

تحضير وتشخيص سلاسل متشاكلية جديدة من 2،5- ثنائيي-(4- الكوكسي فنيل)-1،3،4-
او كسادايازول وبوليمراتها ودراسة خواصها البلورية السائلة
زينب علي هادي، بلقيز وليد خماس، منى سمير سعيد

تحضير وتشخيص سلاسل متشاكلية جديدة من 2،5- ثنائيي-(4- الكوكسي فنيل)-1،3،4- او كسادايازول وبوليمراتها ودراسة خواصها البلورية السائلة

زينب علي هادي بلقيز وليد خماس منى سمير سعيد

جامعة بغداد / كلية التربية للعلوم الصرفة - ابن الهيثم / قسم الكيمياء

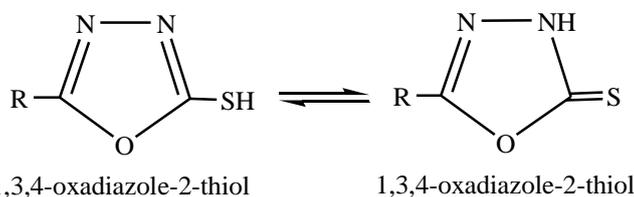
الخلاصة

يتضمن البحث طرق تحضير والخواص الكيميائية لمشتقات حلقة 1،3،4-
او كسادايازول المعوضة في الموقعين 2،5. كما يتضمن كيفية تحضير بوليمرات بلورية
سائلة من المركبات الحلقية غير المتجانسة لحلقة 1،3،4- او كسادايازول المعوضة والطرق
الطيفية المستخدمة في تشخيص المركبات المحضرة.

الكلمات المفتاحية: بوليمرات، سلاسل متشاكلية، او كسادايازول، بلورات سائلة.

المقدمة

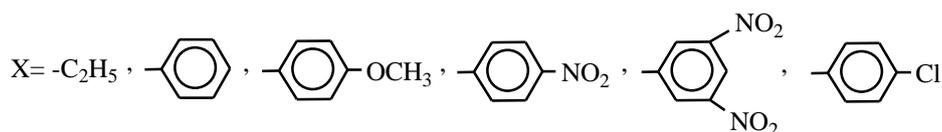
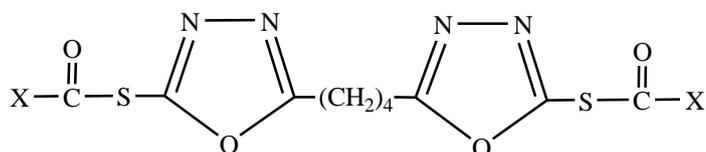
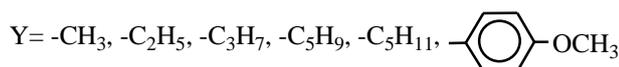
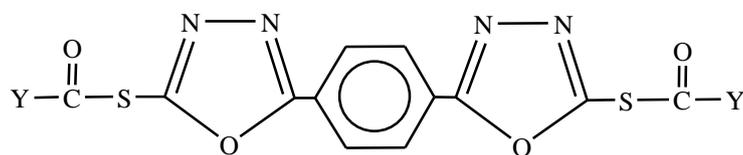
لقد لاقت مركبات الاوكسادايازول ومشتقاتها اهتماما واسعا" خلال السنوات العشر
الأخيرة، اذ ازداد الاهتمام بتحضير مركبات من نوع (1،3،4- او كسادايازول-2- ثايول)
(1,3,4-oxadiazole-2-thiol) (5a) ووجد ان له شبيهين جزيئيين (tautomer) (5a)
و(5b) فقد أعطت مجموعة الثايول (-SH) للمركب (5a) ومجموعة الامين (-NH)
للمركب (5b) في حلقة الاوكسادايازول فعالية كبيرة تجاه بعض أنواع البكتريا الموجبة لصبغة
كرام[5،6].



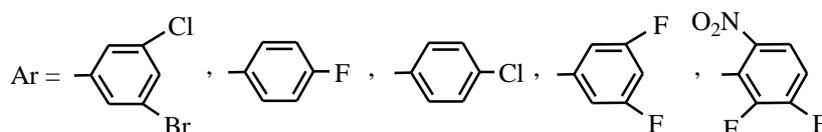
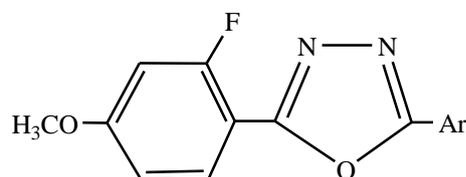
ان الكثير من الفعاليات البيولوجية اصبحت مقرونة بعدد كبير من مشتقات
الوكسادايازول فقد أظهرت مركبات الاوكسادايازول فعاليتها بوصفها عوامل مضادة
للفطريات، وعوامل مهدئة ضد الالتهابات، وخافض للحرارة وضد السعال وتعود هذه الفعالية
الى وجود حلقة الاوكسادايازول[7،8].

تحضير وتشخيص سلاسل متشاكلية جديدة من 2,5- ثنائيي-(4- الكوكسي فنييل)-1,3,4-
 اوكسادايازول وبوليمراتها ودراسة خواصها البلورية السائلة
 زينب علي هادي، بلقيز وليد خماس، منى سمير سعيد

حضرت Kalifa [9] السلسلتين الاتيتين اللتين أظهرتا خواص بلورية سائلة نيماتية من خلال دراستها عن طريق تحاليل (DSC) ومجهر الضوء المستقطب.

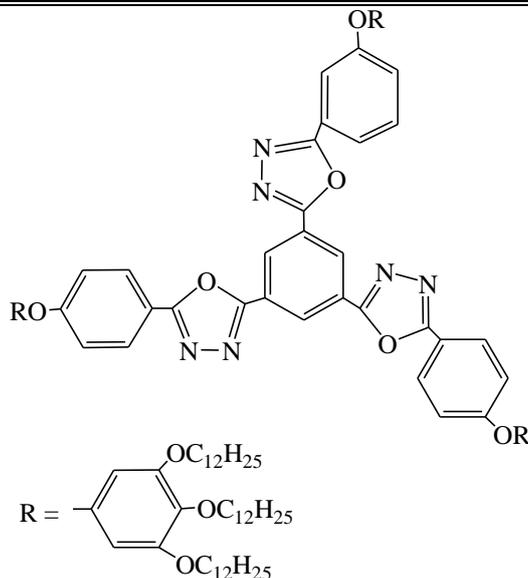


قامت Alaa [10] وجماعتها في عام 2013 بتحضير سلسلة من المركبات ودراسة خواصها البلورية السائلة.

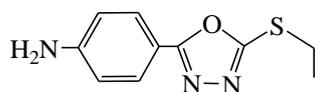


كما قام Frizon [11] وجماعته بتحضير سلسلة من المركبات البلورية السائلة التي تحتوي على حلقة 1,3,4- اوكسادايازول من خلال دراسته عن طريق مجهر الضوء المستقطب (POM) ومسعر المسح التفاضلي (DSC) وحيود الاشعة السينية (XRD).

