

اصطناع بلورة سائلة جديدة من النوع الخيطي وتوصيفها

عماد عدنان غانم⁽¹⁾ و سحر نزال الحريري⁽¹⁾ و مختار بن عليّة⁽²⁾

⁽¹⁾قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق - سورية

⁽²⁾قسم الكيمياء الصناعية - كلية العلوم والهندسة - جامعة الأغواط - الجزائر

تاريخ الإيداع 2010/03/28

قبل للنشر في 2010/06/28

الملخص

البلورات السائلة هي حالة فريدة من المادة تتصف بأنها تتمتع بخصائص تجمع بين صفات الحالتين السائلة والبلورية. ونظراً إلى توجه البحوث في استخدام البلورات السائلة الخيطية كأطوار ثابتة في الكروماتوغرافيا الغازية فقد تناول هذا البحث تصنيع بلورة سائلة جديدة (أساس شيف) خيطية، عن طريق تفاعل تكاتف الزمرة الأمينية للمركب 4 - [5- إثيل تيو) أوكساديازول -1,3,4 إيل -2] الأنيلين مع الزمرة الألاهيدية للمركب بارا - ميتوكسي بنزألدهيد. هذه البلورة السائلة الجديدة يمكن استخدامها لاحقاً كطور ثابت في الكروماتوغرافيا الغازية. صنعت البلورة السائلة وبنجاح عبر أربع مراحل وفي كل مرحلة تم الحصول على مركب جديد. وصفت جميع المركبات المصنعة وفق مطيافية الطنين النووي المغناطيسي فضلاً عن مطيافية ما تحت الأحمر.

الكلمات المفتاحية: البلورة السائلة الطور الخيطي متغير بالحرارة متغير بالانحلال.

Synthesis and Characterization of Novel Nematic Liquid Crystal

E. GHANEM⁽¹⁾, S. Al-Hariri⁽¹⁾, M. Bin Alia⁽²⁾

⁽¹⁾Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Damascus, Syria

⁽²⁾Department of Industrial Chemistry, Faculty of Sciences and engineering,
ALGHOUAT University, Algeria

Received 28/03/2010

Accepted 28/06/2010

ABSTRACT

Liquid crystals are a group of unique functional materials; it combines properties of both liquid and solid states. Since many researches were used Nematic Liquid crystal as stationary phases in Gas Chromatography, in this article we synthesis a novel nematic liquid crystal (Schiff base), by condensation reaction between amino group of 4-[5-(ethylthio)-1,3,4-oxadiazole-2-yl]aniline, and aldehyde group of p-methoxybenzaldehyde. This new Liquid crystal can be used later in GC as stationary phase. The synthesis of this material successfully takes place in four steps, and in every step we obtain a new product. All new products and the nematic liquid crystal were characterized by nuclear magnetic resonance and infra-red spectra.

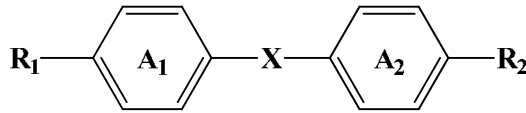
Key Words: Liquid Crystal, Nematic phase, Thermotropic, Lyotropic.

المقدمة

تعدُّ البلورات السائلة (Liquid Crystals) حالة فريدة من المادة تتصف بخصائص تجمع بين صفات السائل التقليدي والبلورات الصلبة، حيث تتدفق البلورات السائلة تماماً كالسوائل لكن جزيئاتها تترتب بشكل البلورات الصلبة (Chandrasekhar, 1994). وتدعى أطوار البلورات السائلة المتنوعة بالأطوار الوسيطة mesophases التي يمكن التمييز بينها تبعاً لنوع الترتيب الجزيئي [Chandrasekhar, 1992 de Gennes, et al., 1993].

تقسم البلورات السائلة إلى بلورات سائلة متغيرة بالحرارة Thermotropic LC وبلورات سائلة متغيرة بالانحلال Lyotropic LC وبلورات سائلة معدنية Metallotropic LC. تظهر البلورات السائلة المتغيرة بالحرارة كانتقال طوري تابع لدرجة الحرارة، في حين تظهر البلورات السائلة المتغيرة بالانحلال كانتقال طوري تابع لكل من درجة الحرارة وتركيز جزيئات البلورة السائلة في المذيب (غالباً الماء). ويتبع الانتقال الطوري للبلورات السائلة المعدنية لكل من درجة الحرارة والتركيز ونسبة التركيب العضوي - اللاعضوي في جزيئة البلورة السائلة (Chandrasekhar, 1994).

تتكون البلورات السائلة المتغيرة بالحرارة والمتغيرة بالانحلال من جزيئات عضوية مؤلفة من جزأين مختلفين في البنية والصفات كما في الشكل (1)، وينجم عن هذا الاختلاف الطبيعية المزدوجة للبلورات السائلة.



الشكل (1) البنية العامة للبلورات السائلة

تتكون البنية العامة للبلورات السائلة من مجموعتين عطريتين مركزيتين A₁ و A₂ تفصل بينهما مجموعة X التي بتغييرها يمكن أن تتشكل أعداد كبيرة من عائلة مركبات البلورات السائلة أما الزمر الطرفية R₁ و R₂ فهي إما مجموعات ألكيل أو ألكوكسي أو نثرو أو أمينو أو برومو....

بينما تملك معظم البلورات السائلة المتغيرة بالحرارة طوراً موحد الصفات isotropic في درجات الحرارة المرتفعة، بينما تملك في درجات حرارة منخفضة طوراً واحداً أو أكثر (خيطي أو هدي) يتمتع ببنية متباينة الخواص anisotropic [Chandrasekhar, 1992 de Gennes, et al., 1993].

تدعى الجزيئات التي تسلك سلوك أطوار بلورية سائلة بالميسوجينات mesogens

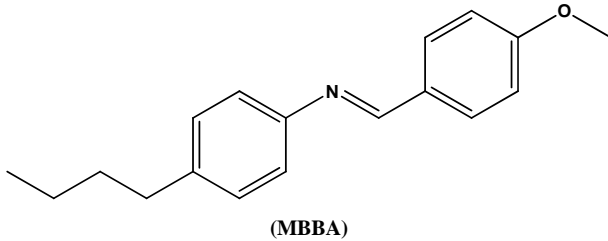
التي تظهر كأطوار خيطية nematic وهدبية smectic متنوعة. ويُعد مركب بارا-أزوكسي أنيزول p-azoxyanisole من أمثلة المركبات التي تظهر سلوك البلورات السائلة المتغيرة بالحرارة (Shao & Zerda, 1998).

تتألف البلورات السائلة المتغيرة بالانحلال من قسمين أو أكثر حيث تتميز هذه الأقسام بصفات البلورات السائلة في مجالات تركيز محددة.

درس البحوث النمساوي Friedrich Reinitzer الصفات الفيزيائية-الكيميائية لمشتقات متعددة من الكولسترول، كبنزوات الكولسترول والمعروفة حالياً ببلورات الكولسترول السائلة، ولاحظ أنّ انصهار هذه المركبات مختلف عن الانصهار الطبيعي حيث وجد أنّ هذه المركبات تتمتع بثلاث خصائص: 1 - امتلاكها لدرجتي انصهار، فعند الدرجة C 145.5 تنصهر إلى سائل ضبابي وعند الدرجة C 178.5 تنصهر مجدداً ليصبح السائل الضبابي شفافاً، 2 - وقدرتها على انكسار الضوء المستقطب لدى مروره عبرها (reflection of polarized light) 3 - وقدرتها على تدوير مستوي الاستقطاب للضوء المستقطب (Reinitzer, 1888).

