

## تحضير و تشخيص سلسلة جديدة من قواعد شف مع دراسة الخصائص البلورية السائلة لها

ايهاب محمد علي      عطا الله برجس دخيل      ابتسام خليفة جاسم  
جامعة تكريت - كلية التربية للبنات - قسم الكيمياء

### خلاصة :

تم في هذه الدراسة تحضير وتشخيص سلسلة جديدة من قواعد شف الناتجة من تفاعل 5 - (furan-2-yl)-1,3,4-thiadiazol-2-amine مع الدهايدات اروماتية مختلفة . وان التركيب لهذه المركبات المحضرة تم تثبيتها بواسطة الطرق الطيفية FT-IR وطيف H-NMR وطيف CHNSO وكذلك تم تشخيص المركبات البلورية بواسطة مجهر المسح التفاضلي (DSC) وكذلك المجهر الضوئي المستطب المزود بمسخن (POM) الكلمات المفتاحية : غير متجانس الحلقة، قواعد شف، نيمات، سمكتي، بلورات سائلة

### Preparation and diagnosis of a new series of lipid bases with the study of its liquid crystalline specialty

Ihab Mohamed Ali      Atallah Borgas Dakhil      Ibtisam Khalifa Jassim  
University of Tikrit - College of Education for Girls- Dept. of  
Chemistry

#### Abstract :

In this study, a new series of lipid bases derived from the reaction of furan-2-yl (-1,3,4- thiadiazol -2- amine) was prepared and diagnosed with different aromatic dahydes. The composition of these prepared compounds was determined by the FT-IR spectra, the H-NMR spectrum and the CHNSO spectrum. The crystalline compounds were also identified by a DSC and a photovoltaic microscope equipped with a heater (POM).

**Key words:** Non-homogeneous rings, Lubricating bases, Nematodes, Thickness, Liquid crystals

## المقدمة

وهذه الجزئيات لديها بعض السمات المشتركة في الخصائص الفيزيائية والكيميائية وهنالك نوعان من «البلورات السائلة» وتتميز البلورات السائلة ببنيتها الميكروية القضيبيية الشكل، وفي أثناء طور الانصهار تصطف جزئياتها في اشكال شديدة الانتظام تؤدي إلى عدد من السمات الفريدة، منها انخفاض حرارة التبلور، والنوع الثاني القرصية المستوية تتكون من مجموعة أساسية من الحلقات العطرية «الاروماتية» المجاورة. وهذا يسمح لاثنين منها بالبعد العمودي وترتيب جزئياتها على شكل قضبان متطاوله [5].

تهدف هذه الدراسة الى تحضير سلسلة جديدة من قواعد شف وتشخيص هذه المركبات ثم تحديد المادة البلورية السائلة و دراسة الخواص البلورية السائله لها، وتشخيص المادة الجديدة.

## الأجهزة المستعملة

تم في هذه الدراسة تشخيص المواد المحضرة باستعمال جهاز حيود الاشعة السينية نوع X-ray Diffraction موديل shimaduz, 6000 Japan ومجهر القوى الذرية (AFM) Atomic force microscopy نوع spam AA 300 USA2008، جهاز مطيافية الاشعة تحت الحمراء FT-IR Sepctometer نوع FT - IR - 600، والمجهر الالكتروني Masch Scanning electron (SEM) microscopy من نوع (SEM-JSM-6500F). في المختبر الخدمي لكلية التربية للعلوم الصرفة/ ابن الهيثم .

مطياف الرنين النووي المغناطيسي (للبروتون) Nuclear Magnetic (1H-NMR) Resonance Spectrometer نوع NMR- Bruker spectrometer, 400MHZ في قسم

تعتبر قواعد شيف مركبات عضوية تحتوي على مجموعة الازوميثين (-azomethine-CH=N). حضرت لأول مرة من قبل العالم الألماني هوغو شيف Hugo Schiff عام 1864 بتكاثف الألددهايدات أو الكيتونات الأليفاتية أو الأرماتية مع أمينات أولية (ألفاتية أو أرماتية) [1]. ومن هنا جاءت تسميتها وأعطيت لهذه القواعد عدة تسميات منها (Anil) وتدعى (Ketimines) عندما تشتق من الكيتون أو (Aldimine) عندما تشتق من الألددهايد من خلال التكثيف بين مجموعة الكاربونيل والأمينات الأولية، [2]. إذ أن الأمين أحادي الألكيل (R-NH2) أو الأمين أحادي الأريل (Ar-NH2) يضاف إلى كربون مجموعة الكاربونيل التابعة للألددهايد أو الكيتون ويتكون مركب وسطي Carbinolamine، يتبعها فقدان جزئيه ماء ليتكون N-substituted imine والتي تمثل قاعدة شيف كنتاج نهائي [3].