تحضير وتشخيص سلاسل متشاكلية جديدة من 2,5- ثنائيي-(4- الكوكسي فنييل)-1,3,4-
 اوكسادايازول وبوليمراتها ودراسة خواصها البلورية السائلة
 زينب علي هادي، بلقيز وليد خماس، منى سمير سعيد



وفي عام 2015 قام Ghanem [12] وجماعته بتحضير سلسلة من المركبات التي
 تحتوي على حلقة 1,3,4- اوكسادايازول ودراسة خواصها البلورية باستخدام حيود الاشعة
 السينية (XRD).



الجزء العملي

المواد الكيميائية المستخدمة

مجهزة من شركة Fluka وشركة BDH وجميع المواد نقية.

الاجهزة المستخدمة

1- جهاز قياس درجة الانصهار الالكترودحراري المصنع في شركة "Electro thermal"
 melting point apparatus mettle

2- مطياف للاشعة تحت الحمراء (I.R) نوع Pye-unicam 9712 Infrared
 spectrophotometer

3- مطياف الرنين النووي المغناطيسي (NMR) نوع Em-360 60 MHz NMR
 spectrometer

4- مسعر المسح التفاضلي من نوع (DSC-7) المصنع من شركة Perkin Elmer

5- المجهر ذو الضوء المستقطب المجهز بمسخن ومصنع من شركة (Linkam)

(Scientific Instrument) الانكليزية نوع PR 600 TH 600

تحضير وتشخيص سلاسل متشاكله جديدة من 2،5- ثنائي- (4- الميثوكسي فنيل)-1،3،4-
او كسادايازول وبوليمراتها ودراسة خواصها البلورية السائلة
زينب علي هادي، بلقيز وليد خماس، منى سمير سعيد

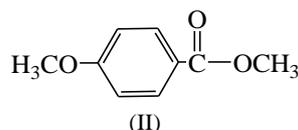
6- جهاز طيف الكتلة من نوع (Shimadzu QPA 1000)

7- جهاز قياس اللزوجة من صنع شركة (Lauda) من نوع (Ubbelohde
Viscometer).

طرق العمل

1- تحضير الأستر (مثيل-4- ميثوكسي بنزويت)

Methyl-4-methoxybenzoate

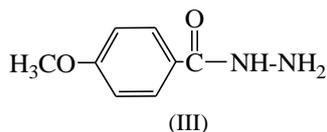


حضر الأستر بالطريقة الآتية:

اذيب (30 غم، 0.1 مول) من حامض الانيسك (Anisic acid) في (130 مل) من الميثانول ثم اضيف الى المزيج (2.7 مل) من حامض الكبريتيك المركز. ثم صعد المزيج مدة (6) ساعات وغسل المزيج بمحلول بيكربونات الصوديوم المشبع مرة ثم بالماء مرة اخرى. جمع الراسب المتكون بالترشيح، وجرت عملية اعادة البلورة بالايثانول إذ حصلنا على بلورات بيضاء من الاستر تنصهر بدرجة (49-51) سيليزيه.

2- تحضير 4- ميثوكسي فنيل هيدرازيد

4-Methoxyphenyl hydrazide

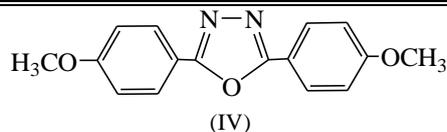


اضيف (10 غم، 8 ملي مول) من الاستر مثيل 4- ميثوكسي بنزويت الى (20 مل) من الهيدرازين المائي و (20 مل) من الكحول المثيلي 99.9 % ثم صعد المزيج مدة (3) ساعات بعد ذلك برد المزيج، إذ جرى الحصول على راسب ابيض من الهيدرازيد الذي جمع بالترشيح. جرت عملية اعادة البلورة باستخدام الايثانول إذ حصلنا على بلورات بيضاء تنصهر بدرجة (135-137) سيليزيه.

3- تحضير 2،5- ثنائي- (4- ميثوكسي فنيل)-1،3،4- او كسادايازول

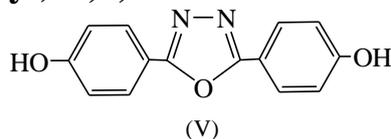
2,5-Di(4-methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole

تحضير وتشخيص سلاسل متشاكله جديدة من 2,5-ثنائي-(4-الكوكسي فنييل)-1,3,4-
 اوكسادايازول وبوليمراتها ودراسة خواصها البلورية السائلة
 زينب علي هادي، بلقيز وليد خماس، منى سمير سعيد



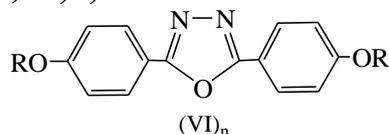
اضيف (1.66 غم، 16 ملي مول) من 4-ميثوكسي فنييل هيدرازيد الى (1.52 غم،
 10 ملي مول) حامض الانيسك و (5 مل) من فسفوريل كلورايد (POCl₃) بعد ذلك صعد
 المزيج مدة (5) ساعات ثم اضيف المحلول الى جريش من الثلج واضيف اليه بيكبريتات
 الصوديوم ثم رشح المتكون واعيدت بلورته من الايثانول، درجة انصهاره (162-163)
 سيليزيه بنسبة ناتج (82%).

4- تحضير 2,5-ثنائي-(4-هيدروكسي فنييل)-1,3,4-اوكسادايازول
2,5-Di(4-hydroxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole



اضيف (2.82 غم، 10 ملي مول) من 2,5-ثنائي-(4-ميثوكسي فنييل)-1,3,4-
 اوكسادايازول الى (25 مل) البنزين مع (2 غم، 0.10 مول) من كلوريد الالمنيوم (AlCl₃)
 اللامائي ثم صعد المزيج مدة (4) ساعات، بعد ذلك بخر البنزين بجهاز المبخر الدوار ثم
 اضيف الراسب المتكون الى جريش من الثلج، ومن ثم رشح الراسب المتكون ثم ذوب الراسب
 باستخدام 10 % NaOH، واعيد ترسيبه باستخدام قطرات من HCl المركز. ومن ثم رشح
 الراسب المتكون وبعد اعاده بلورته وجد بأنه قد تحلل بدرجة 350 سيليزيه.

5- تحضير 2,5-ثنائي-(4-الكوكسي فنييل)-1,3,4-اوكسادايازول
2,5-Di(4-alkoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole



R = C_nH_{2n+1}, n = 1-8

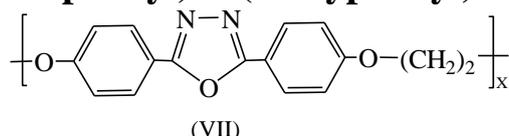
اضيف (2.50 غم، 10 ملي مول) من 2,5-ثنائي-(4-هيدروكسي فنييل)-
 1,3,4-اوكسادايازول الى (15 مل) الايثانول و (1.20 غم، 21 مول) من هيدروكسيد
 البوتاسيوم و (25 ملي مول) من هاليد الالكيل المناسب ثم صعد المزيج مدة (12) ساعة ثم

تحضير وتشخيص سلاسل متشاكلة جديدة من 2,5- ثنائي-(4- الكوكسي فنيل)-1,3,4-
او كسادايازول وبوليمراتها ودراسة خواصها البلورية السائلة.....
زينب علي هادي، بلقيز وليد خماس، منى سمير سعيد

اضيف المحلول الى جريش من الثلج وجمع الراسب المتكون بالترشيح ثم جرت تنقيته
بمحلول 2 % NaOH.

