الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة قاصدي مرباح ورقلة
كلية الرياضيات وعلوم المادة
قسم الكيمياء

مذكرة مقدمة لاستكمال متطلبات نيل شهادة ماستر أكاديمي

في الكيمياء

التخصص: كيمياء تطبيقية

من إعداد الطالبات: بن زازه سعيدة وتواتي جواهر

بعنوان :

مزامنة المنهج التوافقي وتقنية الخواص المجمعة لتصميم سائل ايوني لفصل اللجنين والهيميسليلوز عن السليلوز من نبات الطرفاء الصحراوي

نوقشت وأجيزت علنا بتاريخ: 2026\06\15

امام اللجنة المناقشة المكونة من السادة :

الأستاذة: مسعـــودة عـــلاوي	أستاذ تعليم عال	جامعة قاصدي مرباح	رئيسا
الأستاذة: خضـــرة مقـــــدم	أستاذ تعليم عال	جامعة قاصدي مرباح	مناقشا
الأستاذ: سعيـــدات مصطفـى	أستاذ مساعد "أ"	جامعة قاصدي مرباح	مشرفا
الأستاذ: عبد القادر بن منين	أستاذ تعليم عال	جامعة قاصدي مرباح	مساعدا للمشرف

الموسم الجامعي 2025\2026

الملخص:

يعدُّ التصميم الجزيئي بمساعدة الكمبيوتر (CAMD) أداة محورية لابتكار جزيئات ذات خواص مُستهدفة ومحددة مسبقاً، ويمثل حلاً للمسألة العكسية للتنبؤ بالخواص التي تنطلق من البنية الجزيئية للمركب يتم الانطلاق من الحواص المطلوبة لتوليد البنية الجزيئية المناسبة . تكمن إشكالية البحث الحالي في التحدي التوافقي المعقد لتصميم سائل أيوني مثالي يمتلك كفاءة عالية لفصل اللجنين والهيميسليلوز عن السليلوز المستخلص من نبات الطرفاء الصحراوي. ولتقليص عدد الاحتمالات الجزيئية، يهدف هذا العمل إلى نمذجة مسألة التصميم من خلال المزامنة بين تقنية الخواص المجمعة، والمنحنى التوافقي، وطرق مساهمة المجموعات لموائمة قيود الخواص المطلوبة. تمر هذه المنهجية عبر عدة مراحل تبدأ بتجميع الخواص ، ثم التحليل التوافقي، والتمثيل الهرمي الجزيئي لتسهيل الاستكشاف البياني الأولي للبنيات المحتملة. وفي ختام الدورة التصميمية، ولتقليص فضاء البحث، تُدمج خوارزمية شجرة قرار التعلم الآلي لتجميع الخواص وتصفية المرشحات الجزيئية، مما يضمن الوصول إلى السائل الأيوني.

الكلمات المفتاحية :CAMD ، الخواص المجمعة ،التعلم الآلي ،طرق المجموعات المساهمة ، السائل الأيوني

Abstract:

Computer-Aided Molecular Design (CAMD) is a pivotal tool for innovating molecules with predefined, targeted properties, and it represents a solution to the inverse problem of property prediction, which starts from the molecular structure of a compound. The process begins with the required properties to generate the appropriate molecular structure.

The challenge of the current research lies in the complex combinatorial problem of designing an ideal ionic liquid with high efficiency for separating lignin and hemicellulose from cellulose extracted from the desert Tamarisk plant. To reduce the number of molecular possibilities, this work aims to model the design problem by integrating Group Contribution methods, Combinatorial Optimization, and Property Clustering techniques to satisfy the required property constraints .

This methodology proceeds through several stages, starting with property clustering, then combinatorial analysis, and molecular hierarchical representation to facilitate the initial graphical exploration of potential structures. At the end of the design cycle, and to reduce the search space, a Machine Learning Decision Tree algorithm is integrated for property clustering and filtering molecular candidates, thus ensuring the identification of the optimal ionic liquid.

Keywords: CAMD, Property Clustering, Machine Learning, Group Contribution Methods, Ionic Liquid

شكر وعرفان

سبحان من تفرّد بالكمال فاستحقّ الثناء، وتنزّه في علياء جلاله فما بلغ مدحه البلغاء. نَحمده سبحانه حمدَ من أدرك أن الشكر في حدّ ذاته نِعمةٌ تستوجب الشكر، فهو المشكور الأوحد المحتجب بأنوار عزّه عن الأبصار، وله الحمد الأزليّ والثناء السرمديّ أن هَدانا لسبيل العلم، وألهمنا النطق بحمده والثناء عليه.

راجين من شكره المزيد من النجاحات

{لَئِنْ شَكَرْتُمْ لَأَزِيدَنَّكُمْ وَلَئِنْ كَفَرْتُمْ إِنَّ عَذَابِي لَشَدِيدٌ} [إبراهيم: 7]

ونثني بأزكى الصلاة وأشرف التسليم على مَنبَع الهدى ومُعلّم البشرية ومُخرِجها من ظلمات الجهل إلى أنوار اليقين؛ سيدنا محمد عليه افضل الصلاة والسلام ، المبعوث رحمةً للعالمين، الذي جَسّد الشكرَ في أعلى مَقاماته، وعلى آله الطيبين الطاهرين، وصحابته الغُر الميامين، وصلاةً موصولةً بنا فيهم ومعهم إلى يوم الدين.

ونثلث بفيض من العرفان والامتنان لأستاذنا المشرف الفاضل سعيدات مصطفى، الذي قام معنا بأكثر من واجبه حيث غمرنا بسابغ فضله وتوجيهاته السديدة طيلة هذا المسار العلمي، فكان لنا نعمَ السند والمرشد.

كما نتقدم بجزيل الشكر وعظيم التقدير للأساتذة الأفاضل الذين تفضلوا بقبول مناقشة هذا العمل وتصويبه الأستاذة مسعودة علاوي و الأستاذة خضرة مقدم والجميل موصول لكل من مدّ لنا يد العون والتشجيع من قريب أو بعيد.

إهداء

أهدي ثمرة هذا الجهد والسنوات المكللة بالصبر إلى

نفسي فخراً بما حققته، وتقديراً لكل لحظة سهر واجتهاد.

حوالديّ الكريمين نبض قلبي وسر نجاحي، من حصدت اليوم ما زرعاه فيّ طويلاً.

وأخواتي من شاركوني كل خطوة وكانوا لي نعم العون.

صديقات العمراللواتي شاركت معهم سنوات الإقامة الجامعية من جعلن غُربة الدراسة وطناً،

وتشاركن معي تعب الليالي وفرحة الإنجاز.

إليكم جميعاً ينتمي هذا النجاح.

الطالبة بن زازة سعيدة

إهداء

أهدي ثمرة جهدي وتخرجي إلى نفسي، التي صبرت واجتهدت وتحدّت الصعاب حتى وصلت إلى هذه اللحظة.

إلى والديّ العزيزين، حفظهما الله، اللذين كانا سندي ودعمي طوال مسيرتي، وإلى كل ما قدماه لي من حب وتضحيات.

إلى إخوتي وأخواتي الأعزاء، الذين كانوا مصدر تشجيع وسعادة لي.

إلى أصدقائي وصديقاتي، الذين شاركوني أجمل اللحظات وساندوني في أوقات التعب والنجاح.

وإلى كل من وقف إلى جانبي وساهم من قريب أو بعيد في وصولي إلى هذا اليوم.

أهدي هذا العمل المتواضع بكل الحب والتقدير ❤ .

الطالبة تواتي جواهر

قائمة الجداول

الجدول	العنوان	الصفحة
(1.III)	المجموعة البنائية لكل مكون من مكونات نبات الطرفاء	35
(2.III)	المجموعات الوظيفية المستخدمة لتصميم السوائل الايوينة.	35
(3.III)	النسب المئوي للانتقائية للمقاييس بعد تشغيل البرنامج .	36
(4.III)	أفضل 20 سائل أيوني من حيث الانتقائية الكلية ($S_{overall}$).	37
(5.III)	نتائج تأثير إضافة أيونات مختلفة تجاه الانتقائية	39
(6.III)	نتائج تأثير إضافة كاتيونات مختلفة على الانتقائية.	40
(7.III)	نتائج تأ ثير إضافة مجموعات وظيفية قطبية على الانتقائية	41
(8.III)	القيم المثلى لاهم العوامل لتحضير العينة	44
(9.III)	القيم المثلى لاهم العوامل لمعالجة السائل الايوني	44
(10.III)	الظروف العائدة لكل طريقة من طرق فصل السليلوز الصلب	44
(11.III)	اهم مواد الغسل المستعملة لإزالة السائل الايوني والملوثات العالقة وعدد مرات الغسل و النسبة (حجم/وزن)لكل مادة	45
(12.III)	يوضح اهم الظروف المستعملة في تجفيف السليلوز والمحتوى المائي النهائي لكل ظرف	45
(13.III)	كفاءة كل طريقة من طرق إعادة تدوير السائل الايوني	45
(14.III)	كفاءة الفصل لبعض السوائل الأيونية لفصل السليلوز من كتل حيوية مختلفة	46
(15.III)	إضافة نسب مختلفة من الماء على ترسيب السليلوز .	47
(16.III)	تأثير تغير درجة الحرارة على كفاءة الترسيب	47
(17.III)	نتائج النسب المئوية لنقاوة اهم مركبات نبات الطرفاء	47

(18.III)	النتائج النهائية للكمية الاولية وبعد المعالجة ونسبة الازالة او الاسترداد لكل مكون من المكونات التالية	49
(1.IV)	قيم الخصائص المجمعة لمسألة استخلاص اللجينيين والهيميسليلوز	51
(2.IV)	قيم الخصائص لسائل الايوني لمسألة استخلاص اللجينيين والهيميسليلوز ولجنيين الطرفاء الصحراوي	53
(3.IV)	معاملات تجميع الخصائص لسائل الايونية لمسألة استخلاص اللجينيين والهيميسليلوز ولجنيين الطرفاء الصحراوي	54
(4.IV)	النتائج المحصل عليها بعد تقييس ودمج الخواص	56
(5.IV)	بيانات الخصائص (H_V، V_m، T_b)	59
(6.IV)	بيانات الخصائص (H_V، R_{ij}، T_b)	60
(7.IV)	بيانات الخصائص (T_b ، V_m، R_{ij})	61
(8.IV)	بيانات الخصائص (H_V ، V_m، R_{ij})	62
(9.IV)	بيانات الخصائص (H_V، T_b, V_m)	65
(10.IV)	بيانات الخصائص (H_V، T_b, R_{ij})	66
(11.IV)	بيانات الخصائص (T_b، V_m, R_{ij})	67
(12.IV)	بيانات الخصائص (V_m ، H_V، R_{ij})	68
(13.IV)	بيانات الخصائص (V_m ، H_V، T_b)	71
(14.IV)	بيانات الخصائص (R_{ij} ، H_V، T_b)	72
(15.IV)	بيانات الخصائص (R_{ij} ، V_m، T_b)	73
(16.IV)	بيانات الخصائص (H_V ، V_m، T_b)	74

قائمة الأشكال

رقم الشكل	الشكل	الصفحة
(1. I)	التنبؤ بالخصائص	5
(2.I)	شجرة التعداد المستخدمة في حل مسالة البرمجة الخطية الصحيحة ذات القيود المحددة اعتماد على أسلوب التقسيم والتعداد	13
(3.I)	صورة لنبات الطرفاء الصحراوي	13
(.4. I)	صورة لأوراق نبات الطرفاء الصحراوي	13
(I . 5.)	صورة لساق شجرة الطرفاء	13
(1.II)	رسم تخطيطي يوضح تطويرطريقة مساهمة المجموعات (دمج تاثير المجموعات من الدرجتين الأولى و الثانية)	21
(2.II)	نموذج لعملية التخليق الجزيئي القائم على التمثيل البياني	23
(3.II)	تمثيل بياني ثلاثي يوضح حدود منطقة الجدوى التصميمية	25
(4.II)	**مخطط المسارات الهندسية لإضافة المجموعات الوظيفية**	29
(5.II)	توزيع المجموعات الوظيفية كمواد بناء أولية	30
(6.II)	مخطط توزيع الجزيئات المقترحة كمذيبات محتملة مقارنة بمنطقة الجدوى	30
(7.II)	مخطط يوضح اسقاط الجزيئات التي استوفت الشروط	31
(1.IV)	صورة لهرم ذو قاعدة مثلثة وطريقة الاسقاط عليه...	57
(2.IV)	مخطط هرمي للمركبات المرشحة ضمن مناطق الجدوى لاستخلاص الهيميسليلوز.	63
(3.IV)	مخططات ثلاثية متطابقة ضمن مناطق جدوى التقاطع للمركبات المرشحة لاستخلاص الهيميسليلوز.	64
(4.IV)	مخطط هرمي للمركبات المرشحة ضمن مناطق الجدوى لاستخلاص اللجنين	69
(5.IV)	مخططات ثلاثية متطابقة ضمن مناطق جدوى التقاطع للمركبات المرشحة لاستخلاص اللجنين.	70
(6 .IV)	مخطط هرمي للمركبات المرشحة ضمن مناطق الجدوى لاستخلاص لجنين الطرفاء الصحراوي	75
(7.IV)	مخططات ثلاثية متطابقة ضمن مناطق جدوى التقاطع للمركبات المرشحة لاستخلاص لجنين الطرفاء الصحراوي.	76

قائمة المختصرات

AUP^M	:	مؤشر الزيادة للخاصية للجزيء M .
C_j	:	الخاصية التجمعية للخاصية j.
C_i	:	مساهمة المجموعة (i)من الدرجة الأولى .
CAMD	:	التصميم الجزيئي بمساعدة الحاسوب .
D	:	الثابت العام لمساهمة المجموعة في الحجم المولي .
E_i	:	معامل van krevelen الهيدروجيني لتقدير معامل Hansen
F_{di}	:	معامل van krevelen غير القطبي لتقدير معامل Hansen
F_{pi}	:	معامل van krevelen القطبي لتقدير معامل Hansen
FBN	:	عدد الروابط الحرة في الجزيء
FBN_g	:	عدد الروابط الحرة في الشظية
GCM	:	طرق المجموعات المساهمة
H_{Vg}	:	مساهمة المجموعة g في حرارة التبخر
H_{Vo}	:	الثابت العام لمساهمة المجموعات في حرارة التبخر
H_V	:	حرارة التبخر
MINLP	:	البرمجة غير الخطية المختلطة ذات الاعداد الصحيحة
MILP	:	البرمجة الخطية المختلطة ذات الاعداد الصحيحة
N_g	:	عدد المجموعات الجزئية
NO_{Rings}	:	عدد الحلقات في الصيغة الجزئية
Ntri	:	عدد المخططات الثلاثية
R_{ij}	:	معامل هانسن لذوبانية
T_{bo}	:	العام لمساهمة المجموعات في درجة حرارة الغليان
T_{mo}	:	الثابت العام لمساهمة المجموعات في درجة حرارة الانصهار
T_{co}	:	الثابت العام لمساهمة المجموعات في درجة حرارة الحرجة
V_m	:	الحجم المولي ب c^3/mol
VOC_s	:	المركبات الكربونية الطيارة
VP	:	ضغط التبخر
δ_d	:	معامل Hanesn غير القطبي للمذاب i / المذيب j
δ_p	:	معامل Hanesn قطبي للمذاب i / المذيب j
δ_h	:	معامل Hanesn الغير الهيدروجيني للمذاب i / المذيب j
ψ_j^M	:	معامل الخاصية j
ψ_j^M	:	المعامل المرجعي للخاصية j
Ω_{ij}^M	:	معامل الخاصية j بدون وحدة
Ω^{max}	:	الحد الأقصى للمعامل بدون وحدة
Ω^{min}	:	الحد الأدنى للمعامل بدون وحدة

n_i	:	رقم لمجموعة i
x_i	:	المجموعات الوظيفية
f_j	:	الدالة الرياضية التي تربط بين عدد المجموعات الوظيفية والخاصيةp_j
p_j	:	الخاصية الفيزيائية المستهدفة
p'_j	:	تمثل الحدود الدنيا والعليا للخاصية المدروسة
a_{ji}	:	مساهمة المجموعة i في الخاصية j
$\sum_{i \in l1} x_i$	:	عدد المجموعات المتفرعة في الجزيء
$\sum_{i \in l2} x_i$	:	عدد المجموعات الطرفية في الجزيء
$f(X)$	:	الدالة الرياضية للخاصية المطلوب.
N_i،M_J	:	عدد مرات تكرار كل مجموعة داخل الجزيء.
W	:	عامل تحكم؛ يكون (0) للحساب التقريبي السريع، و (1) للحساب الدقيق

الفهرس

الملخص	.....	I
شكر وعرفان	.....	II
إهداء بن زازة	.....	III
إهداء تواتي	.....	IV
قائمة الجداول	.....	V
قائمة الاشكال	.....	VII
قائمة الاختصارات	.....	VIII
الفهرس	.....	X
مقدمة عامة	.....	1

الفصل الأول: التصميم بمساعدة الحاسوب CAMD

1 .I	مقدمة.....	4
2 .I	مفهوم تصميم الجزيئات بمساعدة الحاسوب(CAMD)	4
3.I	خوارزميات تصميم الجزيئات بمساعدة الحاسوب.....	5
1.3.I	البرمجة الرياضية (Mathematical programming).....	6
2.3. I	التحسين العشوائي (Stochastic optimization).....	6
3.3.I	تقنيات التعداد (Enumeration techniques).....	6
4.3.I	توليد الاختبار.....	6
4. I	التعداد الآلي.....	7
1.4.I	صياغة المشكلة البحثية.....	7
2.4.I	تصنيف المجموعات الوظيفية.....	7
3.4.I	قيود الخصائص.....	7
4.4.I	تمثيل الجزيئات باستخدام نظري المخططات.....	7
5 .4.I	تصنيف دوال الخصائص (f_k).....	8
5 .I	المنهج التوافقي.....	10
1.5.I	المبادئ الأساسية للمنهج.....	10
1.1.5.I	تحديد القيود.....	10

2.1 .5.I استراتيجية البحث..... 10
2.5.I الصياغة الرياضية والمنطقية..... 10
6.I عموميات حول نبات الطرفاء الصحراوي..... 13
1.6. I التسمية..... 13
2.6. I وصف نبات الطرفاء..... 13
3.6. I مكونات نبات الطرفاء الصحراوي 14
1.3.6. I المكونات الأساسية 14
2.3.6. I الكونات الثانوية 14
3.6. I أماكن التواجد..... . 14
4.6. I التوزيع 15
.5.6. I التصنيف العلمي لنبات الطرفاء..... 15
1.7.I التوصيف البنيوي لمادة السيليلوز الطرفاوي 16
2.7.I وصف بنية الهيميسليلوز(Hemicellulose) 17
3.7.I وصف بنية اللجنين (Lignin) 17
المراجع 18

الفصل الثاني: السوائل الايونية كمذيبات من المفاهيم الأساسية الى النمذجة الحاسوبية

1.II مقدمة..... 19
2.II مفهوم المذيب..... 19
1.2.II معايير الاختيار (خصائص المذيب المثالي)..... 19
2 .2 .II المذيب كبنية جزيئية 19
3.2.II المذيب "المُصمم" حاسوبيا(CAMD) 20
4.2.II أمثلة لمذيبات مثالية..... 20
5.2.II معادلة تقييم أداء المذيب..... 20

3.II	مفهوم السوائل الأيونية	21
1.3.II	الخواص الفيزيائية والكيميائية(Physicochemical Properties)	21
3.3.II	إشكالية القياس المختبري للثوابت الفيزيائية نتيجة التحلل الحراري.....	21
4.3 .II	المنهجية الحسابية المستخدمة.....	21
5.3.II	التطبيقات العملية للسوائل الأيونية (Applications).....	22
4.II	طريقة مساهمة المجموعات المطورة لحساب خصائص المركبات.....	22
1.4.II	أمثلة على مجموعات الدرجة الأولى ومساهماتها في الخواص الفيزيائية.....	22
2.4.II	أمثلة على مجموعات الدرجة الأولى ومساهماتها في الخواص الديناميكيةالحرارية.....	22
3.4.II	مجموعات الدرجة الثانية ومساهماتها في الخواص الفيزيائية.....	23
4.4.II	النموذج الرياضي الموحد.....	23
5.4.II	المفهوم البنيوي (معاملات الترابط).....	23
6.4.II	الرسم التخطيطي لمفهوم مساهمة المجموعات.....	24
7.4.II	معايير تحديد المجموعات(Group Identification)	24
5.II	تحسين كفاءة اختيار المذيبات عبر الربط بين طرق مساهمة المجموعات والتمثيل الهندسي الثلاثي.....	24
1.5 .II	إطار عمل تكامل الخواص(Property Integration Framework)	25
1.1 5. II	تحويل الخواص إلى "معاملات تجميع (property operatorrs)….....	25
2.1.5 .II	مرحلة التقييس والدمج(Integration & Normalization)	26

II. 3.1.5	التمثيل البياني.....	26
II 4.1.5	التحليل الهندسي للمخطط الثلاثي (Ternary ClusterDiagram).....	26
II.5.2	قواعد التصميم ومنطقة الجدوى	27
II. 1.2.5.	آلية دمج المجموعات.....	27
.II.25.2	شرط استقرار الجزيئات.....	27
II . 3.2.5	الرسم البياني منطقة الجدوى.....	28
.II.3.5	المنهجية التطبيقية لتصميم المذيبات (Methodological Framework)	28
II. 1.3.5.	التنبؤ بالخواص.....	28
II .3.4. 2	مرحلة التصفية النهائية(Final Screening)	30
II. 4.5.	المنهجية الهندسية للتخليق الجزيئي وتحديد نطاق الجدوى	31
II. 1.4.4.	مخطط بناء الجزيئات ومسارات التصميم.....	33
.II. 2.4.5.	.مخطط تمثيل مشكلات اصطناع المذيبات.....	33
II. 3.4.5.	.مخطط الجزيئات المرشحة للمذيب الشامل	34
II. 4.4.5.	مخطط الصيغ الصالحة للمذيب.....	34
	المراجع	35

الفصل الثالث: الطريقة المطورة

III 1.	مقدمة.....	36

2. III	وصف المشكلة البحثية.....	36
1.2. III	الفرضيات.....	37
3. III	التمثيل التقني للجزيئات المراد تصميمها.....	37
4. III	أرضية التصميم الجزيئي.....	38
1.4. III	نطاق الدراسة.....	38
2.4. III	نموذج UNIFAC وحساب الانتقائية.....	38
3.4.III	النتائج المحصل عليها من البرنامج.....	39
5.III	استكشاف العلاقة بين البنية الكيميائية والخواص.....	39
1.5.III	تأثير الأنيون.....	40
2.5.III	تأثير الكاتيون.....	41
3.5.III	تأثير المجموعات الوظيفية.....	42
6.III	تفسير الظاهرة على المستوى الجزيئي.....	43
1.6.III	بنية المكونات	43
2.6.III	الآلية الجزيئية.....	43
3.6.III	الانتقائية الخاصة بالطرفاء (Tamarix).....	44
7.III	التأكيد التجريبي والحاسوبي	44
8.III	البروتوكول التجريبي المتكامل لفصل السليلوز من نبات الطرفاء الصحراوي.....	44
9.III	النتائج التجريبية لدرسات سابقة لفصل السليلوز	47
1.9.III	كفاءة الفصل على أنواع مختلفة من الكتلة الحيوية.....	47
2.9.III	تحسين عملية الفصل.....	47
3.9.III	تأثير إضافة الماء	48
4.9.III	تأثير درجة الحرارة على الترسيب	48
5.9.III	نتائج معالجة نبات الطرفاء (Tamarix).....	48
6.9.III	آليات الترسيب.....	48
1.6.9.III	آلية الترسيب الفيزيائي.....	48
2.6.9.III	آلية الترسيب بإضافة مضاد المذيب.....	49

3.6.9.III تأثير القوى الجزيئية على الترسيب..... 49
8.9.III النتائج النهائية المتوقعة..... 49
المراجع 50

الفصل الرابع: مناقشة النتائج

1.IV مقدمة..... 51
2.IV مثال تطبيقي..... 51
1.2.IV تطبيق التقنية..... 51
1.1.2.IV . جمع الخصائص..... 51
2.1.2.IV .تحديد معاملات الخواص..... 51
3.1.2.IV التخليق الجزيئي لسائل الايوني..... 52
4.1.2.IV تحويل الخواص الى معاملات تجميع..... 53
5.1.2.IV تقييس ودمج الخواص..... 55
6.1.2.IV تحديد منطقة الجدوى..... 56
3.2.IV المنهجية الهندسية للتخليق الجزيئي..... 57
4.2.IV تصميم الجزيئي على المخطط الهرمي..... 57
1.4.2.IV استخلاص الهيميسليلوز..... 58
2.4.2.IV استخلاص اللجنين..... 64
3.IV مناقشة النتائج..... 77
1.3.IV مناقشة نتائج استخلاص الهيميسليلوز 77
2.3.IV مناقشة نتائج استخلاص اللجنين..... 77
3.3.IV مناقشة نتائج استخلاص لجنين الطرفاء الصحراوي..... 77
4.3.IV نتيجة عامة 78
المراجع . 78
خلاصة عامة 79
الملاحق 81

مقدمة عامة

شهد علم الكيمياء عبر التاريخ تحولات جذرية وانتقالات نوعية فبعد أن كان في عهوده الأولى يركز على الملاحظة والتجريب البدائي لتحويل المادة، تطور مع الثورة الصناعية ليصبح الركيزة الأساسية لتصنيع المركبات وتلبية الاحتياجات البشرية المتزايدة، واليوم في ظل التحديات البيئية الراهنة واستنزاف الموارد الأحفورية، يعيش هذا العلم ثورة جديدة تقودها مبادئ" الكيمياء الخضراء " (Chemistry Green) و"الكيمياء الحاسوبية " (Computational Chemistry) فلم يعد الكيميائي بحاجة إلى إهدار الوقت والمواد في المختبر عبر طريقة "الخطأ والصواب"، بل أصبح بإمكانه هندسة الجزيئات وتصميم المذيبات رقميًا بدقة متناهية وتوقع خصائصها قبل تخليقها فعليًا. [1]

وفي قلب هذه الثورة الرقمية، يبرز مفهوم "التصميم الجزيئي بمساعدة الحاسوب CAMD كأحد أهم الابتكارات الهندسيّة في العقود الأخيرة. حيث يعود الجهد الأولي لتوقع خصائص المواد إلى منتصف القرن الماضي عبر صياغة علاقات المجموعات البنيوية، إلا أن القفزة الحقيقية ل CAMD وجدول أعمال بدأت تتبلور في ثمانينيات وتسعينيات القرن العشرين مع تطور الخوارزميات الرياضية والقدرات الحوسبية للهياكل الذرية. انتقل هذا العلم من مجرد "التنبؤ" بخصائص جزيء موجود مسبقاً(Forward Problem) ، إلى صياغة "مشكلة عكسية " (Inverse Problem)؛ حيث تُحدد الخصائص المستهدفة والمطلوبة لعملية صناعية معينة أولاً (مثل درجة الغليان، الانتقائية، أو الذوبانية)، ثم يقوم الحاسوب عبر خوارزميات برمجية بتركيب وتوليد جزيئات ومذيبات جديدة تماماً تلبي تلك الشروط بدقة. [2]

في إطار هذا التطور المتسارع وتطبيقاً لهذه التقنيات الحاسوبية، تتجه الأنظار بقوة نحو تثمين الكتلة الحيوية اللغنوسليلوزية (Lignocellulosic Biomass) باعتبارها بديلًا استراتيجيًا متجددًا وصديقًا للبيئة.