اما البلورات السائلة (Liquid crystals) هي مواد لها مظهر السائل ولكن جزئياتها تكون مرتبة في مستويات معينة مثل البلورات، و هو حدوث تحول في المادة واعادة ترتيب الجزئيات في نفس الحالة. تعرف البلورات السائلة بانها الحالة الوسطية التي ينحصر تكوينها بين الحالة الصلبة البلورية المنتظمة الذي تكون فيه الجزئيات مقيدة الحركة وذات نظام هندسي ذي ثلاث ابعاد والحالة السائلة العادية غير المنتظمة والتي تتحرك جزئيات المادة فيه بصوره عشوائيه [4]. ومن المعروف أن عدد كبير جدا من المركبات الكيميائية أن تظهر مرحلة واحدة أو العديد من المراحل «البلورية السائلة». رغم الاختلافات الهامة في التركيب الكيميائي،

Sodium hydroxide Sodium azide  
Sulfuric acid Thionyl chloride  
Glacial acetic acid شركة BDH.

### تحضير قواعد شف Shiffe bases

تم تحضير خمس مركبات من قواعد شف  
(7,8,9,10,11,12,16):

1. المركب الاول (C1) ((4-)) (5-)) furan -  
2-yl)imino)-1,3,4-thiadiazol-2-yl)  
methyl)phenyl2-phenylacetate

وضعت (2غم) من المادة B2 في (5 مل) من  
الايثانول المطلق واضيف اليه (3 قطرات من  
حامض الخليك الثلجي، ثم اضيف اليه مزيج  
من (1 غم) من المادة (B4) المذاب بالايتانول  
المطلق وصعد المزيج الاخير مع التحريك لمدة (5)  
ساعات وتوبع بتLC وبرد الناتج واعيدت بلورته  
في مذيب مناسب

2. المركب الثاني (C2): (5-)) furan-2-  
yl)propan-1-3,4-thiadiazol-2-yl)  
iminie

وضعت (1غم) من Heptaldehyde في (5  
مل) من الايثانول المطلق واضيف اليه (3 قطرات  
من حامض الخليك الثلجي، ثم اضيف اليه مزيج  
من (1 غم) من المادة (B4) المذاب بالايتانول  
المطلق وصعد المزيج الاخير مع التحريك لمدة  
(8) ساعات وتوبع بتLC وبرد الناتج واعيدت  
بلورته في مذيب مناسب .

3. المركب الثالث (C3) ((5-)) furan-  
2-yl)propan-1-3,4-thiadiazol-2-yl)  
1-imine

وضعت (0.7 غم) من بروبان الديهايد في  
(5 مل) من الايثانول المطلق واضيف اليه (3)

الكيمياء جامعة كاشان / ايران، جهاز تحليل  
Elemental Microanalysis الدقيق  
(CHNS).

كذلك تضمن العمل استخدام الاجهزة التالية  
اثناء مرحلة تحضير المواد جهاز قياسات درجة  
الانصهار Melting Point Measurments  
سجلت درجات الانصهار للمركبات المحضرة  
باستعمال جهاز Gallen Kamp melting point،  
جهاز المسح المسعري التفاضلي Differential  
Scanning Calorimetry (DSC) نوع (STA-  
Hot 1000 BTT)، المجهر ذو الضوء المستقطب-  
Stage Polarizing Microscopy نوع BEAM  
ENGINEERS (INDIA) موديل BEAM rmm-  
7t (2003) المزود بلوحة تسخين وآلة تصوير  
أوتوماتيكية في جامعة بغداد كلية التربية للعلوم  
الصرفة / ابن الهيثم .

