



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة ميسان

كلية العلوم

قسم الكيمياء

# تحضير وتشخيص بعض البلورات السائلة الدايمرية غير المتماثلة الجديدة ودراسة أطوارها الوسطية وخصائص الفلورة

رسالة مقدمة إلى

مجلس كلية العلوم في جامعة ميسان

وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء

من قبل

زينب ربيع بعنون

بكالوريوس في علوم الكيمياء/جامعة ميسان 2013

بإشراف

الاستاذ المساعد الدكتور

احمد مجيد عباس

الاستاذ الدكتور

علي كريم عبد الحسن

## بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿ اللَّهُ نُورُ السَّمَاوَاتِ وَالْأَرْضِ ۚ مَثَلُ نُورِهِ كَمِشْكَاةٍ فِيهَا  
مِصْبَاحٌ ۚ الْمِصْبَاحُ فِي زُجَاجَةٍ ۚ الزُّجَاجَةُ كَأَنَّهَا كَوْكَبٌ دُرِّيٌّ  
يُوقَدُ مِنْ شَجَرَةٍ مُبَارَكَةٍ زَيْتُونَةٍ لَا شَرْقِيَّةٍ وَلَا غَرْبِيَّةٍ يَكَادُ  
زَيْتُهَا يُضِيءُ وَلَوْ لَمْ تَمْسَسْهُ نَارٌ ۚ نُورٌ عَلَى نُورٍ ۗ يَهْدِي اللَّهُ  
لِنُورِهِ مَنْ يَشَاءُ ۚ وَيَضْرِبُ اللَّهُ الْأَمْثَالَ لِلنَّاسِ ۗ وَاللَّهُ بِكُلِّ  
شَيْءٍ عَلِيمٌ ﴾

صدق الله العلي العظيم

## إقرار المشرفين

نشهد بأن اعداد هذه الرسالة الموسومة (تحضير وتشخيص بعض البلورات السائلة  
الدايمرية غير المتماثلة الجديدة ودراسة أطوارها الوسطية وخصائص الفلورة)  
المقدمة من قبل الطالبة (زينب ربيع بعنون) قد جرت تحت إشرافنا في قسم الكيمياء –  
كلية العلوم – جامعة ميسان كجزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في الكيمياء.

  
التوقيع:

المشرف: أ.م.د. احمد مجيد عباس

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

التاريخ:

  
التوقيع:

المشرف: أ.د. علي كريم عبد الحسن

المرتبة العلمية: أستاذ

التاريخ:

## توصية رئيس القسم

إشارة الى التوصية المقدمة من الاساتذة المشرفين نحيل هذه الرسالة إلى لجنة المناقشة  
لدراستها وبيان الرأي فيها.

  
التوقيع:

الاسم: أ.م.د. تحسين هادام فندي

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

التاريخ:

## ”إقرار لجنة المناقشة“

نشهد نحن أعضاء لجنة التقويم والمناقشة الموقعين في أدناه بأننا أطلعنا على الرسالة الموسومة بـ (تحضير وتشخيص بعض البلورات السائلة الدائرية غير المتماثلة الجديدة ودراسة أطوارها الوسطية وخصائص الفلورة) المقدمة من قبل الطالبة (زينب ربيع بعنون) وناقشنا الطالب في محتوياتها وفيما له علاقة بها، بتاريخ 2023/9/26 فوجدناها جديرة بالقبول لنيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء وبتقدير (امتياز).

  
التوقيع  
الاستاذ

الدكتور عادل امعلاضمد  
كلية التربية للعلوم الصرفة/ جامعة البصرة  
التاريخ 2023/ 9 /26  
رئيس اللجنة

  
التوقيع  
الاستاذ المساعد

الدكتور حوراء حميد راضي  
كلية العلوم/ جامعة ميسان  
التاريخ 2023/ /  
عضو اللجنة

  
التوقيع  
الاستاذ المساعد

الدكتور محمد كاظم حمد  
كلية التربية/ جامعة ميسان  
التاريخ 2023/ /  
عضو اللجنة

  
التوقيع  
الاستاذ المساعد

الدكتور احمد مجيد عباس  
كلية العلوم/ جامعة ميسان  
التاريخ 2023/ /  
عضو اللجنة والمشرف

  
التوقيع  
الاستاذ

الدكتور علي كريم عبد الحسن  
كلية العلوم/ جامعة ميسان  
التاريخ 2023/ /  
عضو اللجنة والمشرف

مصادقة عمادة كلية العلوم-جامعة ميسان



  
التوقيع  
الاستاذ المساعد  
الدكتور تحسين صدام فندي  
العميد  
التاريخ 2023/ /

## الإهداء

الى خير الخلق اجمعين، واشرف الانبياء والمرسلين، والمبعوث رحمة للعالمين،

حبيبنا وشفيع ذنوبنا...النبي الاكرم محمد بن عبد الله (ﷺ)

الى حجة الله في ارضة، وعين الله في خلقه، ونور الله الذي يهتدى به

المهتدون، صاحب الامر، وامام العصر... الحجة بن الحسن (عجل الله تعالى

فرجه)

الى من ربياني صغيراً، وعلماي كبيراً، نبع الحنان ومئة المئتان، اهل مودتي،

وسر سعادتي، من اوصاني ربي بالإحسان إليهما إذ قال (وبالوالدين إحساناً)

... أمي وأبي

الى من كانوا لي حشداً لهمتي كلما رأوا ضجراً او توان مني في بحثي... (أخوتي)

الى من كان خير عونٍ لي في مسيرتي... (زوجي)

الى أملي في الحياة... (ابنائي الاحباء هاجر، عباس)

والى العلم... ورواده... وطلابه...

أليكم جميعاً أهدي ثمرة جهدي،،،

## الشكر والتقدير

في البداية اشكر الله عز وجل على منحي الصحة والتوجيه طوال حياتي وسهل لي سبل إنجاز هذا العمل وتطوير امكانياتي العلمية.

وبعد، فلا يسعني وانا اضع اللمسات الاخيرة لهذا البحث ان اتوجه بالشكر الجزيل الى الاستاذ الدكتور علي كريم عبد الحسن والاستاذ المساعد الدكتور احمد مجيد عباس لاقتراحهم موضوع البحث والمتابعة الجادة والمتواصلة ومساهماتهم العظيمة أثناء العمل وإعداد الرسالة.

كما أتقدم بالشكر والامتنان الى عمادة كلية العلوم ورئاسة قسم الكيمياء وكافة تدريسي القسم لما بذلوه من جهود خيرة.

كما أقدم خالص شكري وأمتناني الى الاستاذ المساعد الدكتور منذر عبد الحسن خضير لمساعدتي في دراسة خصائص الفلورة لبعض المركبات المحضرة والاستاذ المساعد الدكتور أسامة علي محسن والاستاذ المساعد الدكتور أسوان كاظم جبر لما قدموا لي من مساعدات ونصائح خلال مدة إنجاز البحث.

واتقدم بالشكر والامتنان الى كل من قدم لي المساعدة واسدى لي نصحاً أو ارشاداً أو دعوة في ظهر الغيب.

وأخيراً لن انسى الجهود المتميزة والدعم المستمر من قبل عائلتي طيلة فترة دراستي.

ومن الله التوفيق.

زينب

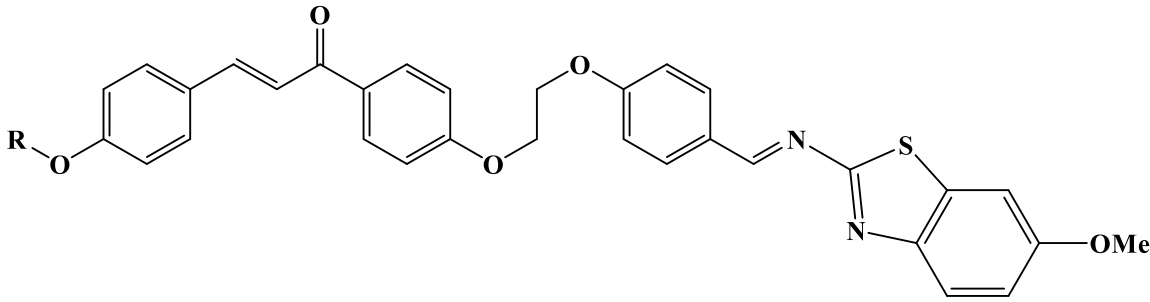
## قائمة البحوث المنشورة

1. **Banoon, Z.R.**, Al-Lami, A.K., Abbas, A.M., Synthesis and Studying the Optical Properties of Novel Zinc Oxide/a symmetric dimer Liquid Crystal Nanohybrid. Journal of Nanostructures, 2023.13(1): p.159-72.
2. **Banoon, Z.R.**, Al-Lami, A.K., Abbas, A.M., Asymmetric Dimeric Liquid Crystals and Their Application as Fluorescence and Nanohybrid: A Review. Journal of Nanostructures, 2023.13(1): p. 274-95.
3. **Banoon, Z.R.**, Al-Lami, A.K., Abbas, A.M., Al-Shakban, M., Balboul, B.A., Gad, M., El Fadaly, E.A., Khalifa, M.M., Rudayni, H.A., Alfassam, H.E., Allam, A.A., Asymmetrical liquid crystals synthesis for effective sensing: Fluorescence investigations. Results in Chemistry, 2023. 6:101166.

## الخلاصة

تضمنت هذه الدراسة تحضير واحد واربعون مركباً تسع وثلاثون بطرق عضوية مختلفة واثنان بطرق لاعضوية، وتم تشخيص جميع المركبات من خلال بعض الطرق الطيفية مثل تقنية تحت الحمراء والتحليل الطيفي بالرنين النووي المغناطيسي للبروتون والتحليل الطيفي بالرنين النووي المغناطيسي للكربون كما تمت دراسة الخصائص البلورية السائلة لهذه المركبات باستخدام جهاز التحليل الحراري التفاضلي (DSC) لتحديد درجات الانتقال للأطوار البلورية السائلة والايذوتروبية، كما استخدم المجهر الضوئي المستقطب لتشخيص الاطوار والاشكال النسيجية لجميع اطوار البلورات السائلة في المركبات المحضرة.

السلسلة الاولى من الدايمرات البلورية السائلة غير المتماثلة تمتلك الصيغة التركيبية الآتية:



E)-3-(4-alkyloxyphenyl)-1-(4-(2-(4-((E)-((6-methoxybenzo[d]thiazol-2-yl)imino)methyl)phenoxy)ethoxy)phenyl)prop-2-en-1-one

R= methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, heptyl, dodecyl.

حضرت هذه المركبات اولا من تحضير مركبات قواعد شف ثم حضرت المركبات (3a-3h) من خلال تفاعل 4-هيدروكسي بنزالديهيد مع برومو الكيل ثم حضرت المركبات الجالكونية (4a-4h) من تفاعل المركبات اعلاه مع 4-هيدروكسي اسيتوفينون في الايثانول وبعدها حضرت المركبات (5a-5h) من تفاعل الجالكونات مع ثنائي بروميد الايثان في الاسيتونتريل اما الدايمرات البلورية السائلة غير المتماثلة (6a-6h) حضرت من خلال

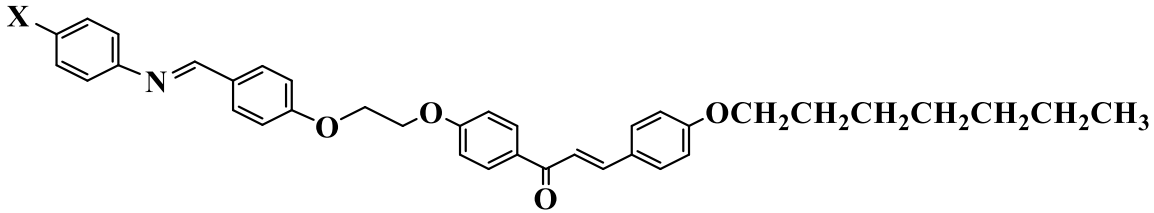


## الخلاصة.....

تفاعل المركبات الناتجة في الخطوة الاخيرة مع المركبات الناتجة من تحضير قواعد شف . حيث أظهرت نتائج هذه الدراسة الطور النيماتى في اغلب المركبات ماعدا المركب 6h الذي أظهر الطور النيماتى والطور السمكتى وبمديات حرارية مختلفة.

اختلفت الاطوار البلورية السائلة ونطاقها الحرارى في المركبات نتيجة لاختلاف المجاميع الطرفية في احد اطرافها، فعند أضافه مجموعة مثيلين الى اطراف الجزيئة فأن ذلك يؤدي الى زيادة قوى التجاذب بين جوانب الجزيئة وذلك بسبب استقطابية مجاميع المثيلين المضافة وانخفاض قوى التجاذب بين أطراف الجزيئة .

اما السلسلة الثانية التي تمتلك الصيغة التركيبية الآتية:



(E)-1-(4-(2-(4-((E)-((4-x-phenyl)imino)methyl)phenoxy)ethoxy)phenyl)-3-(4-(heptyloxy)phenyl)prop-2-en-1-one

X=OCH<sub>3</sub>, Br, OC<sub>7</sub>H<sub>15</sub>

حضرت هذه السلسلة بنفس خطوات تحضير السلسلة الاولى حيث تم في هذه السلسلة تثبيت السلسلة الطرفية R عند الهيبتيل وتغيير السلسلة الطرفية الثانية حيث أعطت دايمرات هذه السلسلة الطور البلورى النيماتى وهذا يعود الى ان هذه المجاميع توفر عزم ثنائى القطب على طول المحور الطولى للجزيئة وفي حال امتلاك الجزيئات مجاميع لها عزم ثنائى القطب من هذا النوع سوف يحدث تنافر بين الجزيئات بسبب تقارب الشحنات المتشابهة مما يسبب ضعف قوى التجاذب الجانبية بين جوانب الجزيئة وظهور الطور النيماتى.

بعد ذلك تمت دراسة خصائص الفلورة للمركبات 6d,6g,7a,7b عن طريق أخذ طيف الامتصاص والفلورة في عدة مذيبات وسجلت قيم  $\lambda_{max}$  للطيفين في المذيبات المستخدمة ، وتم حساب الناتج الكمي للفلورة  $\phi_f$  في الكلوروفورم وتبين من قيم الازاحة ان المركب 6g يمتلك اعلى ناتج كم للفلورة.

## الخلاصة.....

فضلا عن ذلك تم تحضير اوكسيد الزنك النانوي بطريقة التوليف الحراري المائي ودمجه مع الدايمر 6a بواسطة جهاز الموجات فوق الصوتية لتحضير هجين للمركب 6a والذي شخص ايضا بتقنيات حيود الاشعة السينية (XRD) لتتبع تكوين الطور والتركيب البلوري لجسيمات اوكسيد الزنك النانوية المحضرة، ومجهر المسح الالكتروني (SEM) لدراسة تضاريس السطح وتكوينه وشكل المكونات النانوية وحجمها وتوزيعها، و مجهر الارسال الالكتروني (TEM) لتحليل الخصائص الهيكلية والمورفولوجية. حيث تكشف صور SEM أن اوكسيد الزنك المحضر له شكل وحجم موحد بمتوسط قطر يبلغ 58nm وان شكل الجسيمات النانوية يتغير الى مكعب، فضلا عن ذلك مطيافية تحت الحمراء التي اثبتت وجود المجاميع الوظيفية في منطقة الاواصر المفردة (منطقة البصمة (finger print)).

برزت اهمية الهجين النانوي الناتج في امكانية توظيفه في التطبيقات الالكترونية الضوئية مثل الكاميرات والاجهزة الطبية ومعدات السلامة والمعدات الصناعية.

## قائمة المحتويات

الصفحة	الموضوع	التسلسل
<b>الفصل الاول (المقدمة)</b>		
2	البلورات السائلة	1-1
3	تاريخ البلورات السائلة	2-1
6	انواع البلورات السائلة	3-1
6	البلورات السائلة اللايوتروبية (الامفييلية)	1-3-1
8	البلورات السائلة الترموتروبية	2-3-1
9	البلورات السائلة القضيبية	1-2-3-1
14	البلورات السائلة القرصية	2-2-3-1
15	البلورات السائلة متعددة السلسلة	3-2-3-1
15	البلورات السائلة الدايمرية	4-1
16	الدايمرات البلورية السائلة المتماثلة	1-4-1
16	الدايمرات البلورية السائلة غير المتماثلة	2-4-1
18	مركبات الجالكون البلورية السائلة	5-1
19	قواعد شف	6-1
20	العلاقة بين التركيب الجزيئي والاطوار البلورية السائلة الترموتروبية	7-1
20	البنية الاساس	1-7-1
21	المجاميع الرابطة	2-7-1
22	المجموعة الطرفية	3-7-1
25	الفلورة	8-1
27	تحديد طيفي الانبعاث و الاثارة	1-8-1
28	العوامل المؤثرة على عملية الفلورة	2-8-1
29	العائد الكمي	3-8-1
31	البلورات السائلة النانوية	9-1
32	الهدف من الدراسة	10-1
<b>الفصل الثاني (المواد وطرائق العمل)</b>		
34	المواد الكيميائية	1-2
35	الاجهزة المستخدمة	2-2
37	طرائق التحضير	3-2
37	تحضير قواعد شف	1-3-2
38	تحضير 4-(الكوكسي) بنزلدهايد (3b-3h)	2-3-2
39	تحضير الجالكونات (4a-4h)	3-3-2
40	تحضير 1-(4-بروموايثوكسي)فنيل-3-(4-الكوكسي فنيل)بروب-2-ينون (5a-5h)	4-3-2

41	تحضير المركبات البلورية السائلة الدايمرية غير المتماثلة (6a-6h) و(7a-7c)	5-3-2
41	تحضير جسيمات ZnO النانوية	6-3-2
43	تحضير الهجين النانوي LCs/ZnO	7-3-2
<b>الفصل الثالث (النتائج والمناقشة)</b>		
46	تشخيص المركبات	1-3
46	أطياف تحت الحمراء	1-1-3
71	أطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون $^1\text{H-NMR}$	2-1-3
93	أطياف الرنين النووي المغناطيسي للكربون $^{13}\text{C-NMR}$	3-1-3
109	تشخيص الأطوار البلورية السائلة ودراسة استقرارها الحراري	2-3
119	العلاقة بين درجات حرارة الانتقال والاطوار البلورية السائلة	3-3
120	دراسة نتائج الفلورة	4-3
129	التشخيص الطيفي للمركب النانوي المحضر من الدايمر 6a	5-3
129	التشخيص باستخدام مطيافية تحت الحمراء	1-5-3
130	التشخيص باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية (XRD)	2-5-3
132	تحليل مجهر SEM و TEM الملحق به	3-5-3
133	الخواص الحرارية للهجين النانوي LCs/ZnO	4-5-3
134	الفلورة للهجين النانوي المحضر LCs/ZnO	5-5-3
<b>الفصل الرابع (الاستنتاجات والتوصيات)</b>		
137	الاستنتاجات	
138	التوصيات	
140	المصادر	

## قائمة الاشكال

الصفحة	العنوان	التسلسل
2	حالات المادة الصلبة والبلورية السائلة والسائلة	1-1
3	تركيب بنزوات الكوليسترول	2-1
5	(a): زاوية انحراف الاحداثية الطويلة للبلورة السائلة عن الموجّه (b): علاقة عامل الانتظام بدرجة الحرارة	3-1
6	انواع البلورات السائلة	4-1
7	الجزئيات الامفييلية والماء التي تتأثر بتغير التركيز ودرجة الحرارة	5-1
8	البلورات السائلة الترموتروبية	6-1
9	شكل البلورات السائلة Calamitic	7-1
11	البلورات السائلة السمكتية	8-1
12	(a) المحاور الطولية للبلورات السائلة النيماتية، (b) الطور النيماتية Thread-like	9-1
13	(a) الترتيب الجزئي في الطور الكوليستيري، (b) مثال على البلورات السائلة الكوليستيرية	10-1
14	البلورات السائلة القرصية	11-1
15	انواع البلورات السائلة القرصية	12-1
20	الصيغة العامة للجزئيات البلورية السائلة	13-1
21	المجاميع الرابطة المختلفة	14-1
26	مخطط Jablonski للعمليات المختلفة المصاحبة لامتصاص وانبعاث الاشعة	15-1
27	يوضح طيفي الاثارة والانبعاث	16-1
28	يوضح انزياح ستوكس	17-1
47	طيف تحت الحمراء للمركب 1	1-3
48	طيف تحت الحمراء للمركب 2a	2-3
48	طيف تحت الحمراء للمركب 2b	3-3
49	طيف تحت الحمراء للمركب 2c	4-3
50	طيف تحت الحمراء للمركب 3b	5-3
51	طيف تحت الحمراء للمركب 3c	6-3
51	طيف تحت الحمراء للمركب 3d	7-3
52	طيف تحت الحمراء للمركب 3f	8-3
52	طيف تحت الحمراء للمركب 3g	9-3
53	طيف تحت الحمراء للمركب 3h	10-3
55	طيف تحت الحمراء للمركب 4a	11-3
55	طيف تحت الحمراء للمركب 4b	12-3
56	طيف تحت الحمراء للمركب 4c	13-3
56	طيف تحت الحمراء للمركب 4d	14-3

57	طيف تحت الحمراء للمركب 4e	15-3
57	طيف تحت الحمراء للمركب 4f	16-3
58	طيف تحت الحمراء للمركب 4g	17-3
58	طيف تحت الحمراء للمركب 4h	18-3
60	طيف تحت الحمراء للمركب 5a	19-3
60	طيف تحت الحمراء للمركب 5b	20-3
61	طيف تحت الحمراء للمركب 5c	21-3
61	طيف تحت الحمراء للمركب 5d	22-3
62	طيف تحت الحمراء للمركب 5e	23-3
62	طيف تحت الحمراء للمركب 5f	24-3
63	طيف تحت الحمراء للمركب 5g	25-3
63	طيف تحت الحمراء للمركب 5h	26-3
66	طيف تحت الحمراء للمركب 6a	27-3
66	طيف تحت الحمراء للمركب 6b	28-3
67	طيف تحت الحمراء للمركب 6c	29-3
67	طيف تحت الحمراء للمركب 6d	30-3
68	طيف تحت الحمراء للمركب 6e	31-3
68	طيف تحت الحمراء للمركب 6f	32-3
69	طيف تحت الحمراء للمركب 6g	33-3
69	طيف تحت الحمراء للمركب 6h	34-3
70	طيف تحت الحمراء للمركب 7a	35-3
70	طيف تحت الحمراء للمركب 7b	36-3
71	طيف تحت الحمراء للمركب 7c	37-3
75	طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون $^1\text{H-NMR}$ للمركب 3b في (DMSO- $d_6$ )	38-3
75	طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون $^1\text{H-NMR}$ للمركب 4a في (DMSO- $d_6$ )	39-3
76	طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون $^1\text{H-NMR}$ للمركب 4g في (CDCl $_3$ )	40-3
77	طيف الرنين النووي للبروتون $^1\text{H-NMR}$ للمركب 4h في (CDCl $_3$ )	41-3
78	طيف الرنين النووي للبروتون $^1\text{H-NMR}$ للمركب 5a في (CDCl $_3$ )	42-3
79	طيف الرنين النووي للبروتون $^1\text{H-NMR}$ للمركب 5g في (CDCl $_3$ )	43-3
80	طيف الرنين النووي للبروتون $^1\text{H-NMR}$ للمركب 5h في (CDCl $_3$ )	44-3
81	طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون $^1\text{H-NMR}$ للمركب 1 في (DMSO- $d_6$ )	45-3
82	طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون $^1\text{H-NMR}$ للمركب 2a في (DMSO- $d_6$ )	46-3
83	طيف الرنين النووي للبروتون $^1\text{H-NMR}$ للمركب 6a في (CDCl $_3$ )	47-3

84	طيف الرنين النووي للبروتون $^1\text{H-NMR}$ للمركب 6b في (DMSO- $d_6$ )	48-3
85	طيف الرنين النووي للبروتون $^1\text{H-NMR}$ للمركب 6c في ( $\text{CDCl}_3$ )	49-3
86	طيف الرنين النووي للبروتون $^1\text{H-NMR}$ للمركب 6e في (DMSO- $d_6$ )	50-3
87	طيف الرنين النووي للبروتون $^1\text{H-NMR}$ للمركب 6f في (DMSO- $d_6$ )	51-3
88	طيف الرنين النووي للبروتون $^1\text{H-NMR}$ للمركب 6g في ( $\text{CDCl}_3$ )	52-3
89	طيف الرنين النووي للبروتون $^1\text{H-NMR}$ للمركب 6h في (DMSO- $d_6$ )	53-3
90	طيف الرنين النووي للبروتون $^1\text{H-NMR}$ للمركب 7a في (DMSO- $d_6$ )	54-3
91	طيف الرنين النووي للبروتون $^1\text{H-NMR}$ للمركب 7b في (DMSO- $d_6$ )	55-3
92	طيف الرنين النووي للبروتون $^1\text{H-NMR}$ للمركب 7c في (DMSO- $d_6$ )	56-3
96	طيف الرنين النووي المغناطيسي $^{13}\text{C-NMR}$ للمركب 3b	57-3
96	طيف الرنين النووي المغناطيسي $^{13}\text{C-NMR}$ للمركب 4g	58-3
97	طيف الرنين النووي المغناطيسي $^{13}\text{C-NMR}$ للمركب 4h	59-3
97	طيف الرنين النووي المغناطيسي $^{13}\text{C-NMR}$ للمركب 5a	60-3
98	طيف الرنين النووي المغناطيسي $^{13}\text{C-NMR}$ للمركب 5g	61-3
98	طيف الرنين النووي المغناطيسي $^{13}\text{C-NMR}$ للمركب 5h	62-3
99	طيف الرنين النووي المغناطيسي $^{13}\text{C-NMR}$ للمركب 1	63-3
100	طيف الرنين النووي المغناطيسي $^{13}\text{C-NMR}$ للمركب 6a	64-3
101	طيف الرنين النووي المغناطيسي $^{13}\text{C-NMR}$ للمركب 6b	65-3
102	طيف الرنين النووي المغناطيسي $^{13}\text{C-NMR}$ للمركب 6c	66-3
103	طيف الرنين النووي المغناطيسي $^{13}\text{C-NMR}$ للمركب 6d	67-3
104	طيف الرنين النووي المغناطيسي $^{13}\text{C-NMR}$ للمركب 6f	68-3
105	طيف الرنين النووي المغناطيسي $^{13}\text{C-NMR}$ للمركب 6g	69-3
106	طيف الرنين النووي المغناطيسي $^{13}\text{C-NMR}$ للمركب 7a	70-3
107	طيف الرنين النووي المغناطيسي $^{13}\text{C-NMR}$ للمركب 7b	71-3
108	طيف الرنين النووي المغناطيسي $^{13}\text{C-NMR}$ للمركب 7c	72-3
113	منحنى التحليل الحراري التفاضلي للمركب 6c	73-3
113	منحنى التحليل الحراري التفاضلي للمركب 6d	74-3
114	منحنى التحليل الحراري التفاضلي للمركب 6e	75-3
114	منحنى التحليل الحراري التفاضلي للمركب 6f	76-3
115	منحنى التحليل الحراري التفاضلي للمركب 6g	77-3
115	منحنى التحليل الحراري التفاضلي للمركب 6h	78-3
116	تحول الطور النيماتي droplet الى الطور النيماتي thread like للمركب 6c بالتبريد عند درجة $150^\circ\text{C}$	79-3
116	تحول الطور النيماتي droplet الى الطور النيماتي Schlieren للمركب 6f بالتبريد عند درجة $160^\circ\text{C}$	80-3
117	الطور النيماتي marble للمركب 6g بالتسخين عند درجة $110^\circ\text{C}$	81-3
117	الطور النيماتي Thread like للمركب 6h بالتبريد عند درجة $140^\circ\text{C}$	82-3
118	الطور النيماتي Schlieren للمركب 7a بالتبريد عند درجة $120^\circ\text{C}$	83-3

