيكي الجزيئي (MEP)

تُعرض خرائط الجهد الكهروستاتيكي الجزيئي في الشكل 6.



الشكل (IV .6): خرائط الجهد الكهروستاتيكي الجزيئي لتجمعات أكسيد الزنك.

كما هو موضح في الشكل 6، تتوافق ذرات الأكسجين مع مناطق ذات كثافة إلكترونية عالية، بينما تمثل ذرات الزنك مناطق ذات نقص إلكتروني. يؤكد هذا الطبيعة القطبية لروابط الزنك-أكسجين، ويشير إلى مواقع تفاعل محتملة

IV..72 مؤشرات التفاعل

تُعرض مؤشرات التفاعل المحسوبة في الجدول 5.

الجدول (IV .5): مؤشرات تفاعل تجمعات أكسيد الزنك

Cluster	χ (eV)	η (eV)	S (eV^{-1})	ω (eV)
(ZnO)6	4.29	2.13	0.23	4.32
(ZnO)9	4.27	1.91	0.26	4.77
(ZnO)12	4.26	1.68	0.30	5.39

كما هو موضح في الجدول 5، تنخفض الصلابة الكيميائية مع ازدياد حجم التجمعات، بينما تزداد الليونة. يشير هذا إلى أن تجمعات أكسيد الزنك الأكبر حجمًا أكثر تفاعلية وأكثر قدرة على التفاعل مع الجزيئات الخارجية.

يزداد مؤشر الألفة الإلكترونية بشكل ملحوظ، مما يوحي بأن جسيمات أكسيد الزنك النانوية تعمل كأنظمة محبة للإلكترونات قوية، لا سيما من خلال مراكز الزنك.

المراجع

Clark, D. E., & Grootenhuis, P. D. J. (2002). Progress in computational methods for the prediction of ADMET properties. *Current Opinion in Drug Discovery* and *Development*, *5*(3), 382–390.

Gilberg, E. (2019). *Computational Analysis of Assay Interference and Compound Promiscuity in Medicinal Chemistry*. Universitäts-und Landesbibliothek Bonn.

Gupta, M., Feng, J., & Bhisetti, G. (2024). Experimental and Computational Methods to Assess Central Nervous System Penetration of Small Molecules. *Molecules*, *29*(6), 1264.

Lanez, E., Bechki, L., & Lanez, T. (2019). Computational molecular docking, voltammetric and spectroscopic DNA interaction studies of 9N-(Ferrocenylmethyl)adenine. *Chemistry and Chemical Technology*, *13*(1), 11–17. https://doi.org/10.23939/chcht13.01.011

Naithani, U., & Guleria, V. (2024). Integrative computational approaches for discovery and evaluation of lead compound for drug design. *Frontiers in Drug Discovery*, *4*, 1362456.

O'boyle, N. M., Tenderholt, A. L., & Langner, K. M. (2008). Cclib: a library for package- independent computational chemistry algorithms. *Journal of Computational Chemistry*, *29*(5), 839–845.

Roba, B. B., & Umar, A. B. (2025). Integrated Computational Analysis of Antioxidant Compounds: Targeting the Keap1–Nrf2 Pathway for Enhanced Therapeutic Potential. *Prog. Chem. Biochem. Res*, *8*(3), 278–293.

Zekri, A., Harkati, D., Kenouche, S., Saleh, B. A., & Alnajjar, R. (2022). A computational study of potent series of selective estrogen receptor degraders for breast cancer therapy. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, *0*(0), 1–23. https://doi.org/10.1080/07391102.2022.2159877

خاتمة عامة

خاتمة عامة

في الختام، نجح هذا البحث في إرساء مسار تصنيع أخضر مستدام وفعال لجزيئات أكسيد الزنك النانوية (ZnO-NPs) باستخدام نباتي المردقوش (Origanum majorana) والكوتولا الرمادية (Cotula cinerea). وقد أكدت الدراسة الشاملة أن المواد الكيميائية النباتية المستخلصة من هذين النباتين تُختزل أيونات المعادن بفعالية. علاوة على ذلك، أظهرت التقييمات البيولوجية أن هذه الجزيئات النانوية تحتفظ بنشاط مضاد للأكسدة عالٍ، مما يجعلها مناسبة للتطبيقات العلاجية والوقائية.