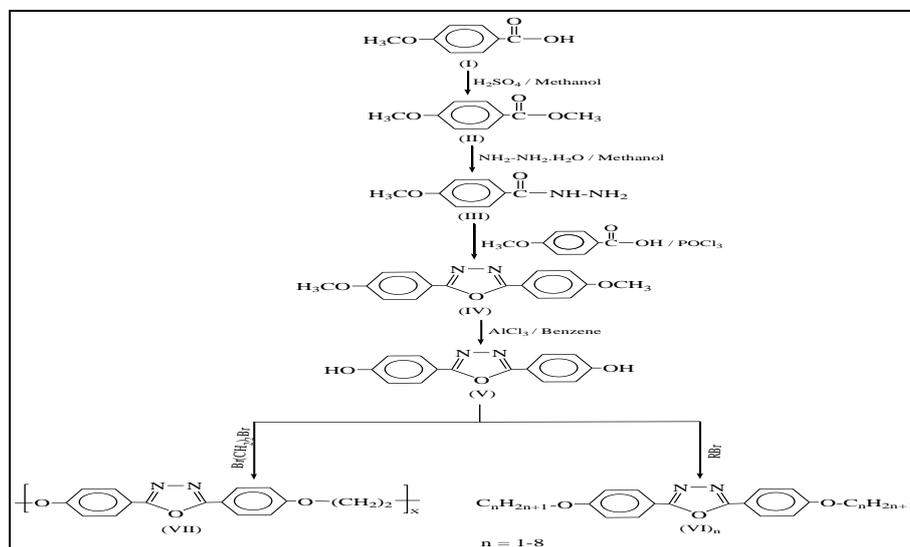
6- تحضير بولي [2-(4-أوكسي اثيلين فنيل)-5-(4-أوكسي فنيل)-1,3,4-
او كسادايازول]

Poly[2-(4-oxoethylenophenyl)-5-(4-oxophenyl)-1,3,4-oxadiazole]



تحت جو خامل من غاز النتروجين اذيب (2.5 غم، 10 ملي مول) من 2,5- ثنائي-(
4- هيدروكسي فنيل)-، 4,31- او كسادايازول الى (50 مل) من داي ميثيل فورمايد
(DMF) ثم اضيف اليهما (1.5 غم) كربونات الصوديوم واضيفت للمزيج قطرة قطرة (10
ملي مول) من ثنائي بروميد الايثان، ثم سعد المزيج مدة (12) ساعة واضيف مزيج
التفاعل الى ماء مثلج لترسيب البوليمر. ثم غسل الراسب الناتج بالميثانول والماء مرات عدة
وجفف في فرن تحت ضغط مخلخل بدرجة حرارة 50 سيليزيه.

النتائج والمناقشة

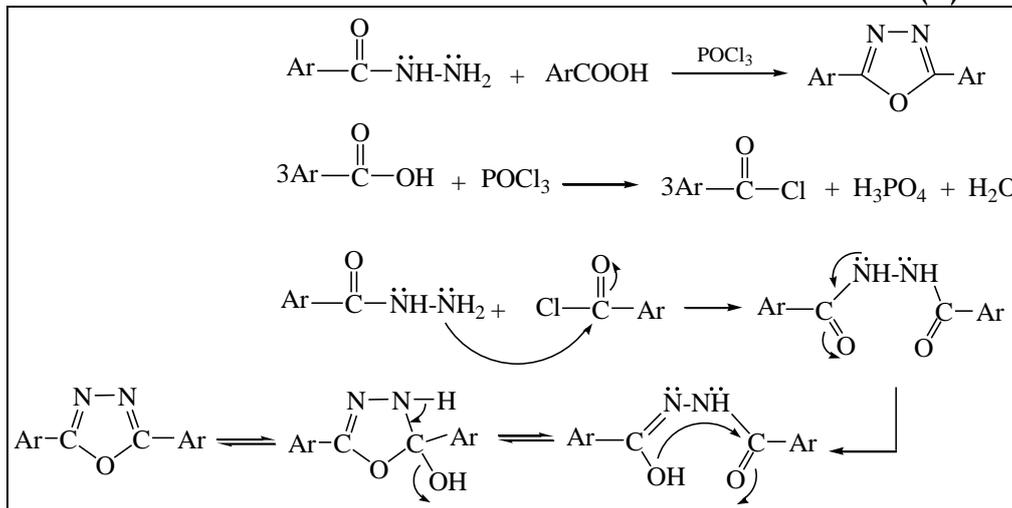


مخطط تحضير المواد الاولية والسلسلة (VI)_n والبولي ايثر (VII)

1-تحضير وتشخيص المركب 2,5- ثنائي-(4- ميثوكسي فنيل)-1,3,4- او كسادايازول
2,5-Di(4-methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole (IV)

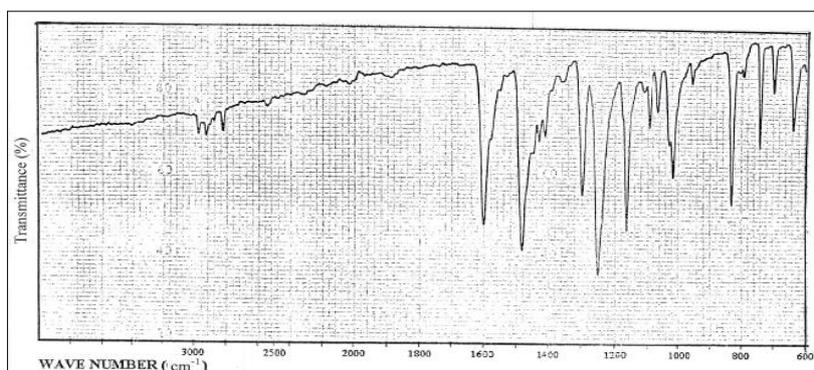
تحضير وتشخيص سلاسل متشاكلة جديدة من 2,5- ثنائي- (4- الهوكسي فنييل)-1,3,4-
 اوكسادايازول وبوليمراتها ودراسة خواصها البلورية السائلة
 زينب علي هادي، بلقيز وليد خماس، منى سمير سعيد

تم تحضير المركب (IV) بمفاعلة الهيدرازيد المحضر (III) مع حامض الانيسك بوجود الفسفوريل كلوريد والميكانيكية المقترحة لتحضير هذا المركب يمكن توضيحها بالمخطط (1).



المخطط (1) ميكانيكية تحضير المركب (IV)

وجرى تشخيص المركب بواسطة طيف الأشعة تحت الحمراء إذ لوحظ اختفاء تردد مط اواصر المجاميع (C=O, NH, NH₂) في الهيدرازيد وكذلك اختفاء تردد مط المجاميع (C=O, OH) في حامض الانيسك وظهور تردد مط الاصرة (C=N) في حلقة الاوكسادايازول عند (1595 cm⁻¹) وكذلك قمتين عند (1180 cm⁻¹) و (1000 cm⁻¹) تعودان الى تردد مط الاصرة (C-O-C) غير المتناظر والمتناظر على التوالي لاحظ الشكل (1).