118	الطور النيماتى Schlieren للمركب 7c بالتبريد عند درجة C 101°	84-3
120	العلاقة بين درجة الحرارة وعدد ذرات الكربون في السلسلة الطرفية (n) للدايمرات البلورية السائلة (6a-6h)	85-3
122	(a) أطيف الامتصاص للمركب 6d في المذيبات المختلفة، (b) أطيف الفلورة للمركب 6d في المذيبات المختلفة	86-3
124	(a) أطيف الامتصاص للمركب 6g في المذيبات المختلفة، (b) أطيف الفلورة للمركب 6g في المذيبات المختلفة	87-3
126	(a) العلاقة البيانية بين قيم $(\Delta f)$ وقيم $\Delta v$ في المركب 6d	88-3
127	(b) العلاقة البيانية بين قيم $(\Delta f)$ وقيم $\Delta v$ في المركب 6g	88-3
128	(a) أطيف الامتصاص في الكلوروفورم كمذيب. (b) أطيف الفلورة في الكلوروفورم كمذيب	89-3
129	العلاقة البيانية بين قيم كفاءة الكم $\phi_f$ وقيم الوزن الجزيئي	90-3
130	طيف تحت الحمراء للهجين النانوي LCs/ZnO المحضر	91-3
131	طيف حيود الأشعة السينية لجسيمات ZnO النانوية المحضرة	92-3
132	b،a صور SEM للمركب النانوي ZnO d،c صور SEM للهجين النانوي LCs/ZnO المحضر	93-3
133	a، b صور TEM للهجين النانوي LCs/ZnO المحضر	94-3
134	منحنى التحليل الحراري التفاضلي (a) للمركب 6a، (b) للهجين النانوي LCs/ZnO	95-3
135	اطيف الفلورة في الميثانول للهجين النانوي LCs/ZnO	96-3

### قائمة المخططات

الصفحة	العنوان	التسلسل
42	تحضير الدايمرات البلورية السائلة غير المتماثلة	1-2
43	تحضير المركب 7c	2-2



## قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	التسلسل
34	المواد الكيميائية المستخدمة في تحضير المركبات والشركات المجهزة لها	1-2
37	الصيغ التركيبية والخواص الفيزيائية لمركبات قواعد شف المحضرة	2-2
38	الصيغ التركيبية والاوزان الجزيئية والحصيلة للمركبات (3b-3h)	3-2
39	الصيغ التركيبية والخواص الفيزيائية للمركبات الجالكونية (4a-4h) المحضرة	4-2
40	الصيغ التركيبية والخواص الفيزيائية للمركبات (5a-5h) المحضرة	5-2
44	الصيغ التركيبية وبعض الخواص الفيزيائية للمركبات الدايمرية (6a-6h) المحضرة	6-2
44	الصيغ التركيبية و الخواص الفيزيائية للمركبات (7a-7c)	7-2
47	أهم حزم الامتصاص في أطيف تحت الحمراء لقواعد شف (1- 2c)	1-3
50	أهم حزم الامتصاص في أطيف تحت الحمراء للمركبات (3b- 3h) المحضرة	2-3
54	أهم حزم الامتصاص في أطيف تحت الحمراء للجالكونات (4a- 4h) المحضرة	3-3
59	أهم حزم الامتصاص في أطيف تحت الحمراء للمركبات (5a- 5h)	4-3
65	أهم حزم الامتصاص في أطيف تحت الحمراء للدايمرات البلورية السائلة غير المتماثلة	5-3
73	الازاحات الكيميائية للبروتونات في المركبات المحضرة	6-3
94	الازاحات الكيميائية للكربون-13 في المركبات المحضرة	7-3
109	درجات الانتقال الحراري (°C) للأطوار الميزوجينية والايوتروبية للدايمرات البلورية السائلة المحضرة	8-3
121	خصائص الامتصاص والفلورة للمركب 6d في المذيبات المختلفة	9-3
123	خصائص الامتصاص والفلورة للمركب 6g في المذيبات المختلفة	10-3
128	الخواص الضوئية للمركبات 6d,6g,7a,7b في الكلوروفورم كذيب	11-3
131	قيم علاقة Debye-Scherrer لمركب ZnO النانوي.	12-3

## قائمة المختصرات

الرمز	الاسم
$\theta$	Angle $\theta$
$\Delta T_S$	The thermal range of Smectic phase
$\Delta T_N$	The thermal range of Nematic phase
$\Delta S$	The Change in Entropy
$\Delta H$	The Change in Enthalpy
XRD	X-Ray diffraction
THF	Tetrahydrofuran
TEM	Transmission Electron Microscopy
Sm	Smectic Phase
SEM	Scanning Electron Microscopy
S	Order parameter
PVP	Polyvinylpyrrolidone
ppm	Part per million
POM	Polarized Optical Microscopy
$\phi_f$	Fluorescence Quantum Yield
PCMs	Phase Change Materials
OLED	Organic Light-Emitting Diode
N	Nematic phase
n	Director
LCs	Liquid Crystals
I	Isotropic state
Hz	Hertz
FT-IR	Fourier Transform infrared spectroscopy
ESIPT	Excited state intramolecular proton transfer
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DMSO-d <sub>6</sub>	deuterated dimethyl sulfoxide
DMF	N,N-dimethylformamide
DCM	Dichloromethane
Ch	Cholesteric Phase
CDCl <sub>3</sub>	deuterated chloroform
C	Crystal state
<sup>1</sup> H-NMR	Proton Nuclear Magnetic Resonance
<sup>13</sup> C-NMR	Carbon Nuclear Magnetic Resonance
FWHM	Full Width at Half Maximum

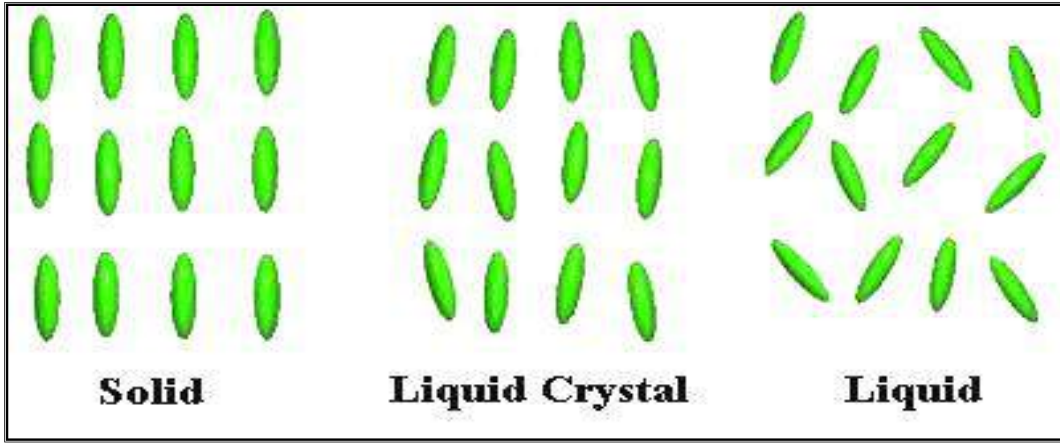
# الفصل الأول

## المقدمة

## Liquid Crystals

## 1-1 البلورات السائلة

يمكن تعريف البلورات السائلة بأنها الطور الوسطي الذي ينحصر تكوينه ما بين الطور الصلب حيث تكون فيه حركة الجزيئات مقيدة في الشبكة الثلاثية الابعاد وذات تنظيم جزيئي متكامل موقعا واتجاها، والطور السائل الذي تتحرك جزيئات المادة فيه بحرية وبشكل عشوائي ولها خواص تعود الى كلتا الحالتين بالإضافة الى انها تمتلك خواص مميزة لا تعود الى كل منهما<sup>[1,2]</sup>، كما موضح في الشكل (1-1).

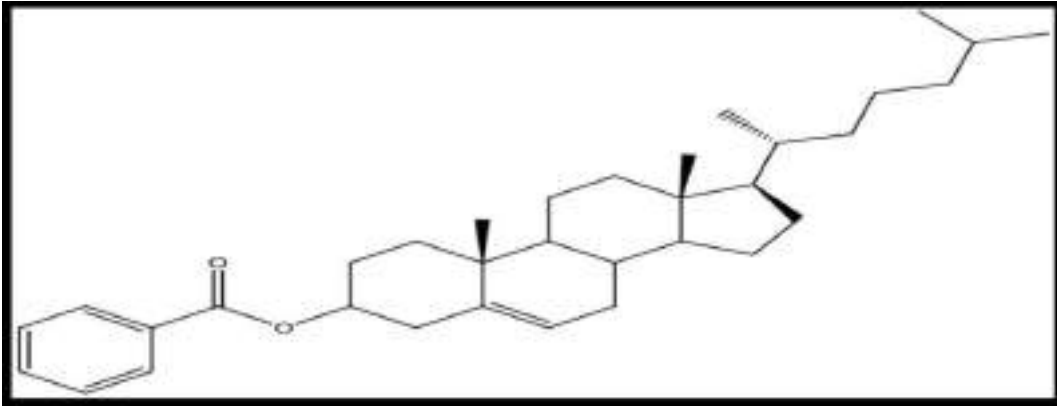


شكل (1-1): حالات المادة الصلبة والبلورية السائلة والسائلة<sup>[3]</sup>.

أن نوع الطور الوسطي الناتج يعتمد على مقدار الطاقة الحرارية اللازمة لتحطيم نظام الترتيب المتوازي للجزيئات ضمن الشبكة البلورية، لذلك فإن زيادة درجة الحرارة تؤدي الى تكسير القوى بين الجزيئات، بناءً على ذلك فإن تحطيم قوى أحد الابعاد الثلاثة للشبكة البلورية يؤدي الى تكوين نظام ذي بعدين يدعى بالطور السمكتي وعند زيادة التسخين يؤدي الى تحطيم قوى احد البعدين الاخرين وتعطي نظام ذي بعد واحد يدعى بالطور النيماتى وعند الاستمرار بالتسخين تتحطم جميع القوى الجزيئية الضمنية للبعدين المتبقيين في أن واحد مؤدية الى تكوين الطور الايزوتروبي، كما يمكن ان تتحول الشبكة البلورية الصلبة الى الطور النيماتى مباشرة دون المرور بالطور السمكتي<sup>[4,5]</sup>.

## 2-1 تاريخ البلورات السائلة History of Liquid Crystals

في عام 1888م، لاحظ عالم النبات النمساوي Friedrich Reinitzer سلوك الانصهار غير المعتاد لبنزوات الكوليسترول (الشكل 1-2) الذي أظهر نقطتا انصهار متميزتان. عند تسخين مشتقاً من الكوليسترول ينصهر عند 145.5 درجة مئوية ليشكل سائلاً عكراً وعند تسخينه إلى 178.5 درجة مئوية يختفي ويصبح سائلاً صافياً (ايزوتروبي) [6].



شكل (1-2): تركيب بنزوات الكوليسترول [6].

أرسل Reinitzer إلى Otto-Lehman، حيث قام العالم Lehmann بتحديد حالة جديدة ومميزة من المادة بمساعدة مجهر الضوء المستقطب وأكد وجود الحالة الفيزيائية الجديدة للمادة [7]. واقترح في عام 1890م مصطلح "البلورة السائلة" للحالة الوسيطة الجديدة وأطلق مقدمة بعنوان (Fluid crystals) او (Liquid crystals) تتضمن ملاحظات حول السوائل العكرة.

قام العالم Vorlander في عام 1908م بدراسة منهجية لمعرفة العلاقة بين التركيب الجزيئي وخصائص البلورات السائلة [8]، حيث قدمت عدة بحوث لتعديل تركيب النواة الاروماتية بشكل منهجي ودراسة العديد من السلاسل المتجانسة، ووجدت أن هذه التغيرات في درجة حرارة الانتقال تحدث دائماً في السلسلة [9، 10]، وفي عام 1922م اطلق العالم الفرنسي Friedel مصطلح الطور الوسيطي (Mesomorphous) على الاطوار البلورية السائلة الثلاث (النيماتى، السمكتى، الكولستري) لتمييزها عن باقي حالات المادة، من خلال استخدام مجهر الضوء المستقطب والمعابنة المجهرية الدقيقة للأشكال النسيجية [11].

رغم هذه الاكتشافات الا ان البلورات السائلة لم تكن رائجة بين العلماء في القرن العشرين ولكن بعد الحرب العالمية الثانية تمكن Gray في جامعة Hull من تحضير العديد من المركبات الميزوجينية وهذا العمل ساعد على توجه أنظار الكثير من العلماء نحو تحضير مركبات تمتلك خصائص ميزوجينية ودراسة العلاقة ما بين التركيب الجزيئي والصفات الميزوجينية [12].

كان يُعتقد أن إمكانية تحضير البوليمرات البلورية السائلة صعبة التكوين، لأن سلسلة البوليمر عادةً تكون بشكل ملف في حين أن أطوار البلورات السائلة تمتلك ترتيباً توجيهياً بعيد المدى وترتيب موضعي. في عام 1956م اقترح العالم Flory لأول مرة قدرة البوليمرات التي تحتفظ بدرجة عالية من الترتيب على الوجود في الحالة البلورية السائلة من خلال دراساته للخصائص الديناميكية الحرارية لمحاليل البوليمرات. وبذلك حظي السلوك البلوري السائل للمواد البوليميرية باهتمام كبير حالياً بسبب العديد من الخصائص المختلفة والتميزة وبذلك تعتبر البوليمرات البلورية السائلة مثل البولي آزوميثين واحدة من اهم المواد البلورية السائلة المحضرة وتطبيقاتها الواسعة الانتشار في ألياف البوليمر عالية الاداء والبصريات وتخزين الطاقة وما الى ذلك، التي يمكن ان تتأثر تراكيبيها بالبنية الكيميائية للبوليمر والوحدة الوسطية والفاصل المرن ومجموعة الاكسيل الطرفية [3، 13]. وتواصلت الدراسات والاكتشافات حول مركبات البلورات السائلة مما ساعد في تطويرها وازدهارها في التطبيقات الصناعية مثل الحاسبات والساعات والهواتف والكثير من الاجهزة الالكترونية والكهروضوئية ومقاييس درجات الحرارة ومجال الطب فضلا عن استخدامها في أجهزة العرض البلورية السائلة [14].

لوصف ترتيب الجزيئات ضمن الشبكة البلورية للبلورات السائلة فإنه من الضروري توضيح مفهومين أساسيين هما:

## Director

## 1- الموجه

يُعرّف الموجه على انه وحدة الاتجاه التي تعبر عن محصلة اتجاهات الجزيئات في كل نقطة من نقاط الطور الوسطي والذي ينطبق مع المحور البصري للطور ويمكن ان يأخذ اتجاهات معينة وبالاتجاهات نفسها ويتغير من نقطة الى اخرى داخل الطور الوسطي مسبباً نشوء المظهر العكر وكما موضح في الشكل (1-3 (A):

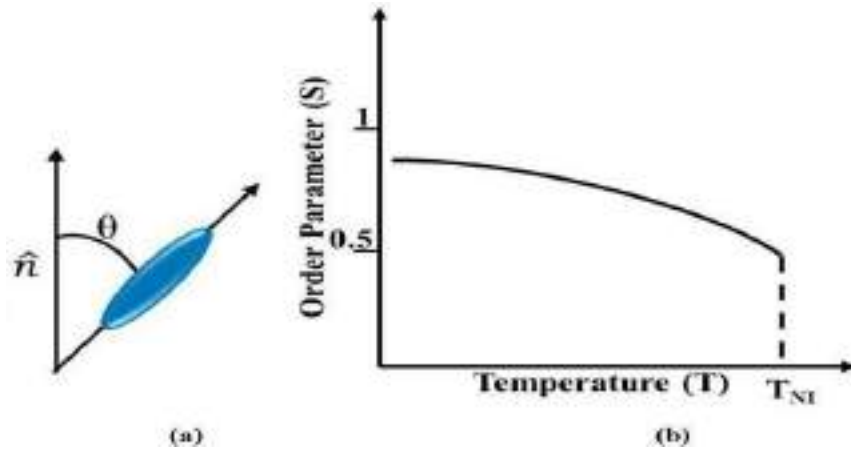
## Order parameter

## 2- عامل الانتظام

هو مصطلح ادخله العالم السوفيتي Zwetkov كمقياس لتعيين مدى انتظام الجزيئات نسبة الى الموجه ومدى ترتيب الجزيئات بالنسبة الى الشكل المنتظم ويرمز له بالرمز S ويمكن تمثيلة بالمعادلة (1-1) [15]:

$$S = 1/2(3 \cos^2 \theta - 1) \text{-----(1-1)}$$

اذ تمثل  $\theta$  الزاوية المحصورة بين الموجه ومحور التناظر الطولي للجزيئة وتكون قيمتها تساوي صفر في الحالة الصلبة و 54.76 في الحالة السائلة وقيمة S مساوية للواحد في الحالة الصلبة بسبب الانتظام الاتجاهي والموقعي، اما في الحالة السائلة تكون قيمة S مساوية للصفر بسبب الحركة العشوائية للجزيئات اما في الحالة البلورية السائلة فتتراوح قيمة معامل الانتظام بين القيمتين السابقتين اعتماداً على نوع الطور الوسطي وتزداد بانخفاض درجة الحرارة ( $0 < S < 1$ ) [16].



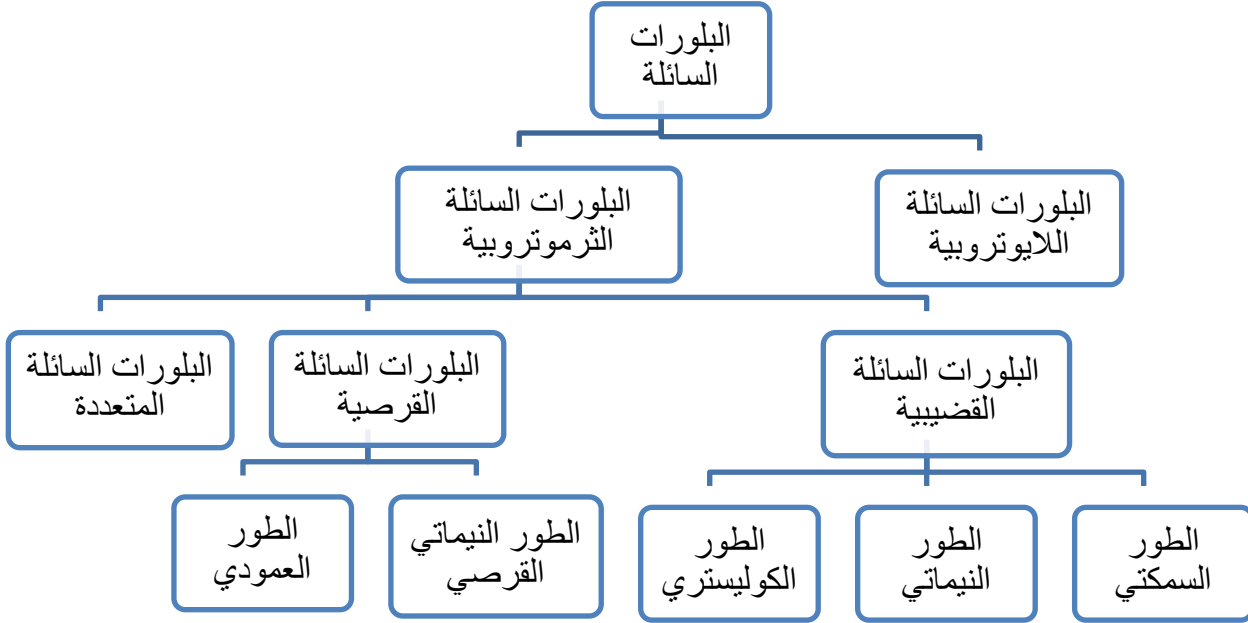
شكل (3-1 (a)): زاوية انحراف الاحداثية الطويلة للبلورة السائلة عن الموجه

(b): علاقة عامل الانتظام بدرجة الحرارة [16].

إذا الانتظام الموجه هو الذي يميز الحالة البلورية السائلة ويُفقد هذا الانتظام بزيادة درجة الحرارة لأن الجزيئات ستمتلك طاقة كافية للحركة بشكل عشوائي .

### 3-1 أنواع البلورات السائلة Types of Liquid Crystals

الانواع الاكثر استخداماً للبلورات السائلة حسب طريقة نشؤها :



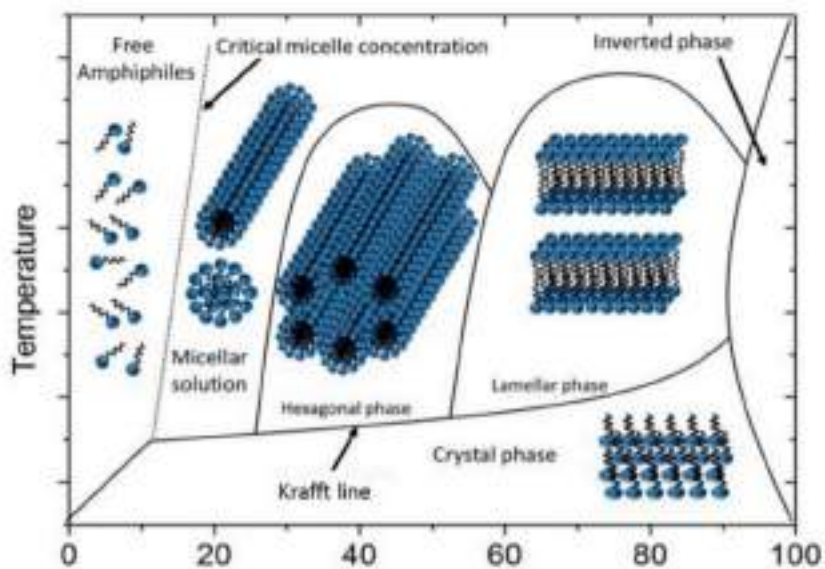
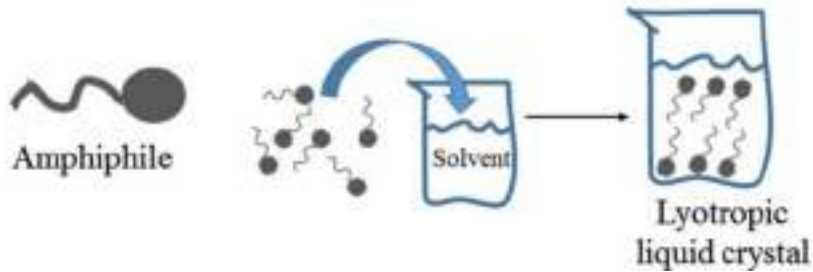
شكل (4-1): أنواع البلورات السائلة

#### 1-3-1 البلورات السائلة اللايوتروبية (الامفييلية) Lyotropic liquid crystals

تنشأ الأطوار الوسطية لهذا الصنف من البلورات السائلة نتيجة التغير بالتركيز في مذيب معين عند درجة حرارة مناسبة. وتتميز باحتوائها على رأس قطبي صلد محب للماء (hydrophilic) وذيل هيدروكربوني غير قطبي لا يذوب في المذيب غير محب للماء (hydrophobic) بغض النظر عن درجة الحرارة [17]. ويفعل تأثير هذه المذيبات القطبية ( كالماء أو الكحول) على القوى الرابطة لتلك المركبات تتكون سلسلة من الاشكال اللايوتروبية التي يقع ظهورها بين الحالتين الصلبة والسائلة وذلك بزيادة تركيز المذيب، أي عند التراكيز العالية وبوجود عدد كاف من الجزيئات الامفييلية سوف تتجمع معا مكونة المذيلات (Micelles) اما في حالة التراكيز الواطئة (المحاليل المخففة) لا تتخذ الجزيئات الامفييلية أي تركيب. لهذه البلورات السائلة أهمية خاصة في الأنظمة الإحيائية )

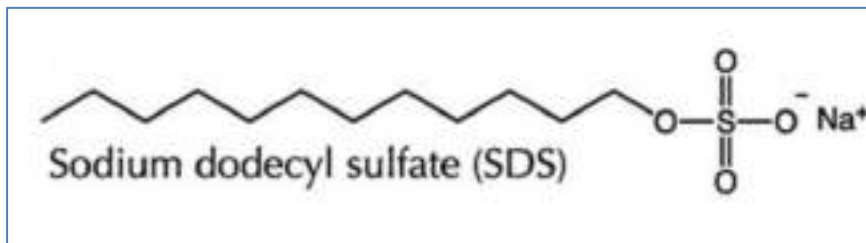


( Biological Systems ) وفي تشخيص الأمراض و مثال على ذلك الطبقات الدهنية في اغشية الخلايا [18،19] كما موضح في الشكل (1-5):



شكل (1-5): الجزيئات الامفييلية والماء التي تتأثر بتغير التركيز ودرجة الحرارة [18].

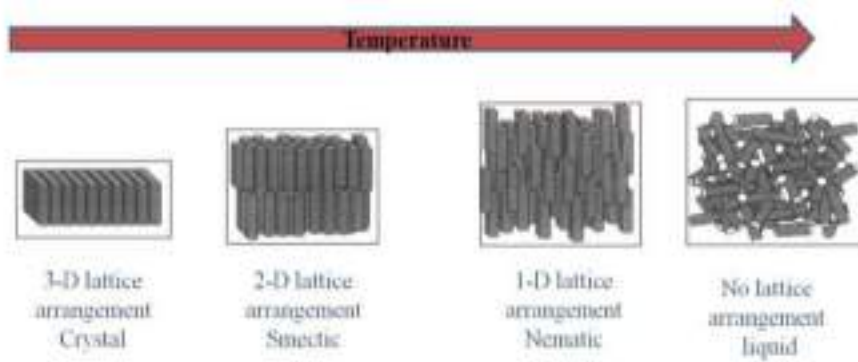
ومن الامثلة على البلورات السائلة اللايوتروبية المركب (1) [20].



المركب 1

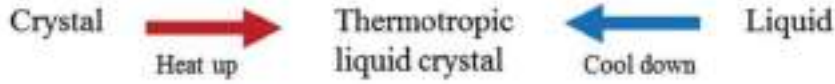
### 2-3-1 البلورات السائلة الترموتروبية Thermotropic Liquid Crystals

يظهر هذا النوع من البلورات السائلة نتيجة تغير درجة الحرارة، وتعرف على انها المركبات التي تمر عبر عدة أطوار وسطية بين الحالة الصلبة والحالة السائلة (الايوتروبية)، حيث يمكن تمييز هذا النوع من خلال تحولات الطور التي تحدث عند ارتفاع درجة الحرارة ويطلق على مثل هذه المركبات تسمية متعدد الأطوار الوسطية (Polymorphous). اذا كانت الزيادة في درجة الحرارة كبير جداً سوف تتحطم جميع القوى الجزيئية وتؤدي الى تكوين الطور الايزوتروبي كما في الشكل (1-6). تُعرف درجة حرارة الانتقال من الحالة الصلبة الى الطور البلوري السائل بدرجة حرارة الانصهار ( $T_m$ ) بينما درجة الحرارة التي تتحول فيها المادة من الطور البلوري السائل الى الحالة السائلة (الايوتروبية) بدرجة الحرارة الصحيحة ( $T_c$ ) [21].



شكل (1-6): البلورات السائلة الترموتروبية [22].