حيث يجب فصل هذه المكونات بدقة عالية للاستفادة منها في صناعات تحويلية متعددة (كإنتاج الوقود ، المواد البلاستيكية ، والمواد الكيميائية ذات القيمة المضافة العالية) ومع ذلك، فإن الطبيعة البلورية للسليلوز والشبكة المعقدة التي يشكلها اللجنين والهيميسيليلوز تمنح الكتلة الحيوية صلابة بنيوية تُعرف بـ "المقاومة الحيوية " (Biomass Recalcitrance) ، مما يجعل عملية التشديف (Fractionation) امرا صعبا .[3]

لتجاوز هذا العائق تجسد السوائل الأيونية (Ionic Liquids) جيلًا جديدًا من المذيبات الخضراء والمصممة حسب الطلب(Task-Specific) ، بفضل خصائصها الفريدة مثل ضغط البخار المنخفض، استقرارها الحراري، وقدرتها الفائقة على تفكيك الروابط الهيدروجينية المعقدة للكتلة الحيوية. ومع ذلك، فإن اختيار أو تصميم السائل الأيوني الأمثل لعملية فصل محددة يتطلب دمجًا بين الفهم الثيرموديناميكي العميق والنمذجة الرياضية [4] وهذا يعتبر بمثابة إشكالية وهي :

باستخدام CAMD ومزامنتا للمنهج التوافقي مع تقنية الخواص المجمعة ،ماهي بنية السائل الايوني التي تحققها لفصل اللجنين والهيميسليلوز عن السليلوز من نبات الطرفاء الصحراوي ؟

في هذا السياق، وتطبيقاً لمفهوم الكيمياء الحديثة القائمة على التنبؤ الرقمي، نقترح في هذا العمل إطارًا نظريًا وهندسيًا متقدمًا يعتمد على مزامنة المنهج التوافقي (Cosmo-RS) مع تقنية الخواص المجمعة) المطورة .حيث يهدف هذا الدمج إلى التنبؤ بالخصائص الفيزيائية والثرموديناميكية للسوائل الأيونية بدقة عالية، وتصميم جزيئي أمثل للسائل الأيوني الكفيل بفصل اللجنين والهيميسليلوز عن السليلوز بكفاءة وانتقائية عاليين. وقد تم اختيار نبات الطرفاء الصحراوي(Tamarix) كنموذج لتطبيق الدراسة .

تم تقسيم العمل الى أربعة فصول كل فصل يهتم بجانب من جوانب الدراسة حيث :

الفصل الأول: يركز على الجانب النظري لتصميم الجزيئات بمساعدة الحاسوب (CAMD) وكيفية تمثيلها رياضياً، مع تقديم بطاقة تعريفية حيوية وبنيوية لنبات الطرفاء الصحراوي ومادة السليلوز.

الفصل الثاني: يستعرض السوائل الأيونية كمذيبات خضراء، ويشرح "طريقة مساهمة المجموعات" للتنبؤ بخواصها الحرارية، وكيفية بناء مخططات الجدوى الهندسية لها.

الفصل الثالث: يدرس العلاقة بين البنية الكيميائية للمذيب وكفاءته في الفصل، ويقترح بروتوكولاً تجريبياً متكاملاً لاستخلاص السليلوز بناءً على آليات الترسيب وقوى التجاذب.

الفصل الرابع: يمثل الجانب التطبيقي الحسابي، حيث يتم إسقاط النتائج هندسياً على مخططات ثلاثية لتحديد المذيب المثالي لفصل اللجنين والهيميسليلوز عن سليلوز الطرفاء.

المراجع :

1. Anastas, P. T.; Warner, J. C., *Green chemistry: theory and practice*. Oxford university press: 2000;
2. Constantinou, L.; Bagherpour, K.; Gani, R.; Klein, J.; Wu, D., Computer aided product design: problem formulations, methodology and applications. *Computers & chemical engineering* **1996,** *20* (6-7), 685-702. https://doi.org/10.1016/0098-1354(95)00202-2
3. Himmel, M. E.; Ding, S.-Y.; Johnson, D. K.; Adney, W. S.; Nimlos, M. R.; Brady, J. W.; Foust, T. D., Biomass recalcitrance: engineering plants and enzymes for biofuels production. *science* **2007,** *315* (5813), 804-807.
4. Klamt, A., *COSMO-RS: from quantum chemistry to fluid phase thermodynamics and drug design*. Elsevier: 2005;

الفصل الأول: التصميم بمساعدة الحاسوب **CAMD**

I. 1. مقدمة:

سنتطرق في هذا الفصل الى الجانب المتعلق بالنمذجة والتصميم بواسطة الحاسوب والذي يتضمن النقاط التالية:

- مفهوم تصميم الجزيئات بمساعدة الحاسوب
- خوارزميات تصميم الجزيئات
- شجرة التعداد الآلي
- مفهوم المنهج التوافقي
- عموميات حول نبات الطرفاء الصحراوي والسليلوز المستخلص منه

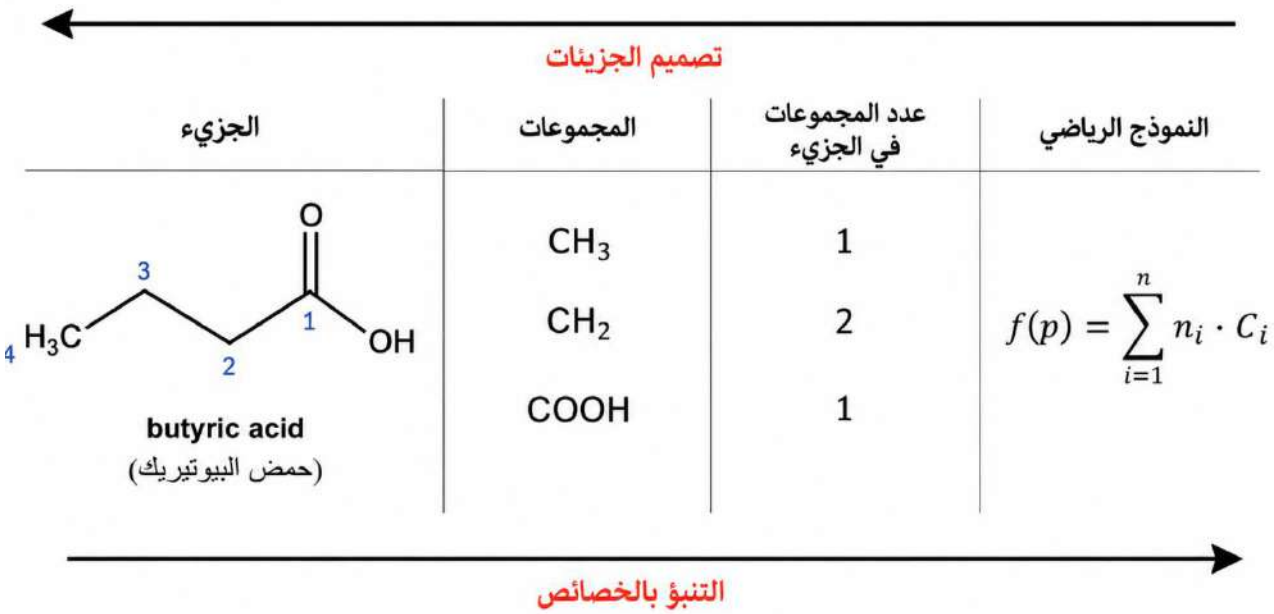
I. 2. مفهوم تصميم الجزيئات بمساعدة الحاسوب(CAMD) :

منهجية هندسية وحاسوبية تهدف إلى عكس عملية البحث التقليدية فبدلاً من اختبار مركب كيميائي لمعرفة خصائصه، تبدأ هذه العملية بتحديد الخصائص والوظائف المطلوبة أولاً، ثم يقوم الحاسوب "بتركيب" أو توليد الهياكل الجزيئية التي تحقق تلك المواصفات بدقة. [1]

يمكن وصفه بأنه تنبؤ عكسي بالخصائص على نطاق واسع لتصميم جزيئات ذات خصائص معينة بالنظر إلى مجموعة من القيود والخصائص ومؤشرات أداء معينة. كما يولد نهج CAMD هياكل كيميائية ذات خصائص فيزيائية أو كيميائية أو بيئية مرغوبة [2]

وقد لفت CAMD الاهتمام بشكل كبير خاصة في السنوات الأخيرة نظرا لقدرته على تصميم جزيئات حديثة ذات خصائص محددة ومرغوب فيها وهذا الاهتمام ينصب بشكل أساسي على تصميم المنتجات الكيميائية مثل المبردات والمذيبات والمنتوجات الصيدلانية ومواد التشحيم وغيرها. [3]

طرق التنبؤ بالخصائص ضرورية في التصميم الجزيئي حيث تسمح بتوقع الخصائص المطلوبة للجزيئات المرشحة وتعتبر طرق CAMD نهج عكسيا حيث تكون الخصائص المستهدفة معروفة والهدف هو تحديد الجزيئات التي تحققها تعتمد هذه الطرق غالبا على مساهمة مجموعة GC لتقييم المركب المنشئ وفقا لمجموعة من الخصائص المستهدفة المرغوبة (هاربر و أخرون 1999) [2] تنتمي الطرق القائمة على GC إلى فئة تعرف باسم طرق الإضافية [4-6]



الشكل (1.I) التنبؤ بالخصائص [3]

3.I خوارزميات تصميم الجزيئات بمساعدة الحاسوب :

الهدف من خوارزميات التصميم بمساعدة الحاسوب هو الحصول على الجزيئات المثلى التي تلبي الخصائص المستهدفة و المطلوبة وذلك من خلال عكس حل مسألة التنبؤ بالخصائص، اعتمادا على نماذج الخصائص المتاحة يتم صياغة مسألة التصميم للقيم المستهدفة لمجموعة الخصائص، و قيود الخصائص تكون مدخلات للخوارزمية و من ثم تحدد المركبات المرشحة التي تلبي القيم المستهدفة للخصائص دون تحديد مساحة البحث.

وبالتالي مع تحديد المسألة جيدا من حيث الخصائص ، تكون طرق التصميم بمساعدة الحاسوب قادرة على تصميم مركبات جديدة قد لا تكون ضمن قاعدة البيانات المتاحة.

في حل هذه الخوارزميات يتم تقييم قيود الخصائص باستخدام طرق مختارة في مرحلة ما قبل التصميم ومن الضروري أن تكون متغيرات النموذج لطرق التقدير المختارة متاحة في قاعدة البيانات سيؤدي عدم تحقق هذا الشرط إلى التخلص من المركبات المحتملة بسبب نقص المعلومات علاوة على ذلك، من المهم للغاية أن تكون الجزيئات المولدة مجدية (أي يمكن توقع وجودها في شكل مستقر لفترة طويلة من الزمن)، يتم التحكم في ذلك من خلال فرض قيود الجدوى على إجراء التوليد، وأكثر قواعد الجدوى استخداما هي قاعدة التكافؤ التي اقترحها. (Macchietto et al(1990)) [7] حيث كان الهدف هو ضمان الالتزام الكامل لقاعدة الثماني.

تم اقتراح مناهج مختلفة لحل هذه الخوارزميات :

1.3.I البرمجة الرياضية (Mathematical programming) :

تحل البرمجة الرياضية مسألة التصميم بمساعدة الحاسوب باعتبارها مسألة تحسين أو الأمثلة حيث يتم استخدام قيود الخصائص محدود رياضية ويتم تحديد متطلبات الأداء بمساعدة دالة الهدف أو الدالة المستهدفة (Objective function)، تتضمن حلول مسائل التحسين هذه طرق حل البرمجة غير الخطية المختلطة ذات الأعداد الصحيحة (MINLP) على الرغم من استخدامها على نطاق واسع وأثبتت فعاليتها، إلا أن طرق MINLP تعاني من حمل و ضغط حسابي كبير وتفتقر إلى ضمان إيجاد الحل الأمثل الشامل. [8]

I .3. 2 .التحسين العشوائي (Stochastic optimization):

تعتمد هذه المنهجية على طريقة التوليد العشوائي المتتالي ومثل الطريقة المذكورة سابقا تهدف هذه الأخيرة إلى إيجاد القيمة المثلى للدالة الهدف، لكن التقنية المستخدمة مختلفة و لها ميزات تمنحها حرية تحديد الخصائص غير المستمرة كأهداف للتصميم [9].

I.3. 3 . تقنيات التعداد (Enumeration techniques) [10]:

تهدف تقنيات التعداد إلى تلبية الجدوى وقيود الخصائص من خلال توليد الجزيئات أولاً باستخدام منهج توافقي ثم اختبارها، حيث يتم التخلص من الجزيئات التي تفشل في تلبية القيود، وبالتالي يتم توليد الجزيئات وفحصها بشكل منفصل.

I.3.4.توليد الاختبار : [11]

في هذه المنهجية يتم إنشاء الصيغ المجدية فقط من المجموعات البنائية باستخدام قواعد قائمة على منهجية هجينة الفرق بين هذه المنهجية وتقنيات التعداد المذكورة سابقا، هو أن هذه الطريقة تستخدم منهجية متعددة المستويات التي تتحكم في توليد واختبار الجزيئات أثبت [2] "Harper أن هذه الخوارزمية يمكن أن تكون ناجحة بدون التعرض ل الانفجار التوافقي combinatorial explosion ، وتتكون من أربعة مستويات كل مستوى له جيل وخطوة فحص، في خطوة التوليد يتم إنشاء الهياكل الجزيئية بينما يتم توقع خصائصها ومقارنتها بمواصفات التصميم في خطوة الفرز، يعمل المستويان الأوليان على الأوصاف الجزيئية بناءً على المجموعات بينما يعتمد المستويان الأخيران على التمثيلات الذرية.[3]

I. 4 .التعداد الآلي :

هي طريقة تنظيمية لحل مسألة توليد التراكيب الجزيئية الممكنة وفق قيود معينة وتستعمل لتقسيم فضاء البحث إلى أجزاء صغيرة ثم فحصها تدريجيا بدلا من توليد كل التراكيب دفعة واحدة .

I.4. 1 .صياغة المشكلة البحثية:

تتمثل المشكلة البحثية في استقصاء كافة الهياكل الجزئية الممكنة والمتشكلة من مجموعة محددة من المجموعات الوظيفية $(x_1,x_2.. , x_n)$. ويتحقق ذلك من خلال استيفاء معادلة الخصائص الوظيفية التالية:

$$f_k(x_1,x_2.. , x_n)$$

حيث تعتبر $(x_1,x_2.. , x_n)$أ عداد المجموعات (n،....، 2,1)على التوالي الموجودة في التركيب الجزيئي أو المركب.

I.4.2. تصنيف المجموعات الوظيفية:

لأغراض الدراسة و النمذجة الحسابية تم تصنيف المجموعات الوظيفية في المجموعة G بناء على عدد روابطها الى نوعين:

- المجموعة النهائية: وهي التي تمتلك رابطة واحدة فقط
- المجموعة المتفرعة: وهي التي تمتلك ثلاث روابط او أكثر وتساهم في تعقيد الهيكل

I.4.3. قيود الخصائص:

ويتم ضبط هذه العملية عبر قيود الخصائص الموضحة في العلاقة الرياضية التالية:

$$p_j \leq f_j(x_1,x_2.. , x_n) \leq p_j(\ j = 1, 2, \ldots, m) \qquad \textbf{(I.1)}$$

I.4.4 .تمثيل الجزيئات باستخدام نظرية المخططات :

يتم تخفيف القيود التي تفرضها الهياكل الجزيئية على التكوينات الممكنة، ويتم التعبير عنها بواسطة رسوم بيانية متصلة بسيطة تمثل رؤوسها المجموعات الوظيفية من المجموعة G وحوافها الروابط المرتبطة بها. وبالتالي، يجب إنشاء مجموعة من هذه الرسوم البيانية المتصلة المتكونة من المجموعات الوظيفية G المتعددة، والتي تستوفي قيود الخاصية من خلال مراعاة تعدد المجموعات الوظيفية.

يتم تطبيق الخوارزمية لتوليد البنى الجزيئية فقط على الأقسام الممكنة. بالإضافة إلى ذلك، يمكن تنفيذ النهج بسهولة عن طريق البحث الشجري.

I.4. 5 .تصنيف دوال الخصائص (f_k):

لاستغلال أشكال الدوال في توليد البنى الجزيئية المرشحة، يتم تصنيف هذه الدوال وفقا لما يلي:

$$f_k\ (x_1,x_2..\ ,x_n)\ (\text{k=1,2,...,m})$$

الصنف1:

$f_k\ (x_1,x_2..\ ,x_n)$ هي دالة خطية و (k=1,2,...,m) تعطى في الشكل :

$$\sum_{i=1}^{n} a_{ki}x_i(\text{k=1,2,...,m}) \qquad \textbf{(I.2)}$$

الصنف2:

$f_k\ (x_1,x_2..\ ,x_n)$ لا تنتمي الى الفئة 1 وهي دالة قابلة للعكس لمزيج خطي من المتغيرات ، $(x_1,x_2,..,x_n)$ تأخذ الشكل التالي:

$$\sum_{i=1}^{n} a_{ki}x_i(\text{k} = m_1+1, m_1+2, \dots m_2(\ m_2\ \leq m_1)\ ) \qquad \textbf{(I.3)}$$

الصنف 3:

f_k لا تنتمي الى الفئة 1والفئة 2 أي انها غير خطية في المتغيرات x_iبشكل مباشر لكنها تعتمد على مجموع خطي لهذه المتغيرات يمكن صياغتها في الشكل:

$$f_k\ (\sum a_{ik}\ x_i\ )\ \text{k} = (\ m_1+1, m_1+2, \dots m_2\ ) \qquad \textbf{(I.4)}$$

هذا يعني ان المتغيرات ($x_1,x_2..\ ,x_n$)لا تدخل في الدالة بشكل منفصل بل يتم أولا تجميعها في تركيب خطي من الشكل $\sum a_{ik}\ x_i$ ثم تطبق الدالة الغير الخطية على الناتج

الصنف 4:

يعطى القيد 4 بالعلاقة التالية: بصفة عامة هي الدوال التي لا تنتمي للأصناف السابقة:

(I.5) $$\sum_{i=1}^{n}(a_{ik}x_i \leq \quad f_k(x_1,x_2..,x_n\ ) \leq \sum_{i=1}^{n} a'_{ij}x_i \ \mathbf{k} = (\ m_1 + 1, m_1 2, \dots m_2\ )$$

يمثل هذا القيد تقريبا خطيا لبعض الدوال غير الخطية المرتبطة بخواص الجزيء فبالنسبة للفئة الثالثة من الدوال f_k لا يمكن تمثيلها بدالة خطية مباشرة إلا انه يمكن إيجاد تقريب خطي علوي لها . بمعنى أخر توجد معاملات ثابتة a_{ik}بحيث يكون مجموع قيم القيم الناتجة عن الدالة غير الخطية أصغر أو يساوي تعبيرا خطيا مكافئا في المتغيرات x_i .

يستخدم هذا النوع من القيود لتسهيل عملية الحل الحسابي إذ يسمح بتحويل جزء من المسألة غير الخطية إلى صيغة خطية تقريبية، مما يجعل تطبيق خوارزميات البحث (مثل البرمجيات الخطية أو خوارزميات التعداد الشجري) أكثر كفاءة وسرعة. و بالتالي، يساهم هذا القيد في تقليص فضاء البحث مع الحفاظ على دقة مقبولة في تمثيل الخصائص الفيزيائية والكيميائية المدروسة.

. الصنف 5:

الصنف هذا عبارة عن متباينة وهي خطوة أساسية لتقليص فضاء البحث إذا تضمن ان جميع الحلول المرشحة تقع ضمن الحدود المنطقية والعملية لتوليد التراكيب الجزئية الممكنة.

(I.6) $$\mathbf{0} \leq x_i \leq l_i \ \mathbf{(i = 1, 2, ..., n)}$$

حيث يمثلx_i عدد مرات ظهور المجموعة الوظيفية رقم iفي البنية الجزئية بينما يمثلl_i الحد الأقصى المسموح به لهذه المجموعة الوظيفية وفقا للقيود البنيوية او الفيزيائية المفروضة

- يمكن توضيح عملية إيجاد الحلول الممكنة في شكل شجرة تعداد حيث تمثل كل عقدة في الشجرة قسما من مساحة البحث المحددة بالقيود الخمسة ويسمى هذا القسم مسألة جزئية. يتم فيها تثبيت بعض المتغيرات الصحيحة للمسالة الجزئية. ثم يتم اختبار كل مسألة جزئية البنيوية وقيود الخواص وتحذف الفروع الغير المطابقة مبكرا. اما أوراق الشجرة التي تجتاز جميع الاختبارات فتمثل الحلول الممكنة. اي التقسيمات الممكنة القابلة لتوليد تراكيب جزئية تحقق جميع القيود الخمسة المذكورة. [3]

I .5. المنهج التوافقي : [11]

يعتمد هذا المنهج على استخدام تقنيات "التجزئة "واطار عمل "التفرع والتقييد "لتصميم جزيئات كيميائية تلبي خصائص محددة مسبقا . بدلا من تجربة كل الاحتمالات بشكل عشوائي يقوم هذا المنهج بهيكلة عملية البحث في شكل شجرة قرار.

I.5.1 .المبادئ الأساسية للمنهج :

I.1.5.1. تحديد القيود:

يبدأ المنهج بتحديد قيود الخصائص الفيزيائية (مثل درجة الغليان والانصهار) والقيود الهيكلية (مثل ترابط المجموعات الوظيفية)

I.5. 2.1 .استراتيجية البحث:

- يتم تقسيم المشكلة الكبيرة الى مشاكل جزئية (الخلايا او العقد في الشجرة)
- في كل عقدة يتم اختبار ما اذا كان الجزء الحالي من الجزيء يمكن ان يؤدي الى حل يحقق القيود المطلوبة
- اذا ثبت ان المسار لا يحقق النتائج ، يتم تقليم هذا الفرع وتجاهله .

I.2.5.1. الصياغة الرياضية والمنطقية:

يتم اختبار المسألة الجزئية رسميا، الممثلة بجذر الشجرة مقابل القيود الواردة أدناه حيث يعتبرx قيمة حقيقة و

(i = 1, 2 ,...,n)

$$\mathbf{0 \leq x_i \leq l_i \ (i = 1, 2, ..., n)} \quad \textbf{(I.7)}$$

$$p'_j \leq \sum_{i=1}^{n} a'_{ji} x_i \leq p'_j (j = 1, 2, \ldots . m_2) \quad \textbf{(I.8)}$$

$$p_j \leq \sum_{i=1}^{n} a'_{ji} x_i (j = m_2 + 1, m_2 + 2, \ldots . m_3) \quad \textbf{(I.9)}$$

$$\sum_{i=1}^{n} a'_{ji} x_i \leq p'_j (j = m_2 + 1, m_2 + 2, \ldots . m_3) \quad \textbf{(I.10)}$$

(I.11)

$$\sum_{i\in l1} x_i - \sum_{i\in l2} x_i \geq -2$$

حيث يرمز p'_j الى(p_j) f_j^{-1} مع$(j = 1,2, \dots . m_2)$ يشكل القيد (11) الشرط الضروري لاحتوى القسم على الرسم بياني متصل.

نفترض أن قيم المتغيرات $x_1 x_2 \dots \dots x_k$ $(k \leq n-2)$ قد تم تثبيتها مسبقا ك $l_1, l_2 \dots l_k$ في مرحلة وسيطة من الاجراء ثم يتم تقسيم المشكلة. L_{k+1} الىمشكلة جزئية L_{k+1} ... $L_{k+1} = 0,1,2$ وفق الحالتين التاليتين :

الحالة1 : $(k \leq n-2)$ البحث في مستوى وسيط من شجرة التعداد حيث يتم تحديد مجموعة من القيود من (12)الى (16) للمتغيرات المستمرة x_i

(I.12)

$$\mathbf{0 \leq x_i \leq L_i (i=k+2, k+3, \dots n)}$$

(I.13)

$$p'_j \leq \sum_{i=1}^{k+1} a_{ji} l_i + \sum_{i=k+2}^{n} a_{ji} x_i \leq p'_j (j = 1, 2, \dots . m_2)$$

(I.14)

$$p_j \leq \sum_{i=1}^{k+1} a'_{ji} l_i + \sum_{i=k+2}^{n} a'_{ji} x_i) \; (j = m_2 + 1, m_2 + 2, \dots . m_3)$$

(I.15)

$$\sum_{i=1}^{k+1} a_{ji} l_i + \sum_{i=k+2}^{n} a_{ji} x_i \leq p_j (j = m_2 + 1, m_2 + 2, \dots . m_3)$$

(I.16)

$$\sum_{i\in l1} x_i - \sum_{i\in l2} x_i \geq -2$$

الحالة 2: $(k = n-1)$ المشكلة الجزئية تنتمي إلى ورقة الشجرة و تتطلب اختبارات بسيطة للشروط (1)و(2)والقيود (17) و(18) للمتغيرات الصحيحة l_i .