أجريت بحوث لاحقة من قبل Reinitzer لتفسير ظاهرة انصهار مشتقات الكولسترول وقام بوصفها بالمواد البلورية Crystallites. وقد سميت هذه المركبات بالبلورات السائلة Liquid Crystals من قبل Geroges Friedel عام 1922م بعد أن اصطنع العديد منها (Sluckin, et al., 2004)، ولم تحظ، هذه المركبات، باهتمام الباحثين مدة طويلة من الزمن.

بيّنت الدراسة (Kelker & Scheurle, 1969) نجاح تصنيع البلورة السائلة، MBBA (الشكل-2) التي تملك طوراً خيطياً في درجة حرارة الغرفة. وقد حاز هذا المركب على دراسة واسعة من قبل الباحثين.



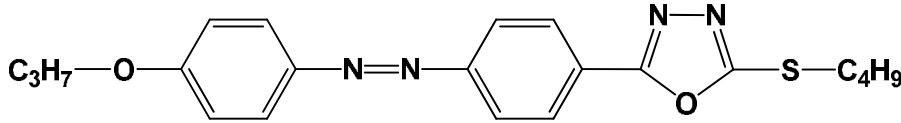
الشكل (2) مركب MBBA

تناولت بحوث لاحقة (Gray, et al., 1973) تصنيع بلورات سائلة من مجموعة السيانوبيفينيلات Cyanobiphenyls أكثر ثباتاً وتتمتع بدرجات انصهار منخفضة، لاستعمالها لاحقاً في صناعة شاشات البلورات السائلة.

استعمل KELKER في عام 1963 البلورة السائلة بارا-آزوكسي فنتول p-azoxyphenetol، أول مرة، في فصل مماكبات الفحوم الهيدروجينية، كطور ثابت في الكروماتوغرافيا الغازية (GC)، حيث توجد معظم البلورات السائلة المونوميرية المستعملة في GC إما بالطور الخيطي أو الهدبي أو الكوليستيري (Kelker & Scheurle, 1969).

استمرت البحوث في دراسة استعمال مركبات جديدة من البلورات السائلة المونوميرية أو البوليميرية كأطوار ثابتة في أعمدة الفصل الكروماتوغرافي وتبين أنّ أفضل نتائج الفصل الكروماتوغرافي تمّ الحصول عليها باستخدام الأطوار الخيطية (Habboush, et al., 1991).

بيّنَ (BENALIA, DJEDID et al., 2003) أنّ البلورة السائلة المونوميرية ذات الصيغة الآتية:



تستعمل كطور ثابت في الكروماتوغرافيا الغازية GC حيث قام بحقن أكثر من 20 مذاباً على الطور الثابت وأكد بالدراسات الحرارية والترموديناميكية فعالية هذا النوع من البلورات السائلة الخيطية لفصل مزائج من المماكبات.

تناولت الدراسة (A.M. ALI, et al., 2003) الفصل الكروماتوغرافي لمشتقات فينولية باستعمال أطوار ثابتة من بلورات سائلة مبنية على أسس شيف. وبيّنت دراسات تطبيقية أخرى استعمال البلورات السائلة المعدنية في الفصل الكروماتوغرافي [Huang, et al., 2008 Witkiewicz, et al., 2005].

تمّ التوجه في السنوات الأخيرة إلى اصطناع بلورات سائلة بوليميرية تملك طوراً سائلاً بلورياً أكثر ثباتاً من الناحية الحرارية من مثيلاتها المونوميرية (Witkiewicz, et al., 2005).

لاقت البلورات السائلة استخداماً واسعاً في شاشات البلور السائل ويعود ذلك إلى الصفات الضوئية للبلورات السائلة المحددة بوجود الحقل الكهربائي (Castellano, 2005) أو بغيابه.

ونظراً إلى أهمية استعمال البلورات السائلة وخاصة الخيطية منها في الكروماتوغرافيا الغازية فقد رأينا من المناسب اصطناع بلورة سائلة خيطية وتوصيفها طيفياً لاستعمالها لاحقاً كطور ثابت في أعمدة GC.

مواد البحث وطرائقه

المواد الأولية:

وردت المركبات الرئيسية المستخدمة في البحث من شركة (Sigma-Aldrich)

• 4 - أمينو بنزوات الإيثيل Ethyl 4- aminobenzoate

• هيدرات الهيدرازين Hydrazine Hydrate

• بروم الإيثان Bromo ethane

• بارا-ميتوكسي بنز ألدهيد p-methoxy benzaldehyde

ووردت مادة ثنائي كبريت الكربون Carbon disulfide من شركة (Merck)

تحديد بنى المنتجات (Characterizations of products):

وُصِّفَت بنية المركبات بالطرائق المطيافية العضوية: مطيافية ما تحت الأحمر بمتحولة فورييه Spectroscopy FTIR (جهاز نموذج Jasco-300E) المتوافر في قسم الكيمياء بكلية العلوم من جامعة دمشق. أما مطيافية الطنين النووي المغناطيسي (^1H , ^{13}C) NMR لجميع المركبات ومطيافية الطنين النووي المغناطيسي ثنائية البعد HMQC-NMR للبلورة السائلة فقد سجلت في مدينة غرونوبل بفرنسا (EFGP نموذج) MERCURY 400 400MHz لتحليل ^1H و 100MHz لتحليل ^{13}C باستعمال المذيب DMSO-d6 (ثنائي ميثيل سلفوكسيد المديتر).

الجزء العملي:

اصطناع البلورة السائلة:

ينقسم الاصطناع إلى أربع مراحل يتم في المرحلة الأولى تشكيل مجموعة الهيدرازيد التي تتفاعل بدورها مع ثنائي كبريت الكربون CS_2 في وسط قلوي لتشكيل حلقة أوكساديازول oxadiazole وتتفاعل هذه الحلقة مع بروم الإيثان في وسط قلوي في المرحلة الثالثة أما في المرحلة الأخيرة فيتم تفاعل زمرة الأمين في ناتج الخطوة الثالثة مع زمرة الألدهيد في مركب بارا - ميتوكسي بنز ألدهيد عن طريق تفاعل تشكيل أساس شيف للحصول بالنتيجة على البلورة السائلة المونوميرية المنشودة. وتنقى جميع المنتجات الوسيطة بإعادة بلورتها من الإيثانول المطلق.

إن جميع المنتجات الوسيطة التي حصلنا عليها هي عبارة عن مركبات جديدة وغير متوافرة تجارياً. ملاحظة: إن عدم توفر المنتجات الوسيطة تجارياً لا يؤكد أنها مركبات جديدة، فالشركات تنتج ما هو مطلوب غالباً.

المرحلة الأولى:

اصطناع مركب: هيدرازيد 4 -أمينو بنزويك

(2), 4-aminobenzoic hydrazide

يوضع في دورق كروي ثنائي العنق مجهز بمكثف عكسي وتحريك مغناطيسي 0.06

مول من 4- أمينو بنزوات الإيتيل وتتم إذابتها في 30 مل من هدرات الهيدرازين. ثم يضاف 25 مل من الإيتانول المطلق ويسخن المزيج تحت الارتداد مدة خمس ساعات عند الدرجة 80C. يبرد ناتج التفاعل لدرجة حرارة المخبر ومع التبريد نلاحظ تشكل راسب من بلورات بيضاء ترشح البلورات وتغسل بالإيتانول المطلق البارد وتجفف.

مردود التفاعل 67.48% ودرجة انصهار المنتج 222.8 C ويلاحظ أنّ المنتج (2) قليل الذوبان في المذيبات مثل الكلوروفورم وكلور الميثيلين في حين يذوب بسهولة في ثنائي ميثيل سلفوكسيد DMSO. وهذا مذيب شائع كالمذيبين الكلوروفورم وثنائي كلور الميثان.