### المواد المستعملة

استعملت المواد الكيميائية الاتية في هذا البحث  
Acetic acid Carbon disulfide  
Dimethyl sulfoxide Dry benzene  
Ethanol (absolute) Hydrazine hydrate  
Hydrochloric acid Maleic anhydride  
ercaptoacetic acid nitro phthalic  
anhydride Phosphorus oxychloride  
Phthalic anhydride Succinic nhydride  
p-hydroxybenzaldehyde  
p-nitrobenzaldehyde  
P-chlorobenzaldehyde  
p-bromobenzaldehyde  
p-methoxybenzaldehyde  
p-N,Ndimethylbenzaldehyde

### أطياف الأشعة تحت الحمراء IR

تم تشخيص سلسلة قواعد شف بأستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء (IR)، وعند دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء لهذه المركبات تم ملاحظة اختفاء حزم الامتصاص للمط المتناظر وغير المتناظر للمجموعة (NH<sub>2</sub>) الامينية ضمن المدى (3280-3100, 3116) سم<sup>-1</sup>، وكذلك ظهور حزم امتصاص قوية الشدة ضمن المدى (1606-1629) سم<sup>-1</sup> تعود الى مجموعة الازوميثين (C=N)، كذلك اظهر طيف الأشعة تحت الحمراء اثباتات طيفية أخرى (3040-3078) سم<sup>-1</sup> تشير الى تردد المط للأصرة (C-H) العائدة للحلقة الاروماتية، وتردد (2890-2850) سم<sup>-1</sup> مط للأصرة (C-H) اليفاتية. كما يلاحظ حزمة المط للمجموعة (C=C) العائدة للحلقة الاروماتية والتي ظهرت حادة وقوية الى متوسطة الشدة ضمن المدى (1461-1525) سم<sup>-1</sup>.

ويبين الجدول (3-1) أهم حزم امتصاص طيف الأشعة تحت الحمراء لسلسلة قواعد شف والاشكال (3-1) و (3-2) تعد مثالاً لبعض صور الطيف لمركبات هذه السلسلة .

قطرات من حامض الخليك الثلجي، ثم اضيف اليه مزيج من (1 غم) من المادة C المذاب بالايثانول المطلق وصعد المزيج الاخير مع التحريك لمدة (8) ساعات وتوبع بـ TLC وبرد الناتج واعيدت بلورته في مذيب مناسب .

4. المركب الرابع (C4) ((4-))5-)) furan-2-yl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl)imino) methyl)phenyl acetate

وضعت (1.3 غم) من B3 في (5 مل) من الايثانول المطلق واضيف اليه (3) قطرات من حامض الخليك الثلجي، ثم اضيف اليه مزيج من (1 غم) من المادة (B3) المذاب بالايثانول المطلق وصعد المزيج الاخير مع التحريك لمدة (4) ساعات وتوبع بـ TLC وبرد الناتج واعيدت بلورته في مذيب مناسب .

