

# مجلة جامعة البعث

سلسلة العلوم الأساسية



مجلة علمية محكمة دورية

المجلد 46 . العدد 3

1445 هـ - 2024 م

الأستاذ الدكتور عبد الباسط الخطيب

رئيس جامعة البعث

المدير المسؤول عن المجلة

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

مديرة مكتب مجلة جامعة البعث  
م. هلا معروف

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

تهدف المجلة إلى نشر البحوث العلمية الأصيلة، ويمكن للراغبين في طلبها

الاتصال بالعنوان التالي:

رئيس تحرير مجلة جامعة البعث

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

. هاتف / فاكس : 963 31 2138071 ++

. موقع الإنترنت : [www.albaath-univ.edu.sy](http://www.albaath-univ.edu.sy)

. البريد الإلكتروني : [magazine@ albaath-univ.edu.sy](mailto:magazine@albaath-univ.edu.sy)

**ISSN: 1022-467X**

## شروط النشر في مجلة جامعة البعث

الأوراق المطلوبة:

- 2 نسخة ورقية من البحث بدون اسم الباحث / الكلية / الجامعة) + CD / word من البحث منسق حسب شروط المجلة.
  - طابع بحث علمي + طابع نقابة معلمين.
  - إذا كان الباحث طالب دراسات عليا: يجب إرفاق قرار تسجيل الدكتوراه / ماجستير + كتاب من الدكتور المشرف بموافقة على النشر في المجلة.
  - إذا كان الباحث عضو هيئة تدريسية: يجب إرفاق قرار المجلس المختص بإنجاز البحث أو قرار قسم بالموافقة على اعتماده حسب الحال.
  - إذا كان الباحث عضو هيئة تدريسية من خارج جامعة البعث : يجب إحضار كتاب من عمادة كليته تثبت أنه عضو بالهيئة التدريسية و على رأس عمله حتى تاريخه.
  - إذا كان الباحث عضواً في الهيئة الفنية : يجب إرفاق كتاب يحدد فيه مكان و زمان إجراء البحث ، وما يثبت صفته وأنه على رأس عمله.
  - يتم ترتيب البحث على النحو الآتي بالنسبة لكليات (العلوم الطبية والهندسية والأساسية والتطبيقية):  
عنوان البحث .. ملخص عربي و إنكليزي ( كلمات مفتاحية في نهاية الملخصين).
- 1- مقدمة
  - 2- هدف البحث
  - 3- مواد وطرق البحث
  - 4- النتائج ومناقشتها .
  - 5- الاستنتاجات والتوصيات .
  - 6- المراجع.

- يتم ترتيب البحث على النحو الآتي بالنسبة لكليات ( الآداب - الاقتصاد - التربية - الحقوق - السياحة - التربية الموسيقية وجميع العلوم الإنسانية):
- عنوان البحث .. ملخص عربي و إنكليزي ( كلمات مفتاحية في نهاية الملخصين).
- 1. مقدمة.
- 2. مشكلة البحث وأهميته والجديد فيه.
- 3. أهداف البحث و أسئلته.
- 4. فرضيات البحث و حدوده.
- 5. مصطلحات البحث و تعريفاته الإجرائية.
- 6. الإطار النظري و الدراسات السابقة.
- 7. منهج البحث و إجراءاته.
- 8. عرض البحث و المناقشة والتحليل
- 9. نتائج البحث.
- 10. مقترحات البحث إن وجدت.
- 11. قائمة المصادر والمراجع.
- 7- يجب اعتماد الإعدادات الآتية أثناء طباعة البحث على الكمبيوتر:
  - أ- قياس الورق 25×17.5 B5.
  - ب- هوامش الصفحة: أعلى 2.54- أسفل 2.54 - يمين 2.5- يسار 2.5 سم
  - ت- رأس الصفحة 1.6 / تذييل الصفحة 1.8
  - ث- نوع الخط وقياسه: العنوان . Monotype Koufi قياس 20
- . كتابة النص Simplified Arabic قياس 13 عادي . العناوين الفرعية Simplified Arabic قياس 13 عريض.
- ج . يجب مراعاة أن يكون قياس الصور والجداول المدرجة في البحث لا يتعدى 12سم.
- 8- في حال عدم إجراء البحث وفقاً لما ورد أعلاه من إشارات فإن البحث سيهمل ولا يرد البحث إلى صاحبه.
- 9- تقديم أي بحث للنشر في المجلة يدل ضمناً على عدم نشره في أي مكان آخر، وفي حال قبول البحث للنشر في مجلة جامعة البعث يجب عدم نشره في أي مجلة أخرى.
- 10- الناشر غير مسؤول عن محتوى ما ينشر من مادة الموضوعات التي تنشر في المجلة

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

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

آ . إذا كان المرجع أجنبياً:

الكنية بالأحرف الكبيرة . الحرف الأول من الاسم تتبعه فاصلة . سنة النشر . وتتبعها معترضة ( - ) عنوان الكتاب ويوضع تحته خط وتتبعه نقطة . دار النشر وتتبعها فاصلة . الطبعة ( ثانية . ثالثة ) . بلد النشر وتتبعها فاصلة . عدد صفحات الكتاب وتتبعها نقطة . وفيما يلي مثال على ذلك:

-MAVRODEANUS, R1986- Flame Spectroscopy. Willy, New York, 373p.

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

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

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

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

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

## رسوم النشر في مجلة جامعة البعث

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

## المحتوى

الصفحة	اسم الباحث	اسم البحث
34-11	بشرى عزيز الحبيب د. مصطفى حسن	طريقة تحليلية لإيجاد معادلات القيود للآلة العشارية المضاعفة بوصلة ثابتة من الطرفين
52-35	بشرى عزيز الحبيب د. مصطفى حسن	التحليل الدقيق للآلة العشارية المضاعفة بوصلة ذات مفصلين.
76-53	هبة ناصيف د. ريم ظليمات د. صبا ناصيف	دراسة حركية أسترة الأحماض الدسمة الموجودة في مزيج من زيت النخيل والقطن
94-77	ديالا شعار د. رشدي مدور د. ثناء شريتح	اصطناع وتوصيف مشتق جديد D2 للنفثالين ديول 1,3 مع اللبناغلبتين وفق تفاعل ماناخ
116-95	علي عيسى د. راميا سعود د. حسام لايقة	تقدير فعالية مستخلصات الطحلب البني <i>Sargassum vulgare</i> والطحلب الأحمر <i>Laurancia papilosa</i> تجاه الفطر الممرض <i>Aspergillus nigra</i>

144-117	محمد ظاهر العمر د. محمد مضر الخضر	تحضير مرتبطة جديدة من مشتقات الفورفورال وبعض معقداتها المعدنية
160-145	لوقا نعيم موسى هديل سمير برباره	دراسة قابلية الربح للعبة الدولار على البيان التام $K_4$



## طريقة تحليلية لإيجاد معادلات القيود للآلة العشارية المضاعفة بوصلة ثابتة من الطرفين.

ط: بشرى عزيز الحبيب      الدكتور المشرف: مصطفى حسن

كلية: العلوم - جامعة: البعث

### ملخص البحث

من المؤكد أن أهمية تقليل أعمال صيانة الآلات والمحافظة على إمكانية إنجاز نفس الهدف بآلة وزنها أقل وبدون احتكاك تزداد يوماً. إن استخدام المفاصل المرنة في منظومة ما يحقق جميع هذه الفوائد.

في البحث نعتبر منظومة ميكانيكية مستوية مكونة من آلة عشارية مضاعفة بمفاصل دورانية. بعدها، نبدل المفاصل الدورانية بمفاصل عالية المرونة. يقود ذلك لبناء منظومة متينة. من ثم، يهدف البحث بشكل رئيسي إلى بناء خوارزمية رياضية قادرة على حساب معادلات القيود تحليلياً، بغية تعيين الحركة للمنظومة بالنسبة للجملة الثابتة.

### الكلمات المفتاحية :

مفاصل عالية المرونة \_ معادلات القيود \_ آلة عشارية.

## An analytical method to find the restriction equations of the double Ten-Bar Mechanism With fixed ling

### Abstract

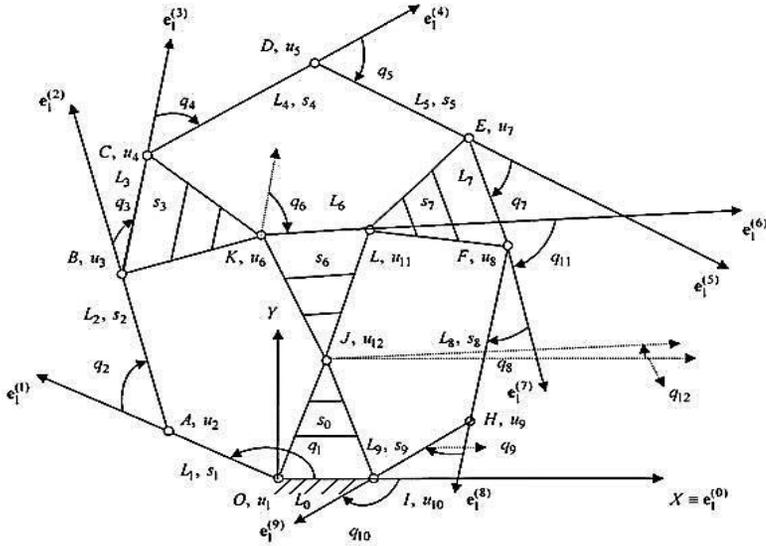
It is sure that the importance of decreasing maintenance and having the same ability to achieve the same goal with low weight and no friction in nowadays artificial applications, is daily increasing. As we use elastic hinges in a system, at least, leads to all of that advantages. We consider a planar mechanical system consisting of double ten bar mechanism with revolute joints. Next, we replace each revolute joint with super elastic hinge. This leads to build a system, strongly recommended, to achieve the same goal using minimum energy, when the main purpose of this paper is to elaborate a mathematical method able to find restriction equations analytically, in order to determine the motion of the system with respect to static coordinate system.

**Key words:** Super elastic hinge - restriction equations-Ten-bar mechanism.

## مقدمة :

لم يكن حتى العام 1994 سوى أعمال تجريبية من قبل العالمين ميدها وهاول؛ فقد أعطى هذان العالمان في عمليهما حلاً تاماً لمسألة تصميم المفصل المرن ولكن بانزياحات صغيرة [1]. بعدها، أنجز الباحثان هاول وميدها في العام 1995 تقريباً لمفصل مرن بربط جزئين صلبين بنابض مناسب، وتم وصف هذا التصميم بوساطة ثابتة [2]. ثم توالى المحاولات الخجولة حتى العام 2006 قام الباحثان حسن وليلوف بوصف منظومة ميكانيكية مستوية بمفاصل تقليدية ثم بمفاصل مرنة، باستخدام نظرية البيان [5]. ونظراً للأهمية الصناعية توالى دراسة الآلات ( الرباعية والخماسية... ) هكذا حتى عام ٢٠١٩ ، حيث قام الباحثان حسن وسالم بدراسة الآلة العشارية المضاعفة وتمكنا من إيجاد مصفوفات التراكيب للآلة وأوصيا بمتابعة طريق الدراسة لإعطاء فكرة كاملة عن الآلة الجديدة في حالاتها الثلاث [6].

وهنا يكمن هدف بحثنا بإكمال المهمة والتوضيح الكامل لطريقة حساب معادلات القيود تحليلياً " للآلة العشارية المضاعفة في الحالة الأولى ( بوصلة ثابتة من الطرفين ) بغية استكمال ما بدأه للحصول على نتائج إضافية دقيقة.

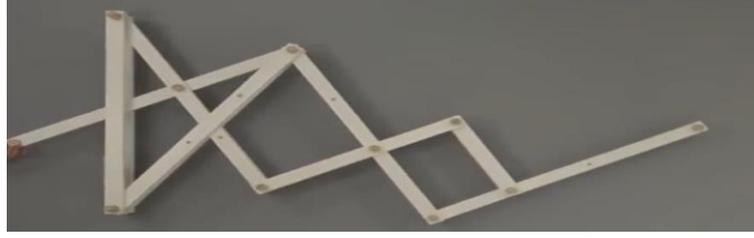


الشكل 1: آلة عشارية بجمالها الإحداثية [5].

## 1- هدف البحث:

إجراء تحليل دقيق لمنظومة مستوية مكوّنة من آلتين عشاريتين وبمفاصل عالية المرونة. أولاً ، يتم بناء مخطط المنظومة المراد دراستها، ثم توجد مصفوفات التركيب ليتم بناءً على ذلك واعتماداً على نظرية البيان، إيجاد موضع نقطة اختيارية من جسم اختياري بالنسبة للجملة الثابتة، عبر طريقة رياضية قادرة على وصف حركة المنظومة قبل وبعد تبديل المفصل الدوراني بالمرن، مستخدمين في ذلك نظرية البيان [4].

يعد ذلك سنقوم بحساب معادلات القيود للآلة المضاعفة لأجل الحالة الأولى (وصلة ثابتة من الطرفين)، بالتالي معرفة الوسطاء المستقلة للحكم على وجود حركة للآلة أو عدمه [7].



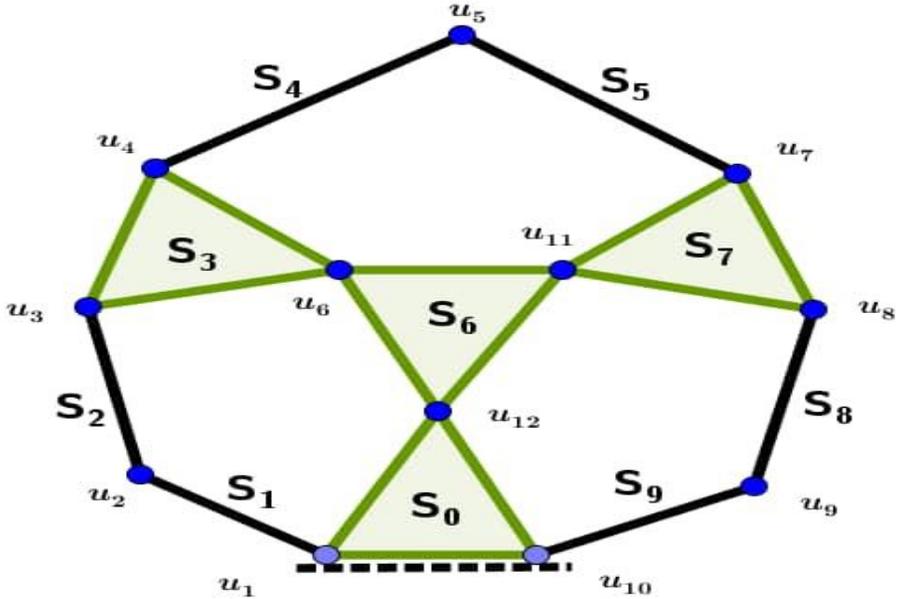
الشكل 2: أحد أشكال الآلة العشارية [6].

## 2- طرائق البحث:

الآلة العشارية: جملة مكونة من عشرة أجسام مرتبطة فيما بينها باثني عشر مفصلاً دوارنياً [6]

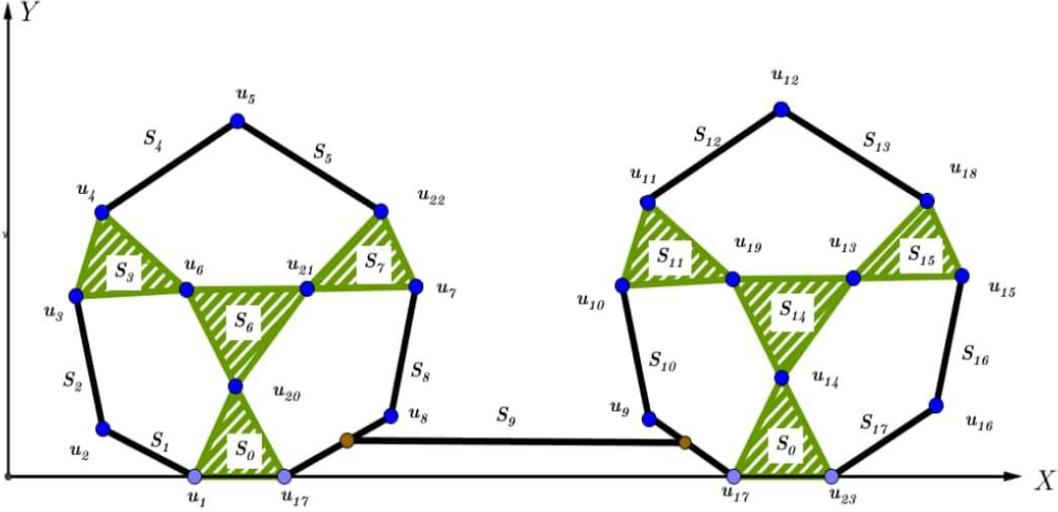
الشكل (3).

يناقش البحث موضوع التحليل الدقيق لمنظومة مستوية مكونة الألتين العشاريتين الشكل (4).

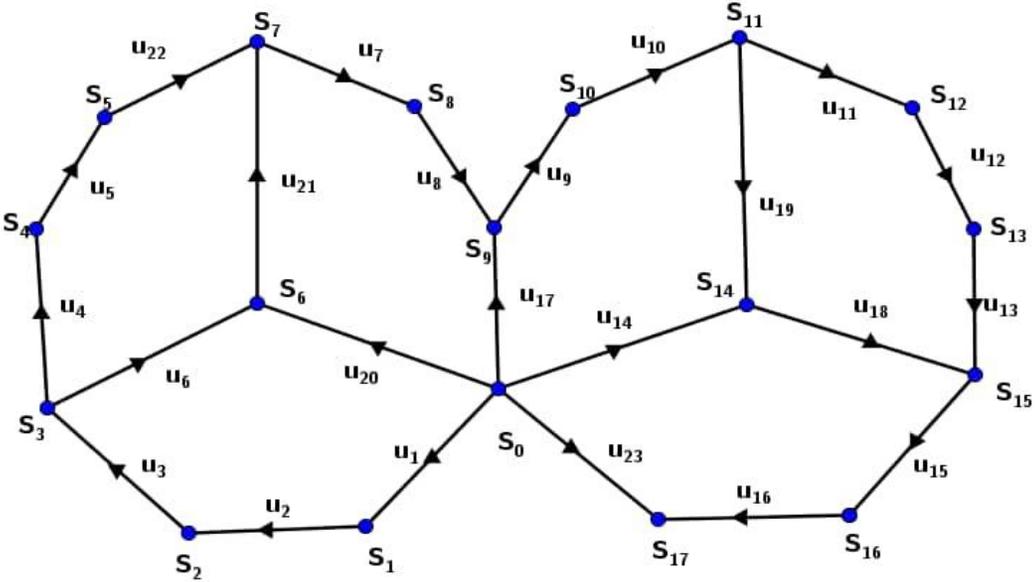


الشكل 3: الآلة العشارية.

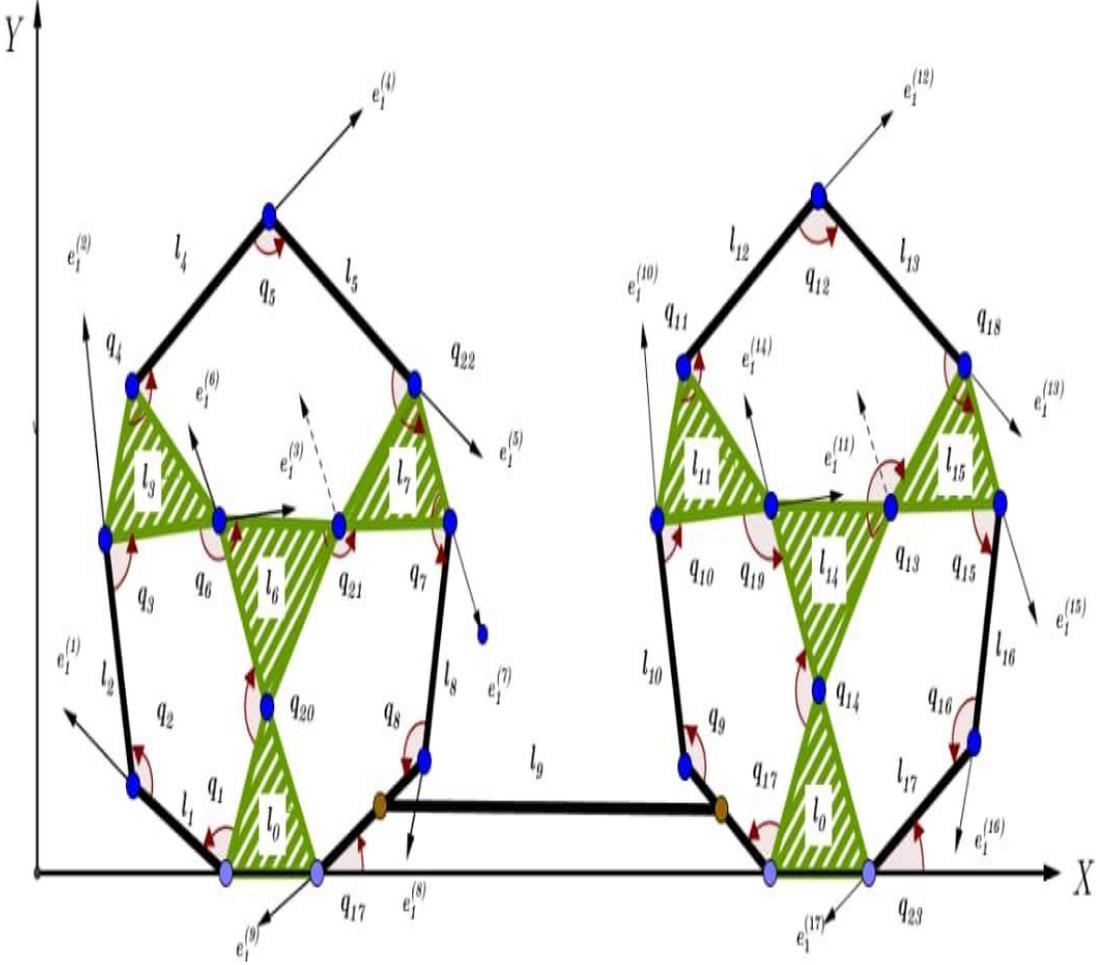
تتولد المنظومة من إضافة آلة عشارية. نرمز للأجسام بالرمز  $S_i$  حيث  $i=0,1,\dots,11$  وللمفصل  $u_i$



الشكل 4 : وصل الآلتين العشاريتين بوصلة ثابتة.



الشكل 5 : مخطط الآلة الجديدة بوصلة ثابتة من الطرفين.



الشكل 6: الآلتين العشاريتين بالجمال الإحداثية.

لنوجد الآن الوسطاء المستقلة للمنظومة المدروسة وذلك انطلاقاً من معادلات القيود.  
الحالة الأولى: (الوصلة ذات مفصلين) كما يلي:

من أجل الطريق المغلق المعين بالضلع  $u_{20}$  والمؤلف من الأقواس:

$u_1, u_2, u_3, u_6, u_{20}$  و الأجسام:  $s_0, s_1, s_2, s_3, s_6$  الشكل (6)، لدينا وسطاء الحركة  
 $q_1, q_2, q_3, q_6, q_{20}$  تربط بينها العلاقات:

$$q_1 + q_2 + q_3 + q_6 - q_{20} = 0 \quad (1)$$

$$\begin{aligned} L_1 \cos(q_1) + L_2 \cos(q_1 + q_2) \\ + L_3 \cos(q_1 + q_2 + q_3) \\ + L_6 \cos(q_1 + q_2 + q_3 + q_6) + \mu = 0 \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} L_1 \sin(q_1) + L_2 \sin(q_1 + q_2) \\ + L_3 \sin(q_1 + q_2 + q_3) + L_6 \sin(q_1 + q_2 + q_3 + q_6) = 0 \end{aligned} \quad (3)$$

من (2) و (3) نجد إن:

$$q_6 = \arctan \left[ \frac{-L_1 \sin(q_1) - L_2 \sin(q_1 + q_2) - L_3 \sin(q_1 + q_2 + q_3)}{-L_1 \cos(q_1) - L_2 \cos(q_1 + q_2) - L_3 \cos(q_1 + q_2 + q_3) - \mu} \right] - q_1 - q_2 - q_3$$

ومن (2) بالتربيع نستنتج أن:

$$\begin{aligned} L_6^2 \cos^2(q_1 + q_2 + q_3 + q_6)^2 = \\ [(-L_1 \cos(q_1)) - (+L_2 \cos(q_1 + q_2) + L_3 \cos(q_1 + q_2 + q_3))]^2, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} L_6^2 \cos^2(q_1 + q_2 + q_3 + q_6)^2 = \\ L_1^2 \cos^2(q_1) + 2L_1 L_2 \cos(q_1) \cos(q_1 + q_2) + \\ 2L_1 L_3 \cos(q_1) \cos(q_1 + q_2 + q_3) + \\ L_2^2 \cos^2(q_1 + q_2) \\ + 2L_2 L_3 \cos(q_1 + q_2) \cos(q_1 + q_2 + q_3) \\ + L_3^2 \cos^2(q_1 + q_2 + q_3) \end{aligned}$$

$$= L_1^2 \cos^2(q_1) +$$

$$\begin{aligned} L_2^2 \cos^2(q_1 + q_2) + L_2 L_3 \cos(2q_1 + 2q_2 + q_3) \\ + L_2 L_3 \cos(q_3) + L_3^2 \cos^2(q_1 + q_2 + q_3) \end{aligned}$$

من (3) بالتربيع نستنتج أن:

$$L_6^2 \sin(q_1 + q_2 + q_3 + q_6)^2 = [(-L_1 \sin(q_1)) - (+L_2 \sin(q_1 + q_2) + L_3 \sin(q_1 + q_2 + q_3))]^2,$$

$$L_6^2 \sin(q_1 + q_2 + q_3 + q_6)^2 = L_1^2 \sin^2(q_1) + 2L_1 L_2 \sin(q_1) \sin(q_1 + q_2) + 2L_1 L_3 \sin(q_1) \sin(q_1 + 2q_2 + q_3) + L_2^2 \sin^2(q_1 + q_2) + 2L_2 L_3 \sin(q_1 + q_2) \cos(q_1 + q_2 + q_3) + L_3^2 \sin^2(q_1 + q_2 + q_3),$$

$$L_6^2 \sin(q_1 + q_2 + q_3 + q_6)^2 = L_1^2 \sin^2(q_1) - L_1 L_2 \cos(2q_2 + q_1) + L_1 L_2 \cos(q_2) - L_1 L_3 \cos(2q_1 + q_2 + q_3) + L_1 L_3 \cos(q_2 + 2q_3),$$

$$L_2^2 \sin^2(q_1 + q_2) - L_2 L_3 \cos(2q_1 + 2q_2 + q_3) + L_2 L_3 \cos(q_3) + L_3^2 \sin^2(q_1 + q_2 + q_3)$$

بالجمع طرفاً لطرف نستنتج أن:

$$L_6^2 = L_1^2 + 2L_1 L_2 \cos(q_2) + L_1 L_3 \cos(q_2 + q_3) + L_2^2 + L_2 L_3 \cos(q_3) + L_3^2$$

من أجل الحلقة المغلقة المعينة بالضلع  $u_{21}$  والمؤلفة من الأقواس:

الشكل  $S_0, S_1, S_2, S_3, S_6, S_7, S_8, S_9$  والأجسام:  $u_1, u_2, u_3, u_6, u_{21}, u_7, u_8, u_{17}$   
 (6) ، لدينا وسطاء الحركة:  $q_1, q_2, q_3, q_6, q_{21}, q_7, q_8, q_{17}$  تربط بينها العلاقات:

$$q_1 + q_2 + q_3 + q_6 + q_{21} + q_7 + q_8 - q_{17} = 0 \quad (4)$$

$$\begin{aligned} &L_1 \cos(q_1) + L_2 \cos(q_1 + q_2) \\ &+ L_3 \cos(q_1 + q_2 + q_3) \\ &+ B \cos(q_1 + q_2 + q_3 + q_6 + b) \\ &+ L_7 \cos(q_1 + q_2 + q_3 + q_6 + q_{21} + b) + L_8 \cos(q_1 \\ &+ q_2 + q_3 + q_6 + q_7 + q_{21} + b) - L_9 \cos(q_{17}) + L_{01} \\ &= 0 \quad (5) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &L_1 \sin(q_1) + L_2 \sin(q_1 + q_2) \\ &+ L_3 \sin(q_1 + q_2 + q_3) \\ &+ B \sin(q_1 + q_2 + q_3 + q_6 + b) \\ &+ L_7 \sin(q_1 + q_2 + q_3 + q_6 + q_{21} + b) + L_8 \sin(q_1 \\ &+ q_2 + q_3 + q_6 + q_7 + q_{21} + b) + L_9 \sin(q_{17}) \\ &= 0 \quad (6) \end{aligned}$$

من (5) و (6) نجد:

$$q_7 = -q_1 - q_2 - q_3 - q_6 - q_{21} - b + \arctan$$

$$\left[ \frac{-L_1 \sin(q_1) - L_2 \sin(q_1 + q_2) - L_3 \sin(q_1 + q_2 + q_3) - B \sin(q_1 + q_2 + q_3 + q_6 + b)}{-L_1 \cos(q_1) - L_2 \cos(q_1 + q_2) - L_3 \cos(q_1 + q_2 + q_3) - B \cos(q_1 + q_2 + q_3 + q_6 + b)} \right]$$

$$\left[ \frac{-L_7 \sin(q_1 + q_2 + q_3 + q_6 + q_{21} + b) + L_9 \sin(q_{17}) - L_{01}}{-L_7 \cos(q_1 + q_2 + q_3 + q_6 + q_{21} + b) + L_9 \cos(q_{17}) - L_{01}} \right]$$

بتربيع العلاقتين (5) و (6) والجمع طرفاً لطرف نستنتج أن:

$$L_8^2 =$$

$$\begin{aligned}
& L_1^2 + L_2^2 + L_3^2 + B^2 + L_7^2 + L_9^2 + L_{O1}^2 + 2L_1L_2 \cos(q_2) + \\
& 2L_1L_3 \cos(q_2 + q_3) \\
& + 2L_1B \cos(q_2 + q_3 + q_6 + b) + 2L_1L_7 \cos(q_2 + q_3 + q_6 + q_{21} \\
& + b) - 2L_1L_9 \cos(q_1 + q_{17}) + 2L_{O1}L_1 \cos(q_1) \\
& + 2L_2L_3 \cos(q_3) \\
& + 2BL_2 \cos(q_3 + q_6 + b) \\
& + 2L_7L_2 \cos(q_3 + q_6 + q_{21} \\
& + b) - 2L_2L_9 \cos(q_1 + q_2 + q_{17}) + 2L_{O1}L_2 \cos(q_1 \\
& + q_2) \\
& + 2BL_3 \cos(q_6 + b) \\
& + 2L_7L_3 \cos(q_6 + q_{21} \\
& + b) - 2L_9L_3 \cos(q_1 + q_2 + q_3 + q_{17}) + 2L_3 \cos(q_1 \\
& + q_2 + q_3) L_{O1} \\
& 2L_7B \cos(q_{21} + b) \\
& - 2L_9B \cos(q_1 + q_2 + q_3 + q_6 + b + q_{17}) + 2L_{O1} B \cos(q_1 + q_2 \\
& + q_3 + q_6 + b) \\
& - 2L_9L_7 \cos(q_1 + q_2 + q_3 + q_6 + q_{21} + b + q_{17}) + 2L_7 \cos(q_1 + q_2 \\
& + q_3 + q_6 + q_{21} + b) L_{O1} - 2L_9L_{O1} \cos(q_{17})
\end{aligned}$$

من أجل الحلقة المعنية ب  $u_{22}$  والمؤلفة من الأقواس:

$s_0, s_1, s_2, s_3, s_4, s_5, s_7, s_8, s_9$  والأجسام  $u_1, u_2, u_3, u_4, u_5, u_{22}, u_7, u_8, u_{17}$

الشكل (6)، لدينا وسطاء الحركة:  $q_1, q_2, q_3, q_4, q_5, q_{22}, q_7, q_8, q_{17}$  تربط بينها العلاقات:

$$q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + q_5 + q_{22} + q_7 + q_8 - q_{17} = 0 \quad (7)$$

$$\begin{aligned} & L_1 \cos(q_1) + L_2 \cos(q_1 + q_2) \\ & + L_3 \cos(q_1 + q_2 + q_3 + c) \\ & + C \cos(q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + c) \\ & + L_4 \cos(q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + q_5 + c) + L_5 \cos(q_1 + q_2 + q_3 + q_4 \\ & + q_5 + q_{22} + c + d) \\ & + D \cos(q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + q_5 + q_{22} + c \\ & + d) + L_8 \cos(q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + q_5 + q_{17} + q_{22} + c + d) + L_9 \cos(q_{17}) + L_{01} \\ & = 0, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} & L_1 \sin(q_1) + L_2 \sin(q_1 + q_2) \\ & + L_3 \sin(q_1 + q_2 + q_3 + c) \\ & + C \sin(q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + c) \\ & + L_4 \sin(q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + q_5 + c) + L_5 \sin(q_1 + q_2 + q_3 + q_4 \\ & + q_5 + q_{22} + c + d) \\ & + D \sin(q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + q_5 + q_{22} + c \\ & + d) + L_8 \sin(q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + q_5 + q_{17} + q_{22} + c \\ & + d) - L_9 \sin(q_{17}) \\ & = 0, \end{aligned} \quad (9)$$

من (8) و (9) نجد:

$$q_{17} = -q_1 - q_2 - q_3 - q_4 - q_5 - q_{22} - c + \arctan ,$$

$$\left[ \frac{-L_1 \sin(q_1) - L_2 \sin(q_1 + q_2) - L_3 \sin(q_1 + q_2 + q_3 + c)}{-L_1 \cos(q_1) - L_2 \cos(q_1 + q_2) - L_3 \cos(q_1 + q_2 + q_3 + c)} \right]$$

$$\left[ \frac{-C \sin(q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + c) - L_4 \sin(q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + q_5 + c)}{-C \cos(q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + c) - L_4 \cos(q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + q_5 + c)} \right]$$

$$\left[ \frac{L_5 \sin(q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + q_5 + q_{22} + c + d) - D \sin(q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + q_5 + q_{22} + c + d) + L_9 \sin(q_{17})}{L_5 \cos(q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + q_5 + q_{22} + c + d) + D \cos(q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + q_5 + q_{22} + c + d) + L_9 \cos(q_{17}) + L_{01}} \right]$$

بتربيع العلاقتين (8) و (9) والجمع طرفاً لطرف نستنتج أن:

$$L_8^2 =$$

$$\begin{aligned} & L_1^2 + L_2^2 + L_3^2 + C^2 + L_4^2 + L_5^2 + L_9^2 + D^2 + L_{01}^2 + \\ & 2L_1L_2 \cos(q_2) + 2L_1L_3 \cos(q_2 + q_3 + c) + 2L_1C \cos(q_2 + q_3 + \\ & q_4 + c) + \\ & 2L_1L_4 \cos(q_2 + q_3 + q_4 + q_5 + c) \cos(q_1) + 2L_1L_5 \cos(q_1 + q_2 + \\ & q_3 + q_4 + q_5 + q_{22} + c + d) \cos(q_1) + 2L_1D \cos(q_2 + q_3 + q_4 + \\ & q_5 + q_{22} + c + d) + 2L_1L_9 \cos(q_1 + q_{17}) + 2L_{01}L_1 \cos(q_1) \\ & + 2L_2L_3 \cos(q_3 + C) \\ & \quad + 2CL_2 \cos(q_3 + q_4 + c) \\ & \quad + 2L_4L_2 \cos(q_3 + q_4 + c + q_5) + 2L_2L_5 \cos(q_3 + q_4 + q_5 \\ & \quad + q_{22} + c + d) \\ & \quad + 2L_2D \cos(q_3 + q_4 + q_5 + q_{22} + c \\ & \quad + d) - 2L_2L_9 \cos(q_1 + q_2 + q_{17}) + 2L_{01}L_2 \cos(q_1 \\ & \quad + q_2) \\ & \quad + 2CL_3 \cos(q_4 + c) - 2L_9L_3 \cos(q_1 + q_2 + q_3 \\ & \quad + q_{17} + c) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & + 2L_3L_4 \cos(q_4 + q_5 + c) + 2L_3L_5 \cos(q_3 + q_4 + q_5 + q_{22} + d) + \\ & 2L_3D \cos(q_4 + q_5 + q_{22} + d) + 2L_3L_9 \cos(q_{17}) \cos(q_1 + q_2 + \\ & q_3 + c) + 2L_{01}L_3 \cos(q_1 + q_2 + q_3 + c) + 2CL_4 \cos(q_5) + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & 2C L_5 \cos(q_5 + q_{22} + d) + 2CD \cos(q_5 + q_{22} + d) - \\
 & 2C L_9 \cos(q_{17} + q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + c) + 2C L_{O1} \cos(q_1 + q_2 + \\
 & q_3 + q_4 + c) + 2L_4 L_5 \cos(q_{22} + d) + 2L_4 D \cos(q_{22} + d) \\
 & + L_9 L_4 \cos(q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + q_5 + q_{17} + c) + L_{O1} L_4 \cos(q_1 + q_2 \\
 & + q_3 + q_4 + q_5 + c) \\
 & D L_9 \cos(q_{17}) \cos(q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + q_5 + q_{22} + c \\
 & + d) + 2L_{O1} D \cos(q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + q_5 + q_{22} + c \\
 & + d) + 2L_9 L_{O1} \cos(q_{17})
 \end{aligned}$$

من أجل الحلقة المعنية بـ  $u_{19}$  والمؤلفة من لأقواس:

$u_{17}, u_9, u_{10}, u_{19}, u_{14}$  والأجسام:  $s_0, s_9, s_{10}, s_{11}, s_{14}$  الشكل (6). لدينا وسطاء