المرحلة الثانية:

اصطناع مركب: 5-(4- أمينو فينيل) أوكساديازول -1,3,4- تيول -2-

(3), 5-[4-amino phenyl] 1,3,4-oxadiazole -2- thiol

يذاب 0.02 مول من ناتج المرحلة الأولى (2) في 20 مل من الإيتانول المطلق ويوضع المحلول في دورق كروي داخل حمام ثلجي عند الدرجة 2 C. ثم يضاف إلى الدورق محلول من 0.02 مول (1.5 غ) من هيدروكسيد البوتاسيوم KOH في 10 مل إيتانول مطلق ويحرك المزيج تحريكاً مغناطيسياً مدة ربع ساعة، ثم يضاف إلى المزيج تدريجياً مع استمرار التحريك 0.02 مول من ثنائي كبريت الكربون CS₂. يوضع دورق التفاعل في حمام زيتي ويسخن مزيج التفاعل تحت التقطير المرتد مدة سبع ساعات. تركب العينة بتبخير المذيب باستعمال المبخر الدوّار، ثم يضاف إلى باقي التبخير 25 مل ماء مقطراً بارداً و 10 مل من محلول HCl بتركيز 10% فنحصل على راسب أصفر فاتح يرشح وتعاد بلورته من الإيتانول المطلق. مردود التفاعل 60% ودرجة انصهار المنتج (3) 240-244 C. ويلاحظ أنّ المركب (3) قليل الذوبان في المذيبات كالكلوروفورم وكلور الميثيلين في حين يذوب بسهولة في DMSO.

المرحلة الثالثة:

اصطناع مركب: 4-[5- إيثيل تيول) أوكساديازول -1,3,4- إيل -2] الأنيلين

(4), 4-[5-(ethylthio)-1,3,4-oxadiazole-2-yl] aniline

يذاب 0.01 مول من ناتج المرحلة الثانية (3) في 30 مل من الإيتانول المطلق ثم يضاف إليها 0.01 مول من KOH. يوضع دورق التفاعل في حمام زيتي ويسخن تحت التقطير المرتد مدة نصف ساعة تقريباً. يبرد المزيج قليلاً ثم يضاف 0.01 مول من بروم الإيتانول ويعاد التسخين تحت التقطير المرتد مدة ثلاث ساعات تقريباً. تركب العينة بتبخير المذيب باستعمال المبخر الدوّار ثم يسكب ناتج التبخير في ماء مقطر بارد لنحصل على راسب أبيض إبري يرشح ويجفف. مردود التفاعل 75.3% ودرجة انصهار الناتج (4) 98 C. ويلاحظ أنّ المنتج (4) قليل الذوبان في المذيبات كالكلوروفورم وكلور الميثيلين في حين يذوب بسهولة في DMSO.

المرحلة الرابعة:

اصطناع مركب: 1 - (4 -ميتوكسي أمينو بنزليدين) -4 - (2) -إيثيل ثيو -
أوكساديازول -1,3,4- إيل -5) البنزن

1-[4-methoxy benzylidene amino]-4-[2-ethylthio-1,3,4-oxadiazole-5-yl] benzene

(6) (البلورة السائلة)

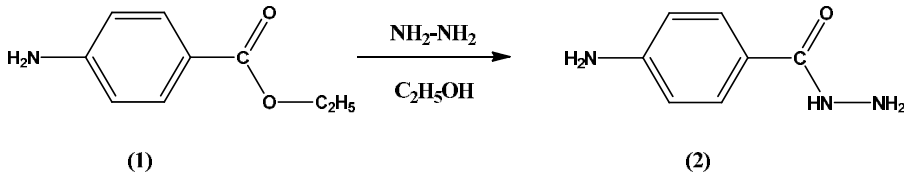
يذاب مول واحد من ناتج المرحلة الثالثة (4) في مول واحد من بارا - ميتوكسي بنزالدهيد (5) ثم يضاف 10 مل من الإيثانول المطلق و 1 مل من حمض الخل الثلجي ويسخن المزيج مع الارتداد مدة ثلاث ساعات تقريباً. ثم يبرد الناتج إلى درجة حرارة الغرفة فنحصل على راسب أصفر بشكل خيوط يرشح الراسب ويجفف ثم تعاد بلورته من الإيتر البترولي. مردود التفاعل 80.3 % ودرجة انصهار الناتج (6) 125.9 C. والبلورة السائلة الناتجة قليلة الذوبان في المذيبات مثل الكلوروفورم وكلور الميثيلين في حين تذوب بسهولة في DMSO.

النتائج والمناقشة

المرحلة الأولى:

اصطناع مركب: هيدرازيد 4 -أمينو بنزويك 4-aminobenzoic hydrazide (2)

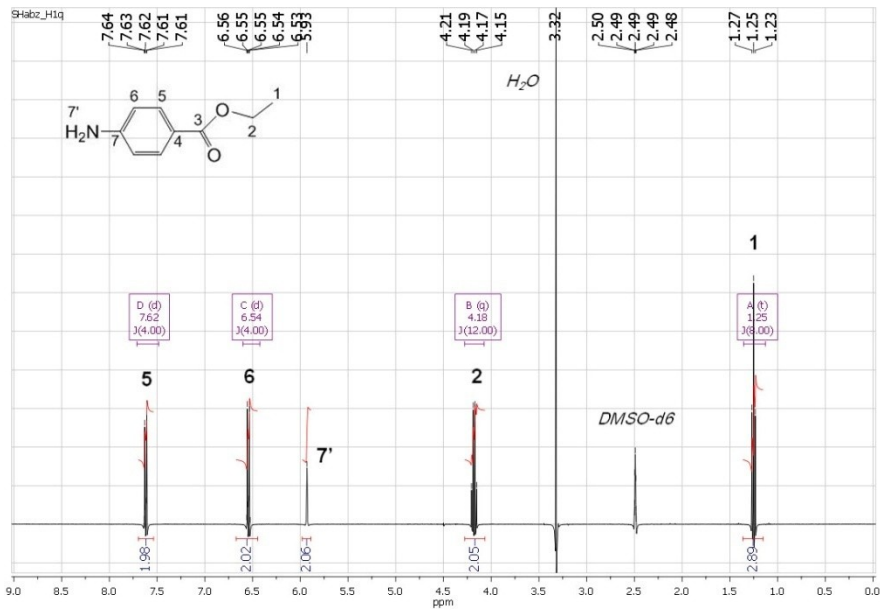
يوضح (المخطط 1) التفاعل الحاصل:



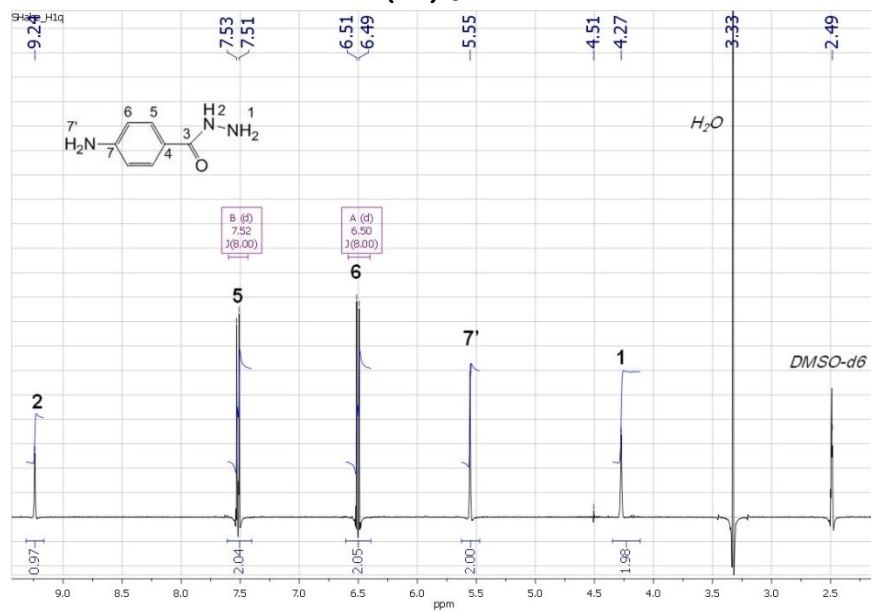
المخطط (1)

يتم في هذه المرحلة تحويل مجموعة الإستر في مركب 4-أمينو بنزوات الإيثيل إلى مجموعة الهيدرازيد عن طريق تفاعل الاستبدال بوجود مركب هدرات الهيدرازين.