هناك نوعان من البلورات السائلة الترموتروبية التي تظهر فيها الاطوار الوسطية عن طريق تسخين المادة الصلبة وتبريد السائل بشكل عكسي وتسمى ثنائية الحالة الوسطية (Enantiotropic) اما النوع الاخر فتظهر الاطوار البلورية السائلة فقط اثناء التبريد بحيث عندما يتم تسخين المادة الصلبة المتبلورة فأنها تنصهر وتتحول مباشرة الى سائل ايزوتروبي وعندما يتم تبريدها فأنها تظهر الطور البلوري السائل وتسمى احادية الحالة الوسطية (Monotropic) [23].

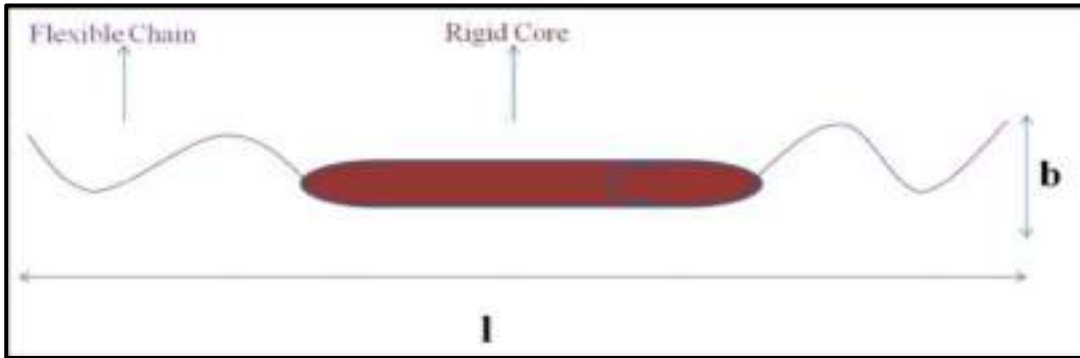


تم تصنيف البلورات السائلة الترموتروبية اعتماداً على ترتيب الجزيئات الى ثلاث اصناف هي :

- |                             |                                   |
|-----------------------------|-----------------------------------|
| Rod-like liquid crystals    | 1-البلورات السائلة القضيبية       |
| Disc-like liquid crystals   | 2-البلورات السائلة القرصية        |
| Polycatener liquid crystals | 3-البلورات السائلة متعددة السلسلة |

### 1-2-3-1 البلورات السائلة القضيبية Rod-like liquid crystals

تمتلك الجزيئات التي تكون هذا النوع من الميزوجينات شكل طولي (Elongated shape) مسؤول عن ظهور الصفات الانزوتروبية Anisotropic أي التباين في الصفات الفيزيائية المهمة في الشكل الجزيئي للميزوجينات الترموتروبية، لكي يحصل انصهار حراري مرحلي للميزوجين لابد ان تكون القوى الضمنية الجزيئية متباينة في الصفات الفيزيائية بمقدار مناسب وهذا ناتج من كون طول الجزيئة (I) اكبر بكثير من العرض الجزيئي (b) والتي يطلق عليها calamitic liquid crystals. كما في الشكل (7-1)



شكل (7-1): شكل البلورات السائلة calamitic<sup>[22]</sup>.

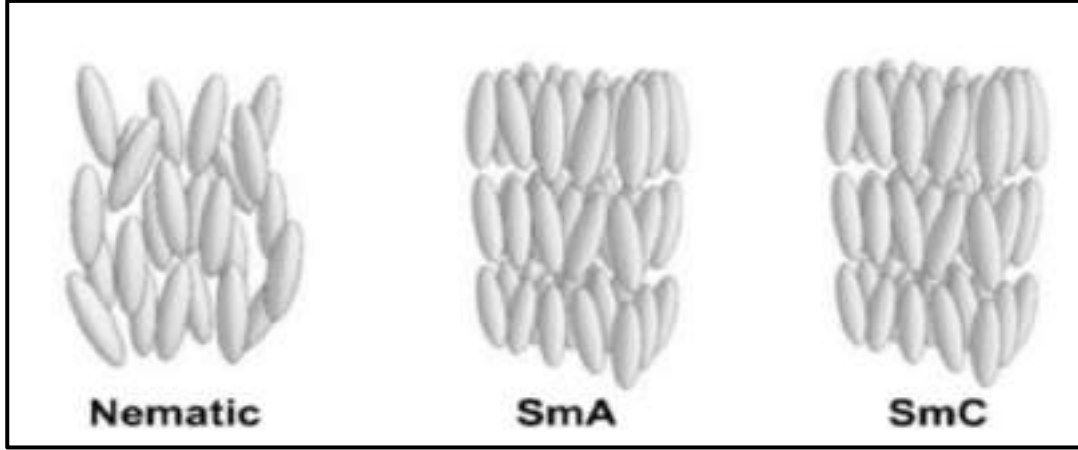
تتكون معظم هذه المركبات من حلقتين او اكثر من الحلقات الاروماتية التي تكون متصلة ببعضها البعض مباشرة او متصلة بواسطة مجموعة رابطة [22، 24].

أهم الاطوار التي يظهرها هذا النوع من البلورات السائلة الثرموتروبية القضيبيية اعتمادا على ترتيب الجزيئات في الاطوار الوسطية هي:

## A- الطور السمكتي Smectic phase (S)

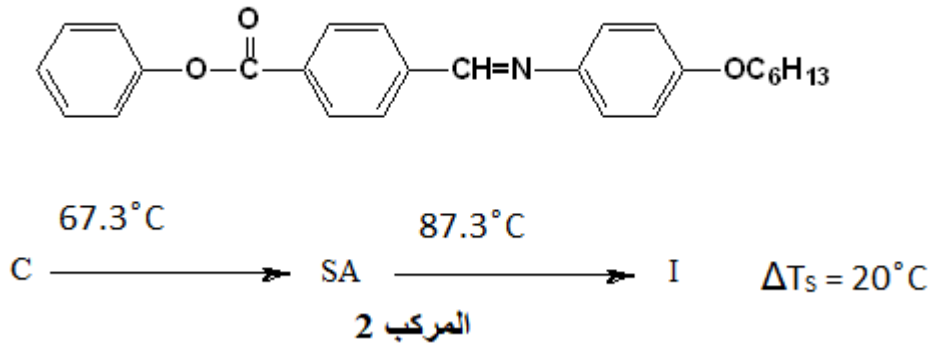
المصطلح سمكتي مأخوذ من الكلمة الاغريقية Smectose تعني الصابون، الذي أبتكره Friedel وذلك بسبب كون مركبات هذا الطور عبارة عن سائل كثيف عكر له خصائص صابونية [25]. من بين جميع الاطوار البلورية السائلة يعتبر هذا الطور الاكثر تنظيماً حيث تتخذ الجزيئات في هذا الطور الترتيب الطبقي نتيجة اصطافاف المحاور الطولية للجزيئات مع بعضها البعض بصورة متوازية إضافة الى قابلية هذه الجزيئات على ترتيب نهاياتها سوياً من خلال جعل مركز ثقلها في مستوى واحد وبذلك تمتلك هذه الجزيئات الانتظام الاتجاهي (Long range orientation order) والانتظام الموقعي (Positional order) ويتصف هذا الطور بحرية انزلاق الطبقات فوق بعضها البعض والزوجية العالية نتيجة الانتظام العالي للجزيئات ضمن الطبقة الواحدة والتي تجعل الحركة الطولية محدودة.

يمكن تصنيف البلورات السائلة السمكتية وفقاً لميل المحاور الجزيئية بالنسبة لعمود الطبقة وهي  $SmA, SmB, SmC, SmF, SmI$  وغيرها ، وان الاطوار السمكتية الاكثر دراسة هي  $SmA$  و  $SmC$  وكما موضح في الشكل (1-8). في الطور الوسطي Smectic-A يتم ترتيب جزيئات كل طبقة بشكل عمودي وتكون الاطوار الوسطية احادية المحور (Uni-axial) اما الطور الوسطي Smectic-C تكون مائلة بزواوية معينة مع العمود المقام على مستوى الطبقة وتكون الاطوار الوسطية ثنائية المحور (Bi-axial) [26، 27].



شكل (8-1): البلورات السائلة السمكية<sup>[13]</sup>.

من المركبات التي أظهرت الطور السمكي المركب (2) <sup>[28]</sup>.

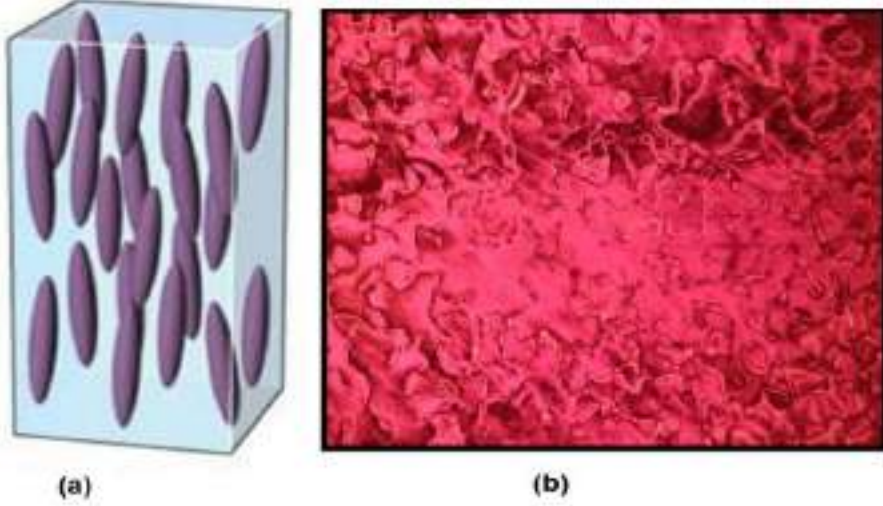


## Nematic phase (N)

## -B الطور النيماتي

اسم الطور مشتق من الكلمة اليونانية (Nematous) التي تعني ما يشبه الخيط Schlieren وهي الصفة المميزة لتركيب هذا الطور حيث يتميز هذا الطور بامتلاكه مدى واسع من الانتظام الاتجاهي (orientational order) بينما لا يوجد اي انتظام موقعي (Positional order) نتيجة لاصطفاف المحاور الطولية للجزيئات بصورة متوازية بعضها مع بعض ونهاياتها تكون متداخلة بشكل اصبعي، حيث لا توجد علاقة بين مراكز ثقل الجزيئات فضلاً عن قابلية انزلاق الجزيئات بعضها فوق بعض بحرية لذلك يكون اقل انتظاماً من الطور السمكي، عند ملاحظته تحت مجهر الضوء المستقطب يُظهر المركب النيماتي الطور النسيجي الملتوي<sup>[27، 29]</sup>، يعد اكتشاف الطور النيماتي الملتوي (N<sub>TB</sub>) انتقاله فارقة في مجال البلورات السائلة التي لها تركيب حلزوني وبطول متكرر يبلغ بضع

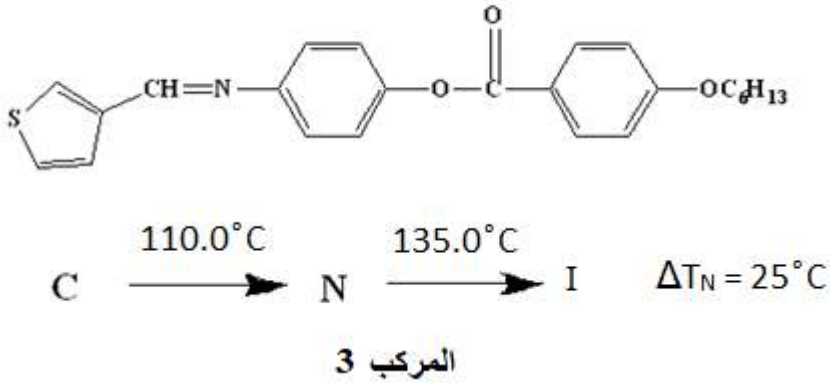
نانومتترات، حيث قدم هذا الاكتشاف الى تخليق بلورات سائلة دايمرية وبلورات سائلة قليلة الوحدات<sup>[30]</sup> وكما موضح في الشكل (9-1)



شكل (9-1): (a) المحاور الطولية للبلورات السائلة النيماتية<sup>[31]</sup>، (b) الطور النيماتى

### Thread-like<sup>[22]</sup>.

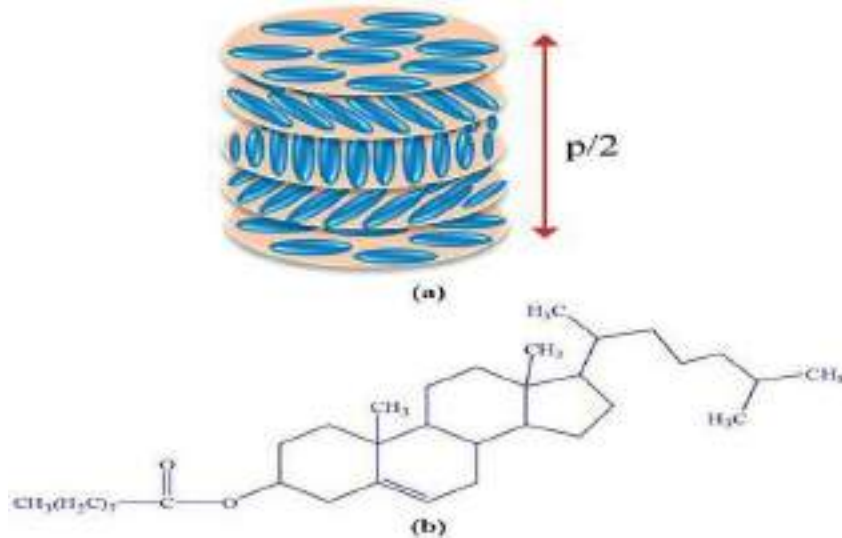
ان الطور النيماتى يكون قريبا جدا في صفاته الى الحالة السائلة (الايذوتروبية) لكونه نظام احادي البعد، ولكن يمكن ان يتغير عند غياب قوى الموجات الخارجية كالمجالات الكهربائية أو المغناطيسية للحالة الايزوتروبية مما يجعل هذا الطور ذا سيولة عالية واقل لزوجة من الطور السمكتى وهذه الخاصية مفيدة جداً لأجهزة العرض البلورية السائلة (LCD)<sup>[32]</sup>. مثال على البلورات السائلة التي تظهر الطور النيماتى المركب (3)<sup>[33]</sup>.



## C - الطور الكوليستيري (Cholesteric phase (ch)

أن تسمية البلورات السائلة الكوليستيرية هي التسمية الشائعة للبلورات السائلة النيماتية الكيرالية (Chiral Nematic) لأن أول ظهور لهذه التراكيب كان في مشتقات الكوليسترول، ان التنظيم الجزيئي لهذا الطور يشابه الطور النيماتى الاعتيادى الذى يمتلك مدى واسع من التنظيم الاتجاهى ولكن لا يوجد مدى واسع من التنظيم الموقعى حيث تنتظم الجزيئات بشكل متوازى مع بعضها على الواح يتغير فيها اتجاه الموجة دورة كاملة التى تسمى درجة الكوليسترول وبذلك يُكون شكلا حلزونيا والذي يسمى عادةً بالطور النيماتى المبروم (Twisted Nematic Phase).

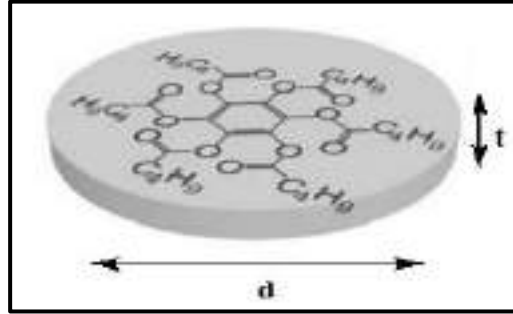
ومن الخواص الفيزيائية المهمة للطور الكوليستيري هي ظاهرة تدوير مستوى استقطاب الضوء الساقط بسبب امتلاكه للشكل الحلزونى اى يكون فعال ضوئياً (Optically active) وظاهرة الانعكاس الاختيارى الذى يتميز بألوانه البراقة وهى من اكثر الصفات اهمية للطور الكوليستيري. ان هذه الالوان تعد من الظواهر الأولى فى اكتشاف الاطوار الوسطية للبلورات السائلة، وعدم ظهور الالوان فى بعض البلورات السائلة الكوليستيرية لا يعنى عدم وجود الطور الكوليستيري بسبب كون الانعكاس الاختيارى يحدث فى المنطقة الحمراء من الطيف او قد تكون الجزيئات فى حالة اصطفاى معين بحيث لا يؤدى الى ظهور الانعكاس الاختيارى<sup>[16، 34]</sup>، كما فى الشكل (10-1)



شكل (10-1): (a) الترتيب الجزيئى فى الطور الكوليستيري، (b) مثال على البلورات السائلة الكوليستيرية<sup>[16]</sup>.

### 2-2-3-1 البلورات السائلة القرصية Disc-like liquid crystals

تسمى الميزوجينات التي تكون على شكل قرص بالبلورات السائلة القرصية. قام العالم الهندي S. Chandrasekhar في عام 1977م بأكتشافها لأول مرة، عادةً ما يكون التركيب العام للمركبات القرصية يتكون من حلقة اروماتية مركزية محاطة بعدد من السلاسل الاليفاتية المرنة قد تكون من ثلاث الى ثمان، وهذه السلاسل اما ان تتصل مباشرة بالحلقة الاروماتية او تتصل بمجموعة رابطة ايثرية او استرية او ثايو ايثر [35، 36]. تمتاز جزيئات البلورات السائلة القرصية بكون محورها القطري الذي يمثل قطر الجزيئة (d) اكبر من المحور الطولي الذي يتمثل بسمك قرص الجزيئة (t)، وكما موضح في الشكل (11-1):



شكل (11-1): البلورات السائلة القرصية<sup>[36]</sup>.

هناك نوعان من رئيسيان من البلورات السائلة القرصية هما:

#### A- الطور النيماتى القرصى Disc Nematic phase

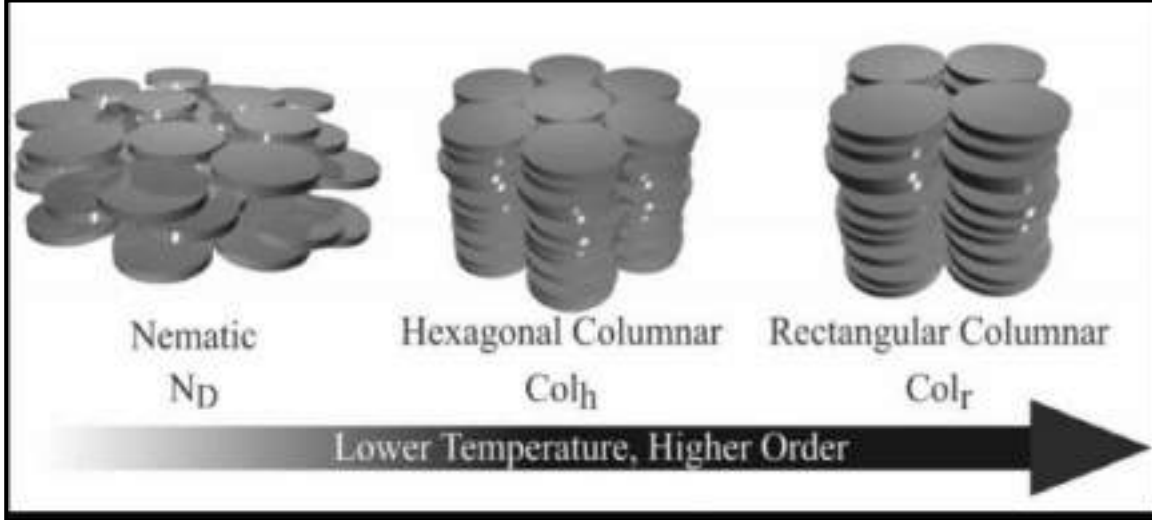
يرمز للطور النيماتى القرصى بالرمز ( $N_D$ ) وهو الطور الوسطى الاقل ترتيباً ( يحدث عادة في أعلى درجة حرارة ) يمتلك هذا الطور الوسطى انتظاماً اتجاهياً ولا يمتلك انتظاماً موقعياً. يختلف عن الطور النيماتى الاعتيادى حيث تتداخل الجزيئات فيما بينها بصورة افقية وتتراص الجزيئات فيه بصورة متوازية.

#### B- الطور العمودى Columnar phase

يرمز له بالرمز ( $C_{ol}$ ) تختلف البلورات السائلة العمودية (او القرصية) عن الانواع السابقة حيث تتراصف الجزيئات واحدة فوق الاخرى بشكل اعمدة موازية لبعضها البعض، يتميز هذا الطور بكونه اكثر ترتيباً من الطور النيماتى القرصى، يمتلك الطور العمودى انتظاماً اتجاهياً وانتظاماً موقعياً ثنائى البعد بحيث يختلف عن الطور السمكتى الذي يمتلك



انتظاماً موقِعياً احادي البعد، ويمكن ان تترتب هذه الجزيئات حول المركز مكونة نوعين من الاطوار السداسية العمودية و المستطيلة، وكما موضح بالشكل (12-1) [37، 38].



شكل (12-1): انواع البلورات السائلة القرصية [38].

### 3-2-3-1 البلورات السائلة متعددة السلسلة Polycatenar liquidcrystals

تمثل البلورات السائلة متعددة السلسلة صنفاً مهجناً من البلورات السائلة الترموتروبية القضيبية والقرصية، وأن هذا التركيب الجزيئي المهجن يمكن ان يعطي كلا الطورين القضيبية والقرصي اعتماداً على التركيب الجزيئي. ان الجزيئات متعددة السلسلة تمتلك ما بين ثلاثة الى ستة سلاسل طرفية غالباً و ليس دائماً مرتبه بشكل متماثل ويوجد ترتيبان شائعان وهما hexacatenar [39] و tetracatenar.

### 4-1 البلورات السائلة الدايمرية Dimeric Liquid Crystals

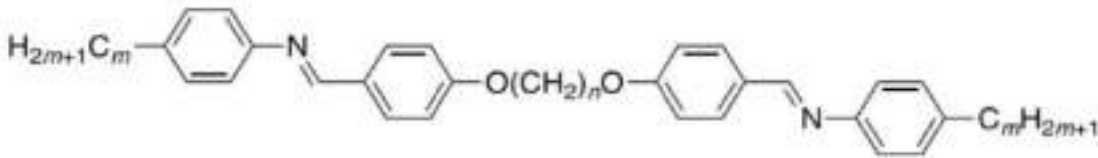
لسنوات عديدة أعتبر ان البلورات السائلة ذات الكتلة المولية المنخفضة يجب ان تتكون من جزيئات تحتوي على جزء صلب ترتبط عادةً من خلال فاصل مرن والتي تكون معوضة في طرف واحد او في طرفين بسلسلة الكيلية او الكوكسية او ثايو الكيل او الهالوجينات والسيانو وغيرها. الا ان هذا لم يعد صحيحاً فقد وجد ان هناك العديد من المركبات الجزيئية لها القابلية على اظهار الصفات البلورية السائلة، حيث ان البلورات السائلة الدايمرية تتكون من جزيئات تحتوي على مجموعتين ميزوجينيتين شبه صلبين ترتبطان فيما بينهما بواسطة فاصل مرن

والتي تكون سلسلة ألكيلية والتي تمتاز بأنها تظهر الخواص البلورية السائلة بدرجات حرارة منخفضة، ويمكن ملاحظة ذلك من خلال العلاقة بين التركيب الجزيئي والصفات البلورية السائلة في دراسات عديدة<sup>[42-40]</sup>.

ويمكن تقسيمها على نطاق واسع الى فئتين

#### 1-4-1 الدايمرات البلورية السائلة المتماثلة Symmetric Liquid Crystal Dimer

يعود الاهتمام بالدايمرات البلورية السائلة الى العالم Griffin و Britt عام 1980م اقترح بأنه يمكن استخدامها كمركبات نموذجية لسلسلة البوليمرات البلورية السائلة ذات الاهمية التكنولوجية<sup>[43]</sup>، في حين ان اكتشافها كان قبل عدة عقود من قبل العالم Vorlander وقد تم تجاهله الى حد كبير<sup>[44]</sup>، يتكون هذا النوع من مجموعتين ميزوجينيتين متماثلتين تحتوي على الصفات التركيبية الموجودة في المركبات الميزوجينية ذات الوزن الجزيئي الواطيء وترتبط فيما بينها بفاصل مرن اليقاتي، سميت هذه المركبات بالدايمرات وحضرت اول سلسلة دايمرية التي اظهرت الخواص البلورية السائلة  $\alpha, \omega$ -bis(4-n-alkylanilinebenzylidene-4'-oxy)alkanes،<sup>[45, 46]</sup> التي اتخذت التركيب الاتي (المركب 4):

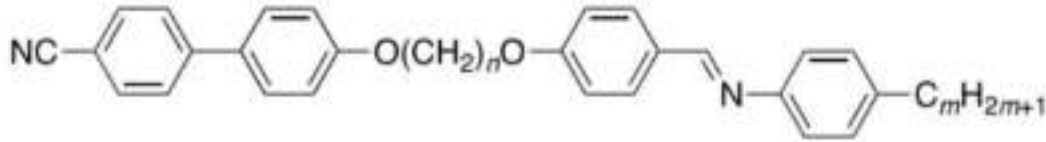


المركب 4

#### 2-4-1 الدايمرات البلورية السائلة غير المتماثلة Nonsymmetric Liquid Crystal dimers

هي دايمرات بلورية سائلة غير تقليدية جذبت الكثير من الاهتمام بسبب الخواص البلورية السائلة الفريدة التي تمتلكها هذه الدايمرات حيث تشمل اثنين من المجاميع الميزوجينية الغير متماثلة التي ترتبط فيما بينها بواسطة سلاسل الكيلية  $(CH_2)_n$  من خلال فواصل مرنة<sup>[41, 42]</sup>، وان عدم تجانس الهيكل التركيبي لهذه المركبات سوف يكون له تأثير

على الخصائص الحرارية والميزومورفية، حيث تتأثر الخصائص الحرارية والسلوكيات الميزومورفية للدايمرات البلورية السائلة بعدة عوامل منها التركيب وحجم الوحدات الميزوجينية وطول الفواصل والمجاميع الطرفية وان لهذه الدايمرات البلورية السائلة الغير متناظرة إمكانية عالية لكي تظهر مجموعة واسعة من مراحل الاطوار مقارنة بالدايمرات المتماثلة لها ميل لتشكيل اطوار قليلة<sup>[50-47]</sup> وللتحقق من هذا الاحتمال المثير للاهتمام حيث اجريت دراسات عديدة على عدة دايمرات بلورية غير متماثلة لكن هذه الدراسات كانت اقل بكثير مما هو عليه مقارنة بالدايمرات البلورية المتماثلة. ومن هذه الدراسات الدراسة الاتية  $\alpha$ -(4-cyanobiphenyl-4'-yloxy)- $\omega$ -(4-n-alkylanilinebenzylidene-4'-oxy)alkanes وكما موضح في التركيب العام<sup>[51، 52]</sup>، المركب (5)



### المركب 5

حيث تشير m،n الى عدد ذرات الكربون في الفاصل المرن والسلاسل الطرفية على التوالي، وجد اثناء دراسة المسح المسعري التفاضلي والمجهر ذي الضوء المستقطب ان لطول السلسلة الطرفية وكذلك طول الفاصل المرن تأثير واضح في ظهور الصفات البلورية السائلة ونوعها حيث تعطي مثل هذه الدايمرات الطور النيماتي عندما يكون طول السلسلة قصير ومتوسط وكلما يزداد طول السلسلة الطرفية وكذلك طول الفاصل المرن يزداد احتمال ظهور الطور السمكتي من نوع A<sup>[53]</sup>، وعلى الرغم من أن عددا من المشكلات لايزال لم يتم تحديدها بالكامل والتي تمت مناقشتها مؤخراً في دراسات عديدة<sup>[54-57]</sup>.