(I.17)

$$p_j \leq f_i (l_1, l_2, \dots \dots l_n) \leq p_j (j = 1, 2, \dots m)$$

الشرط 1:

إذا كان التجزئة تحتوي على مجموعات وظيفية بأنواع مختلفة من الروابط، فيجب أن تكون هناك مجموعة واحدة على الأقل تحتوي على نوعين مختلفين من الروابط.

الشرط 2:

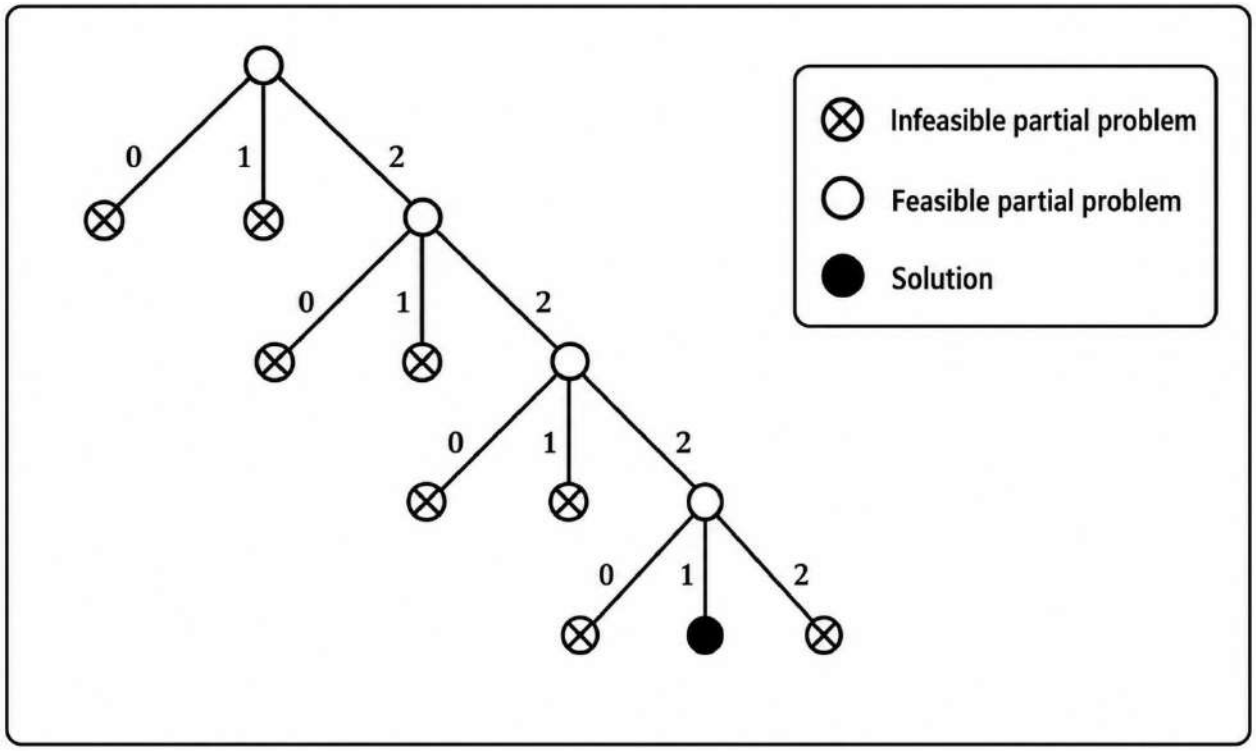
يجب أن يكون عدد الروابط المتطابقة في النوع زوجيًا من 2 فما فوق:

$$\sum_{I \in l1} l_i - \sum_{I \in l2} l_i \qquad \textbf{(I.18)}$$

إذا اجتازت المشكلة الجزئية قيد النظر الاختبار، فإنها تمثل تجزئة ممكنة لهياكل الجزيئات المرشحة. بعبارة أخرى، كل بنية جزيئية مكونة من $(l_1, l_2, \dots l_n)$ أرقام من المجموعات الوظيفيةn....,1,2على التوالي، تفي بقيود الخصائص.

على غرار إطار العمل العام "للتفرع والحد"، يمكن تصميم استراتيجيات مختلفة للبحث عن المشاكل الجزئية الممكنة؛ ومع ذلك، عادة ما يكون فرض بعض القواعد مفيدًا. على سبيل المثال، من الفعال إعادة ترتيب المجموعات بحيث يتم إجراء التفرع على المجموعات المتفرعة في المستويات العليا من شجرة التعداد.

بمجرد إنشاء الأجزاء الممكنة، يمكن بناء الهياكل الجزيئية الممكنة بواسطة برامج الكمبيوتر المتاحة. يكون هذا الإجراء مفيدًا للغاية عند تطبيقه على المشاكل التي تتضمن أعداد كبيرة من القيود على الخصائص المتوقعة خاصة اذا كانت معظمها خطية أو يمكن تحديدها بواسطة وظائف خطية .[11]



الشكل (2.I):شجرة التعداد المستخدمة في حل مسألة البرمجة الخطية الصحيحة ذات القيود المحددة ،اعتمادا على أسلوب التقسيم والتعداد. [11]

6.I. عموميات حول نبات الطرفاء الصحراوي:

1.6. I . التسمية:

الاسم العلمي : Tamarix gallica

الاسم المحلي : الطرفة

2.6. I . وصف نبات الطرفاء:

نبات الطرفاء(Tamarix gallica) ينتمي الى عائلة الطرفاويات هو شجرة أو شجيرة صحراوية يصل ارتفاعها من 1 إلى 10 أمتار من الأعلى تتحمل الظروف القاسية، تتميز بجذور عميقة ومتشعبة تساعدها على امتصاص الماء من أعماق التربة، كما تتحمل الملوحة العالية الساق قائمة ومتفرعة رمادية اللون، وتتميز بالمرونة. أما الأوراق فهي صغيرة جدا وحرشفية الشكل، مرتبة بشكل حلزوني حول الساق، ولونها أخضر مائل للرمادي، مما يساعد النبات على تقليل فقدان الماء والتأقلم مع الجفاف. تظهر الزهور في الربيع أو أوائل الصيف، وتكون صغيرة الحجم، ذات لون وردي فاتح إلى أبيض، وتكون مجمعة في عناقيد كثيفة تُعرف بالنورات، مما يمنح النبات مظهرا جماليا مميز.

I .3.6. مكونات نبات الطرفاء الصحراوي :

تتكون المادة الجافة لنبات الطرفاء بشكل أساسي من الجدار الخلوي النباتيالذي يتألف من ثلاثة بوليمرات رئيسية مترابطة كيميائياً وفيزيائياً، بالإضافة إلى مركبات ثانوية:

I .3.6. 1 المكونات الهيكلية الأساسية (Les composants majoritaires):

1 .السليولوز (Cellulose):. عبارة عن بوليمر خطي عالي الوزن الجزيئي يتكون من تكاثف وحدات D- β- Glucose المرتبطة بروابط غليكوزيدية. يحتوي السليولوز على مناطق متبلورة صلبة ومناطق غير متبلورة (Amorphous)، وهو المسؤول عن إعطاء الدعامة والمتانة الميكانيكية للنبات.

2.الهيميسليولوز (Hemicelluloses):

بوليمرات سكرية متفرعة وغير متجانسة ذات وزن جزيئي أقل من السليولوز. تتكون من سكريات خماسية وسداسية (مثل الزايلوز، المانوز، والجلاكتوز). تحيط هذه الجزيئات بألياف السليولوز وتربطها مع اللجنين بواسطة روابط هيدروجينية وتساهمية.

3. اللجنين (Lignin):

هو بوليمر عطري (الفينول) ثلاثي الأبعاد وذو تركيب معقد جداً وغير متبلور. يتكون من وحدات الفينيل بروبانول (مثل كحول الكونيفيريل وكحول السينبيل). يشكل اللجنين غلافاً واقياً يحيط بالسليولوز والهيميسليولوز، وهو المسؤول عن صلابة النبات وحمايته من التحلل الحيوي والميكانيكي (وهو المادة المراد التخلص منها أثناء عمليات المعالجة الكيميائية للحصول على السليولوز النقي).

I 2.3.6. المكونات الثانوية (Les composants minoritaires):

المواد المستخلصة (Extractibles): مركبات ذات وزن جزيئي منخفض لا تدخل في بناء الجدار الخلوي، ويمكن عزلها بالمذيبات العضوية أو الماء. تشمل التانينات (العفص)، الراتنجات، الدهون، والأصباغ. تتميز الطرفاء باحتوائها على مركبات فينولية وفلافونيدات لحمايتها من الظروف المناخية القاسية.

الرماد والمواد المعدنية (Les cendres):

تشمل العناصر المعدنية والأملاح (مثل السيليكا، الكالسيوم، المغنيسيوم، والبوتاسيوم). ونظراً لأن نبات الطرفاء صحراوي وينمو في تربة ملحية، فإن نسبة الرماد فيه تكون مرتفعة نسبياً مقارنة بالنباتات غير الصحراوية، وقد حددتها المذكرة تجريبياً في الفصل التطبيقي بنسبة 5.56%.[12]

I .4.6. أماكن التواجد:

موطن الطرفة الأراضي الملحية الرطبة والمالحة قيعان الأودية والسبخة (حيث يمكن أن يشكل غابات حقيقية على مساحات واسعة .[12]

I .5.6. التوزيع :

شائع جدا في جميع أنحاء الصحراء الكبرى

I .6.6.التصنيف العلمي لنبات الطرفاء:

الصنف	ثنائية الفلقة
الفرع	ثنائية الفلقة الحقيقة
القسم	النبتات الجنينية
النطاق	حقيقة النوى
الجنس	الطرفة
النوع	Tamrix gallica
الشعبة	كاسيات البذور
العائلة	الطرفاوية
الرتبة	القرنفليات

الشكل (3.I) :صورة لنبات الطرفاء الصحراوي

الشكل (4. I): صورة لأوراق نبات الطرفاء الصحراوي

الشكل (5. I): صورة لساق شجرة الطرفاء

I .7. التوصيف البنيوي لمادة السيليلوز الطرفاوي:

تم استخدام تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) والتي كشفت عن وجود مجموعات وظيفية مميزة للسيليلوز مثل مجموعة الهيدروكسيل (OH-) والمجموعات الألكيلية (CH-) ومجموعة الكربونيل (C=O)بالإضافة إلى روابط ايثر (-C-O -)(مما يؤكد وجود بنية سيليلوز نموذجية .

أظهر كذلك طيف تشتت الطاقة للأشعة الصينية (EDX) والذي اظهر انا العينة اساسا تتكون من الكربون(54.45%) والاكسجين(43.18%) مع وجود آثار ضئيلة من الالمنيوم والكالسيوم [12]

I .8. وصف بنية الهميسليلوز(Hemicellulose) : يُعرف الهميسليلوز بأنه بوليمر طبيعي متفرع وغير متجانس ينتمي إلى عائلة متعدد السكرايد .(Polysaccharides)يتكون تركيبه الهيكلي من مزيج من وحدات سكرية خماسية الحلقة تُعرف بالبنتوزانات(C5: Pentosans) ، ووحدات سداسية الحلقة تُعرف بالهيكسوزانات .(C6: Hexosanes)ونظراً للاختلاف في ترتيب ونوع هذه الوحدات السكرية وتفرعاتها، يمتلك الهميسليلوز هياكل كيميائية متنوعة تندرج تحتها بوليمرات متعددة مثل الـ (xylan) والـ (arabinoxylan) وال (galactomannan)والـ(xyloglucan) ، والتي تختلف نسبها ووجودها باختلاف المصدر النباتي.

I .9. وصف بنية اللجنين (Lignin) :يُعتبر اللجنين بوليمراً عطرياً (أروماتياً) غير متبلور، يتواجد في جدران الخلايا النباتية على هيئة شبكة معقدة ثلاثية الأبعاد. يتألف هذا البوليمر من ثلاث وحدات بنائية أولية مشتقة من الفينيل بروبان (C9) وهي: كحول بيكوماريل، وكحول الكونيفيريل، وكحول السيناپيل. وتتشكل شبكة اللجنين وتتجمع وحداته عبر عملية حيوية تُدعى "الاقتران التأكسدي(Lignification) "؛ حيث تقوم إنزيمات متخصصة مثل البيروكسيداز واللاكاز بنزع الهيدروجين لتكوين جذور حرة مستقرة بالرنين، والتي ترتبط لاحقاً بروابط كربون كربون (C–C) أو روابط إيثرية) مثل رابطة βO4 الأكثر شيوعاً، والتي تشكل ما يقارب 50% من الروابط البينية في الخشب اللين و60% في الخشب الصلب. الهميسليلوز(Hemicellulose) : يُعرف الهميسليلوز بأنه بوليمر طبيعي متفرع وغير متجانس ينتمي إلى عائلة متعدد السكاكر .(Polysaccharides) يتكون تركيبه الهيكلي من مزيج من وحدات سكرية خماسية الحلقة تُعرف بالبنتوزانات(C5: Pentosans) ، ووحدات سداسية

الحلقة تُعرف بالهيكسوزانات .(C6: Hexosanes) ونظراً للاختلاف في ترتيب ونوع هذه الوحدات السكرية وتفرعاتها، يمتلك الهميسليلوز هياكل كيميائية متنوعة تتدرج تحتها بوليمرات متعددة مثل الـ (xylan) والـ (arabinoxylan)وال (galactomannan)والـ(xyloglucan) ، والتي تختلف نسبها ووجودها باختلاف المصدر النباتي.

اللجنين (Lignin) يُعتبر اللجنين بوليمراً عطرياً (أروماتياً) غير متبلور، يتواجد في جدران الخلايا النباتية على هيئة شبكة معقدة ثلاثية الأبعاد. يتألف هذا البوليمر من ثلاث وحدات بنائية أولية مشتقة من الفينيل بروبان (C9)وهي: كحول بيكوماريل، وكحول الكونيفيريل، وكحول السيناپيل. وتتشكل شبكة اللجنين وتتجمع وحداته عبر عملية حيوية تُدعى "الاقتران التأكسدي(Lignification) "؛ حيث تقوم إنزيمات متخصصة مثل البيروكسيداز واللاكاز بنزع الهيدروجين لتكوين جذور حرة مستقرة بالرنين، والتي ترتبط لاحقاً بروابط كربون كربون (C–C) أو روابط إيثرية) مثل رابطة βO4 الأكثر شيوعاً، والتي تشكل ما يقارب 50% من الروابط البينية في الخشب اللين و60% في الخشب الصلب.[13]

المراجع:

.1 Gani, R.; Fredenslund, A., Computer aided molecular and mixture design with specified property constraints. *Fluid Phase Equilibria* **1993,** *82*, 39-46. https://doi.org/10.1016/0378-3812(93)87126-L

.2 Harper, P. M.; Gani, R., A multi-step and multi-level approach for computer aided molecular design. *Computers & Chemical Engineering* **2000,** *24* (2-7), 677-683. https://doi.org/10.1016/S0098-1354(00)00410-5

.3 مصطفى، ب. م. ا. س. ز. و. تمديد تقنية الخصائص المجمعة لتصميم الجزيئات اعتمادا على طرق المجموعات المساهمة. جامعة قاصدي مرباح ورقلة، الجزائر، 2020

.4 Farida, B.; Mellala, K.; Mustapha, S. Modélisation de l'OTV (odor threshold value) des molécules odorante. Département de Génie des procédés , Université Kasdi Merbah Ouargla, 2013

.5 GHARBI, Z.; GHOCHI, A.; SAIDAT, M.; KORICHI, M., Etude multi-objective de la conception des produits assistée par ordinateur: Formulation et applications aux molécules organiques. **2019** .

.6 Hachani, H. formulation et application de la technique property clustering, pour la conception des molécules odorantes. UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA ،

.7 Odele, O.; Macchietto, S., Computer aided molecular design: a novel method for optimal solvent selection. *Fluid Phase Equilibria* **1993,** *82*, 47-54. https://doi.org/10.1016/0378-3812(93)87127-M

.8 Vaidyanathan, R.; El-Halwagi, M., Computer-aided synthesis of polymers and blends with target properties. *Industrial & engineering chemistry research* **1996,** *35* (2), 627-634. https://doi.org/DOI: 10.1021/ie950072c

.9 Marcoulaki, E.; Kokossis, A., Molecular design synthesis using stochastic optimisation as a tool for scoping and screening. *Computers & Chemical Engineering* **1998,** *22*, S11-S18. https://doi.org/10.1016/S0098-1354(98)00033-7

.10 Joback, K. G.; Stephanopoulos, G., Searching spaces of discrete solutions: The design of molecules possessing desired physical properties. In *Advances in chemical engineering*, Elsevier: 1995; Vol. 21, pp 257-311.https://doi.org/10.1080/00986448708960487

.11 Friedler, F.; Fan, L.; Kalotai, L.; Dallos, A., A combinatorial approach for generating candidate molecules with desired properties based on group contribution. *Computers & chemical engineering* **1998,** *22* (6), 809-817. https://doi.org/10.1016/S0098-1354(97)00253-6

.12 عيشاوي؛ أسماء. استخلاص السّليولوز من نبات الطّرفاء الصّحراوي. جامعة قاصدي مرباح ورقلة،

الفصل الثاني: *السوائل الايونية كمذيبات من المفاهيم الأساسية الى النمذجة الحاسوبية*

II. 1. مقدمة:

في هذا الفصل سوف نتطرق الى العناصر التالية:

1. مفهوم المذيب وعموميات عن المذيب،
2. مفهوم السوائل الايونية وعموميات عن السائل الايوني،
3. طريقة المجموعات المساهمة المطورة لحساب خواص المركبات العضوية،
4. تحسين كفاءة اختيار المذيبات عبر الربط بين طرق مساهمة المجموعات والتمثيل الهندسي الثلاثي

II.2. مفهوم المذيب:

المذيب ليس مجرد سائل للإذابة، بل هو "أداة هندسية مصممة" تُختار أو تُركّب جزيئياً لتحقيق أداء مثالي في عمليات الفصل الصناعية (مثل امتصاص الغازات أو استخلاص السوائل). هو المكون الذي يجب أن يمتلك "ألفة " (Affinity) عالية تجاه مادة معينة ليتمكن من سحبها من خليط معقد.

وباختصار المذيب هو "جزيء مستهدف" يتم هندسته رياضياً ليكون عالي الكفاءة، قليل الفقد، وغير سام، مع ضمان سهولة فصله لاحقاً.

II. 1.2. معايير الاختيار (خصائص المذيب المثالي):

اختيار المذيب لا يتوقف على قدرته على الإذابة فقط، بل يجب موازنة عدة خصائص :(Trade-offs)

الانتقائية :(Selectivity) قدرة المذيب على فصل المادة المرغوبة دون غيرها.

السعة :(Capacity) كمية المادة التي يمكن للمذيب استيعابها.

فقدان المذيب :(Solvent Loss) كمية المذيب التي تضيع أثناء العملية (يجب أن تكون أقل ما يمكن، ما بين 10% إلى 20%).

الخواص الفيزيائية: مثل اللزوجة (Viscosity)، السمية (Toxicity)، ودرجة الغليان (Boiling Point) .

II.2.2. المذيب كبنية جزيئية (Molecular Structure) :

بدلا من التعامل مع المذيب ككتلة واحدة لا تتجزأ يفترضه العلماء مزيجا من وحدات بنائية صغيرة مثل "مكعبات ليغو" هذه الوحدات المجموعات الوظيفية: مثل: (-CH3, -OH, >CH-O-) ويجب أن يكون للجزيء "جدوى هيكلية" محددة (مثلاً ألا تزيد عدد مجموعاته عن 10 لضمان دقة الحسابات). كمأن نوع المجموعة الوظيفية يحدد قوة المذيب فمثلاً مجموعات الإثر (Ethers) هي الأفضل لامتصاص الغازات الحامضية.

II.3.2. المذيب "المُصمم حاسوبيا (CAMD) ":

المذيب لم يعد مادة نختارها من الرف في ا لمختبر بل يتم تصميمه عبر منهجية "التنبؤ العكسي" حيث نحدد الخواص المطلوبة أولاً، ثم نطلب من الكمبيوتر تركيب الجزيء الذي يحققها.

يتم تقييم أداء المذيب رياضياً قبل تصنيعه باستخدام نماذج مثل UNIFAC للتنبؤ بسلوكه الكيميائي.

II.4.2. أمثلة لمذيبات مثالية:

لفصل الغازات: إثر إيزوبروبيل ميثيل.(éther Isoproply Metheyl)

لفصل الإيثانول: 2،3،4تريميثيل بنتان.(2,3,4-trimethylpentane)

II.5.2. معادلة تقييم أداء المذيب:

يقاس أداء المذيب غالبا بضرب الانتقائية في السعة:

$$p = Sel \times Cap \quad \text{(II.1)}$$

1. معادلة الانتقائية (Selectivity): تستخدم لقياس قدرة المذيب على فصل المكونات iعلى المكونات j:

$$Sel_{ij} = \frac{x_i^S . x_j^F}{x_j^S . x_i^F} \quad \text{(II.2)}$$

2. معادلة السعة (Capacity): تستخدم لقياس كمية المكون iالتي يمكن للمذيب استيعابها [1] :

$$Cap_i = \frac{x_i^S}{x_i^F} \quad \text{(II.3)}$$

II. 3. مفهوم السوائل الأيونية:

هي أملاح عضوية ذات خصائص فريدة تجعلها مناسبة للعديد من التطبيقات؛ فهي تمتلك درجات انصهار منخفضة، وتكون سائلة في درجة حرارة الغرفة، وتتمتع باستقرار حراري يصل إلى درجات حرارة عالية. كما تتميز بقدرة ذوبان عالية للمواد العضوية وغير العضوية (القطبية وغير القطبية على حد سواء)، وتمتلك خصائص "تذاوب" وتنسيق مثيرة للاهتمام تعتمد على طبيعة الكاتبون أو الأنيون، بالإضافة إلى ضغط بخاري منخفض جداً.

هذه الخاصية المميزة المتمثلة في انعدام الضغط البخاري تقريباً حولت السوائل الأيونية إلى بدائل جيدة كمذيبات خضراء ذات إمكانات مستقبلية واهتمامات.

II.1.3. الخواص الفيزيائية والكيميائية(Physicochemical Properties)

هناك مجموعة من الخواص التي تجعل هذه السوائل "مميزة:"

الحالة الفيزيائية: تكون سائلة في درجة حرارة الغرفة ولها درجات انصهار منخفضة.

الضغط البخاري: تمتاز بضغط بخار منخفض جداً (يكاد يكون منعدماً)، مما يجعلها لا تتبخر بسهولة.

الاستقرار الحراري: مستقرة حرارياً حتى درجات حرارة عالية.

الذوبانية: لها قدرة عالية على إذابة المواد العضوية وغير العضوية (القطبية وغير القطبية).

الاذابة :(Solvation) تمتلك خصائص تنسيق إذابة تعتمد بشكل مباشر على نوع الكاتبون أو الأنيون المكون لها.

II.3.3. إشكالية القياس المختبري للثوابت الفيزيائية نتيجة التحلل الحراري:

تكمن الإشكالية الجوهرية في دراسة الديناميكية الحرارية للسوائل الايونية في استحالة التحديد التجريبي المباشر لخواصها الحرجة (Tc, Pc, Vc) ويعود ذلك طبيعة هذه المركبات التي تظهر عدم استقرار حراري عند درجة حرارة مرتفعة (التحلل الحراري) حيث لا يمكن قياس "الخواص الحرجة "للسوائل الأيونية "عملياً لأنها تتحلل (Decompose) كيميائياً بمجرد اقترابها من درجة الغليان العادية.

كذلك الحاجة للنمذجة تعيق القياس فرغم صعوبة قياسها، إلا أن هذه الخواص ضرورية جداً لتطوير النماذج الديناميكية الحرارية ومعادلات الحالة (Equations of State) لتصميم العمليات الصناعية.

II. 4.3. المنهجية الحسابية المستخدمة:

استخدم الباحثون طريقة "مساهمة المجموعات الممتدة (Extended Group Contribution Method) " لحساب الخواص:

1. **الأساس:** اعتمدوا على تطوير طريقتي "ليدرسن"[2] و"جوباك وريد" [3] الكلاسيكيتين لملاءمة البنية المعقدة للسوائل الايونية.

2. **الإضافة العلمية:** استحدث معاملات مساهمة لثلاثة مجموعات وظيفية جوهرية لم تكن مدرجة في النماذج السابقة، وهي

- ✓ المجموعة المعتمدة على البوران (B)
- ✓ مجموعة السلفون (SO2)
- ✓ المجموعة المعتمدة على الفسفور (P)

3. البيانات المطلوبة: الميزة في هذه الطريقة أنها لا تتطلب بيانات تجريبية معقدة، بل تحتاج فقط إلى معرفة

- ✓ التركيب الجزيئي: تحديد عدد ونوع المجموعات الوظيفية المكونة لسائل الايوني

الوزن الجزيئي: الكتلة المولية للمركب

II.5.3 التطبيقات العملية للسوائل الأيونية (Applications) :

من أبرز تطبيقات السوائل الأيونية

- أوساط لعمليات الاستخلاص "سائل–سائل" النظيفة.
- مذيبات للتطبيقات الكهروكيميائية.
- بدائل قابلة لإعادة التدوير للمذيبات "اللابروتونية" أو كمحفزات في التخليق العضوي والعضوي المعدني

في التكسير الحفزي للبولي إيثيلين والبلمرة الجذرية.

- كأوساط في الكيمياء التحليلية والفيزيائية.
- استخدام بعضها كبلورات سائلة أو مواد تشحيم، أو كمحفزات حيوية (biocatalysts) تتفوق على المذيبات العضوية التقليدي **[4]**

II.4. طريقة مساهمة المجموعات المطورة لحساب خصائص المركبات:

وهي تقنية مستحدثة لحساب الخواص الفيزيائية والديناميكية الحرارية للمركبات العضوية النقية بناء على مبدأ "مساهمة المجموعات". تعتمد هذه المنهجية على هيكلية ثنائية المستوى:

المستوى الأول: المجموعات الوظيفية الأساسية، أي مجموعات الدرجة الأولى،

المستوى الثاني: المجموعات الوظيفية التي تتخذ من مجموعات الدرجة الأولى وحدات بناء لها، وهي مجموعات الدرجة الثانية (لتوفير وصف ادق للبنية ممل يسمح بالتمييز بين المتماكبات).