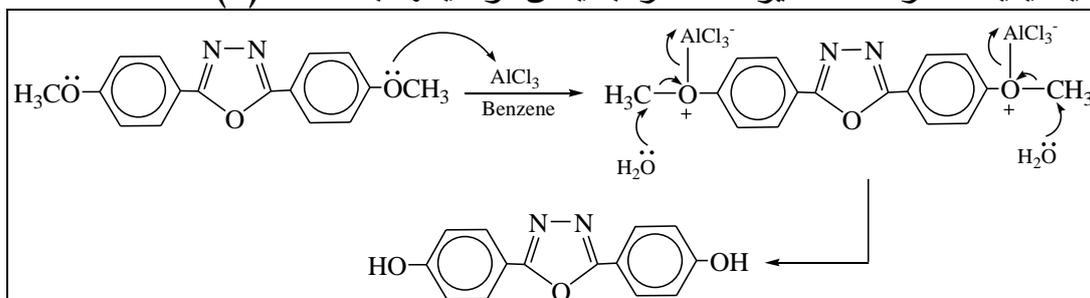


الشكل (1) طيف IR للمركب (IV)

2- تحضير وتشخيص المركب 2,5- ثنائي- (4- هيدروكسي فنييل)-1,3,4- اوكسادايازول
 2,5-Di(4-hydroxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole (V)

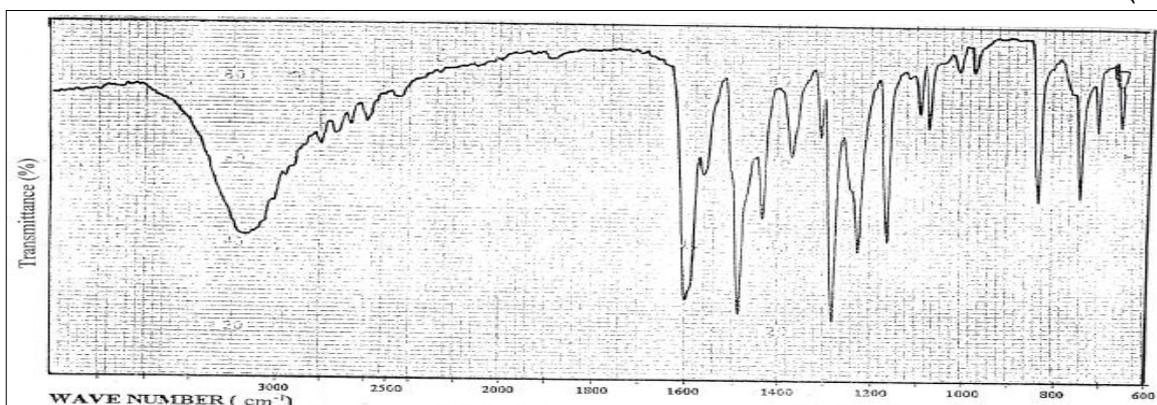
تحضير وتشخيص سلاسل متشاكلية جديدة من 2,5- ثنائي-(4- الميثوكسي فنييل)-1,3,4-
 اوكسادايازول وبوليمراتها ودراسة خواصها البلورية السائلة
 زينب علي هادي، بلقيز وليد خماس، منى سمير سعيد

جرى تحضير المركب (V) بمفاعلة 2,5- ثنائي-(4- ميثوكسي فنييل)-1,3,4-
 اوكسادايازول المحضر (IV) مع كلوريد الالمنيوم اللامائي بوجود البنزين كذيب
 والميكانيكية المقترحة لتحضير هذا المركب يمكن توضيحها بالمخطط (2).



المخطط (2) ميكانيكية تحضير المركب (V)

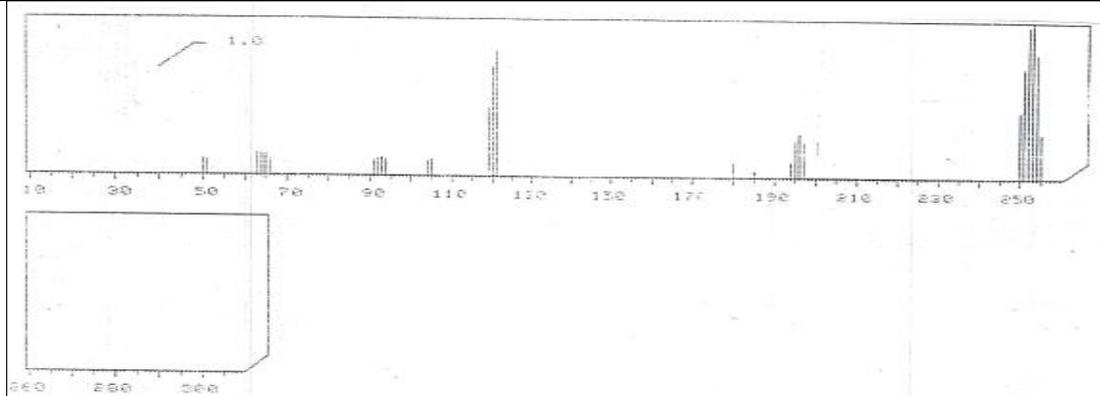
وقد جرى تشخيص المركب بواسطة طيف الأشعة تحت الحمراء إذ لوحظ اختفاء تردد
 مط الاصرة (C-H) الاليفاتية للمركب (IV) وظهور قمة عريضة تعود الى تردد مط الاصرة
 (O-H) عند (3150 cm^{-1}) ، وذلك بسبب الاواصر الهيدروجينية في المركب لاحظ الشكل
 (2).



الشكل (2) طيف IR للمركب (V)

كذلك جرى تشخيص المركب بواسطة طيف الكتلة إذ أعطى قمة عند (254 m/z)
 والتي تمثل الوزن الجزيئي للصيغة المقترحة فضلا عن ذلك فقد أعطى قمما أخرى تمثل
 مراحل تشطر حلقة 1,3,4- اوكسادايازول والتي جميعها تؤكد الصيغة المقترحة لهذا
 المركب لاحظ الشكل (3).