## 5-1 مركبات الجالكون البلورية السائلة Chalcone Liquid Crystalline

يتكون الجالكون من حلقتين اروماتيتين، ترتبطان مع بعضهما بواسطة مجموعة رابطة تتكون من ثلاث ذرات كربون لنظام الكاربونيل الفا، بيتا-غير المشبع، ويعرف الجالكون ايضاً بأسماء اخرى: benzalacetophenone, benzylideneacetophenone و 1,3- (CO- ketoethylenic) diphenyl-2-propene-1-one، والذي يحتوي على مجموعة (CH=CH-)، اي مجموعة كروموفور (حامل اللون) ولهذا تكون هذه المركبات ملونة [58].

تعتبر مجموعة الجالكون مجموعة وسطية متكونة من عدد فردي من ذرات الكربون مما يؤدي الى تكوين تركيب مركزي يمتلك الشكل (Shape W) وهذا يؤدي الى زيادة العرض الجزيئي مما يجعل هذه المجموعة اقل ميلاً لظهور الصفات البلورية. ومع ذلك، يتم استخدام معوضات الجالكون في المركبات البلورية السائلة نظراً للشكل الهندسي، صلابتها واستقرارها الحراري. اضافة الى ذلك تلعب خاصية التعاقب لاواصر باي دوراً مهماً في اظهار خصائص الفلورة وخصائص العزل الكهربائي للجزيئات وايضاً في عملية البلمرة، يمكن تحسين الخصائص البلورية السائلة للجزيئات المحتوية على روابط الجالكون من خلال دمج روابط مركزية اخرى التي تعزز ظهور الصفات البلورية السائلة مثل الايمين (قاعدة شيف)، الاستر او الأزو معها [59]، حيث حضرت في دراسات عديدة مركبات بلورية سائلة تتضمن في تركيبها الحلقات الاروماتية التي تعتبر البناء الاساس للمركبات البلورية السائلة التي ترتبط فيما بينها بروابط -CH=N-, COO, -N=N- ومعوضات في موقع بارا او ميتا بمجاميع قد تكون ذرات هالوجين أو NO<sub>2</sub>, CN أو سلاسل الكيلية او الكوكسية وتبين من هذه الدراسات ان ظهور الاطوار البلورية السائلة واستقرارها الحراري يعتمد على طبيعة الجزيئات [60-62].

وهناك طرق مختلفة لتحضير الجالكون ولكن اكثر الطرق ملائمة هو تكاثف كلايسن-شميدت Claisen-Schmidt condensation الذي يتضمن تفاعل مولات متساوية من كل من مشتقات الكيتونات والالديهيدات الاروماتية في وسط قاعدي وبوجود الكحول [63، 64].

## Schiff's Bases

## 6-1 قواعد شف

تعد قواعد شف من أهم التفاعلات التي تستخدم في تحضير المركبات ذات الصفات البلورية السائلة وذلك لأسباب عديدة منها سهولة تحضيرها كيميائياً وكونها تعطي نموذجاً أكثر تماسكاً مما يجعلها تمتلك استقرارية عالية على مدى واسع من درجات الحرارة بسبب وجود الاصرة المزدوجة بين الكربون والنتروجين  $C=N$  - مما يجعل دراسة الخواص الفيزيائية لهذه المركبات عند الطور البلوري السائل امراً سهلاً<sup>[65، 66]</sup>.

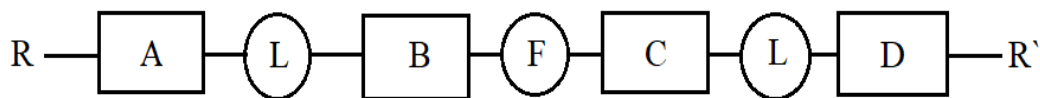
يتم تحضيرها بشكل عام من خلال تفاعل التكاثر بين مركبات الكاربونيل والامينات الأولية او الاحماض الامينية لتكوين مجموعة الازوميثين<sup>[67]</sup>، تعتمد استقرارية قواعد شف على نوع الامين ونوع الالدهيد او الكيتون المستخدم حيث ان قواعد شف المحضرة من الالدهيد الاروماتي والامين الاروماتي هي الاكثر استقراراً بين قواعد شف و ذلك بسبب زيادة الاستقرارية بالرنين، وتكون الالديهيدات أكثر فعالية تجاه الاضافة النيوكليوفيلية مع الامينات مقارنة بالكيتونات بسبب التأثير الحثي لمجاميع الالكيل المرتبطة بها (تأثير مانج) اضافة الى ان اقتراب النيوكليوفيل المهاجم الى ذرة الكربون يواجه اعاقه فراغية وخاصة اذا كانت مجاميع الالكيل كبيرة. عند اكتشاف 4-methoxybenzylidene-4'-butyl aniline(MBBA) الذي يظهر الطور الوسطي في درجة حرارة الغرفة، تمت دراسة قواعد شف بشكل متكرر<sup>[68]</sup>. ان قواعد شف تزيد من التباين في شكل الجزيئة يجعلها أكثر خطية مما يؤدي الى زيادة الاستقطابية الطولية للجزيئات اذ ان درجة حرارة الانتقال الى الطور البلوري السائل سوف تكون اعلى وهذا بدوره يؤثر على الاستقرارية الحرارية لجزيئات البلورات السائلة وعندئذ تم تحضير مجموعة متنوعة من هذه المركبات التي تحتوي على مجموعة الازوميثين ودراسة خصائصها البلورية السائلة<sup>[69، 70]</sup>.

وفي هذه الدراسة تم تحضير سلسلة دايمرية غير متماثلة من مركبات الجالكون وقواعد شف التي تتميز بخصائصها البلورية السائلة ودراسة تأثير اطوال سلسلة الالكيل على سلوك البلورات السائلة.

## 7-1 العلاقة بين التركيب الجزيئي والاطوار البلورية السائلة الترموتروبية

### 1-7-1 البنية الاساس Core

ولتوضيح علاقة التركيب الجزيئي في المركبات العضوية البلورية السائلة الترموتروبية، وضعت صيغة عامة للجزيئات البلورية السائلة الدائرية التي لها القابلية على اظهار الصفات الميزوجينية<sup>[46]</sup> والمتمثلة في الشكل (1-13) الاتي:



حيث أن:

$R, R'$ : المجاميع الطرفية (سلاسل الكوكسي،  $OH, CN, NO_2$  وهكذا)

$A, B, C$ : الانظمة الاروماتية (فنييل، سايلكوهكسيل، حلقات اروماتية غير متجانسة)

$L$ : المجاميع الرابطة ( $C=N, N=N, C=C$  وهكذا)

$F$ : الفاصل المرن

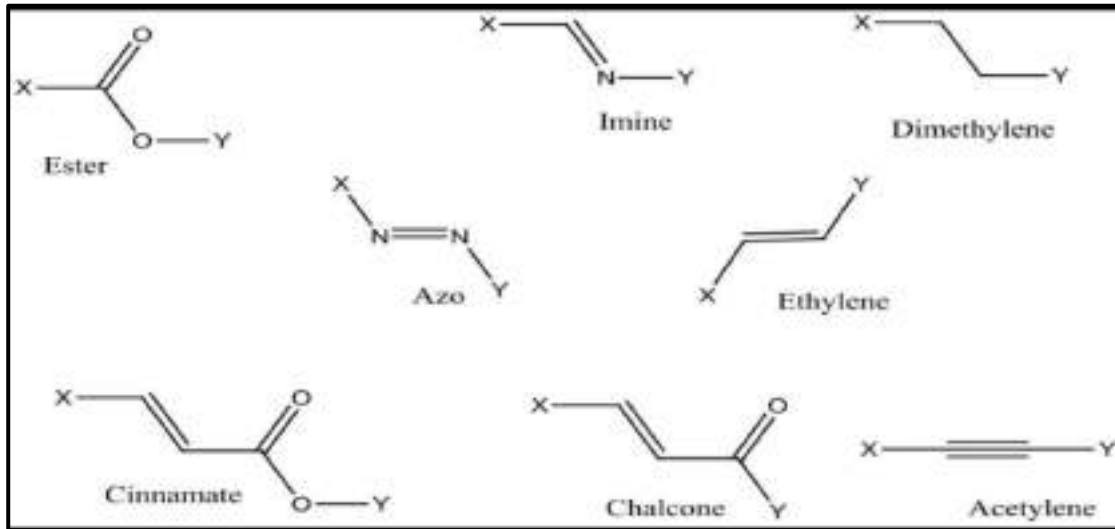
شكل (1-13): الصيغة العامة للجزيئات البلورية السائلة<sup>[46]</sup>.

من العوامل الرئيسية التي تساهم في ظهور الصفات الميزوجينية في المركبات العضوية وجود الحلقات الاروماتية التي ترتبط بشكل مباشر مع بعضها البعض او بواسطة مجاميع رابطة بالاضافة الى المعوضات الجانبية. يؤثر عدد الحلقات الاروماتية في التركيب الجزيئي لهذه المركبات على المدى الحراري للاطوار البلورية السائلة حيث يزداد المدى الحراري مع زيادة عدد الحلقات الاروماتية المتصلة خطياً وهو ايضا سبب في زيادة درجة الانصهار، وعند استبدال مجموعة  $CH$  في الحلقة الاروماتية بذرة  $N$  يتغير شكل الحلقة قليلاً ولكن الخصائص الالكترونية تتغير ويتم انشاء عزم ثنائي القطب كبير مما يغير قوى التجاذب بين الجزيئات<sup>[22]</sup>.

## Linking groups

## 2-7-1 المجاميع الرابطة

المجاميع الرابطة عبارة عن وحدة بنائية غير مشبعة تربط الحلقات الاروماتية ببعضها البعض وبالتالي تضمن استمرارية التعاقب الالكتروني، حيث تعمل المجاميع الرابطة بين الانظمة الاروماتية على زيادة طول الجزيئات مع الحفاظ على الشكل المستوي، بالاضافة الى تغيير قابلية الاستقطاب ومرونة الجزيئات. يمكن للمجاميع الرابطة نقل القطبية او العمل كمجموعات غير قطبية وبالتالي زيادة الاستقطاب او تقليله. يختلف تأثير المجموعات الرابطة للحلقات الاروماتية وغير الاروماتية اختلافاً كبيراً نظراً لعدم وجود تأثير التعاقب للحلقات غير الاروماتية. تعتبر مجموعة الاستر مجموعة رابطة الاكثر استخداماً في البلورات السائلة لأنها مستقرة نسبياً وسهلة التحضير ويمكن ان تنتج بلورات سائلة مهمة وذات درجات انصهار واطئة، اما مجموعة الايثلين تؤدي الى زيادة التعاقب الطولي وبالتالي زيادة الاستقطابية واطالة الجزيئة مع الحفاظ على الشكل الخطي، اما الاسيتيلين يحتفظ بالصلادة، الشكل الخطي، الاستقطاب للبنية الاساس ويزيد من طول الجزيئة، تستخدم قواعد شف المجموع الوظيفية (CH=N) على نطاق واسع كمجموعة رابطة لزيادة الصلادة والاستقرارية العالية ويعزز تكوين الاطوار الوسطية والشكل (14-1) يوضح المجاميع الرابطة المختلفة المستخدمة في جزيئات البلورات السائلة<sup>[66]</sup>.



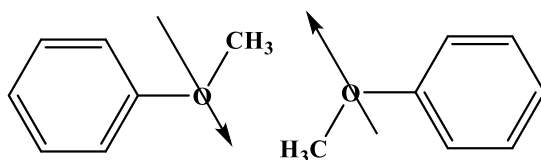
الشكل (14-1): المجاميع الرابطة المختلفة<sup>[22]</sup>.

## Terminal group

## 3-7-1 المجموعة الطرفية

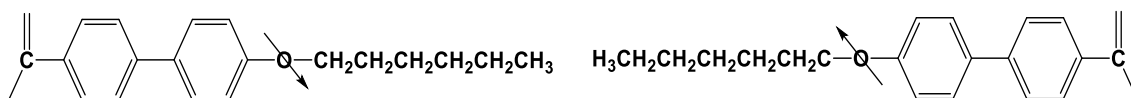
يعتبر نوع المجموعات الطرفية المعوضة ونوع العزم ثنائي القطب الذي تمتلكه هذه المجموعات المعوضة في نهاية الجزيئة من أهم العوامل التي تؤثر على الاستقرار الحراري في المركبات الميزوجينية ونوع الطور البلوري السائل.

حيث أجريت دراسات حول تأثير طول السلسلة الطرفية على الصفات الميزوجينية، وجد ان المركبات التي تحتوي على مجموعة طرفية معوضة اكثر استقراراً من المركبات التي لا تحتوي على هذه المجموعات سواء كانت سلسلة الالكيل او سلسلة الألكوكسي، يعد اختيار نوع المجموعة الطرفية أمراً مهماً لأنه يؤثر على نوع الطور البلوري السائل. أظهرت نظرية Sauep و Mayer<sup>[71]</sup> ان درجة حرارة الانتقال من الطور النيماتى الى الايزوتروبي مرتبط بالعم ثنائي القطب وهذا بدوره يعتمد على المجموعة الطرفية وتأثيرها على التعاقب عبر المحور الطولي للجزيئة. في بعض الاحيان المجاميع الطرفية تقلل من الاستقرار الحراري للبلورات السائلة السمكتية. في سلاسل الالكيل القصيرة يظهر الطور النيماتى فقط لأن قوى التجاذب الطرفية عالية حيث يكون الفصل بين الحلقات الاروماتية المعوضة بمجاميع طرفية قليل ويمكن توضيح ذلك كما في المركب (6):



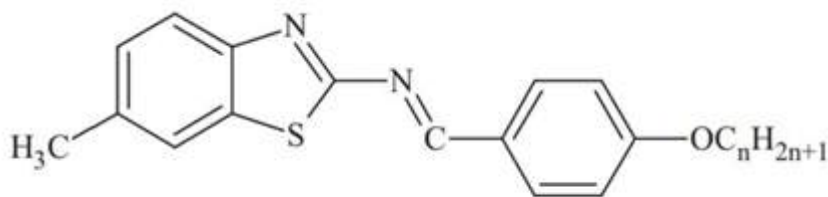
المركب 6

تؤدي زيادة طول السلسلة الى ظهور الطور السمكتى والنيماتى معاً نتيجة لزيادة قوى التجاذب بين جوانب الجزيئات الناتجة عن أستقطاب مجموعات المثلين  $CH_2$  المضافة في نهاية الجزيئة. في حين ان السلاسل الطويلة جداً يظهر الطور السمكتى فقط نتيجة زيادة الفصل بين أطراف الجزيئات وهذا يؤدي الى أضعاف قوى التجاذب الطرفية بشكل كبير ويحدث الانتقال الى الطور السمكتى مباشرةً دون المرور بالطور النيماتى<sup>[2، 72]</sup> وكما يأتي:





ويتفق ذلك مع دراسة المركب [73] (7):

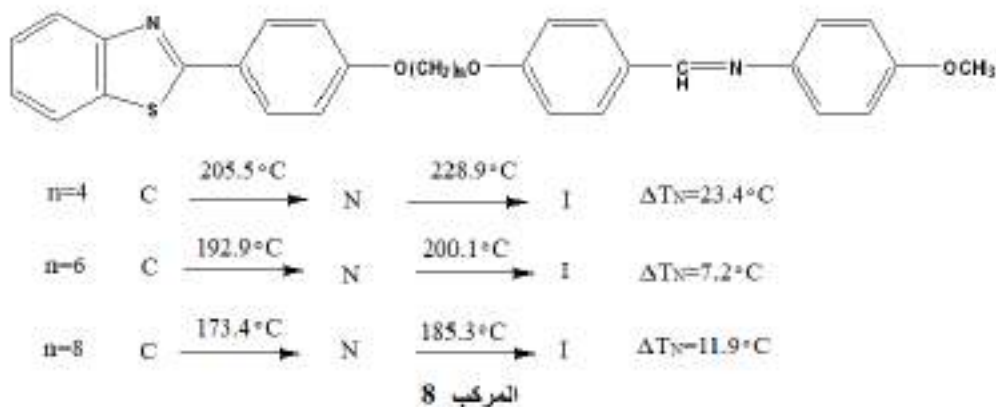


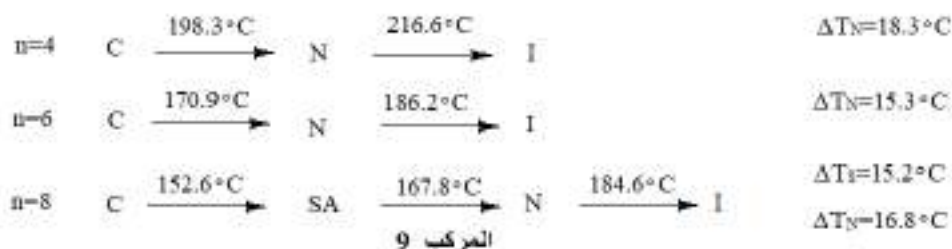
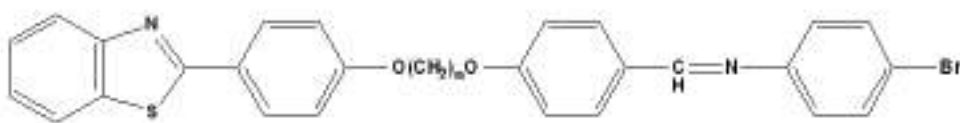
n=6	C	$\xrightarrow{105.5^{\circ}\text{C}}$	N	$\xrightarrow{119.5^{\circ}\text{C}}$	I	$\Delta T_N = 14.0^{\circ}\text{C}$		
n=10	C	$\xrightarrow{99.0^{\circ}\text{C}}$	SA	$\xrightarrow{110.7^{\circ}\text{C}}$	N	$\xrightarrow{118.4^{\circ}\text{C}}$	I	$\Delta T_S = 11.7^{\circ}\text{C}$
n=14	C	$\xrightarrow{83.2^{\circ}\text{C}}$	SA	$\xrightarrow{113.6^{\circ}\text{C}}$	I	$\Delta T_S = 30.4^{\circ}\text{C}$		

المركب 7

أظهر المركب اعلاه المعوض بمجاميع طرفية الكوكسي الطور النيماتي والسمكتي بمدى حراري مختلف وحسب المجاميع الطرفية المعوضة.

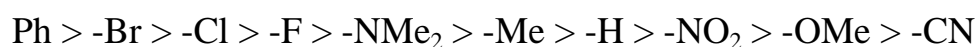
أن تعويض مجموعة الكوكسي  $\text{OCH}_3$  في الحلقة الاروماتية يوفر عزم ثنائي القطب عبر المحور الطولي للجزيئة مما يعزز ظهور الطور النيماتي فقط ولكن عند أستبدالها بمجموعة (Br) يؤدي الى ظهور الطور السمكتي. يتضح هذا من الاختلاف في الخصائص البلورية السائلة والمدى الحراري الذي يظهره المركبان (8) و(9) [74]:



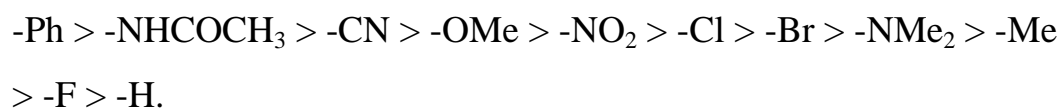


أوضحت الدراسة ان درجة الانصهار والمدى الحراري تنخفض لكلا المركبين عند زيادة طول الفاصل المرن.

في الانظمة الاروماتية التي تتخذ الشكل الخطي يكون ترتيب فعالية المجموعة الطرفية للطور السمكتي حسب المدى الحراري كالاتي [75]:



وتأثير المجموعة الطرفية للطور النيماتى



في هذه الدراسة ركزنا على تأثير المجاميع الطرفية على الصفات الميزوجينية للمركبات المعوضة بمجاميع الاكوكسي.

## Fluorescence

## 8-1 الفلورة

هي عملية اساسية للمواد البلورية السائلة المستخدمة في أجهزة العرض [76]. عند تسليط حزمة من الاشعة الكهرومغناطيسية بطول موجي مناسب على جزيئات المادة في المحلول تمتص هذه الجزيئات مقدار من الطاقة وتتحول الى جزيئات مثارة وغالباً ما يتم التخلص من هذه الطاقة الممتصة على شكل أشعة مرئية وتسمى هذه الظاهرة بالوميض الضوئي Luminescence.

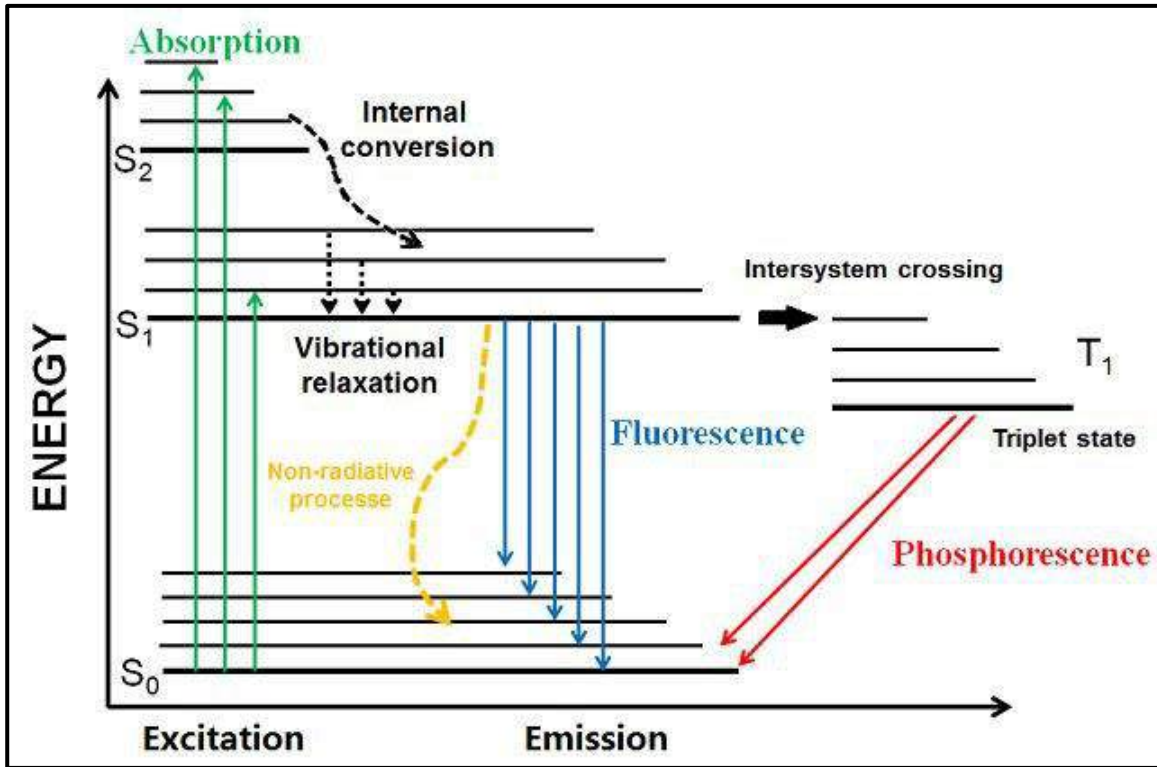
تبدأ عملية الفلورة بإمتصاص الطاقة بواسطة الجزيئات التي تحتوي على Fluorophore (جزيئة لها القابلية على التفلور) في درجة حرارة الغرفة ثم تنتقل الالكترونات من أدنى مستوى (المستوى الارضي) للطاقة الالكترونية الى أعلى مستوى (المثار) للطاقة الالكترونية حيث يستغرق هذا الانتقال وقتاً قصيراً ( $10^{-15}$ ) من الثانية يكون هذا الانتقال من مستوى الطاقة الاهتزازية الأدنى للحالة الارضية الى أي مستوى للطاقة الاهتزازية المثار عادة ما يكون الحالة الاولى أو الثانية المثارة من الدرجة الاولى والتي تسمى  $S_1$  و  $S_2$  على التوالي. ولأن حالة الاثارة لا تدوم لفترة طويلة فأن الالكترون سيفقد طاقته بعدة طرق عادةً على شكل حرارة او اشعاع (شكل 1-15).

في الجزيئات العضوية يكون دوران الالكترونات في الحالة المستقرة (المستوى الارضي) مزدوجاً ( $\downarrow\uparrow$ ) Paired وتسمى الحالة المفردة Singlet state يرمز لها ( $S_0$ ) بينما يمكن ان يحصل للحالة المثارة احتمالان لدوران الالكترون:

- في الحالة الاولى، يكون دوران الالكترون غير مزدوج unpaired وهو ما يعرف بالحالة الثلاثية triplet state ويكون رمزها T، ويصعب تغيير الدوران الالكتروني، حيث ينتقل الجزيء من المستوى المستقر  $S_0$  الى  $S_1$  و  $S_2$  ثم ينتقل الالكترون الى المستوى الثلاثي شبه المستقر  $T_1$  عن طريق الانتقال عبر المنظومات ثم ينتهي الى الحالة المستقرة  $S_0$  وتفقد طاقة الاثارة ببطء مع انبعاث ضوء بنفسجي او مرئي في زمن ( $10^{-3}$  الى  $10^{-2}$ ) من الثانية والمتمثل بالفسفرة.
- في الحالة الثانية يكون الدوران مزدوجاً للالكترون المثار ( $\downarrow\uparrow$ ) ويعرف بالحالة المفردة ويكون رمزها  $S_1$  و  $S_2$  خلال زمن ( $10^{-9}$  الى  $10^{-6}$ ) من الثانية ويعود

الالكترونون الى الحالة المستقرة  $S_0$  ويصاحبها انبعاث الطاقة على شكل أشعة والتمثل بالفلورة.

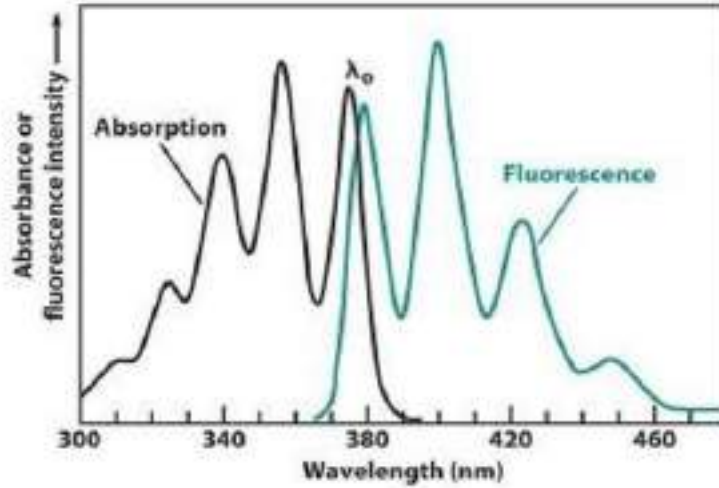
من الملاحظ أن عمليتي الفلورة والفسفرة تحدثان دوماً من مستوى اهتزازي صفري للحالتين الاولى الاحادية والثلاثية على التوالي، ويلاحظ أن الفلورة تحدث بين حالتين متشابهتين بالتعددية أي من حالة احادية الى حالة احادية أخرى بينما تحدث الفسفرة بين حالتين مختلفتين في التعددية من ثلاثية الى احادية، حيث يكون احتمال الانتقال الالكتروني بين حالتين لنفس التعددية اعلى من احتمال الانتقال الالكتروني بين حالتين مختلفتين في التعددية ولذلك يعتمد احتمال الانتقال الالكتروني على تعددية هاتين الحالتين، لذا يكون طيف الفلورة ذات شدة عالية مقارنة بطيف الفسفرة وأن مدة عمر الفسفرة تكون أطول من مدة عمر الفلورة [77]. ويمكن توضيح جميع العمليات الفيزيائية الضوئية الرئيسية ومستويات الطاقة بواسطة المخطط الآتي:



الشكل (15-1): مخطط Jablonski للعمليات المختلفة المصاحبة لامصاص وانبعاث الأشعة [78].