الحركة:  $q_1, q_2, q_{12}, q_4, q_6, q_{14}, q_9, q_{10}, q_{13}, q_7$ ، تربط بينها العلاقات:

$$q_9 + q_{10} + q_{17} + q_{19} - q_{14} = 0 , \quad (10)$$

$$\begin{aligned}
 & L_9 \cos(q_{17}) + L_{10} \cos(q_{17} + q_9) + L_{11} \cos(q_9 + q_{10} + q_{17}) \\
 & + O \cos(q_{14}) + \mu = 0 , \quad (11)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & L_9 \sin(q_{17}) + L_{10} \sin(q_{17} + q_9) + L_{11} \sin(q_9 + q_{10} + q_{17}) \\
 & + O \sin(q_{14}) = 0 , \quad (12)
 \end{aligned}$$

من (11) و (12) نجد إن:

$$q_{14} = \arctan \left[ \frac{-L_9 \sin(q_{17}) - L_{10} \sin(q_{17} + q_9) - L_{11} \sin(q_9 + q_{10} + q_{17})}{-L_9 \cos(q_{17}) - L_{10} \cos(q_{17} + q_9) - L_{11} \cos(q_9 + q_{10} + q_{17}) + \mu} \right]$$

من (11) و (12) بالتربيع والجمع:

$$\begin{aligned}
 L_{11}^2 &= L_9^2 + L_{10}^2 + O^2 + \mu^2 \\
 &+ 2L_{10} L_9 \cos(q_9) + 2L_9 O \cos(q_{17} - q_{14}) + \\
 &+ 2L_{10} O \cos(q_{17} + q_9 - q_{14}) + 2L_{10} \mu \cos(q_{17} + q_9) \\
 &+ 2\mu O \cos(q_{17} + q_9) \cos(q_9 + q_{10} + q_{17})
 \end{aligned}$$

من أجل الحلقة المغلقة المعينة بالضلع  $u_{18}$  والمؤلفة من الأقواس:

والأجسام:  $S_0, S_9, S_{10}, S_{11}, S_{12}, S_{13}, S_{15}, S_{14}$

الشكل (6). لدينا وسطاء الحركة:

تربط بينها العلاقات:

$$q_{17} + q_9 + q_{10} + q_{11} + q_{12} + q_{13} - q_{18} - q_{14} = 0 \quad , \quad (13)$$

$$\begin{aligned} &L_9 \cos(q_{17}) + L_{10} \cos(q_{17} + q_9) \\ &+ E \cos(q_{17} + q_9 + q_{10} + e) \\ &+ L_{12} \cos(q_{11} + q_{17} + q_9 + q_{10} + e) \\ &+ L_{13} \cos(q_{12} + q_{11} + q_{17} + q_9 + q_{10} + e) \\ &+ G \cos(q_{13} + q_{12} + q_{11} + q_{17} + q_9 + q_{10} \\ &+ e) - L_{14} \cos(a - q_{14}) + L_{01} = 0 \quad , \quad (14) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &L_9 \sin(q_{17}) + L_{10} \sin(q_{17} + q_9) \\ &+ E \sin(q_{17} + q_9 + q_{10} + e) \\ &+ L_{12} \sin(q_{11} + q_{17} + q_9 + q_{10} + e) \\ &+ L_{13} \sin(q_{12} + q_{11} + q_{17} + q_9 + q_{10} + e) \\ &+ G \sin(q_{13} + q_{12} + q_{11} + q_{17} + q_9 + q_{10} \\ &+ e) - L_{14} \sin(a - q_{14}) = 0 \quad , \quad (15) \end{aligned}$$

من (14) و (15) نجد:

$$q_{12} = -q_{11} - q_{17} - q_9 - q_{10} - e +$$

$$\arctan \left[ \frac{-L_9 \sin(q_{17}) - L_{10} \sin(q_{17} + q_9) - E \sin(q_{17} + q_9 + q_{10} + e) - L_{12} \sin(q_{11} + q_{17} + q_9 + q_{10} + e)}{-L_9 \cos(q_{17}) - L_{10} \cos(q_{17} + q_9) - E \cos(q_{17} + q_9 + q_{10} + e) - L_{12} \cos(q_{11} + q_{17} + q_9 + q_{10} + e)} \right]$$

$$\left[ \frac{-G \sin(q_{13} + q_{12} + q_{11} + q_{17} + q_9 + q_{10} + e) + L_{14} \sin(a - q_{14})}{-G \cos(q_{13} + q_{12} + q_{11} + q_{17} + q_9 + q_{10} + e) + L_{14} \cos(a - q_{14}) - L_{01}} \right]$$

بتربيع العلاقتين (14) و (15) والجمع طرفاً لطرف

$$L_{13}^2 =$$

$$L_9^2 + L_{10}^2 + E^2 + L_{12}^2 + G^2 + L_{01}^2$$

$$\begin{aligned} &? 2L_{10} L_9 \cos(q_9) + 2E L_9 \cos(q_9 + q_{10} + e) \\ &\quad + 2L_{12} L_9 \cos(q_{11} + q_9 + q_{10} + e) + 2G L_9 \cos(q_{13} \\ &\quad + q_{12} + q_{11} + q_9 + q_{10} + e) + 2L_{14} L_9 \cos(a - q_{17} \\ &\quad - q_{14}) + 2 L_9 \cos(q_{17}) L_{01} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &? 2E L_{10} \cos(q_{10} + e) \\ &\quad + 2L_{12} L_{10} \cos(q_{11} + q_{10} + e) + 2G L_{10} \cos(q_{13} \\ &\quad + q_{12} + q_{11} + q_{10} + e) + 2L_{14} L_{10} \cos(a - q_{14} - q_{17} \\ &\quad - q_9) + 2L_{10} \cos(q_{17} + q_9) L_{01} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &? 2L_{12} E \cos(q_{11}) + 2G E \cos(q_{13} + q_{12} + q_{11}) + 2L_{14} \cos(a - q_{14} \\ &\quad - q_{17} - q_9 - q_{10} \\ &\quad - e) + 2E \cos(q_{17} + q_9 + q_{10} + e) L_{01} \end{aligned}$$

$$+ 2G L_{12} \cos(q_{13} + q_{12})$$

$$\begin{aligned} &+ 2L_{14} L_{12} \cos(a - q_{14} - q_{11} - q_{17} - q_9 - q_{10} \\ &\quad - e) + L_{12} \cos(q_{11} + q_{17} + q_9 + q_{10} + e) L_{01} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &+ 2L_{14} G \cos(a - q_{14} - q_{13} - q_{12} - q_{11} - q_{17} - q_9 - q_{10} \\ &\quad - e) + 2G \cos(q_{13} + q_{12} + q_{11} + q_{17} + q_9 + q_{10} \\ &\quad + e) L_{01} \end{aligned}$$

$$- 2L_{14} L_{01} \cos(a - q_{14})$$

من أجل الحلقة المغلقة المعينة بالضلع  $u_{17}$  والمؤلفة من الأقواس:

$s_0, s_9, s_{10}, s_{11}, s_{12}, s_{13}, s_{15}, s_{16}, s_{17}$  والأجسام:

الشكل (6). لدينا وسطاء الحركة:

$q_{17}, q_9, q_{10}, q_{11}, q_{12}, q_{13}, q_{15}, q_{16}, q_{23}$  ، والتي تربط بينها العلاقات:

$$q_{17} + q_9 + q_{10} + q_{11} + q_{12} + q_{13} + q_{15} + q_{16} - q_{23} = 0 \quad , \quad (16)$$

$$\begin{aligned} &L_9 \cos(q_{17}) + L_{10} \cos(q_{17} + q_9) \\ &+ E \cos(q_{17} + q_9 + q_{10} + e) \\ &+ L_{12} \cos(q_{11} + q_{17} + q_9 + q_{10} + e) \\ &+ L_{13} \cos(q_{12} + q_{11} + q_{17} + q_9 + q_{10} + e) \\ &+ F \cos(q_{18} + q_{12} + q_{11} + q_{17} + q_9 + q_{10} + e + f) \\ &+ L_{16} \cos(q_{15} + q_{18} + q_{12} + q_{11} + q_{17} + q_9 + q_{10} + e \\ &+ f + g) - L_{17} \cos(q_{23}) + L_{01} = 0 \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} &L_9 \sin(q_{17}) + L_{10} \sin(q_{17} + q_9) \\ &+ E \sin(q_{17} + q_9 + q_{10} + e) \\ &+ L_{12} \sin(q_{11} + q_{17} + q_9 + q_{10} + e) \\ &+ L_{13} \sin(q_{12} + q_{11} + q_{17} + q_9 + q_{10} + e) \\ &+ F \sin(q_{18} + q_{12} + q_{11} + q_{17} + q_9 + q_{10} + e + f) \\ &+ L_{16} \sin(q_{15} + q_{18} + q_{12} + q_{11} + q_{17} + q_9 + q_{10} + e \\ &+ f + g) - L_{17} \sin(q_{23}) = 0 \end{aligned} \quad (18)$$

من (18) و(17) نجد:

$$q_{18} = -q_{12} - q_{11} - q_{17} - q_9 - q_{10} - e - f + \arctan$$

$$\left[ \frac{-L_{12} \sin(q_{11} + q_{17} + q_9 + q_{10} + e) - L_{13} \sin(q_{12} + q_{11} + q_{17} + q_9 + q_{10} + e)}{-L_{12} \cos(q_{11} + q_{17} + q_9 + q_{10} + e) - L_{13} \cos(q_{12} + q_{11} + q_{17} + q_9 + q_{10} + e)} \right]$$

$$\left[ \frac{+ L_{16} \sin(q_{15} + q_{18} + q_{12} + q_{11} + q_{17} + q_9 + q_{10} + e + f + g) + L_{17} \sin(q_{23})}{+ L_{16} \cos(q_{15} + q_{18} + q_{12} + q_{11} + q_{17} + q_9 + q_{10} + e + f + g) + L_{17} \cos(q_{23}) - L_{01}} \right]$$

بترتيب العلاقتين (18) و (17) والجمع طرفاً لطرف

$$L_{16}^2 =$$

$$L_9^2 + L_{10}^2 + E^2 + L_{12}^2 + L_{13}^2 + F^2 + L_{17}^2 + L_{01}^2$$

$$\begin{aligned} & ? 2L_{10} L_9 \cos(q_9) + 2E L_9 \cos(q_9 + q_{10} + e) \\ & + 2L_{12} L_9 \cos(q_{11} + q_9 + q_{10} + e) + 2L_{13} L_9 \cos(q_{12} + q_{11} + q_9 \\ & + q_{10} \\ & + e) + 2F L_9 \cos(q_{12} + q_{11} + q_{18} + q_9 + q_{10} + e) + 2L_{17} L_9 \cos(q_{23} \\ & - q_{17}) + 2 L_9 \cos(q_{17}) L_{01} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & ? 2E L_{10} \cos(q_{10} + e) \\ & \quad + 2L_{12} L_{10} \cos(q_{11} + q_{10} + e) + 2L_{13} L_{10} \cos(q_{17} \\ & \quad + q_{12} + q_{11} + e) \\ & \quad + 2F L_{10} \cos(q_{12} + q_{11} + q_{18} + q_{10} + e \\ & \quad + f) + 2L_{17} L_{10} \cos(q_{17} + q_9 \\ & \quad - q_{23}) + 2L_{10} \cos(q_{17} + q_9) L_{01} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & ? 2L_{12} E \cos(q_{11}) + 2L_{13} E \cos(q_{13} + q_{12} + q_{11}) + 2F E \cos(q_{12} \\ & \quad + q_{11} + q_{18} \\ & \quad + f) + 2L_{17} E \cos(-q_{23} + q_{17} + q_9 + q_{10} \\ & \quad + e) + 2E \cos(q_{17} + q_9 + q_{10} + e) L_{01} \\ & \quad + 2L_{13} L_{12} \cos(q_{12}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & + 2F L_{12} \cos(q_{12} + q_{18} \\ & \quad + f) + 2L_{17} E \cos(-q_{23} + q_{17} + q_9 + q_{10} + e) \\ & \quad + 2L_{12} \cos(q_{11} + q_{17} + q_9 + q_{10} + e) L_{01} \end{aligned}$$

$$+2FL_{13}\cos(q_{17} + q_{18} + f) + 2L_{17}L_{13}\cos(-q_{23} + q_{17} + q_9 + q_{10} + q_{11} + q_{12} + e) + 2L_{13}\cos(q_{11} + q_{17} + q_9 + q_{10} + e) L_{01}$$

$$+2L_{17}F\cos\cos((-q_{23} + q_{17} + q_9 + q_{10} + q_{11} + q_{12} + e)) + 2F\cos(q_{18} + q_{12} + q_{11} + q_{17} + q_9 + q_{10} + e + f)L_{01} - 2L_{17}L_{01}\cos(q_{23})$$

نلاحظ الآن ما يلي :

من أجل الطريق المغلق المعين بالضلع  $u_{20}$ : من العلاقتين الثانية والثالثة نحصل على

علاقة بين الوسيطين  $q_2, q_3$  (بالتربيع والجمع)؛ أي  $q_2 = f_1(q_3)$  وبحساب  $\arctan$

$q_{20}$  لنحصل على  $q_6 = f_2(q_3, q_1)$ . وبالتالي بالتعويض في علاقة الوسطاء

نحصل تبعية  $q_{20} \rightarrow q_3, q_1$  ومنه  $q_{20} = f_3(q_3, q_1)$ . فالحلقة الأولى تتعين

بوسيطين وهما:  $q_3, q_1$ .

من أجل الحلقة المغلقة المعينة بالضلع  $u_{21}$ : بنفس الاسلوب السابق نحصل على

العلاقات:  $q_{21} = f_4(q_3, q_1, q_2, q_6, q_{17})$ ,

$q_8 = f_6(q_3, q_1, q_2, q_6, q_7, q_{21})$ ,  $q_7 = f_5(q_3, q_1, q_2, q_6, q_{21})$

فالحلقة تتعين ب الوسطاء:  $q_3, q_1 \cdot q_{17}$ .

- أصبح لدينا حتى الآن الوسطاء:  $q_2, q_6, q_{20}, q_{21} \cdot q_7, q_8$  كل منها تابع

للوسطاء:  $q_3, q_1 \cdot q_{17}$ .

من أجل الحلقة المعنية ب  $u_{22}$ : بنفس الاسلوب السابق نحصل على العلاقات:

$$q_{22} = f_7(q_3, q_1, q_2, q_4, q_5, q_{17})$$

$$q_4 = f_9(q_3, q_1, q_2, q_{17}, q_7, q_8, q_5, q_{22}), q_5 = f_8(q_3, q_1, q_2, q_4, q_{17})$$

فالحلقة تتعين بالوسطاء:  $q_3, q_1 \cdot q_{17}$  أي أن:

$$q_4 = f_9(q_3, q_1, q_{17})$$

من أجل الحلقة المعنية ب  $u_{19}$ : بنفس الاسلوب السابق نحصل على العلاقات:

$$q_{14} = f_{10}(q_9, q_{10}, q_{17})$$

$$q_{10} = f_{11}(q_9, q_{14}, q_{17})$$

$$q_{19} = f_{12}(q_9, q_{17})$$

الحلقة تتعين ب الوسطاء:  $q_3, q_1 \cdot q_{17}, q_9$ .

من أجل الحلقة المغلقة المعنية بالضلع  $u_{18}$  : بنفس الاسلوب السابق نحصل على

العلاقات:

$$q_{11} = f_{13}(q_9, q_{10}, q_{17}, q_{14}, q_{12}, q_{13}, q_{18})$$

$$q_{13} = f_{14}(q_9, q_{10}, q_{17}, q_{11}, q_{12}, q_{14})$$

$$q_{12} = f_{15}(q_9, q_{10}, q_{17}, q_{11}, q_{14}, q_{13})$$

والحلقة تتعين ب الوسطاء:  $q_3, q_1 \cdot q_{17}, q_9, q_{18}$ .

من أجل الحلقة المغلقة المعينة بالضلع  $u_{17}$  بنفس الاسلوب السابق نحصل على

العلاقات:

$$q_{23} = f_{16}(q_9, q_{10}, q_{17}, q_{11}, q_{12}, q_{13}, q_{18})$$

$$q_{16} = f_{17}(q_9, q_{10}, q_{17}, q_{11}, q_{12}, q_{14}, q_{15})$$

$$\cdot q_{15} = f_{18}(q_9, q_{10}, q_{17}, q_{11}, q_{12}, q_{13}, q_{16}, q_{23})$$

والحلقة تتعين بالوسطاء:  $q_3, q_1 \cdot q_{17}, q_9, q_{18}$ .

ينتج مما تقدم أن المنظومة ككل تتعين من خلال الوسطاء المستقلة:  $q_{17}, q_9, q_{18}$ .

$q_3, q_1$ .

## النتائج والمقتحات

أولاً: النتائج:

(1) تم إيجاد أنصاف الأقطار المتجهية لمبادئ الجمل المتماسكة مع أجسام المنظومة بالنسبة للجملة المطلقة وبهذا يتم بسهولة إيجاد موضع أي نقطة من أي جسم ضمن المنظومة المدروسة .

(2) تم دراسة معادلات القيود للآلة ( العشارية المضاعفة بوصلة ثابتة من الطرفين) وتوصلنا إلى أن المنظومة تتحدد بخمس وسطاء مستقلة

(3) تم حساب عدد الوسطاء المستقلة التي تعين موضع أي نقطة من المنظومة (وضع المنظومة) وهي قادرة على الحركة .

ثانياً: المقترحات: نقتح مناقشة المسائل التالية:

(1) التحليل الدقيق لمنظومة مستوية مكونة من الآلتين الرباعية والعشارية، مع مرونة عالية، بوصلة ذات مفصلين.

(2) حساب معادلات القيود للآلة العشارية المضاعفة في الحالات الثلاث:

1. الوصلة ثابتة من الطرفين.
2. ا بوصلة متحركة من طرف.
3. الوصلة متحركة من الطرفين.

المراجع العلمية

[1] L. Howell, A. Midha, Parametric Deflection Approximations for End-Loaded, Large-Deflection Beams in Compliant Mechanisms, *ASME J. Mech. Des*, Vol. 117 (1995), No.1, 156-165

[2] Howell, L. L. A. Midha, Parametric Deflection Approximations for Initially Curved, Large-Deflection Beams in Compliant Mechanisms, *Proceedings of the 1996 ASME Design Engineering Technical Conferences*, DETC96/MECH-1215

[3] Dado, M.H., Variable Parametric Pseudo-Rigid-Body Model for Large Deflection Beams with End Loads, *International Journal of Non-Linear Mechanics*, Vol. 36 (2001), 1123-1133.

[4] ح. مصطفى، 2013 ، "حساب انزياح منظومة مستوية مولدة بالآلة الخماسية مع مرونة عالية-الحالة الثالثة-الوصل بلا مفاصل"، مجلة جامعة البعث، 22ص.

[5] د. مصطفى حسن. التحليل الدقيق لمجموعة مستوية مع مرونة، أطروحة دكتورا ، جامعة صوفيا 2006.

[6] سالم سالم، التحليل الدقيق للآلة العشارية المضاعفة بوصلة ثابتة، بحث منشور،  
مجلة جامعة البعث، 2019.

[7] نعمة، مايا بإشراف د. م. حسن " حساب الانحراف لآلة ناتجة عن دمج آلة  
ستيفنسون مع الآلة الخماسية بمفاصل مرنة بوصلة ذات مفصلين " مجلة جامعة البعث،  
2014.

## التحليل الدقيق للآلة العشارية المضاعفة بوصلة

### ذات مفصلين.

ط. بشرى عزيز الحبيب اشراف : د. مصطفى حسن

علوم البعث

#### ملخص البحث

عمل العلماء على تطوير المواد التي تصنع منها الآلات الميكانيكية وآليات الاتصال بين أجزائها . فكانت المفاصل المرنة حلا" لكثير من مشكلات الآلات التقليدية ذات المفاصل الدورانية.

في البحث نتناول منظومة ميكانيكية مستوية مكونة من آلة عشارية مضاعفة متمفصلة من الطرفين بمفاصل دورانية. نبدل المفاصل الدورانية بمفاصل عالية المرونة ، فيقود ذلك لبناء منظومة متينة.

الهدف الرئيسي للبحث هو بناء خوارزمية رياضية قادرة على حساب معادلات القيود تحليليا" . بغية تعيين الحركة للمنظومة بالنسبة للجملة الثابتة.

#### الكلمات المفتاحية :

منظومة ميكانيكية - آلة عشارية مضاعفة - متمفصلة الطرفين .

## Accurate analysis of double - ten - bar mechanism by a link with tow Joints.

### Abstract

Scientists worked on developing materials, from which mechanical machines are made and communication mechanisms between their parts. Flexible joints were a solution to many of the problems of traditional machines with rotary joints.

In paper, we consider a planar mechanical system, consists of double ten bar mechanism , articulated on both sides by rotary joints with revolute joints .Then, we replace each revolute joint with super elastic one, that Leeds us to strong system.

The main purpose of this paper is to Elaborate a mathematical method able to find restriction equations analytically in order to determine the motion of the system with respect to inertial coordinate system.

**Key words:** Planar Mechanical System - Double Ten - Bar Mechanism - Articulated on Both Sides

## مقدمة :

يعتبر العالمان ميدها وهاول من أعلام هذا المجال، وترتكز طريقتهما على استخدام نظرية الجسم الصلب، التقليدية في تحليل الأجسام المرنة ، وقد عمل العالمان ميدها وهاول بجد في مجال المفاصل المرنة وتمكنا عام 1994 من أن يعطيها حلاً تاماً" لمسألة تصميم المفصل المرن، ولكن بانزيحات صغيرة. وفي العام ١٩٩٥ صمما تمثيلاً قريباً لمفصل مرن بربط جزأين صليبين بنابض مناسب وتم وصف هذا التصميم بوسطاء مستقلة. [1].

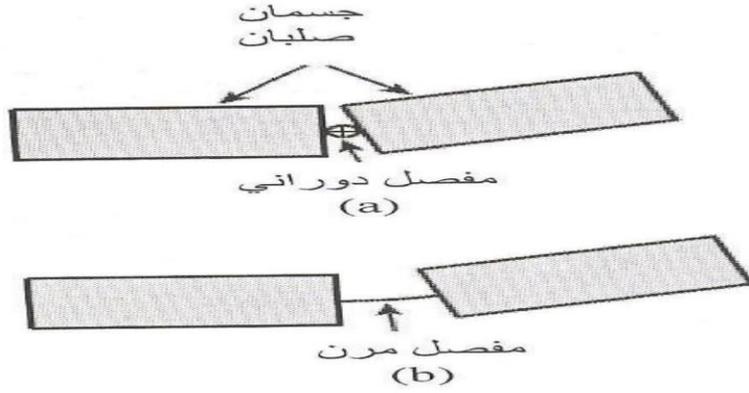
أعطى الباحث دادو نموذجاً متطوراً لتصميم المفصل المرن بانزيحات صغيرة حيث تم وصف التصميم الجديد بوسطاء متحولة فكان أكثر دقة. [3].

استخدم الباحثان كيمبل وتساي مفهوم نقطة الأنعطاف ونتج تصميم أكثر دقة وأقرب إلى النموذج الحقيقي. [2] ، ومن الدراسات الحديثة في هذا المجال ما قام به الباحثان حسن وليلوف حيث وصفا تصميم هذه الآلات عام (٢٠٠٦) بتوابع ناقصية وذلك في حالة توفر نقطة انعطاف وفي حالة عدم توفرها.

بعدها توالى الدراسات منذ عام (٢٠١١) بدءاً "بمنظومة ميكانيكية مستوية مولدة بالآلة الرباعية ثم الخماسية وهكذا حتى عام ٢٠١٩ حيث قام الباحثان حسن وسالم بدراسة الآلة العشارية المضاعفة وتمكنا من إيجاد مصفوفات التراكيب للآلة العشارية البسيطة فقط وأوصيا بمتابعة الدراسة لإعطاء فكرة كاملة عن الآلة المضاعفة الجديدة في حالاتها الثلاث [6].

سنسعى جاهدين لإغناء الموضوع وتوضيح الصورة الكاملة عن الآلة العشارية الجديدة في حالاتها الثلاث عموماً، وفي هذه المقالة سنناقش الآلة العشارية المضاعفة في

حالتها الثالثة ( متمفصلة من الطرفين ) بهدف الحصول على نتائج

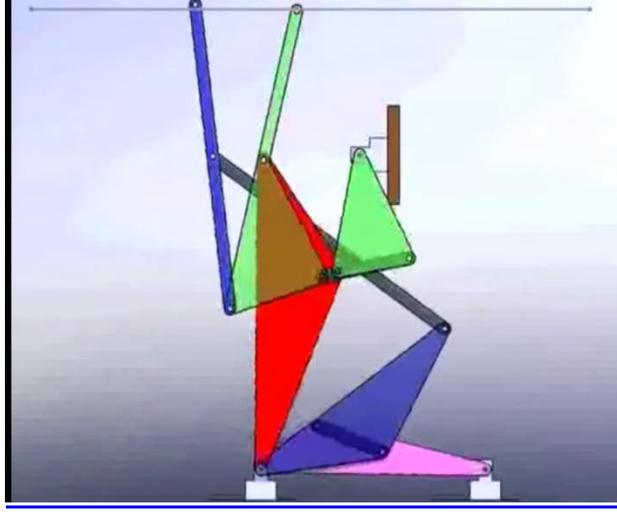


الشكل 1 : المفصل المرن والمفصل التقليدي . [2].

### 1- هدف البحث:

إجراء تحليل دقيق لمنظومة مستوية مكوّنة من ألتين عشاريتين وبمفاصل عالية المرونة، وفق الآتي: يتم أولاً بناء مخطط المنظومة المراد دراستها، ثم نوجد مصفوفات التركيب ليتم بناءً على ذلك واعتماداً على نظرية البيان إيجاد موضع نقطة اختيارية من جسم اختياري بالنسبة للجملة الثابتة ، بواسطة طريقة رياضية قادرة على وصف حركة المنظومة قبل وبعد تبديل المفصل الدوراني بالمرن، كل ذلك باستخدام نظرية البيان [4].

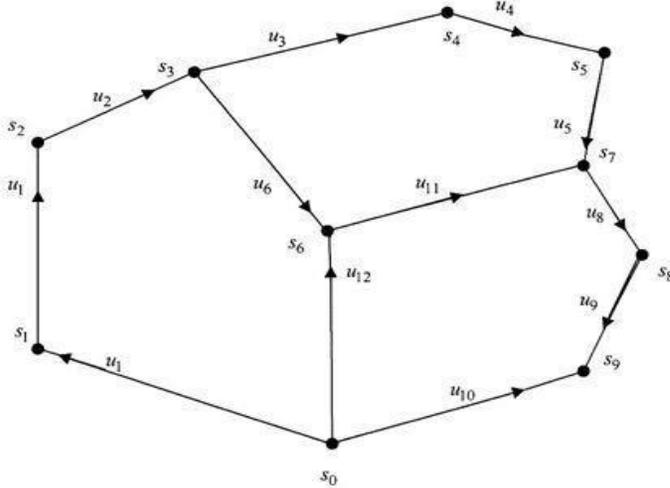
من ثم سنقوم بحساب معادلات القيود للآلة المضاعفة في الحالة الثالثة (متمفصلة من الطرفين) ، ومعرفة الوسطاء المستقلة للحكم على وجود حركة للآلة أو عدمه. [7].



الشكل 2 : أحد أشكال الآلة العشارية. [6].

2- طرق ونتائج البحث: من أجل متطلبات البحث نعرض الآلة العشارية ومخططها.

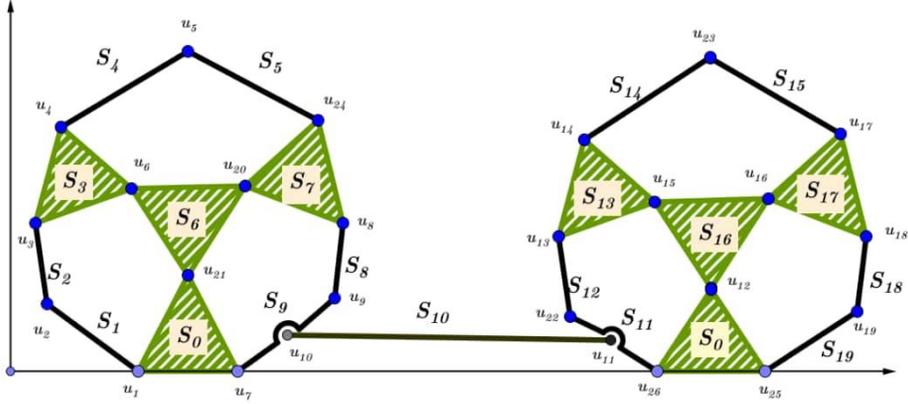
الآلة العشارية: هي جملة مكونة من عشرة أجسام مرتبطة فيما بينها باثني عشر مفصلاً دورانياً [6] الشكل (3).



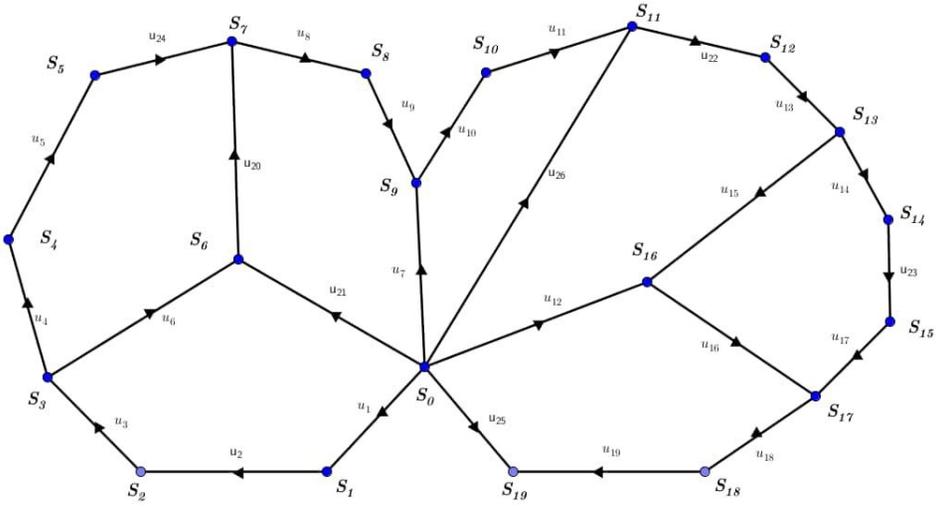
الشكل 3 : مخطط الآلة العشارية.

يناقش البحث التحليل الدقيق لمنظومة مستوية مكونة الآلتين العشاريتين بالحالة الثالثة (متفصلة من الطرفين) الشكل (4).

تتولد المنظومة من إضافة آلة عشارية أخرى. نرسم للأجسام بالرمز  $S_i$  حيث:  
 $u_j$  المفصل  $i = 0, 1, \dots, 11$



الشكل 4 : وصل الآلتين العشاريتين بوحدة متمفصلة من الطرفين



الشكل 5 : مخطط الآلة الجديدة بوحدة متمفصلة من الطرفين .

يتم ترقيم المخطط بحيث تأخذ الأضلاع الهيكلية الأرقام من  $(1, \dots, n)$ ، والأضلاع غير الهيكلية تحمل الأرقام من  $n+1$  وحتى  $m$ . ندعو السلاسل البسيطة التي تربط الرؤوس من الهيكل الشجري بالطرق المباشرة ونرمز لها بـ  $[iS, 0S]$ . نعتبر أن الجسم الثابت في الحركة النسبية بالنسبة للمفصل هو الجسم ذو الرقم الأصغر، وبالتالي يمكننا تعريف تابعين:

$$a=1,2,\dots,m \text{ ، حيث } i+(a) , i-(a)$$

وهنا يعبر التابع  $i+(a)$  عن رقم الجسم الثابت، بينما  $i-(a)$  عن رقم الجسم المتحرك المجاور للثابت.

لأجل النموذج الثالث: عند الوصل بوصلة متمفصلة من الطرفين نحصل على عشرين جسماً مرقم من 0 حتى 19؛ أي أن:  $n=19$  ، وعدد المفاصل: 26  
 $m=$  مرقمة من 1 حتى 26.

يوضح الجدول 1 بداية كل مفصل و نهايته.

التحليل الدقيق للآلة العشارية المضاعفة بوحدة ذات مفصلين.

<b><i>a</i></b>	<b><i>i + (a)</i></b>	<b><i>i - (a)</i></b>
1	0	1
2	1	2
3	2	3
4	3	4
5	4	5
6	3	6
7	0	9
8	7	8
9	8	9
10	9	10
11	10	11
12	0	16
13	12	13
14	13	14
15	13	16
16	16	17
17	15	17
18	17	18
19	18	19
20	6	7
21	0	6
22	11	12
23	14	15
24	0	10
25	0	19
26	0	11







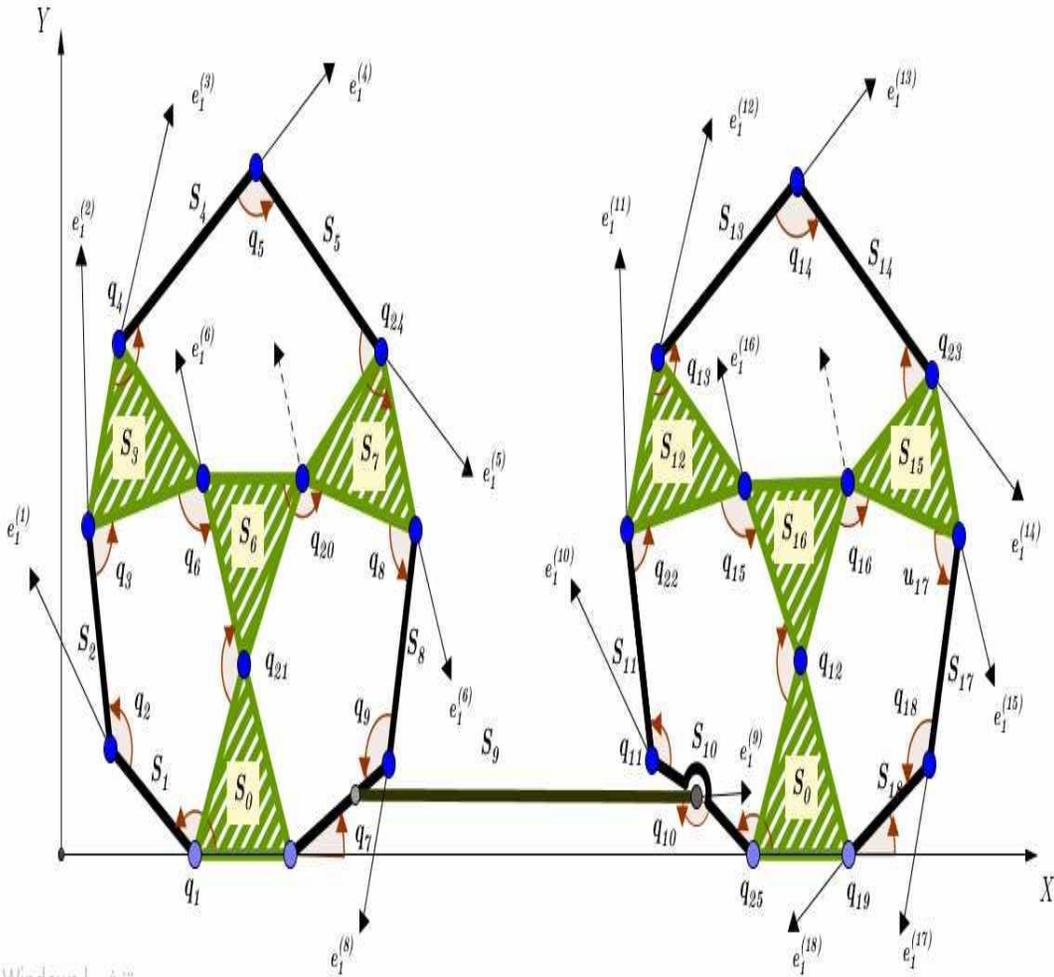
رابعاً أنصاف الأقطار المتجهية [6]:

تعرف لنا العلاقة  $R = -\Psi^{\square} (j + j^*)^t \underline{1}_{n+1}$  نصف القطر المتجهي  $R_i (i=1, \dots, n)$  للنقاط  $C_i$  المثبتة من الأجسام بالنسبة للجملة الإحداثية الثابتة بواسطة المتجهات المفصلية، بالتالي من خلال الإحداثيات المعممة. نحصل على:

R=

	$z_1 + C_{01} - C_{11}$
	$z_1 + C_{01} - C_{11} + z_2 + C_{12} - C_{22}$
	$\sum_{i=1}^3 z_1 + \sum_{i=0}^2 C_{ii+1} - \sum_{i=1}^3 C_{ii}$
	$\sum_{i=1}^4 z_1 + \sum_{i=0}^3 C_{ii+1} - \sum_{i=1}^4 C_{ii}$
	$\sum_{i=1}^5 z_1 + \sum_{i=0}^4 C_{ii+1} - \sum_{i=1}^5 C_{ii}$
$R_1$	$\sum_{i=1}^3 z_1 + z_6 + \sum_{i=0}^2 C_{ii+1} + C_{36} - \sum_{i=1}^3 C_{ii} - C_{66}$
$R_2$	$\sum_{i=7}^9 z_i + C_{70} + C_{87} + C_{98} + C_{97} - C_{99} - C_{88}$
$R_3$	$z_7 + z_9 + C_{70} + C_{98} - C_{97} - C_{99}$
$R_4$	$z_7 + C_{70} - C_{97}$
$R_5$	$z_7 + C_{70} - C_{97} + z_{10} + C_{910} - C_{1010}$
$R_6$	$z_7 + \sum_{i=10}^{11} z_1 + \sum_{i=9}^{11} C_{ii+1} + C_{70} - C_{97} - \sum_{i=10}^{11} C_{ii}$
$R_7$	$z_{12} + z_{13} + z_{15} + C_{012} - C_{1213} + C_{1315} - C_{1612} - C_{1615} - C_{1313}$
$R_8$	$z_{12} + z_{15} + C_{012} + C_{1315} - C_{1612} - C_{1615}$
$R_9$	$z_{14} + C_{1314} - C_{1414} + z_{12} + z_{15} + C_{012} + C_{1315} - C_{1612} - C_{1615}$
$R_{10}$	$z_{12} + z_{16} + z_{17} + C_{1616} + C_{1817} - C_{1612} - C_{1617} + C_{012}$
$R_{11}$	$z_{12} - C_{1612} + C_{012}$
$R_{12}$	$z_{12} + z_{16} + C_{1616} - C_{1612} - C_{1716} + C_{012}$
$R_{13}$	$z_{12} + z_{16} + z_{18} + C_{1616} + C_{1618} - C_{1612} - C_{1716} - C_{1818} + C_{012}$
$R_{14}$	$z_{12} + z_{16} + \sum_{i=18}^{19} z_1 + C_{1616} + C_{1618} + C_{1819} - C_{1612} - C_{1716} - \sum_{i=18}^{19} C_{ii} + C_{012}$
$R_{15}$	
$R_{16}$	
$R_{17}$	
$R_{18}$	
$R_{19}$	

## خامساً معادلات القيود للآلة و الوسطاء المستقلة .



الشكل 6 : الآلتين العشاريتين ( النموذج الثالث ) بالجمل الإحداثية.