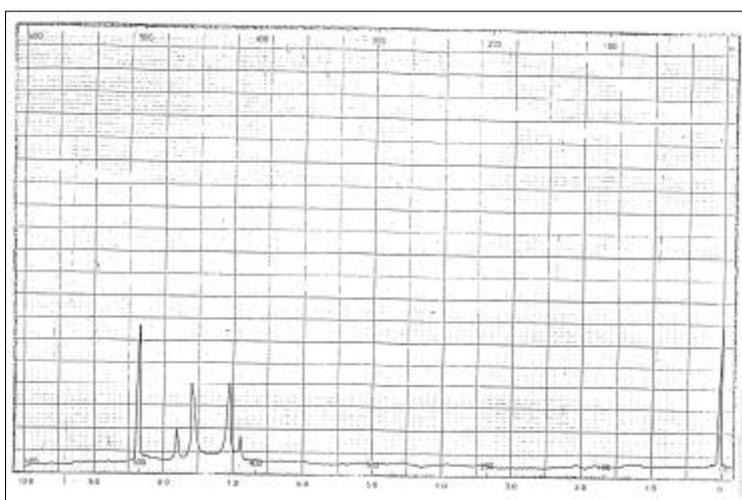
تحضير وتشخيص سلاسل متشاكلية جديدة من 2،5- ثنائي-(4- الكوكسي فنييل)-1،3،4-
 اوكسادايازول وبوليمراتها ودراسة خواصها البلورية السائلة
 زينب علي هادي، بلقيز وليد خماس، منى سمير سعيد



الشكل (3) طيف الكتلة للمركب (V)

ولقد جرى تشخيص المركب (V) بوساطة طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ($^1\text{H NMR}$) باستعمال ثنائي مثيل سلفوكسايد (DMSO) المديتر كمذيب إذ أعطى الانزياحات الآتية:-

أ. قمة ثنائية-ثنائية (Doublet of doublet) متناظرتان تعادل (8) بروتونات عند $\delta = 6.6-7.8$ ppm تعود الى بروتونات حلقتي البنزين المتناظرتين المعوضتين في الموقع بارا.
 ب. قمة منفردة تعادل بروتونين عند $\delta = 8.4$ ppm تعود الى بروتونات مجموعتي الهيدروكسي الطرفيتين. ويوضح الشكل (4) طيف ($^1\text{H NMR}$) للمركب (V).



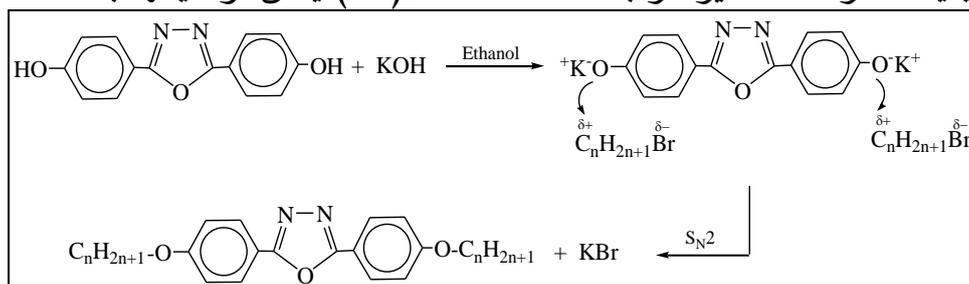
الشكل (4) طيف $^1\text{H NMR}$ للمركب (V)

3- تحضير وتشخيص مركبات السلسلة 2،5- ثنائي-(4-الكوكسي فنييل)-1،3،4- اوكسادايازول

تحضير وتشخيص سلاسل متشاكلة جديدة من 2,5- ثنائي- (4- الكوكسي فنيل)-1,3,4-
 اوكسادايازول وبوليمراتها ودراسة خواصها البلورية السائلة
 زينب علي هادي، بلقيز وليد خماس، منى سمير سعيد

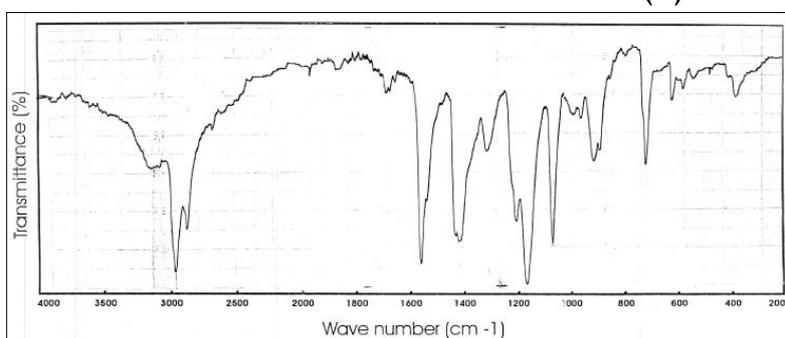
2,5-Di(4-alkoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole (VI)_n

جرى تحضير مركبات السلسلة (VI)_n إذ أن (n) تمثل عدد ذرات الكربون في السلسلة
 الالكوكسية الطرفية المعوضة بمفاعلة 5,2- ثنائي- (4- هيدروكسي فنيل)-1,3,4-
 اوكسادايازول المحضر (V) مع هاليد الالكيل بوجود (KOH) والايثانول المطلق كمذيب
 والميكانيكية المقترحة لتحضير مركبات هذه السلسلة (VI)_n يمكن توضيحها بالمخطط (3).



المخطط (3) ميكانيكية تحضير مركبات السلسلة (VI)_n

وقد جرى تشخيص مركبات السلسلة (VI)_n بواسطة طيف الاشعة تحت الحمراء (IR)
 إذ لوحظ اختفاء تردد مط الاصرة لمجموعة (O-H) في 5,2- ثنائي- (4- هيدروكسي
 فنيل)-1,3,4- اوكسادايازول وظهور تردد مط الاصرة (C-H) الاليفاتية وبشدة أعلى كلما
 ازدادت مجاميع المثلين في السلسلة عند (2950-2850 cm⁻¹) وكذلك ظهور تردد مط
 الاصرة (O-C) الايثرية عند (1300-1000 cm⁻¹) والجدول (1) يوضح تردد مط (C-H)
 الاليفاتية، (C-H) الاروماتية، (C=N)، (C-O-C) المتناظر وغير المتناظر، فضلا عن
 تردد انحناء الاصرة (C-H) الاروماتية خارج المستوى (Out of plane) لجميع مركبات
 السلسلة، لاحظ الشكل (5).



الشكل (5) طيف IR للمركب (VI)₇

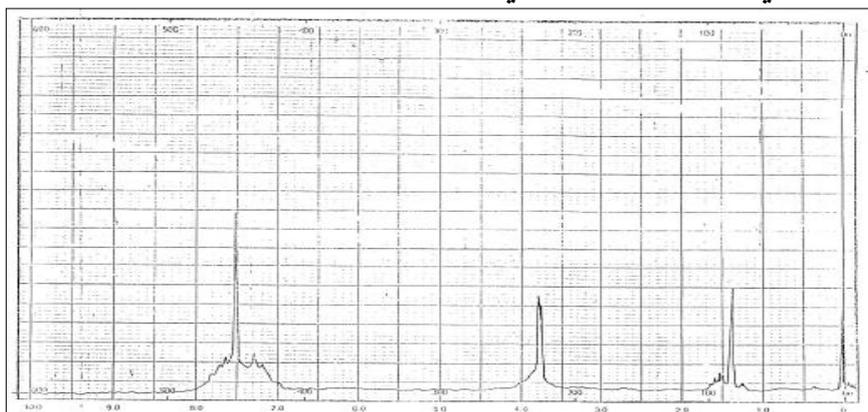
الجدول (1): مط وانحناء الحزم الرئيسية المميزة لطيف لمركبات السلسلة (VI)_n

رمز المركب	$\nu_{C-H} \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{C-H} \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{C=N} \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{C-O-C} \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{C-O-C} \text{ cm}^{-1}$	$\delta_{C-H} \text{ cm}^{-1}$
				1	1	

تحضير وتشخيص سلاسل متشاكله جديدة من 2،5- ثنائي-(4- الكوكسي فنيل)-1،3،4-
 اوكسادايازول وبوليمراتها ودراسة خواصها البلورية السائلة
 زينب علي هادي، بلقيز وليد خماس، منى سمير سعيد