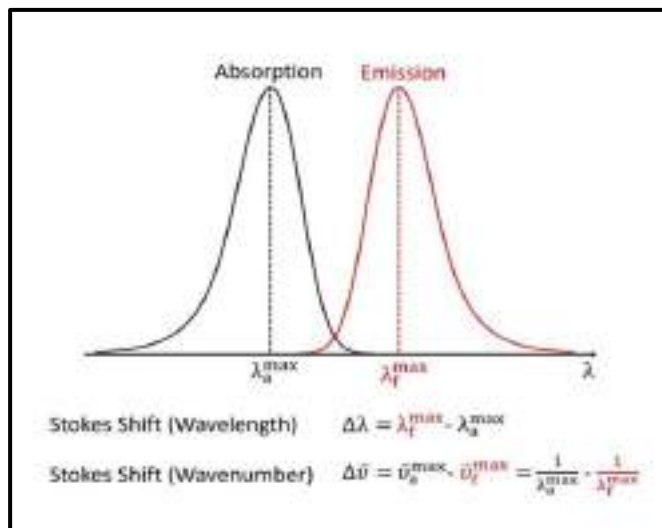
### 1-8-1 تحديد طيفي الانبعاث و الاثارة

في البداية يجب القول أن الإثارة والانبعاث عمليتان متعاكستان، وأن عملية الإثارة ليست سوى انتقال الكترون من الحالة الأرضية الأحادية إلى الحالة المثارة الأحادية، في حين ان عملية الانبعاث هي عكس ذلك تماماً. لذلك من المفترض أن يكون طيف الانبعاث صورة معكوسة لطيف الإثارة، كما في الشكل (1-16) و لكن نادراً ما يكون للطيفين صورة متطابقة لبعضهما البعض، عادة لأسباب تتعلق بعيوب في تصنيع الجهاز، أو وجود شوائب لها خصائص مختلفة عن العينة. من المهم جداً تحديد الطول الموجي المناسب للإثارة والطول الموجي المناسب لقياس شدة الفلورة.



الشكل (1-16): يوضح طيفي الاثارة والانبعاث<sup>[79]</sup>.

تحدث الفلورة عند الترددات المنخفضة أي عند الأطوال الموجية الأعلى، حيث تكون طاقة الإشعاع المنبعث أصغر من طاقة الإشعاع الممتص. هذا الاختلاف بين الطول الموجي للإثارة والطول الموجي للانبعاث يسمى أنزياح ستوكس Stokes shift نسبة إلى العالم ستوكس الذي كان أول من لاحظ هذه الظاهرة في عام 1852م. يتم التعبير عن انزياح ستوكس بالعدد الموجي، يكون طيف الانبعاث واضحاً وأقل تداخلاً مع طيف الإثارة كلما كان انزياح ستوكس أكبر وكما في الشكل (1-17). وبالتالي يعد طيف الفلورة مميزاً من حيث أن الطول الموجي للامتصاص أقصر من الطول الموجي للفلورة.



الشكل (17-1): يوضح انزياح ستوكس [80].

### 2-8-1 العوامل المؤثرة على عملية الفلورة

هناك عدد من العوامل التي تؤثر ايجاباً او سلباً على شدة الوميض التي تسببها المواد المختلفة، وتشمل هذه العوامل مايلي:

- 1- تأثير التركيب الجزيئي والواصر الثنائية المتبادلة: معظم الجزيئات التي تتبع منها الاشعة الفلورية عبارة عن مركبات عضوية كبيرة ذات بنية حلقة تحتوي على اواصر ثنائية متبادلة ذات ثبات رنيني عالي، تعتبر المركبات الاروماتية ذات التركيب المستوي والهيدروكربونات الاروماتية متعددة الانوية مثالية لهذا النوع من الدراسات، بالاضافة الى المركبات الحلقية الاروماتية غير المتجانسة. يمكن ان تؤدي زيادة نظام تبادل الاواصر الثنائية في الجزيئة الى تحويل طيف الامتصاص والانبعث الى اطوال موجية أعلى وبالتالي زيادة قيمة الفلورة.
- 2- درجة الحرارة: الفلورة تتأثر بشكل كبير بدرجة الحرارة فعند زيادة درجة الحرارة تقل الفلورة نتيجة زيادة فرصة التصادم بين جزيئات المادة وجزيئات المذيب اي تزداد الطاقة الحركية للجزيئات في الوسط الذي تكون فيه درجات الحرارة مرتفعة وهذا يؤدي الى فقدان الطاقة بطرق غير اشعاعية، وعندما تنخفض درجة الحرارة يمكن تقليل هذا الفقدان من الطاقة.

3- **طبيعة المذيب ومكوناته:** قطبية المذيب لها تأثير هام على أطيف الامتصاص والانبعاث، في وجود مذيب قطبي تتحسن احتمالية الانتقالات وهذا بدوره يؤدي الى زيادة في الفلورة بسبب زيادة عدد الجزيئات المثارة، لأن المذيبات ذات القطبية العالية تؤدي الى ازاحة اكبر في اتجاه الاطوال الموجية العالية لأطيف الانبعاث في الفلورة.

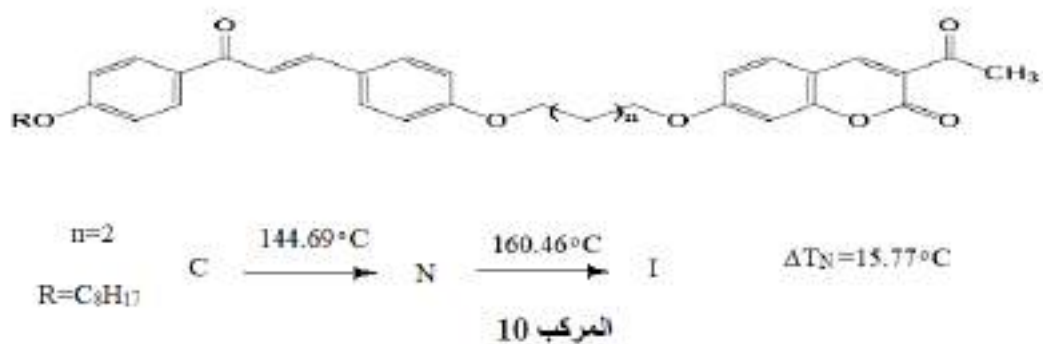
4- **الرقم الهيدروجيني PH:** يتسبب الرقم الهيدروجيني للمحلول في حدوث تغير كيميائي في طبيعة المركب ويتحول الى جزيء غير متفلور، على سبيل المثال يعطي الانيلين تفلوراً أزرقاً في وسط حامضي ( $PH < 5$ ) ولكن مع زيادة الحامضية للمحلول يتحول الى أيون الانيلين الموجب الذي لايعطي تفلور<sup>[80]</sup>.

## Quantum Yield

## 3-8-1 العائد الكمي

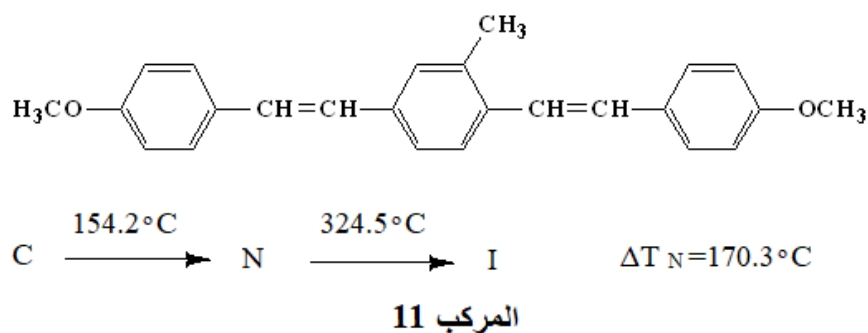
يمكن التعبير عن العائد الكمي للفلورة من خلال حساب نسبة عدد الفوتونات المنبعثة من خلال الفلورة الى عدد الفوتونات الممتصة، العائد الكمي للفلورة له أهمية كبيرة لأنه خاصية فيزيائية لمادة في حاله معينة. تتراوح قيم العائد الكمي بين 0 الى 1 وكلما زادت قيم العائد الكمي للفلورة كانت الفلورة اكثر وميضاً وأقوى كثافة ومن الممكن ضرب العائد الكمي بمائة وبالتالي الحصول على نسبة مئوية وهذا أمراً سهلاً للمقارنات، وفي هذه الحالة تسمى الكفاءة الكمية للفلورة Fluorescence Quantum Efficiency.

من الممكن ايضاً استنتاج العائد الكمي من معدل العمليات التي تحدث في الجزيئات بعد الامتصاص لذلك اذا لم تكن هناك اي عمليات فقد للطاقة من خلال الفلورة، فعندئذ تكون العملية فعالة والعائد الكمي كبير. لكن، على سبيل المثال اذا كانت آليات الانتقال الى الحالة الثلاثية سهلة أو كان التحول الداخلي أو الخارجي سهلاً فأن العائد الكمي سيقل<sup>[77]</sup>. تم اثبات أهمية العائد الكمي للفلورة ( $\Phi_F$ ) Fluorescence quantum yield في العديد من الصناعات بما في ذلك البحث والتطوير وتقييم المعدات السمعية والبصرية والمواد الكهربائية (OLED/LED) والاصباغ/ الصبغات ومسبار الفلورسنت للقياسات الحيوية<sup>[81]</sup>. تم إجراء العديد من الدراسات على المركبات البلورية السائلة فيما يتعلق بقدرتها على الفلورة ومن بين هذه الدراسات : دراسة<sup>[82]</sup> حُضِر فيها المركب (10) :



أظهر المركب (10) خصائص بلورية سائلة و فلورة وكانت أعلى قمة للانبعاث في طيف الفلورة عند  $\lambda_{max}=349.5nm$  .

دراسة أخرى<sup>[83]</sup> حُضر فيها المركب (11) والتي أظهرت الخصائص البلورية السائلة.



تمت أيضاً دراسة خصائص الفلورة لهذا المركب وأظهرت أعلى قمة للامتصاص في طيف الامتصاص عند  $\lambda_{max(abs)}=364nm$  بينما كانت أعلى قمة في طيف الفلورة عند  $\lambda_{max(em)}=414nm$  .



## 9-1 البلورات السائلة النانوية

البلورات السائلة النانوية هي بلورات سائلة ذات حجم جزيئاتها في نطاق النانو متر. تستخدم في مجالات مثل النانو تكنولوجيا والاجهزة الالكترونية الدقيقة والادوات البصرية المتقدمة. إن التقدم الهائل الذي حدث في مجال تكنولوجيا النانو قد حفز الباحثين على الاستفادة من تطبيقاتها في مختلف المجالات، حيث وجد ان استخدام الجسيمات النانوية من أكاسيد المعادن قد حضي بأهتمام أكبر، وتتميز هذه المواد النانوية بأستقرارها الحراري والكيميائي بالإضافة الى المساحة السطحية الكبيرة والخصائص البصرية والكهربائية الفريدة. من بين هذه الجسيمات النانوية لأكاسيد المعادن، تُظهر جسيمات أكسيد الزنك النانوية الخصائص البصرية الفاتحة مثل امتصاص اللون في المنطقة المرئية وامتصاص الأشعة فوق البنفسجية. هذه الجسيمات النانوية لها مجموعة واسعة من التطبيقات كالمحفزات والمحفزات الضوئية وتوصيل الأدوية والمعالجة البيئية والإلكترونيات. وبذلك تعتمد الخواص النهائية لجسيمات أكسيد الزنك النانوية على الخصائص الهيكلية والمورفولوجية للجسيمات النانوية ZnO المحضرة<sup>[84]</sup>. تم تحديد الخواص المورفولوجية والهيكلية لجسيمات أكسيد الزنك النانوية من خلال طرائق التخليق. حتى الآن، تم تطبيق إجراءات تحضير مختلفة لتحضير جزيئات أكسيد الزنك النانوية<sup>[85]</sup>. على الرغم من فوائدها المحتملة، فإن جزيئات أكسيد المعادن النانوية تشكل أيضاً مخاطر صحية وبيئية محتملة، حيث يسمح الحجم الصغير لهذه الجزيئات باختراق الخلايا والأنسجة، مما قد يؤدي إلى حدوث تسمم وتأثيرات ضارة بالصحة. لذلك من الضروري فهم المخاطر المرتبطة بالتعرض لجسيمات أكسيد النانو المعدنية والسيطرة عليها لضمان استخدامها الآمن والمستدام في تطبيقات مختلفة. يعتبر ربط جزيئات أكسيد الفلز النانوية بالمركبات العضوية مجال بحث مستمر هام في علم النانو وتكنولوجيا النانو الحديثة<sup>[86]</sup>.

أثبتت الدراسات السابقة استخدام المواد النانوية لتعزيز التوصيل الحراري لمركبات البلورات السائلة الموجهة حرارياً، بالإضافة الى ذلك ذكرت دراسة<sup>[87]</sup> أن إضافة الجسيمات النانوية القائمة على الكربون عززت التوصيل الحراري وعدلت تغير الطور وأظهرت ثباتاً كيميائياً عالياً لمواد تغير الطور (PCMs).

## 10-1 الهدف من الدراسة

- 1- تحضير وتشخيص المركبات الدايمرية غير المتماثلة التي تحتوي على نوعين من المجاميع الميزوجينية (الجالكون وقاعدة شف) يفصل بينهما فاصل ألكيلي مرن ودراسة خصائصها البلورية السائلة.
- 2- أذخال الحلقات غير المتجانسة ضمن التراكييب الدايمرية لتعزيز الخواص الفيزيائية للدايمرات المحضرة.
- 3- دراسة تأثير المجاميع الطرفية المختلفة على ظهور الخواص البلورية السائلة وأستقرارها الحراري للمركبات المعوضة بهذه المجاميع.
- 4- دراسة خصائص الفلورة لبعض المركبات البلورية السائلة المحضرة.
- 5- تحضير مركب نانوي من أوكسيد الزنك وربطة بأحد الدايمرات المحضرة ودراسة الخواص المورفولوجية والهيكلية للدايمر المهجن.

# الفصل الثاني

## المواد وطرائق العمل

## الفصل الثاني.....المواد وطرائق العمل

### 1-2 المواد الكيميائية

يوضح الجدول (1-2) المواد الكيميائية المستخدمة في تحضير المركبات والشركات المجهزة لها.

جدول (1-2): المواد الكيميائية المستخدمة في تحضير المركبات والشركات المجهزة لها.

ت	المادة	الشركة
1	2--Amimo-6-methoxybenzothiazole 1-Bromoethane, 1-Bromo propane, 1-Bromobutane, 1-Bromopentane, 1-Bromohexane, 1-Bromoheptane, 1-Bromododecane, 1,2-Dibromoethane <i>p</i> -Toluidine	SIGMA-ALDRICH
2	Dichloromethane 4-Hydroxy acetophenone <i>p</i> -Amino phenol Acetonitrile Ethanol absolute Hydrochloric acid Zinc chloride	MERCK
3	4-Hydroxybenzaldehyde	TCI
4	Petroleum Ether(40-60 °C) Potassium Carbonate anhydrous Ethyl acetate Methanol Glacial acetic acid Potassium iodide Sodium chloride	SDFCL
5	<i>p</i> -Bromoaniline <i>P</i> -Methoxybenzaldehyde	HOPKIN & WILLIAMS
6	Potassium hydroxide	FLUKA
7	Magnesium sulfate anhydrous	SCHARLAU
8	Dimethylformamide	FISHER SCIENTIFIC
9	Silica gel 60-120	THOMAS BAKER

## 2-2 الاجهزة المستخدمة

### 1- مطياف الاشعة تحت الحمراء Infrared Spectrophotometer

تم قياس أطيف الاشعة تحت الحمراء في المنطقة الواقعة بين ( $400-4000\text{cm}^{-1}$ ) للمركبات المحضرة باستخدام جهاز الاشعة تحت الحمراء Fourier Transform Infrared Spectrophotometer من نوع SHIMADZU-IR Affinity-1 في مركز BPC/بغداد/الاعظمية.

### 2- مطياف الرنين النووي المغناطيسي Nuclear Magnetic

#### Resonance Spectrometer

تم قياس أطيف الرنين النووي المغناطيسي ( $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ ) للمركبات المحضرة باستخدام جهاز من نوع Bruker 400MHz باستخدام الكلوروفورم المديتر  $\text{CDCl}_3$  و  $\text{DMSO-d}_6$  كمذيب ورباعي مثيل السليكون (TMS) كمرجع في مختبرات كلية التربية/ جامعة البصرة.

### 3- مجهر الضوء المستقطب Polarizing Microscope (POM)

تم تصوير التراكيب النسيجية (Textures) للمركبات الدايمرية المحضرة باستخدام جهاز المجهر الضوئي المستقطب من نوع Leica DM2500P المزود بلوحة تسخين HCS302 وكاميرا وقوة تكبير 320X في مختبرات قسم الكيمياء/ كلية العلوم/ جامعة ميسان.

### 4- المسح المسعري التفاضلي Differential Scanning

#### Calorimetry (DSC)

قيست درجات الحرارة الانتقالية للأطوار الوسطية والايذوتروبية للمركبات الدايمرية المحضرة باستخدام جهاز DSC من نوع SDT Q600 V20.9 Build 20 في جامعة كاشان الدولية/ ايران.

## 5- جهاز الفلورة Spectrofluorophotometer

سُجّلت أطياف الانبعاث والاثارة للمركبات باستخدام جهاز الفلورة من نوع Shimadzu Spectrofluorophotometer RF-5301 PC في مختبرات قسم الكيمياء/ كلية العلوم/ جامعة ميسان.

## 6- أطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية UV-Vis spectrophotometer

سُجّلت أطياف الامتصاص للمركبات باستخدام جهاز الأشعة المرئية وفوق البنفسجية من نوع Shimadzu UV-1800 ثنائي الحزمة ضمن المدى 200-700nm في خلية كوارتز (مسار الضوء 10mm ) بدرجة حرارة المختبر في مختبرات قسم الكيمياء/ كلية العلوم/ جامعة ميسان.

## 7- جهاز حيود الأشعة السينية X-ray diffraction (XRD)

استخدم جهاز حيود الأشعة السينية لتحديد التركيب البلوري من نوع Philips-X'pert pro X-ray diffractometer اذ تستعمل فيه حزمة احادية اللون من طيف النحاس ومرشح النيكل في جامعة كاشان الدولية/ ايران.

8- جهاز المجهر الالكتروني الماسح Scanning Electron Microscope (SEM) تم استخدام قياسات مجهر المسح الالكتروني لفحص التشكل السطحي من نوع LEO-1455VP في جامعة كاشان الدولية/ ايران.

## 9- جهاز مجهر الارسال الالكتروني Transmission electron microscope (TEM)

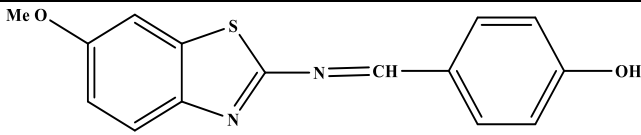
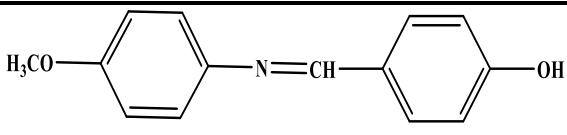
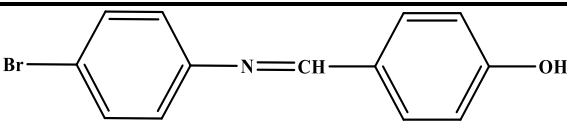
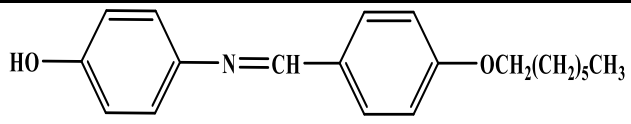
تم استخدام قياسات مجهر الارسال الالكتروني لتحديد شكل وحجم الجسيمات النانوية من نوع JEOL-2100F في جامعة كاشان الدولية/ ايران.

## 3-2 طرائق التحضير

### 1-3-2 تحضير قواعد شف

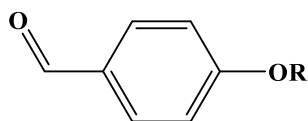
وضع 0.001mol من المركبات الألديهادية بشكل منفصل في 10mL من الإيثانول في دورق دائري ثم أضيف 0.001mol من الامين المختار وأضيف (2-3) قطرات من حامض الخليك الثلجي. اجري التقطير الارجاعي لمدة 3-6 ساعات بعدها ترك المزيج حتى تتكون البلورات و رُشح، تمت تنقيته بأعادة البلورة عدة مرات بأستخدام الإيثانول [88-90]. كما في الجدول (2-2) الذي يوضح الخواص الفيزيائية للمركبات المحضرة.

جدول (2-2): الصيغ التركيبية و الخواص الفيزيائية لمركبات قواعد شف المحضرة

رمز المركب	الصيغة التركيبية	الوزن الجزيئي g/mol	درجة الانصهار °C	اللون	الحصيلة %
1	 4-(((6-methoxybenzo[d]thiazol-2-yl)imino)methyl)phenol	284.35	234-236	مسحوق اصفر	74.13
2a	 4-(((4-methoxyphenyl)imino)methyl)phenol	227.27	215-217	بلورات ابرية صفراء	68.1
2b	 4-(((4-bromophenyl)imino)methyl)phenol	276.15	201-203	بلورات صفراء لامعة	59
2c	 4-(((4-(heptyloxy)benzylidene)amino)phenol	311.44	133-135	بلورات ابرية بيضاء	51.4

### 2-3-2 تحضير 4-(الكوكسي) بنزالدهايد (3b-3h)

أذيب (3g, 0.025 mol) من 4-هيدروكسي بنزالدهايد في 25mL من DMF في دورق دائري وأضيف له (5.53g, 0.04 mol) من كربونات البوتاسيوم  $K_2CO_3$  و(0.42g, 0.0025 mol) من يوديد البوتاسيوم مع التحريك ثم أضيف للمزيج 0.025mol من بروميد الالكيل مع الاستمرار بالتحريك. أجري تقطير إرجاعي عند  $80^\circ C$  لمدة 12 ساعة وتم التأكد من اتمام التفاعل بواسطة TLC باستخدام مزيج من مذيبات خلات الاثيل والبنزوليوم ايثر بنسبة 1:6. عند انتهاء التفاعل يسكب مزيج التفاعل في 500mL من الماء البارد ثم يضاف 150mL من محلول كلوريد الصوديوم المشبع ويستخلص مع خلات الاثيل (3×30mL) ، ثم غسل الطبقة العضوية المجمعة باستخدام 100mL من كلوريد الصوديوم المشبع وتجفيفها بواسطة  $MgSO_4$  وتبخيرها في جهاز المبخر الدوار فتكونت مادة زيتية ذات لون اصفر فاتح [93-91]. كما في الجدول (2-3) الذي يوضح الخواص الفيزيائية للمركبات المحضرة.



4-alkoxy-benzaldehyde

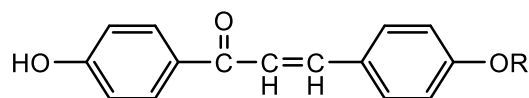
جدول (2-3): الصيغ التركيبية والاوزان الجزيئية والحصيلة للمركبات (3b-3h).

رمز المركب	R	الوزن الجزيئي g/mol	الحصيلة %
3b	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	150	81.5
3c	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	164	87.3
3d	-CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	178	81.3
3e	-CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	192	97.5
3f	-CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	206	97.6
3g	-CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	220	97.8
3h	-CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CH <sub>3</sub>	290	97.7



### 3-3-2 تحضير الجالكونات (4a-4h)

وضع 0.008mol من الالديهيدات المعوضة مذابة في 30mL من الايثانول في دورق دائري ثم أضيف اليه (1.0892g, 0.008mol) من 4-هيدروكسي اسيتوفينون، بعدها تمت اضافة محلول هيدروكسيد البوتاسيوم (15mL, 40%) بشكل بطيء مع التحريك المستمر في حمام ثلجي لمدة 6-8 ساعة، تم الاحتفاظ بدورق التفاعل في الثلاجة لمدة 24 ساعة، ثم يسكب المزيج في حمام ثلجي ومعادلته بواسطة حامض الهيدروكلوريك المخفف 10% إذ يتكون راسب اصفر رشح ثم غسل الراسب بالماء المقطر عدة مرات وتمت تنقيته بإعادة بلورته بالايثانول<sup>[96-94]</sup>. كما في الجدول (4-2) الذي يوضح الخواص الفيزيائية للمركبات المحضرة.



1-(4-hydroxyphenyl)-3-(4-alkoxyphenyl)prop-2-en-1-one

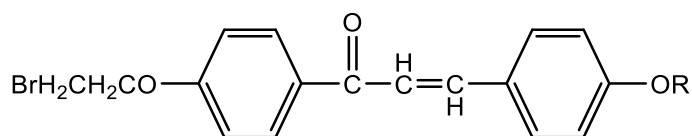
#### جدول (4-2): الصيغ التركيبية و الخواص الفيزيائية للمركبات الجالكونية (4a-4h) المحضرة

رمز المركب	R	الوزن الجزيئي g/mol	درجة الانصهار C	اللون	الحصيلة %
4a	-CH <sub>3</sub>	254	194-195	اصفر ذهبي	72.9
4b	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	268	148-150	برتقالي	60.1
4c	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	282	165-166	اصفر	62.6
4d	-CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	296	153-154	اصفر	65.8
4e	-CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	310	129-130	اصفر غامق	74.8
4f	-CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	324	142-143	اصفر فاتح	60.3
4g	-CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	338	133-134	اصفر غامق	74.5
4h	-CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CH <sub>3</sub>	408	109-110	مسحوق اصفر	85.1

## الفصل الثاني.....المواد وطرائق العمل

### 4-3-2 تحضير 1-(4-(2-بروموايثوكسي)فينيل)-3-(4-الكوكسي فينيل)بروب-2-ينون (5a-5h)

وضع 0.001mol من معوضات الجالكونات المذابة في 30mL من الاسيتونيتريل في دورق دائري ثم أضيف اليه 0.002mol من كربونات البوتاسيوم مع التحريك لمدة ساعة واحدة، بعدها تم اضافة 0.005mol من 1,2-ثنائي بروموايثان بشكل بطيء. اجري تقطير ارجاعي عند 76°C لمدة 12 ساعة. بعد اكتمال التفاعل يُسكب مزيج التفاعل في ماء مثلج 120mL ويترك مع التحريك لحين الحصول على راسب اصفر بعدها يرشح ويجفف ثم تمت تنقيته بواسطة كروماتوغرافيا العمود الذي يحتوي على السيليكا (60-120mesh) وبأستخدام مزيج من مذيبات خلات الاثيل/بيتروليوم ايثر بنسبة 1:5(v/v) للحصول على الناتج النهائي [97، 98]. كما في الجدول (5-2) الذي يوضح الخواص الفيزيائية للمركبات المحضرة.