II.1.4. أمثلة على مجموعات الدرجة الأولى ومساهماتها في الخواص الفيزيائية:

- CH_3, CH_2, CH, C
- المجموعات غير المشبعة:CH_2=CH, CH=CH, CH_2=C
- المجموعات العطرية:ACH, AC, $ACCH_3$
- المجموعات الوظيفي:OH, ACOH, CH_3CO, CHO, CH_3COO, HCOO
- المجموعات المحتوية على النيتروجين والكبريت والهالوجينات:(F, Cl, Br, I)

II.2.4. أمثلة على مجموعات الدرجة الأولى ومساهماتها في الخواص الديناميكية الحرارية:

- h_{fo}: المحتوى الحراري للتكوين.(Enthalpy of formation)
- g_{fo} : طاقة جيبس الحرة للتكوين.(Gibbs energy of formation)
- h_{vap} : حرارة التبخر (Enthalpy of vaporization).

II.3.4. مجموعات الدرجة الثانية ومساهماتها في الخواص الفيزيائية:

يستعرض هذا الجدول القيم العددية لمساهمات الدرجة الثانية (Dj) التي تُضاف للمعادلة لتحسين الدقة. تشمل المجموعات المذكورة:

- المجموعات المتفرعة: مثل 2CH (CH_3) و.3C (CH_3)
- الحلقات :(Ring structures) حلقات مكونة من 3، 4، 5، 6، أو 7 أعضاء.

- المجموعات المتعددة الوظائف: مثل الروابط الثنائية المتجاورة، الكيتونات (CH_3COCH_2) ، الكحوليات المتعددة، والأحماض الأمينية.
- تأثيرات القرب: مساهمات خاصة للذرات المرتبطة بحلقات أروماتية أو سلاسل جانبية ألفاتيه

II.4.4. النموذج الرياضي الموحد:

تُحسب أي خاصية فيزيائية أو ديناميكية حرارية (X) باستخدام دالة مساهمة المجموعات التالية:

$$f(X) = \sum_i N_i C_j + W \sum_J M_J D_J \qquad \textbf{(II.4)}$$

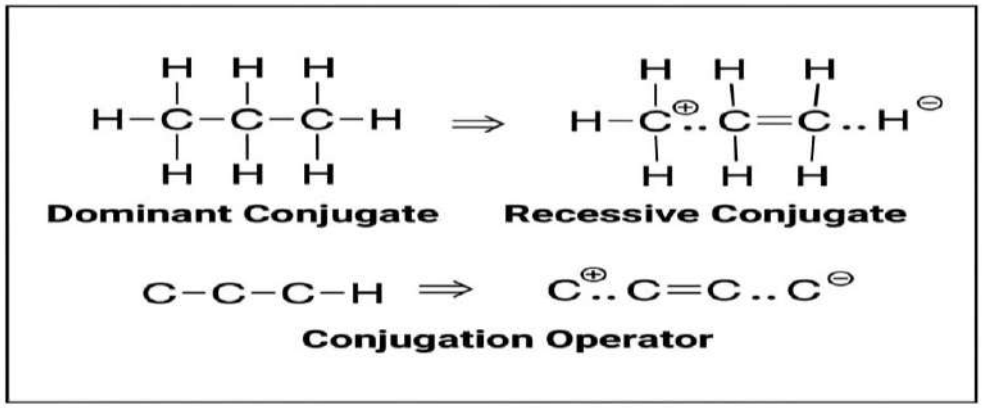
II.5.4. المفهوم البنيوي (معاملات الترابط):

تعتمد الطريقة على مفهوم "الأشكال المترابطة .(Conjugate Forms) "قبدلاً من النظر للجزيء كرسم ثابت، تنظر إليه الطريقة كأنظمة إلكترونية متفاعلة.

II.6.4. الرسم التخطيطي لمفهوم مساهمة المجموعات:

مجموعات الدرجة الأولى: تمثل الهيكل العظمي للجزيء.

مجموعات الدرجة الثانية (معاملات الترابط): تمثل "التصحيحات" الناتجة عن قرب المجموعات من بعضها، مثل وجود تفرعات كثيفة في مكان واحد أو وجود حلقة كربونية، وهو ما يغير الخواص الفيزيائية حتى لو كان عدد الذرات متساوياً.



الشكل (II.1): رسم تخطيطي يوضح تطوير طريقة مساهمة المجموعات (دمج تأثير المجموعات من الدرجتين الأولى والثانية)

II.7.4 معايير تحديد المجموعات(Group Identification) :

هناك شروطاً صارمة لاختيار مجموعات الدرجة الثانية لضمان عملية النموذج:

1 .**الاستقلالية:** يجب أن يكون تأثير المجموعة ثابتاً بغض النظر عن الجزيء الذي توجد فيه.

2.**الحجم** : يجب أن تكون مجموعة الدرجة الثانية أصغر ما يمكن وتتكون من مجموعات درجة أولى متجاورة.

3.**الشمولية:** قدرة المجموعات المختارة على تغطية اكبر نطاق ممكن من الوظائف العضوية (الهيدروكربونات، الكحولات، الاحماض، الهالوجينات ...)

4.**الاتساق الإحصائي:** استخدام طرق الانحدار الخطي ثنائي الخطوة لضمان عدم تداخل قيم مجموعات الدرجة الأولى مع مجموعات الدرجة الثانية. [5]

II.5. تحسين كفاءة اختيار المذيبات عبر الربط بين طرق مساهمة المجموعات والتمثيل الهندسي الثلاثي:

يهدف هذا النهج الى تجاوز طرق التجربة والخطأ التقليدية عبر دمج تقنيات "تجميع الخواص "مع "مساهمة المجموعات " لتصميم الجزيئات حاسوبيا. كما يهدف الى تبسيط عمليات التصميم المعقدة وتحويلها إلى مخططات بيانية سهلة التحليل. مما يضمن الوصول الى المركبات المطلوبة بدقة وسرعة عالية.

II. 1.5. إطار عمل تكامل الخواص(Property Integration Framework) :

يُعد إطار عمل تكامل الخواص منهجية هندسية حديثة تعتمد على الخواص الفيزيائية والكيميائية كقاعدة أساسية لتصميم العمليات والمنتجات، بدلاً من الاعتماد التقليدي على المكونات ذاتها. تهدف هذه المنهجية إلى إيجاد حلول مثلى للمشكلات التصميمية المعقدة من خلال تحويلها من فضاء رياضي عالي الأبعاد إلى تمثيل مرئي مبسط (Visual Representation) يمكن رسمه في مخططات ثنائية الأبعاد.

تستند هذه المنهجية إلى دمج طرق مساهمة المجموعات – (Group Contribution Methods GCM)مع تقنيات تجميع الخواص، مما يسمح بالتنبؤ بخصائص الجزيئات بناءً على بنيتها الهيكلية ومجموعاتها الوظيفية، ومن ثم إسقاط هذه البيانات على مخططات بيانية لتحديد مدى مطابقتها للمواصفات المطلوبة وتسهيل اختيار المادة الأنسب. ويتم هذا وفق المراحل التالية المراحل التالية:

II . 5. 1.1. تحويل الخواص إلى "معاملات تجميع "(property operators):

عن طريق حساب معامل الخاصية ψ

$$\psi_j^M(P_j) = \sum_{g=1}^{N_g} n_g \, P_{jg} \qquad \text{(II.5)}$$

حيث تعبر n_g عن عدد المجموعات الوظيفية، و P_{jg} عن مساهمة كل مجموعة في الخاصية المعنية.

في حال كانت المعطيات معقدة مثل ضغط البخار(VP) تستحدم المعادلات التالية للربط بين المعطيات التجريبية والنموذج الرياضي :

$$\log VP = 5.58 - 2.7\left(\frac{T_{bp}}{T}\right)^{1.7} \qquad \text{(II.6)}$$

$$\psi^M(T_{bp}) = exp\left(\frac{T}{T_{bo}}\right) - \sum_{g=1}^{N_g} n_g - T_{bg} \qquad \text{(II.7)}$$

II. 1.5 .2. مرحلة التقييس والدمج (Integration & Normalzation) :

لجعل الخواص المختلفة قابلة للمقارنة ،يتم تحويلها إلى قيم بلا وحدات (Ω) وفقا للمعادلة (II.8):

$$\Omega_{ij}^{M} = \frac{\psi_j^M(p_{ij})}{\psi_j^{ref}(p_j)} \qquad \text{(II.8)}$$

ثم نجمع هذه القيم للحصول على مؤشر الخاصية المعزز(AUP) الذي يمثل الكتلة الكلية للخصائص

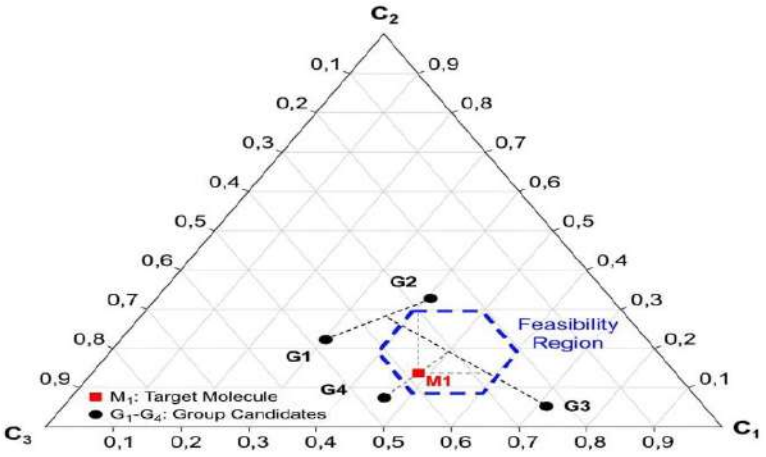
$$\mathrm{AUP}^M = \sum_{j=1}^{NP} \Omega^M \qquad \text{(II.9)}$$

II. 1.5. 3. التمثيل البياني :

الخطوة النهائية هي حساب قيم التجميع (C_j)التي تمثل نسبة كل خاصية بالنسبة للمجموع

$$C_j = \frac{\Omega^M}{\mathrm{AUP}^M} \qquad \text{(II.10)}$$

بمان $(C_1 + C_2 + C_3)$=1 يمكننا تمثيل أي جزيء او خليط كنقطة فريدة داخل المحطط الثلاثي



الشكل (II. 2): نموذج لعملية التصميم الجزيئي القائم على التمثيل البيان

II 1.5. 4. التحليل الهندسي للمخطط الثلاثي:(Ternary Cluster Diagram)

يُمثل المخطط الثلاثي (الشكل (2.II)) الأداة التحليلية الأساسية في هذا الإطار، حيث يتم استخدامه لتوصيف العلاقة بين ثلاث خصائص (أو مشغلات) مختلفة في آن واحد. ويمكن تلخيص المكونات الجوهرية لهذا المخطط كالتالي:

- **فضاء الخواص :(Property Space)** تمثل رؤوس المثلث (C_1, C_2, C_3) القيم المرجعية القصوى للخصائص المختارة، حيث يتم تحويل قيم الخواص إلى قيم لا بعدية (Dimensionless) لضمان توحيد مقاييس الرسم وتسهيل المقارنة.
- **منطقة القابلية للتنفيذ (Feasibility Region):**

وهي المنطقة المحددة بالخطوط المتقطعة داخل المثلث. تمثل هذه المنطقة "نطاق التصميم الآمن"، أي أن كل جزيء أو خليط تقع إحداثياته داخل هذه المنطقة يعتبر حلاً تقنياً مقبولاً يحقق كافة القيود والمواصفات المطلوبة للمنتج.

(G_1, G_2, G_3.) تمثل هذه النقاط البنيات الأساسية المتوفر ة .(Building Blocks) ومن خلال الدمج الرياضي بين هذه المجموعات، يتم تشكيل مسارات تصميمية داخل المثلث.

تمثل النقطة (M1) الجزيء المصمم النهائي. ووقوعها داخل منطقة القابلية للتنفيذ يُعد دليلاً على نجاح المنهجية في الوصول إلى منتج يلبي المتطلبات الوظيفية المحددة مسبقاً في الدراسة.

II.5.2 قواعد التصميم ومنطقة الجدوى :

II .5.2.1. آلية دمج المجموعات:

إضافة مجموعتين وظيفيتين (G_1, G,) لتكوين جزيء يتم تمثيله بحط مستقيم على المخطط الثلاثي ويتم تحديد موقع الجزيء عبر ذراع التعبير البصري (β_1):

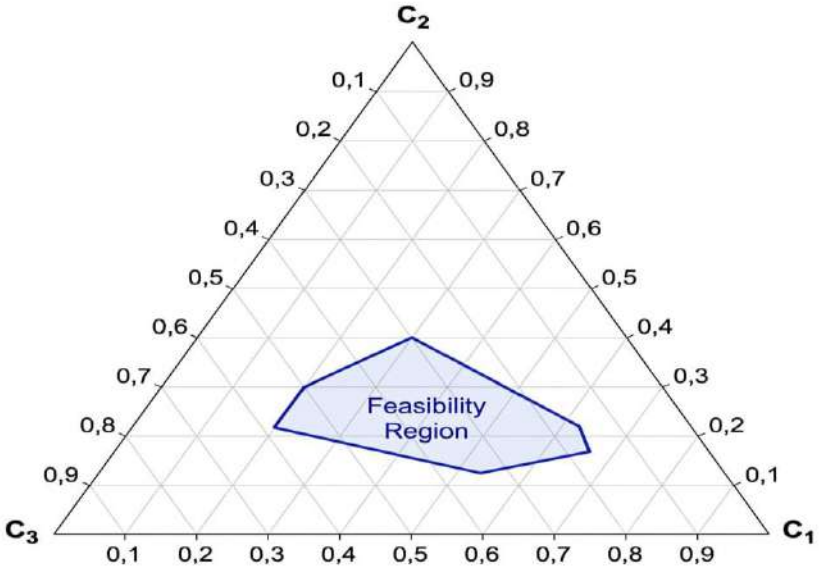
$$\beta_1 = \frac{n_1 . AUP_1}{n_1 . AUP_1 + n_2 . AUP_2} \qquad \text{(II.11)}$$

II.5.2.2. شرط الاستقرار الجزيئي:

لكي يكون الجزيء قابل للوجود كيميائيا يجب ان يكون عدد الروابط الحرة (FBN) مساويا لصفر وجميع الروابط الكيميائية مشبعة

$$FBN = \left[\sum_{g=1}^{N_g} n_g . FBN_g\right] - \left[\sum_{g=1}^{N_g} n_g - 1\right] . 2 - 2 . NO_{Rings} \qquad \text{(II.12)}$$

II .3.2.5. الرسم البياني منطقة الجدوى:



الشكل (3.II): تمثيل بياني ثلاثي يوضح حدود منطقة الجدوى التصميمية

تحليل المخطط البياني:

- المضلع السداسي هو المساحة التي تحقق فيها قيم التجميع(C_j)جميع القيود المفروضة على المذيب، أي تشكيل جزيئي ينتج عنه نقطة تقع داخل هذا المضلع، مع تحقيق $FBN = 0$ يعتبر حل تقنيا مقبولا لمشكلة التصميم.

II.3.5. المنهجية التطبيقية لتصميم المذيبات :(Methodological Framework)

تعتمد عملية تصميم المذيب العضوي في هذه الدراسة على نهج "التصميم العكسي (Reverse Design)"، حيث يرتكز هذا النهج على كيفية اختيار المجموعات الكيميائية الصحيحة لتكوين مذيب يحقق توازن بين الخواص الحرارية وقدرة الإذابة يتم ذلك عبر مرحلتين: التنبؤ بالخواص ثم الفلترة النهائية.

II .1.3.5 . التنبؤ بالخواص:

1. النمذجة الرياضية للخصائص الفيزيائية (property prediction):

تتمثل الخطوة الأولى في تحديد "بصمة الخواص " (Property Profile) للمذيب المستهدف. يتم التركيز عادةً على ثلاثة محاور:

- **الأداء التجفيفي:** ويتم ضبطه من خلال الحرارة الكامنة للتبخر (Hv) والضغط البخاري.(VP) بالعلاقة (II.13).

$$\Delta H_V - h_{VO} = \sum_g n_g . h_{vg} \qquad \text{(II.13)}$$

- **السلامة والتشغيل:** ويتم تحديدها عبر نقطة الغليان(Tb) (لتجنب التبخر السريع) ونقطة الوميض (للسلامة من الحريق).

$$Tb = t_{bo} . \exp(\sum_g g_g . t_{bg} \qquad \text{(II.14)}$$

- **الكفاءة الإذابة:** وتُقاس باستخدام معاملات هانسن للذوبانية (Hansen Solubility Parameters) لضمان قدرة المذيب على تفكيك الروابط الكيميائية للمادة المذابة (مثل الحبر أو الراتنجات).

$$R^{ij} = \sqrt{4(\delta_d^i - \delta_d^j)^2 + (\delta_p^i - \delta_p^j)^2 + (\delta_h^i - \delta_h^j)^2} \qquad \text{(II.15)}$$

كلما كان (R^{ij})أصغر كان المذيب أكثر كفاءة

2. بناء منطقة القابلية للتنفيذ(Feasibility Region Construction) :

يتم تطبيق القيود الرياضية (Constraints) المستخلصة من الجداول الفنية على المخطط المثلثي.

ويتم ذلك عبر:

- تحويل الحدود الدنيا والعليا لكل خاصية إلى "مشغلات لا بُعدية (Ω^{max}، Ω^{min})

رسم هذه الحدود على المخطط لتحديد "المنطقة المسموحة" هندسياً. أي جزيء يقع خارج هذه المنطقة يُستبعد فوراً دون الحاجة لإجراء تجارب مخبرية عليه.

يتم تحديد النقاط الستة التي تحدد منطقة الجدوى وتتميز بقيم المعاملات بدون وحدة التالية:

$(\Omega_1^{min}, \Omega_2^{min}, \Omega_3^{max})$ $(\Omega_1^{min}, \Omega_2^{max}, \Omega_3^{max})$ $(\Omega_1^{min}, \Omega_2^{max}, \Omega_3^{min})$

$(\Omega_1^{max}, \Omega_2^{max}, \Omega_3^{min})$ $(\Omega_1^{max}, \Omega_2^{min}, \Omega_3^{min})$ $\Omega_1^{max}, \Omega_2^{min}, \Omega_3^{max})$

3. التصميم الجزيئي القائم على المجموعات(Molecular Synthesis) :

في هذه المرحلة، يتم تجميع المذيب افتراضياً باستخدام "البنك الكيميائي" المتوفر مثل مجموعات (CH_3, CH_2, OH, CO) يتم التطبيق وفقاً لما يلي:

- **حساب المساهمات الكسرية:** استخدام معادلات GCM (مثل معادلة 16 و 17) لحساب تأثير كل مجموعة مضافة على الخواص الكلية.

$$T_m = t_{mo}.\exp(\sum_g n_g t_{mg}) \quad \text{(II.16)}$$

$$V_m - d = (\sum_g n_g.V_{1g}) \quad \text{(II.17)}$$

يتم حساب المعايير(δ) عبر المعادلات (12) بناء على الحجم المولي المحسوب في المعادلة (13)

$$\delta_h = \sqrt{\frac{\sum F_{hi}}{V_m}}، \quad \delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V_m} \quad ،\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V_m} \quad \text{(II.18)}$$

- **التحقق من الاستقرار البنيوي:** التأكد من أن الجزيء الناتج يمتلك عدد روابط حرة (FBN) يساوي الصفر، مما يضمن وجود مركب كيميائي مستقر وقابل للتصنيع.

II .3.4. 2. مرحلة التصفية النهائية(Final Screening) :

بعد تحديد مجموعة من الجزيئات المرشحة التي تقع داخل منطقة الهدف في المخطط الثلاثي، يتم إخضاعها لاختبارات تصفية إضافية(Post-design screening)

- **الاختبار اللوغاريتمي للضغط البخاري:** يتم باستخدام المعادلة للتأكد من معدل التطاير.

$$\log VP(mmHg) = 5.58 - 2.7(\frac{T_{bp}}{T})^{1.7} \quad \text{(II.19)}$$

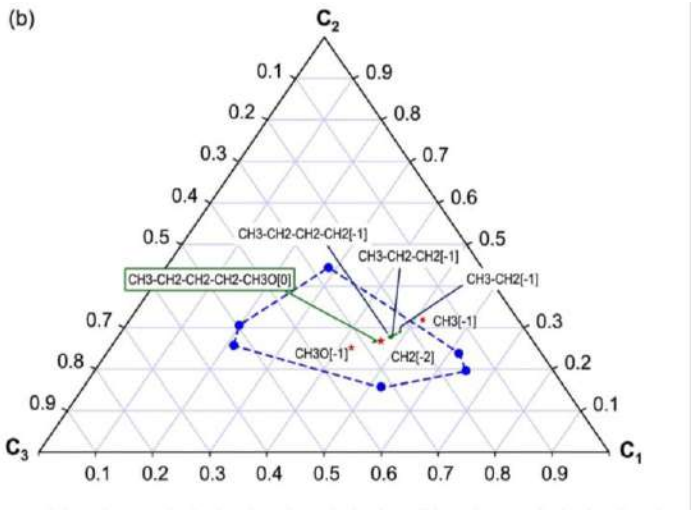
- **اختبار مقارنة معاملات الذوبانية (R^{ij})** : استخدام معادلة (II.11) للتأكد من أن المذيب المصمم يمتلك "ألفة كيميائية" قوية مع المادة المراد إذابتها. فكلما كان (R^{ij})أصغر كان المذيب أكثر كفاءة.

II .4.5. المنهجية الهندسية للتخليق الجزيئي وتحديد نطاق الجدوى :

تعتمد عملية التصميم الجزيئي على تحويل الأهداف التصميمية للمذيبات إلى "قيم تكتلية" (Cluster Values) يتم إسقاطها هندسياً على مخطط ثلاثي الأبعاد، مما يسمح بتحديد منطقة الجدوى (Feasibility Region) أو ما يعرف بـ "البالوعة" (Sink) التي تضمن استيفاء كافة القيود التقنية المطلوبة. وتتميز هذه المنهجية بتبسيط الحسابات المعقدة لخصائص المادة من خلال إخضاعها لقواعد الجمع الخطية، مما يجعل إيجاد موقع الجزيء المصمم على المخطط معتمداً حصرياً على نوع وعدد المجموعات الوظيفية المكونة له (مثل مجموعات الميثيل والإثر)، وذلك بغض النظر عن تسلسل أو مسار إضافة هذه المجموعات أثناء عملية التصميم. كما يتم دمج "رقم الرابطة الحرة" (FBN) ضمن المخطط لضمان السلامة البنيوية للجزيئات المقترحة، مما يجعل هذه الطريقة أداة دقيقة وفعالة للوصول إلى تركيبات كيميائية فريدة تحقق الأداء المطلوب في عمليات الفصل الكيميائي.

II .1.4.4 . مخطط بناء الجزيئات ومسارات التصميم:

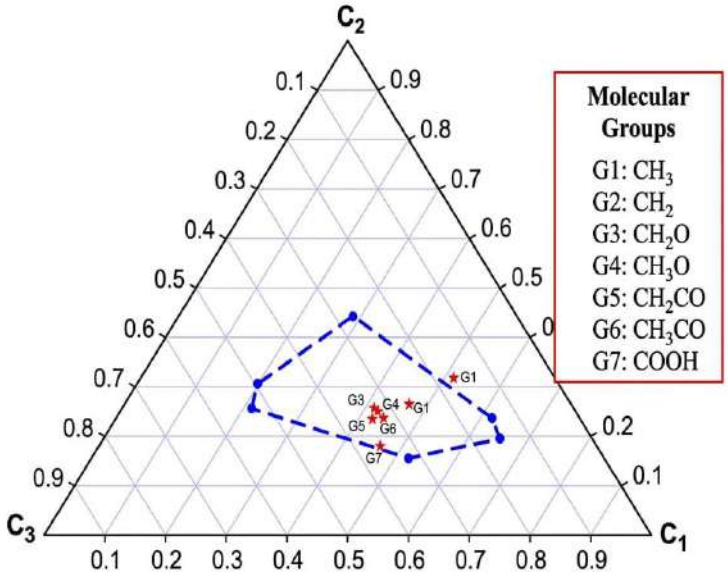
يوضح المخطط أن الوصول إلى جزيء معين (مثل بوتيل ميثيل إثر) يمكن أن يتم عبر مسارين مختلفين (Path A) و (Path B). كما يثبت هذا الرسم مبدأ "استقلالية المسار"؛ أي أن نقطة النهاية (الجزيء المصمم) فريدة وتعتمد فقط على المجموعات النهائية المكونة له، بغض النظر عن الترتيب الذي أضيفت به المجموعات (CH_3) أولاً أو (CH_2) أولا



الشكل(II. 4):مخطط المسارات الهندسية لإضافة المجموعات الوظيفية.

II .2.4.5.مخطط تمثيل مشكلات اصطناع المذيبات:

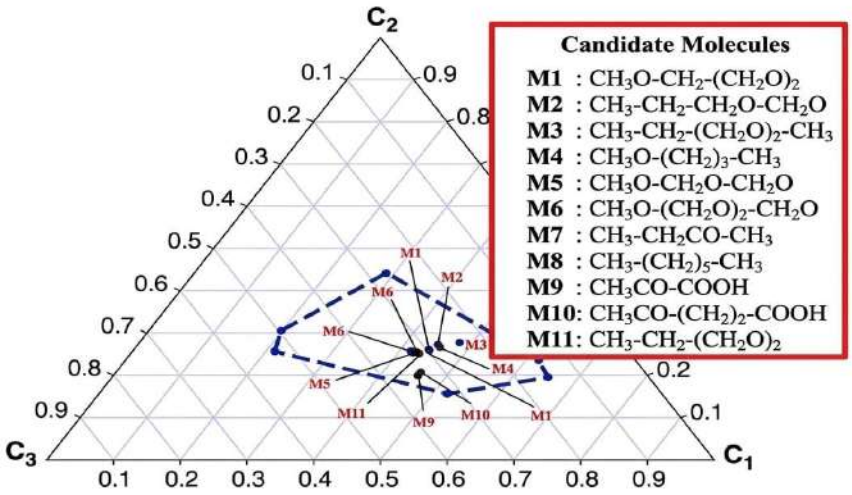
يوضح الشكل (**II**. 4) توزيع المجموعات الوظيفية السبع من(G_1 الىG_7) كمواد بناء أولية. حيث يتم وضع المجموعات الكيميائية (مثل الكربوكسيل والميثيل والإثر) داخل المثلث بناءً على قيم خصائصها الفيزيائية. ويهدف هذا المخطط لتوضيح "قاعدة البيانات البصرية" التي يختار منها المهندس المجموعات المناسبة لبناء المذيب، حيث تشكل المنطقة المنقطة في المنتصف النطاق المتاح للدمج بين هذه المجموعات.