نلاحظ الآن ما يلي:

من أجل الطريق المغلق المعين بالضلع  $u_{21}$ : عندئذٍ من العلاقتين الثانية والثالثة نحصل على العلاقة بين الوسيطين  $q_2, q_3$  (بالتربيع والجمع) أي  $q_3 = f_1(q_2)$  وبحساب  $\arctan q_{21}$  نحصل على  $q_{21} = f_2(q_1)$ . وبالتالي بالتعويض في علاقة

الوسطاء نحصل تبعية  $q_6$  لـ  $q_3, q_1$  ؛ أي  $q_6 = f_3(q_3, q_1)$  .. وهكذا نجد أن الحلقة الأولى تتعين بوسيطيين وهما:  $q_2, q_1$  .

من أجل الحلقة المغلقة المعينة بالضلع  $u_{20}$ : عندئذٍ بنفس الأسلوب السابق نحصل على

$$q_8 = f_4(q_{20}, q_3, q_1, q_2, q_6) \quad \text{العلاقات:}$$

$$q_7 = f_5(q_3, q_1, q_2, q_6, q_{20}, q_8, q_9)$$

$$q_{20} = f_6(q_3, q_1, q_2, q_6, q_7, q_8, q_9)$$

فالحلقة تتعين ب الوسطاء:  $q_2, q_1, q_9$  .

هذا الشكل أصبح لدينا حتى الآن الوسطاء:  $q_3, q_6, q_{21}, q_{20}, q_7, q_8$  كل منها تابع

للوسطاء:  $q_2, q_1, q_9$  .

ومن أجل الحلقة المعينة بـ  $u_{24}$  : وعندئذٍ بنفس الأسلوب السابق نحصل على علاقات

من الشكل:

$$q_{24} = f_7(q_3, q_1, q_2, q_4, q_5, q_8, q_9)$$

$$q_4 = f_8(q_3, q_1, q_2, q_7, q_8, q_5, q_{24}, q_9)$$

$$q_5 = f_9(q_3, q_1, q_2, q_4, q_7, q_8, q_{24}, q_9)$$

والحلقة تتعين ب الوسطاء:  $q_2, q_1, q_9$  .

ومن أجل الحلقة المعينة بـ  $u_{25}$ : بنفس الأسلوب السابق نحصل على علاقات من

الشكل:

$$q_{18} = f_{10}(q_{12}, q_{25}, q_{16}, q_{19})$$

$$q_{12} = f_{11}(q_{17}, q_{25}, q_{16}, q_{19})$$

$$q_{16} = f_{12}(q_{12}, q_{25}, q_{18}, q_{19})$$

والحلقة تتعين ب الوسطاء:  $q_2, q_1, q_{19}, q_9, q_{25}$  .

من أجل الحلقة المغلقة المعينة بالضلع  $u_{26}$  : أيضاً بنفس الأسلوب السابق نحصل على

$$q_{11} = f_{13}(q_{26}, q_{10}, q_7) \quad \text{علاقات من الشكل:}$$

$$q_{10} = f_{14}(q_{26}, q_{11}, q_7)$$

$$q_{26} = f_{15}(q_{10}, q_{11}, q_7)$$

والحلقة تتعين ب الوسطاء:  $q_2, q_1 \cdot q_{19}, q_9, q_{25}$ ,

ومن أجل الحلقة المغلقة المعينة بالضلع  $u_{22}$ : كذلك بنفس الاسلوب السابق نحصل

على علاقات من الشكل:

$$q_{15} = f_{16}(q_7, q_{10}, q_{22}, q_{11}, q_{12}, q_{13})$$

$$q_{13} = f_{17}(q_{22}, q_{10}, q_7, q_{11}, q_{12}, q_{15})$$

$$q_{22} = f_{18}(q_{10}, q_7, q_{11}, q_{12}, q_{13})$$

والحلقة تتعين ب الوسطاء:  $q_2, q_1 \cdot q_{19}, q_9, q_{25}$ ,

من أجل الحلقة المغلقة المعينة بالضلع  $u_{23}$ : عندئذٍ بنفس الاسلوب السابق نحصل

على العلاقات:

$$q_{14} = f_{19}(q_{12}, q_{26}, q_{15}, q_{23}, q_{17}, q_{16})$$

$$q_{23} = f_{20}(q_{12}, q_{14}, q_{15}, q_{16})$$

$$q_{17} = f_{21}(q_{26}, q_{12}, q_{15}, q_{16}, q_{23}, q_{14})$$

والحلقة تتعين بالوسطاء:  $q_2, q_1 \cdot q_{19}, q_9, q_{25}$ ,

مما تقدم ينتج أنّ المنظومة ككل تتعين من خلال الوسطاء المستقلة:

$$q_2, q_1 \cdot q_{19}, q_9, q_{25},$$

## نتائج البحث:

- 1) تم وصل آلتين عشاريتين بوصلة متحركة من الطرفين وإيجاد مخطط الآلة الجديدة ثم حساب مصفوفات التراكيب للجملة المضاعفة .
- 2) تم إيجاد أنصاف الأقطار المتجهية لمبادئ الجمل المتماسكة مع أجسام المنظومة بالنسبة للجملة المطلقة وبهذا يتم بسهولة إيجاد موضع أي نقطة من أي جسم ضمن المنظومة المدروسة .
- 3) تم دراسة معادلات القيود للآلة ( العشارية المضاعفة بوصلة متحركة من الطرفين) وتوصلنا إلى أن المنظومة تتحدد بخمسة وسطاء مستقلة .
- 4) تم حساب عدد الوسطاء المستقلة التي تعين موضع أي نقطة من المنظومة (وضع المنظومة) .

## مسائل للمناقشة:

- 1) التحليل الدقيق لمنظومة مستوية مكونة من الآلتين الخماسية والعشارية، مع مرونة عالية، بوصلة متحركة من الطرفين.
- 2) حساب معادلات القيود للآلة العشارية المضاعفة في حالة ( الوصلة متحركة من طرف) .
- 3) التحليل الدقيق لمنظومة مستوية مكونة من الآلتين السداسية والعشارية، مع مرونة عالية، بوساطة وصلة صلبة ومفاصل دوارنية وهنا نميز ثلاث حالات للوصل: (الوصلة ثابتة من الطرفين، الوصلة ذات مفصل واحد، الوصلة ذات مفصلين).

المراجع العلمية

[1] L. Howell, A. Midha, Parametric Deflection Approximations for End-Loaded, Large-Deflection Beams in Compliant Mechanisms, *ASME J. Mech. Des*, Vol. 117 (1995), No.1, 156-165

[2] Her, I., A. Midha., A Compliance Number Concept for Compliant Mechanisms, and Type Synthesis", *ASME J. Mechanisms Transmissions Automat. Design*, Vol. 109, (1987) 348-355

[3] Dado, M.H., Variable Parametric Pseudo-Rigid-Body Model for Large Deflection Beams with End Loads, *International Journal of Non-Linear Mechanics*, Vol. 36 (2001), 1123-1133.

[4] ولاء شاهين، " التحليل الدقيق للآلة السباعية المضاعفة بوصلة ثابتة"، بحث

منشور، مجلة جامعة البعث ، ٢٠١٦.

[ 5 ] مصطفى حسن. التحليل الدقيق لمجموعة مستوية مع مرونة، أطروحة دكتورا ،

جامعة صوفيا 2006.

[6] .مصطفى حسن، سالم سالم، " دراسة منظومة من الآلات ذات المفاصل الدورانية

فقط" ،رسالة ماجستير ،جامعة البعث ، ٢٠١٩

[7] مصطفى حسن ، وليد حمدان ، دراسة حول آلة ستيفنسون المضاعفة بوصلة ذات

مفصلين) ،مجلة جامعة البعث ، ٢٠١٤ .

## دراسة حركية أسترة الأحماض الدسمة الموجودة في

### مزيج من زيت النخيل والقطن

هبة حذيفة ناصيف<sup>\*</sup>، ريم هاني ظليمات<sup>\*\*</sup>، صبا أحمد ناصيف<sup>\*\*\*</sup>

#### مُلخَص البَحْث

أدى تزايد الاهتمام الاقتصادي والبيئي إلى استخدام الزيوت النباتية في إنتاج الوقود الحيوي كبديل صديق للبيئة مقارنة بالوقود الأحفوري، ونظراً لاحتواء الزيوت النباتية على نسبة من الأحماض الدسمة التي لا بُدَّ من الاستفاد منها لزيادة المردود، توجّه هذا البحث لدراسة حركية أسترة الأحماض الدسمة الحرّة في مزيج من زيت (النخيل/القطن) وينسب مُختلفة من الميثانول عند درجات حرارة مُختلفة وبوجود حمض الكبريت كحفّاز، فكانت الشروط المُثلى لتحوّل الأحماض الدسمة إلى الأسترات المُوافقة خلال زمن أقل عند نسبة الميثانول إلى الزيت (1:3) وبتركيز حفّاز 5% وزناً وعند  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . كما حُدد ثابت سرعة تفاعل الأسترة المباشرة وهو تفاعل من المرتبة الأولى بالنسبة للزيت  $k_1 = 7.53 \times 10^{-2}\text{ s}^{-1}$  وكانت الطاقة التنشيطية  $E_a = 36.758\text{ kJ/mol}$ .

الكلمات المفتاحية: حركية، أسترة، حمض الكبريت، زيت بذر القطن، زيت النخيل.

(\* طالبة ماجستير كيمياء فيزيائية في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سوريا

(\*\*) دكتورة في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سوريا

(\*\*\*) دكتورة في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سوريا

# A Kinetic Study of Fatty Acid Esterification in a Blend of Palm and Cottonseed Oils.

Heba Huzaifa Nassif\*, Reem Hani Tulaimat\*\*,  
Seba Ahmad Nassif\*\*\*

## Abstract

The increasing economic and environmental interest has led to the use of plant oils in biofuel production as an environmentally friendly alternative to fossil fuels. Given that plant oils contain a percentage of fatty acids that must be utilized to enhance efficiency, this research aimed to study the kinetics of free fatty acids esterification in a blend of (palm/cotton) oil with varying ratios of methanol at different temperatures and in the presence of sulfuric acid as a catalyst. The optimal conditions for the conversion of fatty acids into corresponding esters were found to be with a methanol-to-oil ratio of (1:3), a 5% catalyst concentration, and a temperature of 60 C°.

Furthermore, the rate constant for the direct esterification reaction, which is a first-order reaction concerning the oil, was determined to be  $k_1=7.53 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , and the activation energy ( $E_a$ ) was calculated to be 36.758 kJ/mol.

**Keywords: Kinetics, Esterification, Sulfuric Acid, Cottonseed oil. Palm oil.**

\*) Physical Chemistry Master Student – Department of Chemistry – Faculty of Science – Albaath University – Homs - Syria

\*\*\*) Professor – Department of Chemistry – Faculty of Science – Albaath University – Homs - Syria

\*\*\*\*) Professor – Department of Chemistry – Faculty of Science – Albaath University – Homs - Syria

## ١. مقدمة:

مُنذ بداية القرن الحادي والعشرين، واجهت البشرية تحديات عديدة تضمنت ديمومة الطاقة وتزايد المشكلات البيئية، إلى جانب الارتفاع الكبير في أسعار الوقود الأحفوري [١]. كما شهد استهلاك الوقود زيادة ملحوظة في السنوات الأخيرة، حيث يُستخدم قطاع النقل حوالي 32% من إجمالي الوقود الأحفوري العالمي [٢]. الأمر الذي فاقم مشكلة الاحتباس الحراري نتيجة انبعاث الغازات السامة من وسائل النقل. والذي أدّى إلى ازدياد الحاجة إلى البحث عن الوقود البديل ومصادر مُتجددة للطاقة [٣].

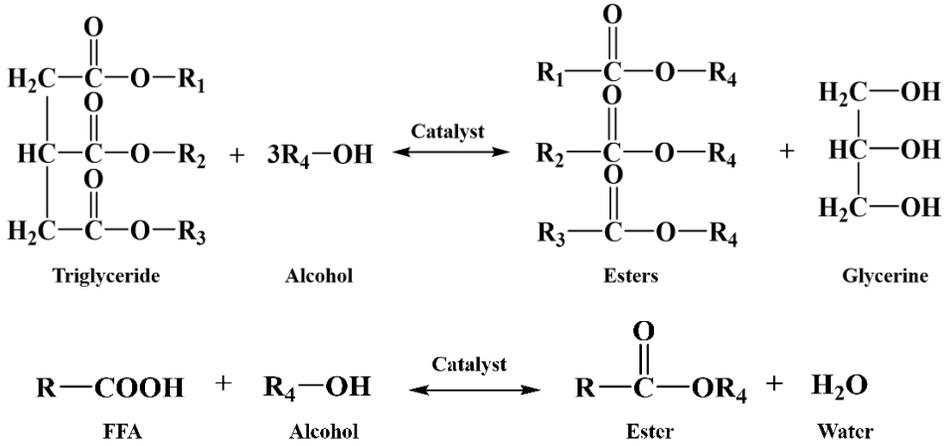
خَصَّع الوقود عبر تاريخه للكثير من عمليات البحث والتطوير التي ركّزت على تخفيض الانبعاثات والعمل على تقليل التكلفة الاقتصادية للوقود [٤]. وقد تمّ تقديم العديد من الاقتراحات للحصول على مصادر محلية للوقود تعتمد على مدى توافرها وفعاليتها استخدامها وضمان اعتبارها كوقود نقي صديق للبيئة [٥]. فكان الديزل الحيوي المُستخرج من مصادر حيوية الحل الأمثل نظراً لارتفاع أسعار البترول [٦]. حيث يُمكن أن نعرّف الديزل الحيوي بأنه أسترات ألكيلية أحادية من أحماض دسمة طويلة من الزيوت النباتية أو الدهون الحيوانية [٧]. يُعدّ الديزل الحيوي بديلاً صديقاً للبيئة وخياراً ملائماً لاستخدامه في مُحركات الديزل نظراً لتشابه خصائصه الكيميائية والفيزيائية مع الديزل البترولي [٨] إضافةً إلى كونه يتمتع بالكثير من المزايا مثل تكلفته المُنخفضة وقابليته للتجدد [9] وغير سام فهو لا يحتوي على مركبات عطرية ويحتوي على نسبة ضئيلة من الكبريت كما يحتوي على نسبة من الأكسجين تتراوح بين (10 – 11%) وزناً مما يدعم الاحتراق التام [١٠] الأمر الذي شجع على استخدامه في السنوات الأخيرة. تُعتبر أندونيسيا الدولة الرائدة في إنتاج الديزل الحيوي في العالم، يليها الولايات المتحدة والبرازيل وألمانيا وفرنسا والأرجنتين، مُعتمدين على مصادر مُختلفة للمواد الأولية المُستخدمة في إنتاجه، مثل فول الصويا والذرة في الولايات المتحدة، ويزور اللفت في أوروبا. وفي آسيا، كان زيت النخيل هو المادة الأولية البارزة في إنتاج الوقود الحيوي [١١،١٢].

يحتوي زيت النخيل على نسبة مرتفعة من الأحماض الدسمة المشبعة، وهذا يجعله مادة أولية جيدة لاصطناع الديزل الحيوي بثبات تأكسدي جيد [١٣]، ولكن أحد عيوب استخدام زيت النخيل هو انخفاض نسبة الأحماض الدسمة غير المشبعة فيه، مما يتسبب في تجمده عند درجات الحرارة المنخفضة. ونتيجة لذلك، يواجه ديزل زيت النخيل صعوبة في التدفق داخل المحركات [٨]. لذلك، قام الباحثون بإضافة مضادات تأكسد صناعية إلى الوقود الحيوي الناتج من أجل تحسين خصائصه [١٤].

في حين يحتوي زيت القطن على نسبة مرتفعة من الأحماض الدسمة غير المشبعة (حمض اللينوليك) الذي يمكن بدوره أن يحسن من الخصائص التدفقية لديزل زيت القطن عند درجات الحرارة المنخفضة وبالتالي يمكن أن يكون أفضل لوسائل النقل من ديزل زيت النخيل، إلا أن ضعف ثباتيته التأكسدية حد من استخدامه كوقود [١٥].

من الواضح أن الخصائص التدفقية للديزل الحيوي المستخرج من زيت القطن تفوق تلك التي يتمتع بها الديزل الحيوي المشتق من زيت النخيل. زيادةً على ذلك، يتمتع ديزل زيت النخيل بثباتية تأكسدية أفضل من ديزل زيت القطن، فكان الهدف من البحث إنتاج ديزل حيوي يتمتع بمواصفات جيدة عن طريق مزج الزيتين مع بعضهما البعض بالاعتماد على زيادة نسبة الأحماض الدسمة الحرة في النموذج الزيتي الجديد واستخدام عوامل مختلفة لتحسين خصائص الديزل الحيوي الناتج وذلك في وقت قصير.

يتم إنتاج الديزل الحيوي من خلال تفاعل الأسترة التبادلية للغليسريدات الثلاثية، أو من خلال الأسترة المباشرة للأحماض الدسمة الحرة باستخدام حفازات حمضية أو قلووية أو أنزيمات [١٦]. تتم معالجة الزيوت التي تحتوي على نسبة مرتفعة من الأحماض الدسمة الحرة باستخدام حفازات حمضية. الأمر الذي سيؤدي إلى تزامن تفاعلي الأسترة المباشرة والتبادلية [١٧]. في هذه الحالة، تظهر أهمية الأسترة المباشرة؛ لأنها تعمل على زيادة مردود الديزل الحيوي. كما من المهم تجنب استخدام الحفازات القلووية مع الزيوت الحمضية بسبب تشكل كميات كبيرة من الصابون كمنتج ثانوي أثناء عملية الإنتاج [١٨].



حيث:

$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$  تعود لأي سلسلة كربونية.

دُرس في هذا العمل حركية الأسترة المباشرة للأحماض الدسمة الحرة بوجود الغليسيريدات في مزيج من الزيوت الحمضية المكونة من (زيت النخيل 50v-زيت القطن 50v) وباستخدام كميات مختلفة من الميثانول وبوجود نسب مختلفة من حمض الكبريت كحفاز وذلك خلال أزمنة مختلفة، حيث أظهرت الدراسات أن حمض الكبريت لديه فاعلية جيدة في تفاعلات الأسترة المباشرة للزيوت المختلفة. وهذا ما يميزه عن الأحماض الأخرى، سواء كانت عضوية أو غير عضوية [19].

## 2. هدف البحث وأهميته:

تتميز سوريا بزراعة القطن في المناطق الشمالية الشرقية منها، ومع زيادة مساحة الأراضي المزروعة، تستطيع البلاد تلبية احتياجاتها من زيت بذور القطن وذلك لكونها دولة نامية، وبالتالي يُمكن استخدام هذا الزيت في إنتاج الديزل الحيوي. تُهدف هذه الدراسة إلى استخدام زيت النخيل المعدل بزيت القطن لإنتاج الديزل الحيوي بشروط جيدة. وتتم هذه العملية من خلال دراسة حركية تفاعل اصطناع الديزل الحيوي، بالاعتماد على تغيير مجموعة من العوامل مثل نسبة الكحول إلى الزيت وكمية الحفاز المستخدم ودرجة الحرارة وتأثيرها على سرعة التفاعل.

### ٣. الجزء العملي:

#### ٣,١. الأجهزة المستخدمة في التوصيف:

##### ٣,١,١. جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR):

سُجّلت أطياف الأشعة تحت الحمراء بواسطة جهاز (FT-IR-4100 type A) من شركة (Jasco) بمجال قياس من  $(400-4000 \text{ cm}^{-1})$  وباستخدام طريقة أقراص بروميد البوتاسيوم التي تُستخدم بشكل واسع لتحليل العينات الصلبة والسائلة.

##### ٣,١,٢. جهاز كروماتوغرافيا غازية مع طيف كتلة (GC-MS):

أُستعمل جهاز الكروماتوغرافيا الغازية في التحليل الكمي للمواد المتفاعلة. اسم الجهاز وطرازه: (Thermo Trace GC-MS).

#### ٣,٢. المواد والأدوات المستخدمة في التحضير:

##### ٣,٢,١. المواد المستخدمة:

- زيت بذور القطن وزيت النخيل تمّ الحصول عليها من السوق المحلي في حمص.
- الميثانول من شركة (MERCK) بنقاوة (99%).
- حمض الكبريت ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) من شركة (CARLO ERBA) بنقاوة (97%).
- هيدروكسيد البوتاسيوم من شركة (EKA) بنقاوة (85.5%).
- فينول فتالئين.

##### ٣,٢,٢. الأدوات المستخدمة:

- ميزان تحليلي حساس بدقة تصل إلى (0.0001gr).
- ميزان حرارة لمراقبة درجة حرارة التفاعل.
- سخّان مزوّد بمحرك مغناطيسي.

- فرن تجفيف كهربائي.
- مضخة مائية موصولة بمكثف عكوس.
- حوجلة زجاجية ثنائية المآخذ سعة (250 ml).
- قمع فصل زجاجي سعة (100 ml).
- مجموعة من الأدوات الزجاجية والمخبرية المختلفة.

### 3,3. طريقة العمل:

#### 3,3,1. تحضير المزيج الزيتي:

مُزج زيت النخيل والقطن بنسبة (50v/50v) وللحصول على مزيج متجانس منه تمّ التحريك بواسطة مُحرك مغناطيسي لمدة ساعتين، مع التسخين للدرجة  $100\text{ C}^\circ$  وذلك للتخلص من الماء الموجود فيه. ومن ثمّ حُدّدت بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية ومُحتوى مزيج الزيت (قطن - نخيل) باستخدام جهاز الكروماتوغرافيا الغازية [20].

#### 3,3,2. أسترة الأحماض الدسمة في مزيج الزيت:

أجري تفاعل الأسترة المباشرة (Esterification) باستخدام حوجلة ثنائية المآخذ، دائرية التقرُّر ذو سعة (250 ml) وُصل أحد المآخذين بمُبرد عكوس من الأعلى للتقليل من خسارة الميثانول المُتبخّر. أمّا المآخذ الثاني فترك ليتم من خلاله إضافة المواد الكيميائية ولِسحب القطفات.

وُضعت الحوجلة الحاوية على الزيت فقط في حمام مائي كما في الشكل (1) وسُخّن الزيت إلى درجة الحرارة المطلوبة وعندها أُضيف مزيج الميثانول والحفّاز.

وبما أنّ كُلاً من الميثانول والزيت لا يمتزجان جيداً مع بعضهما البعض تمّ تطبيق تحريك مغناطيسي بسرعة تساوي (600 rpm) طوال فترة التفاعل لضمان كفاءة الامتزاج [21]. ثمّ تمّ سحب قطفات، حجم كل منها (2 ml) خلال فترات زمنية مختلفة وذلك عند (0 - 5 - 10 min) وبعدها قطعة كل (10 min) حتى الوصول إلى (120 mins)، بمُجرد سحب العينة

من مزيج التفاعل تُغسل بالماء وذلك للعمل على إيقاف التفاعل ولتسهيل عملية الفصل. تُركت القطفات لترقد مدة 30 min لتحسين عملية الفصل. وبعدها تُؤخذ عينة صغيرة من الطبقة العلوية (الطبقة الزيتية).



الشكل (1) صورة توضيحية لجملة تفاعل أسترة الأحماض الدسمة

ولإجراء المعايرة تُخفف العينة بإضافتها إلى مزيج من الإيثير الإيثيلي والإيثانول (50% حجماً). ويُستخدم في المعايرة الفينول فيثالين كمُشعر.

تمّ حساب قيمة الرّقم الحمضي ( $A_V$ ) ومعايرتها بمحلول من KOH بتركيز (0.02 N) وفق الطرق المعيارية (AOCS Ca 5a-40). سجّل حجم KOH اللازم لظهور اللون الورد في العينة [٢٢]. ومن ثمّ تمّ حساب نسبة التحوّل من خلال القانون التالي:

$$P\% = \frac{A_{V_0} - A_V}{A_{V_0}} \times 100$$

P: نسبة التحوّل.

$A_{V_0}$ : الرّقم الحمضي في اللحظة  $t_0$  (قبل إجراء التفاعل).

٣,٣,٣. دراسة بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمزيج الزيت النقي:

٣,٣,٣,١. قيمة الرقم الحمضي ( $A_v$ ):

الرقم الحمضي هو عدد ميلي غرامات من (KOH) اللازمة لتعديل الأحماض الدسمة الحرة الموجودة في (1 g) من المادة الدسمة [١٨].

$$A_v = \frac{56.1 \times N \times (V_S - V_B)}{w} \quad (1)$$

$V_S$ : الحجم اللازم من KOH لمعايرة العينة (Sample) ويُقدَّر بالـ (ml).

$V_B$ : الحجم اللازم من KOH لمعايرة الشاهد (Blank) ويُقدَّر بالـ (ml).

N: نظامية محلول KOH.

w: وزن العينة وتُقدَّر بالـ (g).

56.1: الكتلة المولية لهيدروكسيد البوتاسيوم وتُقدَّر بـ (g/mol).

٣,٣,٣,٢. نسبة الأحماض الدسمة الحرة (FFA%):

تُحدد نسبة الأحماض الدسمة الحرة وذلك بالنسبة لحمض الأوليك وفق القانون التالي [٢٣]:

$$FFA \% = \frac{N \times (V_S - V_B)}{w} \times 28.2 \quad (2)$$

N: نظامية محلول KOH.

٣,٣,٣,٣. قياس الكثافة:

يتم ذلك باستخدام مقياس بكنومتر ومن ثم تُطبق علاقة الكثافة التالية [٢٤]:

$$\rho = \frac{m_0 - m_e}{V} \quad (3)$$

$m_0$ : كتلة البكنومتر والعينة السائلة المراد قياس كثافتها.

$m_e$ : كتلة البكنومتر وهو فارغ.

V: حجم البكنومتر.

### ٣,٣,٣,٤. قياس اللزوجة:

يُضاف إلى مقياس اللزوجة الفسكومتر الحجم اللازم من المحلول المراد حساب لزوجته ويُوضع في حمام مائي مع التحريك عند  $40\text{ C}^\circ$ ، ويُقاس الزمن اللازم لمرور المحلول ضمن المقياس ومن ثم يُضرب بثابت الجهاز ليتم الحصول على قيمة اللزوجة اعتماداً على العلاقة التالية:

$$C = Q \times T \quad (4)$$

Q: ثابت الجهاز ويساوي 0.094235 وذلك عند الحرارة  $40\text{ C}^\circ$ .

T: الزمن اللازم لمرور المحلول بين الانتفاخين.

### ٣,٤. النتائج والمناقشة:

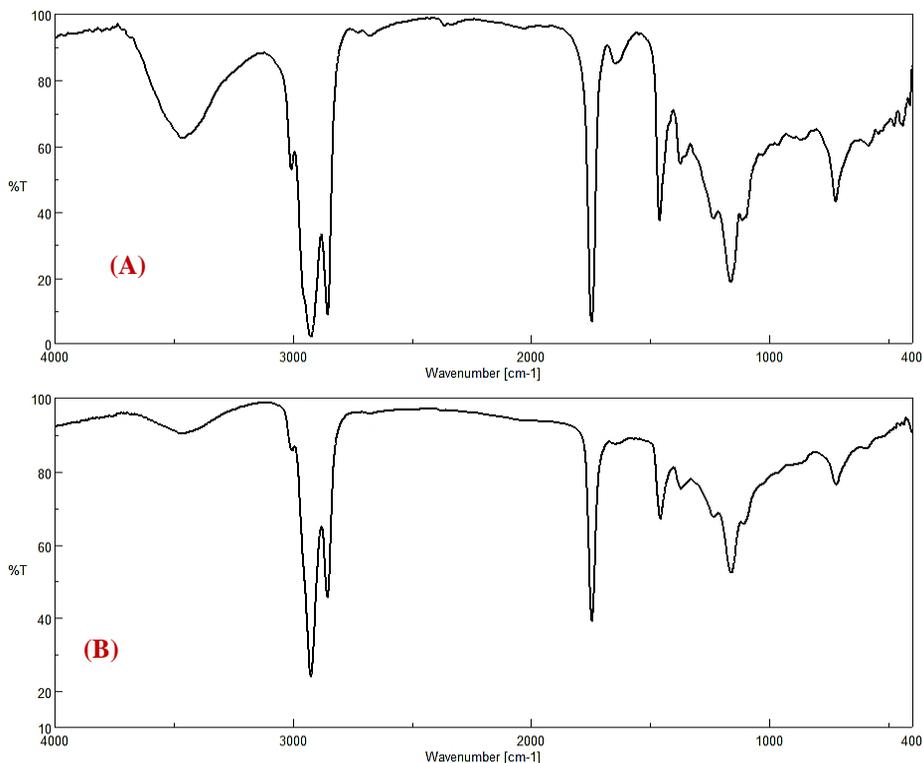
#### ٣,٤,١. طيف FT-IR للمزيج الزيتي Mix(PO-CSO) ونواتج أسترة

##### الأحماض الدسمة:

يُظهر طيف IR للمزيج الزيتي ونواتج أسترة الأحماض الدسمة في الشكل (2) وجود تطابق في عُصابات الزمر الوظيفية ويعود سبب ذلك إلى كون المزيج الزيتي ونواتج أسترة الأحماض الدسمة الحرّة لهما الزمر الوظيفية نفسها كما هو موضح في الجدول (1).

الجدول (1) قيم العدد الموجي لبعض الزمر الوظيفية لكل من المزيج الزيتي ونواتج أسترة الأحماض الدسمة الحرّة

العدد الموجي $\text{cm}^{-1}$		الرابطة
نواتج الأسترة	المزيج الزيتي	
3641.6	3469.31	O-H
2925.48	2925.48	C-H
1745.26	1746.23	C=O
1640.16	1647.88	C=C



الشكل (2): الطيف (A) طيف الأشعة تحت الحمراء للمزيج الزيتي المُحضّر/ الطيف (B) طيف الأشعة تحت الحمراء لنتاج أسترة الأحماض الدسمة الحرة

### ٢, ٤, ٣. تعيين الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمزيج الزيتي المُحضّر:

حُدثت قيم الكثافة واللزوجة لكل من زيت النخيل وزيت بذور القطن ، وفُورنت بقيمة الكثافة واللزوجة لمزيج الزيت الحمضي المُؤلف منهما، حيث تميّز مزيج الزيت الحمضي بلزوجة أفضل من كلّ زيت على حده. وحُدثت قيمة الرقم الحمضي ونسبة الأحماض الدسمة الحرة في كل من زيت القطن وزيت النخيل ومزيج منهما. ويُبيّن الجدول (2) كيف زادت نسبة الأحماض الدسمة الحرة في المزيج الزيتي بعد المزج.

الجدول (٢): بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لكل من [PO-CSO- Mix(PO-CSO)]

Sample	A <sub>v</sub> mgKOH/g	FFA%	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Viscosity (St)
CSO	0.554	0.277	0.910	0.4921
PO	0.592	0.296	0.884	0.5532
Mix	1.142	0.5741	0.897	0.6671

كما يُبين الجدول (3) محتوى المزيج الزيتي Mix(PO-CSO) من الأحماض الدسمة المختلفة باستخدام جهاز تحليل الكروماتوغرافيا الغازية (GC-Mass). حيث أظهر المزيج تركيبات جديدة للأحماض الدسمة المختلفة [٢٥]

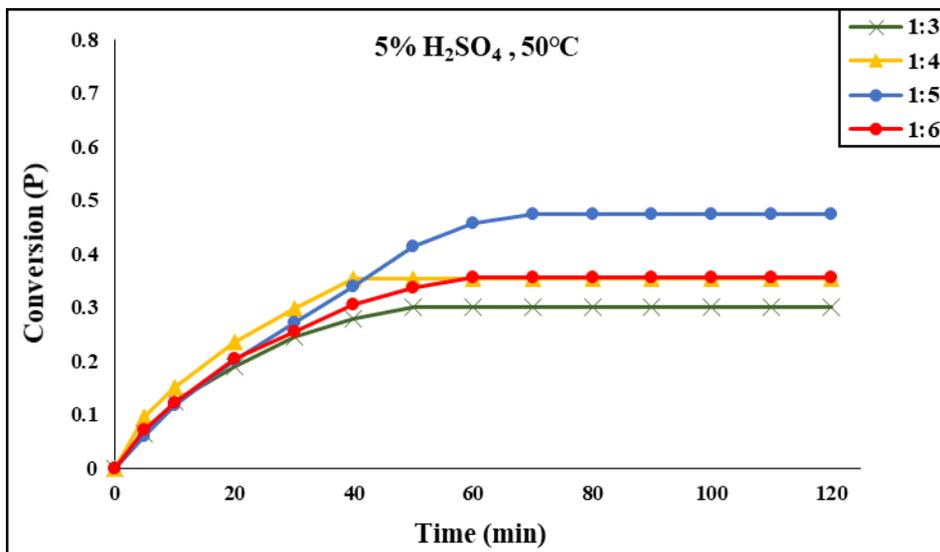
الجدول (3): محتوى مزيج الزيت الحمضي من الأحماض الدسمة المختلفة Mix(PO-CSO)

Fatty Acid Name	Structure	Percent %
Lauric Acid	(C12:0)	0.78
Myristic Acid	(C14 :0)	1.27
Palmitic Acid	(C16 :0)	24.34
Stearic Acid	(C18 :0)	10.03
Oleic Acid	(C18 :1)	46.21
Linoleic Acid	(C18 :2)	17.37
		<b>100%</b>

### ٣,٤,٣. تأثير نسبة الكحول إلى المزيج الزيتي:

يتشكّل من تفاعل الأحماض الدسمة الحرة الموجودة في الزيت مع الكحول (الميثانول في تجربتنا) أسترات الأحماض الدسمة (الوقود الحيوي)، ونظراً لأنّ تفاعل الأسترة تفاعل عكوس، فإنّ نسبة وجود الميثانول في التفاعل بالنسبة للزيت تؤدي دوراً مهماً، حيث يعمل الفائض منه على إزاحة التفاعل بالاتجاه المباشر.

يُبين الشكل (3) تأثير نسبة الميثانول إلى الزيت [Oil(w):Me(w)] ضمن المجال [1:3,1:4,1:5,1:6] عند درجة حرارة  $50\text{ C}^\circ$  بوجود حمض الكبريت كحفّاز بنسبة 5% من وزن الزيت مع تطبيق تحريك مغناطيسي بسرعة تساوي (600 rpm). تُلاحظ أنّه عندما تكون نسبة الميثانول إلى الزيت مُنخفضة، يصل التفاعل إلى مرحلة التوازن بسرعة أكبر، ولكن بنسبة تحوّل أقل. أمّا عند زيادة نسبة الميثانول إلى الزيت، فحصل على نسبة تحوّل أكبر، ولكن يستغرق ذلك زمناً أطول. وبمعنى آخر، سرعة التفاعل تتباطأ مع زيادة نسبة الميثانول، ويُعزى الأمر إلى أنّ الكحول يؤدي دوراً كمُحلّ إضافةً لكونه مادة مُتفاعلة. فعند استخدام فائض من الكحول، يُصبح له تأثير أكبر كمُحل، مما يؤدي إلى انخفاض السرعة.

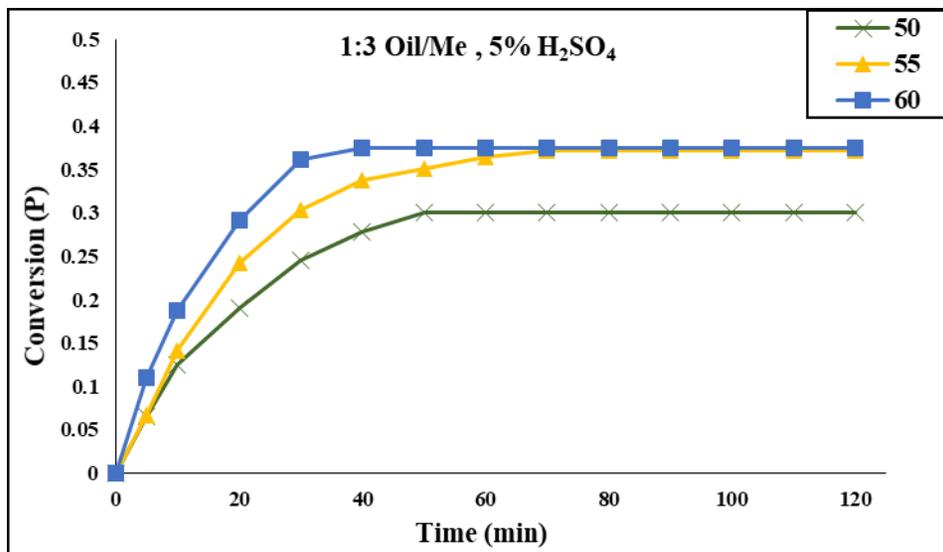


الشكل (3): تأثير نسبة الميثانول إلى الزيت الحمضي على تفاعل أسترة الأحماض الدسمة الموجودة في الزيت عند درجة حرارة  $50\text{ C}^\circ$  وحمض الكبريت كحفّاز بنسبة 5%

### ٣, ٤, ٤. تأثير درجة الحرارة:

تُعدّ تفاعلات الأسترة من التفاعلات الماصة للحرارة وفق العديد من الدراسات المرجعية [٢٦]. دُرِس تأثير درجة الحرارة على تفاعل أسترة مزيج الزيت Mix(PO-CSO) بوجود حفّاز من حمض الكبريت بتركيز 5% عند الدرجات ( $50 - 55 - 60\text{ C}^\circ$ ) ونسبة (1:3) من

(Oil:Me). يُبين الشكل (4) ازدياد نسبة تحوّل الأحماض الدسمة الحرّة عند الانتقال بدرجات الحرارة من 50 C° إلى 55 C° أما عند إجراء التفاعل عند الحرارة 60 C° تمّ الحصول على تحوّل أكبر وذلك خلال زمن أقل.