1-(4-(2-bromoethoxy)phenyl)-3-(4-alkoxyphenyl)prop-2-en-1-one

#### جدول (5-2): الصيغ التركيبية و الخواص الفيزيائية للمركبات (5a-5h) المحضرة

رمز المركب	R	الوزن الجزيئي g/mol	درجة الانصهار °C	اللون	الحصيلة %
5a	-CH <sub>3</sub>	360	100-102	اصفر فاتح	92.2
5b	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	374	122-123	اصفر فاتح	86.6
5c	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	388	93-94	اصفر فاتح	96.5
5d	-CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	402	94-95	اصفر فاتح	96.2
5e	-CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	416	101-103	اصفر فاتح	93.9
5f	-CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	430	117-118	اصفر فاتح	92.5
5g	-CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	444	105-107	اصفر فاتح	90.2
5h	-CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CH <sub>3</sub>	514	94-95	مسحوق اصفر	95.7

## الفصل الثاني.....المواد وطرائق العمل

### 5-3-2 تحضير المركبات البلورية السائلة الدايمرية غير المتماثلة (6a-6h) و (7a-7c).

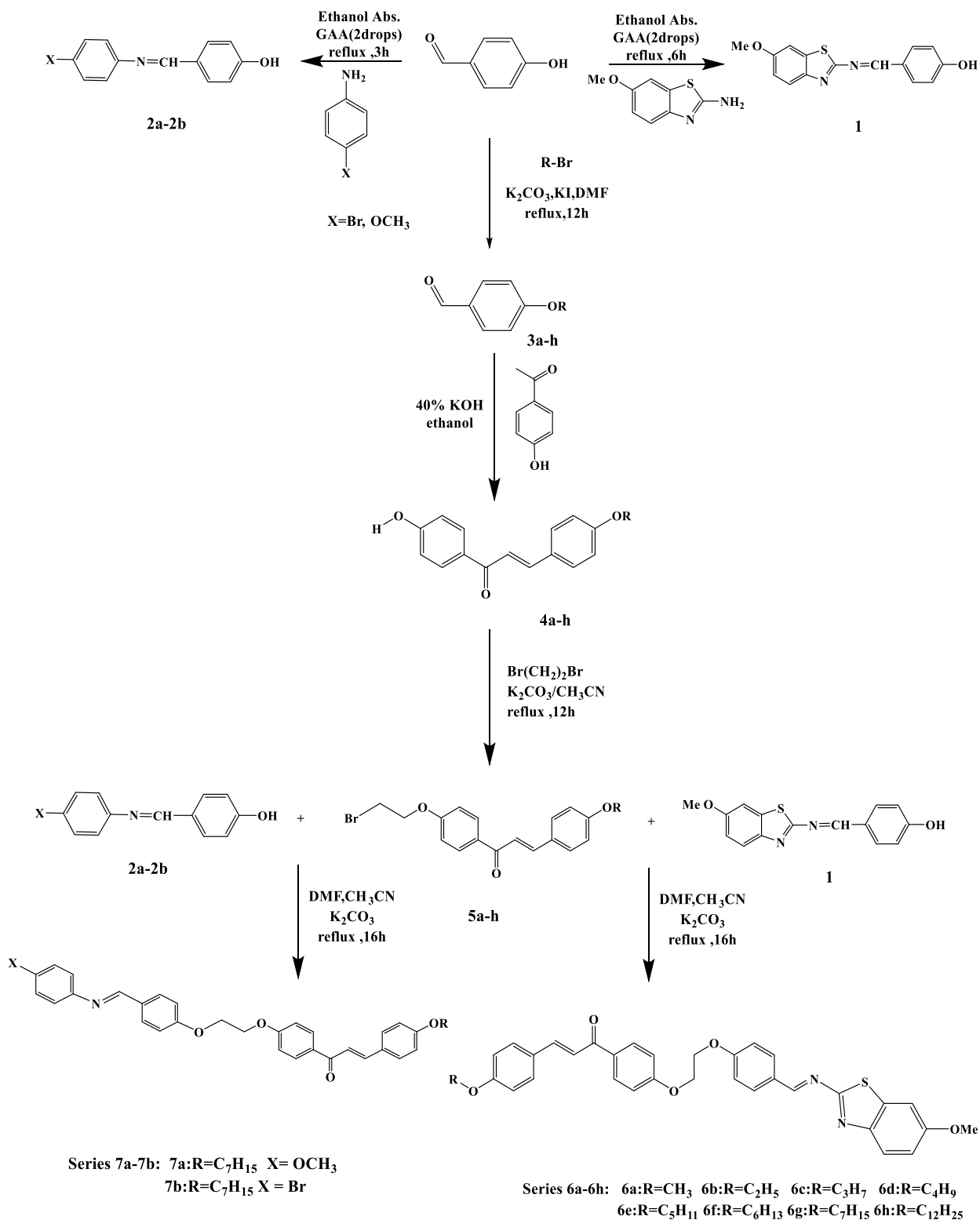
وضع 0.001mol من قواعد شف (1-2c) المذابة في اقل كمية من DMF ثم تمت اضافة 30mL من الاسيتونيتريل في دورق دائري و أضيف اليه 0.002mol من كربونات البوتاسيوم مع التحريك عند 40°C لمدة ساعة واحدة، بعدها تمت اضافة 0.001mol من المركب 1-(4-(2-بروموايثوكسي)فنيل)-3-(4-الكوكسي فنيل)بروب-2-ينون (5a-5h). اجري تقطير ارجاعي عند 76°C لمدة 16 ساعة. بعد اكتمال التفاعل يُسكب مزيج التفاعل في ماء مثلج 120mL ويترك مع التحريك لحين الحصول على راسب اصفر بعدها يرشح ويجفف ثم تمت تنقيته بواسطة كروماتوغرافيا العمود الذي يحتوي على السيليكا (-60 (120mesh) وبأستخدام مزيج من مذيبات ثنائي كلوروميثان / ميثانول بنسبة 0.05:6 (v/v) للحصول على الناتج النهائي [82، 97-99]. كما موضح في الجدول (2-6) و (2-7) يوضحان الخواص الفيزيائية للمركبات المحضرة.

المخططان (1-2) و (2-2) يوضحان خطوات التفاعل لتحضير المركبات الدايمرية الجديدة المحضرة.

### 6-3-2 تحضير جسيمات ZnO النانوية

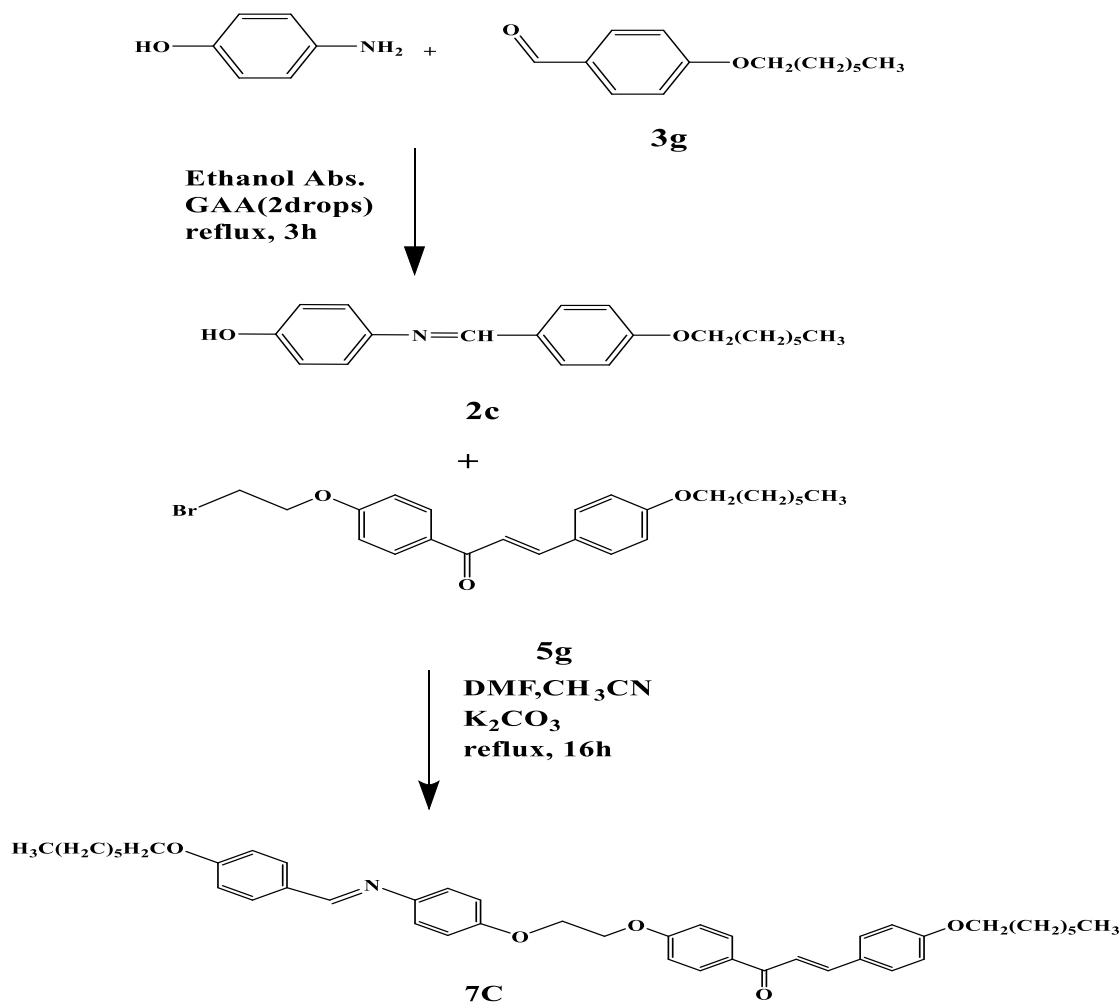
حُضرت جسيمات ZnO النانوية باستخدام الطريقة المائية الحرارية (Hydrothermal) حيث يذوب 0.05M من ZnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O في 25mL من الماء المقطر منزوع الايونات مع التحريك لمدة 15 دقيقة، اثناء ذلك تم اضافة 0.1g/mL من Polyvinyl pyrrolidone (PVP) الى المحلول الحاوي على ايونات الزنك ثم يضاف 2M NaOH ببطء مع استمرار التحريك الى ان يتم الحصول على محلول حليبي اللون بعدها ينقل الخليط الى الأوتوكلاف غير القابل للصدأ وحفظه في فرن عند درجة حرارة 140°C لمدة 8 ساعات. بعد ذلك يبرد بدرجة حرارة الغرفة ويفصل الراسب عن الراشح باستخدام جهاز الطرد المركزي ويغسل الراسب بمحلول الايثانول 50% عدة مرات ويجفف بدرجة حرارة 55°C لمدة 6 ساعات ثم يحفظ الناتج في مجفف طوال الليل [100، 101].

## الفصل الثاني.....المواد وطرائق العمل



مخطط (1-2): تحضير الدايمرات البلورية السائلة غير المتماثلة

## الفصل الثاني.....المواد وطرائق العمل



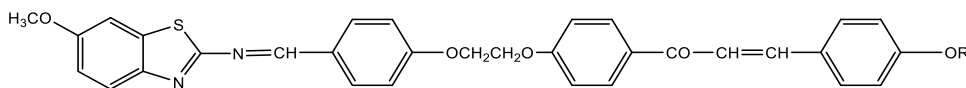
مخطط (2-2): تحضير المركب 7C

### 7-3-2 تحضير الهجين النانوي LCs/ZnO

حُضِر الهجين النانوي عن طريق تشتيت 0.5mmol من الدايمر المحضر 6a في الايثانول مع الجسيمات النانوية 1mmol باستخدام الموجات فوق الصوتية بطاقة منخفضة لمدة 2h، ينقل المحلول بعد ذلك الى جهاز الطرد المركزي لفصل الناتج الصلب ثم غسله بمحلول من الايثانول والماء منزوع الايونات ثم تجفيفه بدرجة حرارة 55°C<sup>[102]</sup>.

## الفصل الثاني.....المواد وطرائق العمل

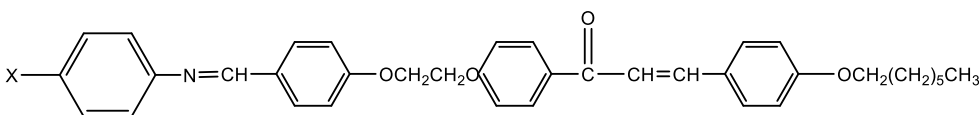
جدول (6-2): الصيغ التركيبية وبعض الخواص الفيزيائية للمركبات الدايمرية (6a-6h) المحضرة ذات الصيغة



1-(4-(2-(4-(((6-methoxybenzo[d]thiazol-2-yl)imino)methyl)phenoxy)ethoxy)phenyl)-3-(4-alkoxyphenyl)prop-2-en-1-one

رمز المركب	R	الوزن الجزيئي g/mol	درجة الانصهار C	اللون	الحصيلة %
6a	-CH <sub>3</sub>	563	153.33	اصفر مخضر	83
6b	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	577	150.73	اصفر	69.5
6c	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	591	172.42	اصفر	64.9
6d	-CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	605	182.37	اصفر مخضر	64.8
6e	-CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	619	150.04	اصفر مخضر	65.5
6f	-CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	633	179.06	اصفر	64.9
6g	-CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	647	117.44	اصفر مخضر	62.4
6h	-CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CH <sub>3</sub>	717	157.04	اصفر	90

جدول (7-2): الصيغ التركيبية و الخواص الفيزيائية للمركبات (7a-7c) ذات الصيغة



1-(4-(2-(4-(((4-X-phenyl)imino)methyl)phenoxy)ethoxy)phenyl)-3-(4-(heptyloxy)phenyl)prop-2-en-1-one

رمز المركب	X	الوزن الجزيئي g/mol	درجة الانصهار C	اللون	الحصيلة %
7a	-OCH <sub>3</sub>	590.35	125.78	اصفر فاتح	85
7b	-Br	639.23	129.21	اصفر	73.7
7c	-OCH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	674.52	125.93	اصفر فاتح	69.8

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

### 3-1 تشخيص المركبات

شخصت المركبات المحضرة من خلال بعض الطرق الطيفية مثل تقنية تحت الحمراء وطيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون وطيف الرنين النووي المغناطيسي للكاربون.

#### 3-1-1 اطياف تحت الحمراء

اولاً: تشخيص قواعد شف (1-2c)

دُرست اطياف تحت الحمراء لجميع المركبات المحضرة، والجدول (1-3) يبين أهم حزم الامتصاص في اطياف تحت الحمراء للمركبات (1-2c) وكما موضح في الشكل من (1-3) الى (4-3).

ظهرت حزمة امتصاص عريضة وقوية الشدة بين  $3475-3200\text{cm}^{-1}$  تعود للاهتزاز الاتساعي لأصرة O-H، وحزمة ضعيفة تعود الى الاهتزاز الاتساعي لأصرة C-H الأروماتية بين  $3163-3000\text{cm}^{-1}$ ، كذلك ظهور حزم امتصاص ضعيفة الى متوسطة تعود للاهتزاز الاتساعي لأصرة C-H المشبعة الأليفاتية ما بين  $2997-2831\text{cm}^{-1}$  ماعدا المركب 2b.

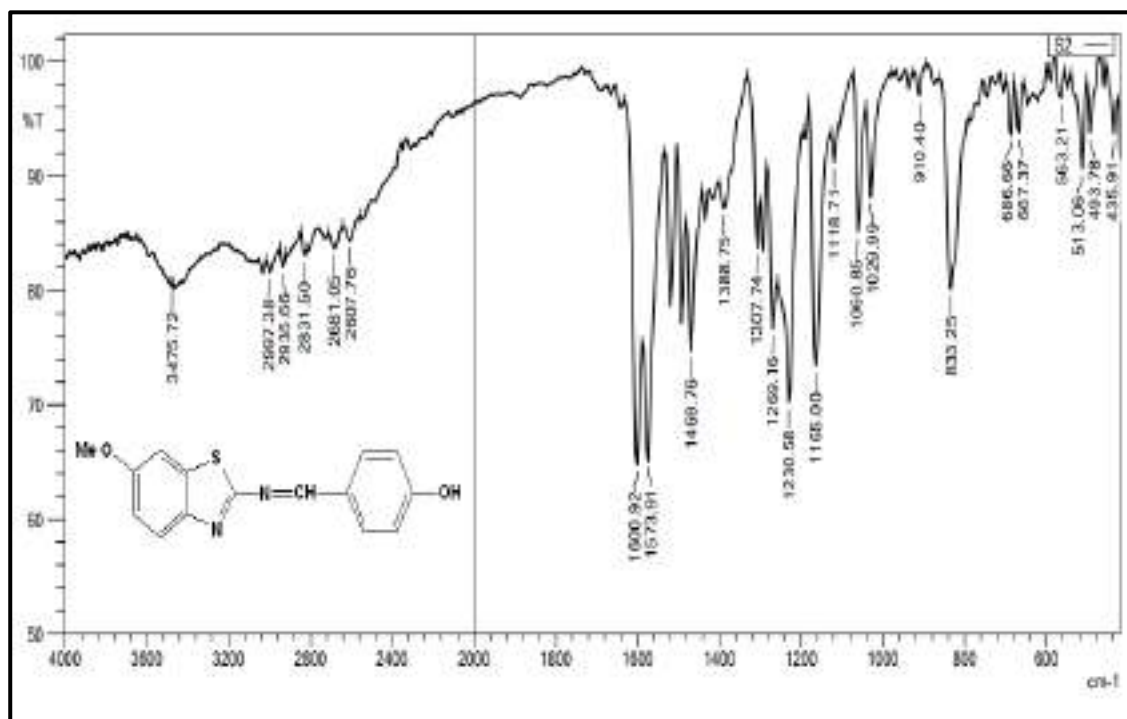
ان حزمة الامتصاص للاهتزاز الاتساعي لمجموعة الازوميثين CH=N التي ظهرت ما بين  $1608-1593\text{cm}^{-1}$  متداخلة مع حزمة الامتصاص لمجموعة C=N لحلقة البنزوثيازول، مما ادى الى حزمة امتصاص حادة وقوية في المركب 1<sup>[103، 104]</sup>. اما الاصرة المزدوجة C=C حيث تتداخل قيمها مع C=N عند  $1573-1438\text{cm}^{-1}$ ، وظهرت حزم امتصاص جديدتين للاهتزاز الاتساعي ما بين  $2681-2472\text{cm}^{-1}$  ناتجة عن التآصر الهيدروجيني بين الجزيئات O-H...، كما اظهرت الدراسات السابقة نتائج مماثلة حول التآصر الهيدروجيني بين الجزيئات لهذا النوع من المركبات وكذلك الدايمرات البلورية السائلة<sup>[105-107]</sup>. ولوحظ وجود حزم امتصاص قوية جدا عند  $1165\text{cm}^{-1}$  و  $1288\text{cm}^{-1}$  التي تعود لأواصر C-O و C-N على التوالي في قواعد شف حيث ان المركب في شكل phenol-imin بسبب استقرار رابطة C-O الفينولية<sup>[108]</sup>.



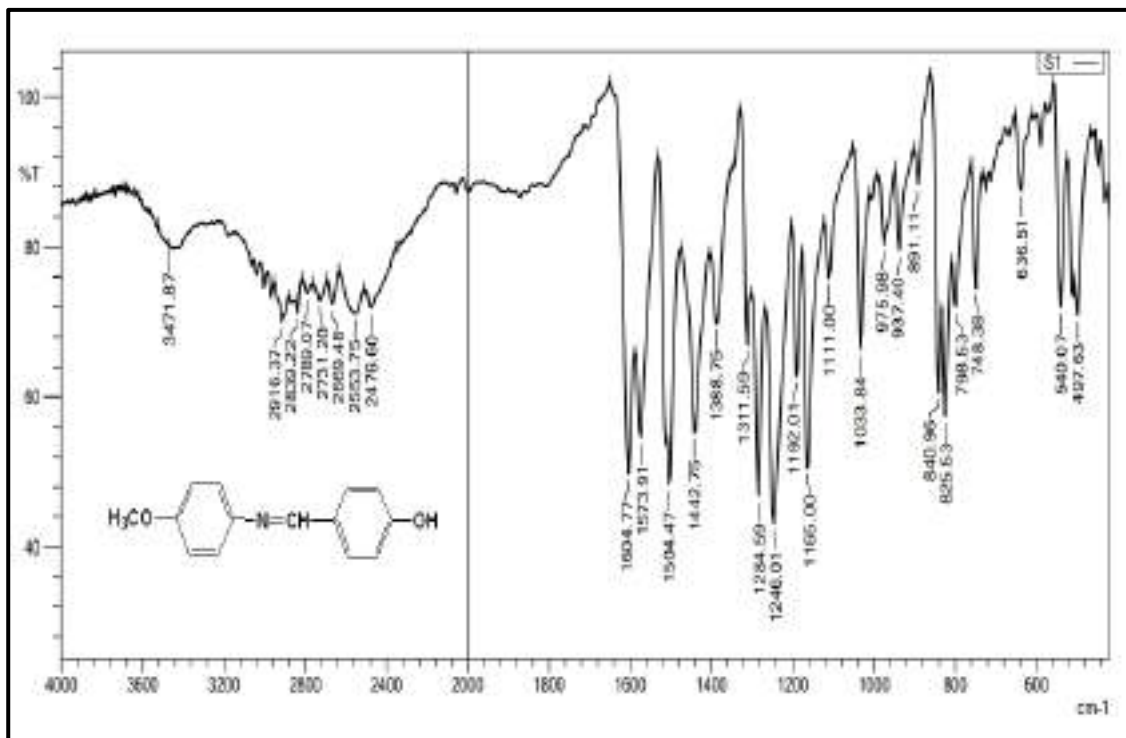
جدول (1-3): أهم حزم الامتصاص في اطياف تحت الحمراء لقواعد شف (1-2c)

رمز المركب	O-Hst.	C-Hst. Ar	C-Hst. Aliphatic	CH=Nst.	C=Cst. Ar	C-N	C-O
1	3475(m)	3033	2997- 2831(w)	1600(s)	1573- 1469(m)	1269(s)	1118(s)
2a	3471(m)	3004- 3067(w)	2916- 2839(w)	1604(s)	1573- 1442(s)	1284(s)	1165(s)
2b	3200- 3400(m)	3000- 3067(w)	-	1597(s)	1570- 1438(m)	1288(s)	1161(s)
2c	3448(m)	3163(w)	2912- 2850(m)	1608(s)	1573- 1442(m)	1276(s)	1172(s)

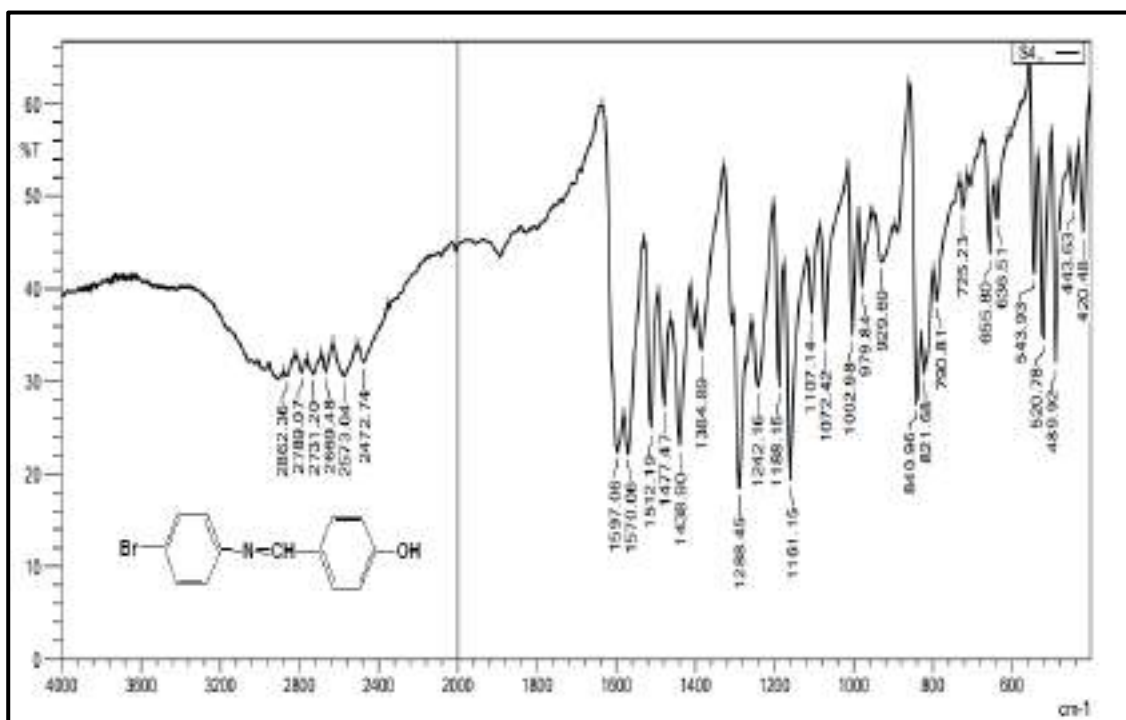
st= stretching , m=medium, w=weak, s=strong



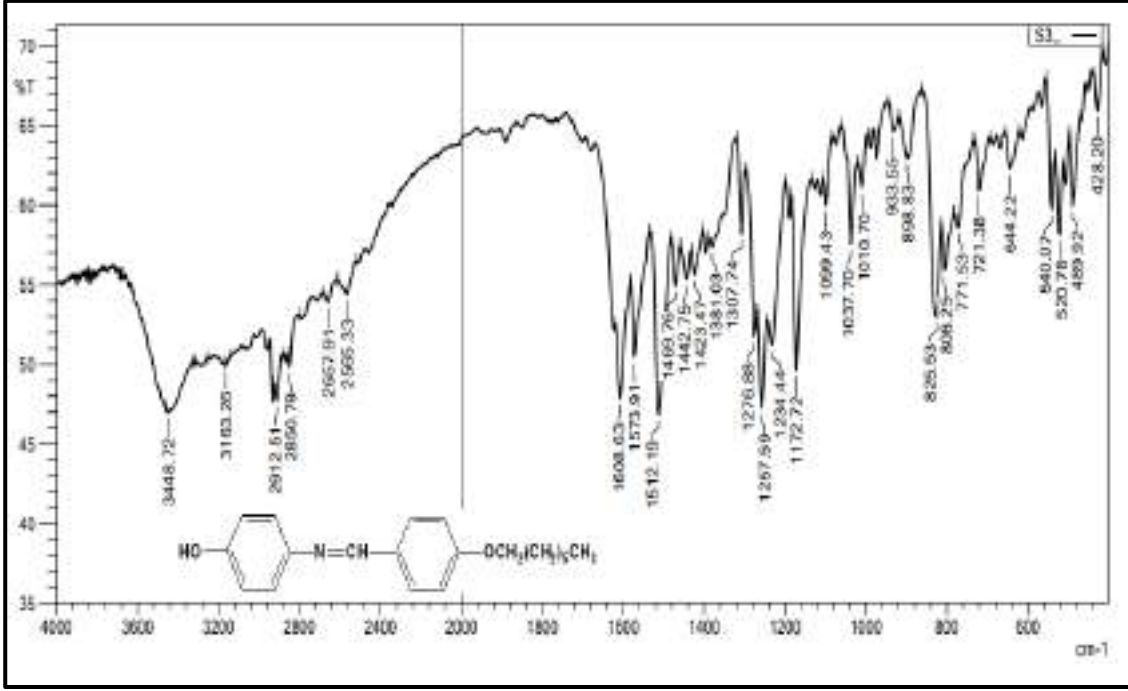
شكل (1-3): طيف تحت الحمراء للمركب 1



شكل (2-3): طيف تحت الحمراء للمركب 2a



شكل (3-3): طيف تحت الحمراء للمركب 2b



شكل (3-4): طيف تحت الحمراء للمركب 2c

#### ثانياً: تشخيص 4-(الكوكسي) بنزلهيد (3b-3h)

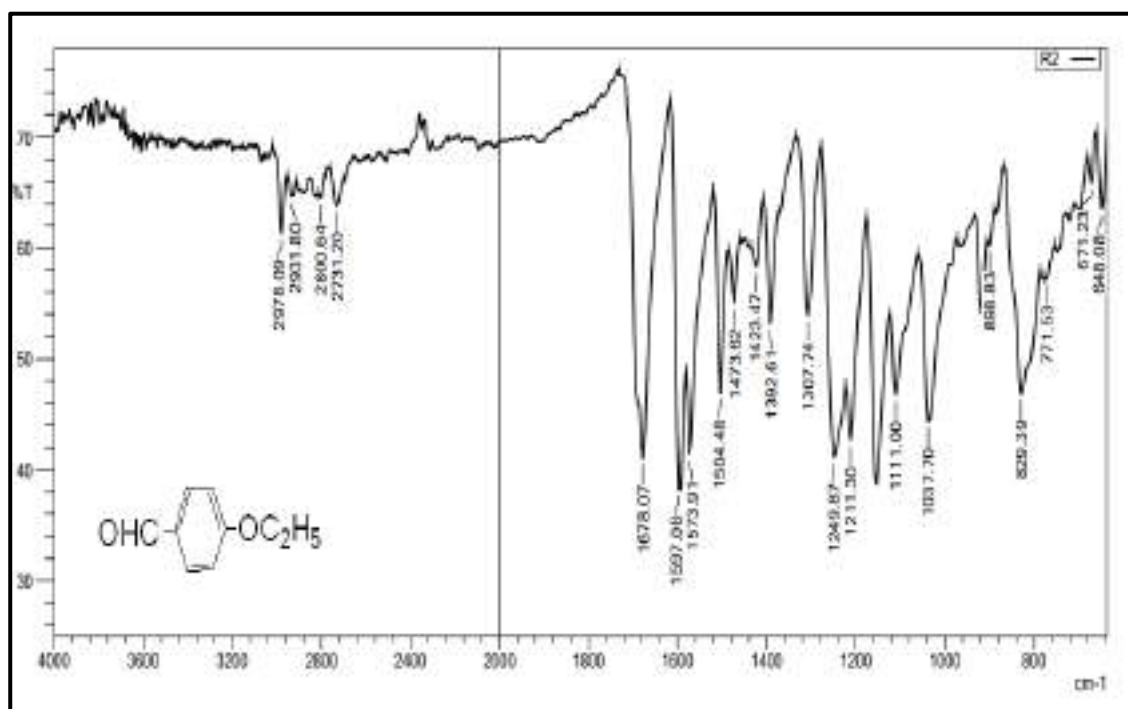
يبين الجدول (2-3) أهم حزم الامتصاص في أطياف تحت الحمراء لهذه المركبات وكما تظهر الأشكال من (3-5) إلى (3-10).