وقد أتاح دمج النمذجة الحاسوبية فهمًا نظريًا أعمق لسلوك الجزيئات النانوية، مؤكدًا أن التجمعات الأكبر حجمًا تُظهر حركة إلكترونية مُحسّنة وتفاعلية كيميائية أعلى. وهذا ما يجعلها فعالة للغاية في التفاعلات البيولوجية، ويُوفر أداءً تحفيزيًا ضوئيًا واعدًا. في نهاية المطاف، يُقدم هذا النهج الأخضر للتصنيع بديلاً فعالاً من حيث التكلفة وغير سام للطرق الكيميائية التقليدية، بما يتماشى مع التوجه العالمي نحو الهندسة المستدامة والكيمياء الخضراء.

ويُسلط نجاح تصنيع وتقييم هذه الجزيئات النانوية الضوء على فرصة كبيرة لتطبيقها على نطاق واسع في القطاعات الصناعية والطبية. تشير الخصائص الإلكترونية الفريدة ونسبة السطح إلى الحجم العالية، التي تم تحديدها من خلال التحليل التجريبي والحسابي، إلى إمكانية تحسين هذه المواد لأنظمة توصيل الأدوية الموجهة أو كمحفزات عالية الكفاءة في المعالجة البيئية. ويمكن للدراسات المستقبلية أن تستكشف بشكل أعمق التأثيرات التآزرية لدمج هذه الجسيمات النانوية الصديقة للبيئة مع مركبات حيوية أخرى لتعزيز أدائها متعدد الوظائف. وتمثل هذه الجسيمات النانوية المشتقة من النباتات مادة واعدة ومتعددة الاستخدامات للابتكارات المستقبلية في مجال المعالجة البيئية والطب المتقدم.

ملخص:

تستكشف هذه الدراسة التخليق الأخضر وتوصيف جسيمات أكسيد الزنك النانوية (ZnO-NPs) باستخدام مستخلصات مائية من نباتين طبيين، هما الأوريجانو (Origanum majorana) والكوتولا سينيريا. تم توصيف جميع الجسيمات النانوية المُحضّرة باستخدام تقنيات التحليل الطيفي: مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، ومطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه، وحيود الأشعة السينية (XRD). تم تقييم الأنشطة البيولوجية متعددة الوظائف لهذه الجسيمات النانوية من خلال تجارب مخبرية ومحاكاة حاسوبية. أظهرت الاختبارات المخبرية قدرة عالية على مضادات الأكسدة، لا سيما لجسيمات أكسيد الزنك النانوية المُستخلصة من الكوتولا سينيريا، والتي حققت أعلى معدل تثبيط للجذور الحرة DPPH بنسبة 62.99%. وتأكيدًا لهذه النتائج، كشف التقييم الحاسوبي باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) على نماذج تجمعات أكسيد الزنك (ZnO_6، ZnO_9، وZnO_{12}) أن زيادة حجم التجمعات يُحسّن الاستقرار الديناميكي الحراري والتفاعل الكيميائي. علاوة على ذلك، أظهر تحليل الخصائص الإلكترونية أن فجوة HOMO-LUMO تتناقص مع ازدياد حجم التجمعات، مما يفسر النقل الإلكتروني الفعال في الجسيمات النانوية. وتؤكد هذه النتائج إمكانات هذه الجسيمات المُصنّعة حيويًا في تطبيقات الهندسة الكيميائية المتقدمة، مثل التحفيز ومعالجة المياه وتطوير مواد مستدامة متطورة.

الكلمات المفتاحية : أكسيد الزنك النانوية، تخليق الجسيمات، المحاكاة الحاسوبية، تخليق الاخضر ، المردقوش،

Abstract :

This study explores the green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles (ZnO-NPs) using aqueous extracts from two medicinal plants, oregano (Origanum majorana) and cotula cinerea. All prepared nanoparticles were characterized using spectroscopic techniques: UV-Vis spectroscopy, FTIR spectroscopy, and X-ray diffraction (XRD). The multifunctional biological activities of these nanoparticles were evaluated through both in vitro experiments and computer simulations. In vitro tests demonstrated high antioxidant capacity, particularly for the cotula cinerea-derived zinc oxide nanoparticles, which achieved the highest DPPH free radical inhibition rate of 62.99%. Confirming these findings, computational evaluation using density functional theory (DFT) on zinc oxide (ZnO_6, ZnO_9, and ZnO_{12}) aggregate models revealed that increasing aggregate size enhances thermodynamic stability and chemical reactivity. Furthermore, analysis of the electronic properties showed that the HOMO-LUMO gap decreases with increasing aggregate size, explaining the efficient electron transport in the nanoparticles. These results underscore the potential of these biosynthesized particles in advanced chemical engineering applications, such as catalysis, water treatment, and the development of advanced sustainable materials.

Keywords : Zinc oxide nanoparticles, Particle synthesis, Computational simulation, Green synthesis, Marjoram.