يوضح (الشكل 4A) بالمقارنة مع (الشكل 3A) طيف $^1\text{H-NMR}$ البروتوني للمركب (2) ويمكن من خلاله ملاحظة اختفاء الإشارات العائدة لمجموعة الإيثيل عند $[\delta(\text{CH}_2) = 4.15-4.21 \text{ ppm} \quad \delta(\text{CH}_3) = 1.23-1.27 \text{ ppm}]$ وظهور الإشارات العائدة لكل من بروتوني زمرة الأمين الأولي في مجموعة الهيدرازيد عند $(\delta = 9.24 \text{ ppm})$. ويستدل على ذلك من التكاملات البروتونية لهذه الإشارات الموضحة في الأطياف.

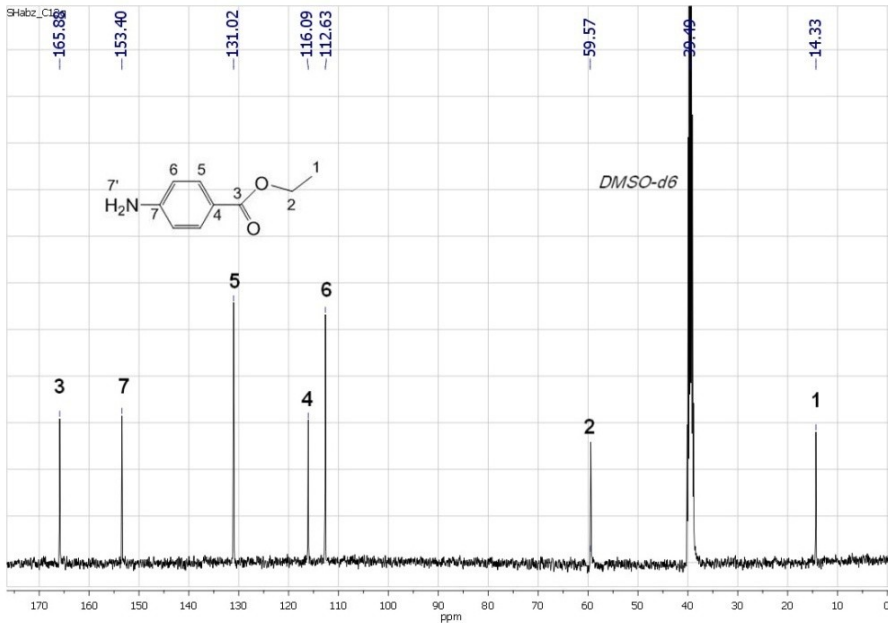


الشكل (3A)



الشكل (4A)

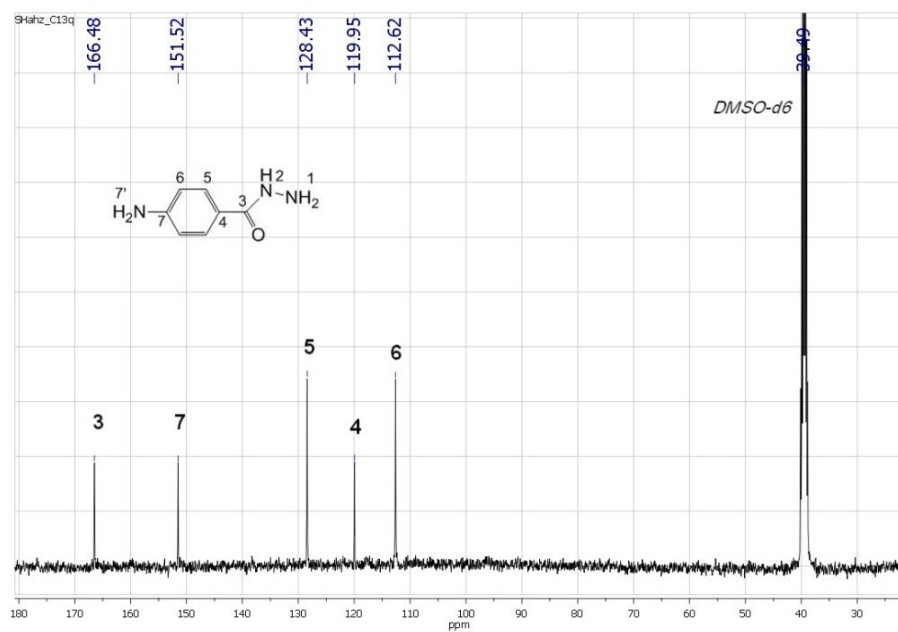
يبين (الشكل 4B) طيف $^{13}\text{C-NMR}$ للمركب (2) ونلاحظ من خلاله اختفاء الإشارات التابعة لكل من CH_2 و CH_3 في مجموعة إيثيل المركب (1) التي تظهر عند 14.33 و 59.57 ppm على الترتيب. كما يلاحظ حدوث انزياح بسيط في قيمة الانزياح الكيميائي 165.88 ppm التابع لكاربون الزمرة الاستيرية في المركب (1) (الشكل 3B) لتصبح 166.48 ppm نتيجة لتشكل الرابطة الأميدية $\text{O}=\text{C}-\text{NH}$.



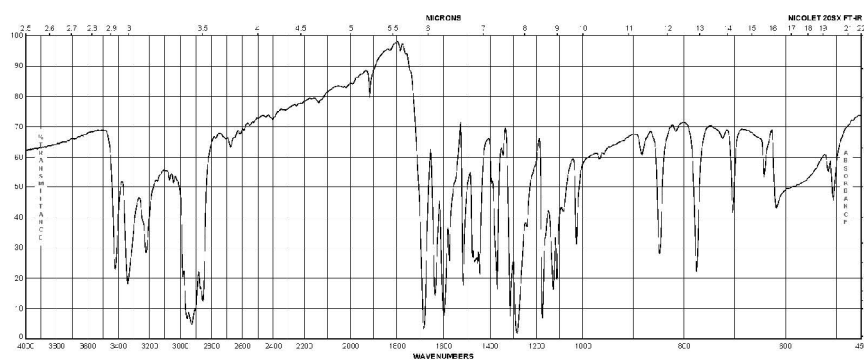
(الشكل 3B)

يبين طيف FTIR (الشكل 4C) للمركب (2) ظهور عصابة الامتصاص المميزة لمجموعة الأמיד عند 1603.5 cm^{-1} كما تختفي عصابات الامتصاص المميزة لمجموعة الإيثيل بالمقارنة بطيف FTIR للمركب (1) (الشكل 3C).