ظهرت حزم امتصاص متوسطة بين  $2978-2870\text{cm}^{-1}$  تعود للاهتزاز الأتساعي لأصرة C-H الأليفاتية المشبعة المتماثلة وغير المتماثلة المنسوبة إلى مجموعة الميثيلين ( $\text{CH}_2$ ) والميثيل ( $\text{CH}_3$ ) في سلاسل الألكيل، كما ظهرت حزمة امتصاص ضعيفة تعود للاهتزاز الأتساعي لأصرة C-H في مجموعة الأليهايد ما بين  $2723-2753\text{cm}^{-1}$ ، كذلك ظهرت حزمة امتصاص قوية يتراوح ظهورها ما بين  $1689-1674\text{cm}^{-1}$  تعود لاهتزاز الأتساعي لأصرة كربونيل الأليهايد الأروماتي. إما الأصرة المزدوجة (C=C) التابعة للحلقة الأروماتية ظهرت حزم امتصاص للاهتزاز الأتساعي ما بين  $1597-1423\text{cm}^{-1}$  وحزمة الاهتزاز الأتساعي لأصرة C-O ظهرت ما بين  $1249-1153\text{cm}^{-1}$  [111-109, 21].

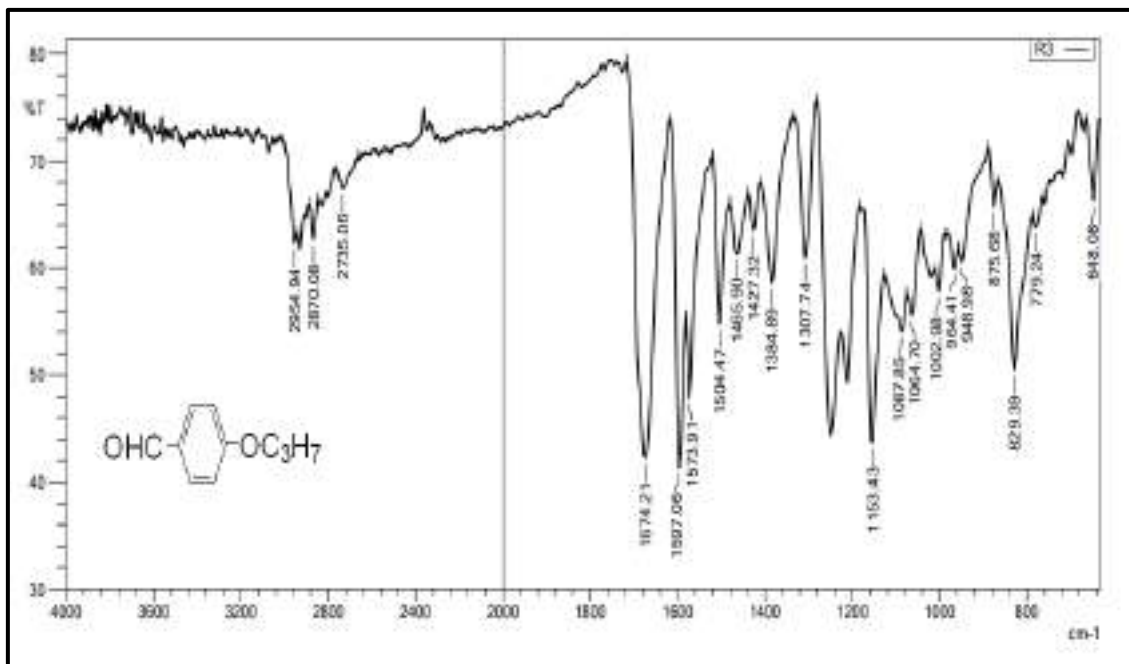
جدول (2-3): أهم حزم الامتصاص في أطياف تحت الحمراء للمركبات (3b-3h) المحضرة.

رمز المركب	C-H st. aliphatic	H-CO st. Aldehydic	C=O st. Aldehyde	C=C st. Ar	C-O-C st.
3b	2978-2800(w)	2731(w)	1678 (s)	1597-1423 (m)	1249-1159(s)
3c	2954-2870(w)	2735(w)	1674(s)	1597-1427(m)	1249-1153(s)
3d	2954-2870 (w)	2735(w)	1681 (s)	1597-1423 (m)	1249-1153(s)
3f	2924-2858(m)	2735(w)	1685 (s)	1597-1423 (m)	1249-1153(s)
3g	2920-2854(s)	2727(w)	1685(s)	1597-1427(m)	1249-1157(s)
3h	2916-2850(s)	2723(W)	1689(S)	1597-1427(m)	1249-1157(s)

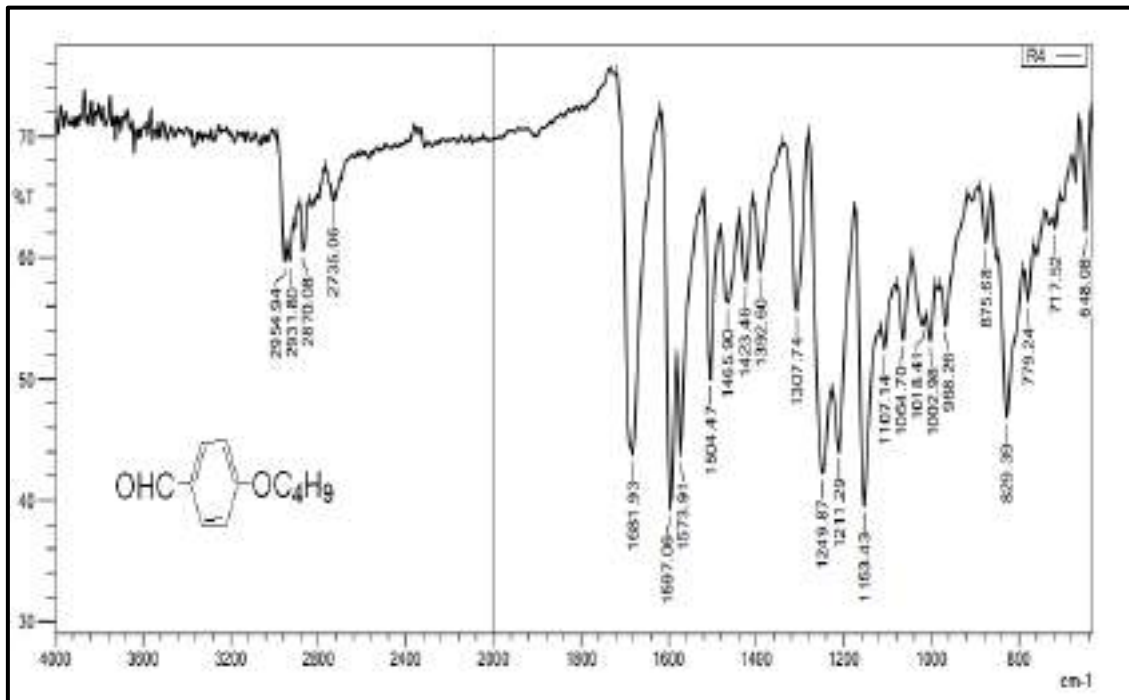
st=stretching , s=strong, m=medium , w= weak



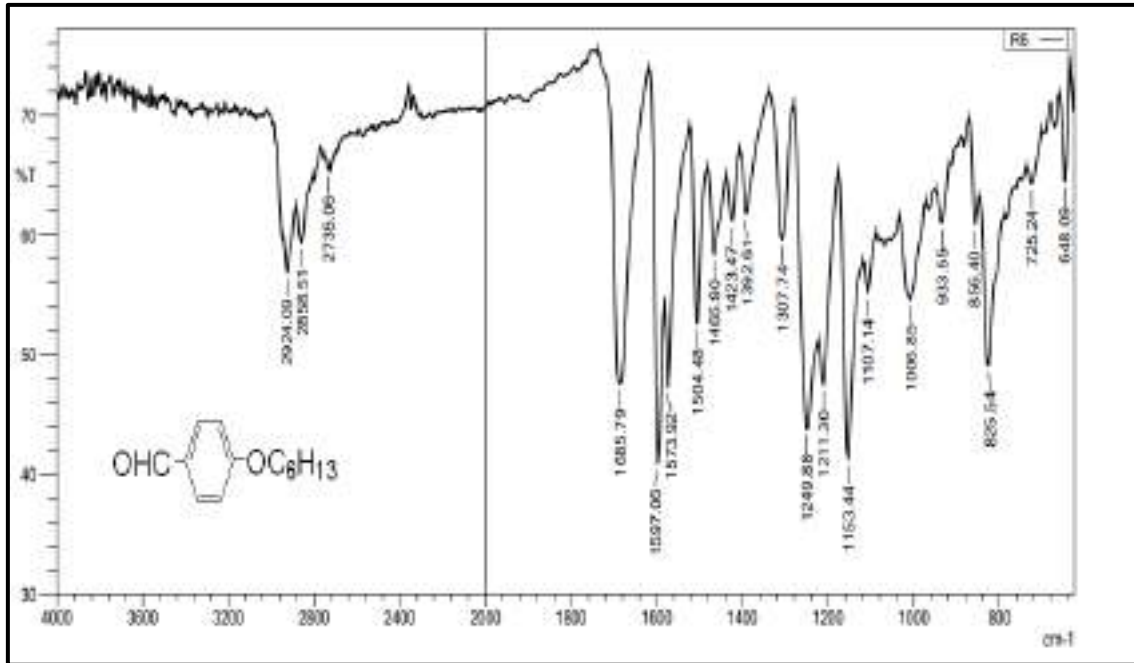
شكل (3-5): طيف تحت الحمراء للمركب 3b



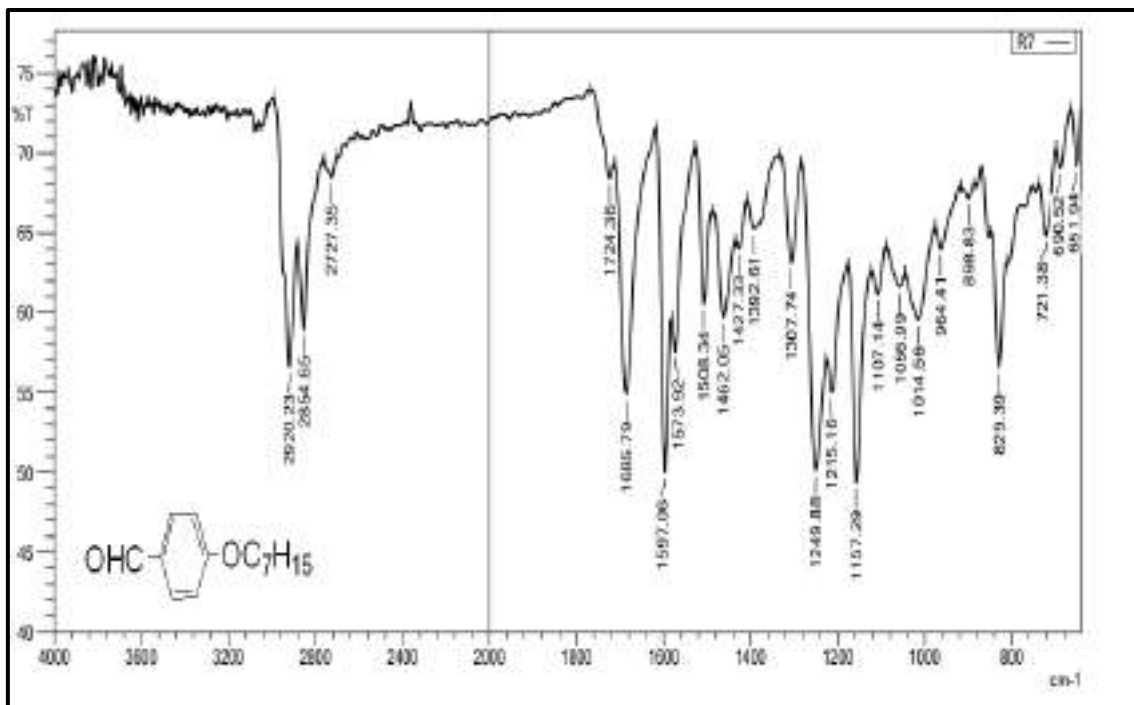
شكل (3-6): طيف تحت الحمراء للمركب 3c



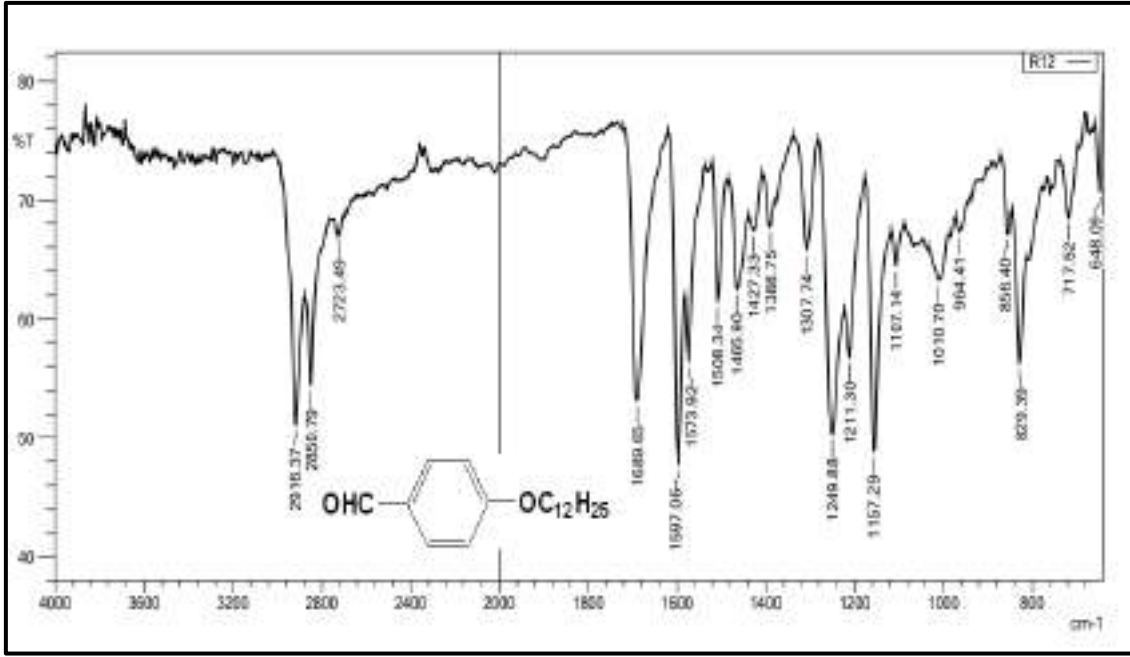
شكل (3-7): طيف تحت الحمراء للمركب 3d



شكل (3-8): طيف تحت الحمراء للمركب 3f



شكل (3-9): طيف تحت الحمراء للمركب 3g



شكل (3-10): طيف تحت الحمراء للمركب 3h

### ثالثاً: تشخيص الجالونات المحضرة (4a-4h)

أظهرت نتائج التشخيص وجود بعض الحزم المشتركة في جميع اطياف الجالونات، يوضح الجدول (3-3) أهم حزم الامتصاص كما موضح في الشكل (3-11) حتى (3-18).

ظهرت حزمة امتصاص عند  $1604 - 1600 \text{ cm}^{-1}$  تعود الى الاصرة المزدوجة ( $\text{C}=\text{C}$ ) الأليفاتية دلالة على تكون الجالونات واختفاء حزمي مجموعة ( $\text{C}-\text{H}$ ) الألديةيدية وهي عبارة عن حزمي متوسطتي الشدة عند  $(2978-2800)\text{cm}^{-1}$  وظهور حزمة جديدة عند  $987-925\text{cm}^{-1}$  تعود الى ( $\text{C}-\text{H}$  trans-bend) <sup>[112]</sup>. ظهور حزمة امتصاص عريضة وقوية الشدة عند  $(3460-3421)\text{cm}^{-1}$  تعود الى مجموعة الهيدروكسيل، كما ظهرت حزم امتصاص ضعيفة بين  $3170-3070\text{cm}^{-1}$  تعود للاهتزاز الاتساعي لأصرة  $\text{C}_{\text{sp}}^2-\text{H}$ ، كذلك ظهور حزم امتصاص ضعيفة الى قوية تعود للاهتزاز الاتساعي لأصرة  $\text{C}-\text{H}$  المشبعة الأليفاتية ما بين  $2978-2800\text{cm}^{-1}$ ، و ظهرت حزمة امتصاص قوية يتراوح ظهورها ما بين  $(1643-1639)\text{cm}^{-1}$  تعود للاهتزاز الاتساعي لأصرة الكربونيل في الجالونات حيث يؤدي تعاقب مجموعة الأوليفين ( $\text{C}=\text{C}$ ) مع مجموعة الكربونيل الى عدم تمركز الكترونات باي ( $\pi-e$ ) في كلا المجموعتين وهذا سوف يقلل من قوة الاصرة المزدوجة بين الاوكسجين

### الفصل الثالث..... النتائج والمناقشة

والكاربون وبالتالي يؤدي الى امتصاص مجموعة الكربونيل في الجالونات عند طول موجي أقل من موقع امتصاص مجاميع الكربونيل في الالديهيدات او الكيتونات<sup>[113]</sup>. بالنسبة للأصرة المزدوجة C=C للحلقة الاروماتية تراوحت حزم الامتصاص لها ما بين  $1593-1419\text{cm}^{-1}$  وحزمة الاهتزاز الاتساعي لأصرة C-O ظهرت ما بين  $1041-1018\text{cm}^{-1}$ <sup>[115, 114]</sup>.

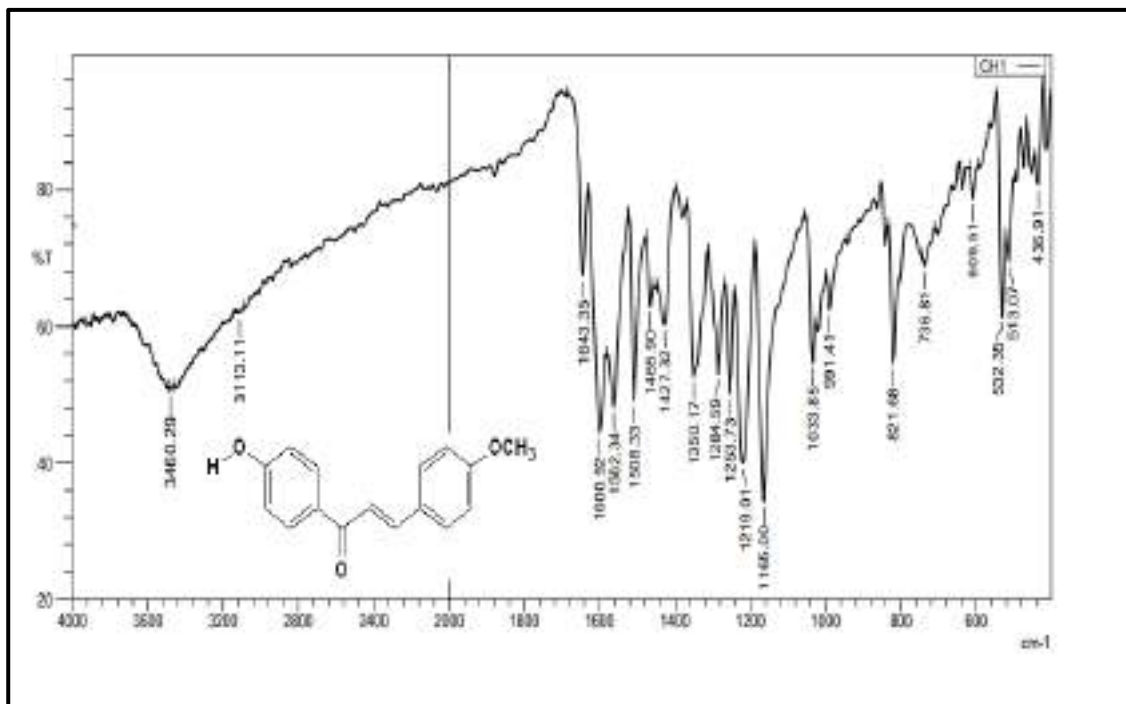
جدول (3-3): أهم حزم الامتصاص في أطياف تحت الحمراء للجالونات (4a-4h)

المحضرة.

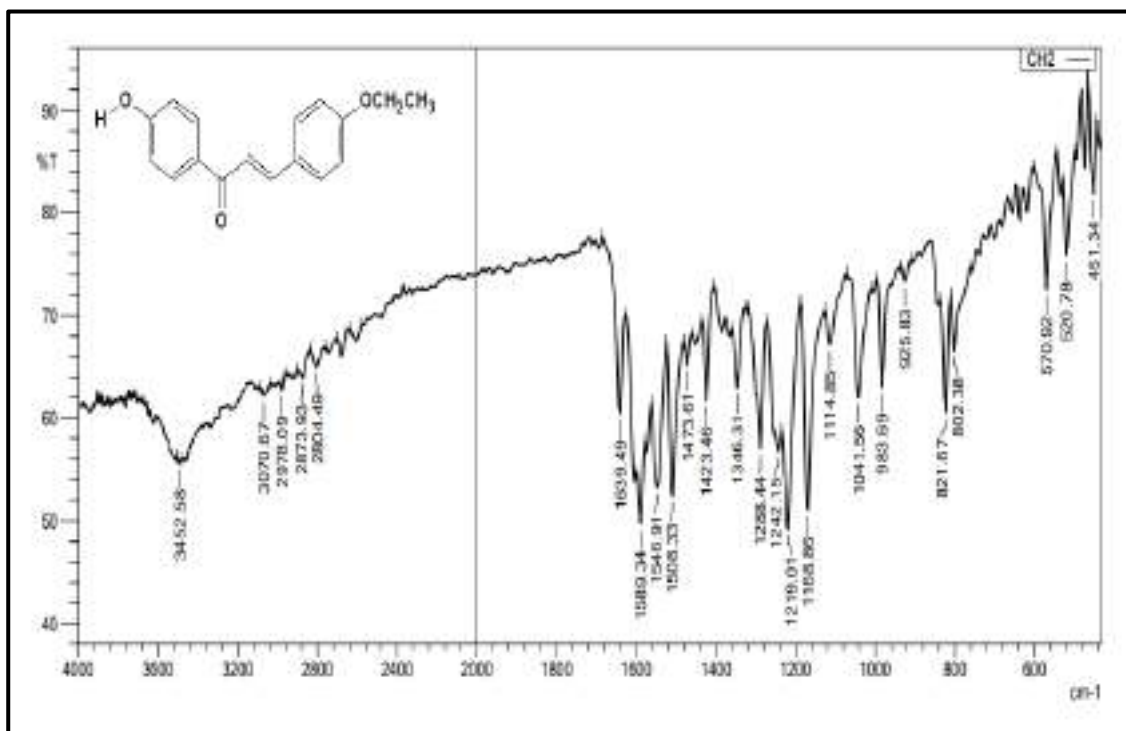
رمز المركب	O-H st.	C-H st. Ar	C-H st. aliphatic	C=O st. ketone	C=C st. Olefine	C=C st. Ar	C-O st. Ether	C=C trans
4a	3460(m)	3113(w)	2978-2800(w)	1643(s)	1600(s)	1562-1427(s)	1033(s)	991(w)
4b	3452(m)	3070(w)	2978-2804(w)	1639(s)	1604(s)	1589-1423(s)	1041(s)	983(m)
4c	3448(m)	3136(w)	2962-2873(m)	1643(s)	1600(s)	1585-1423(s)	1037(m)	983(w)
4d	3421(m)	3170(w)	2954-2870(m)	1643(s)	1604(s)	1589-1438(s)	1037(m)	979(w)
4e	3421(m)	3143(w)	2947-2870(m)	1643(s)	1604(s)	1589-1423(s)	1018(m)	979(w)
4f	3452(m)	3143(w)	2935-2850(m)	1643(s)	1604(s)	1589-1423(s)	1029(m)	987(m)
4g	3421(m)	3159(w)	2931-2850(m)	1643(s)	1600(s)	1589-1423(s)	1033(m)	987(m)
4h	3460(m)	3070(w)	2916-2846(s)	1643(s)	1600(s)	1593-1419(s)	1033(m)	987(m)