	اروماتي	اليفاتي		Sym.	Asym.	اروماتي
(VD) ₁	3020	2980-2850	1595	1000	1250	810
(VD) ₂	3040	2970-2860	1595	980	1220	790
(VD) ₃	3050	2950-2860	1600	980	1220	800
(VD) ₄	3070	2950-2850	1595	950	1150	780
(VD) ₅	3050	2950-2850	1580	980	1200	790
(VD) ₆	3080	2950-2850	1580	950	1195	780
(VD) ₇	3080	2970-2850	1580	950	1195	750
(VD) ₈	3070	2960-2850	1580	950	1195	750

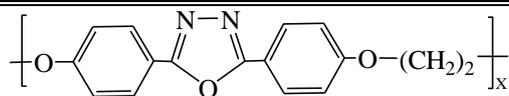
لقد جرى كذلك تشخيص مركبات السلسلة (VI)_n باستخدام مطيافية (¹HNMR) باستعمال (DMSO) المديتر بوصفه مذيباً والشكل (6) يوضح طيف (¹HNMR) للمركب (VI)₃ بوصفه مثالا" لبقية مركبات السلسلة إذ أعطى الانزياحات الآتية:-
 أ. قمة ثنائية-ثنائية (Doublet of doublet) متناظرة تعادل (8) بروتونات عند (-7.8 = δ6.9 ppm) تعود الى بروتونات حلقتي البنزين المتناظرتين المعوضتين في الموقع بارا.
 ب. قمة ثلاثية تعادل بروتونين عند (δ= 3.7 ppm) تعود الى بروتونات (CH₂) القريبة من ذرة الاوكسجين في مجموعة الالكوكسي.
 ج. قمة ثلاثية تعادل ثلاثة بروتونات عند (δ= 1.5-1.4 ppm) تعود الى بروتونات (CH₃) الطرفية.
 د. قمة متعددة (multiplet) تعادل بروتونين عند (δ= 1.7-1.5 ppm) تعود الى مجموعة (CH₂) الوسطية في مجموعة الالكوكسي.



الشكل (6) طيف ¹HNMR للمركب (VI)₃

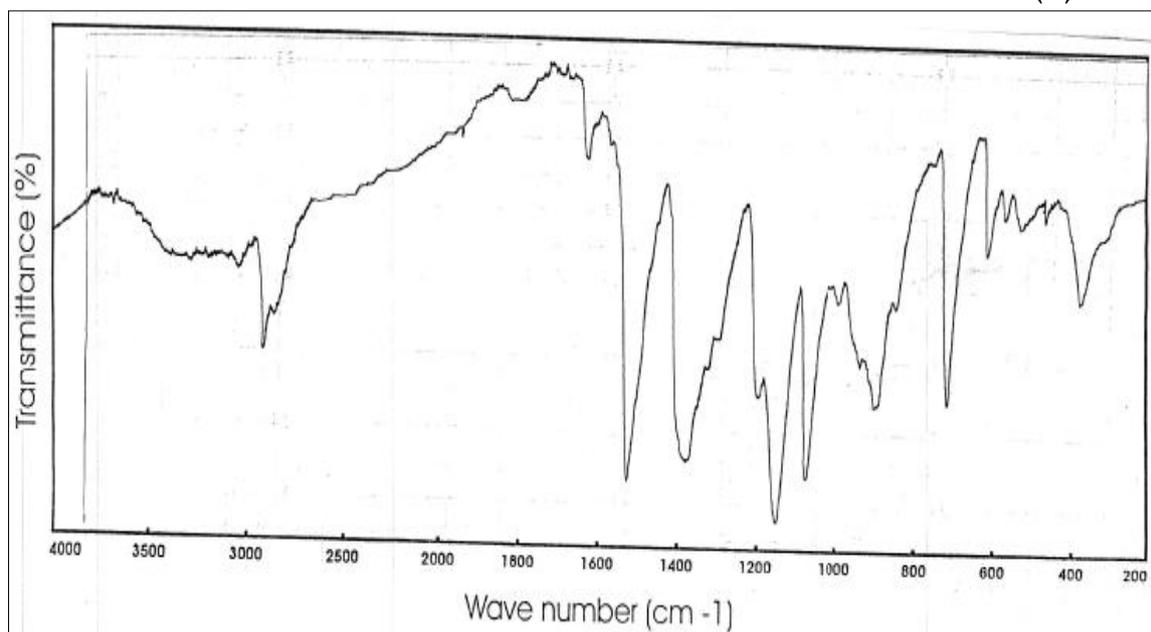
4- تحضير وتشخيص بولي [2-(4-أوكسي اثيلين فنيل)-5-(4-أوكسي فنيل)-
 1،3،4- اوكسادايازول]

تحضير وتشخيص سلاسل متشاكلية جديدة من 2,5- ثنائيي-(4- الكوكسي فينيل)-1,3,4-
 اوكسادايازول وبوليمراتها ودراسة خواصها البلورية السائلة
 زينب علي هادي، بلقيز وليد خماس، منى سمير سعيد



(VII)

حضر هذا البوليمر (VII) بمفاعلة 2,5- ثنائيي-(4- هيدروكسي فينيل)-1,3,4-
 اوكسادايازول (V) مع ثنائي بروميد الايثان (Br(CH₂)₂Br) بوجود كربونات الصوديوم و
 (DMF) كذيب. وقد جرى تشخيص البوليمر (VII) بوساطة طيف الاشعة تحت الحمراء
 إذ لوحظ اختفاء تردد مط الاصرة لمجموعة (OH) ذات القمة العريضة عند (3150 cm⁻¹)
 وظهور تردد مط الاصرة (O-C) الايثرية عند (1170 cm⁻¹) وكذلك ظهور تردد مط
 الاصرة (C-H) الالفاتية التابعة لمجموعة المثلين عند (2950-2850 cm⁻¹) مع بقاء
 ظهور تردد مط الاصرة (C=N) عند (1590 cm⁻¹) و (C-H) الاروماتية عند (3080
 cm⁻¹) و (C-O-C) المتناظر عند (990 cm⁻¹) و (C-O-C) غير المتناظر عند (1180
 cm⁻¹) و (C-H) الاروماتية خارج المستوى (Out of plane) عند (790 cm⁻¹) لاحظ
 الشكل (7).