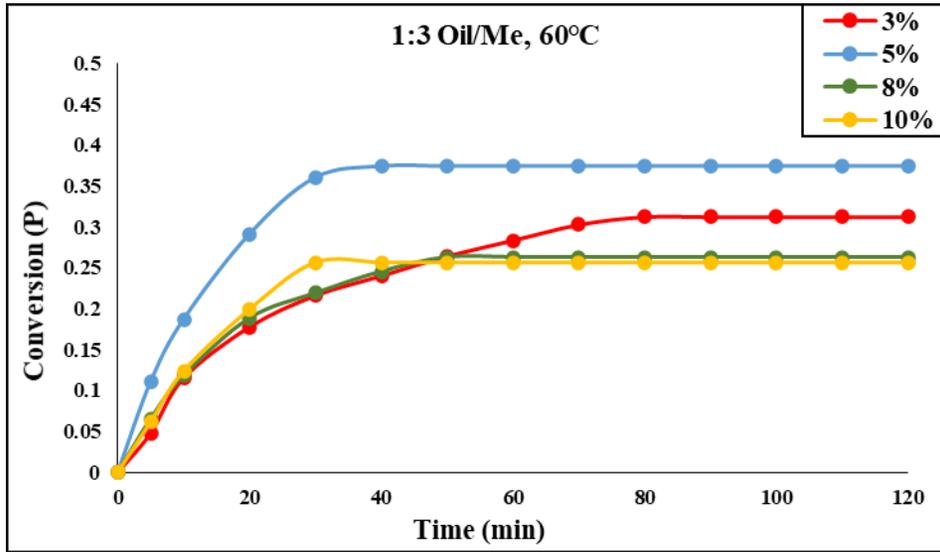


الشكل (4) تأثير درجة الحرارة على أسترة الأحماض الدسمة الموجودة في المزيج الزيتي، عند درجات الحرارة 50-55-60 C° بنسبة (1:3 Oil/Me) وحمض الكبريت كحفّاز بنسبة 5%

### ٣, ٤, ٥. تأثير نسبة الحفّاز:

أظهرت معظم الدراسات الدور الفعّال لحمض الكبريت كحفّاز في تحويل الأحماض الدسمة الحرّة الموجودة في الزيوت الحاوية على نسب جيدة منها [٢٧]. لذا درس تأثير اختلاف نسبة حمض الكبريت المُستخدم كحفّاز في التفاعل على نسبة تحوّل الأحماض الدسمة إلى الأسترات الموافقة عند درجة الحرارة 60 C° والنسبة (1:3 Oil/Me). يُبين الشكل (5) تأثير نسب الحفّاز (3-5-8-10 wt%) على تحوّل الأحماض الدسمة الحرّة في المزيج الزيتي (Mix(PO-CSO) ، حيث أظهرت النتائج ازدياد نسبة التحوّل مع ازدياد تركيز حمض الكبريت المُستخدم وذلك ضمن المجال بين التركيزين 3% و 5% حيث تمّ الحصول على نسبة تحوّل مُرتفعة وخلال زمن أقل باستخدام تركيز 5% وبعدها لوحظ انخفاض نسبة التحوّل عند تركيزي حفّاز 8% و 10%

ويُعزى ذلك إلى أنه عند زيادة تركيز حمض الكبريت إلى حدّ كبير ترتفع حموضة وسط التفاعل أي زيادة تركيز الأيونات الهيدروجينية في المزيج التفاعلي وبالتالي فإنّ هذا الازدياد في تركيز الأيونات الهيدروجينية يؤثر على توازن التفاعل وقد يؤدي إلى تحرك التوازن في اتجاه التفاعل العكوس بدلاً من التفاعل المباشر الأمر الذي يُسبب انخفاض نسبة التحول في تفاعل الأسترة المباشرة. ومنه نجد أنّ أفضل نسبة تحوّل مدروسة بين هذه النسب كانت عند  $60\text{ C}^\circ$  وباستخدام حفّاز 5% وبنسبة (1:3 Oil/Me).



الشكل (5): تأثير نسبة الحفّاز على أسترة الأحماض الدّسمة الحرّة الموجودة في مزيج الزيت، باستخدام حمض الكبريت وعند  $60\text{ C}^\circ$  ونسبة (1:3 Oil/Me)

### ٣, ٤, ٦. الدّراسة الحركيّة:

تُعتبر تفاعلات الأسترة عموماً من تفاعلات المرتبة الثانية، وذلك لكلا الاتجاهين المباشرة والعكوس، وتصل إلى حالة توازن بعد مرور فترة زمنية محددة.

في دراستنا تُؤخذ بعين الاعتبار عدة فرضيات تهتم بدراسة حركيّة تفاعلات أسترة الأحماض الدّسمة [٢٨]:

- تُهمل سرعة تفاعلات الأسترة التي تتم بدون حفّاز مقارنة مع التفاعلات الحفزية.

- تفاعلات الأسترة عملية غير مُتجانسة وتحدث التفاعلات الكيميائية في الطور الزيتي.
- يتم التحكم بحركية التفاعل من خلال شروط التجربة المُطبقة.
- تمّ استخدام نسبة من الميثانول أعلى من الزيت بما يكفي لضمان الحفاظ على تركيز الميثانول ثابتاً أثناء إجراء التفاعل.

فوفق هذه الفرضيات تمّ اعتبار أنّ التفاعل شبه مُتجانس وهو تفاعل من المرتبة الأولى بالنسبة للتفاعل المُباشر ومن المرتبة الثانية بالنسبة للتفاعل العكوس الأمر الذي يتوافق مع معادلة السرعة التالية:

$$-\frac{dC_f}{dt} = k_1 C_f C_m - k_2 C_e C_w \quad (5)$$

حيث:  $k_1$  ثابت سرعة التفاعل بالاتجاه المُباشر،  $C_f$  يُمثل تركيز الأحماض الدسمة،  $C_m$  تركيز الميثانول،  $k_2$  ثابت سرعة التفاعل بالاتجاه المعاكس،  $C_e$  تركيز الإستر المُتشكل،  $C_w$  تركيز الماء الناتج.

في بداية التفاعل عند اللحظة  $t=0$  أفترض أنّ تركيز كل من الماء والإستر المُتشكل يُساوي الصفر وبالتالي تؤول المعادلة (5) إلى الشكل:

$$-\frac{dC_f}{dt} = k_1 C_f C_m \quad (6)$$

بالاعتماد على شروط التفاعل المُطبقة والفرضيات المُتبعة سنُصبح مُعادلة سرعة التفاعل تتعلق بشكل كبير بتركيز الأحماض الدسمة فقط وتُصبح مُعادلة السرعة من المرتبة الأولى بالنسبة لتركيز الأحماض الدسمة.

تمّ تتبع سير التفاعل من خلال تغيُّر قيمة الرقم الحمضي، بالاعتماد على طريقة الخواص الجَمعية وتُكتب مُعادلة سرعة التفاعل من المرتبة الأولى لها بالشكل:

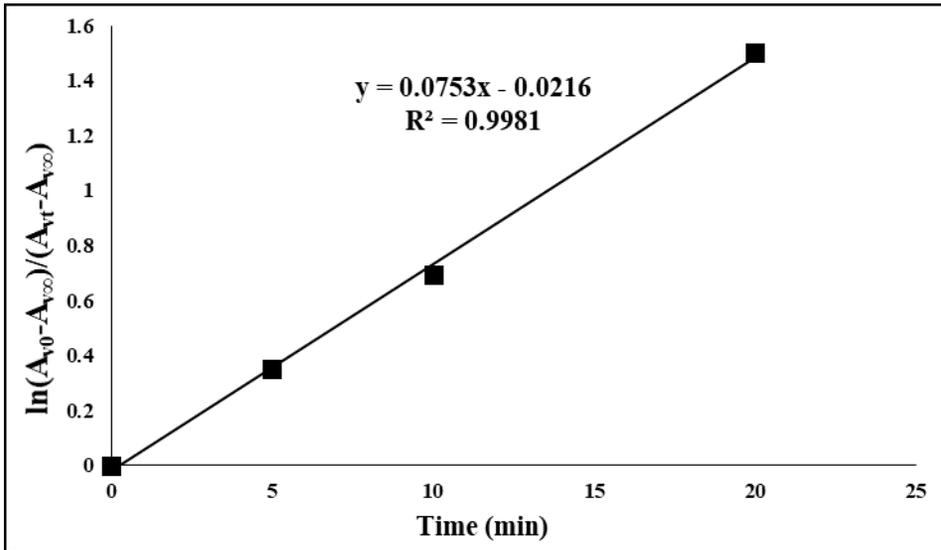
$$\ln \frac{A_{V0} - A_{V\infty}}{A_{Vt} - A_{V\infty}} = k_1 t \quad (7)$$

علماً أن:  $A_{V0}$  الرقم الحمضي عند اللحظة  $t=0$ ،  $A_{Vt}$  الرقم الحمضي عند اللحظة  $t$ ،  $A_{V\infty}$  الرقم الحمضي عند نهاية التفاعل.

فيما أن التفاعل من المرتبة الأولى فإن رسم العلاقة  $\ln \frac{A_{V0}-A_{V\infty}}{A_{Vt}-A_{V\infty}}$  بدلالة الزمن يجب أن يعطي خطاً مستقيماً ماراً من المبدأ وميله يساوي  $k_1$ .

### ١,٢,٣. ثابت السرعة (Rate Constant):

اعتماداً على العلاقة رقم (7)، يُبين الشكل (6) تغيير اللوغاريتم بدلالة الزمن حصلنا على خط مستقيم يمر من المبدأ، يُمثل ميل المستقيم ثابت السرعة ( $k_1=7.53 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ ) وذلك عند الشروط (1:3 Oil/Me) وبوجود حمض الكبريت بنسبة 5% وعند درجة حرارة  $60^\circ \text{C}$ .



الشكل (6): تغييرات  $\ln \frac{A_{V0}-A_{V\infty}}{A_{Vt}-A_{V\infty}}$  بدلالة الزمن لتفاعل أسترة الأحماض الدسمة الموجودة في المزيج (1:3 Oil/Me) بوجود حمض الكبريت 5% وزناً عند  $60^\circ \text{C}$

٢, ٣, ٤. طاقة التنشيط (Activation Energy):

تُعطي علاقة ثابت سرعة التفاعل بدرجة الحرارة وفق علاقة أرينيوس:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (8)$$

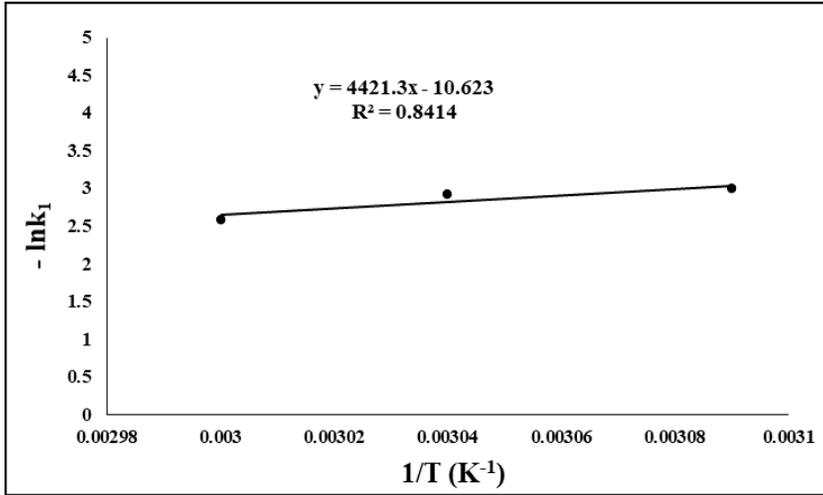
أو بالشكل:

$$\ln k = \frac{-E_a}{RT} + \ln A \quad (9)$$

تمّ حساب ثابت السرعة عند (50, 55 C°) وتدوينها في الجدول (4). يُبيّن الشكل (7) حساب الطاقة التنشيطية برسم تغيرات  $-\ln k_1$  بدلالة مقلوب درجة الحرارة نحصل على خط مستقيم ميله  $(m=E_a/R)$  وذلك وفق علاقة أرينيوس، ومنه نجد  $E_a=36.758$  kJ/mol.

الجدول (4) : ثابت سرعة تفاعل أسترة الأحماض الدسمة الحرة الموجودة في المزيج Mix(PO-CSO) عند درجات الحرارة المدروسة

T(C°)	T(K)	$\frac{1}{T}(K^{-1})$	$k_1(s^{-1})$	$-\ln k_1$
50	323	0.00309	$5 \times 10^{-2}$	2.995
55	328	0.00304	$5.4 \times 10^{-2}$	2.918
60	333	0.00300	$7.53 \times 10^{-2}$	2.586



الشكل (7): لوغاريتم ثابت سرعة تفاعل أسترة الأحماض الدسمة في المزيج الزيتي بدلالة مقلوب درجة الحرارة بوجود حمض الكبريت 5%w والنسبة (1:3 Oil/Me)

### 3.5. الاستنتاجات (Conclusions):

1. عند مزج زيت القطن (CSO) والنخيل (PO) نحصل على مزيج زيتي يمتلك لزوجة أعلى مقارنة مع كلا الحمضين بالإضافة إلى ارتفاع نسبة الأحماض الدسمة الحرة فيه الأمر الذي سيؤدي إلى الحصول على نسبة تحوّل أكبر من الوقود الحيوي.
2. تُؤثّر كل من نسبة الميثانول إلى الزيت، ودرجة الحرارة وكمية الحفّاز المُستخدم على سرعة تفاعل أسترة الأحماض الدسمة فكانت النسبة (1:3 Oil/Me) وبوجود حمض الكبريت كحفّاز بتركيز 5%w وعند درجة حرارة 60 C° هي الشروط المثلى للحصول على نسبة تحوّل جيدة وبزمن أقل.
3. ثابت سرعة التفاعل المباشر العائد لأسترة الأحماض الدسمة عند الشروط المُحددة يأخذ القيمة ( $k_1=7.53 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ )
4. الطاقة التنشيطية لتفاعل أسترة الأحماض الدسمة  $E_a=36.758 \text{ kJ/mol}$ .

٣,٦. المراجع (References):

- [1] Aranda DA, Santos RT, Tapanes NC, Ramos AL, Antunes OA. Acid-catalyzed homogeneous esterification reaction for biodiesel production from palm fatty acids. *Catalysis letters*. 2008 Apr;122:20-5.
- [2] Razzaq L, Imran S, Anwar Z, Farooq M, Abbas MM, Mehmood Khan H, Asif T, Amjad M, Soudagar ME, Shaukat N, Rizwanul Fattah IM. Maximising yield and engine efficiency using optimised waste cooking oil biodiesel. *Energies*. 2020 Jan;13(22):5941.
- [3] Mutezo G, Mulopo J. A review of Africa's transition from fossil fuels to renewable energy using circular economy principles. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2021 Mar 1;137:110609.
- [4] Sharma A, Kodgire P, Kachhwaha SS. Biodiesel production from waste cotton-seed cooking oil using microwave-assisted transesterification: Optimization and kinetic modeling. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2019 Dec 1;116:109394.
- [5] Canakci M, Van Gerpen J. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. *Transactions of the ASAE*. 2001;44(6):1429.
- [6] Alajmi FS, Hairuddin AA, Adam NM, Abdullah LC. Recent trends in biodiesel production from commonly used animal fats. *International Journal of Energy Research*. 2018 Mar 10;42(3):885-902.
- [7] Ariharan VN, Devi VM, Prasad PN. Physico-chemical characterization of cotton seed oil for its potential use as

biodiesel. Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. 2013;4(2):1336-45.

[8] Razzaq L, Abbas MM, Miran S, Asghar S, Nawaz S, Soudagar ME, Shaukat N, Veza I, Khalil S, Abdelrahman A, Kalam MA. Response surface methodology and artificial neural networks-based yield optimization of biodiesel sourced from mixture of palm and cotton seed oil. Sustainability. 2022 May 18;14(10):6130.

[9] Abbaszaadeh A, Ghobadian B, Omidkhah MR, Najafi G. Current biodiesel production technologies: A comparative review. Energy Conversion and Management. 2012 Nov 1;63:138-48.

[10] Sharma A, Kodgire P, Kachhwaha SS. Investigation of ultrasound-assisted KOH and CaO catalyzed transesterification for biodiesel production from waste cotton-seed cooking oil: Process optimization and conversion rate evaluation. Journal of Cleaner Production. 2020 Jun 20;259:120982.

[11] Quayson E, Amoah J, Hama S, Kondo A, Ogino C. Immobilized lipases for biodiesel production: Current and future greening opportunities. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2020 Dec 1;134:110355.

[12] Kim DS, Hanifzadeh M, Kumar A. Trend of biodiesel feedstock and its impact on biodiesel emission characteristics. Environmental Progress & Sustainable Energy. 2018 Jan;37(1):7-19.

[13] Mujtaba MA, Masjuki HH, Kalam MA, Ong HC, Gul M, Farooq M, Soudagar ME, Ahmed W, Harith MH, Yusoff MN. Ultrasound-assisted process optimization and tribological

characteristics of biodiesel from palm-sesame oil via response surface methodology and extreme learning machine-Cuckoo search. *Renewable Energy*. 2020 Oct 1;158:202-14.

[14] Razzaq L, Mujtaba MA, Soudagar ME, Ahmed W, Fayaz H, Bashir S, Fattah IR, Ong HC, Shahapurkar K, Afzal A, Wageh S. Engine performance and emission characteristics of palm biodiesel blends with graphene oxide nanoplatelets and dimethyl carbonate additives. *Journal of environmental management*. 2021 Mar 15;282:111917.

[15] Sierra-Cantor JF, Guerrero-Fajardo CA. Methods for improving the cold flow properties of biodiesel with high saturated fatty acids content: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017 May 1;72:774-90.

[16] Gebremariam SN, Marchetti JM. Economics of biodiesel production. *Energy Conversion and Management*. 2018 Jul 15;168:74-84.

[17] Kombe GG, Temu AK, Rajabu HM, Mrema GD, Kansedo J, Lee KT. Pre-treatment of high free fatty acids oils by chemical re-esterification for biodiesel production—a review. *Advances in Chemical Engineering and Science*. 2013 Sep 3;2013.

[18] Akhtar FH, Elsheikh YA, Bassyouni M, Kaukab M, Muhammad A, Feroze N. An alkali catalyzed transesterification of rice bran, cottonseed and waste cooking oil. *Hemijaska industrija*. 2014;68(3):347-55.

[19] Thangaraj B, Solomon PR, Muniyandi B, Ranganathan S, Lin L. Catalysis in biodiesel production—a review. *Clean Energy*. 2019 Feb 27;3(1):2-3.

- [20] Pinzi S, Leiva D, Arzamendi G, Gandia LM, Dorado MP. Multiple response optimization of vegetable oils fatty acid composition to improve biodiesel physical properties. *Bioresource technology*. 2011 Aug 1;102(15):7280-8.
- [21] Chai M, Tu Q, Lu M, Yang YJ. Esterification pretreatment of free fatty acid in biodiesel production, from laboratory to industry. *Fuel processing technology*. 2014 Sep 1;125:106-13.
- [22] Marchetti JM, Pedernera MN, Schbib NS. Production of biodiesel from acid oil using sulfuric acid as catalyst: kinetics study.
- [23] Kundu A, Mukherjee A, Halder G, Datta D. A kinetic study on acid catalyzed esterification of free fatty acids in Ricinus Communis oil for the production of biodiesel. *Int. J. Res. Eng. Technol*. 2016;5(13):31-44.
- [24] Westwood BM, Kabadi VN. A novel pycnometer for density measurements of liquids at elevated temperatures. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2003 Dec 1;35(12):1965-74.
- [25] De Leonardis A, Macciola V. Heat-oxidation stability of palm oil blended with extra virgin olive oil. *Food chemistry*. 2012 Dec 1;135(3):1769-76.
- [26] Berrios M, Martín MA, Chica AF, Martín A. Study of esterification and transesterification in biodiesel production from used frying oils in a closed system. *Chemical Engineering Journal*. 2010 Jun 1;160(2):473-9.
- [27] Pandey A, Larroche C, Gnansounou E, Khanal SK, Dussap CG, Ricke S, editors. *Biomass, biofuels,*

biochemicals: biofuels: alternative feedstocks and conversion processes for the production of liquid and gaseous biofuels. Academic press; 2019 Jun 6.

[28] Rani KN, Kumar TP, Neeharika TS, Satyavathi B, Prasad RB. Kinetic studies on the esterification of free fatty acids in jatropha oil. European Journal of Lipid Science and Technology. 2013 Jun;115(6):691-7.

## Synthesis and characterization of a new derivative D2 of 1,3-naphthalene diol with linagliptin according to the Manich reaction.

Diala shaar<sup>1</sup>, Dr Rushdi Madwar<sup>2</sup>, Dr Thanaa shriteh<sup>3</sup>

### Abstract

In this study, a new D2 derivative of 1,3-naphthalene diol was synthesized through its reaction with linagliptin and formalin according to the Manich reaction.

Description of the compound prepared using spectroscopic methods:

Infrared spectroscopy and proton and carbon nuclear magnetic resonance, where the study results showed their agreement with the proposed formula for the compound D2.

**key words:** 1,3-naphthalene diol, linagliptin, Mannich reaction, nuclear magnetic resonance spectrum.

<sup>1</sup> Organic Chemistry Master Student, Chemistry Department, Faculty of Science, Al Baath University

<sup>2</sup> Associate Professor, Chemistry Department, Faculty of Science, AL Baath University

<sup>3</sup> Associate Professor, Chemistry Department, Faculty of Science, AL Baath University

## اصطناع وتوصيف مشتق جديد D2 للنفتالين ديول

### 1,3 مع الليناغلبتين وفق تفاعل مانيخ

ديالا شعار<sup>١</sup> . د. رشدي مدور<sup>٢</sup> . د. ثناء شريتح<sup>٣</sup>

#### ملخص البحث

تم في هذه الدراسة اصطناع مشتق جديد D2 للنفتالين ديول 1,3 من خلال تفاعله مع الليناغلبتين والفورمالين وفق تفاعل مانيخ. وصف المركب المحضر باستخدام الطرائق المطيافية: مطيافية الاشعة تحت الحمراء و الطنين النووي المغناطيسي البروتوني والكروني، حيث بينت النتائج الدراسة توافقها مع الصيغة المقترحة للمركب D2. **الكلمات المفتاحية:** النفتالين ديول 1,3، الليناغلبتين، تفاعل مانيخ، طيف طنين النووي المغناطيسي.

<sup>١</sup> طالب ماجستير كيمياء عضوية - قسم الكيمياء - كلية العلوم جامعة البعث

<sup>٢</sup> استاذ مساعد- قسم الكيمياء- كلية العلوم - جامعة البعث

<sup>٣</sup> أستاذ مساعد- قسم الكيمياء- كلية العلوم الثانية - جامعة البعث

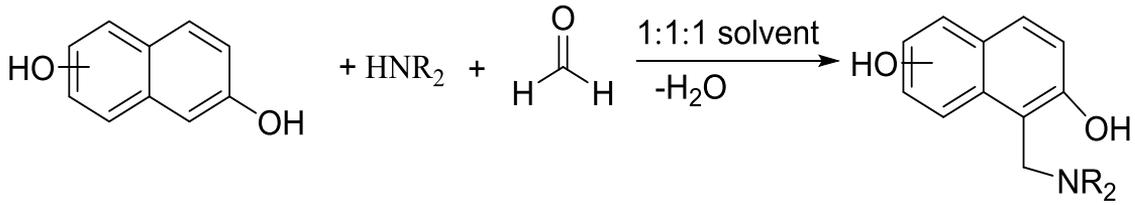
## ١- المقدمة:

إن المركبات العطرية متعددة الحلقات وخاصة الحاوية على الأوكسجين في بنيتها أهمية كبيرة في صناعة الأجهزة الكهربائية والترانزستورات [1]، ومن أهمها مركبات النفثالين ديول التي تدخل بمجالات عدة في الاصطناع، حيث تدخل في اصطناع المركبات الدوائية كمركب (6,7-ADTN)

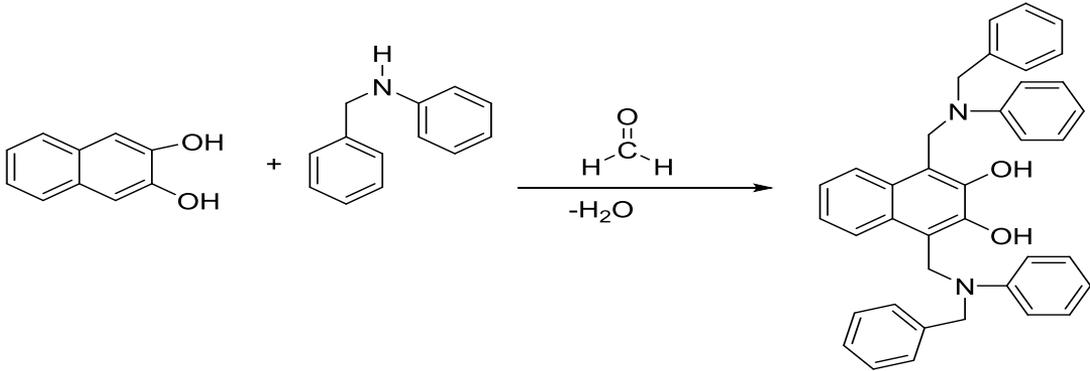
(2-Amino-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene-6,7-diol) [2]، وفي اصطناع الميلانين الفطري المعدل [3]، كما إن بنية النفثالين ديول قادرة على تشكيل المعقدات المعدنية [4] وأهمها المعقدات المخيلية والتي تستخدم بمجال الحفز المتجانس [5]، ويدخل النفثالين ديول بالعديد من التفاعلات الكيميائية كالايترة [6-7-8] والاسطرة [9] الألكلة [10] وتفاعلات الديأزة [11-12] وتفاعلات ماناخ [13-14].

تم تطبيق تفاعل ماناخ [15-16] على نطاق واسع في مجال الاصطناع العضوي وكان من أبرز التفاعلات الشائعة لتشكيل الروابط C-C والتي تنطبق أيضاً على سلسلة المشتقات العطرية، كما تستخدم مشتقات أمينو الميثيل النفثالين كمواد انطلاق لاصطناع العضوي الدقيق وإنتاج المواد الفعالة [17-18] وفي اصطناع الكومارينات [19-20] والفلافونيدات ومثبطات الأنزيمات التي تبدي فعالية [21-22] عالية وفي تطوير الأدوية ذات الخصائص المضادة للتفيليات [23].

وذلك وفق التفاعل العام: [24]

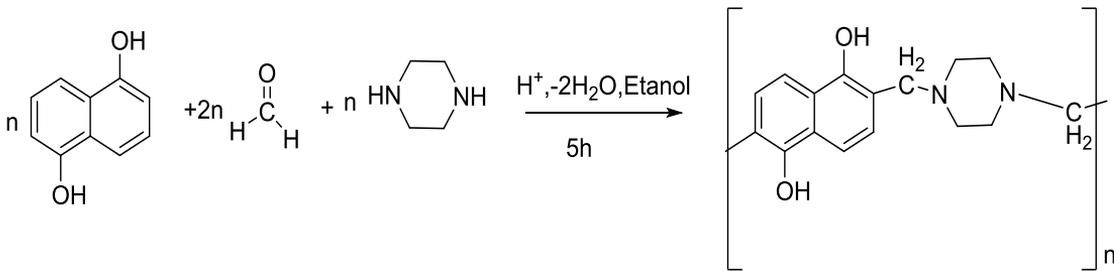


ومثال على تفاعلات مانيج باستخدام النفتالين ديول 2,3: [25]



وتم استخدام تفاعلات مانيج لتصنيع أوليغوميرات لراتجات الأيبوكسي وادخال التحسينات

على بنيتها انطلاقاً من النفتالين ديول 1,5 كمنومير: [26]



## ٢- الهدف من البحث:

- ❖ اصطناع مشتق جديد للنفثالين ديول 1,3 من خلال تفاعله مع الليناغلبتين وفق تفاعل مانيخ.
- ❖ التأكد من هوية الناتج طيفياً من خلال مطيافية الرنين النووي المغناطيسي البروتوني  $^1\text{H-NMR}$  والكربوني  $^{13}\text{C-NMR}$  وباستخدام مطيافية الأشعة تحت الأحمر (FT-IR).

## 3- مواد وطرائق البحث:

### 3-1- الأجهزة والأدوات المستخدمة:

- جهاز طيف الطنين النووي المغناطيسي بروتوني نموذج 400MHz من شركة Bruker السويسرية، الجمهورية الإسلامية الإيرانية.
- جهاز طيف الامتصاص الضوئي ما تحت الأحمر نموذج FT-IR-4100 من شركة Jasco اليابانية، في كلية العلوم جامعة البعث.
- صفائح كرماتوغرافيا الطبقة الرقيقة من الألمنيوم مطلية بالسليكا جل  $60\text{F}_{254}$  قياس 20 X 20 من شركة Merck الألمانية.
- جهاز قياس درجة الانصهار Electrothermal Melting Point Apparatus.
- ميزان حساس من النوع Sartorius BL-210S.
- سخان مزود بمحرك مغناطيسي Agimatic P-Selecta 243.
- مصباح UV مزود بلمبتين 254nm,366nm من شركة DESAGA الألمانية.
- ومجموعة من الأدوات الزجاجية المختلفة.

### 3-2- المواد الكيميائية المستخدمة:

نفثالين ديول 1,3، الليناغلبتين، الفورمالين 36,5%.

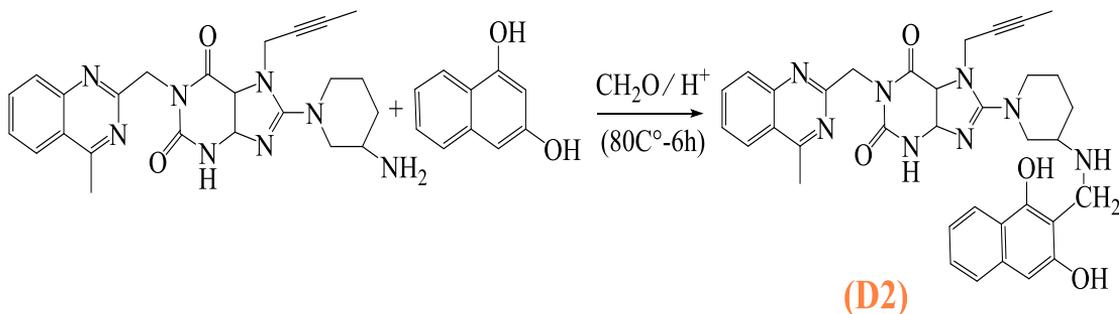
مذيبات عضوية (أيثانول، ميثانول، ثنائي كلورو الأيثان، ثنائي ميثيل سلفوكسيد، خلات

الايثيل) من أنتاج شركة Sigma Aldrich.

زيت بارافين من شركة GPR، ماء مقطر.

### 3-3- تحضير المشتق (D2) للنفثالين ديول 1,3 وفق تفاعل مانيخ:

يضاف إلى حوالة مصنفة ثنائية الفتحة سعة (100ml) مزودة بمحرك مغناطيسي ومبرد عكوس وحمام مائي (0.160gr/0.01mol) نفثالين ديول 1,3 و (1ml/0.0355mol) فورمالين 36.5%، ويضاف حمض كلور الماء 5% و (20ml) من الأيثانول 85% مذيب للتفاعل مع التحريك المستمر عند درجة 78C° لمدة ساعة، ثم يضاف (0.233gr/0.01mol) الليناغلبتين بالتقطيط إلى المزيج السابق، وبعد الانتهاء من الإضافة يُجرى غليان مرتد لمدة ست ساعات، حيث تم تتبع سير التفاعل بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC) باستخدام جملة جرف (ثنائي كلور الأيثان: ميثانول) (4:6)، ويفصل الناتج بالترشيح ويجفف وينقى بإعادة البلورة باستخدام الأيثانول، فيتم الحصول على راسب أحمر بلوري، بمرود (70%) ودرجة انصهار (230 - 232C°).



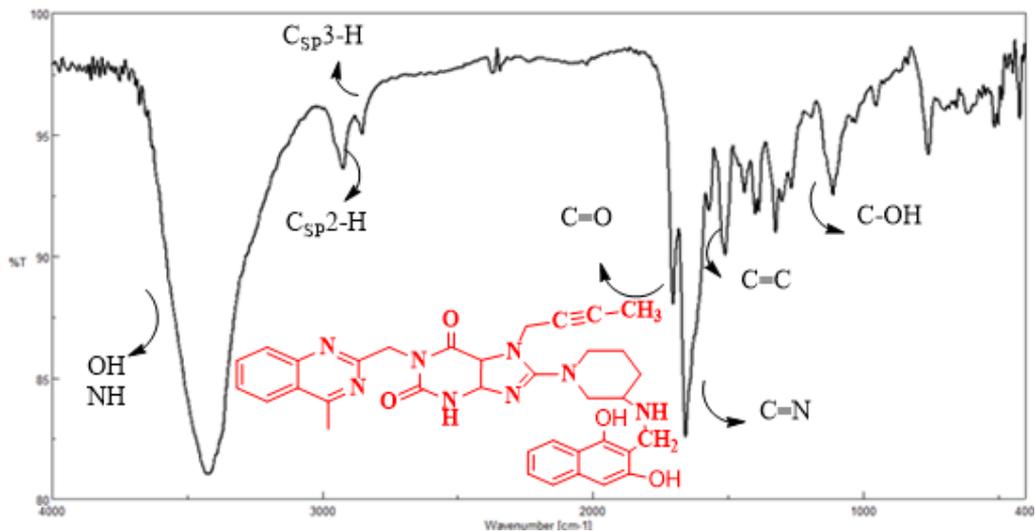
المخطط (1): اصطناع المشتق D2 وفق تفاعل ماننيخ



الشكل (1) صفيحة TLC للمشتق المحضر وبقيمة  $R_F=0.96$

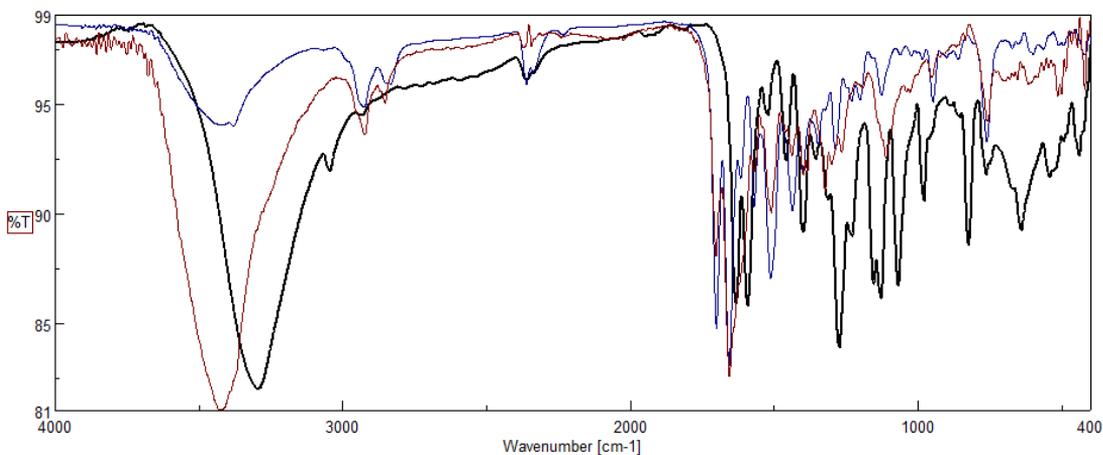
#### 4-1- دراسة بنية الناتج D2:

سُجِّل طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب الناتج الشكل (2) والمواد المستخدمة لتحضيره، نلاحظ عصابة امتصاص الزمرة الهيدروكسيلية عند  $(3420\text{cm}^{-1})$ ، وعصابة امتصاص مجموعة الأزوميتين  $(\text{C}=\text{N})$  عند  $(1657\text{cm}^{-1})$  والمجموعة الكربونيل عند  $(1702\text{cm}^{-1})$  الموضحة بالجدول (1)



الشكل (٢): طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب الناتج D2

ومن خلال مقارنة بيانات طيف المركب الناتج مع بيانات المواد الأولية (الليناغلبتين، النفتالين ديول 1,3) الشكل (٣)، لوحظ اختفاء حزمة امتصاص مجموعة الأمين (NH<sub>2</sub>) في الليناغلبتين تظهر عند العدد الموجي (٣٤٢٣-٣٣٨٠)



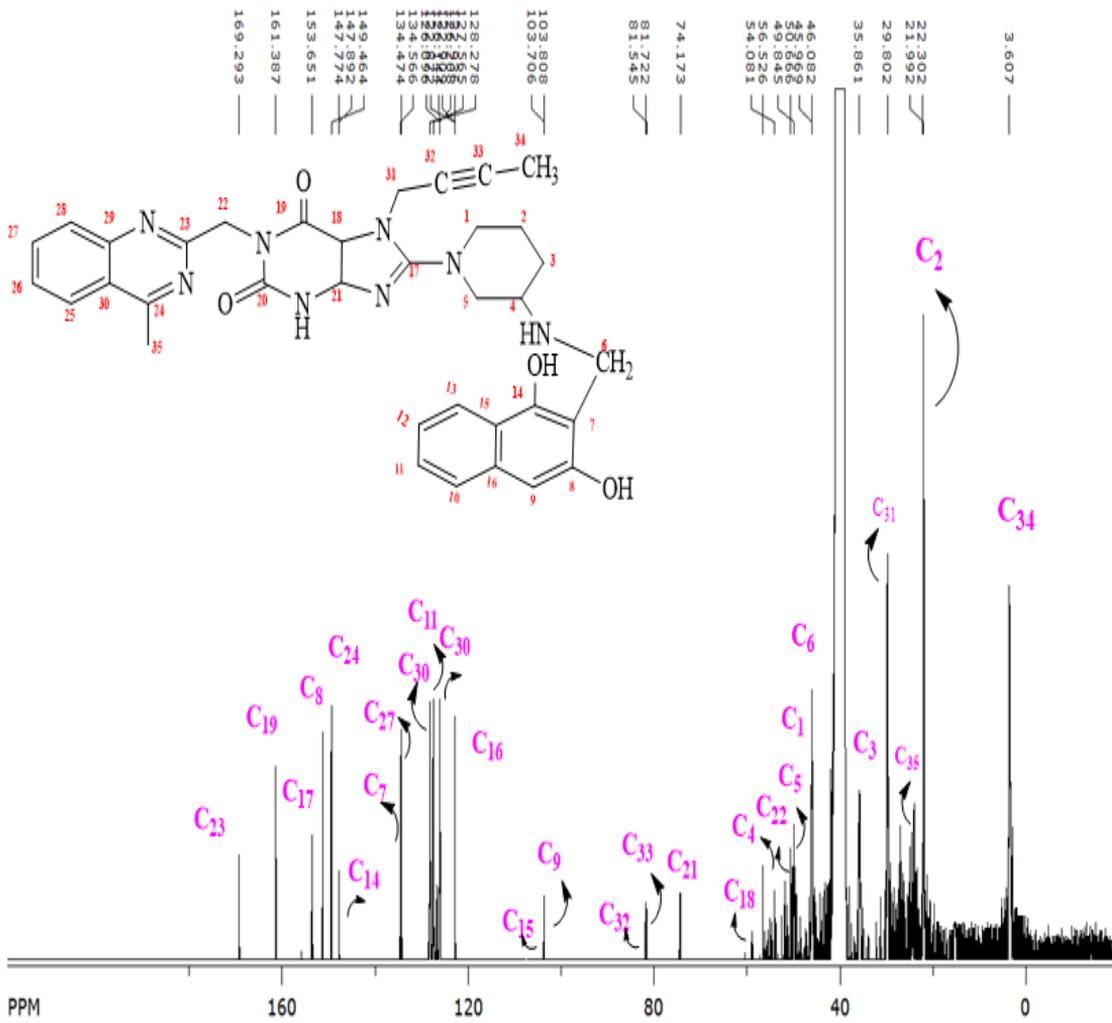
الشكل (٣): مقارنة أطياف الأشعة تحت الحمراء للمركب الناتج والمواد المتفاعلة.