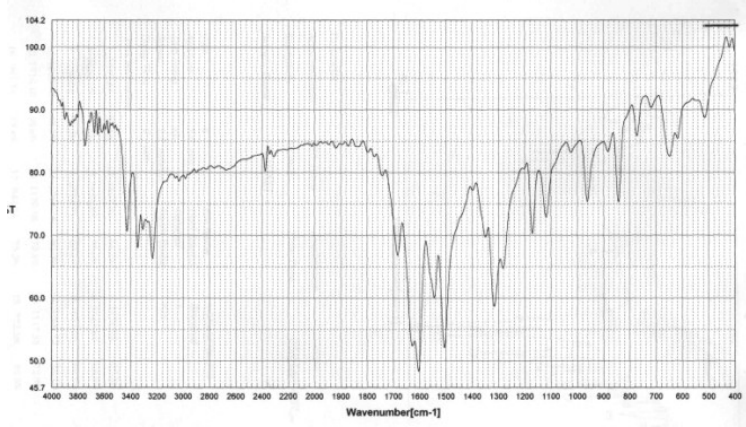
ويلاحظ ارتفاع شديد في درجة حرارة انصهار المركب (2) والبالغة 222.8 C عن درجة انصهار المركب (1) البالغة 91 C .



الشكل (4B)



الشكل (3C)



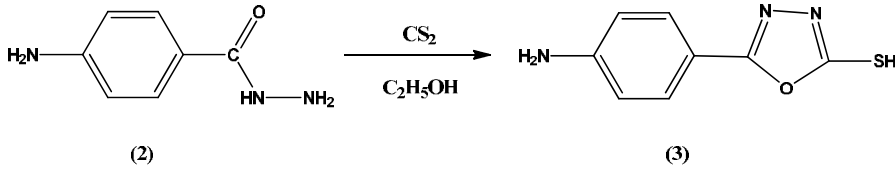
الشكل (4C)

المرحلة الثانية:

اصطناع مركب: 5-(4-أمينو فينيل) أوكساديازول-1,3,4-ثيول-2-

(3), 5-[4-amino phenyl] 1,3,4-oxadiazole -2- thiol

يوضح المخطط (2) التفاعل الحاصل:

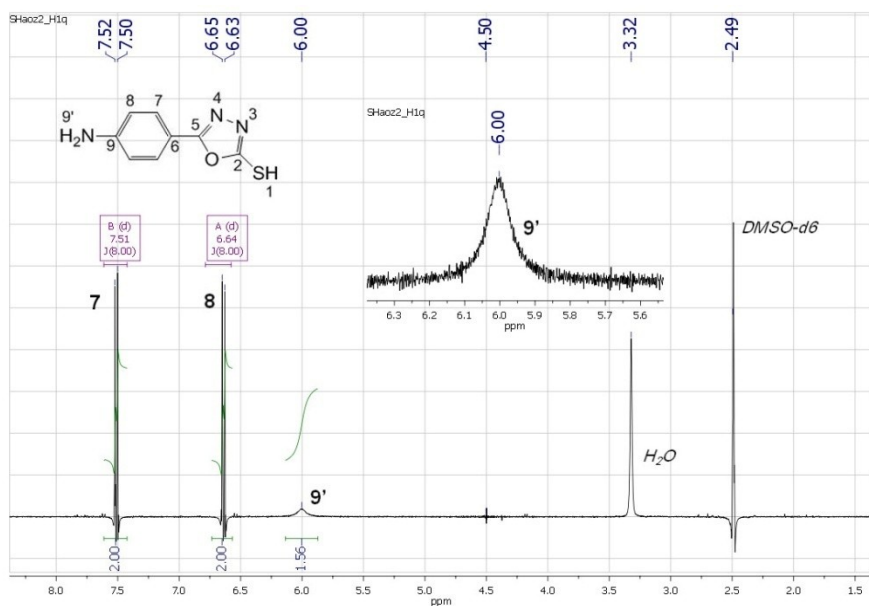


المخطط (2)

يتم في هذه المرحلة تشكيل حلقة الأوكساديازول عن طريق تفاعل التحلّق باستعمال مركب ثنائي كبريت الكربون CS_2 في وسط قلوي من KOH.

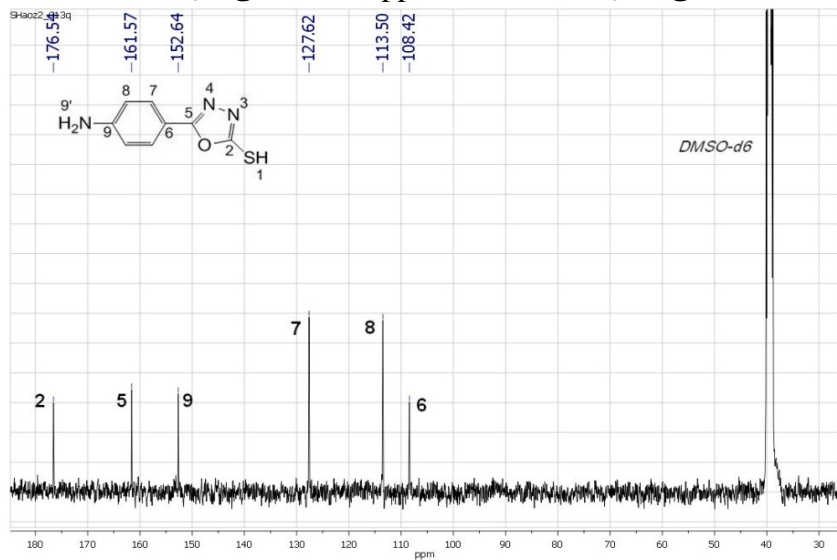
يظهر طيف ^1H-NMR (الشكل 5A) للمركب (3) إشارة أحادية عند $\delta = 6.0$ ppm العائدة لبروتوني زمرة الأمين الأولي فضلاً عن تضاعفية عند $\delta = 6.63-7.52$ ppm التي تعود إلى بروتونات حلقة البنزن العطرية الأربعة كما يلاحظ اختفاء الإشارات العائدة لبروتونات مجموعة الهيدرازيد في المركب (3) مقارنةً بالمركب (2) (الشكل 4A) عند $\delta = 9.24$ ppm و $\delta = 4.27$ ppm.

ويستدل على هذا التفسير من التكاملات البروتونية لهذه الإشارات الموضحة في الأطياف.



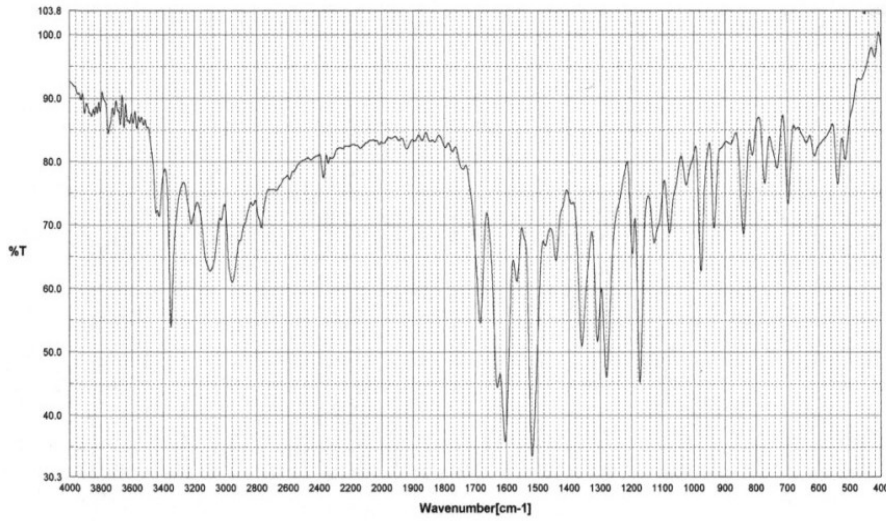
الشكل (5A)

ويبين طيف $^{13}\text{C-NMR}$ (الشكل 5B) للمركب (3) ظهور الإشارات التابعة لكل من C=N و C-SH التي تظهر عند 176.57 ppm و 161.57 على الترتيب.