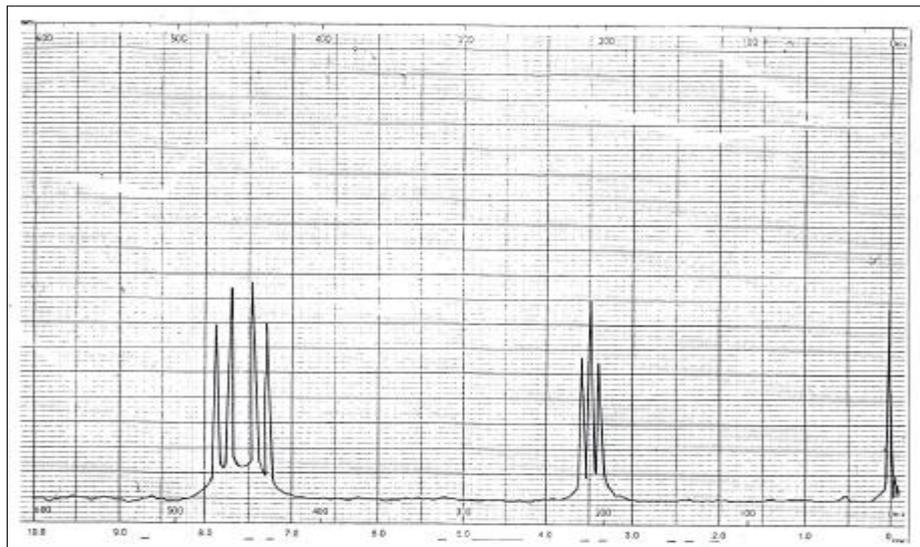


الشكل (7) طيف IR للبولي ايثر (VII)

كذلك جرى تشخيص البولي ايثر (VII) باستخدام تقنية طيف الرنين النووي المغناطيسي
 (¹HNMR) باستخدام (DMSO) المذيب وقد أعطى الانزياحات الآتية:-

تحضير وتشخيص سلاسل متشاكله جديدة من 2،5- ثنائي-(4- الكوكسي فنييل)-1،3،4-
 او كسادا يازول وبوليمراتها ودراسة خواصها البلورية السائلة
 زينب علي هادي، بلقيز وليد خماس، منى سمير سعيد

أ. قمة ثنائية-ثنائية (Doublet of doublet) عند $(\delta = 7.9-7.3 \text{ ppm})$ تعود الى
 بروتونات حلقتي البنزين المتناظرتين المعوضة في الموقع بارا.
 ب. قمة ثلاثية (Triplet) عند $(\delta = 3.6-3.3 \text{ ppm})$ تعود الى بروتونات مجموعة المثلين.
 والشكل (8) يوضح طيف $(^1\text{H NMR})$ للبوليمر (VII).



الشكل (8) طيف $^1\text{H NMR}$ للبولي ايثر (VII)

لقد جرى قياس اللزوجة النسبية (η_{rel}) (Relative viscosity) لهذا البوليمر
 بتحضير محلول في (DMSO) بتركيز (0.5 غم/100 ملتر) من المذيب واستخدمت
 العلاقة الآتية:-

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0}$$

إذ ان (η_{rel}) اللزوجة النسبية و (t_0, t) الزمن اللازم لانسياب المحلول البوليمري والمذيب
 النقي على التوالي. ومن اللزوجة النسبية جرى حساب اللزوجة المتأصلة (Inherent
 viscosity) (η_{inh}) من العلاقة الآتية:-

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{c}$$

إذ أن (c) التركيز (غم/100 ملتر) وكانت النتيجة تساوي (0.83 dL/g) مما يدل ان
 البوليمر يمتلك وزناً جزيئاً عالياً نسبياً لان المعروف ان اللزوجة الجوهرية (Intrinsic
 viscosity) $[\eta]$ ترتبط باللزوجة المتأصلة بالعلاقة:-

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{inh}$$

تحضير وتشخيص سلاسل متشاكلية جديدة من 2،5- ثنائيي-(4- الكوكسي فنيل)-1،3،4-
اوكسادايازول وبوليمراتها ودراسة خواصها البلورية السائلة
زينب علي هادي، بلقيز وليد خماس، منى سمير سعيد

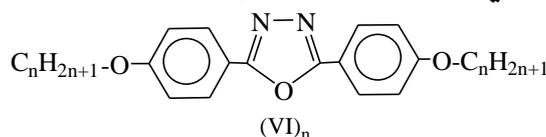
وللزوجة الجوهرية ترتبط بالوزن الجزيئي للبوليمر بعلاقة مارك-هونك (Mark-Houwink) المعروفة:-

$$[\eta] = KM_v^a$$

إذ أن (a , k) ثابت تعتمد على نوع المذيب ودرجة الحرارة ونوع البوليمر .

الخواص البلورية السائلة للسلسلة 2،5- ثنائيي-(4- الكوكسي فنيل)-1،3،4-

اوكسادايازول (VI)_n والبولي ايثر المرادف لها (VII)



$$n = 1-8$$

جرى تعيين درجات الانتقال للسلسلة (VI)_n باستخدام (DSC) ودرست طبيعة هذه الانتقالات وشخصت اطوار الانتقالات لجميع مركبات السلسلة من خلال الفحص المجهرى باستخدام المجهر ذي الضوء المستقطب. وقد لوحظ توافقاً بين قيم الانتقالات الحرارية للاطوار الوسطية والايزوتروبية السائلة التي جرى الحصول عليها بواسطة التقنيتين (DSC) والمجهر المستقطب. يبين الجدول (2) درجات الانتقالات الحرارية للاطوار لمركبات السلسلة (VI)_n.

الجدول (2) درجات الانتقال من الطور البلوري الصلب (C) الى الطور السائل

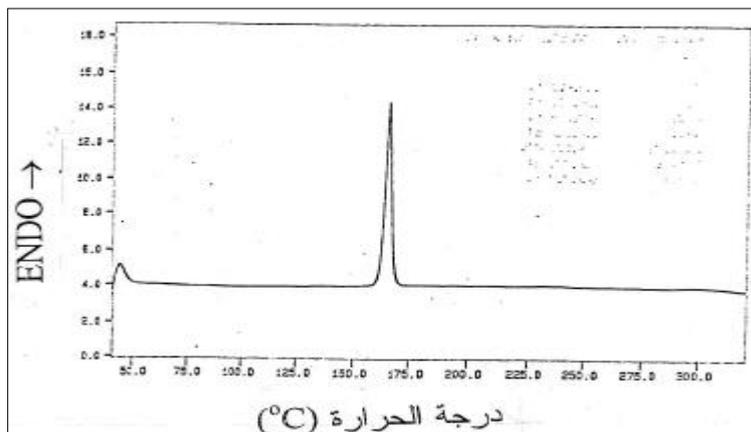
الايزوتروبي (C-I) لمركبات السلسلة (VI)_n

رقم المركب	درجة حرارة الانتقال (°C) (C-I)
(VI) ₁	163
(VI) ₂	180
(VI) ₃	183
(VI) ₄	186
(VI) ₅	182
(VI) ₆	176
(VI) ₇	135
(VI) ₈	138

لم تظهر مركبات السلسلة (VI)_n خواص بلورية سائلة حيث يتحول جميعها بالتسخين من الطور الصلب الى الطور الايزوتروبي السائل وحسب درجات الحرارة المبينة في الجدول (2). الشكل (9) يوضح المخطط الحراري (Thermogram) للمركب (VI)₁ كمثال عن

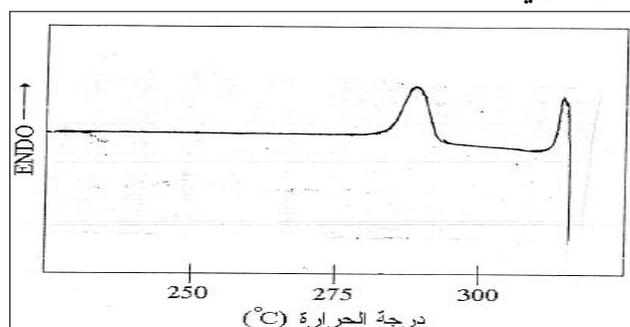
تحضير وتشخيص سلاسل متشاكله جديدة من 2،5- ثنائي-(4- الكوكسي فنييل)-1،3،4-
 اوكسادايازول وبوليمراتها ودراسة خواصها البلورية السائلة
 زينب علي هادي، بلقيز وليد خماس، منى سمير سعيد

بقية مركبات السلسلة ويلاحظ ان القمة الاندوثرمية التي تظهر عند (164 °C) حادة جدا" مما يدل على نقاوة هذه المركبات. ان هذه النتائج جاءت متطابقة مع دراسة سابقة لتحضير بعض مركبات هذه السلسلة [13].