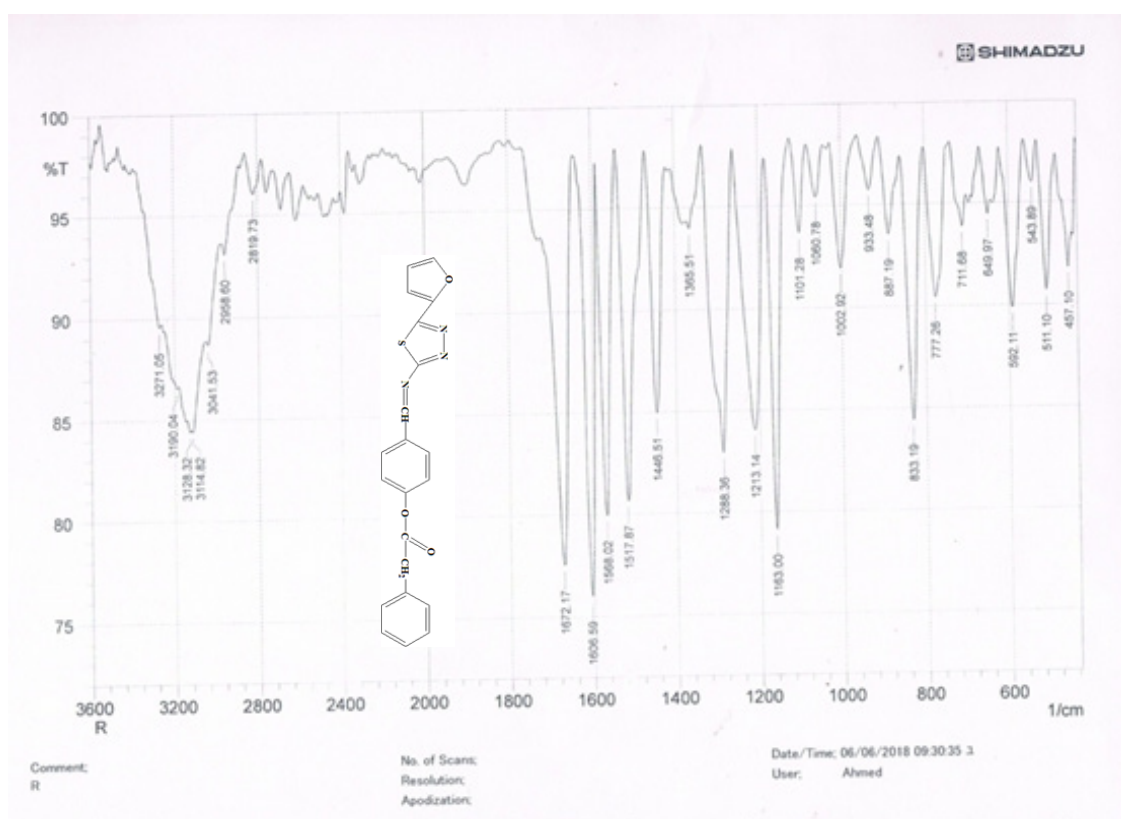
5. المركب الخامس (C5): ((4-))1-)) ethoxyphenyl)-N-(5-(furan-2-yl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl)methanimine

وضعت (1.6 غم) من B1 في (5 مل) من الايثانول المطلق واضيف اليه (3) قطرات من حامض الخليك الثلجي، ثم اضيف اليه مزيج من (1 غم) من المادة (B4) المذاب بالايثانول المطلق وصعد المزيج الاخير مع التحريك لمدة (6) ساعات وتوبع بـ TLC وبرد الناتج واعيدت بلورته في مذيب .

وتتضمن مركبات قواعد شف من تفاعل الالديهيدات والمركبات الامينية . ولقد تم تشخيص جميع المركبات المحضرة باستعمال تقنية الأشعة تحت الحمراء IR وتم تشخيص بعض المركبات باستخدام تقنية طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون <sup>1</sup>H-NMR وتحليل العناصر الدقيق CHNS .

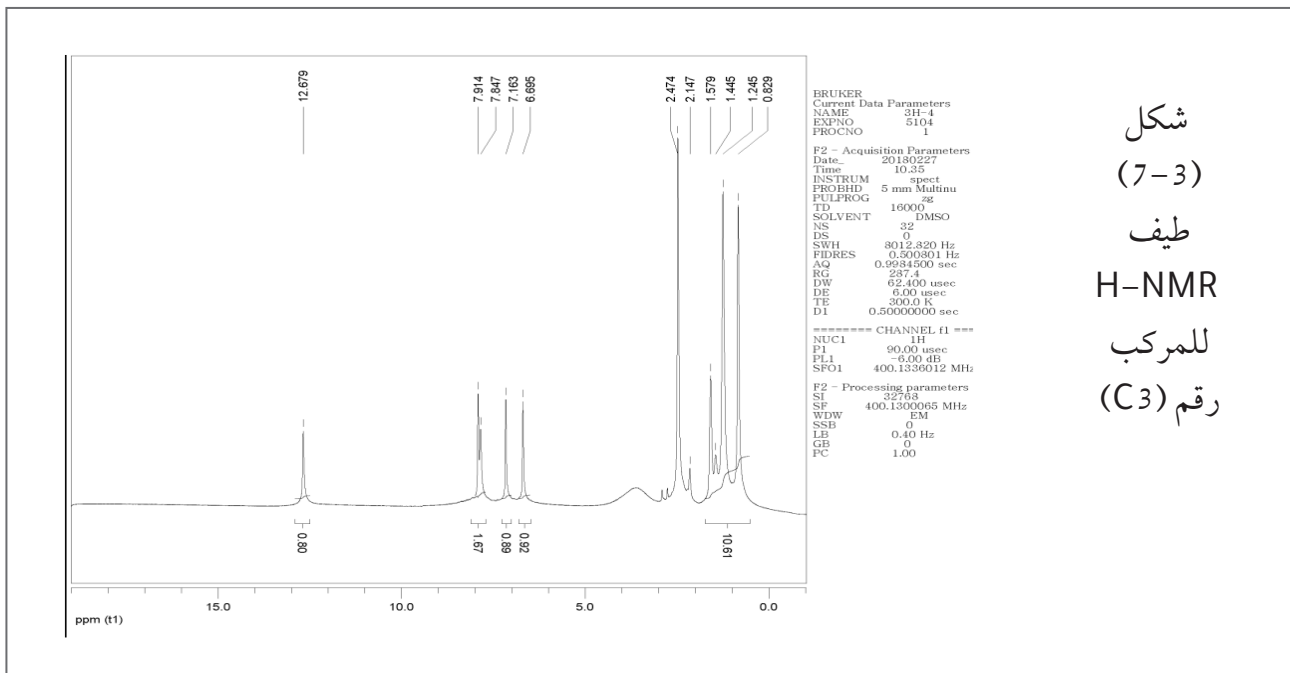
الجدول (3-1)، هم حزم امتصاص طيف الأشعة تحت الحمراء لسلسلة قواعد شف