الجدول (1): عصابات امتصاص الزمر الوظيفية المميزة في مطيافية IR للمواد

المتفاعلة والمركب D2

C-OH	C-N(bend)	C=C	C=N	C=O	C≡C	Csp3-H	Csp2-H	NH <sub>2</sub>	-OH -NH	الزمر الوظيفية
1111	1323	1510	1657	1702	2361	2923	3056	-	3420	المنتج
-	1336	1436 1512	1658	1701	2361	2900	3090	3423- 3380	-NH 3423	الليئاغلبتين
1226	-	- 1400- 1632	-	-	-	-	3044	-	3293	النفثالين ديول 1,3

وبين الشكل (4) طيف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني باستخدام d<sub>6</sub>-DMSO للمركب الناتج عدة انزياحات تعود إلى ذرات كربون مختلفة في المركب، يبين وجود (35) اشارة باستثناء اشارة المحل تعود لـ 35 ذرة كربون، اشارة عند الانزياح (3.49ppm) تعود لكربون زمرة الميثيل (CH<sub>3</sub>)، و عند الانزياح عند (161.24 ppm) للكربون (C<sub>19</sub>=O)، و (50.78ppm) تعود للكربون (C<sub>22</sub>)، وإشارة عند (45.98ppm) تعود لذرة للكربون (C<sub>6</sub>) المتشكلة في الناتج، بالإضافة لانزياحات اخرى موضحة بالجدول (2).



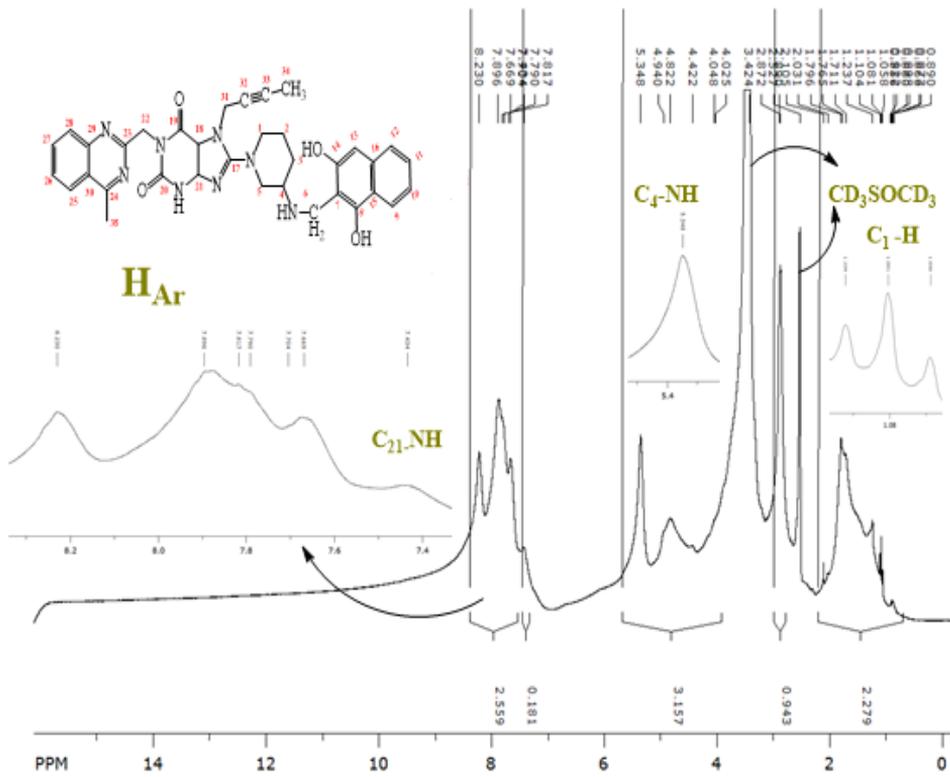
الشكل (4): طيف الـ  $^{13}\text{C}$ -NMR للمركب D2 باستخدام المذيب  $d_6$ -DMSO

**الجدول (2): قيم الانزياحات الكيميائية لذرات كربون المركب الناتج D2**

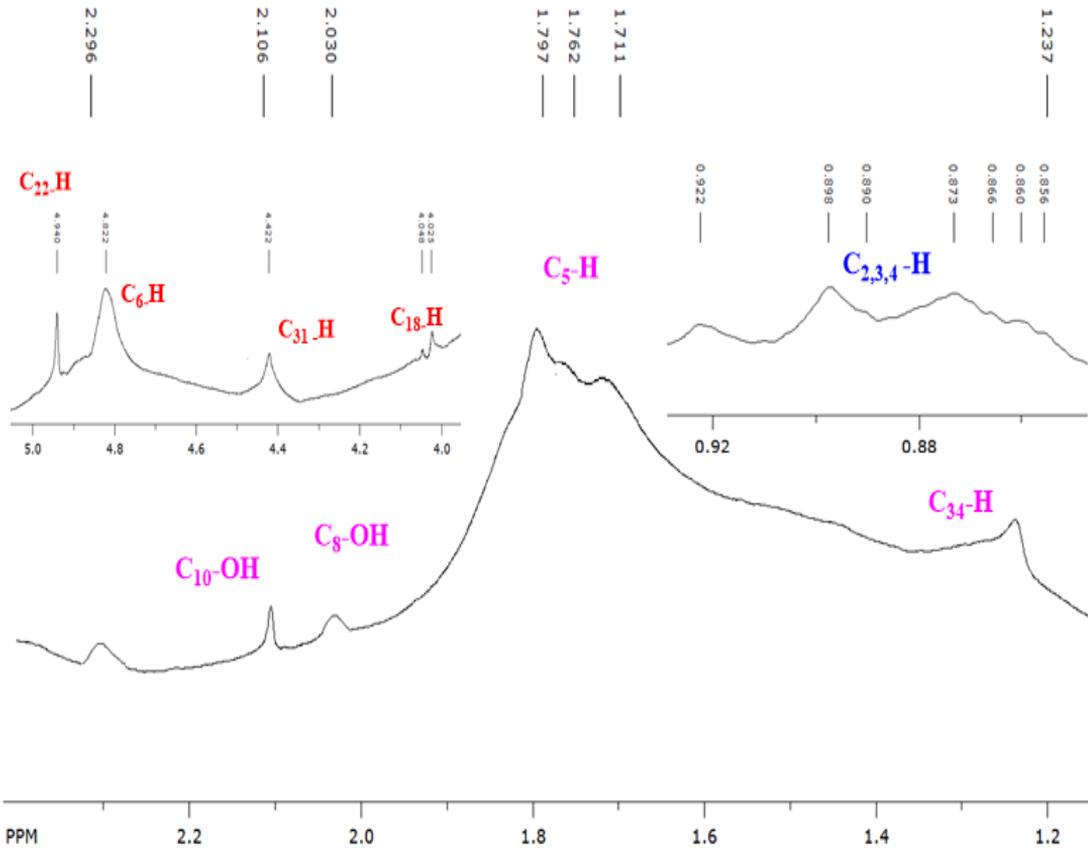
الانزياح الكيميائي Ppm	NO	الانزياح الكيميائي ppm	NO
C <sub>18</sub>	56.52	C <sub>1</sub>	46.08
C <sub>19</sub>	161.38	C <sub>2</sub>	21.99
C <sub>20</sub>	147.89	C <sub>3</sub>	35.86
C <sub>21</sub>	74.17	C <sub>4</sub>	54.08
C <sub>22</sub>	50.66	C <sub>5</sub>	50
C <sub>23</sub>	169.29	C <sub>6</sub>	45.97
C <sub>24</sub>	149.46	C <sub>7</sub>	134.47
C <sub>25</sub>	127.56	C <sub>8</sub>	156
C <sub>26</sub>	126.60	C <sub>9</sub>	103.70
C <sub>27</sub>	134.56	C <sub>10</sub>	126.14
C <sub>28</sub>	128.27	C <sub>11</sub>	122.90
C <sub>29</sub>	147.77	C <sub>12</sub>	126.09
C <sub>30</sub>	122.93	C <sub>13</sub>	126.21
C <sub>31</sub>	29.80	C <sub>14</sub>	147.89
C <sub>32</sub>	81.72	C <sub>15</sub>	103.80
C <sub>33</sub>	81.53	C <sub>16</sub>	122.87
C <sub>34</sub>	3.60	C <sub>17</sub>	153.65
C <sub>35</sub>	22.30		

ويوضح الشكل (٥) والجدول (3) طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني <sup>1</sup>H-

NMR للمركب (D2) باستخدام دي ميتيل سلفوكسيد (DMSO) المديتر .

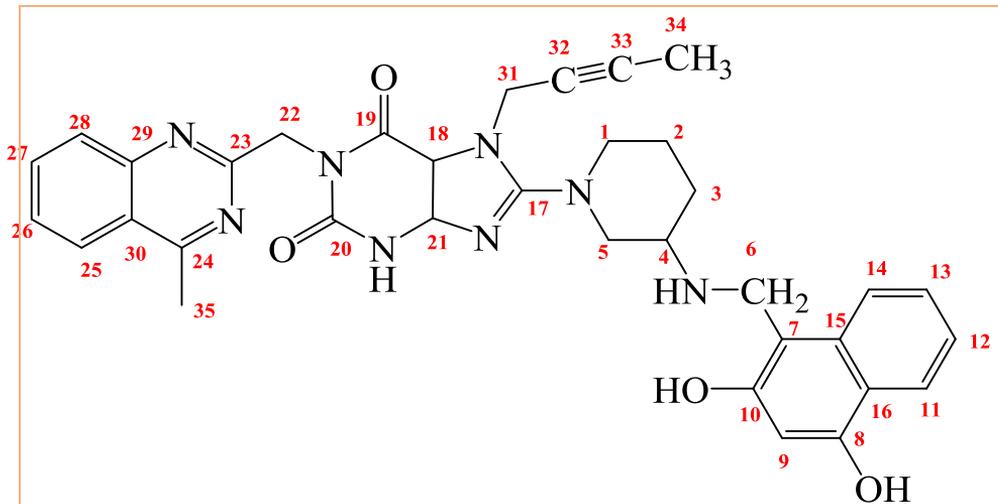


الشكل (٥): طيف الـ  $^1\text{H-NMR}$  للمركب الناتج D2 باستخدام مذيب  $\text{d}_6\text{DMS}$



الشكل (5-a): توسيع طيف ال- $^1\text{H-NMR}$  للمركب الناتج

الجدول (3): قيم الانزياح وثوابت تزواج ذرات الهيدروجين للمركب الناتج D2.



1H-NMR( $\delta$ ,ppm)	الرقم
1.08 <sub>PPM</sub> (2H,t),J=8 <sub>HZ</sub>	<b>C<sub>1</sub>-H</b>
0.86-0.92 <sub>PPM</sub> (5H,m)	<b>C<sub>2-3-4</sub>-H</b>
5.35 <sub>PPM</sub> (1H,S)	<b>C<sub>4</sub>-NH</b>
1.76 <sub>PPM</sub> (2H,t) J=16 <sub>HZ</sub>	<b>C<sub>5</sub>-H</b>
4.82 <sub>PPM</sub> (2H,S)	<b>C<sub>6</sub>-H</b>
2.03 <sub>PPM</sub> (1H,S)	<b>C<sub>8</sub>-OH</b>
2.11 <sub>PPM</sub> (1H,S)	<b>C<sub>10</sub>-OH</b>
4.03 <sub>PPM</sub> (1H,d),J=8 <sub>HZ</sub>	<b>C<sub>18</sub>-H</b>
7.43 <sub>PPM</sub> (1H,S)	<b>C<sub>20</sub>-NH</b>
2.89 <sub>PPM</sub> (1H,d),J=8 <sub>HZ</sub>	<b>C<sub>21</sub>-H</b>
4.94 <sub>PPM</sub> (2H,S)	<b>C<sub>22</sub>-H</b>
4.42 <sub>PPM</sub> (2H,S)	<b>C<sub>31</sub>-H</b>
1.24 <sub>PPM</sub> (3H,S)	<b>C<sub>34</sub>-H</b>
2.190 <sub>PPM</sub> (3H,S)	<b>C<sub>35</sub>-H</b>
(7.67-8.23) PPM (9H,m)	<b>C-H(Aromatic absorption)</b>

## 5- الاستنتاجات والمقترحات:

- 1- تم اصطناع مشتق جديد للنفثالين ديول من خلال تفاعله مع الليناغليين و الفورمالين وفق تفاعل مانيخ.
- 2- حددت هوية المركب المحضر بالاعتماد على الطرائق المطيافية كطيف أشعة تحت الحمراء وطيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني والكريوني .
- 3- نقترح متابعة البحث في تفاعلات مانيخ للنفثالين ديول مع مشتقات أمينية أخرى وتطبيق الشروط المثلى في اصطناعها وباستخدام أساليب البحث المتطورة لتعميق المعرفة العلمية في هذا المجال.

٦- المراجع:

- [1] NAKANISHI, Kentaro, et al. Synthesis and properties of butterfly-shaped expanded naphthofuran derivatives. *The Journal of Organic Chemistry*, 2014, 79.6: 2625-2631.
- [2] GÖKSU, Süleyman, et al. A Concise Synthesis of 2- Amino- 1, 2, 3, 4- tetrahydronaphthalene- 6, 7- diol ('6, 7- ADTN') from Naphthalene- 2, 3- diol. *Helvetica chimica acta*, 2003, 86.10: 3310-3313.
- [3] JEON, Jong- Rok; LE, Thao Thanh; CHANG, Yoon- Seok. Dihydroxynaphthalene- based mimicry of fungal melanogenesis for multifunctional coatings. *Microbial biotechnology*, 2016, 9.3: 305-315.
- [4] TARAFDER, Pranab Kumar; MONDAL, Rabin Kumar. A review on the complex forming ability of OO' type ligands with transition metals: introducing 2, 3-dihydroxynaphthalene as a potential analytical reagent. *Reviews in Analytical Chemistry*, 2011, 30.2: 73-81.
- [5] SLITIKOV, P. V., et al. Phosphorylation of aromatic diols with phosphorous acid triamides with bulky substituents. *Russian Journal of General Chemistry*, 2014, 84: 505-510.
- [6] Zhang, Tianyong, et al. "A Simple and Efficient Process for the Preparation of 1, 6-Dimethoxynaphthalene." *Organic Process Research & Development* 13.3 (2009): 647-651.
- [7]Cazorla, Clement, et al. "O-Alkylation of phenol derivatives via a nucleophilic substitution." *Green Chemistry* 13.9 (2011): 2482-2488.
- [8]Hsiao, Sheng- Huei, Chin- Ping Yang, and Sheng- Ching Huang. "Preparation and properties of new polyimides and polyamides based on 1, 4- bis (4- amino- 2- trifluoromethylphenoxy) naphthalene." *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 42.10 (2004): 2377-2394.
- [9] Simion G, Carlescu I, Lisa G, Scutaru D. Synthesis and characterization of some liquid crystalline compounds based on a 2, 7- dihydroxynaphtalene core. *Revista de Chimie*. 2012 Apr 1;63(4):407-11.
- [10] Halimehjani AZ, Aryanasab F, Saidi MR. Catalyst-free Friedel–Crafts alkylation of naphthols with nitrostyrenes in the presence of water. *Tetrahedron Letters*. 2009 Apr 1;50(13):1441-3.

- [11] Aboudan M, Kassab R. Synthesis of new azo dyes derived from 2, 7-dihydroxynaphthalene. *International Journal of Academic Scientific Research*. 2015;3:143-9
- [12] Çanakçı D. Synthesis, spectroscopic, thermodynamics and kinetics analysis study of novel polymers containing various azo chromophore. *Scientific reports*. 2020 Jan 16;10(1):1-8.
- [13] Jadhav AM, Balwe SG, Cho BG, Lim KT, Jeong YT. L-proline catalyzed unprecedented synthesis of novel naphtho-bis [1, 3] oxazines under solvent-free conditions. *Synthetic Communications*. 2020 Mar 3;50(5):742-51.
- [14] Olyaei A, Parashkuhi EC, Raoufmoghaddam S, Sadeghpour M. One-pot, three-component coupling reaction: catalyst-free green synthesis of novel N-heteroaryl  $\alpha$ -naphthylglycines. *Synthetic Communications*®. 2010 Nov 16;40(24):3609-17.
- [15] Mannich C., Krösche W. Ueber ein Kondensationsprodukt aus Formaldehyd, Ammoniak und Antipyrin. *Arch. Pharm.*, 1912, art. 250, no. 1, pp. 647-667
- [16] Betti M. E-Naphthol phenilaminomethane. *Org. Syntheses*, 1929, vol. 9, pp. 60.
- [17] Lukashenko A.V., Osipov D.V., Osyanin V.A., et al. The reaction of 1,2-naphthoquinone 1-methides with syncarpic acid. *Chem. Heterocycl. Comp.*, 2019, vol. 55, no. 10, pp.
- [18] Slitikov P.V., Rasadkina E.N. Phosphorylation of aminomethylated derivatives of 2,7-dihydroxynaphthalenes. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2016, vol. 86, no. 3, pp. 544–550.
- [19] Mrug G.P., Myshko N.V., Bondarenko S.P., et al. One-pot synthesis of B-ring *ortho*-hydroxylated sappanin-type homoisoflavonoids. *J. Org. Chem.*, 2019, vol. 84, iss. 11, pp.

- [20] Osyanin V.A., Lukashenko A.V., Osipov D.V., et al. Synthesis of 2-nitro-1Hbenzo[f]chromenes. *Chem. Heterocyc. Comp.*, 2015, vol. 50, no. 11, pp. 1528-1533.
- [21] Ded M.L., Pegu C.D., Deka B., et al. Brønsted- acid- mediated divergent reactions of Betti bases with indoles: an approach to chromeno[2,3- b]indoles through intramolecular dehydrogenative C2- alkoxylation of indole. *Eur. J. Org. Chem.*, 2016, vol. 2016, iss. 20, pp.
- [22] Spasov A.A., Badkov D.A., Osipov D.V., et al. Synthesis, *in vitro* and *in vivo* evaluation of 2-aryl-4H-chromene and 3-aryl-1H-benzo[f]chromene derivatives as novel D-glucosidase inhibitors. *Bioorganic Med. Chem. Lett.*, 2019, vol. 29, iss. 1, pp. 119–123.
- [23] Chen H.-L., Chang C.-Y., Lee H.-T., et al. Synthesis and pharmacological exploitation of clioquinol-derived copper-binding apoptosis inducers triggering reactive oxygen species generation and MAPK pathway activation. *Bioorganic Med. Chem.*, 2009, vol. 17, iss. 20, pp. 7239–7247.
- [24] Slitikov PV. Aminomethylated Hydroxinaphthalenes: Synthesis and Application. Bulletin of Moscow State Technical University named after. NE Bauman. Series "Natural Sciences". 2021(1 (94)):126-43.
- [25] Abonia R, Castillo J, Insuasty B, Quiroga J, Noguerras M, Cobo J. Efficient catalyst-free four-component synthesis of novel  $\gamma$ -aminoethers mediated by a Mannich type reaction. *ACS Combinatorial Science*. 2013 Jan 14;15(1):2-9.
- [26] Raj M, Raj L, Shah T, Patel P. Synthesis, characterization of Mannich base oligomers used with epoxy resin for glass fibre-reinforced laminates. *Journal of thermal analysis and calorimetry*. 2010 Sep 1;101(3):1003-9.

## تقدير فعالية مستخلصات الطحلب البني *Sargassum vulgare* والطحلب الأحمر *Laurancia papilosa* تجاه الفطر الممرض *Aspergillus nigra*

علي عيسى\*

د. راميا سعود\*\*

د. حسام لايقة\*\*\*

### الملخص

تناول هذا البحث دراسة تأثير مستخلصات الميثانول وحمض الخل، للطحلبين البني *S. vulgare* والأحمر *L. papilosa* تجاه الفطر الرشاشية الأسود *A. nigra*، ضمن تراكيز تراوحت بين (٥- ٥٠ ملغ/مل)، وباستخدام طريقة الغذاء المسموم.

بينت النتائج أن الفطر الممرض المختبر تأثر بشكل واضح بوجود المستخلص الخلي للطحلبين، مقارنة مع المستخلص الميثانولي، من حيث الخصائص الشكلية، ونمو المستعمرات، حيث ثبت نمو *A. nigra* بالكامل بنسبة تثبيط (١٠٠%)، عند التركيز ٥٠ ملغ/مل، وكان هذا التركيز هو التركيز التثبيط الأدنى (MIC)، بينما لم يظهر المستخلص الميثانولي أي تأثير يذكر ضمن جميع التراكيز المستخدمة.

وحسب معرفتنا تعد هذه أول دراسة تستخدم حمض الخل كمذيب لاستخلاص المواد الفعالة من الطحالب البحرية منها والعذبة.

**الكلمات المفتاحية:** الطحالب البحرية، فطر الرشاشية الأسود، الطحلب البني، الطحلب الأحمر، التركيز التثبيط الأدنى.

\*طالب ماجستير في قسم علم الحياة- كلية العلوم- جامعة البعث - سورية.

\*\* أستاذ مساعد في قسم علم الحياة- كلية العلوم- جامعة البعث - سورية.

\*\*\* أستاذ مساعد في المعهد العالي للبحوث البحرية - جامعة تشرين- سورية.

## Evaluation of the effectiveness of extracts of the brown algae *Sargassum vulgare* and the red algae *Laurancia papilosa* against the pathogenic fungus *Aspergillus nigra*.

\*Ali Issa

\*\*Dr. Ramia Saoud

\*\*\*Dr. Hussam Laika

### Abstract

This research investigated the effect of methanol and acetic acid extracts of brown algae *S. vulgare* and red *L. papilosa* against *Aspergillus nigra*, in concentrations ranging from (5-50 mg/ml), using the poisoned food method.

The results showed that the tested pathogenic fungus was clearly affected by the presence of the acetic acid extract of the two algae, compared with the methanolic extract, in morphological characteristics and colony growth, as it completely inhibited the growth of *A. nigra* by percentage inhibition (100%), at a concentration of 50 mg/ml, and this was the minimum inhibitory concentration (MIC), while the methanolic extract did not show any significant effect among all the concentrations used.

As far as we know, this is the first study using acetic acid as a solvent to extract active substances from fresh and marine algae.

**Keywords:** marine algae, *Aspergillus niger*, brown alga, red algae, Minimum Inhibitory Concentration.

\*Student of Master Degree in Department of Biology- Faculty of Science- AL Baath University- Syria.

\*\* Associate Professor- at Degree in Department of Biology- Faculty of Sciences- AL Baath University- Syria

\*\*\*Associate Professor- High Institute Of Marina Research - Tishreen University – Syria.

## المقدمة:

تعد الإصابات الفطرية أقل شيوعاً مقارنة مع الإصابات الجرثومية والفيروسية التي تصيب الإنسان، إلا أنها خطيرة ومميتة [3]، فقد أدت الأمراض الفطرية إلى مشاكل صحية عديدة للإنسان، وخسائر اقتصادية كبيرة للنبات [28]، إذ يمكن للعديد منها تحمل الظروف البيئية القاسية والنمو خارج المضيف، مما دعا العديد من الباحثين إلى تسميتها بمسببات الأمراض المذهلة [12].

يعد جنس الأسبرجيلوس *Aspergillus* من الفطريات الخيطية واسعة الانتشار في جميع الأوساط، ويضم حوالي 340 نوعاً، منها الرمي والممرض، فقد يسبب بعضها الأمراض المزمنة للإنسان والحيوان، من خلال أبواغها الكونيدية المنتشرة هوائياً، ويصنف النوع *A. nigr* ضمن أكثر الأنواع أذية للإنسان، حيث يصيب الجهاز التنفسي، وتتمركز أبواغه ضمن الرئتين، مسبباً داء الرشاشيات الرئوي، وخاصة لدى ضعيفي المناعة، ومرضى الإيدز والسرطان [38,21,17]، ويمكن عزله بسهولة من المفرزات التنفسية والغسولات المعدية، ومن سطح الجلد [34,15].

في ظل انتشار الرشاشيات والأمراض المرافقة لها من جهة، والاستخدام العشوائي للمضادات الحيوية الذي أدى إلى ظهور سلالات فطرية مقاومة من جهة أخرى [32]، كان لابد من التوجه واستنباط بدائل جديدة للمضادات الحيوية، لذلك اتجهت أنظار الباحثين نحو البدائل الحيوية من الطبيعة وخاصة البحار كونها تحتوي مخزوناً هائلاً من الأحياء، ومن الممكن أن تكون مصدراً لعقاقير جديدة [9]، بما فيها الطحالب البحرية التي تعد أحد أهم هذه المكونات، كونها تشكل القاعدة الرئيسية في السلاسل الغذائية البحرية، ولما تحتويه من مكونات قيمة غذائياً وطبياً، من الفيتامينات والأملاح المعدنية، والبروتينات والليبيدات والألياف، والأحماض الدسمة والسكريات [30,19,11]، بالإضافة

تقدير فعالية مستخلصات الطحلب البني *Sargassum vulgare* والطحلب الأحمر *Laurancia papilosa* تجاه الفطر الممرض *Aspergillus nigra*

للمكونات الصناعية مثل الألبينات والأغار والكاراغيانان [4]، كما تحتل مكانة هامة في الدراسات البيئية، لقدرتها في تكديس وامتصاص العناصر الثقيلة وبالتالي تخليص الوسط المائي منها [7]، واستخدمت مؤخراً في مجال الطاقات المتجددة والوقود الحيوي [41]، فضلاً عن أهميتها الزراعية والاقتصادية.

تعد أعشاب البحر Macroalgae (البنية والحمراء)، مصدراً غنياً بمواد استقلابية ثانوية فعالة حيويًا وجديدة بنويًا [2]، فخلال العقود الثلاث الأخيرة، تزايد الاهتمام باكتشاف هذه المواد، ووردت العديد من الأبحاث والتقارير التي تؤكد على فعاليتها الحيوية، وخصائصها الطبية والصيدلانية، كصادات حيوية للجراثيم والفطريات، والفيروسات، وكمضاد أكسدة، ومضاد التهاب [23,26,33,40].

تعد دراسة [36] الأولى محلياً التي درست الفعالية التثبيطية للطحالب البحرية البنية تجاه نوعين من الفطريات الممرضة *Candida albicans*, *A. nigra*، بينما تناولت الدراسات الأخرى، فعالية طحالب المياه البحرية والعذبة تجاه الجراثيم الممرضة، ففي دراسة [1] اختبرت فعالية المستخلصات الكحولية (الإيثانول، الميثانولي، الأستون والكلوروفورم) للطحلب البني *Stypopodium zonale*، تجاه عزلات من الجراثيم الممرضة للإنسان، بينما تناولت الدراسة [2] فعالية الطحلب الأحمر *Pterocladia capillacea* والبني *Padina pavonica* بوجود المذيبات العضوية ثنائي كلور الميثان، والهكسان، تجاه طيف واسع من الجراثيم سلبية وموجبة الغرام، وعزلة *C. albicans*.

النشاط السوربي غني بالأنواع الطحلبية، حيث تم سابقاً تصنيف أكثر من 400 نوع منتشر على طول الشريط الساحلي، وبأعماق مختلفة موزعة ما بين الطحالب الحمراء والبنية والخضراء [6,24]، ولذلك ركزت دراستنا على فعالية بعض من هذه الأنواع المنتشرة بغزارة على طول الشريط الساحلي.

## أهمية البحث وأهدافه:

تعد الطحالب البنية والحمراء من الطحالب البحرية الواعدة بإنتاج مواد استقلابية ذات فعالية حيوية، ونظراً لانتشارها وغازة بعض أنواعها على شواطئنا، وقدرتها على النمو ضمن شروط بيئية مختلفة من جهة، ولقلة الأبحاث حول إمكانية تثبيط نمو الفطريات الممرضة ولاسيما تلك الممرضة للإنسان، تم تحديد أهداف البحث:

- 1- استخدام نوعين من المذبيبات، الميتانول وحمض الخل لاستخلاص المواد الفعالة من الطحلب البني *S. vulgare* والأحمر *L. papilosa*.
- 2- اختبار فعالية المستخلص الخام، الميتانولي والخلي لكل من الطحلبين في تثبيط نمو الفطر الممرض *A. nigra*.
- 3- تحديد التركيز المثبط الأدنى (MIC).

## طرائق البحث ومواده:

### 1- أنواع الطحالب المدروسة:

-الطحلب *Sargassum vulgare* C.Agardh (صف الطحالب البنية  
(Phaeophyceae)

المشرة ذات لون بني مائل للاصفرار عندما تكون العينات فتية، ثم تصبح بنية داكنة، تنتثبت على الصخور الشاطئية بواسطة قاعدة قرصية الشكل، وتتألف من شبه ساق قصيرة تصل 25 سم وأوراق، الشكل (1)، تحمل مجموعة من الأفرع الأولية الطويلة، وثنائية قصيرة، الأوراق مسطحة محورية متموجة الحواف، ذات ضلع رئيسي، تحمل في إبطها الحويصلات الهوائية الكروية المذنبة التي تساعد الطحلب على بقائه منتصباً قائماً عندما ينمو في القاع، وعلى العوم والطفو عند الاقتلاع [4]، يحتوي على حمض

تقدير فعالية مستخلصات الطحلب البني *Sargassum vulgare* والطحلب الأحمر *Laurancia papilosa* تجاه الفطر الممرض *Aspergillus niger*

الألجين، واليود، بالإضافة للمواد الطيارة، ويزرع على نطاق واسع ويشرب منقوعه لتخفيف الوزن في بلدان جنوب شرق آسيا [13].



الشكل (١) النوع *Sargassum vulgare*

- الطحلب *Laurencia papillosa* (C.Agardh)Grevills (صف الطحالب الحمراء الراقية Florideophyceae).

تتميز المشرة بكونها أسطوانية جيلاتينية، وردية حمراء عند النضج، كladom وحيد المحور يصل طوله ١٠ سم، يتفرع إلى عدة فروع ثانوية قصيرة سمكية، الشكل (٢)، تنتشر بغزارة على الشاطئ السوري، تنثبت على الصخور بقرص قاعدي [٥]، تحتوي مواد فعالة مثبطة لنمو الجراثيم، وتؤكل في بلدان جنوب شرق آسيا [27].

تم تصنيف الأنواع الطحلبية اعتماداً على الدراسات التصنيفية السابقة للطحالب السورية [24,6].

الشكل (٢) النوع *Laurencia papillosa*

## ٢- جمع العينات الطحلبية:

جُمعت عينات *S. vulgare* و *L. papillose* خلال شهر أيار ٢٠٢٢ من شاطئ رأس شمرا في مدينة اللاذقية من منطقة المد والجزر، ثم غسلت العينات بماء البحر مباشرة للتخلص من الرمال والكائنات فوقية التموضع، ثم نقلت إلى المخبر ضمن أكياس بلاستيكية، وغسلت بماء الصنبور عدة مرات لإزالة آثار المياه المالحة، ثم جففت في الظل وبدرجة حرارة الغرفة مع التقليب المستمر حتى ثبات الوزن، وطحنت بواسطة خلاط كهربائي للحصول على مسحوق بودرة ناعم [22]، وحفظت ضمن أوعية محكمة الإغلاق لحين الاستخلاص.

### ٣- تحضير المستخلصات الطحلبية:

تمت مرحلة الاستخلاص باتتباع طريقة النقع ل [٣] وباستخدام المذيبات (ميتانول - حمض الخل) مع اجراء بعض التعديلات بما يناسب البحث وفق الطريقة التالية:

- حل ١٠ غرام من مسحوق الطحالب في ١٠٠ مل من المذيبات السابقة ضمن حوالة كل على حدة.
- حفظت المحاليل في الظلام لمدة أسبوع بدرجة حرارة الغرفة.
- رشحت المحاليل باستخدام شاش طبي معقم.
- وضعت الرشاحة في فرن التجفيف عند الدرجة ٤٥ ° م للتخلص من المذيب والحصول على عجينة خالية من المذيب، ووزنت بعد ثبات الوزن.
- حفظت العجينة في البراد عند الدرجة ٤ ° م بعبوات زجاجية داكنة لحين دراسة الفعالية الحيوية.

### ٤- حساب مردود المستخلصات:

حسب مردود المستخلصات العضوية الجافة وفق العلاقة.

$$\text{المردود \%} = \frac{\text{وزن المستخلص الجاف (غ)}}{\text{وزن النبات الجاف (غ)}} * 100 [14].$$

الجدول (١): أوزان المستخلصات الجافة والمردود للطحالب المدروسة مقدره بالغرام

ميتانول	حمض الخل		مذيب نوع	
	وزن المستخلص الجاف(غ)	المردود %		وزن المستخلص الجاف(غ)
المردود %	وزن المستخلص الجاف(غ)	المردود %	وزن المستخلص الجاف(غ)	
١٠,٧	٥,٤	٨,٦	٤,٣	<i>S. vulgare</i>
٨,٤	٤,٢	٩	٤,٥	<i>L. papillosa</i>

٥- الفطر الممرض *A.nigre* :

تم الحصول على عينة الفطر الممرض *A.nigre* بعد عزلها من قشع مرضى السرطان من كلية الصيدلة بجامعة البعث.

استنتبت المستعمرات على وسط SabourD Dextrose Agar (SDA) لمدة ٧٢ ساعة، في الدرجة ٢٨°م، وحفظت في البراد لحين إجراء اختبارات الفعالية، وجددت المستعمرات قبل التجربة بأسبوع من أجل تنشيط المستعمرات.

٦- اختبار فعالية المستخلصات الطحلبية تجاه *A.nigre* :

تم اجراء الاختبار بطريقة الغذاء المسموم [39]، حيث حلت المستخلصات الطحلبية لـ *S.vulgare* و *L.papillosa* في الماء المقطر المعقم كل على حدا للحصول على المحلول الأم، أخذت منه كميات مختلفة وأضيفت إلى وسط SDA قبل التصلب للحصول على التراكيز النهائية (٥ - ٥٠ ملغ/مل)، ثم تم عملية رج الأنابيب بواسطة Vortex لضمان انتشار المستخلص في الوسط، ووضعت في أطباق بتري قياس ٩سم، وترك الطبق ليبرد ويتصلب، وحضرت أطباق الشاهد بدون تراكيز من المستخلصات.

استنتبت *A.nigre* على الأطباق السابقة، بأخذ قطعة قطرها ٥مم من أطراف مستعمرة نشطة، ووضعت في منتصف الأطباق، ثم حضنت عند الدرجة ٢٨°م.

أجريت كل تجربة بمعدل ثلاث مكررات، وقرأت النتائج خلال ٧٢ ساعة، وسجلت أقطار النمو بالمليمتر مقارنة مع الشاهد، وحسبت نسبة التنشيط وفق العلاقة:

نسبة التثبيط % = متوسط قطر مستعمرة الشاهد - متوسط قطر مستعمرة المعاملة /

متوسط قطر مستعمرة الشاهد \* ١٠٠ [٣].