الشكل (5B)

ويؤكد طيف FTIR (الشكل 5C) تشكل المركب (3) وذلك بظهور عصابات الامتصاص المميزة للروابط ($C=N: 1684.5$, $C-O: 1172.5 \text{ cm}^{-1}$) في حلقة الأوكساديازول فضلاً عن عصابة الامتصاص المميزة لمجموعة التيول عند 3769.2 cm^{-1} .



(الشكل -5C)

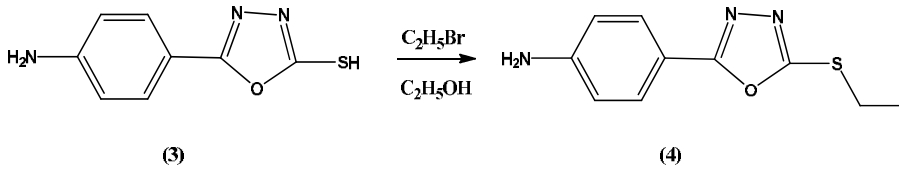
وهناك ارتفاع ملحوظ في درجة حرارة انصهار المركب (3) والبالغة $240-244 \text{ C}$ مقارنة بدرجة انصهار المركب (2) البالغة 222.8 C .

المرحلة الثالثة:

اصطناع مركب: 4-[5- إيثيل ثيو) أوكساديازول -1,3,4- إيثيل -2- الأنيلين

(4), 4-(5-(ethylthio)-1,3,4-oxadiazole-2-yl)aniline

يوضح المخطط (3) التفاعل الحاصل:



(3) المخطط

في هذه المرحلة تستبدل مجموعة إيثيل بذرة هيدروجين زمرة التيول بواسطة بروم الإيثان في وسط قلوي من KOH.

يختلف طيف $^1\text{H-NMR}$ للمركب (4) عن طيف المركب (3) بوجود الإشارات العائدة لبروتونات مجموعة الإيثيل التي تظهر عند $\delta(\text{CH}_3)=1.36-1.39$ ppm و $\delta(\text{CH}_2) = 3.21-3.27$ ppm.

ويظهر هذا الاختلاف جلياً في طيف $^{13}\text{C-NMR}$ للمركب (4) بظهور الإشارات العائدة لكل من CH_2 و CH_3 التي تظهر عند 14.9 و 26.6 ppm على الترتيب والمشار إليهم في الجدول (1).

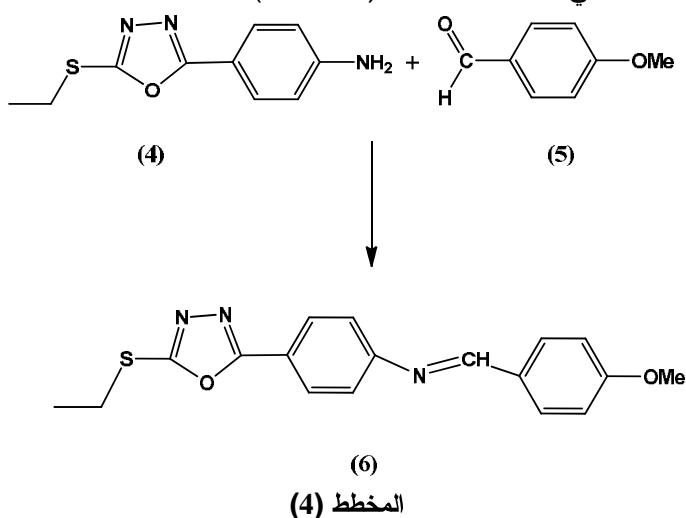
ويستدل على تشكل المركب (4) أيضاً من طيف FTIR بظهور عصابة الامتصاص المميزة لمجموعة الإيثيل التي تظهر عند 2960 cm^{-1} .

ويلاحظ حدوث انخفاض حاد في درجة حرارة انصهار المركب (4) البالغة 98 C عن درجة انصهار المركب (3) البالغة $240-244\text{ C}$.

المرحلة الرابعة:

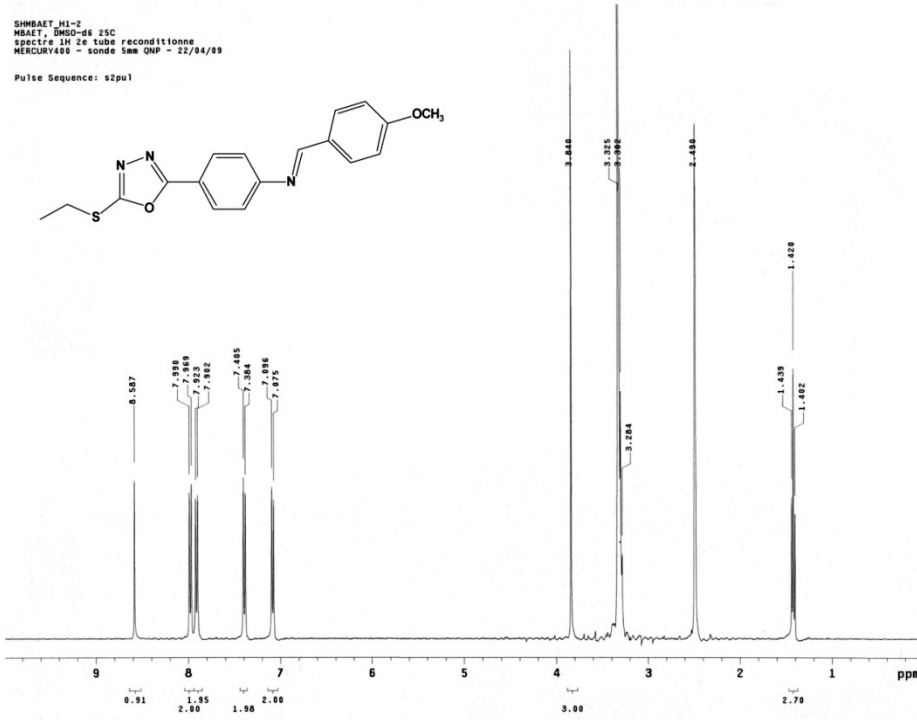
اصطناع البلورة السائلة (6)

يبين المخطط التالي التفاعل الحاصل: (المخطط 4)