Comp. NO.	FT, IR - KBr, $\nu$ - cm <sup>-1</sup>					
	C - H Ar	C - H ALF	C = N	C = C	C = S	Other
C <sub>1</sub>	3041	2958 2857	1606	1500 , 1446	1213	est ( C = O) 1750 est ( C - O) 1288
C <sub>2</sub>	3052	2923 , 2866	1613	1520 , 1429	1222	-----
C <sub>3</sub>	3061	2932 , 2898	1619	1525 , 1490	1180	-----
C <sub>4</sub>	3070	2951 , 2876	1622	1512, 1451	1203	est ( C = O) 1763 est ( C - O) 1290
C <sub>5</sub>	3068	2953 , 2844	1610	1511, 1433	1209	eth ( C - O) 1290



شكل (3-2): طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (C1)

- اطياف الرنين النووي المغناطيسي  $^1\text{H-NMR}$  للمركبات المحضرة
1. اظهر طيف  $^1\text{H-NMR}$  المركب (C3) حزمة تكاملها ثلاث بروتونات لمجموعة (CH3) تظهر ثلاثية عند (1.44)  $\delta$  ppm .
2. حزمة متعددة تمثل بروتونين لمجموعة (CH2).
3. حزمة ثلاثية لبروتون مجموعة (CH) الازوميثين عند (2.6) ppm .
4. بروتونات الحلقة الاروماتية تظهر عند (7.91-7.13) ppm .
5. حزمة عند (12.67) ppm تمثل بروتون مجموعة (NH2) توتمرية لمجموعة (CH= N).



شكل  
 (7-3)  
 طيف  
 $^1\text{H-NMR}$   
 للمركب  
 رقم (C3)

مقارنة الى النتائج المحسوبة نظرياً وكما موضحة في الجدول (2) .

تحليل الدقيق للعناصر CHN  
 لقد تم اجراء تحليل العناصر لبعض المركبات في سلسلة قواعد شف وكانت النتائج العملية

عملياً				نظرياً				رمز المركب
S%	N%	H%	C%	S%	N%	H%	C%	
11.94	16.06	6.62	59.44	12.16	15.96	6.46	59.31	C <sub>2</sub>
15.39	20.2	4.29	52.25	15.45	20.28	4.34	52.17	C <sub>3</sub>



المستقطب (POM) وجهاز مسعر المسح التفاضلي (DSC)، كانت النتائج كما موضح في الجدول التالي:-

مناقشة الاطوار البلورية السائلة:  
تم دراسة الخواص البلورية السائلة مركبات الحلقة الخماسية (C<sub>2</sub>) باستخدام مجهر الضوء

جدول (3-6): انتقالات الأطوار البلورية السائلة في جهاز (POM) و (DSC)

الجهاز	Symbol	Cr → N	N → I
POM	C <sub>2</sub>	242	310
DSC		240.6	>300

الكاربون في السلسلة يؤدي الى زيادة درجات الانصهار للسلسلة بسبب قوى تجاذب الطرفية والتي تعطي الشكل المستقيم (الخطية) للمركب وهو شروط لإظهار الخواص البلورية السائلة<sup>(13)</sup>، اما وجود حلقة ثايديازول التي تعمل انحراف الخطية لذلك تحتاج الى وجود المعوضات طرفية (-CH<sub>2</sub>) التي تعمل على موازنة الانحراف وبالتالي تحافظ على الشكل الهندسي وتجعل الجزيئة في مستوي واحد<sup>(15)</sup>.