#### ٧- تحديد تركيز التثبيط الدنيا MIC:

تم تحديد تراكيز التثبيط الدنيا للمستخلص الخلي فقط، الذي أظهر فعالية تثبيطية تجاه *A. nigre*، حيث حضرت مجموعة من التراكيز (١٠،٥،١٥،٢٠،٣٠،٤٠،٥٠ ملغ/مل) بالطريقة المذكورة سابقاً، بواقع ثلاث مكررات لكل تجربة.

#### النتائج والمناقشة

تبين من خلال النتائج، اختلاف فعالية المستخلصات الطحلبية باختلاف نوع المذيب والتركيز، حيث لم يبيد المستخلص الميتانولي لـ *S. vulgare* و *L. papillose* أي تأثير تثبيطي على نمو *A. nigre* ضمن التراكيز المستخدمة الجدول (٢) و (٣)، وقد يعزى ذلك إلى طريقة الاستخلاص المستخدمة، وبالتالي فإن المواد الفعالة لم تكن بكميات وتراكيز كافية للتأثير، أو أن المواد التي يحررها الميتانول من الخلايا الطحلبية لا تملك تأثيراً تثبيطاً على نمو *A. nigre*، وقد توافق ذلك مع [35] حيث وجد بأن *A. nigre* أظهر مقاومة لمعظم المستخلصات الميتانولية المستخدمة.

الجدول (٢) متوسط قطر نمو مستعمرة *A. nigre* (مم)، المعاملة بمستخلصات *S. vulgare*

التركيز (ملغ/مل)			المستخلص
٥٠	٥	٠	
٣٣,٦	٣٣,٦	٣٣,٦	ميتانول
٠	٣٣,٦	٣٣,٦	حمض الخل

الجدول (3) متوسط قطر نمو مستعمرة *A. nigr* (مم)، المعاملة بمستخلصات *L. papillosa*

التركيز (ملغ/مل)			المستخلص
50	5	0	
33,6	33,6	33,6	ميتانول
0	33,6	33,6	حمض الخل

أشار [20] في دراسته إنه لم يتم الكشف عن أي نشاط تثبيطي لنمو *A. nigr* لدى جميع مستخلصات *S. vulgare* الذي تم جمعه من شواطئ لبنان، بينما بينت دراسة [31] أن المذيب العضوي الميتانول كان الأقل كفاءة في استخلاص المواد الفعالة من الطحالب البنية والحمراء المثبطة لنمو الجراثيم والفطريات الممرضة. لكن تباينت هذه النتائج مع [37] حيث سجل المستخلص الميتانولي لـ *S. vulgare* التأثير الأقوى ضد *A. nigr* بتركيز تثبيط تراوحت بين 0,11 - 0,13 ملغ/مل. وقد علل [25] السبب بأن الاختلاف والتباين في الفعالية يمكن أن يكون ضمن أفراد النوع الواحد، وإن تنوع قدرتها لإنتاج المواد الاستقلابية، قد يكون عائد إلى التبدلات الفصلية. بالمقابل كان للمستخلص الخلي للنوعين المدروسين، التأثير الفعال الأكبر، وذلك عند التركيز 50 ملغ/مل، وبنسبة تثبيط 100%، وهذا يتوافق مع ما توصل إليه [31] على اختلاف انحلال المواد الاستقلابية الفعالة حيويًا وتراكيزها باختلاف المحل المستخدم.

يعد التركيز 50 ملغ/مل التركيز المثبط الأدنى MIC لكل من *S. vulgare* و *L. papillosa* حيث تمت دراسة سلسة من التراكيز، بعد التأكد من فعالية المستخلص الخلي، وتبين أن الفعالية التثبيطية تزداد بشكل واضح مع زيادة التركيز

تقدير فعالية مستخلصات الطحلب البني *Sargassum vulgare* والطحلب الأحمر *Laurancia papilosa* تجاه الفطر الممرض *Aspergillus nigra*

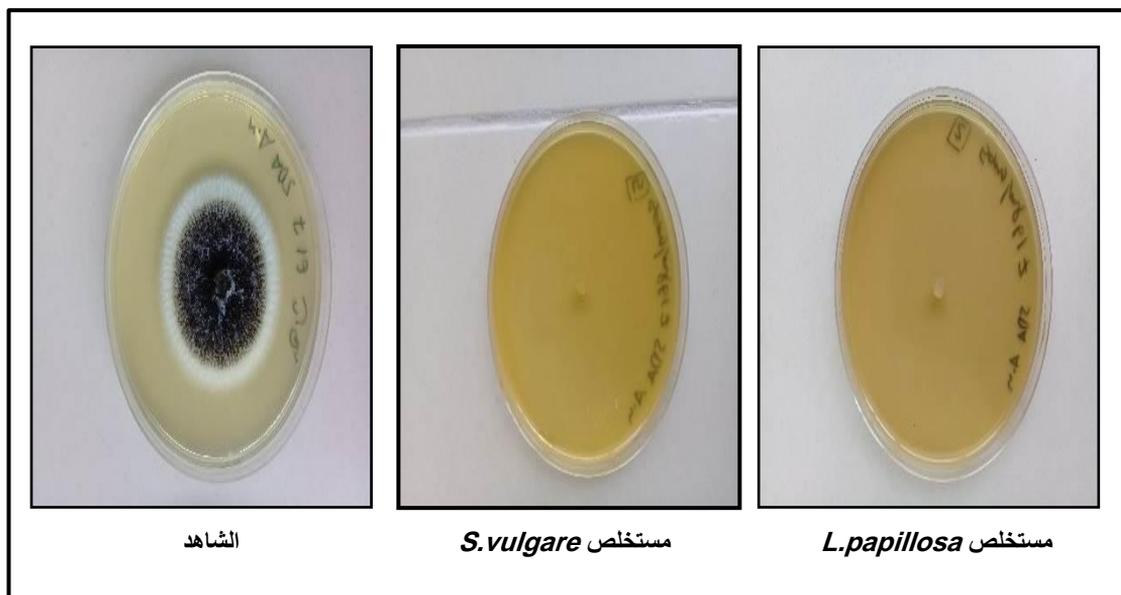
وخاصة في التراكيز ٣٠ و ٤٠ ملغ/مل، لتصل نسبة التثبيط ١٠٠% عند ٥٠ ملغ /مل ، الجدول (٤) و (٥)، الشكل (٣).

الجدول (٤) النسب المئوية لتثبيط نمو *A.nigre* المعامل بمستخلص حمض الخل لـ *S.vulgare*

التركيز	قطر النمو (مم)	نسب التثبيط %
٠	33,6	٠
٥	33,6	٠
١٠	32,6	3,8
١٥	٣١	7,7
٢٠	27,6	17,8
٣٠	26,6	20,8
٤٠	4,6	86,6
٥٠	٠	١٠٠

الجدول (٥) النسب المئوية لتثبيط نمو *A.nigre* المعامل بمستخلص حمض الخل لـ *L.papillosa*

التركيز	قطر النمو (مم)	نسب التثبيط %
٠	33,6	٠
٥	33,6	٠
١٠	33,6	٠
١٥	31,6	15,9
٢٠	18,6	44,6
٣٠	12,6	62,5
٤٠	5,3	84,2
٥٠	٠	١٠٠



الشكل (3): تأثير مستخلص حمض الخل لـ *S. vulgare* و *L. papillosa* على نمو *A. nigrum* عند التركيز ٥٠ ملغ/مل.

يعزى تشابه التركيز المثبط الأدنى لكلا النوعين المدروسين غالباً إلى أن حمض الخل من المذبيبات المناسبة لاستخلاص المواد الفعالة التي تمكنت من التأثير بشكل واضح على نمو مشائج *A. nigrum*.

من خلال معرفتنا السابقة، حول الدراسات المحلية والعالمية التي اهتمت بالكشف عن المواد الفعالة في الطحالب البحرية باستخدام مذبيبات مختلفة، تعد هذه الدراسة الأولى التي استخدمت حمض الخل كمذيب لاستخلاص المواد الفعالة من الطحالب سواء البحرية أم العذبة.

تقدير فعالية مستخلصات الطحلب البني *Sargassum vulgare* والطحلب الأحمر *Laurancia papilosa* تجاه الفطر الممرض *Aspergillus nigra*

فهذه النتيجة التي توصلنا لها تعد واعدة وهامة لاستخدام حمض الخل كمذيب لاستخراج المواد الفعالة من أعشاب البحر واستخدامها كمضادات فطرية، وقد أكدت عدة دراسات [29,16] على غنى النوع

*L. papillose* بالمواد الاستقلابية ذات الفعالية للخلايا السرطانية، ومضادات الأكسدة، ومضادة للفطريات الممرضة للنبات والأنسان، وأن مشتقات Cholestane المعزولة من هذا الطحلب ذات فعالية تثبيطية تجاه أنواع من *Aspergillus* ومنها الممرضة للإنسان *A. flavus* و *A. fumigatns* [8].

### الاستنتاجات

١. يعد حمض الخل المذيب الأفضل لاستخلاص المواد الفعالة من *S. vulgare* و *L. papillose* بالنسبة لطريقة الاستخلاص المتبعة في هذا البحث.
٢. لم يبدَّ المستخلص الميثانولي لـ *S. vulgare* و *L. papillose* أي تأثير تثبيطي على نمو *A. nigre* ضمن التراكيز المستخدمة.
٣. يعد التركيز ٥٠ ملغ/مل التركيز المثبط الأدنى MIC لكل من *S. vulgare* و *L. papillose* ضد *A. nigre*.

### التوصيات:

١. الاستفادة تطبيقياً من مستخلص حمض الخل لأنواع المدروسة كمضادات فطرية للإنسان بعد دراستها في الجسم الحي.
٢. التحليل الكيميائي وتحديد المركبات الفعالة ضمن مستخلص حمض الخل.

**References:**

1. زينب، أسمهان & أبراهيم، مازن (2019). الفعالية الصادة لمستخلصات الطحلب الأسمر *Stypodium zonale*. مجلة جامعة تشرين، سلسلة العلوم البيولوجية، المجلد 41. العدد 5، ص 238-247.
2. زينب، أسمهان، عباس، آصف & قرّة علي، أحمد (2011). الفعالية الصادة لمستخلصات بعض الطحالب البحرية السورية تجاه بعض الأحياء الدقيقة المرصدة. مجلة جامعة تشرين للعلوم الأساسية، سلسلة العلوم البيولوجية، المجلد 33، العدد 3، ص 103-116.
3. سعود، راميا (2008). مساهمة في دراسة تأثير بعض الفطريات القبعية Macromycetes على نمو بعض الأحياء الدقيقة (جراثيم، فطريات)، رسالة دكتوراة في البيئة والتصنيف النباتي، جامعة تشرين، كلية العلوم - قسم النبات، ص 210.
4. عباس، آصف (2014). بعض خصائص الألبينات المستخلصة من الطحالب السمراء البحرية السورية. مجلة جامعة تشرين للعلوم الأساسية، سلسلة العلوم البيولوجية، المجلد 36، العدد 1، ص 70-78.
5. عباس، آصف (2017). التركيب البيوكيميائي لبعض أنواع الطحالب البحرية السورية ذات الأهمية الاقتصادية والطبية. مجلة جامعة تشرين للعلوم الأساسية، سلسلة العلوم البيولوجية، المجلد 39، العدد 3، ص 10-27.
6. عراج هديل (2012). مساهمة في دراسة التنوع الحيوي لفلورا البحرية على شاطئ اللاذقية مع إشارة خاصة لأنواع الغريبة والاقتصادية. رسالة ماجستير في البيولوجيا البحرية. جامعة تشرين. المعهد العالي للبحوث البحرية، 144 ص.

٧. لايقة، حسام الدين، عباس، آصف & حريبه، ياسمين (٢٠١٦). تحديد بعض العناصر المعدنية الثقيلة المنزرة في أنواع من الطحالب البحرية على شاطئ مدينة بانياس. مجلة جامعة تشرين للعلوم الأساسية، سلسلة العلوم البيولوجية، المجلد ٣٨، العدد ٢، ١٧ ص.

8. Alarif, W. M., Al-Lihaibi, S. S., Abdel-Lateff, A., & Ayyad, S. E. N. (2011). New antifungal cholestane and aldehyde derivatives from the red alga *Laurencia papillosa*. *Natural Product Communications*, 6(12), 1934578X1100601208.
9. Armoškaitė, A., Puriņa, I., Aigars, J., Strāķe, S., Pakalniete, K., Frederiksen, P., Schroder, L., & Hansen, H. S. (2020). Establishing the links between marine ecosystem components, functions and services: An ecosystem service assessment tool. *Ocean & coastal management*, 193, 105229
10. Blunt, J. W., Copp, B. R., Keyzers, R. A., Munro, M. H. G., and Prinsep, M. R., (2015)–  
Marine natural products, *Nat. prod. Rep.*, 32, 116–211.
11. Buedenbender, L., Astone, F. A., & Tasdemir, D. (2020). Bioactive molecular networking for mapping the antimicrobial constituents of the Baltic brown alga *Fucus vesiculosus*. *Marine drugs*, 18(6), 311.

12. Casadevall, A., & Pirofski, L. A. (2007). Accidental virulence, cryptic pathogenesis, martians, lost hosts, and the pathogenicity of environmental microbes. *Eukaryotic cell*, 6(12), 2169–2174.
13. Chapman, V. J. (1980). Seaweeds and their Uses. Chapman and Hall. *New York*, 334.
14. Chu, K. T., Xia, L., & Ng, T. B. (2005). Pleurostrin, an antifungal peptide from the oyster mushroom. *Peptides*, 26(11), 2098–2103.
15. Collee, J. G., Duguid, J. P., Fraser, A. G., Marmion, B. P., (1990). Practical Medical Microbiology, Thirteenth edition– Mackie & McARTNEY, 910 pp .
16. Elia, J., Petit, K., Huvelin, J. M., Tannoury, M., Diab–Assaf, M., Carbonnelle, D., & Nazih, H. (2020). Acetone fraction of the red marine *alga Laurencia papillosa* reduces the expression of Bcl-2 Anti-apoptotic marker and flotillin-2 lipid raft marker in MCF-7 breast cancer cells. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research: IJPR*, 19(1), 321.
17. Frandsen, G., & Pennington, S. S. (2013). Abrams' clinical drug therapy: Rationales for nursing practice.
18. Geordii, A., and Kortinc, H. C., 1991–Antifungal Susceptibility testing with DERMATOPHYTES. *Mycoses*, 34 ,pp.193–199.

19. Granato, D., Barba, F. J., Bursać Kovačević, D., Lorenzo, J. M., Cruz, A. G., & Putnik, P. (2020). Functional foods: Product development, technological trends, efficacy testing, and safety. *Annual review of food science and technology, 11*, 93–118.
20. Khaled, N., Hiba, M., & Asma, C. (2012). Antioxidant and antifungal activities of *Padina pavonica* and *Sargassum vulgare* from the Lebanese Mediterranean Coast. *Adv. Environ. Biol, 6*(1), 42–48.
21. Lamoth, F. (2016). *Aspergillus fumigatus*-related species in clinical practice. *Frontiers in microbiology, 7*, 683.
22. Lima-Filho, J. V. M., Carvalho, A. F., Freitas, S. M., & Melo, V. M. (2002). Antibacterial activity of extracts of six macroalgae from the northeastern Brazilian coast. *Brazilian journal of Microbiology, 33*, 311–314.
23. Margret, R. J., Kumaresan, S., & Ravikumar, S. (2009). A preliminary study on the anti-inflammatory activity of methanol extract of *Ulva lactuca* in rats. *Journal of Environmental Biology, 30*(5), 899.
24. Mayhoub, H. (1976). Recherches sur la végétation marine de la côte syrienne: Etude expérimentale sur la

morphogénèse et le développement de quelques espèces peu connues.

25. Moreau, J., Pesando, D., Bernard, P., Caram, B., & Pionnat, J. C. (1988). Seasonal variations in the production of antifungal substances by some dictyotales (brown algae) from the French Mediterranean coast. *Hydrobiologia*, 162(2), 157–162
26. Murad, H., Hawat, M., Ekhtiar, A., AlJapawe, A., Abbas, A., Darwish, H., ... & Ghannam, A. (2016). Induction of G1-phase cell cycle arrest and apoptosis pathway in MDA-MB-231 human breast cancer cells by sulfated polysaccharide extracted from *Laurencia papillosa*. *Cancer cell international*, 16(1), 1–11.
27. Novaczek, I. (2001). *A guide to the common edible and medicinal sea plants of the Pacific Islands* (Vol. 3). Suva: University of the South Pacific
28. Olsen, L., Choffnes, E. R., Relman, D. A., & Pray, L. (2011). Fungal diseases: an emerging threat to human, animal and plant health. Workshop summary. In *Fungal diseases: an emerging threat to human, animal and plant health. Workshop summary*. National Academies Press.

29. Omar, H. H., Al-Judaiband, A., & El-Gendy, A. (2018). Antimicrobial, antioxidant, anticancer activity and phytochemical analysis of the red alga, *Laurencia papilosa*. *International Journal of Pharmacology*, 14(4), 572–583.
30. Ortiz, J., Romero, N., Robert, P., Araya, J., Lopez-Hernández, J., Bozzo, C., ... & Rios, A. (2006). Dietary fiber, amino acid, fatty acid and tocopherol contents of the edible seaweeds *Ulva lactuca* and *Durvillaea antarctica*. *Food chemistry*, 99(1), 98–104
31. Osman, M. E. H., Abushady, A. M., & Elshobary, M. E. (2010). In vitro screening of antimicrobial activity of extracts of some macroalgae collected from Abu-Qir bay Alexandria, Egypt. *African Journal of Biotechnology*, 9(42), 7203–7208.
32. Öz, Y., Özdemir, H. G., Gökbolat, E., Kiraz, N., Ilkit, M., & Seyedmousavi, S. (2016). Time-kill kinetics and in vitro antifungal susceptibility of non-*fumigatus* *Aspergillus* species isolated from patients with ocular mycoses. *Mycopathologia*, 181, 225–233
33. Patra, J. K., Rath, S. K., Jena, K., Rathod, V. K., & Thatoi, H. (2008). Evaluation of antioxidant and antimicrobial

- activity of seaweed (*Sargassum* sp.) extract: A study on inhibition of Glutathione-S-Transferase activity. *Turkish Journal of Biology*, 32(2), 119-125.
34. Pelczar, J.R., Michal, J., Chan, E.C.S., Krieg, N.R., (1988). Microbiology, Mc Graw-Hill. International edition, 5 ed. 918 pp.
35. Saidani, K., Bedjou, F., Benabdesselam, F., & Touati, N. (2012). Antifungal activity of methanolic extracts of four Algerian marine algae species. *African journal of biotechnology*, 11(39), pp.9496-9500.
36. Saleh, B., & Al Mariri, A. (2017). Antimicrobial activity of the marine algal extracts against selected pathogens.
37. Saleh, B., & Al-Mariri, A. (2018). Antifungal activity of crude seaweed extracts collected from Lattakia Coast, Syria. *J. Fish. Aquat. Sci*, 13, 49-55.
38. Stamets, P. Novel Antimicrobials from mushrooms, (2002), Hebal Gram 54, pp 6.
39. Suárez-Jiménez, G. M., Cortez-Rocha, M. O., Rosas-Burgos, E. C., Burgos-Hernández, A., Plascencia-Jatomea, M., & Cinco-Moroyoqui, F. J. (2007). Actividad antifúngica de extractos vegetales sobre *Fusarium verticillioides* (Sacc.) Nirenb. producción de fumonisina B1. *Revista mexicana de fitopatología*, 25, 134-142.

40. Vázquez, A. I. F., Sánchez, C. M. D., Delgado, N. G., Alfonso, A. M. S., Ortega, Y. S., & Sánchez, H. C. (2011). Anti-inflammatory and analgesic activities of red seaweed *Dichotomaria obtusata*. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 47(1), 111-118.
41. Wurts, W. A. (2010). Farming algal fuels: economics challenge process potential. *Global Aquaculture Advocate*, 13, 71-73.

## تحضير مرتبطة جديدة من مشتقات الفورفورال وبعض معقداتها المعدنية

محمد ظاهر العمر\*، محمد مضر الخضر\*\*

### ملخص البحث

تم تحضير المرتبطة الجديدة (L)  $1,1'-(1,4\text{-phenylene})\text{bis}(N-(4-\text{((furan-2-ylmethylene)amino)phenyl)methanimine})$  من تفاعل (PMAD)  $4,4'-((1,4\text{-phenylenebis(methaneylylidene))bis(azaneylylidene))\text{ dianiline}$  مع (furan-2-carbaldehyde) بنسبة مولية (2:1) والتي ظهرت على شكل راسب بني مصفر بمرود (92.96%) وبدرجة انصهار أعلى من  $(300^\circ\text{C})$ . وبعد اثبات بنية المرتبطة باستخدام تقنيات  $(\text{FT-IR}, ^1\text{H-NMR}, ^{13}\text{C-NMR})$  تم تحضير معقداتها المعدنية لكل من  $(\text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+})$  ودرست باستخدام مطيافية كل من  $(\text{FT-IR}, \text{UV-Vis})$ . تبين من خلال هذه الدراسة أن المعقدات المعدنية المحضرة تحتوي أيونات الكلور في كرة التساند وهي ذات طبيعة غير كهليلتية وثنائية النوى.

كلمات مفتاحية: الفورفورال، 4،1-ثنائي أمين البنزن، تيرفتال ألدهيد، معقدات معدنية، مرتبطة عضوية.

(\* طالب دكتوراه في الكيمياء اللاعضوية - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سوريا.

(\*\* أستاذ الكيمياء اللاعضوية في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سوريا.

# Preparation of a new ligand from furfural derivatives and some of its metal complexes

Mohammad Taher Alomar\*

Mohammad Moudar Alkhuder\*\*

## Abstract

A new ligand (L)

1,1'-(1,4-phenylene)bis(N-(4-((furan-2-ylmethylene)amino)phenyl)methanimine)

Was prepared by the reaction of (PMAD)

4,4'-((1,4-phenylenebis(methaneylylidene))bis(azaneylylidene)) dianiline,

With (furan-2-carbaldehyde) in a molar ratio of (2:1), as a brownish yellow precipitate. With a yield of (92.96%) and a melting point higher than (300°C).

After proving the structure of the bond using (FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ ) techniques, its metal complexes for ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) were prepared and studied using (FT-IR, UV-Vis) spectroscopy.

It was shown through this study that the prepared metal complexes contain chlorine ions in the inner coordination sphere and are non-electrolyte and bimetallic.

**Keywords:** furfural, 1,4-diaminobenzene, terephthal aldehyde, metal complexes, organically bound.

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

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

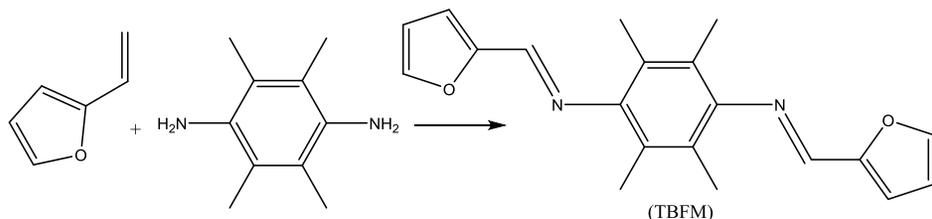
## 1- مقدمة:

يعد الفوران المركب الأكثر فعالية بين المركبات الحلقية غير المتجانسة الخماسية. حيث يزيد وجود الأكسجين قطبية المركب ويساهم بتشكيل روابط هيدروجينية وبالتالي زيادة فعاليته الكيميائية والدوائية. توفر المستحضرات الصيدلانية للفوران مجالاً واسعاً من العلاجات المحتملة لحالات سريرية مختلفة [1]. يتميز الفوران بعدد من الفوائد العلاجية، بما في ذلك كونه مضاداً للميكروبات مثل مضاد للبكتيريا أو مضاد للفطريات أو مضاد للفيروسات [2]، مضاد للالتهابات، مسكن للألام، مضاد للاكتئاب، مضاد للقلق، مضاد لمرض باركنسون، مرخي للعضلات، خافض لضغط الدم، مدر للبول، مضاد للقرحة، مضاد للشيخوخة. ومضاد للسرطان [3]. ويعد مركب الفورفورال أكثر مشتقات الفوران استخداماً ودخولاً في التفاعلات الكيميائية نظراً لفعالية زمرة الكربونيل فيه، ومن أشهر هذه التفاعلات هي تفاعلات أسس شيف.

يتم تحضير أسس شيف من تفاعل بين الأمينات الأولية مع مركبات الكربونيل يتم تحضيرها بعملية بسيطة ومنخفضة التكلفة وذات كفاءة وفعالية عالية. وقد لفتت هذه المركبات انتباه العلماء، وخاصة الكيميائيين، بسبب فعاليتها الكيميائية العالية، حيث تشكل أسس شيف مع أيونات المعادن معقدات معدنية مستقرة ذات أهمية كبيرة في الاستخدامات الطبية والبيئية والحفزية [4-6]. وسنورد في مايلي بعض الأبحاث التي تناولت تحضير بعض المعقدات المعدنية انطلاقاً من مرتبطات حاوية على حلقة الفوران.

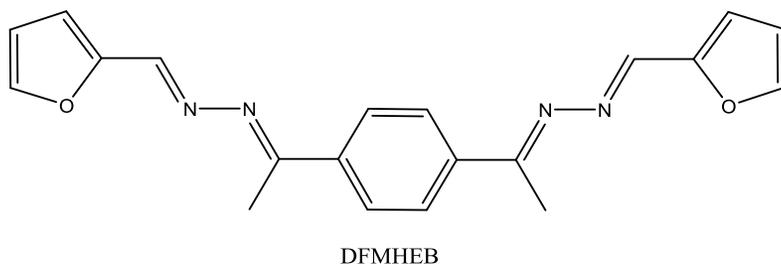
اصطنع الباحثان (الخضر، محمد مضر و شاهرلي، تمارة، 2018) اصطناع مرتبطة ايمينية جديدة مشتقة من الفوران (TBFM) من تكاثف (furan-2-carbaldehyde) مع (2,3,5,6-tetramethylbenzene-1,4-diamine) وفق

المخطط العام التالي:



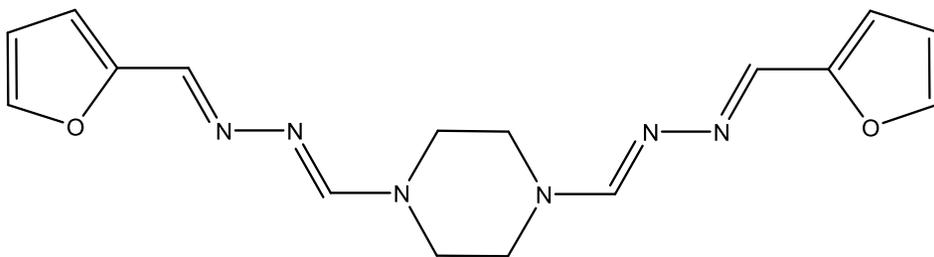
بعد اثبات ببنية المرتبطة المحضرة تم اصطناع المعقدات المعدنية لها مع أيونات بعض المعادن الانتقالية ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) وبعد الدراسة المفصلة لهذه المعقدات تبين أنها ثنائية النوى ورباعية التساند [7].

كذلك حضر الباحثان (الخضر، محمد مضر و قريع، سجي، 2020) اصطناع مرتبطة جديدة (DFMHEB) من تكاثف 4،1-ثنائي أستيل البنزن مع الهيدرازين ومن ثم تفاعل الناتج مع الفورفورال بنسبة مولية (2:1)، وبعد اثبات ببنية المرتبطة المحضرة تم اصطناع معقدات معدنية لكل من أيونات المعادن ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ) وتبين من خلال الدراسة أن أيونات ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ) تشكل معقدات أحادية النوى، بينما باقي الأيونات المعدنية تشكل معقدات ثنائية النوى مع المرتبطة، يبين الشكل التالي صيغة المرتبطة المحضرة [8].



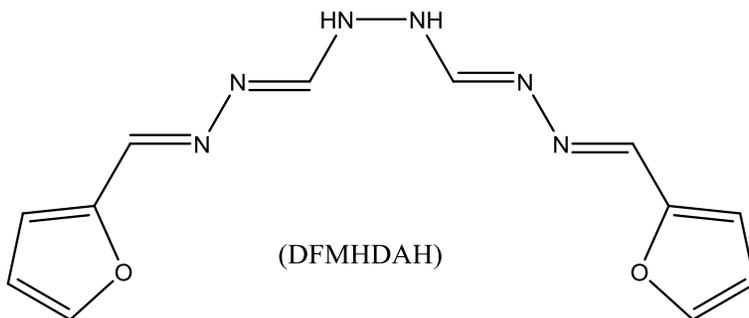
وفي ذات المجال تابع الباحثان (الخضر، محمد مضر و حاج حسن، منال، 2020) اصطناع مرتبطة جديدة (DFMHP) من تكاثف 4،1-ثنائي فورميل بيبيرازين مع

الهيدرازين ومن ثم تفاعل الناتج مع الفورفورال بنسبة مولية (2:1)، وبعد اثبات بنية المرتبطة المحضرة تم اصطناع معقدات معدنية لكل من أيونات المعادن ( $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ) وتبين من خلال الدراسة أن جميع المعقدات المحضرة ثنائية النوى وتملك الصيغة العامة  $(M_2(DFMHP)Cl_4)$ ، يبين الشكل التالي صيغة المرتبطة المحضرة [9].



DFMHP

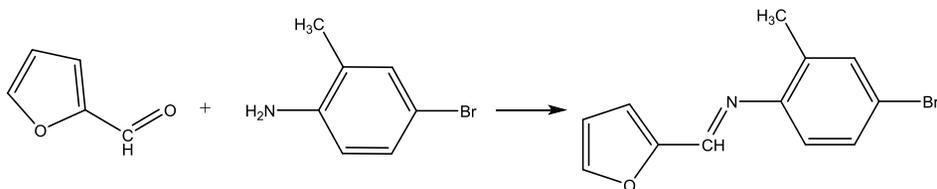
أيضاً قام الباحثان (الخضر، محمد مضر و العمر، حنان، 2020) بتحضير مرتبطة جديدة (DFMHDAH) موضحة في الشكل التالي:



(DFMHDAH)

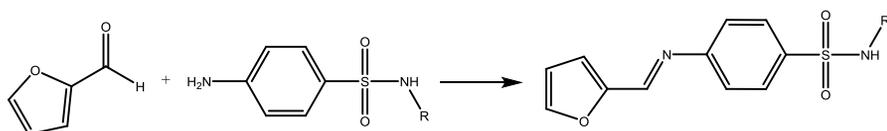
وبعد التحقق من بنية المرتبطة المحضرة، حضرت المعقدات المعدنية لكل من أيونات ( $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ) وتبين أن جميع المعقدات المحضرة ثنائية النوى ورياعية التساند وتملك الصيغة العامة  $(M_2(DFMHDAH)Cl_4)$  [10].

وفي سياق مشابه درس الباحث (Noor S. Hassan, 2023) تحضير معقدات معدنية جديدة لكل من أيونات ( $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ) من خلال التفاعل بين أملاح هذه الأيونات المعدنية مع مرتبطة عضوية جديدة من مشتقات الفورفورال محضرة بتفاعل شيف وفق المخطط العام التالي:



ودرست بنية المرتبطة والمعدنات المعدنية بالطرائق الطيفية وتبين من خلال مطيافية (UV-Vis) أن المعدنات المعدنية لكل من ( $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ) ثمانية الوجوه، بينما المعدنات المعدنية لكل من الزنك والكاديوم كانت رباعية الوجوه، أما معقد الفاناديوم فكان هرم رباعي القاعدة [11].

أيضاً درس الباحث (Chita Ranjan Sahoo, 2023) بتحضير عدد من المرتبطات العضوية الجديدة المشتقة من الفورفورال وفق المخطط العام التالي:



R= 2-Pyridyl, H, OH, Acetyl

ودرست فعالية هذه المرتبطات تجاه العوامل المسببة لمرض السرطان، حيث تبين أن لها قدرة عالية على وقف تطور المرض [12].

## 2- أهمية وهدف البحث:

تكمن أهمية هذا البحث في تحضير مرتبطة جديدة ذات فعالية عالية من الناحية البيولوجية والتحليلية، نظراً لاحتوائها زمرة (C=N) الناتجة عن تفاعل أسس شيف اضافة لزمرة (C-O-C) الموجودة مسبقاً داخل حلقة الفوران. ومما يزيد أهمية هذه المرتبطة قدرتها العالية على التعقيد مع معظم الأيونات المعدنية

لذا يهدف بحثنا لتحضير مرتبطة جديدة حاوية على حلقة الفوران من خلال تفاعل أسس شيف، واصطناع عدد من المعقدات المعدنية لهذه المرتبطة واثبات بنيتهم بالأجهزة الطيفية.

## 3- الجزء العملي:

### 3-1- التجهيزات والأدوات المستخدمة:

- جهاز طيف الطنين النووي المغناطيسي بروتوني و كربوني نموذج 400MHz (هيئة الطاقة الذرية بدمشق).
- جهاز طيف تحت الأحمر IR نموذج (FT-IR-410) من شركة Jasco اليابانية (جامعة البعث).
- جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) من شركة Jasco اليابانية (جامعة البعث).
- جهاز قياس الناقلية الكهربائية (جامعة البعث).
- ميزان تحليلي بدقة تصل إلى 0.0001 gr
- مجفف لتجفيف العينات من انتاج شركة (memmert).
- مرمدة لحرق العينات وهي ومن نوع (Carbolite) يصل مجالها حتى الدرجة 1100 °C
- سخان مزود بمحرك مغناطيسي.
- كلوريد الكوبالت (CoCl<sub>2</sub>) من انتاج شركة (sigma Aldrich) نقاوة (99%).

- كلوريد النحاس ( $\text{CuCl}_2$ ) من انتاج شركة (sigma Aldrich) نقاوة (99%).
- كلوريد النيكل ( $\text{NiCl}_2$ ) من انتاج شركة (sigma Aldrich) نقاوة (98%).
- كلوريد الزنك ( $\text{ZnCl}_2$ ) من انتاج شركة (Merck) نقاوة (99%).
- 4،1-ثنائي ألدهيد البنزن ( $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2$ ) من انتاج شركة (sigma Aldrich) نقاوة (99%).
- 4،1-ثنائي أمين البنزن ( $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2$ ) من انتاج شركة (sigma Aldrich) نقاوة (99%).
- ايثانول ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) من انتاج شركة (sigma Aldrich) نقاوة (99%).
- الفورفورال ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$ ) من انتاج شركة (sigma Aldrich) نقاوة (99%).

### 3-2- طريقة العمل:

#### 3-2-1. تحضير المرتبطة (L):

تم تحضير المرتبطة

'1,1(1,4-phenylene)bis(N-(4-((pyridin-2-ylmethylene)amino)phenyl)methaneimine) (L)

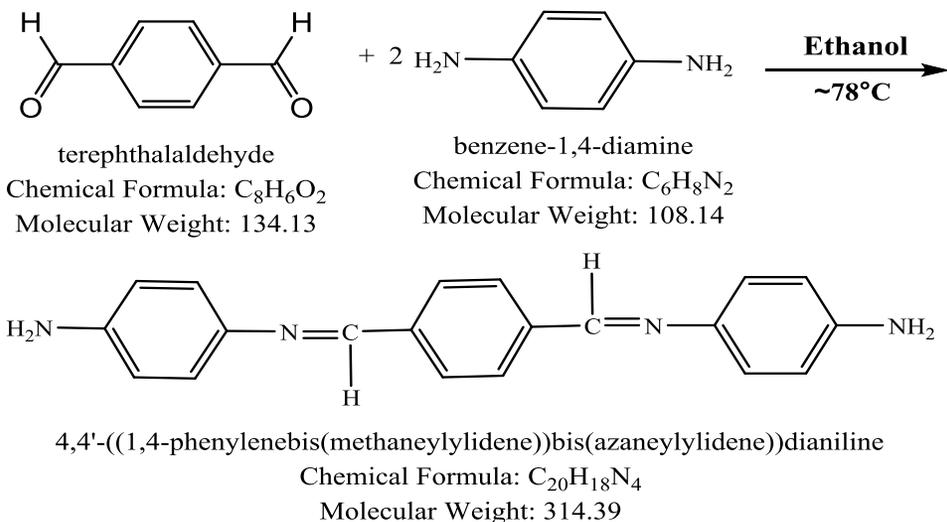
على مرحلتين.