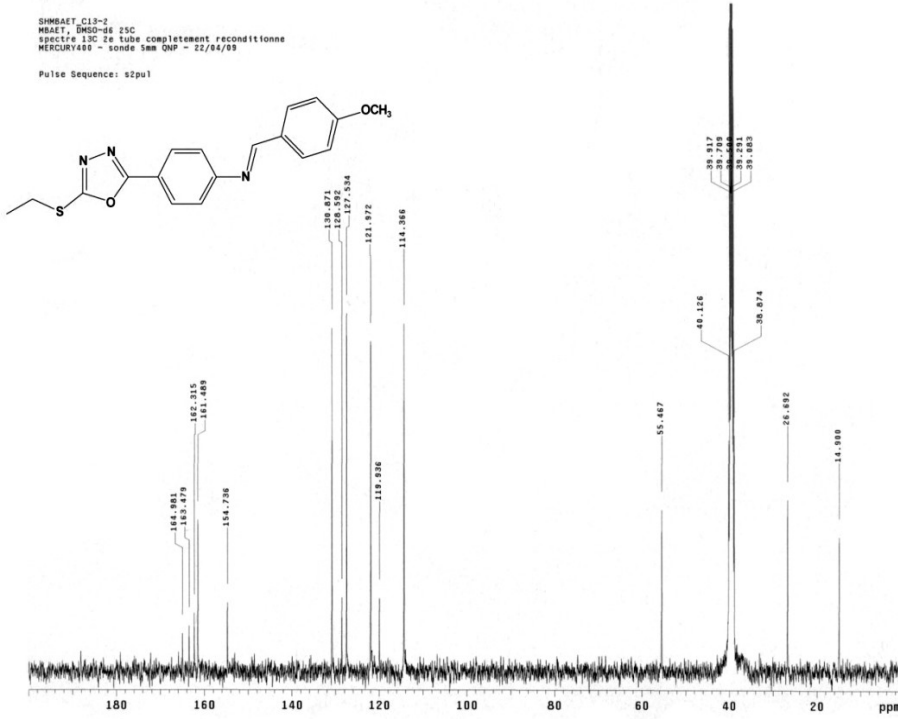


تتشكل البلورة السائلة من تفاعل المركب (4) مع مركب بارا - ميتوكسي بنزالدهيد (5). تشكل في هذه المرحلة أساس شيف الناتج من تفاعل تكاتف الزمرة الأمينية في المركب (4) مع الزمرة الألدهيدية في المركب (5) بوجود وسط حمضي من حمض الخل الثلجي.

يتضح من خلال طيف $^1\text{H-NMR}$ للمركب (6) (الشكل 6A) تشكل زمرة الإيمين عند $\delta = 8.58$ ppm بشكل إشارة أحادية فضلاً عن ظهور الإشارة العائدة لمجموعة الميثوكسي OCH_3 عند 3.84 ppm ووجود الحلقة العطرية الخاصة بالمركب (5) بشكل تضاعفية عند 7.07-7.09, 7.90-7.92 ppm وتمّ التأكيد على ذلك من خلال تفسير طيف $^{13}\text{C-NMR}$ للمركب (6) (الشكل 6B) بوجود إشارة أحادية عائدة لكاربون زمرة الإيمين $\text{CH} = \text{N}$ عند 130.87 ppm وظهور الإشارات العائدة لكاربون مجموعة الميثوكسي وكربونات الحلقة العطرية الخاصة بالمركب (5) عند 114.36-127.53 ppm و 55.46.



الشكل (6A)

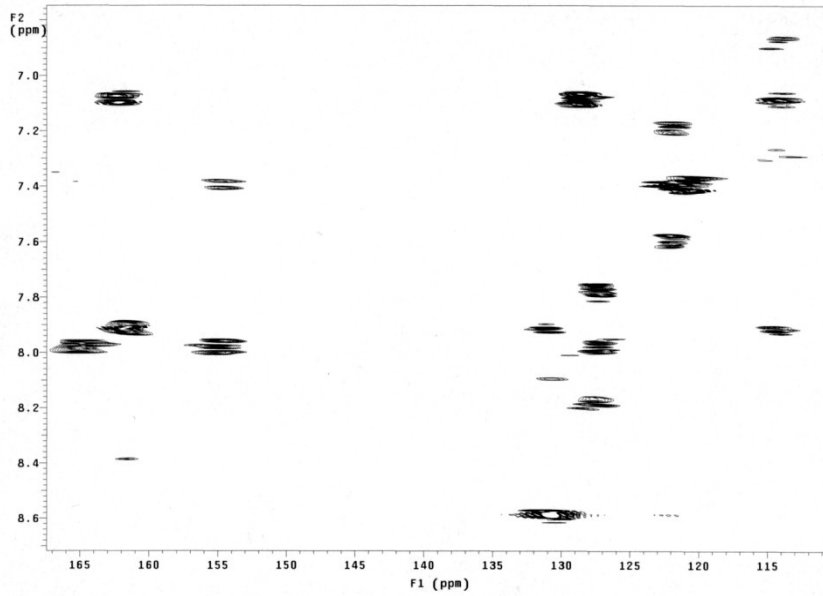


الشكل (6B)

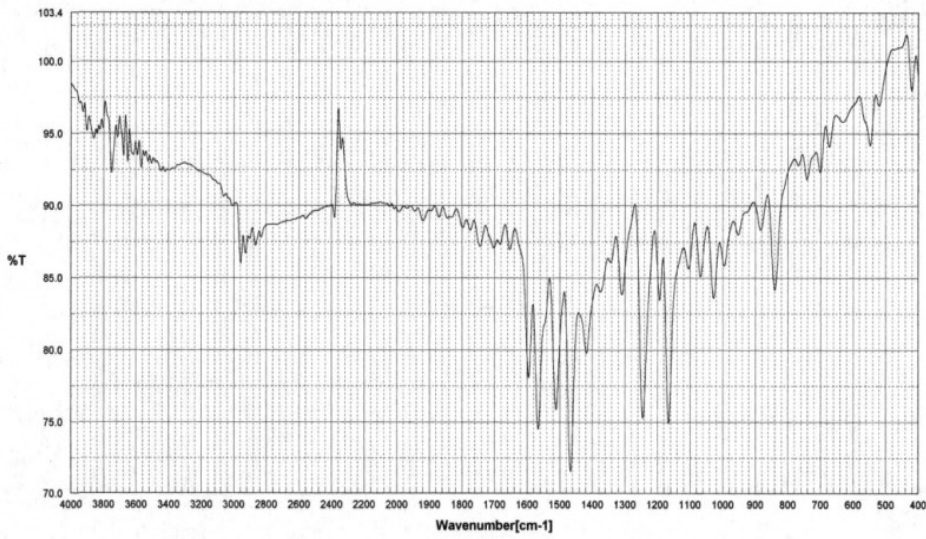
كما يوضح طيف HMQC-NMR (الشكل 6C) تشكل زمرة الإيمين من وجود علاقة متبادلة (correlation) بين بروتون زمرة الإيمين الذي يظهر عند $\delta = 8.58$ ppm في طيف $^1\text{H-NMR}$ للمركب (6) مع ذرة الكربون المنتمي لها التي تظهر عند القيمة 13087 ppm في طيف $^{13}\text{C-NMR}$. وتوضح باقي نقاط الالتقاء في طيف HMQC-NMR التوافق مع التفسير المقترح لبنية البلورة السائلة. وقد سجل هذا الطيف HMQC-NMR لإبراز العلاقة المتبادلة بين بروتون زمرة الإيمين مع ذرة الكربون المنتمي لها.

كما يستدل على البنية المقترحة للبلورة السائلة (6) من دراسة طيف FTIR (الشكل 6D) الذي يلاحظ فيه اختفاء عصابة الامتصاص المميزة لزمرة الأمين الأولي العائدة للمركب (4) وظهور عصابة الامتصاص المميزة لكل من مجموعة الإيمين ومجموعة الميتوكسي عند 1594.8cm^{-1} و 1244.8cm^{-1} على الترتيب.

SHMBAET_hmbc
MBAET, DMSO-d6 25C
ghmbc - 2e tube reconditionne
MERCURY400 - sonde 5mm QNP - 22/04/99
Pulse Sequence: ghmbc



الشكل (6C)



الشكل (6D)

ويعود ارتفاع درجة انصهار البلورة السائلة (6) مقارنة بالمركب (4) نتيجة ازدياد عدد الحلقات العطرية فضلاً عن وجود الترافق في البنية الكيميائية (Wang & Zhou, 2004).