اظهر المركب (C<sub>2</sub>) في جهاز POM درجة الانتقال الحراري (Cr → N) عند درجة انصهار 242 °C وبزيادة التسخين كانت درجة الانتقال الحراري عند التحول (N → I) (293) (°C).

بين الجدول (3-6) درجات الحرارة الانتقال التي تم الحصول عليها باستخدام المجهر المستقطب المزود بمسخن والمخططات الحرارية من خلال جهاز (DSC) للمركب (C<sub>2</sub>) اظهر وجود طور نيماتى نقي وعدم ظهور الطور السمكتي، ان سبب وجود الطور النيماتى النقي هو وجود حلقة ثايديازول التي تعطي الخواص البلورية السائلة النيماتى وبالوان براقه<sup>(14,13)</sup> عند مراقبة المركبين تحت المجهر المستقطب .

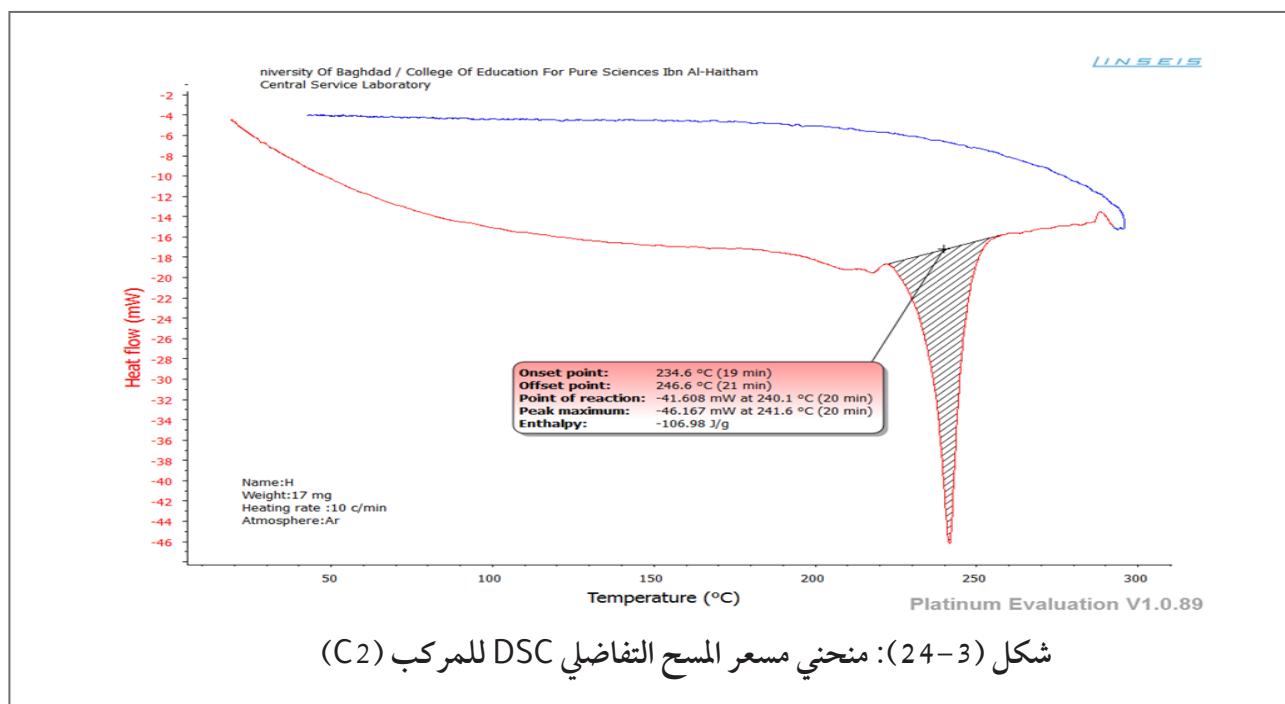
يلاحظ من الجدول أعلاه بان المدى بين الدرجات الحرارية الانتقالية للطوار البلورية السائلة كبيرة لهذا المركب، يعزى ذلك بسبب زيادة عدد ذرات الكاربون حيث كلما زادت عدد ذرات