**المرحلة الأولى:**

تتضمن هذه المرحلة تحضير المركب (PMAD):

4,4'-((1,4-phenylenebis(methaneylylidene))bis(azaneylylidene))dianiline

وفق المخطط العام التالي:



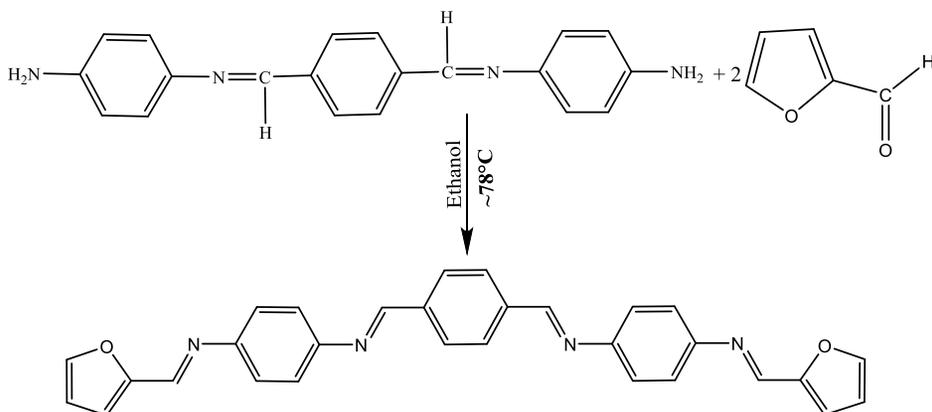
### المخطط - 1- تحضير المركب (PMAD)

حُضِرَ هذا المركب بنسب مولية (1:2) وفق الطريقة الآتية:

أذبنا (1.1 gr) من مركب 4.1 ثنائي ألدهيد البنزن في 50 ml إيتانول في حوجلة مصنفرة ثنائية الفتحة سعة (100 ml) مجهزة بمغناطيس للتحريك ومبرد عكوس مع التحريك عند درجة حرارة  $55^{\circ}C$  وبعد التأكد من إذابة المركب 4.1 -ثنائي ألدهيد البنزن بالكامل، أضفنا (1.96gr) من 4.1 -ثنائي أمين البنزن المذاب في 30 ml إيتانول على دفعات مع الاستمرار بالتحريك ونفس درجة الحرارة السابقة لمدة 10 دقائق بعدها رفعنا درجة الحرارة إلى  $78^{\circ}C$  مع الاستمرار بتحريك مزيج التفاعل لمدة 9 ساعات، ومراقبة التفاعل عن طريق كروموتوغرافيا الطبقة الرقيقة حتى انتهاء التفاعل. حيث تم فصل المنتج وتنقيته عن طريق إعادة البلورة بالايثانول. بلغ مردود التفاعل (74.47%) وكانت درجة انصهاره أعلى من ( $300^{\circ}C$ ) وهو عبارة عن راسب بلون بني مصفر.

## المرحلة الثانية:

تتضمن هذه المرحلة تحضير المرتبطة (L) إنطلاقاً من المركب (PMAD) وفق المخطط العام التالي:



### المخطط - 2- تحضير المرتبطة (L)

حُضر هذا المركب بنسب مولية (1:2) وفق الطريقة الآتية:

أذبنا (1.33 gr) من مركب (PMAD) في 100 ml إيثانول مع التحريك في حوجلة مصنفة ثنائية الفتحة سعة (250 ml) مجهزة بمغناطيس للتحريك ومبرد عكوس في درجة حرارة  $60^{\circ}\text{C}$  وبعد التأكد من إذابة المركب بالكامل، أضفنا (0.850 ml) من الفورفورال المذاب في 15 ml إيثانول إلى المركب السابق مع الاستمرار بالتحريك تحت نفس درجة الحرارة السابقة  $60^{\circ}\text{C}$  لمدة 10 دقائق بعدها رفعنا درجة الحرارة إلى  $78^{\circ}\text{C}$  مع الاستمرار بتحريك مزيج التفاعل لمدة 5 ساعات، مع مراقبة التفاعل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة.

ترك المزيج مع التحريك في درجة حرارة الغرفة لمدة 24 ساعة، فحصلنا على راسب بني مصفر، غسلنا الراسب بالإيثانول، ثم بثنائي إيثيل إيتير، بعد ذلك جففنا الراسب و قمنا بقياس درجة الانصهار للمركب الناتج وكانت أعلى من ( $300^{\circ}\text{C}$ ).

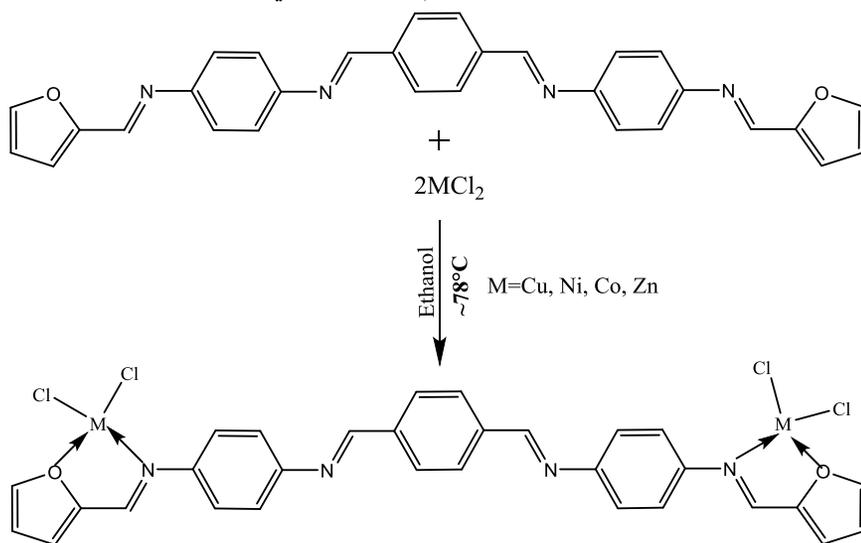
تأكدنا من نقاوة المرتبطة الناتجة باستخدام تقنية كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC)، حيث جُربت أنواعاً مختلفة من الأطوار الجارفة وكان أفضلها (50% خلات الايتيل : هكسان 50%) تم حساب المردود وكان 92.96%

### 3-2-2. طريقة تحضير المعقدات:

أذبنا (0.25 mmol = 0.117 gr) من المرتبطة المصنعة في حوجلة ثنائية الفتحة سعة (250ml) مزودة بقضيب مغناطيسي للتحريك ومبرد عكوس في (25ml) ايتانول حتى الانحلال الكامل للمرتبطة.

أذبنا (0.5 mmol) من كلوريد المعدن اللامائي في (10ml) ايتانول وأضفناه إلى محلول المرتبطة بالتقطيط، ضبطت قيمة (pH=7) عن طريق إضافة محلول ثلاثي ايتيل أمين فلوحظ ظهور عكر في المحلول ثم أجرينا غلياناً مرتداً (Reflux) عند الدرجة (78°C) مع التحريك ولمدة 3 ساعات.

فصل الراسب المتشكل بالترشيح وغسل بالايثانول ثم بثنائي ايتيل الإيتر ثم جفف ووزن وحسب المردود. يمكن كتابة المخطط العام بالشكل التالي:



المخطط - 3- تحضير المعقدات المعدنية للمرتبطة (L)

قياس الناقلية الكهربائية المولية:

أذبنا (0.01 g) من المعقد المعدني المحضر مع كمية مناسبة من ثنائي ميثيل فورماميد (DMF) بعد ذلك قمنا بقياس الناقلية الكهربائية المولية حيث كانت أقل  $80 \mu.s$  مما يدل على أن المعقدات المحضرة غير كهربية.

تم الكشف عن محتوى الكلور في المعقدات المحضرة وفق الطريقة الآتية:

أذبنا (0.01 g) من المعقد المعدني المحضر مع كمية مناسبة من ثنائي ميثيل سلفوكسيد (DMSO) ثم أضفنا محلول نترات الفضة  $AgNO_3$  الممددة، فلاحظنا عدم تشكل أي راسب في المعقد المحضر مما يدل على عدم وجود شوارد الكلور في الكرة الخارجية للمعقد. قمنا بتخريب المعقد المحضر بإضافة عدة قطرات من حمض الأزوت المركز ونسخن قليلاً ثم قمنا بإضافة محلول نترات الفضة الممددة فلاحظنا تشكل راسب أبيض مما يدل على وجود شوارد الكلور في كرة التساند.

يبين الجدول التالي الخصائص الفيزيائية للمركبات والمعقدات المعدنية المحضرة.

الجدول (1) الخصائص الفيزيائية للمركبات والمعقدات المعدنية المحضرة

المركب	Mol.W g/mol	اللون Color	المردود Yield %	MP °C
L	470.53	بني مصفر	92.96	>300
$Cu_2LCl_4$	739.43	أخضر زيتي	71.36	>300
$Co_2LCl_4$	730.21	بني فاتح	88.39	>300
$Ni_2LCl_4$	729.77	بني مصفر	92.26	>300
$Zn_2LCl_4$	743.13	بني مصفر فاتح	64.67	>300

تحديد المحتوى المعدني في المعقدات:

تحديد المحتوى المعدني لمعقد النحاس:

لقد تمت دراسة نسبة المعدن في المعقدات المعدنية من خلال طريقة الترميد حيث يتم ترميد المعقد عند درجات عالية من الحرارة (800°C)، ووزن الأكسيد المتبقي وحساب نسبة المعدن.

أخذنا 0.1 g من معقد النحاس وأضفنا إليه 1.5 ml من حمض الأزوت المركز ثم تم الترميد حتى الدرجة 800°C ولمدة ساعة فتشكل لدينا أكسيد النحاس CuO وكان وزنه 0.0207 g.

حساب نسبة المعدن:

✓ النسبة المئوية النظرية للنحاس:

$$100 \times \frac{\text{كتلة النحاس}}{\text{الوزن الجزيئي للمعقد}} = \text{النسبة المئوية النظرية للنحاس}$$

$$100 \times \frac{127.092}{739.43} = \text{النسبة المئوية النظرية للنحاس}$$

$$17.18\% = \text{النسبة المئوية النظرية للنحاس}$$

✓ النسبة المئوية العملية للنحاس:

كل وزن جزيئي من CuO فيها .....وزن ذري نحاس

كل gr من CuO فيها ..... X gr Cu

أي:

كل 79.545 gr فيها ..... 63.546 gr

كل 0.0207 gr فيها ..... X

$$\rightarrow X = 0.0165 \text{ gr}$$

$$100 \times \frac{0.0165}{0.1} = \text{النسبة المئوية العملية للنحاس}$$

$$16.50\% = \text{النسبة المئوية العملية للنحاس}$$

بنفس الطريقة تم حساب المحتوى المعدني لمعقدات (Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>)

الجدول ( 2 ) المحتوى المعدني للمعقدات المحضرة

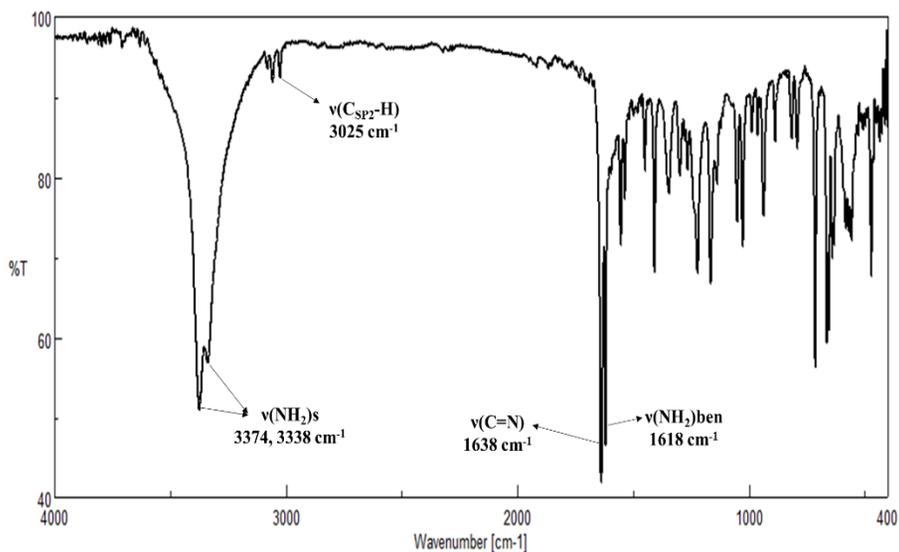
Comp.	Formulas (M <sub>w</sub> )	Metal ratio	
		Calculated %	(Found) %
L	C <sub>32</sub> H <sub>24</sub> N <sub>6</sub> (492.59g.mol <sup>-1</sup> )	-----	-----
[Cu <sub>2</sub> (L)Cl <sub>4</sub> ]	Cu <sub>2</sub> C <sub>32</sub> H <sub>24</sub> N <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> (761.49 g.mol <sup>-1</sup> )	17.18	16.50
[Ni <sub>2</sub> (L)Cl <sub>4</sub> ]	Ni <sub>2</sub> C <sub>32</sub> H <sub>24</sub> N <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> (751.83 g.mol <sup>-1</sup> )	16.05	14.90
[Co <sub>2</sub> (L)Cl <sub>4</sub> ]	Co <sub>2</sub> C <sub>32</sub> H <sub>24</sub> N <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> (752.27 g.mol <sup>-1</sup> )	16.14	15.17
[Zn <sub>2</sub> (L)Cl <sub>4</sub> ]	Zn <sub>2</sub> C <sub>32</sub> H <sub>24</sub> N <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> (765.19g.mol <sup>-1</sup> )	17.59	16.40

نلاحظ من معطيات الجدول أن نسبة المعدن العملية نتيجة الترميد والمحسوبة (نظرياً) متفقة مع الصيغ الجزيئية المقترحة. مما يؤكد أن المعقدات المحضرة ثنائية النوى وتملك الصيغة العامة [M<sub>2</sub>(L)Cl<sub>4</sub>].

#### 4- النتائج والمناقشة:

##### 4-1- دراسة بنية المركب (PMAD) باستخدام مطيافية (FT-IR):

يظهر الشكل ( 1 ) طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (PMAD) ويلاحظ فيه عدة عصابات امتصاص مميزة للمركب، أهمها عصابتي الامتصاص عند الأعداد الموجية (3374, 3338 cm<sup>-1</sup>) والعائدة لوجود الزمرة الأمينية (NH<sub>2</sub>) في المركب، كذلك عصابة امتصاص عند العدد الموجي (1638 cm<sup>-1</sup>) وتعود لامتطاط الرابطة (C=N).



الشكل (1) طيف (FT-IR) للمركب (PMAD)

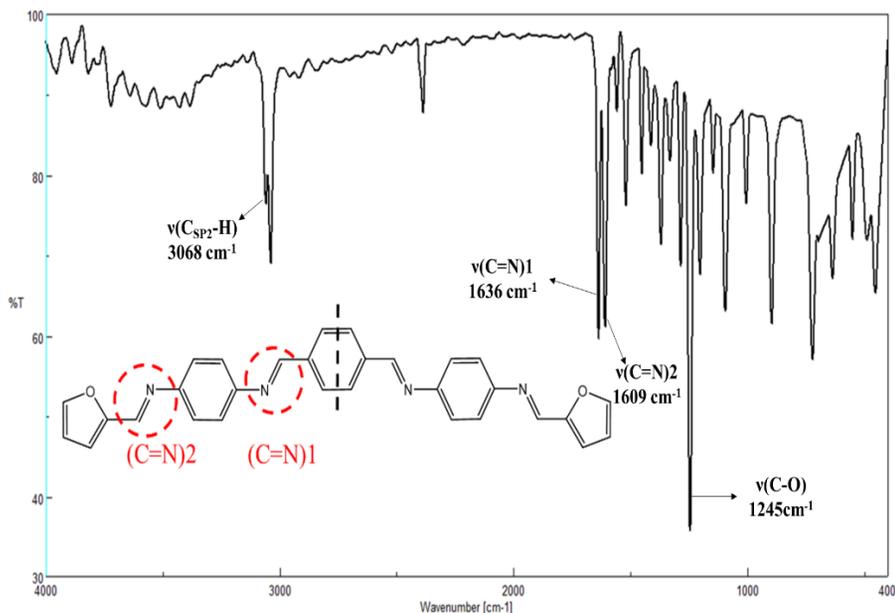
يبين الجدول التالي أهم عصابات الامتصاص في الطيف والأعداد الموجية المرافقة لها.

الجدول (3) عصابات الامتصاص المميزة في طيف (FT-IR) للمركب (PMAD)

الزمرة	العدد الموجي ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{NH}_2$ (stretching)	3374, 3338
$\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ (stretching)	3057, 3025
$\text{C}=\text{N}$ (stretching)	1638
$\text{NH}_2$ (Bending)	1618
$\text{C}=\text{C}$ (stretching)	1449

## 5-1- دراسة بنية المرتبطة (L) باستخدام مطيافية (FT-IR):

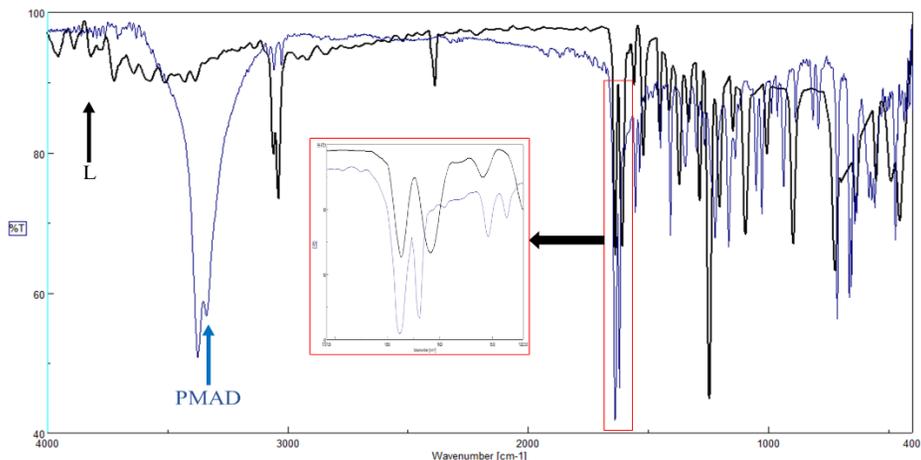
يبين الشكل التالي طيف الأشعة تحت الحمراء للمرتبطة (L).



الشكل (2) طيف (FT-IR) للمرتبطة المحضرة (L)

يلاحظ من الطيف ظهور عصابات امتصاص عند الأعداد الموجية ( $1636, 1609 \text{ cm}^{-1}$ ) وهي تعود لوجود رابطتي (C=N) مختلفتين، كذلك يظهر عصابة امتصاص مميزة عند العدد الموجي ( $1245 \text{ cm}^{-1}$ ) وهي تعود لامتطاط الرابطة (C-O) داخل حلقة الفوران.

بينما يظهر الشكل التالي مقارنة بين طيفي المركب (PMAD) والمرتبطة (L).



الشكل (3) مقارنة بين طيفي (FT-IR) لكل من المركب (PMAD) والمرتبطة (L)

يلاحظ من الشكل (3) ظهور علامات مميزة في طيف المرتبطة (L) تدل على حدوث التفاعل وتشكل المنتج، حيث يلاحظ بشكل جلي اختفاء عصابات الامتصاص العائدتين لامتطاط الزمرة الأمينية ( $\text{NH}_2$ ) في المركب (PMAD) عند الأعداد الموجية ( $3374, 3338 \text{ cm}^{-1}$ )، وبالتالي اختفاء عصابة الامتصاص عند العدد الموجي ( $1618 \text{ cm}^{-1}$ ) والعائدة لحنى الرابطة ( $\text{NH}_2$ ) في المركب (PMAD) وبذلك يمكن الحكم أن عصابة الامتصاص الجديدة عند العدد الموجي ( $1609 \text{ cm}^{-1}$ ) تعود لتشكيل رابطة (C=N) جديدة وبالتالي حدوث التفاعل بين المواد الأولية وتشكل المرتبطة (L).

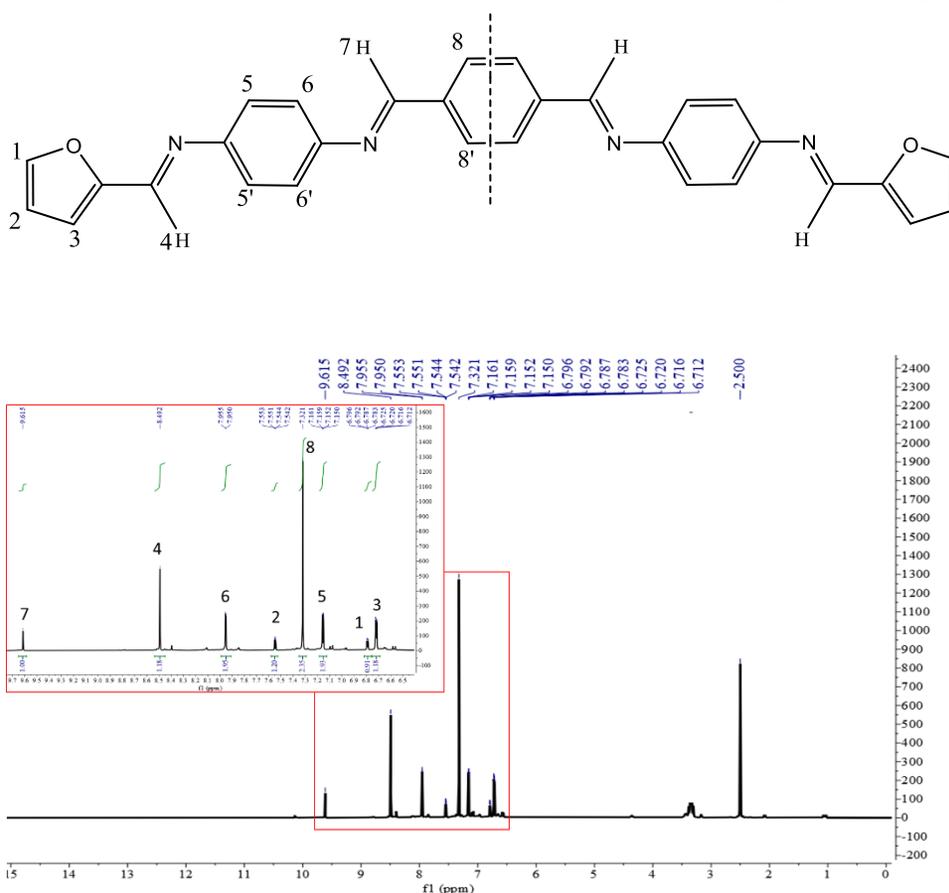
ويبين الجدول التالي عصابات الامتصاص والأعداد الموجية الموافقة لها.

الجدول (4) عصابات الامتصاص المميزة في طيف (FT-IR) للمرتبطة (L)

الزمرة	العدد الموجي ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{C}_{\text{sp}2}\text{-H}$ (stretching)	3068, 3009
C=N (stretching)1	1636
C=N (stretching)2	1609
C=C(stretching)	1452
C-O (stretching) Furan	1245

## 5-2- دراسة بنية المرتبطة (L) باستخدام مطيافية ( $^1\text{H-NMR}$ ):

يظهر الشكل (4) طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني للمرتبطة المحضرة (L)، وفيه نلاحظ وجود اشارة بروتونية عند الانزياح الكيميائي (2.500 ppm) وهي تعود للمذيب المستخدم (DMSO). كذلك يظهر أن جميع الاشارات في الطيف تظهر في الحقل الضعيف مما يدل على تعرض البروتونات الموجودة في المركب لسحب قوي نتيجة ارتباطها بذرات عالية الكهرسلبية أو وقوعها في الحلقات العطرية وهو ما يتطابق مع بنية المرتبطة المحضرة (L).



الشكل (4) طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني للمرتبطة (L)

يبين الجدول التالي الاشارات البروتونية في المرتبطة والانزياح الكيميائي الموافق لها  
 اضافة لنوع الاشارة وتكاملها

الجدول ( 5 ) الاشارات البروتونية وانزياحاتها الكيميائية وتكاملاتها في طيف ( $^1\text{H-NMR}$ )  
 للمرتبطة (L)

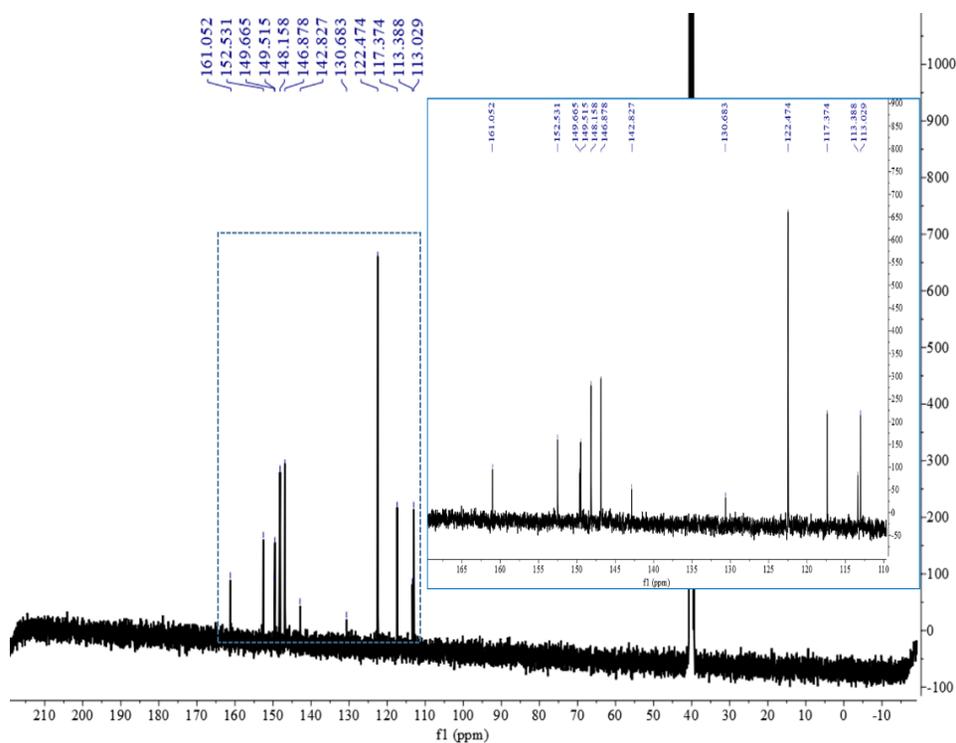
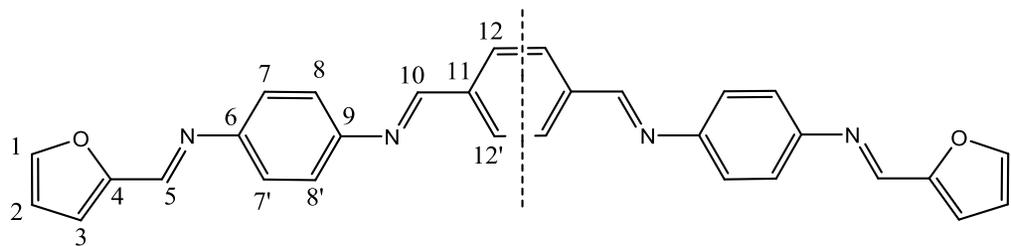
التكامل (H)	نمط الاشارة	الانزياح الكيميائي (ppm)	الاشارة البروتونية
1H	متعددة	6.712-6.725	3
1H	متعددة	6.783-6.796	1
2H	متعددة	7.150-7.161	5+5'
2H	أحادية	7.321	8+8'
1H	متعددة	7.542-7.553	2
2H	متعددة	7.950-7.955	6+6'
1H	أحادية	8.492	4
1H	أحادية	9	7

وبذلك يظهر لدينا أن مجموع البروتونات في الطيف (11H) وهو متطابق مع بنية المرتبطة المتناظرة والحاوية في مجملها على (22H).

### 5-3- دراسة بنية المرتبطة (L) باستخدام مطيافية ( $^{13}\text{C-NMR}$ ):

تم تسجيل طيف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني للمرتبطة (L) بوجود مذيب (DMSO)، ويظهر الشكل ( 5 ) الطيف الناتج.

يلاحظ من الطيف أن جميع الاشارات تقع في المجال العطري والحقل الضعيف وعدد هذه الاشارات الكربونية هو (12) اشارة تعود لـ (12) بيئة كربونية في المركب كما هو واضح من صيغة المرتبطة (L)



الشكل (5) طيف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني للمرتبطة (L)

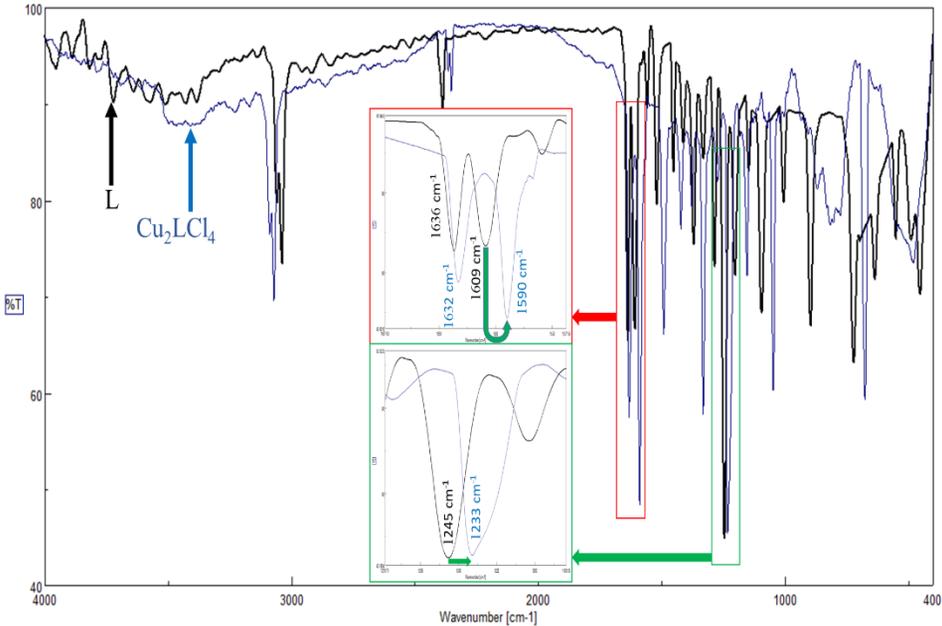
وأهم الاشارات في الطيف تعود لذرات (4, 5, 10) والتي تظهر عند أعلى قيم للانزياح الكيميائي وتدل على ارتباط الكربون بذرة عالية الكهرسلبية. يبين الجدول التالي الاشارات الكربونية في الطيف والانزياح الكيميائي الموافق لكل منها.

الجدول (6) الاشارات الكربونية وانزياحاتها الكيميائية في طيف ( $^{13}\text{C-NMR}$ ) للمرتبطة (L)

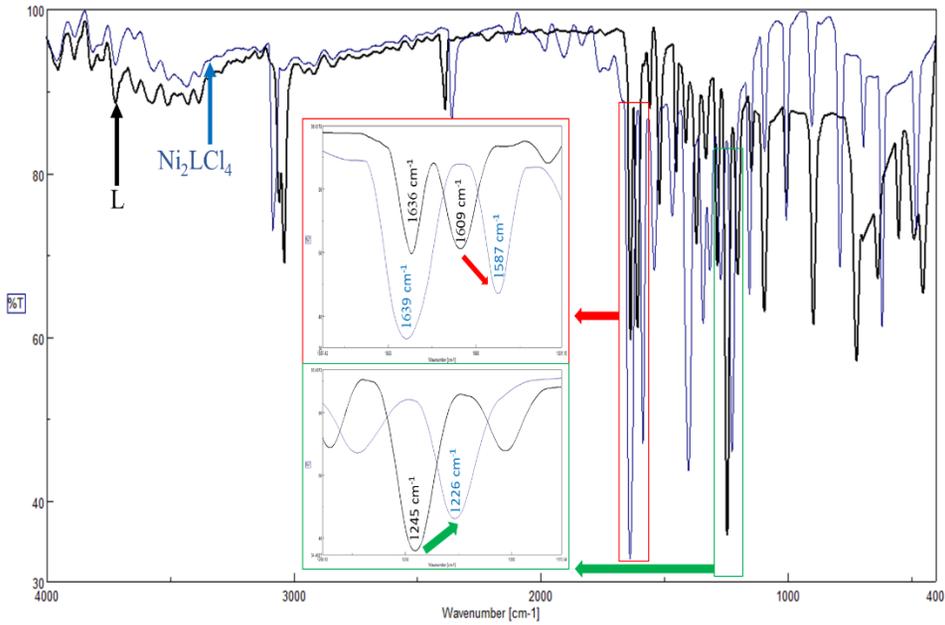
الانزياح الكيميائي (ppm)	الاشارة الكربونية	الانزياح الكيميائي (ppm)	الاشارة الكربونية
146.878	1	113.029	2
148.158	6	113.388	3
149.515	9	117.374	7,7'
149.665	5	122.474	8,8'
152.531	4	130.683	12,12'
161.052	10	142.827	11

4-5- دراسة بنية المعقدات المعدنية للمرتبطة (L) باستخدام مطيافية (FT-IR):

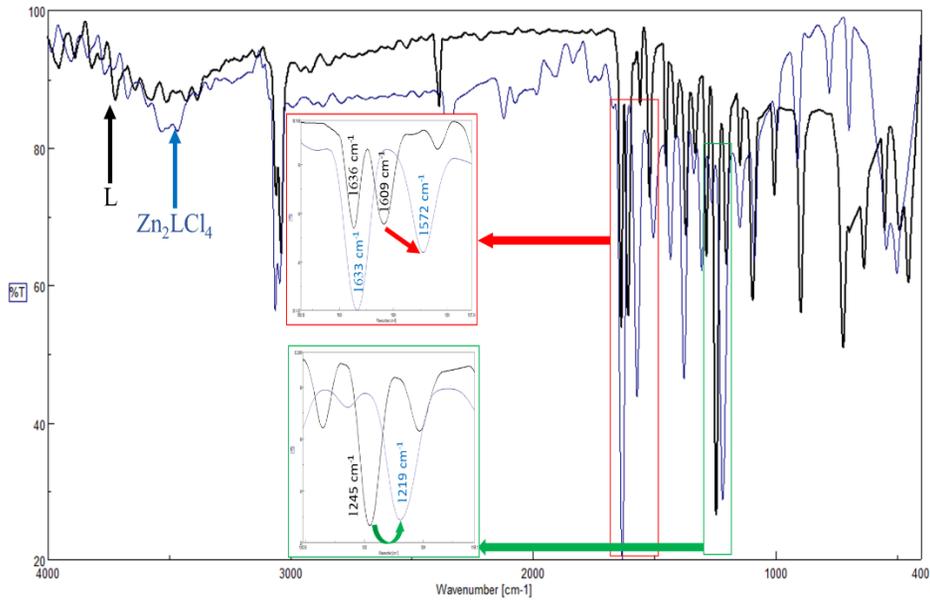
تظهر الأشكال التالية مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) لكل من المرتبطة والمعقدات المعدنية المحضرة.



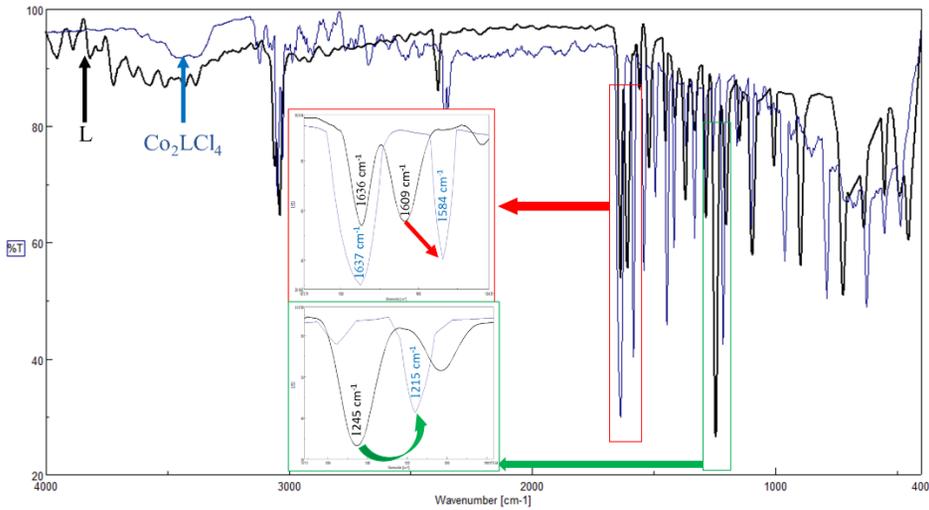
الشكل (6) مقارنة بين طيفي (FT-IR) لكل من المرتبطة (L) ومعقد النحاس



الشكل ( 7 ) مقارنة بين طيفي (FT-IR) لكل من المرتبطة (L) ومعقد النيكل



الشكل ( 8 ) مقارنة بين طيفي (FT-IR) لكل من المرتبطة (L) ومعقد الزنك



الشكل (9) مقارنة بين طيفي (FT-IR) لكل من المرتبطة (L) ومعقد الكوبالت

يلاحظ من الأطياف السابقة ومقارنتها حدوث انزياح لعصابتي الامتصاص ( $C=N$   $1609\text{ cm}^{-1}$ ,  $C-O-C$  furan  $1245\text{ cm}^{-1}$ ) وهذا يدل على حدوث التعقيد وارتباط ذرة الأزوت الإيمينية وذرة الأكسجين (داخل حلقة الفوران) بالأيون المعدني. أما عصابة الامتصاص ( $C=N$   $1636\text{ cm}^{-1}$ ) فلا يحدث عليها أي انزياح يذكر ومنه نستنتج عدم مشاركتها بالتعقيد.

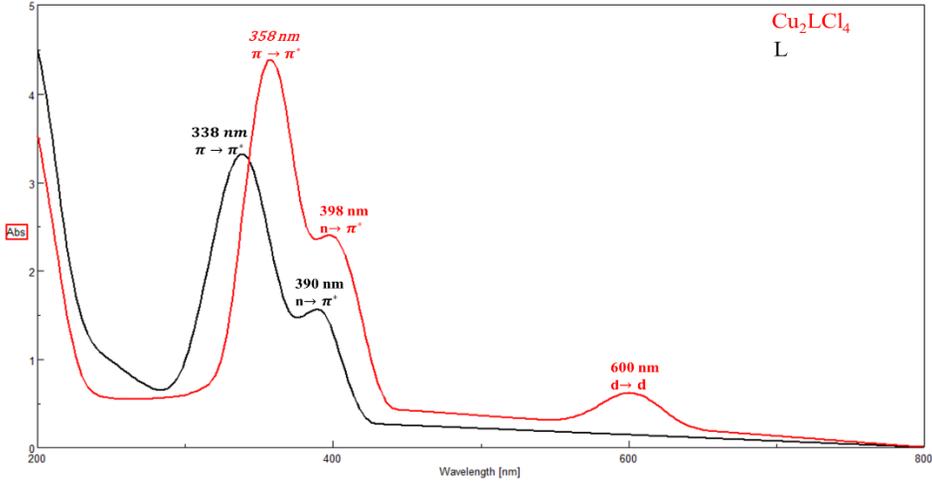
يبين الجدول التالي عصابات الامتصاص المميزة في المرتبطة والمعقدات المحضرة.