يلخص الجدول (1) المعطيات الطيفية للمركبات المصنعة وفق مطيافية ما تحت الأحمر ومطيافية الطنين النووي المغناطيسي بحيث قورنت القيم الواردة في الجدول مع المعطيات النظرية (Pretsch, *et al.*, 2009).

الجدول (1) المعطيات الطيفية للمركبات المصنعة

¹ H-NMR δ(ppm)	¹³ C-NMR δ(ppm)	FTIR ν(cm ⁻¹)	المنتج
1.23-1.27 (t, 3H, CH ₃), 4.15-4.21 (q, 2H, CH ₂), 5.93 (s, 2H, NH ₂), 6.53-7.64 (m, 4H, CH; Ar)	14.33 (1C, CH ₃), 59.57 (1C, CH ₂), 112.63, 131.02 (4C, CH; Ar), 116.09 (1C, C _{Ar} -C=O), 153.4 (1C, C _{Ar} -NH ₂), 165.88 (1C, COO)	3350, 3420 (-NH ₂), 2850, 2980 (CH, aliphatic), 1680 (OC=O, ester)	(1)
4.27 (s, 2H, NH ₂ -NH), 5.55 (s, 2H, C-NH ₂), 6.49-7.53 (m, 4H, CH; Ar), 9.24 (s, 1H, NH-NH ₂)	112.6, 128.4 (4C, CH; Ar), 119.95 (1C, C-C=O), 151.5 (1C, C-NH ₂), 166.48 (1C, O=C-NH)	3234, 3345.8, 3426.8 (- NH ₂ , NH Hydrazide), 1603.5 (CO-NH)	(2)
6.00 (s, 2H, NH ₂), 6.63-7.52 (m, 4H, CH; Ar)	108.4 (1C, C _{Ar} -C=N), 113.5, 127.6 (4C, CH; Ar), 152.6 (1C, C-NH ₂), 161.57 (1C, O=C=N), 176.54 (1C, C-SH)	3349.7, 3424.9 (-NH ₂), 2769.2 (SH)	(3)
1.36-1.39 (t, 3H, CH ₃), 3.21-3.27 (q, 2H, CH ₂), 5.91 (s, 2H, NH ₂), 6.64-7.60 (m, 4H, CH; Ar)	14.90 (1C, CH ₃), 26.63 (1C, CH ₂), 113.52, 127.85 (4C, CH; Ar), 109.37 (1C, C _{Ar} -C=N), 152.31 (1C, C _{Ar} -NH ₂), 161.40 (1C, C=N; oxadiazole), 165.86 (1C, C-S-CH ₂)	2960 (CH, aliphatic), 1630.5 (C=N, oxadiazole), 1114.6 (C-O, oxadiazole)	(4)
1.40-1.43 (t, 3H, CH ₃), 3.28-3.32 (q, 2H, CH ₂ -S), 3.84 (s, 3H, OCH ₃), 7.07- 7.99 (m, 8H, CH; Ar), 8.58 (s, 1H, CH=N; imine)	14.90 (1C, CH ₃), 26.69 (1C, CH ₂), 55.46 (1C, OCH ₃), [114.36 (2C), 119.93 (1C), 121.97 (2C), 127.53 (2C), 128.59 (1C), 154.73 (1C), 161.48 (2C) ; (11C, C; Ar)], 130.87 (1C, CH=N; imine), 162.31 (1C, C _{Ar} -OCH ₃), 163.47 (1C, C=N; oxadiazole), 164.98 (1C, C-S-CH ₂)	2838-2960 (CH, aliphatic), 1594.8 (C=N, oxadiazole), 1565.9 (CH=N, imine), 1244.8 (CH ₃ -O), 1165.7 (C- O, oxadiazole)	(6)

ويُلخّص الجدول (2) درجات انصهار المركبات المصنّعة:

الجدول (2) درجات انصهار المركبات المصنّعة

المنتج	درجة الانصهار (C)
(1)	91
(2)	222.8
(3)	240-244
(4)	98
(6)	125.9

الاستنتاجات

حصلنا وبنجاح على بلورة سائلة ذات طور خيطي وبمردود جيد مقارنة بالطريقة المستخدمة لاصطناع مثل هذه المركبات. كان ذلك جلياً من خلال توافق بنية البلورة السائلة مع معطيات الطرائق المطيافية المستخدمة لتشخيصها هذا فضلاً عن التماثل الحاصل في بنيتها مع البنية العامة للبلورات السائلة ذات الطور الخيطي والشبيهة بالشكل العام (الشكل 1) فهو يتألف من حلقتين عطريتين يفصل بينهما زمرة إيمين، علاوة على مجموعات طرفية.

REFERENCES المراجع

- 1- A.M. ALI, M., AL-HAIDERI, A., & A. MEHDAWY, M. (2003). Gas Chromatographic Separation of Phenol Derivatives by Schiff-Base Liquid Crystalline Stationary Phases. *Turk J Chem*, 27, 259-264.
- 2- BENALIA, M., DJEDID, M., ACHOUR, K., & OUAR, H. (2003). *Etude thermique et thermodynamique d'une mesophase par CPG*. Diplôme memoire, Université Ammar Thelidji; LAGHOUAT, Département de Chimie Industrielle.
- 3- Castellano, J. A. (2005). *Liquid Gold: The Story of Liquid Crystal Displays and the Creation of an Industry*. World Scientific Publishing.
- 4- Chandrasekhar, S. (1992). *Liquid Crystals* (2 ed.). Cambridge: Cambridge University Press.
- 5- Chandrasekhar, S. (1994). *Liquid Crystals*. Cambridge University Press.
- 6- de Gennes, P., & Prost, J. (1993). *The Physics of Liquid Crystals*. Oxford: Clarendon Press.
- 7- Gray, G. W., Harrison, K. J., & Nash, J. A. (1973). New family of nematic liquid crystals for displays. *Electronics Lett.*, 9, 130.
- 8- Habboush, A., Farriha, S., & Kreishan, A.-L. (1991). A comparative study of the Gc behavior of LC. *Journal of high resolution chromatography*, p. 262.
- 9- Huang, K. P., Misra, T. K., Wang, G. R., Huang, B. Y., & Liu, C. Y. (2008). Novel stationary phase for complexation gas chromatography originating from ionic liquid and metallomesogen. *Journal of Chromatography A*, 1215, 177-184.
- 10- Kelker, H., & Scheurle, B. (1969). A Liquid-crystalline (Nematic) Phase with a Particularly Low Solidification Point. *Angew. Chem. Int.*, 8, 884.
- 11- Pretsch, E., Bühlmann, P., & Badertscher, M. (2009). *Structure Determination of Organic Compounds Tables of Spectral Data* (Fourth ed.). Berlin: Springer-Verlag.
- 12- Reinitzer, F. (1888). Beitr ge zur Kenntniss des Cholesterins. *Monatshefte für Chemie*, 9, 421-441.
- 13- Shao, Y., & Zerda, T. W. (1998). Phase Transitions of Liquid Crystal PAA in Confined Geometries. *Journal of Physical Chemistry B*, 102 (18), 3387-3394.
- 14- Sluckin, T. J., Dunmur, D. A., & Stegemeyer, H. (2004). *Crystals that Flow*. Taylor and Francis.
- 15- Wang, X. J., & Zhou, Q. F. (2004). *LIQUID CRYSTALLINE POLYMERS*. Singapore: World Scientific.
- 16- Witkiewicz, Z., Oszczudłowski, J., & Repelewicz, M. (2005). Liquid-crystalline stationary phases for gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1062, 155-174.