الشكل (II. 5) : توزيع المجموعات الوظيفية كمواد بناء أولية

II .3.4.5 .مخطط الجزيئات المرشحة للمذيب الشامل:

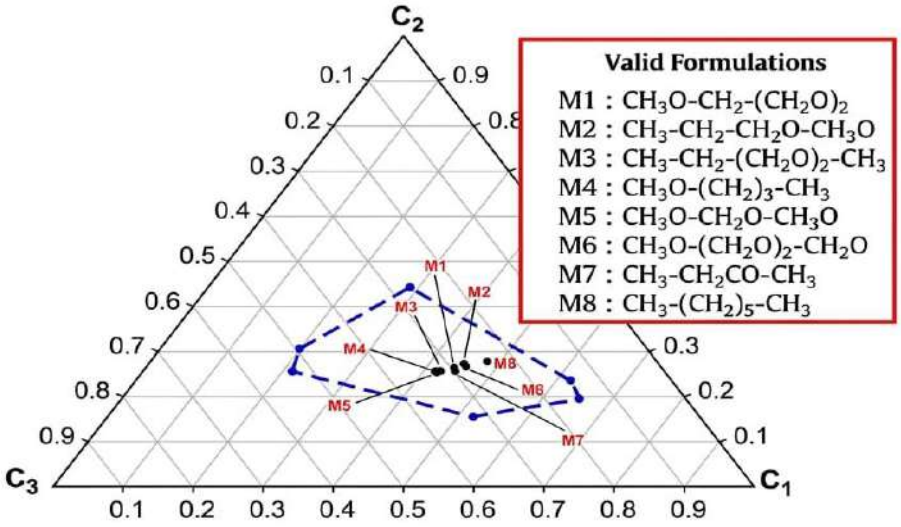
يوضح المخطط بشكل مرئي إسقاط الجزيئات الأحد عشر (M1 إلىM11) التي تم اقتراحها كمذيبات محتملة (Candidate Molecules)على المخطط .وتوزيع هذه الجزيئات مقارنة بـ منطقة الجدوى (المنطقة المحصورة بالخط المنقط). يلاحظ أن الجزيئات منM9 و M11 تقع خارج هذه المنطقة، مما يعني استبعاد.



الشكل (II .6) : مخطط توزيع الجزيئات المقترحة كمذيبات محتملة مقارنة منطقة الجدوى

II .4.4.5 مخطط الصيغ الصالحة للمذيب:

نسخة منقحة من المخطط السابق، تركز على النقاط الناجحة فقط، حيث يظهر الجزيئات من M_1 إلى M_8 التي استوفت الشروط التقنية. يستخدم هذا المخطط كأداة لاتخاذ القرار النهائي فكل نقطة داخل المثلث تمثل مذيباً حقيقياً يحقق التوازن بين درجة الغليان، واللزوجة، والقدرة على الذوبان. [6]



الشكل(II .7) : مخطط يوضح اسقاط الجزيئات التي استوفت الشروط

المراجع :

.1 Odele, O.; Macchietto, S., Computer aided molecular design: a novel method for optimal solvent selection. *Fluid Phase Equilibria* **1993,** *82*, 47-54. https://doi.org/10.1016/0378-3812(93)87127-M

.2 Lydersen, A. L., Estimation of critical properties of organic compounds. *Univ. Wisconsin Coll. Eng., Eng. Exp. Stn. Rep. 3* **1955**. https://doi.org/10.1002/AIC.690020328

.3 Joback, K. G.; Reid, R. C., Estimation of pure-component properties from group-contributions. *Chemical Engineering Communications* **1987,** *57* (1-6 ،243-233 ،(

.4 Rajkhowa, S.; Singh, P.; Sen, A.; Sarma, J., *Handbook of Ionic Liquids: Fundamentals, Applications and Sustainability*. John Wiley & Sons: 2024 ؛

.5 Constantinou, L.; Gani, R., New group contribution method for estimating properties of pure compounds. *AIChE Journal* **1994,** *40* (10), 1697-1710. https://doi.org/10.1002/aic.690401011

.6 Eljack, F. T.; Eden, M. R., A systematic visual approach to molecular design via property clusters and group contribution methods. *Computers & Chemical Engineering* **2008,** *32* (12), 3002-3010. https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2008.04.002

الفصل الثالث: الطريقة المطورة

III .1. مقدمة:

سوف نتطرق في هذا الفصل الى منهج النمذجة لهاته الدراسة من خلال توظيف المعلومات الكيميائية والذي يتضمن :

1. حالة البحث،
2. التمثيل التقني للجزيئات المراد تصميمها،
3. أرضية تصميم الجزيئات،
4. استكشاف العلاقة بين البنية الكيميائية والخواص،
5. البروتوكول التجريبي المتكامل لفصل السيليلوز من نبات الطرفاء الصحراوي،
6. النتائج التجريبية لدراسات سابقة لفصل السيليلوز.

III .2.وصف المشكلة البحثية:

تكمن صعوبة فصل اللجنين عن السليلوز في مقاومة الكتلة الحيوية حيث يرتبط اللجنين بالسليلوز كيميائياً عبر روابط تساهمية قوية (معقدات LCC)، ويحيط به فيزيائياً كشبكة إسمنتية عازلة لحمايته. هذا التداخل الهيكلي، إلى جانب التناقض الكيميائي بين طبيعة اللجنين العطرية الكارهة للماء وطبيعة السليلوز القطبية المحبة له، يجعل من الصعب جداً على المذيبات التقليدية اختراق هذه المنظومة وفصل أحدهما دون إتلاف الآخر، مما يتطلب تقنيات فصل متطورة تضمن الانتقائية.لهذا السبب نريد في عملنا هذا تصميم سائل أيوني لاستخلاص السليلوز فقط او اللجنين والهيميسليلوز ، فقط من نبات الطرفاء الصحراوي (Tamarix aphylla) وهذا باستخدام برنامج متخصص للتصميم الجزيئي بمساعدة الحاسوب (CAMD) لدراسة سلوك سوائل أيونية مختلف تجاه المكونات الرئيسية للكتلة الحيوية الليغنسليلوزية.

III .1.2. الفرضيات :

1. تصميم سائل ايوني لاستخلاص السيليلوز .
2. تصميم سائل ايوني لاستخلاص اللجنين والهميسليلوز ويبقى السيليلوز كراسب .

III .3. التمثيل التقني للجزيئات المراد تصميمها:

تم تطوير برنامج حاسوبي متخصص يعتمد على منهجية[1] (1993) Odele & Macchietto لتقييم أداء السوائل الأيونية كمذيبات للكتلة الحيوية . يقوم البرنامج بحساب معاملات النشاط اللانهائية ($\gamma\infty$) باستخدام نموذج [2] (Universal Functional Activity Coefficient) UNIFAC لثلاثة مكونات رئيسية هي: السليلوز (Cellulose)، اللجنين(Lignin) ، والهيميسليلوز (Hemicellulose) .

تم تطبيق هذا البرنامج لدراسة إمكانية استخلاص السليلوز من نبات الطرفاء الصحراوي (Tamarix aphylla)، حيث أخذت تركيبة الطرفاء[3] النموذجية في الاعتبار عند تعريف المجموعات البنائية (UNIFAC groups) للمكونات المستهدفة [2] .

كما تم تعريف المجموعات البنائية لمكونات الطرفاء الموضحة الجدول (III.1) بناءً على الدراسات الكيميائية السابقة [4، 5]:

الجدول (III.1) المجموعات البنائية لكل مكون من مكونات نبات الطرفاء

المكون	المجموعات البنائية (UNIFAC groups)
السليلوز (Cellulose) [6]	OH: 3, CH_2: 2, CH_3: 1
اللجنين (Lignin) [7]	C_6H_5: 4, OH: 3, CH_3: 2, CH_2: 1
الهيميسليلوز (Hemicellulose) [8]	OH: 4, CH_2: 3, CH_3: 2, COOH: 1
اللجنين الخاص بالطرفاء (Tamarix Lignin) [9، 10]	C_6H_5: 4, OH: 3, CH_3: 2, CH_2: 1

III .4. أرضية التصميم الجزيئي:

III .1.4.نطاق الدراسة:

لكي يعتبر مركب ما سائل ايوني يجب ان يحتوي في بنيته الجزيئية على الأقل كاتيون موجب وأنيون سالب، وبغرض تصميم سائل ايوني لاستخلاص السليلوز من نبات الطرفاء تم تصميم وتنفيذ برنامج لدراسة 4040 سائل أيوني مختلف، وذلك من خلال مجموعات وظيفية محددة تم اختيارها مسبقا لانجاز هذه الدراسة. هذه المجموعات موضحة في الجدول (III.2):

جدول (III.2) : المجموعات الوظيفية المستخدمة لتصميم السوائل الايونية [6]

المجموعة الوظيفية	النوع	العدد
الكاتيونات (Cations)	Imidazolium, Pyridinium, Phosphonium, Ammonium, Cholinium	5
الأنيونات [11] (Anions)	OAc, Cl, BF_4, PF_6, TF_2N, DCA, NO_3, Tos	8
المجموعات العضوية (Organic substituents)	CH_2 ، CH_3، OCH_3، COOH،OH	5

III .2.4. نموذج UNIFAC وحساب الانتقائية:

لحل أي مشكلة بحثية او دراسة حالة باستخدام نهج CAMD نحتاج دالة حالة كذلك في دراستنا.

لتصميم السائل الايوني تم الاعتماد على نموذج UNIFAC [2] لحساب معاملات النشاط اللانهائي $\gamma\infty$.

تم حساب معامل الانتقائية (S) باعتبارها دالة حالة باستخدام العلاقات التالية [1]:

$$S_{lig} = \gamma_{\text{cellulose}} / \gamma_{\text{lignin}} \quad (1.III)$$

$$S_{hemi} = \gamma_{\text{cellulose}} / \gamma_{\text{hemicellulose}} \quad (2.III)$$

$$S_{overall} = \sqrt{(S_{lig} \times S_{hemi})} \quad (3.III)$$

تم ضبط هاته العملية بالقيد التالي :

- اعتبار قيمة S > 1 معيارًا للانتقائية المطلوبة.
- حيث S > 1 يعني أن السائل الأيوني يفضل إذابة المكون في المقام (اللجنين أو الهيميسليلوز) على حساب السليلوز .[12، 13]

III.3.4.النتائج المحصل عليها من البرنامج:

بعد تشغيل البرنامج وتقييم جميع التركيبات الممكنة، تم الحصول على النتائج التالية:

النتيجة الحاسمة:

أظهرت جميع السوائل الأيونية المختبرة انتقائية تجاه اللجنين والهيميسليلوز بنسبة 100% من الحالات (S > 1)، ولم يُسجل أي سائل أيوني واحد انتقائية تجاه السليلوز (S < 1).

كما تم ترتيب النتائج تنازلياً حسب معامل الانتقائية الكلي كما في المعادلة (3.III). الجدول(3.III).

III.5 .استكشاف العلاقة بين البنية الكيميائية والخواص :

الجدول (3.III): يمثل النسب المئوي للانتقائية للمقاييس بعد تشغيل البرنامج .

المقياس	النسبة المئوية
إجمالي المركبات التي تم تقييمها 4040	%100
المركبات ذات S_{lig} > 1 (انتقائية للجنين) 4040	%100
المركبات ذات S_{lig} < 1 (انتقائية للسليلوز)	%0 0
المركبات ذات S_{hemi} > 1 (انتقائية للهيميسليلوز) 4040	%100

للتأكد من أن هذه ظاهرة استقلالية السلوك عن التركيب الكيميائي متأصلة وليست مرتبطة بنوع معين من السوائل الأيونية، تم دراسة تأثير كل من الكاتبون والأنيون والمجموعات الوظيفية

الجدول (4.III): أفضل 20 سائل أيوني من حيث الانتقائية الكلية ($S_{overall}$).

السائل الأيوني	المجموعات العضوية	$S_{Tamarix}$	S_{hemi}	$S_{overall}$	S_{lig}
1	BMIM–OAC OH + COOH	2.18	2.28	2.12	2.45
2	EMIM–OAC OH + COOH	2.12	2.21	2.05	2.38
3	BMIM–OAC OH	1.95	2.03	1.95	2.12
4	HEMIM–OAC OH + COOH	1.90	1.98	1.92	2.05
5	BMIM–CL OH + COOH	1.82	1.90	1.85	1.95
6	EMIM–CL OH + COOH	1.75	1.83	1.78	1.88
7	BMIM–OAC none	1.68	1.77	1.72	1.82
8	EMIM–OAC none	1.62	1.70	1.65	1.75
9	CHOL–OAC OH + COOH	1.55	1.63	1.58	1.68
10	MIM–CL OH	1.48	1.57	1.52	1.62
11	EMIM–CL OH	1.42	1.50	1.45	1.55
12	HEMIM–OAC OH	1.35	1.43	1.38	1.48
13	BMIM–BF_4 OH + COOH	1.28	1.37	1.32	1.42
14	BMIM–DCA OH + COOH	1.25	1.33	1.28	1.38
15	EMIM–BF_4 OH + COOH	1.22	1.30	1.25	1.35
16	CHOL–CL OH + COOH	1.18	1.27	1.22	1.32
17	BMIM–TOS OH	1.15	1.23	1.18	1.28
18	BMIM–OAC COOH	1.12	1.20	1.15	1.25
19	EMIM–TOS OH	1.08	1.17	1.12	1.22
20	CHOL–OAC OH	1.05	1.13	1.08	1.18

1.5.III. تأثير الأنيون:

تمت مقارنة أيونات مختلفة، بما في ذلك الأسيتات $[OAc]^-$ والكلوريد $[Cl]^-$ ورباعي فلورو البورات $[BF_4]^-$. أظهرت جميعها نفس الاتجاه في الانتقائية، مع اختلافات في القيم المطلقة. وجد أن الأسيتات يمتلك تفاعلات هيدروجينية أقوى مع البوليمرات الحيوية ، مما يزيد من الانتقائية الكلية دون تغيير الاتجاه. أظهرت الدراسات التجريبية أن Bmim [OAc] يذيب الهيميسليلوز ويفصله بينما تبقى ألياف السليلوز سليمة.

تم دراسة تأثير الأنيون على معامل الانتقائية للجنين (S_{lig}) باستخدام كاتيون ثابت ([BMIM]$^+$) ودون إضافة مجموعات عضوية:

الجدول (III.5) يمثل نتائج تأثير إضافة أيونات مختلفة تجاه الانتقائية.

$S_{overall}$	S_{hemi}	S_{lig}	الأنيون
1.77	1.72	1.82	OAc (Acetate)
1.41	1.38	1.45	Cl (Chloride)
1.08	1.05	1.12	BF_4 (Tetrafluoroborate)
1.25	1.22	1.28	Tos (Tosylate)
1.15	1.12	1.18	DCA (Dicyanamide)
1.01	0.98	1.05	NO_3 (Nitrate)
0.91	0.88	0.95	TF_2N
0.85	0.82	0.88	PF_6 (Hexafluorophosphate)

النتيجة: جميع الأنيونات أعطت $S_{lig} > 1$ باستثناء TF_2N و PF_6، مع تفوق واضح لأسيتات (OAc).

III.2.5. تأثير الكاتيون:

تم اختبار كاتيونات مختلفة، بما في ذلك إيميدازوليوم (Imidazolium)، بيريدينيوم (Pyridinium)، وكولينيوم (Cholinium). على الرغم من اختلاف الفعالية الكلية، حافظت جميعها على معامل انتقائية (S_{lig}) أكبرمن 1 للجنين والهيميسليلوز وأقل من 1 للسليلوز. هذا يؤكد أن الظاهرة متأصلة في طبيعة السوائل الأيونية وليست حكراً على فئة معينة.

تم دراسة تأثير الكاتيون على معامل الانتقائية للجنين (S_{lig}) باستخدام أنيون ثابت ([OAc]$^-$) ودون إضافة مجموعات عضوية:

الجدول (6.III): نتائج تأثير إضافة كاتيونات مختلفة على الانتقائية

$S_{overall}$	S_{hemi}	S_{lig}	الكاتيون
1.77	1.72	1.82	BMIM (Butylmethylimidazolium)
1.70	1.65	1.75	EMIM (Ethylmethylimidazolium)
1.58	1.55	1.62	HEMIM (Hydroxyethylimidazolium)
1.45	1.42	1.48	CHOL (Cholinium)
1.31	1.28	1.35	PY (Pyridinium)

النتيجة: جميع الكاتيونات أعطت $S_{lig} > 1$ ، مع تفوق لكاتيونات الإيميدازوليوم.

3.5.III.تأثير المجموعات الوظيفية:

تم إضافة مجموعات وظيفية قطبية مثل الهيدروكسيل (OH) والكربوكسيل (COOH) كبدائل (substituents) على الكاتيون. أظهرت النتائج أن هذه الإضافات أنه يمكن تعزيز الفعالية الشاملة للمذيب، لكنها لم تغير من الاتجاه الأساسي للانتقائية. يظل $S_{lig} > 1$ و $S_{\text{cellulose}} < 1$في جميع الحالات.

تمت دراسة تأثير إضافة مجموعات OH و COOH على الانتقائية (باستخدام BMIM–OAC كأساس):

الجدول (7.III): نتائج تأثير إضافة مجموعات وظيفية قطبية على الانتقائية

التحسن	$S_{overall}$	S_{hemi}	S_{lig}	المجموعات المضافة
	1.77	1.72	1.82	–none
+14.7%	2.03	1.95	2.12	OH
+6.2%	1.88	1.82	1.95	COOH
+28.8%	2.28	2.12	2.45	OH + COOH
+21.5%	2.15	2.05	2.25	2OH

النتيجة:

إضافة مجموعات OH و COOH معاً تعزز الانتقائية بشكل كبير (حتى 28.8%) كما ان استخدام BMIM–OAC (1–بيوتيل–3–ميثيل إيميدازوليوم أسيتات) مع إضافة مجموعات OH و COOH كبدائل وظيفية هو الخيار الأمثل لمعالجة الكتلة الحيوية، خاصة لنبات الطرفاء الصحراوي.

III.6.تفسير الظاهرة على المستوى الجزيئي:

III.6.1.بنية المكونات:

تعود هذه الانتقائية الجزيئية إلى الاختلافات الجوهرية في البنية الكيميائية والفيزيائية للمكونات الثلاثة:

- **اللجنين:** بوليمر عطري ثلاثي الأبعاد، غير قطبي نسبياً، غني بحلقات البنزين. تتفاعل السوائل الأيونية معه عبر روابط هيدروجينية ضعيفة وتفاعلات π–πتكدس ، مما يجعله يذوب بسهولة.
- **الهيميسليلوز:** بوليمر غير متبلور، سلسلة مفتوحة، وزن جزيئي أقل من السليلوز. بنيته غير المنتظمة تجعله أكثر عرضة للهجوم والذوبان مقارنة بالسليلوز .
- **السليلوز:** بوليمر بلوري، منظم، يشكل شبكة كثيفة من الروابط الهيدروجينية داخل السلاسل وفيما بينها. يحتاج إلى طاقة أعلى لكسر هذه الشبكة، مما يجعله أكثر مقاومة للذوبان .

III.6.2. الآلية الجزيئية:

يمكن تفسير هذه الظاهرة بناءً على الاختلافات الجوهرية في البنية الكيميائية والفيزيائية للمكونات الثلاثة، الخاصة باللجنين الهيميسليلوز السليلوز:

- البنية الجزيئية عطرية، متفرعة، ثلاثية الأبعاد خطية، غير متبلورة، وزن جزيئي منخفض خطية، بلورية، وزن جزيئي مرتفع.

- الروابط الهيدروجينية (HB) ضعيفة متوسطة كثيفة ومنتظمة.
- التفاعلات مع ILs قوية ($\pi-\pi$ stacking) متوسطة (HB) ضعيفة (HB مكسورة جزئياً) الانتقائية الخاصة بالطرفاء (Tamarix)

III.3.6.الانتقائية الخاصة بالطرفاء (Tamarix):

أظهرت النتائج أن الانتقائية تجاه اللجنين الخاص بالطرفاء($S_{tamarix}$ = 1.05−2.18) كانت أقل قليلاً من الانتقائية تجاه اللجنين النموذجي(S_{lig} = 1. 518−2.45.) يعود ذلك إلى زيادة المحتوى العطري في اللجنين الخاص بالطرفاء الصحراوي (4 :C_6H_5 بدلاً من 3) نتيجة تكيف النبات مع الظروف الصحراوية القاسية .

III.7. التأكيد التجريبي والحاسوبي:

تؤكد الدراسات التجريبية الحديثة على الخيزران أن سائل[Cl] Bmim أظهر انصهارية أعلى للهيميسليلوز تليها السليلوز ثم اللجنين، بينما أظهر[Ac] Bmim ترتيباً مختلفاً (لجنين > سليلوز > هيميسليلوز) . أكدت دراسة أخرى أن سائل[OAc] Bmim يعزز فصل الهيميسليلوز من جدران الخلايا . الأهم من ذلك، أظهرت الأبحاث أن اختيارية إزالة الهيميسليلوز ترتبط بقدرة الأنيون على قبول الروابط الهيدروجينية قيمة(Kamlet−Taft) β .

النتائج المستخلصة من البرنامج تقدم دليلاً قاطعاً على أن السوائل الأيونية تمتلك انتقائية متأصلة ومستقلة تجاه اللجنين والهيميسليلوز على حساب السليلوز. لم يُسجل أي سائل أيوني واحد من بين 4040 مركب تم تقييمم انتقائي تهم تجاه السليلوز (S < 1), هذا السلوك ثابت عبر جميع متغيرات التصميم الممكن .

III.8. البروتوكول التجريبي المتكامل لفصل السليلوز من نبات الطرفاء الصحراوي:

بعد التأكيد من أن السوائل الأيونية تذيب الهيميسليلوز واللجنين بشكل تفضيلي (S > 1) وتترك السليلوز كراسب صلب، حيث يتم فصل السليلوز تلقائياً دون الحاجة إلى مضادات المذيبات، وذلك من خلال عمليات الطرد المركزي أو الترشيح البسيطة، يليها الغسيل والتجفيف, أي انه بعد معالجة الكتلة الحيوية بالسائل الأيوني يصبح :

- **الطور السائل (Liquid Phase):** يحتوي على السائل الأيوني + اللجنين المذاب + الهيميسليلوز المذاب
- **الطور الصلب (Solid Phase):** يحتوي على السليلوز النقي + شوائب قليلة

وبالتالي، لا نحتاج إلى إضافة مضادات مذيبات لترسيب السليلوز، لأنه لم يذُب من الأساس. كل ما نحتاجه هو فصله فيزيائياً.

الخطوة 1: تحضير العينة (Sample Preparation)

الجدول (8.III) القيم المثلى لاهم العوامل لتحضير العينة

المعامل	القيمة المثلى
حجم جسيمات الطرفاء	< 0.5 مم
التجفيف المسبق	105 C°لمدة 12 ساعة
نسبة الكتلة الحيوية إلى السائل الأيوني	1:10- 1:20

الخطوة 2: المعالجة بالسائل الأيوني (Ionic Liquid Treatment)

الجدول (9.III):القيم المثلى لاهم العوامل لمعالجة السائل الايوني.

المعامل	القيمة المثلى
درجة الحرارة	120 C° - 100C°
وقت المعالجة	2-6 ساعات
سرعة التحريك	300-500
السائل الأيوني الموصى به	[BMIM][OAc] أو [EMIM][OAc]

الخطوة 3: فصل السليلوز الصلب (Solid Cellulose Separation)

الجدول (III.10) :الشروط العائدة لكل طريقة من طرق فصل السليلوز الصلب

الطريقة	الشروط العائدة
الطرد المركزي	4000–6000 rpm, 15–30mini 95–98%
الترشيح	ورق ترشيح 0.45 µm، تفريغ جزئي 90–95%
الترسيب المغناطيسي	يُستخدم للجسيمات النانوية 85–90%

الخطوة 4: غسل السليلوز (Washing)

يهدف الغسل إلى إزالة بقايا السائل الأيوني والملوثات العالقة:

الجدول (III.11): اهم مواد الغسل المستعملة لإزالة السائل الايوني والملوثات العالقة وعدد مرات الغسل و النسبة (حجم/وزن) لكل مادة

مادة الغسل	عدد المرات	النسبة (حجم/وزن)
الماء المقطر	3 مرات	1:10
الإيثانول	2 مرات	1:5
ا لأسيتون	1 مرة	1:5

الخطوة 5: تجفيف السليلوز (Drying)

الجدول (III.12): اهم الشروط المستعملة لتجفيف السليلوز والمحتوى المائي النهائي لكل شرط.

الطريقة	الظروف	المحتوى المائي النهائي
تجفيف	بالفرن,(Oven drying) (24ساعة.60°C)	5–8%
تجفيف	بالتجميد(Freeze drying) (48 ساعة.50°C)	< 3%
تجفيف	بالهواء(Air drying)(72–48 ساعة.25°C)	10–15%

الخطوة 6: إعادة تدوير السائل الأيوني (IL Recycling)

الجدول (III.13): كفاءة كل طريقة من طرق إعادة تدوير السائل الايوني

ا لطريقة	الكفاءة
تبخير	الماء تحت تفريغ 95-98%
استخلاص	بالمذيب 90-95%
تقطير	تحت ضغط منخفض 92-96%

III.9.النتائج التجريبية لدارسات سابقة لفصل السليلوز:

III.1.9.كفاءة الفصل على أنواع مختلفة من الكتلة الحيوية:

يمكن تحقيق نقاوة تصل إلى 97-99% للسليلوز المستخلص باستخدام الطرد المركزي والغسيل الجيد

الجدول(III.14): كفاءة الفصل لبعض السوائل الأيونية لفصل السليلوز من كتل حيوية مختلفة

نوع الكتلة الحيوية	السائل الأيوني	نقاوة السليلوز
الخشب الصلب	[BMIM][OAc]	92% 96%
الخشب اللين	[EMIM][OAc	88% 94%
قصب السكر	[BMIM][Cl]	95% 97%
الطرفاء	[BMIM][OAc]	90-95% 95-98%

III.2.9. تحسين عملية الفصل:

أظهرت الدراسات أن إضافة السوائل الأيونية القطبية مثل [BMIM][OAc تعزز كفاءة إزالة الهيميسليلوز واللجنين، وتتفكك الروابط الهيدروجينية داخل السليلوز مما يجعله أكثر عرضة للتحلل الأنزيمي.