الجدول (7) عصابات الامتصاص المميزة في مطيافية (FT-IR) لكل من المرتبطة (L) ومعقداتها المعدنية المحضرة

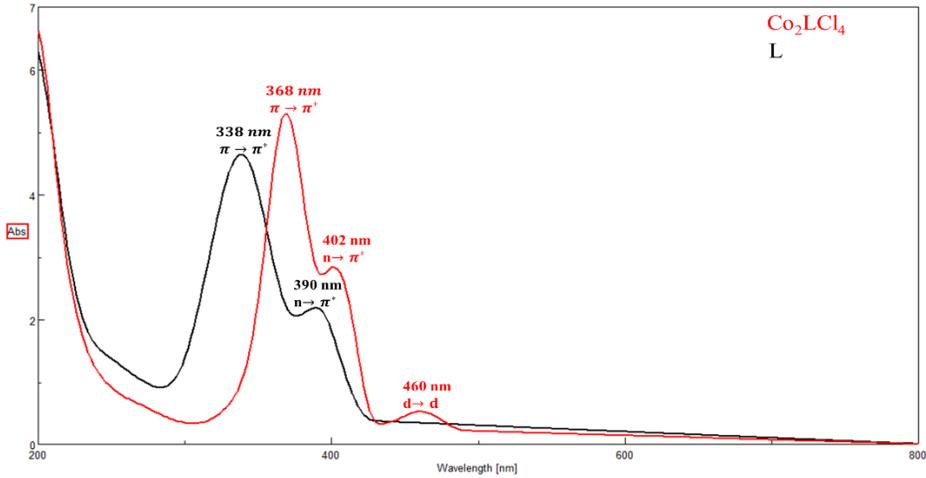
Com	(C=N)1	(C=N)2	(C-O)Fur
L	1636	1609	1245
$Cu_2LCl_4$	1632	1590	1233
$Ni_2LCl_4$	1639	1587	1226
$Zn_2LCl_4$	1633	1572	1219
$Co_2LCl_4$	1637	1584	1215

5-5- دراسة بنية المعقدات المعدنية للمرتبطة (L) باستخدام مطيافية (UV-Vis):

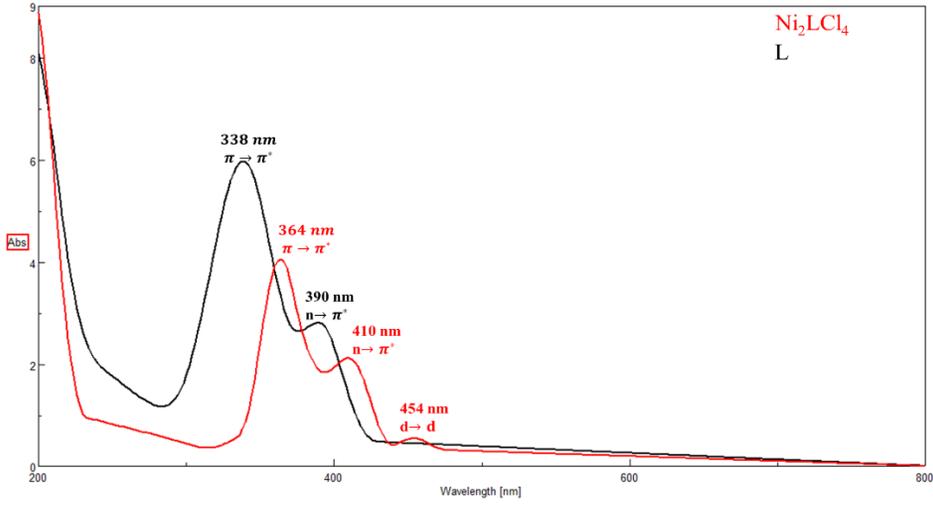
تم تسجيل طيف امتصاص الأشعة المرئية وفوق البنفسجية للمرتبطة والمعقدات المحضرة منها. بعد تحضير محاليل بتركيز  $(10^{-4} \text{ M})$  في محلـ DMF، وهو ما تظهره الأشكال التالية:



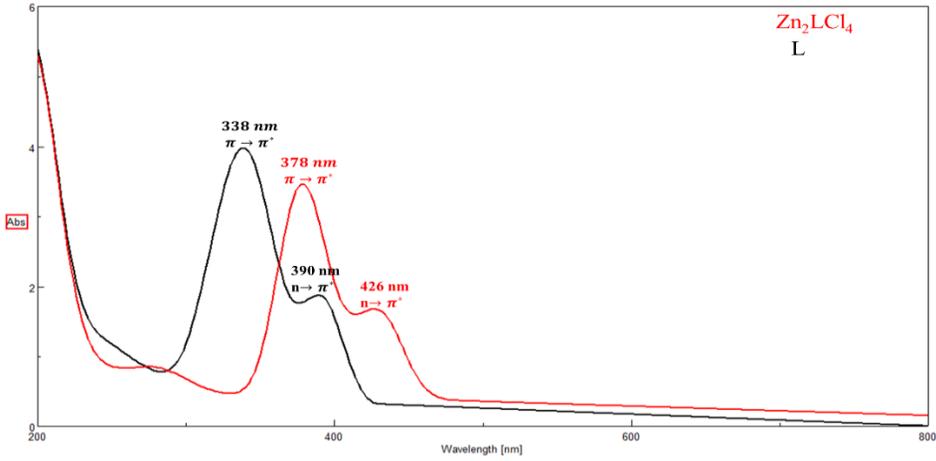
الشكل (10) مقارنة بين طيفي (UV-Vis) لكل من المرتبطة (L) ومعقد النحاس



الشكل (11) مقارنة بين طيفي (UV-Vis) لكل من المرتبطة (L) ومعقد الكوبالت



الشكل (12) مقارنة بين طيفي (UV-Vis) لكل من المرتبطة (L) ومعقد النيكل



الشكل (13) مقارنة بين طيفي (UV-Vis) لكل من المرتبطة (L) ومعقد الزنك

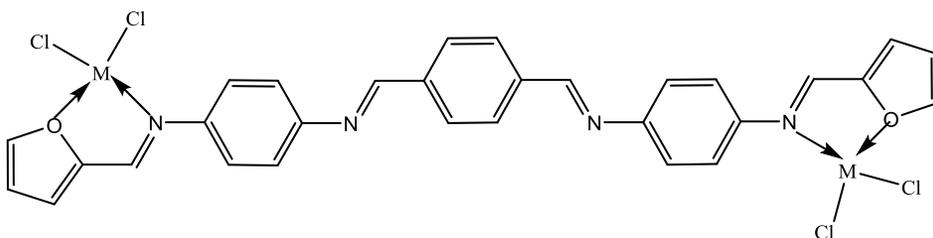
يلاحظ من خلال أطيف المعقدات انزياح في عصابتي الامتصاص العائدتين للانتقالات الالكترونية ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$ ) نحو الأعداد الموجية الأعلى (نحو الأحمر). إضافة لظهور عصابة امتصاص مميزة في المجال المرئي تعود للانتقالات (d-d) في المعقدات المعدنية لكل من ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ).

يبين الجدول التالي الانتقالات الالكترونية في أطيف (UV-Vis) للمرتبطة والمعقدات المحضرة.

الجدول ( 8 ) عصابات الامتصاص المميزة في مطيافية (UV-Vis) لكل من المرتبطة المحضرة ومعقداتها المعدنية

Com	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$d \rightarrow d$
L	338	390	----
$\text{Cu}_2\text{LCl}_4$	358	398	600
$\text{Co}_2\text{LCl}_4$	368	402	460
$\text{Ni}_2\text{LCl}_4$	364	410	454
$\text{Zn}_2\text{LCl}_4$	378	426	----

واعتماداً على ما سبق نقترح الصيغة المنشورة الآتية للمعقدات المحضرة:



الخلاصة:

1- تم في هذا البحث تحضير مرتبطة جديدة من مشتقات الفورفورال عن طريق تفاعل أسس شيف. وأثبتت بنيتها بمطيافيات (FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , UV-Vis).

2- تم تحضير معقدات معدنية لهذه المرتبطة لكل من أيونات ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) ودرست بنية هذه المعقدات وتبين أنها رباعية التساند وثنائية النوى.

3- أظهرت قياسات الناقلية الكهربائية المولية للمعقدات المحضرة قيماً منخفضة مما يدل أن المعقدات غير كهربية، ووجود الكلور في كرة التساند.

## -6 المراجع:

- [1] AbdelRazek MMM, Elissawy AM, Mostafa NM, et al. Chemical and Biological Review of Endophytic Fungi Associated with *Morus* sp. (Moraceae) and In Silico Study of Their Antidiabetic Potential. *Molecules* 2023; 28: 1718.
- [2] Khoroshilova O V., Borovkova KE, Nikiforova LR, et al. TfOH-promoted multichannel transformations of trifluoromethyl side chain substituted thiophene and furan families to access antimicrobial agents. *New J Chem* 2023; 47: 18492–18516.
- [3] Altintop MD, Sever B, Eklioglu ÖA, et al. A Series of Furan-based Hydrazones: Design, Synthesis, and Evaluation of Antimicrobial Activity, Cytotoxicity and Genotoxicity. *Lett Drug Des Discov* 2020; 17: 312–322.
- [4] Prakash A, Malhotra R. Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes of aminothiazole- derived Schiff base ligands: Synthesis, characterization, antibacterial and cytotoxicity evaluation, bovine serum albumin binding and density functional theory studies. *Appl Organomet Chem*; 32. Epub ahead of print February 2018. DOI: 10.1002/aoc.4098.
- [5] Eshaghi Malekshah R, Fahimirad B, Khaleghian A. Synthesis, Characterization, Biomedical Application, Molecular Dynamic Simulation and Molecular Docking of Schiff Base Complex of Cu(II) Supported on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/APTS. *Int J Nanomedicine* 2020; Volume 15: 2583–2603.
- [6] Kupwade R V, Sawant VJ. Carbonyl releasing Schiff base complex of Fe (III): synthesis, physicochemical characterization, antimicrobial and anticancer studies. *J Chem Sci* 2020; 132: 44.
- [7] Alkhuder M., Kodlaa A, Shaherlee T. Synthesis and Spectral

- Study of new imine ligand and its Complexes with Cobalt ,Nickel and Copper metals (In Arabic). *Al-baath Univ* 2018; 40: 11–30.
- [8] Alkhuder M., Kria S. Synthesis Of New Complexes For Di (Furanyl Methylene Hydrazono Ethyl) Benzene (In Arabic). *Al-baath Univ*.
- [9] Alkhuder M., Haj Hasan M. Synthesis New Complexes Of Di (Furanyle Methylene Hydrazono) Piperazine (In Arabic). *Al-baath Univ*.
- [10] Alkhuder M., Alomar H. Synthesis of New Complexes of Di (Furanyl Methylene Hydrazono) 1,2-Di Acetyl Hydrazine (In Arabic). *Al-baath Univ*.
- [11] Hassan NS, Mahdi WK. Spectroscopic and Antimicrobial Studies of Some Metal Complexes of Furfural Schiff Base Derivative Ligand. *Chem Methodol* 2023; 7: 419–434.
- [12] Sahoo CR, Paidasetty SK, Dehury B, et al. Computational study on Schiff base derived salicylaldehyde and furfuraldehyde derivatives as potent anti-tubercular agents: prospect to dihydropteroate synthase inhibitors. *J Biomol Struct Dyn* 2023; 1–11.

# دراسة قابلية الربح للعبة الدولار على البيان

## التام $K_4$

لوقا نعيم موسى<sup>1</sup> ، هديل سمير برباره<sup>2</sup>

### الملخص

لعبة الدولار هي لعبة قرار، يتم لعبها على بيان يحمل فيه كل رأس عدداً صحيحاً من الدولارات، وليس بالضرورة أن يكون إيجابياً (ما عدا الصفر) أو غير سلبى (صفرًا). في هذه الورقة نسلط الضوء على قابلية الربح للعبة الدولار على البيان التام  $K_4$ ، حيث توصلنا إلى نتائج عدة منها برهان قابلية الربح للعبة المدروسة بمجموع كلي يساوي صفر دولار إذا وفقط إذا كان الفرق بين كمية الدولار الابتدائية بين أي رأسين من مضاعفات العدد أربعة وغيرها من المبرهنات، وقدّمنا أمثلة من شأنها أن توضح المبرهنات والنتائج التي توصلنا إليها، حيث تعتبر لعبة الدولار من الألعاب البارزة في الوسط الاقتصادي ولما لها من دور كبير في سوق التنافس الاقتصادي المحلي والعالمى.

الكلمات المفتاحية: لعبة الدولار، ألعاب القرار، نظرية الألعاب، لعبة chip-firing.

<sup>1</sup> طالب دراسات عليا (ماجستير) - قسم الرياضيات - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

Lokamoussa96@gmail.com

<sup>2</sup> مدرس - قسم الرياضيات - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية. [Hadeelsb@gmail.com](mailto:Hadeelsb@gmail.com)

## Study of the winnable of Dollar game on the complete graph $K_4$

### Abstract

Dollar game is decision game, it's played on graph such that ever vertex holds an integer number of dollars, not necessarily positive (except zero) or non-negative(zero). In this paper we consider a winnable of dollar game on the Complete graph  $K_4$  , we provide many results such as prove winnable for the studied game with total zero dollar if and only if the difference between initial dollar amounts of any two vertices is a multiple of four and other theory , and provide example can explain the theory and result that we reach them, where consider dollar game from the memorable game in economic central and her major role in the domestic economic and competition market.

**Keywords:** dollar game, decision games, game theory, chip-firing game

**المقدمة:**

تتناقش هذه الورقة مسألة خاصة في نظرية البيان، معروفة بلعبة الدولار ( Dollar game)، وهي من ألعاب القرار تُلعب على بيان. وهي تنوع من ألعاب chip-firing، وهي تتدرج تحت فرع من نظرية البيان والمعروف باسم نظرية البيان الجبرية. حيث أن ألعاب chip-firing قد عُولجت على نطاق واسع في ثمانينات وتسعينيات القرن الماضي. وتمت دراسة لعبة chip-firing من قبل Spencer 1986 [1]، بيد أن هذه الألعاب توسعت كثيراً من قبل الباحثين الذين جاؤوا بعده [2].

في الحين أن الشكل الحالي للعبة الدولار قُدم للمرة الأولى من قبل Mathew H. Baker من معهد جورجيا للعلوم التكنولوجية في عام 2007 [3]. حيث إنَّ لعبة الدولار - بشكل مختصر - هي لعبة قرار تُلعب على بيان جبري، علماً أن كل رأس يحمل عدداً صحيحاً من الدولارات. وحدد Baker الشروط اللازمة للفوز وأيضاً حدد الشروط الكافية للفوز. وقدم براهين هذه المبرهنات في مجال الهندسة الجبرية.

ونهدف هنا أن نتخلص جميع رؤوس البيان من الدين الواقع عليها، وبرهنا قابلية الريح على مجموع دولار  $\{0,1,2\}$ . حيث إنه تم إثبات إذا كان المجموع الكلي للدولار أكبر من عدد BITTI عندها اللعبة تكون قابلة للريح [3].

**أهمية البحث:**

يعالج هذا البحث مسألة اتخاذ القرار على بيان رباعي الرؤوس تام ممثلاً بلعبة الدولار المبنية على البيان الجبري في حالة المجموع الكلي للدولار يساوي صفر وواحد واثنان.

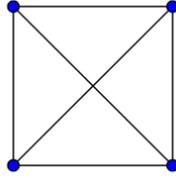
## أهداف البحث:

يهدف البحث الى اثبات قابلية الربح للعبة الدولار على بيان رباعي تام.

## تعريف ومبرهنات أساسية:

البيان التام: [6]

يقال عن البيان  $G(V, E)$  إنه بيان تام إذا كان كل رأس فيه يجاور جميع رؤوس البيان الأخرى، ويرمز له بالرمز  $K_p$  حيث يحوي  $p$  رأس درجة كل منها  $p - 1$  وتكون مجموعة أضلاعه  $q = \frac{p(p-1)}{2}$ .

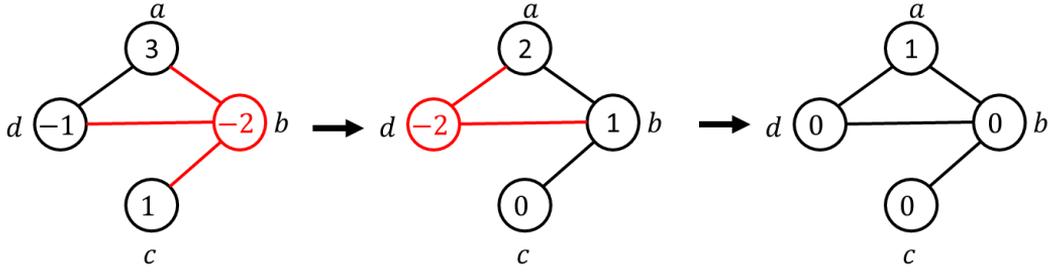


نظرية القرار: [5]

تدعى نظرية الالعب عندما تتألف من لاعب واحد بنظرية القرار، مثل العاب السوليتير solitaire، والألغاز puzzles.

لعبة الدولار: [4]

هي لعبة قرار تلعب على بيان معطى بحيث يحمل كل رأس عدد صحيح من الدولارات، أما موجبة أو سالبة أو صفر بحيث تمثل الأعداد السالبة الرأس الذي عليه دين، أما الأعداد الموجبة تمثل الرأس الذي لديه فائض. وهدف اللعبة أن يمر كل رأس بسلسلة من حركات الاقتراض والإقراض مع الرؤوس المجاورة ليتخلص الرأس المديون من دينه.



#### حركات الإقراض: [4]

يمكن للرأس أن يقوم بحركات اِقراض بإعطاء كل رأس من مجاوراته دولار واحد. الرأس المقرض ليس بالضرورة أن يملك دولارات لتلبية هذا وقد يدخل بدين لإكمال هذه الحركة.

#### حركات الاقتراض: [4]

يمكن للرأس القيام بحركات اقتراض باقتراض دولار من كل من مجاوراته. الرؤوس المجاورة ليس بالضرورة أن تملك الرصيد لتلبية هذا، وربما تدخل بدين نتيجة هذه الحركة.

#### ترتيب الدولار: [4]

ليكن  $G$  بيان. نعين عدد صحيح  $D(v)$  لكل رأس. نقول أن الرأس يملك  $D(v)$  دولار ونشير الى هذا التعيين على كل الرؤوس بترتيب الدولار ل  $G$  ب  $D(G)$ .

#### عدد BITTI: [4]

ليكن  $G$  بيان وليكن  $V$  عدد الرؤوس و  $E$  عدد الاضلاع عندها عدد BITTI يساوي

$$E - V + 1.$$

**مبرهنة 1: [4]** إذا كانت اللعبة على بيان  $G$  قابلة للربح، عندها العدد الكلي للدولار على البيان يجب أن يكون غير سالب.

**مبرهنة 2: [4]** إذا كانت لعبة على بيان  $G$  مع ترتيب أولي  $D(G)$  قابل للربح، عندها تكون قابلة للربح فقط من خلال القيام بحركات اقتراض.

**مبرهنة 3: [4]** ترتيب دولار مع كمية دولار كلية صفر على بيان مثلث تكون قابلة للربح إذا وفقط إذا كان الفرق بين كمية الدولار الابتدائية لأي رأسين من مضاعفات العدد ثلاثة.

**مبرهنة 4: [4]** من أجل بيان  $G$  مع ترتيب الدولار الابتدائي  $D(G)$  إذا كان كمية الدولار الكلية أكبر أو تساوي عدد  $BETTI$  للبيان عندها اللعبة قابلة للربح.

### النتائج والمناقشات:

توصلنا الى عدة نتائج للعبة الدولار على بيان رباعي تام بحيث تكون الكمية الكلية للدولار غير سالبة شرط ضروري لتكون اللعبة قابلة للربح لكنها غير كافية.

### مبرهنة 1:

ليكن  $G$  بيان رباعي تام، و  $D(G)$  ترتيب الدولار بكمية كلية تساوي الصفر تكون اللعبة قابلة للربح إذا وفقط إذا كان الفرق بين كمية الدولار على أي رأسين من مضاعفات العدد أربعة.

### الإثبات:

ليكن البيان الرباعي التام  $a, b, c, d$  لديه كمية الدولار  $A, B, C, D$  على الترتيب بحيث كمية الدولار الكلية على البيان تساوي الصفر.

$$A + B + C + D = 0$$

الرأس  $a$  يفترض  $x$  دولار، الرأس  $b$  يفترض  $y$  دولار، الرأس  $c$  يفترض  $z$  دولار، الرأس  $d$  يفترض  $w$  دولار.

لتكون اللعبة قابلة للربح يجب أن يوافق الشكل البياني النهائي جملة المعادلات التالية:

$$+3x - y - z - w + A = 0 \quad (1)$$

$$-x + 3y - z - w + B = 0 \quad (2)$$

$$-x - y + 3z - w + C = 0 \quad (3)$$

$$-x - y - z + 3w + D = 0 \quad (4)$$

من المعادلات السابقة نجد:

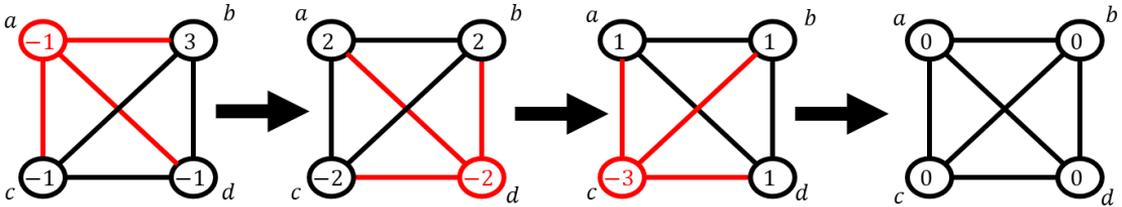
$$A - B + 4x - 4y = 0 \Rightarrow A - B = 4y - 4x = 4(y - x) = 4j \Rightarrow A - B \equiv 0 \pmod{4} \quad ; j \in \mathbb{Z}$$

$$A - C + 4x - 4z = 0 \Rightarrow A - C = 4z - 4x = 4(z - x) = 4k \Rightarrow A - C \equiv 0 \pmod{4} \quad ; k \in \mathbb{Z}$$

$$A - D + 4x - 4w = 0 \Rightarrow A - D = 4w - 4x = 4(w - x) = 4l \Rightarrow A - D \equiv 0 \pmod{4} \quad ; l \in \mathbb{Z}$$

$$\Rightarrow B - C \equiv 0 \pmod{4}, B - D \equiv 0 \pmod{4}, C - D \equiv 0 \pmod{4}$$

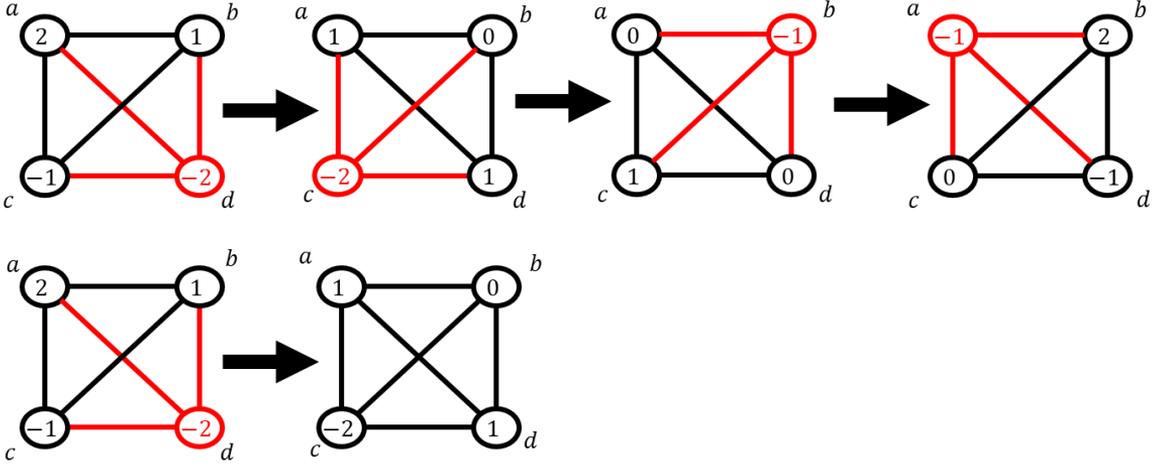
أي إنَّ الفرق بين كمية الدولار على أي رأسين في البيان يجب أن تكون من مضاعفات العدد أربعة.



مثال 1: ترتيب أولي للعبة الدولار لبيان رباعي تام بمجموع كلي يساوي الصفر.

(a) قابلة للربح

مثال 2: ترتيب أولي للعبة الدولار لبيان رباعي تام بمجموع كلي يساوي الصفر.



(b) غير قابلة للربح

مبرهنة 2:

ليكن  $G$  بيان رباعي تام و  $D(G)$  ترتيب الدولار بكمية دولار كلية تساوي الواحد، تكون اللعبة قابلة للربح إذا وفقط إذا كان الفرق بين كمية الدولار على أحد الرؤوس وكمية الدولار على بقية الرؤوس من مضاعفات العدد أربعة مضافاً إليه واحد والفرق بين كمية الدولار على بقية الرؤوس من مضاعفات العدد أربعة.

الإثبات:

ليكن البيان الرباعي التام  $a, b, c, d$  لديه ترتيب الدولار الابتدائي  $A, B, C, D$  على الترتيب بحيث كمية الدولار الكلية على البيان تساوي الواحد.

$$A + B + C + D = 1$$

الرأس  $a$  يقترض  $x$  دولار، الرأس  $b$  يقترض  $y$  دولار، الرأس  $c$  يقترض  $z$  دولار، الرأس  $d$  يقترض  $w$  دولار.

لتكون اللعبة قابلة للربح يجب أن يوافق الشكل البياني النهائي جملة المعادلات التالية:

$$3x - y - z - w + A = 1 \quad (1)$$

$$-x + 3y - z - w + B = 0 \quad (2)$$

$$-x - y + 3z - w + C = 0 \quad (3)$$

$$-x - y - z + 3w + D = 0 \quad (4)$$

من المعادلات السابقة نجد:

$$4x - 4y + A - B = 1 \Rightarrow A - B = 4y - 4x + 1 = 4(y - x) + 1 = 4j + 1$$

$$\Rightarrow A - B \equiv 1(\text{mod}4) \quad ; j \in Z$$

$$4x - 4z + A - C = 1 \Rightarrow A - C = 4z - 4x + 1 = 4(z - x) + 1 = 4k + 1$$

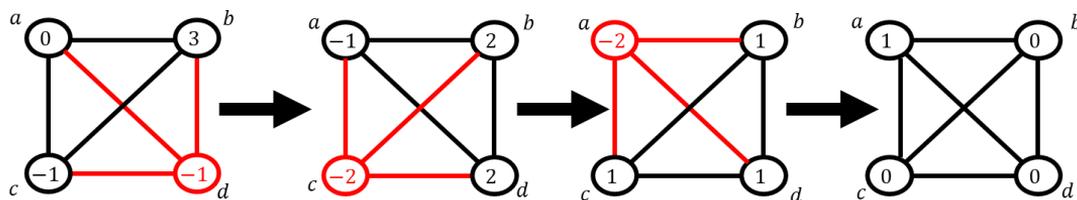
$$\Rightarrow A - C \equiv 1(\text{mod}4) \quad ; k \in Z$$

$$4x - 4w + A - D = 1 \Rightarrow A - D = 4w - 4x + 1 = 4(w - x) + 1 = 4l + 1$$

$$\Rightarrow A - D \equiv 1(\text{mod}4) \quad ; l \in Z$$

$$B - C \equiv 0(\text{mod}4), B - D \equiv 0(\text{mod}4), C - D \equiv 0(\text{mod}4)$$

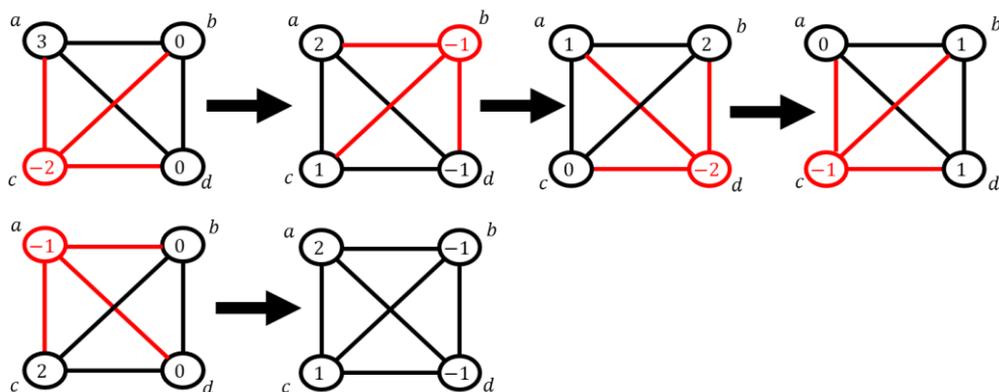
أي الفرق بين كمية الدولار لرأس واحد مع كمية الدولار لبقية الرؤوس من مضاعفات العدد أربعة مضاعفاً إليه واحد والفرق بين كمية الدولار على بقية الرؤوس من مضاعفات العدد أربعة.



مثال 3: ترتيب أولي لبيان رباعي تام بمجموع كلي يساوي الواحد.

(c) قابلة للربح

مثال 4: ترتيب أولي لبيان رباعي تام بمجموع كلي يساوي الواحد.



(d) غير قابلة للربح

مبرهنة 3:

ليكن  $G$  بيان رباعي تام و  $D(G)$  ترتيب الدولار بكمية كلية تساوي اثنان، تكون اللعبة قابلة للربح في حالتين.

## الإثبات:

ليكن البيان الرباعي التام  $a, b, c, d$  لديه ترتيب الدولار الابتدائي  $A, B, C, D$  على الترتيب بحيث كمية الدولار الكلية على البيان تساوي اثنان  $A + B + C + D = 2$ . الرأس  $a$  يفترض  $x$  دولار، الرأس  $b$  يفترض  $y$  دولار، الرأس  $c$  يفترض  $z$  دولار، الرأس  $d$  يفترض  $w$  دولار.

لكي تكون اللعبة قابلة للربح يجب أن يوافق الشكل البياني النهائي إحدى الحالتين التاليتين

الحالة الأولى: يوجد رأس في البيان يحتوي على دولارين وليكن الرأس  $a$ ، وتكون جملة المعادلات الموافقة لهذه الحالة هي:

$$3x - y - z - w + A = 2 \quad (1)$$

$$-x + 3y - z - w + B = 0 \quad (2)$$

$$-x - y + 3z - w + C = 0 \quad (3)$$

$$-x - y - z + 3w + D = 0 \quad (4)$$

من المعادلات السابقة نجد:

$$4x - 4y + A - B = 2 \Rightarrow A - B = 4y - 4x + 2 = 4(y - x) + 2 = 4j + 2$$

$$\Rightarrow A - B \equiv 2 \pmod{4} \quad ; j \in Z$$

$$4x - 4z + A - C = 2 \Rightarrow A - C = 4z - 4x + 2 = 4(z - x) + 2 = 4k + 2$$

$$\Rightarrow A - C \equiv 2 \pmod{4} \quad ; k \in Z$$

$$4x - 4w + A - D = 2 \Rightarrow A - D = 4w - 4x + 2 = 4(w - x) + 2 = 4l + 2$$

$$\Rightarrow A - D \equiv 2(\text{mod}4) \quad ; l \in Z$$

$$\Rightarrow B - C \equiv 0(\text{mod}4), B - D \equiv 0(\text{mod}4), C - D \equiv 0(\text{mod}4)$$

أي الفرق بين كمية الدولار على رأس واحد مع كمية الدولار على بقية الرؤوس يكون من مضاعفات العدد أربعة مضافاً إليه اثنان والفرق بين كمية الدولار لبقية الرؤوس يكون من مضاعفات العدد أربعة.

الحالة الثانية: يوجد رأسين في البيان يحتوي كل منهما على دولار واحد وليكن  $a, b$  وتكون جملة المعادلات الموافقة لهذه الحالة هي:

$$3x - y - z - w + A = 1 \quad (5)$$

$$-x + 3y - z - w + B = 1 \quad (6)$$

$$-x - y + 3z - w + C = 0 \quad (7)$$

$$-x - y - z + 3w + D = 0 \quad (8)$$

من المعادلات السابقة نجد:

$$4x - 4y + A - B = 0 \Rightarrow A - B = 4y - 4x = 4(y - x) = 4j$$

$$\Rightarrow A - B \equiv 0(\text{mod}4) \quad ; j \in Z$$

$$4x - 4z + A - C = 1 \Rightarrow A - C = 4z - 4x + 1 = 4(z - x) + 1 = 4k + 1$$

$$\Rightarrow A - C \equiv 1(\text{mod}4) \quad ; k \in Z$$

$$4x - 4w + A - D = 1 \Rightarrow A - D = 4w - 4x + 1 = 4(w - x) + 1 = l + 1$$

$$\Rightarrow A - D \equiv 1(\text{mod}4) \quad ; l \in Z$$

$$\Rightarrow B - C \equiv 1(\text{mod}4), B - D \equiv 1(\text{mod}4), C - D \equiv 0(\text{mod}4)$$

$$-4x + 4z + C - A = -1 \Rightarrow C - A = 4x - 4z - 1$$

$$= 4x - 4z - 4 + 3 = 4(x - z - 1) + 3 = 4m + 3$$

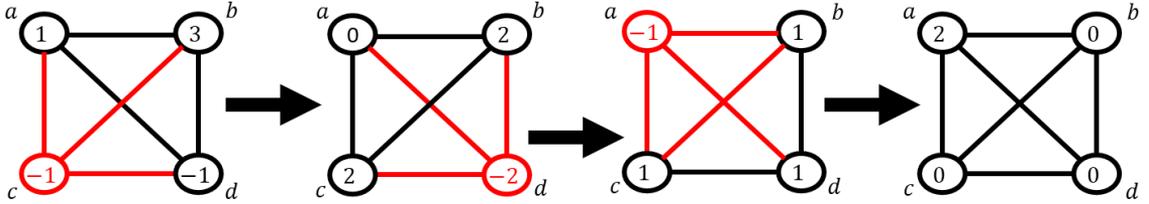
$$\Rightarrow C - A \equiv 3(\text{mod}4) \quad ; m \in \mathbb{Z}$$

$$-4x + 4w + D - A = -1 \Rightarrow D - A = 4x - 4w - 1$$

$$= 4x - 4w - 4 + 3 = 4(x - w - 1) + 3 = 4n + 3$$

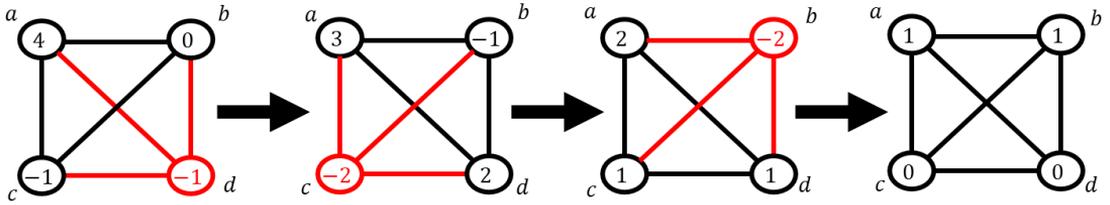
$$\Rightarrow D - A \equiv 3(\text{mod}4) \quad ; n \in \mathbb{Z}$$

أي يوجد مجموعتين من الرؤوس بحيث الفرق بين كمية الدولار بين الرؤوس من نفس المجموعة من مضاعفات العدد أربعة والفرق بين كمية الدولار على رأس من إحدى المجموعتين مع رأس من المجموعة الأخرى من مضاعفات العدد أربعة مضافاً إليه أما العدد واحد أو العدد ثلاثة.



مثال 5: ترتيب دولار أولي لبيان رباعي تام بمجموع كلي يساوي الاثنان.

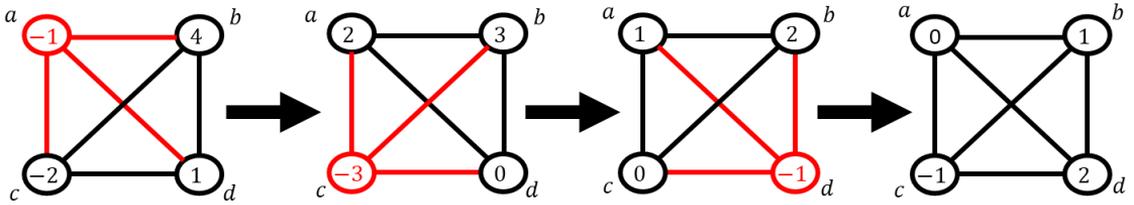
(e) قابلة للريح



مثال 6: ترتيب دولار أولي لبيان رباعي تام بمجموع كلي يساوي الاثنان.

(f) قابلة للربح

مثال 7: ترتيب دولار أولي لبيان رباعي تام بمجموع كلي يساوي الاثنان.



(g) غير قابلة للربح

## المراجع:

[1] J. Spencer, "Balancing vectors in the max norm", *Combinatorica* vol 6, no. 1 (1986) 55–65.

[2] N. L. Biggs, "Chip-firing and the critical group of a graph", *Journal of Algebraic Combinatorics* vol 9, no. 1 (1999) 25–45.

[3] M. Baker and S. Norine, "Riemann-roch and abel-jacobi theory on a finite graph", *Advances in Mathematics* vol 215, no. 2 (2007) 766–788.

[4] R. Koch, R. Hammack, "A Graph Theoretical Approach to the Dollar Game Problem", Virginia Commonwealth University, Theses (2020).

[5] H. Barbara, H. Al-Najjar, M. Dabash, "Create HIM, the adjusted NIM game, and analyses its winning strategy", Aleppo University, Syria. Theses (2013).

[6] A. Kassem, R. Shaheen, M. Assaad, "Eternal Domination in Graphs", Tishreen University, Syria. Theses (2020).