صورة (3-23):  
التركيب النسيجي  
للمركب (C<sub>2</sub>) عند  
التحول (Cr → S)  
بدرجة 0 (89) C

يلاحظ من مخطط الحراري في الشكل (3-24) القياس اكثر من 0 ( $>300$ ) C لذلك اعتمدنا على للمركب ( $C_2$ ) بإجهاز (DSC) وجود قمة واحدة قيست عند التبريد وهي تعود الى درجة الانتقال الحراري  $N \rightarrow Cr$  حيث كانت ( $242$ ) °C ولم نستطيع الوصول الى درجة الانتقال الحراري عند التحول  $I \rightarrow N$  بسبب عدم قدرة الجهاز DSC

القياس اكثر من 0 ( $>300$ ) C لذلك اعتمدنا على الفحص المجهرى في تحديد درجة التحول من الطور السائل النيماتى الى الطور السائل السوي (الايوتروبي). ان درجات حرارة الانتقال الى الطور السائل الايوتروبي ترتفع تدريجيا كلما زاد عدد ذرات الكربون في السلسلة<sup>(16)</sup>.



جدول (3-7) : بيانات الديناميكا الحرارية للمركب ( $C_2$ )

Symbol	الانتقالات Transition							
	Cr → S		S → N		S → I		N → I	
	T1	T2	HΔ	SΔ	T1	T2	HΔ	SΔ
	K	K	KJ/mol	KJ/mol	K	K	KJ/mol	KJ/mol
$C_2$	234.6	246.6	-28.135	-0.0054	-	-	-	-



pyridine Derivatives; Iraqi National Journal of Chemistry, Vo.152, 453- 56, 2013

- 11- R.B. Devika C.R Girija. K.R. Ramakrishna ; Journal of Advances in Chemistry, Vol. 10, No. 5,2014
- 12- H.Matsuzki, I. Takuchi, Y. Hamad and K. Hatano; Chem. Pharm. Bull.,48(5)755 2000.
- 13- G.W.Gray, "Thermotropic Liquid Crystals", Wiley, New York, (1987).
- 14- G.Vertogen, and W.H.de Jue, "Thermotropic Liquid Crystals: Fundamentals", Springer\_ Verlag, New York, (1988).
- 15- R.J.Birgeneau, and J.D.Lister, J.Phys. (Paris), 39, 399 (1978).
- 16- J. Stejskal, and P. Kraochvil, "Polymer", 37, p367 , (1996) .

### المصادر

- 1- Morgan, L. R.; Chaudhuri, A.; Gillen, L. E.; Boyer, J. H.; Wolford, L. T. Proc. SPIE 1203, 253-265(1990).
- 2- Sukbok Chang, LeRoy Jones II, Chunming Wang, 3-Lawrence M. Henling, and Robert H. Grubbs , Organometallics, 17, 3460- 3465 (1998).
- 3- British Pharmacopia. Her Majesty's Stationary Office, London, Vol.I, 573 (1998).
- 4- Chandrasekhar, S. (1992). Liquid Crystals (2nd). Cambridge: Cambridge University Press. ISBN 0- 521- 41747 - 3.
- 5- Dierking, I. (2003). Textures of Liquid Crystals. Weinheim: Wiley-VCH. ISBN 3- 527 - 30725 - 7.
- 6- C.A.Kumer,S.N.Pandeya; International Journal of PharmTech Research,.4(2),P.(590- 598), 2012.
- 7-J.Salimon, N.Salih,H.Hussien and E. Yousif; "Synthesis and Characterization of New Heterocyclic Compounds Derived from 2-Aminopyridine" European Journal of Scientific Research Vol.31, 2009.
- 8- M. Baltor., M.Moghadam, S. Tangestaninejad, V., Mirkhani, M. Zolfigol and S. Hojati J. Iran. Chem. Soc., 5, S65.; 2008.
- 9- G. N. Haswani, B.B. Sanjaykumar, Turk J Chem, 35, 915- 924. 2011.
- 10- F. W. Askar, N. K.s Abood and N. A. Jinzeel; Synthesis and Characterization Of New 2-amino