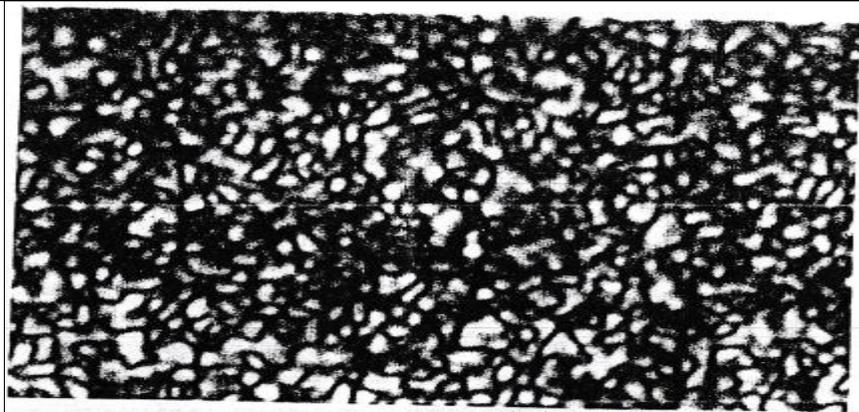
الشكل (9) منحنى التحليل الحراري للمركب (VI)₁

وعند دراسة الخواص البلورية السائلة للبوليمر (VII) باستخدام (DSC) والمجهر ذي الضوء المستقطب أظهر هذا البوليمر قمتين الاولى اندوثرمية (Endothermic peak) عند (280) والاخرى قمة اكسوثرمية (Exothermic peak) عند (328) دلالة على التحطم التأكسدي عند الانصهار (الشكل 10) وعند مراقبة التركيب النسيجي للبوليمر تحت المجهر اخذ تركيباً "دوديا" (Worm texture) (لاحظ الشكل 11) عند تبريده الى درجة حرارة الغرفة من درجة حرارة اقل من الدرجة التي يتأكسد فيها ويقترن هذا التركيب النسيجي عادة مع البوليمرات البلورية السائلة النيماتية [14]. ان هذه النتيجة تؤكد ان التركيب البوليمري هو الذي قلل من الانحراف عن الخطية الذي سببه حلقة 1،3،4- اوكسادايازول مما جعلها تظهر خواص بلورية سائلة نيماتية.



الشكل (10) منحنى الحراري للمركب (VII)

تحضير وتشخيص سلاسل متشاكلية جديدة من 2,5- ثنائيي-(4- الكوكسي فنييل)-1,3,4-
او كسادا يازول وبوليمراتها ودراسة خواصها البلورية السائلة
زينب علي هادي، بلقيز وليد خماس، منى سمير سعيد



الشكل (11) التركيب النسيجي الدودي للبولي ايثر (VII) تحت المجهر ذي الضوء
المستقطب في درجة حرارة الغرفة (100X)

References

- [1] Palit R., Saraswat N. and Sahoo J., "Review on substituted 1,3,4-oxadiazole and its biological activates", Int. Res. J. of Pharm., 2016, 7(2): 1-7.
- [2] Finar I. L., "Organic chemistry, stereo chemistry and the chemistry of natural products", vol. 2, 5th, Longman, London, 1975, p. 434.
- [3] Oiofson R. A. and Michelman J. S., "Furazan^{1,2}", J. Org. Chem., 1965, 30(6): 1854-1859.
- [4] Jasiak K., Kudelko A., Zielinski W. and Kuznik N., "Study on DDQ-promoted synthesis of 2,5-disubstituted 1,3,4-oxadiazoles from acid hydrazides and aldehydes", Arkivoc, 2017, part ii: 87-106.
- [5] Al-Tamimi E. O. and Thejeel K. A. "Synthesis, characterization and polymerization of 1,3,4-oxadiazole derivatives of amoxicillin and evaluation antibacterial activates", Int. J. Curr. Microbiol., App. Sci., 2016, 5(2): 511-522.
- [6] Roohi S., Sonone A. V., Farooqui M. and Durrani A., "Synthesis of some novel 1,3,4-oxadiazole", J. of Medicinal Chemistry and Drug Discovery, 2016, 1: 354-360.
- [7] Jassem A. M., Radhi W. A., Jaber H. A. and Mohammed F. J., "Synthesis and characterization of 1,3,4-oxadiazoles derivatives from 4-phenyl-semicarbazide", J. of Basrah Researches (Sci), 2013, 39(3): 158-170.
- [8] Pagare A. H., Kankate R. S. and Shaikh A. R., "Synthesis and antimicrobial evaluation of newer 1,3,4-oxadiazole derivatives containing R-phenyl moiety under conventional conditions", Res. J. of Chem. and Environ. Sci., 2016, 4: 45-50.
- [9] Muhmoud M. J., Al-Dujaily A. H. and Jassim I. K., "Preparation and characterization of new models and polymers containing bis 1,3,4-oxadiazole ring and study of their mesomorphic behaviour", Iraq J. Chem., 2001, 27(3): 599-607.
- [10] Alaa R. A., Hegde G., Isloor A. M., Chandrakantha B., Malladi S., Yusoff M. M. and Komitov L., "Nano-engineering of new photoreactive materials having fluorine units: synthesis and photoalignment of liquid crystals", Soft Nanoscience Letters, 2013, 3: 1-6.
- [11] Frizon T. E., Dal-Bo A. G., Lopez G., Paula M. M. S. and Silva L., "Synthesis of luminescent liquid crystals derived from gallic acid containing hetrocyclic 1,3,4- oxadiazole", Liquid Crystals, 2014, 41(8): 1-10.
- [12] Ghanem E., Al-Hariri S., Ghanem A. and Aouda L., "Synthesis, spectroscopic, characterization and powder XRD study of 4-(5-(ethylthio)- 1,3,4- oxadiazole-2-yl) aniline", American J. of Applied Chemistry, 2015, 3(5-1): 1-6.
- [13] Dimitrowa K., Hauschild J., Zschke H. and Schubert H., "Kristallin-flüssige 1,3,4-Thiadiazole. I. Biphenyl- und terphenylanaloge 1,3,4-Thiadiazole", J. Prakt. Chem., 1980, 322(6): 933-944.
- [14] Mackley M. R., Pinaud F. and Siekmann G., "Observation of disclinations and optical anisotropy in a mesomorphic copolyester" Polym., 1981, 22(4): 437-446.