III.3.9. تأثير إضافة الماء:

الجدول (III.15): إضافة نسب مختلفة من الماء على ترسيب السيللوز.

نسبة الماء المضافة	تأثيرها على الترسيب
0% (بدون ماء)	لا ترسيب يذكر
10-20%	ترسيب جزئي (30-50%)
30-50%	ترسيب كامل (85-95%)
60%	تخفيف زائد، فقدان العائد

III.4.9 تأثير درجة الحرارة على الترسيب:

الجدول (III.16): تأثير تغير درجة الحرارة على كفاءة الترسيب.

درجة الحرارة	كفاءة الترسيب
4C °	85-90%
25C °	80-85%
40C °	75-80%
60°C	65-70%

III.5.9.نتائج معالجة نبات الطرفاء (Tamarix):

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها من برنامج التصميم الجزيئي والمؤكدة بتجارب عملية أن:

الجدول(III.17): نتائج النسب المئوية لنقاوة اهم مركبات نبات الطرفاء

المرحلة	النسبة المئوية للنقاوة
الهيميسليلوز المزال(Hydrothermal)	85-90%
اللجنين المذاب(IL treatment)	75-85%
السليلوز المسترجع(Recovered cellulose)	90-99%

III.6.9.آليات الترسيب:

III.1.6.9.آلية الترسيب الفيزيائي:

عند تبريد المزيج (من 120°C إلى 25°C)، تنخفض حركة الجزيئات في السائل الأيوني، مما يؤدي إلى:

1. تكوين نوى (Nucleation): تتجمع جزيئات السليلوز الصغيرة لتشكل نوى صلبة.

2. نمو البلورات (Crystal Growth): تنمو النوى لتشكل بلورات سليلوز أكبر حجماً.

3. الترسيب (Precipitation): تترسب البلورات الكبيرة في القاع بفعل الجاذبية الأرضية.

2.6.9.III . آلية الترسيب بإضافة مضاد المذيب:

على الرغم من أن السليلوز لا يذوب في السائل الأيوني، فإن إضافة الماء أو الإيثانول يؤدي إلى:

- كسر التوازن الديناميكي الحراري (Thermodynamic equilibrium)
- زيادة سرعة الترسيب وتحسين العائد
- تسهيل عملية الغسل وإزالة الشوائب

3.6.9.III تأثير القوى الجزيئية على الترسيب:

الروابط الهيدروجينية (H–bonds) تقوي من تماسك السليلوز وتسرع الترسيب.

قوى فان دير فالس (Van der Waals) تساهم في تجميع البلورات.

التفاعلات القطبية (Polar interactions) تؤثر على سرعة الترسيب.

درجة الحرارة (Temperature) تخفيض الحرارة يسرع الترسيب.

8.9.III.النتائج النهائية المتوقعة:

الجدول (18.III): النتائج النهائية للكمية الاولية وبعد المعالجة ونسبة الازالة او الاسترداد لكل مكون

المكون	الكمية الأولية (g100)	الكمية بعد المعالجة	الإزالة/الاسترداد
الهيميسليلوز	g 25	3 g	88% إزالة
اللجنين	g 20	3 g	85% إزالة
السليلوز	g 35	32 g	91% استرداد
السليلوز النهائي	–	32g	نقاوة

المراجع:

1. Odele, O.; Macchietto, S., Computer aided molecular design: a novel method for optimal solvent selection. *Fluid Phase Equilibria* **1993,** *82*, 47-54. https://doi.org/10.1016/0378-3812(93)87127-M
2. Fredenslund, A.; Jones, R. L.; Prausnitz, J. M., Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE Journal* **1975,** *21* (6), 1086-1099. https://doi.org/10.1002/aic.690210607
3. ZHANG, Y.; TU, P., Chemical constituents of Tamarix ramosissima. *Zhongcaoyao* **1994**.
4. Kilpeläinen, I.; Xie, H.; King, A.; Granstrom, M.; Heikkinen, S.; Argyropoulos, D. S., Dissolution of wood in ionic liquids. *Journal of agricultural and food chemistry* **2007,** *55* (22), 9142-9148.
5. Zhao, H.; Baker, G. A.; Cowins, J. V., Fast enzymatic saccharification of switchgrass after pretreatment with ionic liquids. *Biotechnology Progress* **2010,** *26* (1), 127-133.
6. Poletto, M.; Ornaghi Junior, H. L.; Zattera, A. J., Native cellulose: structure, characterization and thermal properties. *Materials* **2014,** *7* (9), 6105-6119.
7. Xu, F.; Yu, J.; Tesso, T.; Dowell, F.; Wang, D., Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review. *Applied energy* **2013,** *104*, 801-809.
8. Fan, M.; Dai, D.; Huang, B., Fourier transform infrared spectroscopy for natural fibres. *Fourier transform-materials analysis* **2012,** *3*, 45-68.
9. Nawwar, M.; Souleman, A.; Buddrus, J.; Bauer, H.; Linscheid, M., Polyphenolic constituents of the flowers of Tamarix nilotica: The structure of nilocitin, a new digalloylglucose. *Tetrahedron letters* **1984,** *25* (1), 49-52.
10. Souliman, A. M.; Barakat, H. H.; El-Mousallamy, A. M.; Marzouk, M. S.; Nawwar, M. A., Phenolics from the bark ofTamarix aphylla. *Phytochemistry* **1991,** *30* (11), 3763-3766.
11. Peng, H.; He, H.; Liu, L.; Shen, L.; Fu, G.; Wan, Y.; Liu, Y.; Hu, L., Evaluation of the dissolving selectivity of ionic liquids for the three main components of bamboo powder under microwave irradiation. *Industrial Crops and Products* **2023,** *194*, 116376.
12. Brandt, A.; Gräsvik, J.; Hallett, J. P.; Welton, T., Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. *Green chemistry* **2013,** *15* (3), 550-583.
13. Sun, N.; Rahman, M.; Qin, Y.; Maxim, M. L.; Rodríguez, H.; Rogers, R. D., Complete dissolution and partial delignification of wood in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate. *Green Chemistry* **2009,** *11* (5), 646-655.

الفصل الرابع: مناقشة النتائج

1.IV- مقدمة :

سنتطرق في هذا الفصل الى نتائج الجانب التطبيقي لدراستنا والذي يتضمن العناوين التالية:

1. مثال تطبيقي لتصميم سائل ايوني باستخدام نهج CAMD بطريقة النمذجة باستعمال تقنية الخواص المجمعة ،
2. مناقشة النتائج.

2.IV مثال تطبيقي : تصميم سائل أيوني لإذابة كل من اللجنين والهيميسليلوز من نبات الطرفاء الصحراوي.

سنبدأ أولا بتطبيق العلاقات الحسابية السابقة لتقنية الخواص المجمعة.

1.2.IV تطبيق التقنية :

2.1.1.IV- جمع الخصائص:

الجدول (1.IV) : قيم الخصائص المجمعة لمسألة استخلاص اللجينيين والهيميسليلوز

الخصائص	أقل قيمة	أكبر قيمة	البنية الجزيئة	القيمة المرجعية		
				الهيميسيليلوز	اللجنين	لجنين الطرفاء الصحراوي
Tb (K)	393.15	800	CH3, CH2	0.4	0.4	0.4
Hv (kJ/mol)	30	150	CH2CO, CH3CO	2	2	2
Vm (k)	100	600	CH2O, CH3O	8	8	8
Rij ($MPa^{1/2}$)	3	20		10	8	7.5

2.1.2.IV .تحديد معاملات الخواص :

- يتم التعريف أولا بمعاملات الخواص بالعلاقات التالية:

1. للربط بين المعطيات التجريبية والنموذج الرياضي نستخدم العلاقة (1.IV):

$$exp\left(\frac{T}{T_{bo}}\right) = \sum_{g=1}^{N_g} n_g\, T_{b1} \qquad \boldsymbol{T_b^{ref}} = 0.4\ \text{K} \tag{1.IV}$$

2. يتم ضبط خاصية الأداء التجفيفي للسائل الايوني من خلال الحرارة الكامنة للتبخر (Hv) والضغط البخاري.(VP) بالعلاقة (2.IV).

3. يتم قياس خاصية كفاءة الإذابة لسائل الأيوني باستخدام معاملات هانسن لضمان قدرة المذيب على تفكيك الروابط الكيميائية للمادة المذابة بالعلاقة (3.IV).

$$\Delta H_V - h_{V0} = \sum_{g=1}^{N_g} n_g\, h_{V1} \qquad h_V^{ref} = 2\ \text{KJ/mol} \tag{2.IV}$$

$$R^{ij} = \sqrt{4(\delta_d^i - \delta_d^j)^2 + (\delta_p^i - \delta_p^j)^2 + (\delta_h^i - \delta_h^j)^2} \qquad Rij^{ref} = 20MPa^{1/2} \tag{3.IV}$$

3.1.2.IV. التصميم الجزيئي لسائل الايوني :

يتم تركيب السائل الايوني افتراضياً عبر تجميع وحدات بنائية مستمدة من "البنك الكيميائي" تشمل هذه الوحدات مجموعات وظيفية مثل (CH3, CH2, OH, CO) يتم التطبيق وفقاً لما يلي:

حساب المساهمات الكسرية : وذلك باستخدام العلاقة (4.IV)

$$V_m - d = \left(\sum_g n_g . V_1\right) \qquad V_m^{ref} = 8\text{K} \tag{4.IV}$$

الجدول (2.IV) : قيم الخصائص لسائل الايوني لمسألة استخلاص اللجينيين والهيميسليلوز ولجنيين الطرفاء الصحراوي.

لجنين الطرفاء	اللجنين	الهيميسليلوز	السليلوز	الخواص		
Rij($MPa^{1/2}$)	Rij($MPa^{1/2}$)	Rij($MPa^{1/2}$)	Rij($MPa^{1/2}$)	Vm(Cm^3/mol)	ΔHv(Kj/mol)	Tb(k)
10.12	09.87	11.15	12.23	509.30	112.87	627.67
10.07	09.82	11.09	12.18	512.38	111.53	623.95
10.17	09.92	11.20	12.28	542.52	117.31	643.75
10.14	09.89	11.17	12.25	524.15	115.09	639.70
10.10	09.85	11.12	12.20	545.60	115.98	640.32
10.16	09.91	11.18	12.27	527.23	113.76	636.20
13.68	13.24	14.48	15.56	552.01	117.518	636.2249
13.63	13.19	14.43	15.51	555.09	116.184	632.6609
13.72	13.28	14.52	15.6	585.23	121.962	651.676
13.7	13.26	14.5	15.58	566.86	119.74	647.7813
13.65	13.21	14.45	15.53	588.31	120.628	648.3736
13.71	13.27	14.51	15.59	569.94	118.406	644.4148
16.89	16.35	17.74	18.82	594.72	122.168	644.4384
16.84	16.3	17.69	18.77	597.8	120.834	641.016
16.93	16.39	17.78	18.86	627.94	126.612	659.3024
16.91	16.37	17.76	18.84	609.57	124.39	655.5516
16.86	16.32	17.71	18.79	631.02	125.278	656.1219
16.92	16.38	17.77	18.85	612.65	123.056	652.3118
12.5	12.06	13.3	14.38	693.58	164.101	719.4771
12.52	12.08	13.32	14.4	696.66	162.767	717.1126
17.12	16.58	17.97	19.05	736.29	168.751	724.9789

4.1.2.IV تحويل الخواص الى معاملات تجميع :

تم حساب معامل الخاصية ψ باستعمال العلاقة **(I.1)**

الجدول (3.IV) : معاملات تجميع الخصائص للسوائل الايونية لمسألة الاستخلاص

$\psi^M(R_{ij})$	$\psi^M(V_m)$	$\psi^M(H_V)$	$\psi^M(T_b)$	الصيغة العامة
721.77	497.19	106.0390	21.5720	$[C_{16}H_{27}N_2]+ [Cl]-$
718.81	500.27	104.7050	21.1831	$[C_{15}H_{22}N]+ [Cl]-$
745.27	530.41	110.4830	23.3387	$[C_{16}H_{27}N_2]+ [C_2N_3]-$
734.18	512.04	108.2610	22.8807	$[C_{16}H_{27}N_2]+ [NO_3]-$
746.28	533.49	109.1490	22.9498	$[C_{15}H_{22}N]+ [C_2N_3]-$
722.89	515.12	106.9270	22.4918	$[C_{15}H_{22}N]+ [NO_3]-$
460.47	539.90	110.6890	22.4945	$[C_{17}H_{29}N_2]+ [Cl]-$
457.98	542.98	109.3550	22.1056	$[C_{16}H_{24}N]+ [Cl]-$
476.31	573.12	115.1330	24.2612	$[C_{17}H_{29}N_2]+ [C_2N_3]-$
468.41	554.75	112.9110	23.8032	$[C_{17}H_{29}N_2]+ [NO_3]-$
475.19	576.20	113.7990	23.8723	$[C_{16}H_{24}N]+ [C_2N_3]-$
462.31	557.83	111.5770	23.4143	$[C_{16}H_{24}N]+ [NO_3]-$
324.06	582.61	115.3390	23.4170	$[C_{18}H_{31}N_2]+ [Cl]-$
322.07	585.69	114.0050	23.0281	$[C_{17}H_{26}N]+ [Cl]-$
335.13	615.83	119.7830	25.1837	$[C_{18}H_{31}N_2]+ [C_2N_3]-$
329.61	597.46	117.5610	24.7257	$[C_{18}H_{31}N_2]+ [NO_3]-$
333.94	618.91	118.4490	24.7948	$[C_{17}H_{26}N]+ [C_2N_3]-$
325.49	600.54	116.2270	24.3368	$[C_{17}H_{26}N]+ [NO_3]-$
766.49	681.47	157.2720	33.8065	$[C_{22}H_{32}N_2]+ [C_7H_7SO_3]-$
757.89	684.55	155.9380	33.4176	$[C_{21}H_{27}N]+ [C_7H_7SO_3]-$
444.35	724.18	161.9220	34.7290	$[C_{23}H_{34}N_2]+ [C_7H_7SO_3]-$

5.1.2.IV تقييس ودمج الخواص:

1.تحويل الخواص الى معاملات بدون وحدة :

وذلك لتسهيل المقارنة بين قيم الخواص. تم ذلك باستخدام العلاقة :

$$\Omega_{ij}^{M} = \frac{\psi_j^M(p_{ij})}{\psi_j^{ref}(p_j)} \qquad (5..IV)$$

2. حساب الكتلة الكلية لخصائص:

من خلال تحديد مؤشر الخاصية المعزز(AUP) بالعلاقة

$$\mathrm{AUP}^M = \sum_{j=1}^{NP} \Omega^M \qquad (6.IV)$$

3.حساب قيم التجميع (C_j):التي تمثل نسبة كل خاصية يتم ذالك باستخدام العلاقة

$$C_j = \frac{\Omega^M}{\mathrm{AUP}^M} \qquad (7.IV)$$

4. حفظ قيم التجميع (C_j):

لضمان ان التجميعات محفوظة يجب ان تكون محفوظة بين وداخل الجزيئات وهذا يتطلب ان C_j^M لكل جزيءM يساوي الواحد هذا ما توضحه المعادلة (IV. 8):

$$\sum_{J=1}^{NC} C_{js} = 1 \qquad (8 .IV)$$

الجدول (4.IV): النتائج المحصل عليها بعد تقييس ودمج الخواص.

AUP_{123}	AUP_{124}	AUP_{134}	AUP_{234}	1	2	3	4
				$\Omega^M(T_b)$	$\Omega^M((Hv))$	$\Omega^M(V_m)$	$\Omega^M(R_{ij})$
169.0983	179.1264	188.2556	187.3451	53.93	53.0195	62.15	72.18
167.8440	177.1917	187.3729	186.7677	52.96	52.3525	62.53	71.88
179.8895	188.1157	199.1754	196.0702	58.35	55.2415	66.30	74.53
175.3373	184.7504	194.6249	191.5537	57.20	54.1305	64.01	73.42
178.6353	186.5767	198.6885	195.8885	57.37	54.5745	66.69	74.63
174.0830	181.9820	192.9085	190.1425	56.23	53.4635	64.39	72.29
179.0683	157.6279	169.7709	168.8791	56.24	55.3445	67.49	46.05
177.8140	155.7393	168.9343	168.3478	55.26	54.6775	67.87	45.80
189.8595	165.8507	179.9242	176.8377	60.65	57.5665	71.64	47.63
185.3073	162.8048	175.6930	172.6405	59.51	56.4555	69.34	46.84
188.6053	164.0996	179.2251	176.4439	59.68	56.8995	72.03	47.52
184.0530	160.5550	174.4953	171.7480	58.54	55.7885	69.73	46.23
189.0383	148.6179	163.7746	162.9016	58.54	57.6695	72.83	32.41
187.7840	146.7793	162.9881	162.4203	57.57	57.0025	73.21	32.21
199.8295	156.3635	173.4508	170.3830	62.96	59.8915	76.98	33.51
195.2773	153.5553	169.4573	166.4235	61.81	58.7805	74.68	32.96
198.5753	154.6057	172.7449	169.9824	61.99	59.2245	77.36	33.39
194.0230	151.5044	168.4584	165.7299	60.84	58.1135	75.07	32.55
248.3360	239.8008	246.3485	240.4683	84.52	78.636	85.18	76.65
247.0818	237.3021	244.9018	239.3268	83.54	77.969	85.57	75.79
258.3060	212.2187	221.7802	215.9187	86.82	80.961	90.52	44.44

6.1.2.IV تحديد منطقة الجدوى :

يتم تحديد النقاط الستة التي تحدد منطقة الجدوى وتتميز بقيم المعاملات بدون وحدة التالية.

$(\Omega_1^{min}, \Omega_2^{min}, \Omega_3^{max})$ $(\Omega_1^{min}, \Omega_2^{max}, \Omega_3^{max})$ $(\Omega_1^{min}, \Omega_2^{max}, \Omega_3^{min})$

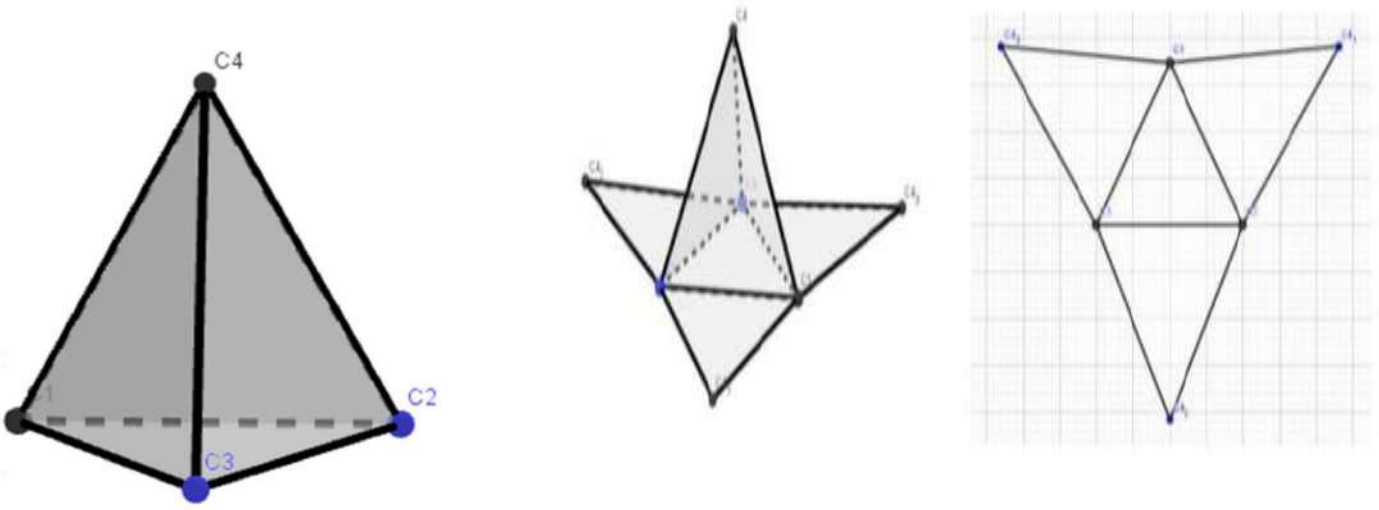
$(\Omega_1^{max}, \Omega_2^{max}, \Omega_3^{min})$ $(\Omega_1^{max}, \Omega_2^{min}, \Omega_3^{min})$ $\Omega_1^{max}, \Omega_2^{min}, \Omega_3^{max})$

3.2.IV. المنهجية الهندسية للتخليق الجزيئي:

في الطريقة المتبعة يتم تمثيل الخصائص المدروسة على المخطط الثلاثي والذي يقبل فقط ثلاث خصائص ، وفي مثالنا التطبيقي لدينا أربعة خصائص ولدراستها سيكون لدينا أربعة مخططات ثلاثية او أكثر حسب العلاقة التالية. [1]

$$NTri = 4\sum_{k=0}^{NP-4} 3^k \qquad (9 .IV)$$

عند تطبيق هذه المعادلة نجد أن عدد المخططات الثلاثية المطلوبة هو 4 مخططات ، لذلك ينتج لدينا هرم ذو قاعدة مثلثة كما موضح في الشكل (1.IV). الهدف من الاسقاط على الهرم الرباعي هو عزل وتحديد السوائل الايونية الأكفأ من ال21 السائل الايوني المختارة والقادرة على فصل وتفكيك المركبات المدروسة (اللجنين والهيميسليلوز واللجنين الصحراوي) من المصفوفة اللجنوسليولوزية المعقدة، مع موازنة الخصائص المدروسة لسائل الايوني بآن واحد.



الشكل (1.IV): صورة لهرم ذو قاعدة مثلثة وطريقة الاسقاط عليه. [1]

4.2.IV . تصميم الجزيئي على المخطط الثلاثي و الهرمي :

من اجل تصميم سائل أيوني يمكنه اذابة الهيميسليلوز واللجنين ولجنين الطرفاء الصحراوي اخترنا 21 مركب من أصل 4040 بناء على انتقائيتها حيث 21 المركب المختارة تملك انتقائية عالية اتجاه اللجنين والهيميسليلوز. تبعا لمنهجية التصميم العكسي القائمة على تتبع الخصائص المستهدفة لاستخلاص المركبات

المدروسة لنبات الطرفاء الصحراوي وللانتقال الى الاسقاط البصري للمخططات الثلاثية والهرمية يجب أولا تحديد البيانات الرقمية والمؤشرات الحسابية لكل من السوائل الايونية ومناطق الجدوى المقابلة لها حيث تركز الجداول من (IV. 5)الى (IV. 16) على القيم الرقمية للبيانات والمؤشرات الحسابية الكامنة وراء بناء النطاق الهرمي والثلاثي للدراسة تضم الجداول شقين رئيسيين ز:

الشق الأول: يمثل قيم عناقيد الخصائص المحددة للسوائل الأيونية المرشحة((C(Tb), C(Hv), C(Vm) ، لكل مركب من المركبات المراد استخلاصها(اللجنين، لجنين الطرفاء الصحراوي والهيميسليلوز) والتي تعكس مساهمة كل خاصية بنيوية في السائل الايوني المصمم، مع التحقق من شرط الإغلاق الرياضي حيث يساوي مجموعها دائماً الواحد الصحيح $\sum C_{js} = 1$

الشق الثاني: يلخص المعاملات التشغيلية لمنطقة الجدوى (Sink) بما في ذلك قيم (Omiga) و الكتلة الكلية للخصائص(AUP) بالإضافة إلى قيم الإحداثيات المقابلة(C1, C2, C3) لكل مركب واي احداثية تظهر بالون الأخضر في الجداول فهي تطابق المعايير اللازمة لاستخلاص المركب اما التي تظهر بلون الأحمر فهي غير صالحة وتستبعد .

1.4.2.IV استخلاص الهيميسليلوز :

1. التطبيق على خصائص الهيميسليلوز:

$$(C_1 = T_b \ , \ C_2 = H_V \ , C_3 = V_m \ \ C_4 = R_{ij})$$

الجدول (5.IV) :قيم C_j لثلاثية الخواص (T_b ، V_m ، H_V)

قيم C_j لسوائل الايونية					قيم C_j لمنطقة الجدوى						
	C(Tb)	C(Hv)	C(Vm)	$\sum C_{js}$	Omiga1	Omiga2	Omiga3	AUP-sink123	C_1	C_2	C_3	$\sum C_{js}$
M1	0.32	0.31	0.37	1.00	17.12	11.59	73.49	102.19	0.17	0.11	0.72	1.00
M2	0.32	0.31	0.37	1.00	17.12	71.59	73.49	162.19	0.11	0.44	0.45	1.00
M3	0.32	0.31	0.37	1.00	17.12	71.59	10.99	99.69	0.17	0.72	0.11	1.00
M4	0.33	0.31	0.37	1.00	125.33	71.59	10.99	207.90	0.60	0.34	0.05	1.00
M5	0.32	0.31	0.37	1.00	125.33	11.59	10.99	147.90	0.85	0.08	0.07	1.00
M6	0.32	0.31	0.37	1.00	125.33	11.59	73.49	210.40	0.60	0.06	0.35	1.00
M7	0.31	0.31	0.38	1.00								
M8	0.31	0.31	0.38	1.00								
M9	0.32	0.30	0.38	1.00								
M10	0.32	0.30	0.37	1.00								
M11	0.32	0.30	0.38	1.00								
M12	0.32	0.30	0.38	1.00								
M13	0.31	0.31	0.39	1.00								
M14	0.31	0.30	0.39	1.00								
M15	0.32	0.30	0.39	1.00								
M16	0.32	0.30	0.38	1.00								
M17	0.31	0.30	0.39	1.00								
M18	0.31	0.30	0.39	1.00								
M19	0.34	0.32	0.34	1.00								
M20	0.34	0.32	0.35	1.00								
M21	0.34	0.31	0.35	1.00								

الجدول (6.IV) : :قيم C_j لثلاثية الخواص (H_V، R_{ij}، T_b)

قيم C_j لسوائل الايونية					قيم C_j لمنطقة الجدوى					
	C(Tb)	C(Hv)	C(Rij)	$\sum C_{js}$	Omiga1	Omiga2	Omiga4	AUP–sink124	C_1	C_2	C_4	$\sum C_{js}$
M1	0.32	0.31	0.37	1.00	17.12	11.59	297.68	326.39	0.05	0.04	0.91	1.00
M2	0.32	0.31	0.37	1.00	17.12	71.59	297.68	386.39	0.04	0.19	0.77	1.00
M3	0.32	0.31	0.37	1.00	17.12	71.59	145.69	234.39	0.07	0.31	0.62	1.00
M4	0.33	0.31	0.37	1.00	125.33	71.59	145.69	342.61	0.37	0.21	0.43	1.00
M5	0.32	0.31	0.37	1.00	125.33	11.59	145.69	282.61	0.44	0.04	0.52	1.00
M6	0.32	0.31	0.37	1.00	125.33	11.59	297.68	434.60	0.29	0.03	0.68	1.00
M7	0.31	0.31	0.38	1.00								
M8	0.31	0.31	0.38	1.00								
M9	0.32	0.30	0.38	1.00								
M10	0.32	0.30	0.37	1.00								
M11	0.32	0.30	0.38	1.00								
M12	0.32	0.30	0.38	1.00								
M13	0.31	0.31	0.39	1.00								
M14	0.31	0.30	0.39	1.00								
M15	0.32	0.30	0.39	1.00								
M16	0.32	0.30	0.38	1.00								
M17	0.31	0.30	0.39	1.00								
M18	0.31	0.30	0.39	1.00								
M19	0.34	0.32	0.34	1.00								
M20	0.34	0.32	0.35	1.00								
M21	0.34	0.31	0.35	1.00								

الجدول (7.IV) :قيم C_j لثلاثية الخواص (R_{ij} ،V_m ، T_b)

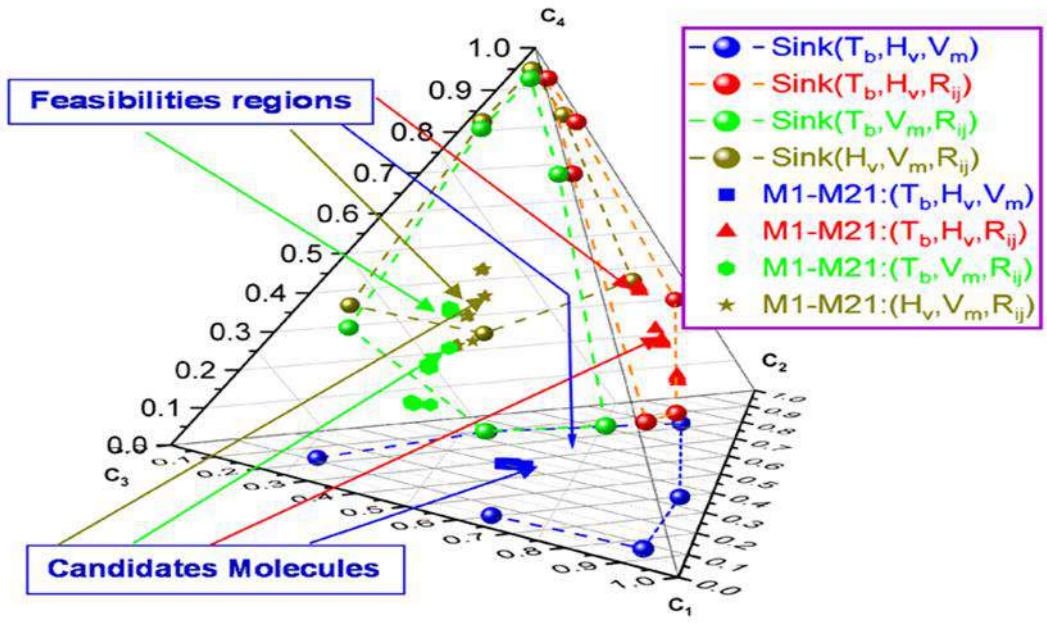
قيم C_j لمنطقة الجدوى								قيم C_j لسوائل الايونية				
$\sum C_{js}$	C_4	C_3	C_1	AUP–sink134	Omiga4	Omiga3	Omiga1	$\sum C_{js}$	C(Rij)	C(Vm)	C(Tb)	
1.00	0.91	0.03	0.05	325.79	297.68	10.99	17.12	1.00	0.43	0.31	0.27	M1
1.00	0.77	0.19	0.04	388.29	297.68	73.49	17.12	1.00	0.43	0.31	0.26	M2
1.00	0.62	0.31	0.07	236.29	145.69	73.49	17.12	1.00	0.42	0.31	0.27	M3
1.00	0.42	0.21	0.36	344.51	145.69	73.49	125.33	1.00	0.42	0.31	0.27	M4
1.00	0.52	0.04	0.44	282.01	145.69	10.99	125.33	1.00	0.42	0.31	0.27	M5
1.00	0.69	0.03	0.29	434.00	297.68	10.99	125.33	1.00	0.42	0.31	0.27	M6
								1.00	0.30	0.38	0.32	M7
								1.00	0.30	0.39	0.31	M8
								1.00	0.29	0.38	0.32	M9
								1.00	0.30	0.38	0.32	M10
								1.00	0.29	0.39	0.32	M11
								1.00	0.29	0.38	0.32	M12
								1.00	0.22	0.43	0.35	M13
								1.00	0.22	0.44	0.34	M14
								1.00	0.21	0.43	0.35	M15
								1.00	0.21	0.43	0.36	M16
								1.00	0.21	0.44	0.35	M17
								1.00	0.21	0.43	0.35	M18
								1.00	0.35	0.33	0.33	M19
								1.00	0.34	0.33	0.32	M20
								1.00	0.22	0.40	0.38	M21

الجدول (8.IV) : :قيم C_j لثلاثية الخواص (R_{ij} ، V_m، H_V)

قيم C_j لسوائل الايونية				قيم C_j لمنطقة الجدوى								
	C(Hv)	C(Vm)	C(Rij)	$\sum C_{js}$	Omiga2	Omiga3	Omiga4	AUP–sink234	C_2	C_3	C_4	$\sum C_{js}$
M1	0.26	0.31	0.43	1.00	11.59	10.99	297.68	320.25	0.04	0.03	0.93	1.00
M2	0.26	0.31	0.43	1.00	11.59	73.49	297.68	382.75	0.03	0.19	0.78	1.00
M3	0.26	0.31	0.43	1.00	11.59	73.49	145.69	230.76	0.05	0.32	0.63	1.00
M4	0.26	0.31	0.43	1.00	71.59	73.49	145.69	290.76	0.25	0.25	0.50	1.00
M05	0.26	0.32	0.43	1.00	71.59	10.99	145.69	228.26	0.31	0.05	0.64	1.00
M6	0.26	0.31	0.43	1.00	71.59	10.99	297.68	380.25	0.19	0.03	0.78	1.00
M7	0.31	0.38	0.30	1.00								
M8	0.31	0.39	0.30	1.00								
M9	0.31	0.39	0.30	1.00								
M10	0.31	0.39	0.30	1.00								
M11	0.31	0.39	0.30	1.00								
M12	0.31	0.39	0.30	1.00								
M13	0.35	0.44	0.22	1.00								
M14	0.34	0.44	0.22	1.00								
M15	0.34	0.44	0.22	1.00								
M16	0.34	0.44	0.22	1.00								
M17	0.34	0.44	0.22	1.00								
M18	0.34	0.44	0.22	1.00								
M19	0.31	0.34	0.35	1.00								
M20	0.31	0.34	0.35	1.00								
M21	0.37	0.41	0.23	1.00								

2. تمثيل خواص الهيميسليلوز على المخطط الهرمي :

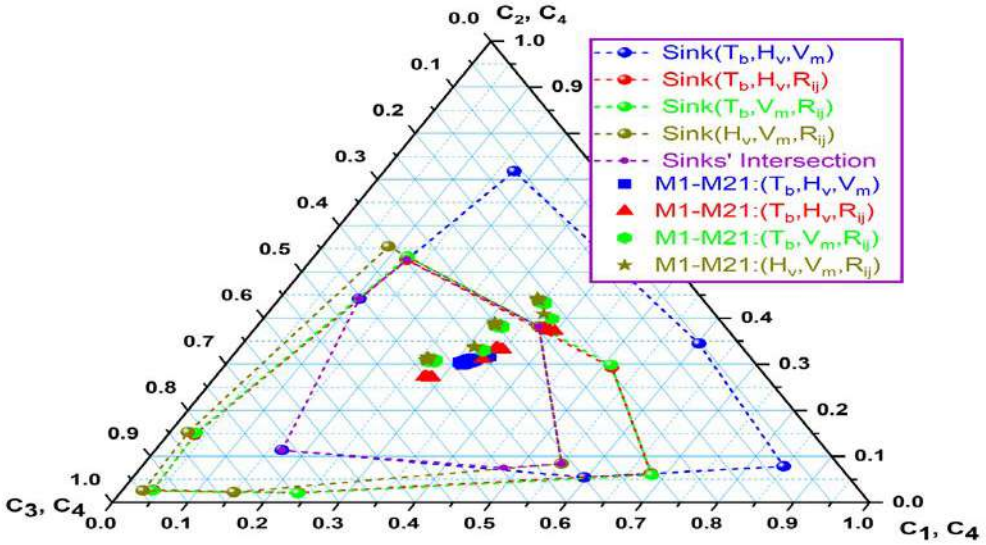
يوضح المخطط الهرمي للمركبات المرشحة ضمن مناطق الجدوى لاستخلاص الهيميسليلوز ان السوائل الايونية تكون جميعها من M1الى M21 ذات كفاءة لاستخلاص الهيميسليلوز عند مطابقتها مع الخواص (T_b, V_m, H_V) بينما عند مطابقتها مع الخاصية R_{ij} يستثنى بعضها حيث لاحظنا من خلال المخطط الهرمي ان جميع النقاط من M1الى M21 تقع داخل منطقة الجدوى Sink(T_b, V_m, H_V) في المخطط الثلاثي(C_1, C_2, C_3) بينما باقي المخططات الثلاثية نلاحظ وجود نقاط خارج مناطق الجدوى Sink(T_b, V_m, R_{ij}) و Sink(T_b, R_{ij}, H_V) و Sink(R_{ij}, V_m, H_V).



شكل (2.IV): مخطط هرمي للمركبات المرشحة ضمن مناطق الجدوى لاستخلاص الهيميسليلوز.

3.تمثيل خواص الهيميسليلوز على المخطط الثلاثي:

بعد مطابقة المخططات الثلاثية الأربعة المشكلة للهرم الرباعي نتحصل على منطقة جدوى جديدة وهي المنطقة التي تتقاطع فيها مناطق الجدوى الأربعة والنقاط التي تقع داخل هاته المنطقة تعبر عن السوائل الايونية التي لها كفاءة لإذابة الهيميسليلوز والتي تقع خارج هاته المنطقة تستبعد وتعبر غير صالحة.



الشكل(3.IV): مخططات ثلاثية متطابقة ضمن مناطق جدوى التقاطع للمركبات المرشحة لاستخلاص الهيميسليلوز.

2.4.2.IV استخلاص اللجنين :

1. التطبيق على خصائص اللجنين:

$$: (C_1 = T_b \ , \ C_2 = H_V \ , \ C_3 = V_m \ \ C_4 = R_{ij})$$

الجدول (9.IV): قيم C_j لثلاثية الخواص (H_V، T_b، V_m)

قيم C_j لمنطقة الجدوى								قيم C_j لسوائل الايونية				
$\sum C_{js}$	C3	C2	C1	AUP–sink123	Omiga3	Omiga2	Omiga1	$\sum C_{js}$	C(Vm)	C(Hv)	C(Tb)	
1.00	0.72	0.11	0.17	102.19	73.49	11.59	17.12	1.00	0.37	0.31	0.32	M1
1.00	0.45	0.44	0.11	162.19	73.49	71.59	17.12	1.00	0.37	0.31	0.32	M2
1.00	0.11	0.72	0.17	99.69	10.99	71.59	17.12	1.00	0.37	0.31	0.32	M3
1.00	0.05	0.34	0.60	207.90	10.99	71.59	125.33	1.00	0.37	0.31	0.33	M4
1.00	0.07	0.08	0.85	147.90	10.99	11.59	125.33	1.00	0.37	0.31	0.32	M5
1.00	0.35	0.06	0.60	210.40	73.49	11.59	125.33	1.00	0.37	0.31	0.32	M6
								1.00	0.38	0.31	0.31	M7
								1.00	0.38	0.31	0.31	M8
								1.00	0.38	0.30	0.32	M9
								1.00	0.37	0.30	0.32	M10
								1.00	0.38	0.30	0.32	M11
								1.00	0.38	0.30	0.32	M12
								1.00	0.39	0.31	0.31	M13
								1.00	0.39	0.30	0.31	M14
								1.00	0.39	0.30	0.32	M15
								1.00	0.38	0.30	0.32	M16
								1.00	0.39	0.30	0.31	M17
								1.00	0.39	0.30	0.31	M18
								1.00	0.34	0.32	0.34	M19
								1.00	0.35	0.32	0.34	M20
								1.00	0.37	0.31	0.32	M21

الجدول (10.IV) : قيم C_j لثلاثية الخواص (H_V، T_b, R_{ij})

قيم C_j لسوائل الايونية				
$\sum C_{js}$	C(Rij)	C(Hv)	C(Tb)	
1.00	0.57	0.22	0.22	M1
1.00	0.57	0.21	0.22	M2
1.00	0.56	0.21	0.23	M3
1.00	0.56	0.21	0.23	M4
1.00	0.56	0.21	0.22	M5
1.00	0.56	0.21	0.23	M6
1.00	0.42	0.29	0.29	M7
1.00	0.42	0.29	0.29	M8
1.00	0.41	0.29	0.30	M9
1.00	0.41	0.29	0.30	M10
1.00	0.41	0.29	0.30	M11
1.00	0.41	0.29	0.30	M12
1.00	0.32	0.34	0.34	M13
1.00	0.32	0.34	0.34	M14
1.00	0.31	0.33	0.35	M15
1.00	0.31	0.33	0.35	M16
1.00	0.32	0.33	0.35	M17
1.00	0.31	0.34	0.35	M18
1.00	0.46	0.26	0.28	M19
1.00	0.46	0.26	0.28	M20
1.00	0.31	0.34	0.36	M21

قيم C_j لمنطقة الجدوى							
$\sum C_{js}$	C_4	C_2	C_1	AUP–sink124	Omiga4	Omiga2	Omiga1
1.00	0.93	0.03	0.04	400.81	372.10	11.59	17.12
1.00	0.81	0.16	0.04	460.81	372.10	71.59	17.12
1.00	0.67	0.26	0.06	270.81	182.11	71.59	17.12
1.00	0.48	0.19	0.33	379.03	182.11	71.59	125.33
1.00	0.57	0.04	0.39	319.03	182.11	11.59	125.33
1.00	0.73	0.02	0.25	509.02	372.10	11.59	125.33

الجدول (11.IV) : قيم C_j لثلاثية الخواص (T_b، V_m، R_{ij})

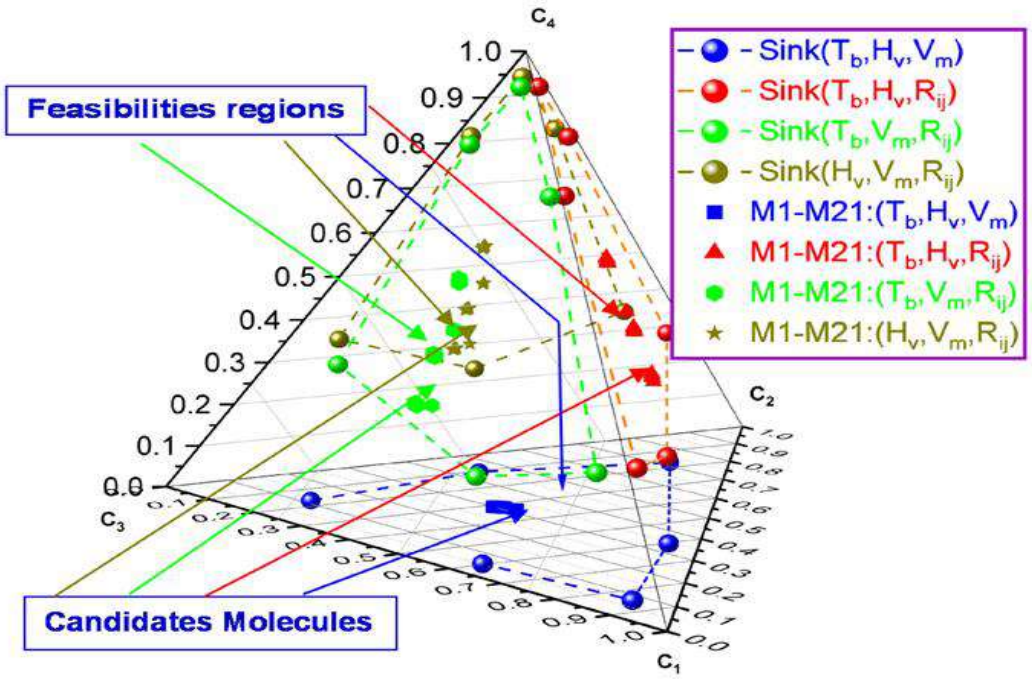
قيم C_j لسوائل الايونية					قيم C_j لمنطقة الجدوى							
	C(Tb)	C(Vm)	C(Rij)	$\sum C_{js}$	Omiga1	Omiga3	Omiga4	AUP–sink134	C_1	C_3	C_4	$\sum C_{js}$
M1	0.21	0.24	0.55	1.00	17.12	10.99	372.10	400.21	0.04	0.03	0.93	1.00
M2	0.21	0.25	0.55	1.00	17.12	73.49	372.10	462.71	0.04	0.16	0.80	1.00
M3	0.22	0.25	0.54	1.00	17.12	73.49	182.11	272.72	0.06	0.27	0.67	1.00
M4	0.22	0.24	0.54	1.00	125.33	73.49	182.11	380.93	0.33	0.19	0.48	1.00
M5	0.21	0.25	0.54	1.00	125.33	10.99	182.11	318.43	0.39	0.03	0.57	1.00
M6	0.22	0.25	0.54	1.00	125.33	10.99	372.10	508.42	0.25	0.02	0.73	1.00
M7	0.28	0.33	0.39	1.00								
M8	0.27	0.33	0.39	1.00								
M9	0.28	0.33	0.38	1.00								
M10	0.28	0.33	0.39	1.00								
M11	0.28	0.34	0.39	1.00								
M12	0.28	0.33	0.39	1.00								
M13	0.32	0.39	0.29	1.00								
M14	0.31	0.40	0.29	1.00								
M15	0.32	0.39	0.29	1.00								
M16	0.32	0.39	0.29	1.00								
M17	0.32	0.40	0.29	1.00								
M18	0.32	0.39	0.29	1.00								
M19	0.28	0.28	0.45	1.00								
M20	0.27	0.28	0.44	1.00								
M21	0.35	0.36	0.29	1.00								

الجدول (12.IV) : قيم C_j لثلاثية الخواص (R_{ij} ، H_V ، V_m)

قيم C_j لسوائل الايونية					قيم C_j لمنطقة الجدوى						
	C(Hv)	C(Vm)	C(Rij)	$\sum C_{js}$	Omiga2	Omiga3	Omiga4	AUP–sink234	C_2	C_3	C_4	$\sum C_{js}$
M1	0.21	0.24	0.55	1.00	11.59	10.99	372.10	394.67	0.03	0.03	0.94	1.00
M2	0.21	0.25	0.55	1.00	11.59	73.49	372.10	457.17	0.03	0.16	0.81	1.00
M3	0.21	0.25	0.54	1.00	11.59	73.49	182.11	267.18	0.04	0.28	0.68	1.00
M4	0.21	0.25	0.55	1.00	71.59	73.49	182.11	327.18	0.22	0.22	0.56	1.00
M5	0.21	0.25	0.54	1.00	71.59	10.99	182.11	264.68	0.27	0.04	0.69	1.00
M6	0.21	0.25	0.54	1.00	71.59	10.99	372.10	454.67	0.16	0.02	0.82	1.00
M7	0.27	0.33	0.39	1.00								
M8	0.27	0.34	0.39	1.00								
M9	0.27	0.34	0.39	1.00								
M10	0.27	0.33	0.39	1.00								
M11	0.27	0.34	0.39	1.00								
M12	0.27	0.34	0.39	1.00								
M13	0.31	0.39	0.29	1.00								
M14	0.31	0.40	0.29	1.00								
M15	0.31	0.40	0.29	1.00								
M16	0.31	0.40	0.29	1.00								
M17	0.31	0.40	0.29	1.00								
M18	0.31	0.40	0.29	1.00								
M19	0.26	0.28	0.46	1.00								
M20	0.26	0.29	0.45	1.00								
M21	0.33	0.37	0.30	1.00								

2.تمثيل خواص اللجنين على المخطط الهرمي :

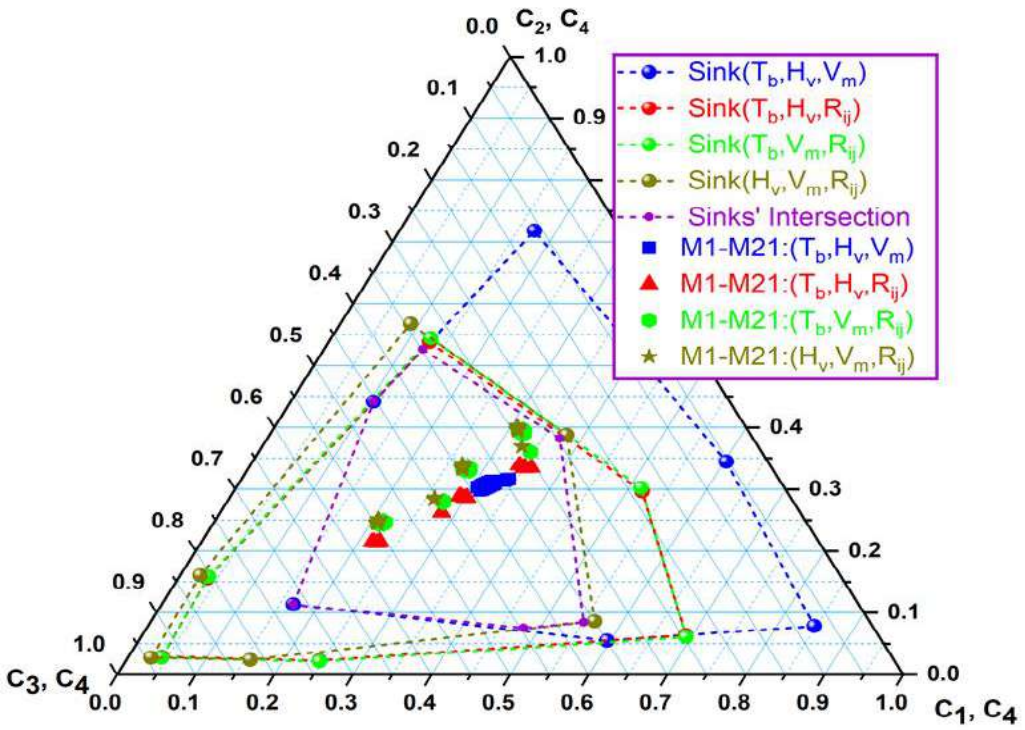
يوضح المخطط الهرمي للمركبات المرشحة ضمن مناطق الجدوى لاستخلاص اللجنين ان السوائل الايونية عند مطابقتها مع الخواص ($T_b, V_m R_{ij}\ H_V$) كانت جميعها ذات كفاءة لاستخلاص اللجنين حيث لاحظنا من خلال المخطط الهرمي ان جميع النقاط من M1الى M21 تقع داخل مناطق الجدوى الأربعة الخاصة بكل مخطط من المخططات الثلاثية الأربعة.



شكل **(4.IV)**: مخطط هرمي للمركبات المرشحة ضمن مناطق الجدوى لاستخلاص اللجنين.

3. تمثيل خواص اللجنين على المخطط الثلاثي :

عند مطابقة المخططات الثلاثية التي تتضمن مناطق الجدوى الأربعة الخاصة بالخصائص اللجنين المدروسة ($T_b, V_m R_{ij}\ H_V$) لاحظنا ان جميع النقاط من M1الى M21 تقع جميعها داخل منطقة جدوى التقاطع أي جميع السوائل الايونية المختارة ذات كفاءة لاستخلاص مركب اللجنين.



شكل **(5.IV)**: مخططات ثلاثية متطابقة ضمن مناطق جدوى التقاطع للمركبات المرشحة لاستخلاص اللجنين.

3.4.2.IVاستخلاص اللجنين الطرفاء الصحراوي :

1.التطبيق على خصائص للجنين الطرفاء الصحراوي

$$\left(C_1 = T_b\ ,\ C_2 = H_V\ ,\ C_3 = V_m\quad C_4 = R_{ij}\right)$$

الجدول (13.IV) قيم C_j لثلاثية الخواص (T_b ، H_V ، V_m)

قيم C_j لسوائل الايونية				
$\sum C_{js}$	C(Vm)	C(Hv)	C(Tb)	
1.00	0.37	0.31	0.32	M1
1.00	0.37	0.31	0.32	M2
1.00	0.37	0.31	0.32	M3
1.00	0.37	0.31	0.33	M4
1.00	0.37	0.31	0.32	M5
1.00	0.37	0.31	0.32	M6
1.00	0.38	0.31	0.31	M7
1.00	0.38	0.31	0.31	M8
1.00	0.38	0.30	0.32	M9
1.00	0.37	0.30	0.32	M10
1.00	0.38	0.30	0.32	M11
1.00	0.38	0.30	0.32	M12
1.00	0.39	0.31	0.31	M13
1.00	0.39	0.30	0.31	M14
1.00	0.39	0.30	0.32	M15
1.00	0.38	0.30	0.32	M16
1.00	0.39	0.30	0.31	M17
1.00	0.39	0.30	0.31	M18
1.00	0.34	0.32	0.34	M19
1.00	0.35	0.32	0.34	M20
1.00	0.35	0.31	0.34	M21

قيم C_j لمنطقة الجدوى							
$\sum C_{js}$	C_3	C_2	C_1	AUP–sink123	Omiga2	Omiga2	Omiga1
1.00	0.72	0.11	0.17	102.19	73.49	11.59	17.12
1.00	0.45	0.44	0.11	162.19	73.49	71.59	17.12
1.00	0.11	0.72	0.17	99.69	10.99	71.59	17.12
1.00	0.05	0.34	0.60	207.90	10.99	71.59	125.33
1.00	0.07	0.08	0.85	147.90	10.99	11.59	125.33
1.00	0.35	0.06	0.60	210.40	73.49	11.59	125.33

الجدول (14.IV): قيم C_j لثلاثية الخواص (T_b ، H_V ، R_{ij})

قيم C_j لمنطقة الجدوى								قيم C_j لسوائل الايونية				
$\sum C_j$	C_4	C_2	C_1	AUP–sink124	Omiga4	Omiga 2	Omiga 1	$\sum C_{js}$	C(Rij)	C(Hv)	C(Tb)	
1.00	0.93	0.03	0.04	425.61	396.91	11.59	17.12	1.00	0.57	0.21	0.22	M1
1.00	0.82	0.15	0.04	485.61	396.91	71.59	17.12	1.00	0.57	0.21	0.22	M2
1.00	0.69	0.25	0.06	282.96	194.25	71.59	17.12	1.00	0.56	0.21	0.23	M3
1.00	0.50	0.18	0.32	391.17	194.25	71.59	125.33	1.00	0.56	0.21	0.22	M4
1.00	0.59	0.03	0.38	331.17	194.25	11.59	125.33	1.00	0.57	0.21	0.22	M5
1.00	0.74	0.02	0.23	533.83	396.91	11.59	125.33	1.00	0.56	0.21	0.22	M6
								1.00	0.42	0.29	0.29	M7
								1.00	0.42	0.29	0.29	M8
								1.00	0.41	0.29	0.30	M9
								1.00	0.41	0.29	0.30	M10
								1.00	0.41	0.29	0.30	M11
								1.00	0.41	0.29	0.30	M12
								1.00	0.32	0.34	0.34	M13
								1.00	0.32	0.34	0.34	M14
								1.00	0.31	0.34	0.35	M15
								1.00	0.31	0.33	0.35	M16
								1.00	0.31	0.33	0.35	M17
								1.00	0.31	0.34	0.35	M18
								1.00	0.45	0.26	0.28	M19
								1.00	0.45	0.26	0.28	M20
								1.00	0.31	0.34	0.36	M21

الجدول (15.IV): قيم C_j لثلاثية الخواص (T_b ،V_m ،R_{ij})

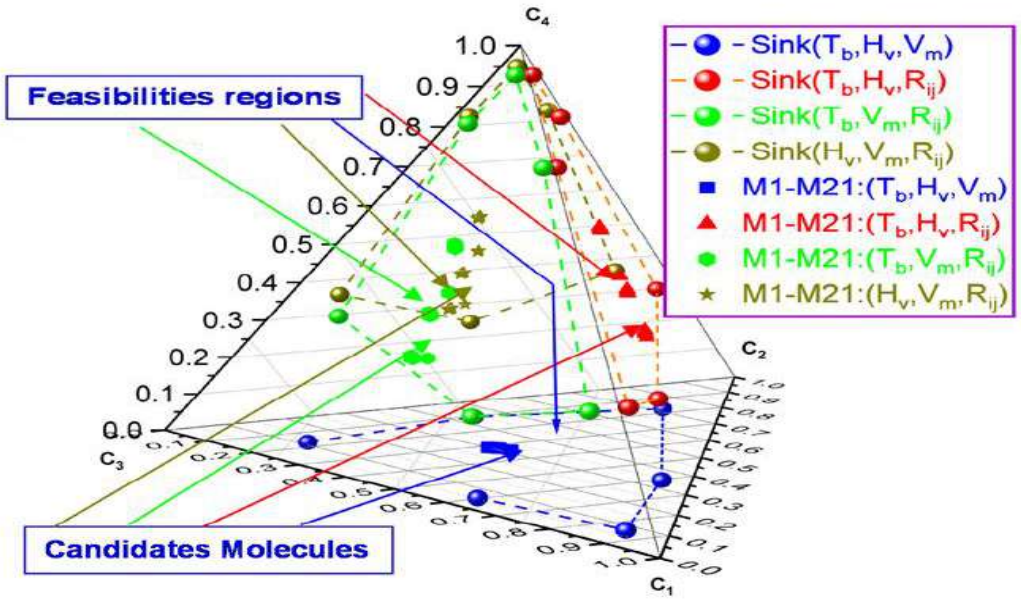
قيم C_j لسوائل الايونية					قيم C_j لمنطقة الجدوى							
	C(Tb)	C(Vm)	C(Rij)	$\sum C_{js}$	Omiga1	Omiga3	Omiga4	AUP–sink134	C_1	C_3	C_4	$\sum C_{js}$
M1	0.21	0.24	0.55	1.00	17.12	10.99	396.91	425.01	0.04	0.03	0.93	1.00
M2	0.21	0.24	0.55	1.00	17.12	73.49	396.91	487.51	0.04	0.15	0.81	1.00
M3	0.22	0.25	0.54	1.00	17.12	73.49	194.25	284.86	0.06	0.26	0.68	1.00
M4	0.22	0.24	0.54	1.00	125.33	73.49	194.25	393.07	0.32	0.19	0.49	1.00
M5	0.21	0.25	0.54	1.00	125.33	10.99	194.25	330.57	0.38	0.03	0.59	1.00
M6	0.21	0.25	0.54	1.00	125.33	10.99	396.91	533.23	0.24	0.02	0.74	1.00
M7	0.28	0.33	0.39	1.00								
M8	0.27	0.33	0.39	1.00								
M9	0.28	0.33	0.38	1.00								
M10	0.28	0.33	0.39	1.00								
M11	0.28	0.34	0.39	1.00								
M12	0.28	0.33	0.38	1.00								
M13	0.32	0.39	0.29	1.00								
M14	0.31	0.40	0.29	1.00								
M15	0.32	0.39	0.29	1.00								
M16	0.32	0.39	0.29	1.00								
M17	0.32	0.40	0.29	1.00								
M18	0.32	0.39	0.29	1.00								
M19	0.28	0.28	0.44	1.00								
M20	0.28	0.28	0.44	1.00								
M21	0.35	0.36	0.29	1.00								

الجدول (16.IV) : قيم C_j لثلاثية الخواص (T_b ، V_m ، H_V)

قيم C_j لسوائل الايونية					قيم C_j لمنطقة الجدوى						
	C(Hv)	C(Vm)	C(Rij)	$\sum C_{js}$	Omiga2	Omiga3	Omiga4	AUP–sink234	C_2	C_3	C_4	$\sum C_{js}$
M1	0.21	0.24	0.55	1.00	11.59	10.99	396.91	419.48	0.03	0.03	0.95	1.00
M2	0.20	0.24	0.55	1.00	11.59	73.49	396.91	481.98	0.02	0.15	0.82	1.00
M3	0.21	0.25	0.55	1.00	11.59	73.49	194.25	279.32	0.04	0.26	0.70	1.00
M4	0.21	0.24	0.55	1.00	71.59	73.49	194.25	339.32	0.21	0.22	0.57	1.00
M5	0.20	0.25	0.55	1.00	71.59	10.99	194.25	276.82	0.26	0.04	0.70	1.00
M6	0.21	0.25	0.55	1.00	71.59	10.99	396.91	479.48	0.15	0.02	0.83	1.00
M7	0.27	0.33	0.39	1.00								
M8	0.27	0.34	0.39	1.00								
M9	0.27	0.34	0.39	1.00								
M10	0.27	0.33	0.39	1.00								
M11	0.27	0.34	0.39	1.00								
M12	0.27	0.34	0.39	1.00								
M13	0.31	0.39	0.29	1.00								
M14	0.31	0.40	0.29	1.00								
M15	0.31	0.40	0.29	1.00								
M16	0.31	0.40	0.29	1.00								
M17	0.31	0.40	0.29	1.00								
M18	0.31	0.40	0.29	1.00								
M19	0.26	0.28	0.45	1.00								
M20	0.26	0.29	0.45	1.00								
M21	0.33	0.37	0.30	1.00								

2. تمثيل خواص لجنين الطرفاء الصحراوي على المخطط الهرمي :

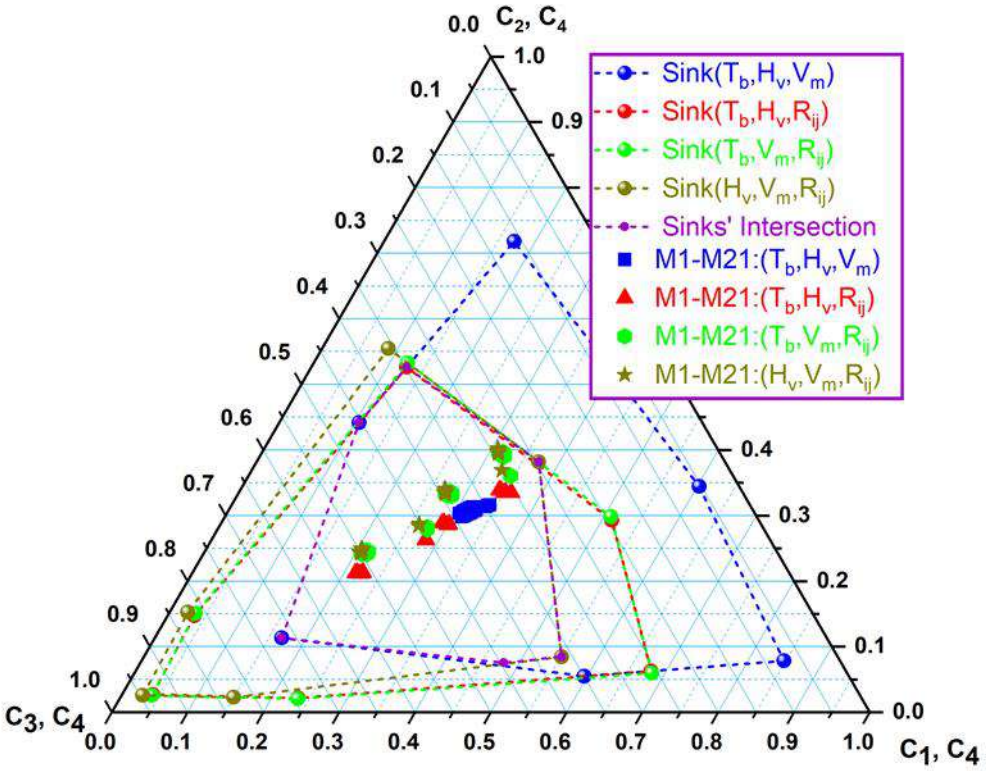
يوضح المخطط الهرمي للمركبات المرشحة ضمن مناطق الجدوى لاستخلاص لجنين الطرفاء الصحراوي ان السوائل الايونية عند مطابقتها مع الخواص ($T_b, V_m, R_{ij}\ H_V$) كانت جميعها ذات كفاءة لاستخلاصه حيث لاحظنا من خلال المخطط الهرمي ان جميع النقاط من M_1 الى M_{21} تقع داخل مناطق الجدوى الأربعة الخاصة بكل مخطط من المخططات الثلاثية الأربعة .



شكل (IV. 6): مخطط هرمي للمركبات المرشحة ضمن مناطق الجدوى لاستخلاص لجنين الطرفاء الصحراوي

3. التمثيل على المخطط الثلاثي :

عند مطابقة المخططات الثلاثية التي تتضمن مناطق الجدوى الأربعة الخاصة بالخصائص لجنين الطرفاء الصحراوي المدروسة ($T_b, V_m, R_{ij}\ H_V$) لاحظنا ان جميع النقاط من M_1 الى M_{21} تقع جميعها داخل منطقة جدوى التقاطع أي جميع السوائل الايونية المختارة ذات كفاءة لاستخلاص هذا المركب .



الشكل (7.IV): مخططات ثلاثية متطابقة ضمن مناطق جدوى التقاطع للمركبات المرشحة لاستخلاص لجنين الطرفاء الصحراوي.

IV .3 مناقشة النتائج:

IV.3.1مناقشة نتائج استخلاص الهيميسليلوز :

من خلال جداول البيانات لخصائص الهيميسليلوز(IV.5)، (IV.6)، (IV.7)، (IV.8)، لاحظنا انا الاحداثيات المعبرة عن السوائل الايونية من M_1 الى M_{12} وM_{20} M_{19} ظهرت جميعها بلون الأخضر أي انها مطابقة لمعايير إذابة الهيميسليلوز اما البقية من M_{13}الى M_{18} و M_{21} ظهرت بالون الأحمر فهي غير صالحة ما يعني ان هاته السوائل الايونية ليس لها كفاءة لإذابة الهيميسليلوز.

من خلال مخططات الشكلين (IV.2) و IV.3) لاحظنا بعض النقاط تقع خارج مناطق الجدوى للمخطط الهرمي وكذلك نفس الشيء في المخطط الثلاثي حيث لاحظنا بعض النقاط خارج منطقة جدوى التقاطع وهي مركبات لا تطابق المعايير اللازمة وهي نفس الإحداثيات التي ظهرت بالون الأحمر في الجداول وهي النقاط من M_{13} الى M_{18} و M_{21} وهي 6 مركبات او سوائل ايونية.

IV.3.2مناقشة نتائج استخلاص اللجنين :

من خلال جداول بيانات خصائص اللجنين (IV.9)، (IV.10)، (IV.11) ،(IV.12) وجد انا جميع السوائل الايونية لها كفاءة على اذابة اللجنين حيث ان جميع احداثيات النقاط من M_1 الى M_{21} كانت بالون الأخضر أي انها مطابقة لمعايير اذابة اللجنين.

وهذا ما تؤكده المخططات الهرمية والثلاثية الموضحة في الشكلين (IV.4) و (IV.5) حيث ظهرت جميع النقاط داخل مناطق الجدوى الأربعة فب المخطط الهرمي وداخل منطقة تقاطع مناطق الجدوى في المخطط الثلاثي بالتالي فهي سوائل ايونية لها القدرة على اذابة اللجنين أي السوائل الايونية المشاركة هي نفسها السوائل الايونية اللازمة لاستخلاص اللجنين.

IV.3.3 مناقشة نتائج استخلاص لجنين الطرفاء الصحراوي :

من خلال جداول بيانات خصائص لجنين الطرفاء الصحراوي (IV.13)، (IV.14)، (IV.15) ،(IV.16) وجد انا جميع السوائل الايونية لها كفاءة على اذابته حيث ان جميع احداثيات النقاط من M1الى M_{21}

كانت بالون الأخضر أي انها مطابقة لمعايير اذابة اللجنين.حيث اتضح أن السوائل الايونية المشاركة هي نفسها السوائل الايونية اللازمة لاستخلاص لجنين الطرفاء الصحراوي والممثلة بالنقاط من M_1 الى M_{21} أي جميعها الموضحة في المخططات الهرمية الشكل(6.IV) و(7.IV) والثلاثية حيث ظهرت جميع النقاط داخل مناطق في المخطط الهرمي كذلك جميعها كانت داخل منطقة تقاطع مناق الجدوى عند مطابقة المخططات الثلاثية .

4.3.IV نتيجة عامة:

من خلال جميع النتائج المتحصل عليها حول مدى كفاءة السوائل الايونية على اذابة المركبات الثلاثة المدروسة اللجنين والهيميسليلوز ولجنين الطرفاء الصحراوي وبمأننا نريد استخلاص هاته المركبات من ونفس النبات (الطرفاء الصحراوي) لذا من اصل 21 المركب المدروسة يمكن اختيار فقط السائل الايوني المطابق لمعايير استخلاص جميع المركبات في آن واحد لذا من خلال النتائج المحصل عليها فإن السوائل الايونية التي لها كفاءة إذابة وتوافق معايير استخلاص كل من اللجنين والهيميسليلوز ولجنين الطرفاء الصحراوي هي المركبات المعبر عنها بالنقاط من M_1الى M_{12}وM_{20} وM_{19} اما باقي المركبات الستة فتلغى .

المراجع :

1. مصطفى، ب. م. ا. س. ز. و. تمديد تقنية الخصائص المجمعة لتصميم الجزيئات اعتمادا على طرق المجموعات المساهمة. جامعة قاصدي مرباح ورقلة، الجزائر، 2020

خلاصة عامة

قدمنا في هذه الدراسة نموذجاً علمياً وهندسياً متقدماً يواكب الثورة الرقمية الحديثة القائمة على دمج مبادئ "الكيمياء الخضراء" و"الكيمياء الحاسوبية"، بهدف تثمين الكتلة الحيوية اللغنوسليلوزية وتجاوز عوائق مقاومتها البنيوية بطرق ذكية ومستدامة. ويمكن تلخيص أبرز الاستنتاجات والمخرجات التي تم التوصل إليها من خلال هذا العمل في النقاط الأساسية التالية:

أثبتت تقنية التصميم الجزيئي بمساعدة الحاسوبCAMD كفاءة عالية كمنهجية هندسية "للتنبؤ العكسي". حيث أتاح هذا النهج هندسة وتوليد تركيبات جزيئية وافتراضية بدقة متناهية. وساهم هذا في تقليص فضاء البحث الكيميائي بشكل منهجي عبر شجرة التعداد الآلي، مع ضمان الجدوى والاستقرار الهيكلي للجزيئات المقترحة قبل تخليقها الفعلي.

كما أفرزت المنهجية المبتكرة القائمة على مزامنة المنهج التوافقي مع تقنية الخواص المجمعة المطورة نتائج حاسمة وغير مسبوقة بعد تقييم هندسي شمل 4040 سائل أيوني. حيث بينت النتائج الحاسوبية أن السوائل الأيونية تمتلك انتقائية متأصلة ومستقلة تجاه اللجنين والهيميسليلوز بنسبة 100% من الحالات) بمعامل انتقائية .(S< 1) وقد تمكنت هذه الطريقة من تحديد المركب المثالي والمتمثل في سائل الأسيتات الإيميدازوليومي [BMIM][OAc] المزود بمجموعات وظيفية قطبية (الهيدروكسيل والكربوكسيل). وحقق هذا المركب تعزيزاً للانتقائية بنسبة تصل إلى 28.8%، نظراً لقدرته الفائقة على إذابة وفصل شبكة اللجنين المعقدة للهيكل الطرفاوي مع الحفاظ على السليلوز في طوره الصلب النقي كراسب تلقائي.

بناءً على ما أسفرت عنه هذه الدراسة النظرية والحاسوبية، نتقدم بمجموعة من التوصيات العلمية والآفاق المستقبلية التي يمكن أن تثري هذا المجال البحثي:

1. الانتقال إلى التطبيق المخبري (التأكيد التجريبي) نوصي بتطبيق "البروتوكول التجريبي المتكامل" المقترح في هذه المذكرة فعلياً على أرض الواقع. ويشمل ذلك استخدام سائل [BMIM][OAc] المصمم حاسوبياً لمعالجة نبات الطرفاء الصحراوي تحت الظروف المثلى المحددة (درجة حرارة 100-120 مئوية، ولمدة 2-6 ساعات).
2. تحسين آليات الفصل الفيزيائي التركيز على دمج تقنيات الطرد المركزي عالي السرعة (4000-6000 دورة في الدقيقة) مع منظومة الغسيل الثلاثية (ماء مقطر، إيثانول، أسيتون) لضمان استخلاص سليلوز طرفاوي بنقاوة تفوق 95% وخالٍ تماماً من بقايا السائل الأيوني.

3. .تطوير نماذج إعادة التدوير: نظراً للتكلفة الاقتصادية للسوائل الأيونية، يُنصح بالتركيز مستقبلاً على تطوير تقنيات إعادة تدوير السائل الأيوني (كالتبخير تحت التفريغ) لرفع كفاءة الاسترداد إلى حدود 98%، مما يضمن ديمومة العملية من الناحية الاقتصادية والصناعية
4. . توسيع قاعدة بيانات المجموعات الوظيفية: نقترح كأفق بحثي مستقبلي تمديد دالة "الخواص المجمعة" ومساهمة المجموعات لتشمل فئات أوسع من الأنيونات والكاتيونات المعقدة، واختبار كفاءة هذا النموذج الحاسوبي على أنواع أخرى من الكتلة الحيوية المتوفرة في البيئة الصحراوية الجزائرية.

جدول يمثل مساهمة كل مجموعة لكل سائل ايوني من السوائل الايونية ال21 المرشحة لدراسة

	nC	nH	nO	nN	nP	nB	nF	nS	nCl
$[C_{16}H_{27}N_2]+ [Cl]-$	16	27	0	2	0	0	0	0	1
$[C_{15}H_{22}N]+ [Cl]-$	15	22	0	1	0	0	0	0	1
$[C_{16}H_{27}N_2]+ [C_2N_3]-$	18	27	0	5	0	0	0	0	0
$[C_{16}H_{27}N_2]+ [NO_3]-$	16	27	3	3	0	0	0	0	0
$[C_{15}H_{22}N]+ [C_2N_3]-$	17	22	0	4	0	0	0	0	0
$[C_{15}H_{22}N]+ [NO_3]-$	15	22	3	2	0	0	0	0	0
$[C_{17}H_{29}N_2]+ [Cl]-$	17	29	0	2	0	0	0	0	1
$[C_{16}H_{24}N]+ [Cl]-$	16	24	0	1	0	0	0	0	1
$[C_{17}H_{29}N_2]+ [C_2N_3]-$	19	29	0	5	0	0	0	0	0
$[C_{17}H_{29}N_2]+ [NO_3]-$	17	29	3	3	0	0	0	0	0
$[C_{16}H_{24}N]+ [C_2N_3]-$	18	24	0	4	0	0	0	0	0
$[C_{16}H_{24}N]+ [NO_3]-$	16	24	3	2	0	0	0	0	0
$[C_{18}H_{31}N_2]+ [Cl]-$	18	31	0	2	0	0	0	0	1
$[C_{17}H_{26}N]+ [Cl]-$	17	26	0	1	0	0	0	0	1
$[C_{18}H_{31}N_2]+ [C_2N_3]-$	20	31	0	5	0	0	0	0	0
$[C_{18}H_{31}N_2]+ [NO_3]-$	18	31	3	3	0	0	0	0	0
$[C_{17}H_{26}N]+ [C_2N_3]-$	19	26	0	4	0	0	0	0	0
$[C_{17}H_{26}N]+ [NO_3]-$	17	26	3	2	0	0	0	0	0
$[C_{22}H_{32}N_2]+ [C_7H_7SO_3]-$	29	39	3	2	0	0	0	1	0
$[C_{21}H_{27}N]+ [C_7H_7SO_3]-$	28	34	3	1	0	0	0	1	0
$[C_{23}H_{34}N_2]+ [C_7H_7SO_3]-$	30	41	3	2	0	0	0	1	0

الملاحق

جدول بيانات الخصائص والمجموعات المساهمة لمسألة المخططات الثلاثية المقدمة تصميم الأنيلين

Property	Lower bound	Upper bound	Molecular building blocks
T_b (K)	350	431	CH_3 , CH_2
H_v (kJ/mol)	36.7	46.8	CH_2CO , CH_3CO
V_m (cm^3/mol)	115	180	CH_2O , CH_3O
R^{ij} ($MPa^{1/2}$)	—	24	—

جدول :بيانات الخصائص لمسالة استخلاص الأنيلين

Formulation	AUP	H_v (kJ/mol)	T_b (K)	T_m (K)	VP (mmHg)	R^{ij} (MPa)
M1	3.20	33.91	359.14	201.24	1117.85	10.88
M2	3.08	33.99	355.34	189.86	1240.95	15.39
M3	3.10	34.67	364.49	183.38	963.57	12.83
M4	3.17	35.81	363.09	186.26	1001.85	18.09
M5	3.47	36.15	370.61	211.95	811.54	15.82
M6	3.61	36.74	382.51	216.49	578.05	11.31
M7	3.17	35.10	354.80	193.13	1259.28	16.84
M8	3.28	38.31	379.07	175.55	638.03	19.77
M9	6.79	68.87	457.92	286.76	56.69	13.83
M10	7.79	78.17	494.54	297.68	16.55	12.68
M11	7.83	74.75	535.55	292.08	3.86	11.33

جدول :مساهمات مجموعات الدرجة الأولى ل Vm(Constantinou et Gani 1995)

Group	v_m	Group	v_m
CH_2	0.01641	CHCl	0.02663
CH	0.00711	CCl	0.02020
C	−0.00380	$CHCl_2$	0.04682
CH 2 CH	0.03727	CCl 2	****
CH CH	0.02692	CCl 3	0.06202
CH_2~	0.02697	ACC1	0.02414
CH C	0.01610	CH_2NO 2	0.03375
C C	0.00296	CHNO 2	0.02620
CH_2-C=CH	0.04340	ACNO2	0.02505
ACH	0.01317	CH.SH	0.03446
AC	0.00440	I	0.02791
ACCH 3	0.02888	Br	0.02143
ACCH~	0.01916	CH C	****
ACCH	0.00993	C C	0.01451
OH	0.00551	ACF	0.01727
ACOH	0.01133	Cl (C C)	0.01533
CH3CO	0.03655	HCON(CH2) 2	****
CH2CO	0.02816	CF 3	****
CHO	0.02002	CF2	****
CH_3 COO	0.04500	CF	****
CH2COO	0.03567	COO	0.01917
HCOO	0.02667	CCl2 F	0.05384
CH3O	0.03274	HCC1F	****
CH2O	0.02311	CC1F 2	0.05383
CH-O	0.01799	F	****
------	------	------	------
CH_2NH 2	0.02646	CONHCH 3	****
CHNH 2	0.01952	CONHCH 2	****
CH3NH	0.02674	CON(CH 3)2	0.05477

Group	v_m	Group	v_m
CH2NH	0.02318	CONCH5CH 2	****
CHNH	0.01813	$CON(CH_2)2$	****
CH 3 N	0.01913	C2H5O2	0.04104
CH2 N	0.01683	C2H4O2	****
ACNH 2	0.01365	CH3S	0.03484
C5H4N	0.06082	CH2 S	0.02732
C5H3N	0.05238	CHS	****
CH_2CN	0.03313	C4H3 S	****
COOH	0.02232	C4H2S	****
CH 2C1	0.03371		

معاملات هانسن لذوبانية

g	F_{di} $J^{1/2} * cm^{3/2} / mol$	F_{pi} $J^{1/2} . cm^{3/2} / mol$	E_{hi} J/mol
CH_3-	420	0	0
-CH_2-	270	0	0
-CH_2O-	520	400	3000
CH_3CH_2-	690	0	0
CH_3O-	520	400	3000
-CH_2CO	560	770	2000
-CH_3CO	710	770	2000
-O-	100	400	3000
-CO-	290	770	2000