st= stretching , s=strong, m=medium, w=weak

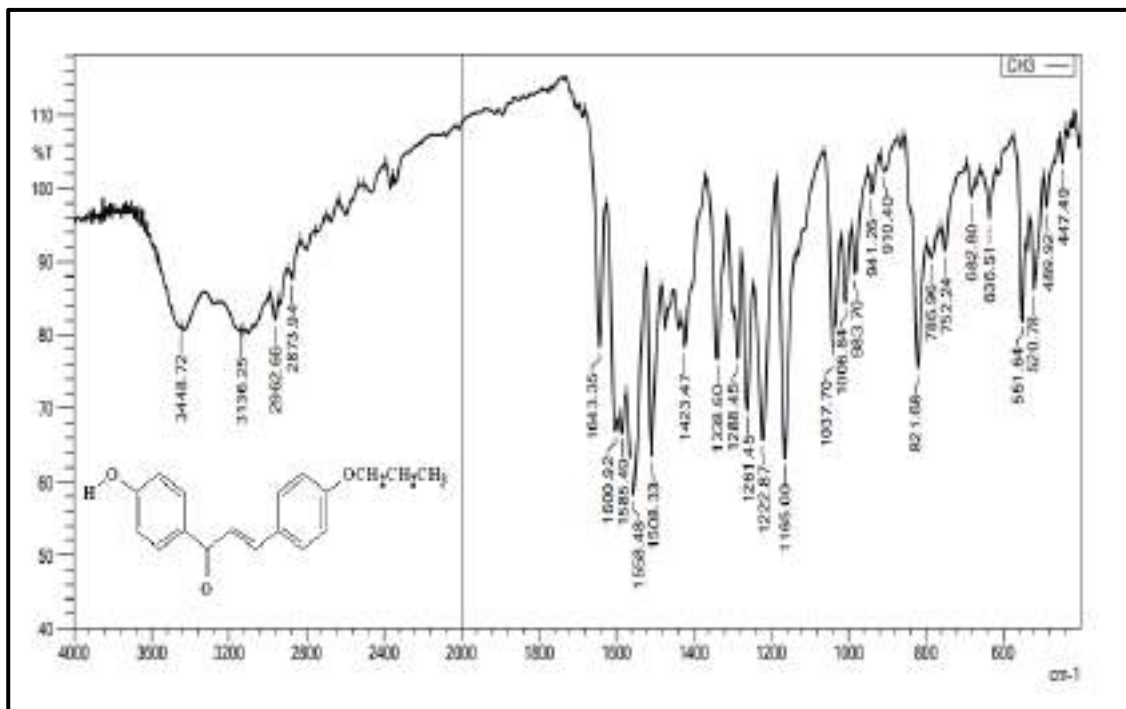




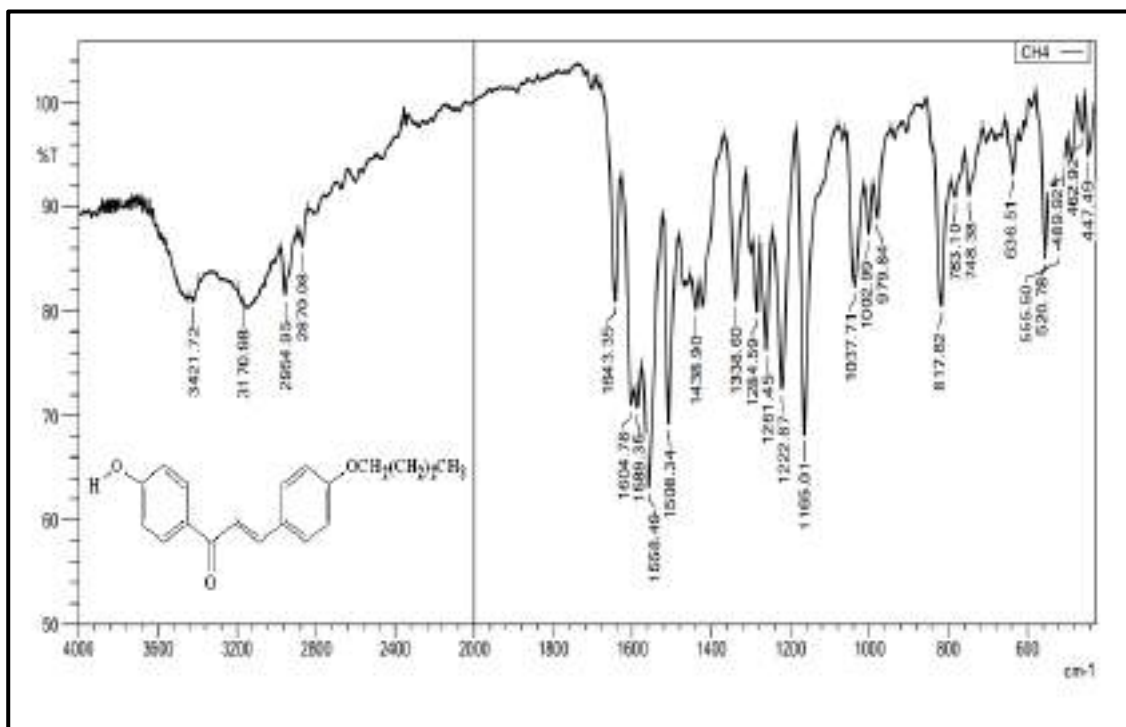
شكل (11-3): طيف تحت الحمراء للمركب 4a



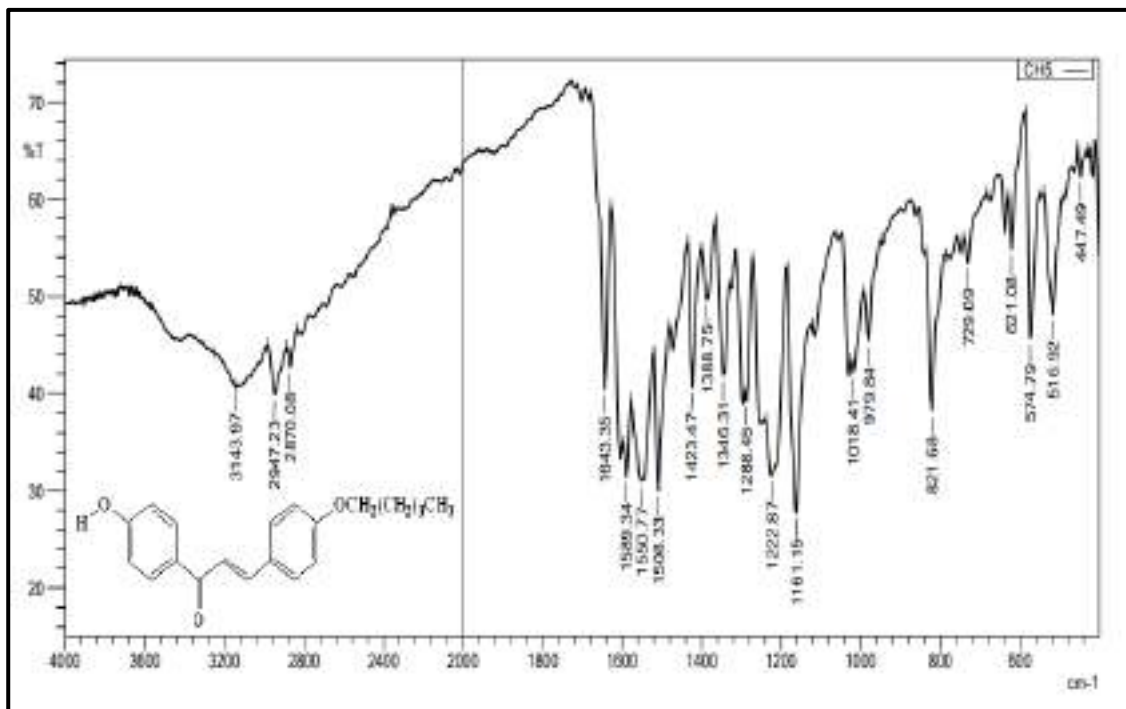
شكل (12-3): طيف تحت الحمراء للمركب 4b



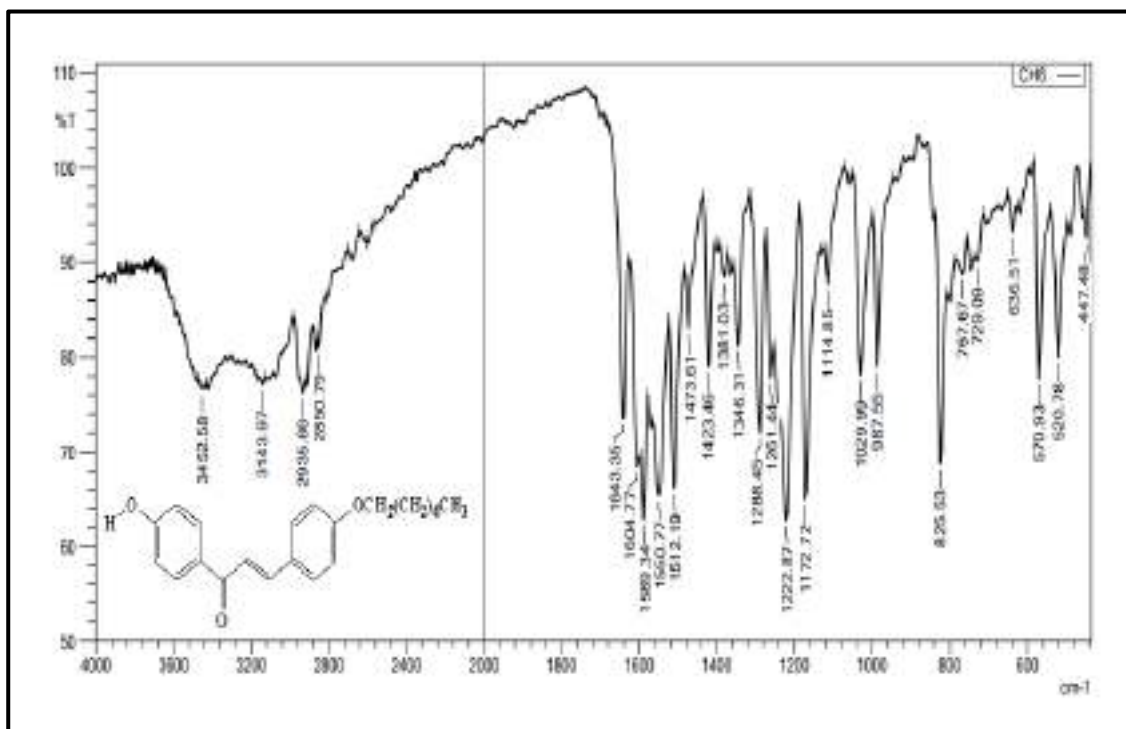
شكل (3-13): طيف تحت الحمراء للمركب 4c



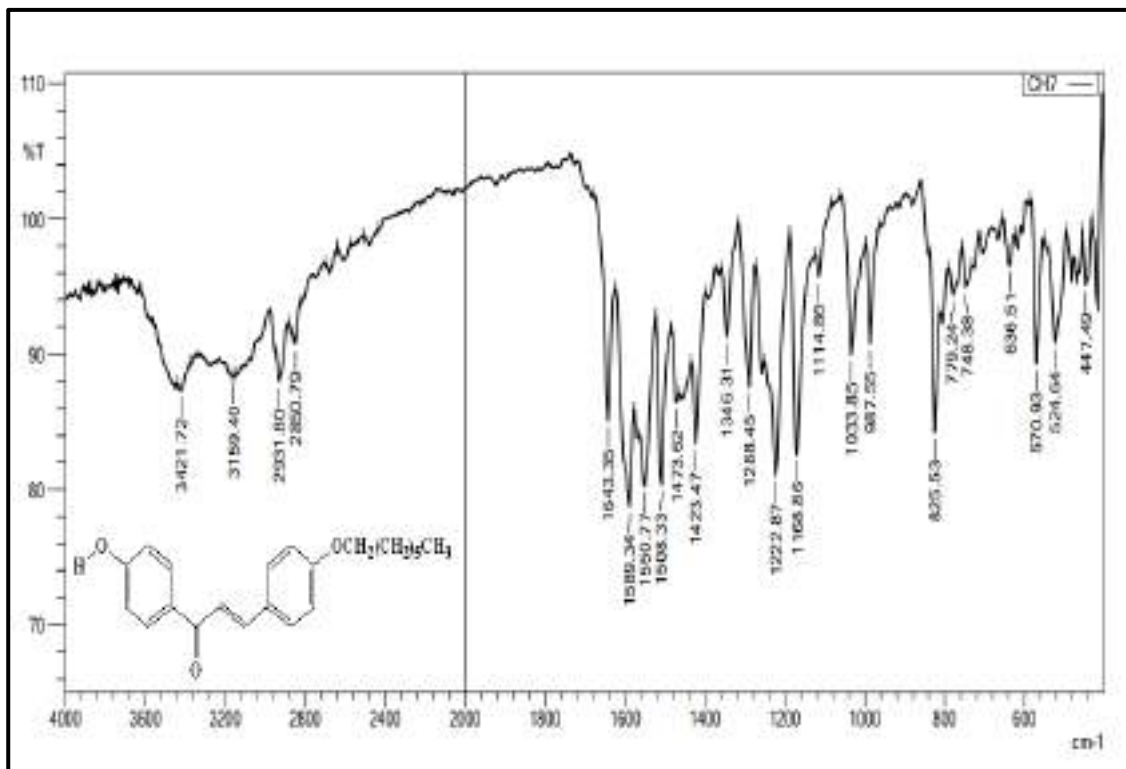
شكل (3-14): طيف تحت الحمراء للمركب 4d



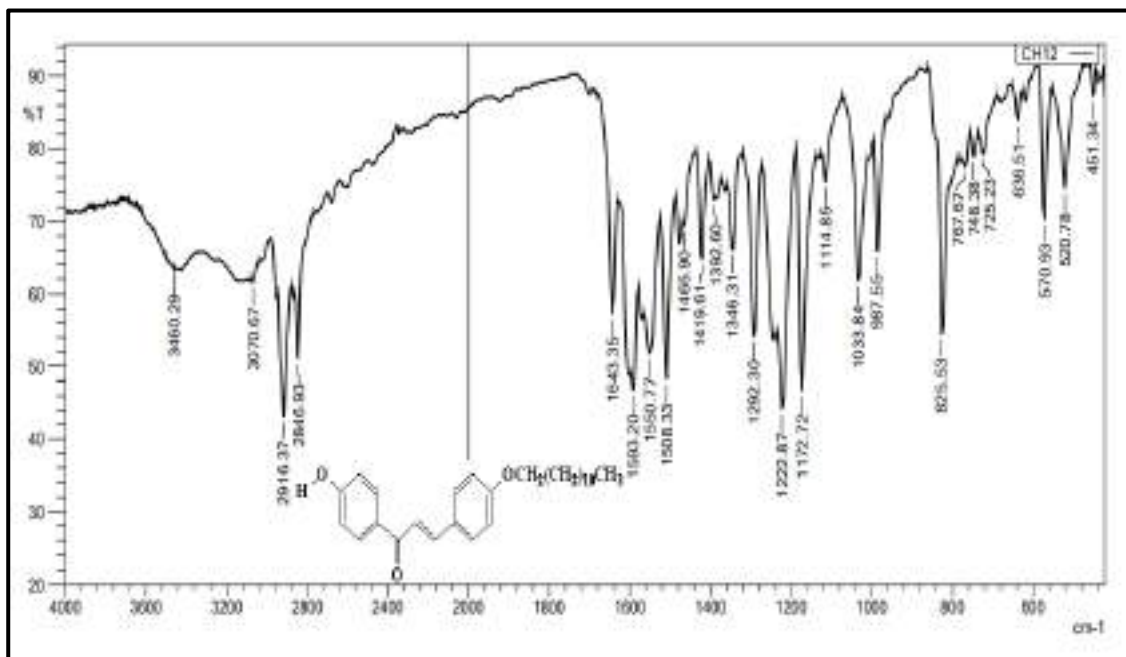
شكل (3-15): طيف تحت الحمراء للمركب 4e



شكل (3-16): طيف تحت الحمراء للمركب 4f



شكل (17-3): طيف تحت الحمراء للمركب 4g



شكل (18-3): طيف تحت الحمراء للمركب 4h

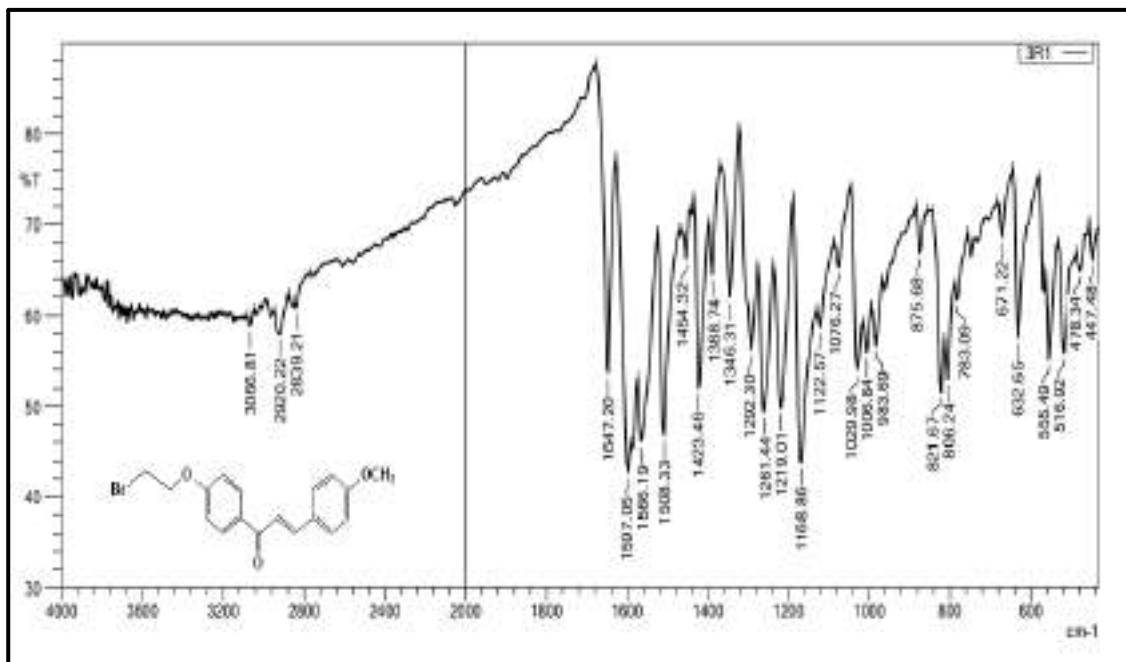
رابعاً: تشخيص 1-4-2- بروموايثوكسي)فنيـل-3-4-الكوكسي فنيـل)بروب-2-  
ينون (5a-5h)

من خلال دراسة اطياف تحت الحمراء للمركبات (5a-5h) وكما موضح في الشكل من (19-3) الى (26-3) نلاحظ وجود اختلاف بين الطيفين في المنطقة  $3100-3600\text{cm}^{-1}$  حيث نلاحظ اختفاء الحزمة التي تعود الى الاهتزاز الاتساعي لمجموعة الهيدروكسيل وظهور حزمة قوية تعود للاهتزاز الاتساعي لأصرة C-O ما بين  $1261-1172\text{cm}^{-1}$ ، يبين الجدول (4-3) أهم حزم الامتصاص في اطياف تحت الحمراء والخاصة لكل مركب [98]

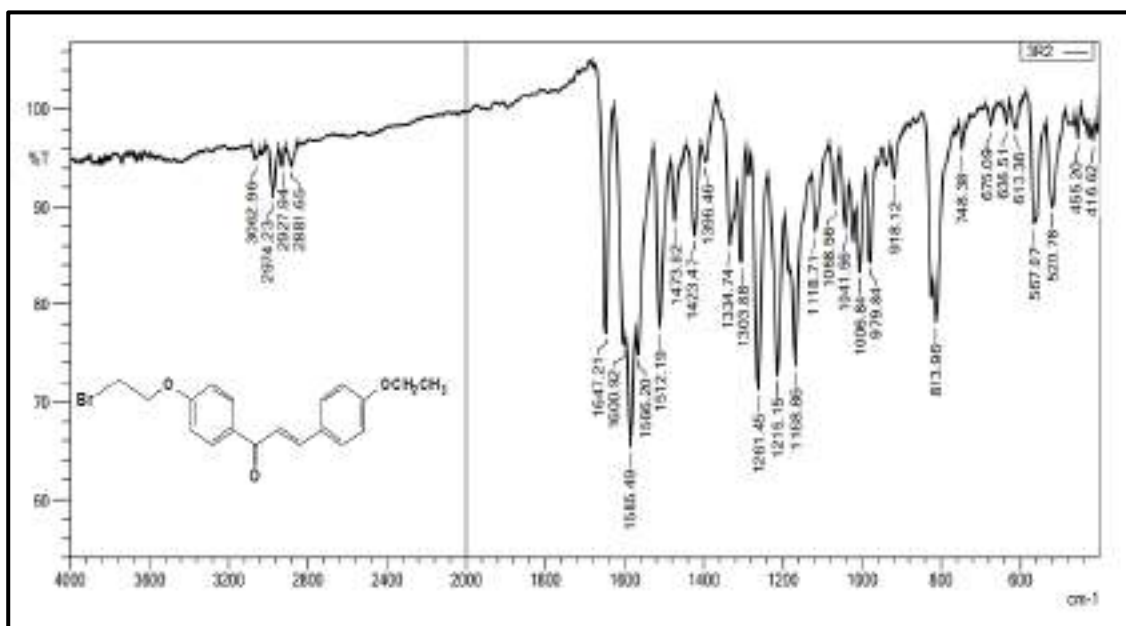
جدول (4-3): أهم حزم الامتصاص في اطياف تحت الحمراء للمركبات (5a-5h).

رمز المركب	C-H st. Ar	C-Hst. aliphatic	C=Ost. Ketone	C=Cst. Olefine	C=Cst. Ar	C-Ost. Ether	C=C Trans
5a	3066(w)	2920-2839(w)	1647(s)	1597(s)	1566-1423(s)	1261-1168(s)	821-783(m)
5b	3062(w)	2974-2881(w)	1647(s)	1600(s)	1585-1423(s)	1261-1168(s)	813-748(m)
5c	3063(w)	2954-2870(w)	1627(s)	1600(s)	1573-1419(s)	1253-1172(s)	833-779(w)
5d	3062(w)	2954-2870(m)	1654(s)	1600(s)	1566-1423(s)	1257-1168(S)	821-748(w)
5e	3070(w)	2947-2862(m)	1651(s)	1600(s)	1562-1423(s)	1257-1172(s)	829-748(m)
5f	3028(w)	2931-2862(m)	1651(s)	1600(s)	1585-1423(s)	1261-1168(s)	825-748(m)
5g	3039(w)	2924-2854(m)	1654(s)	1597(s)	1566-1423(s)	1261-1165(s)	821-779(m)
5h	3070(w)	2916-2846(s)	1624(s)	1600(s)	1573-1419(s)	1253-1172(s)	833-748(m)

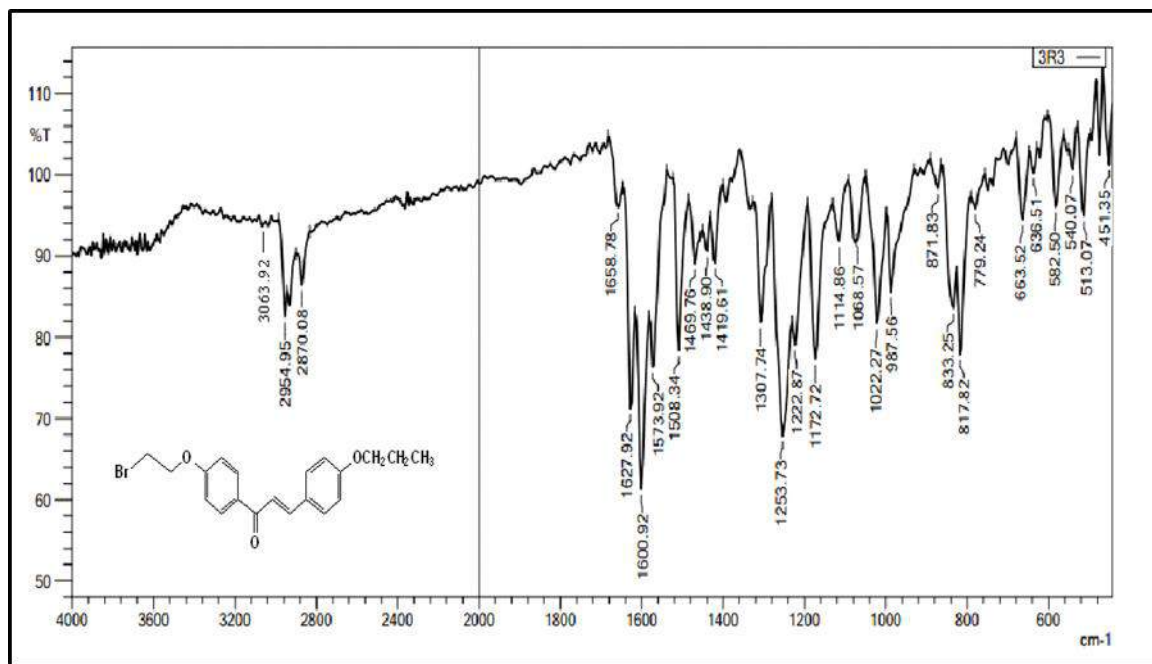
st= stretching ,s=strong, m=medium, w=weak



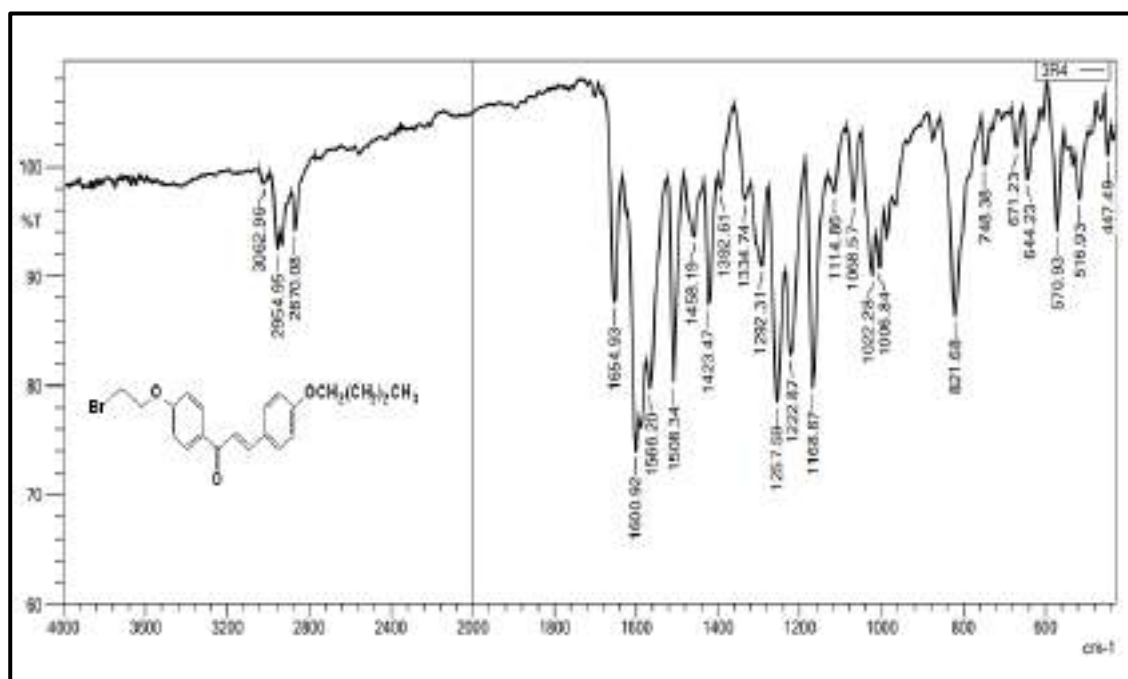
شكل (3-19): طيف تحت الحمراء للمركب 5a



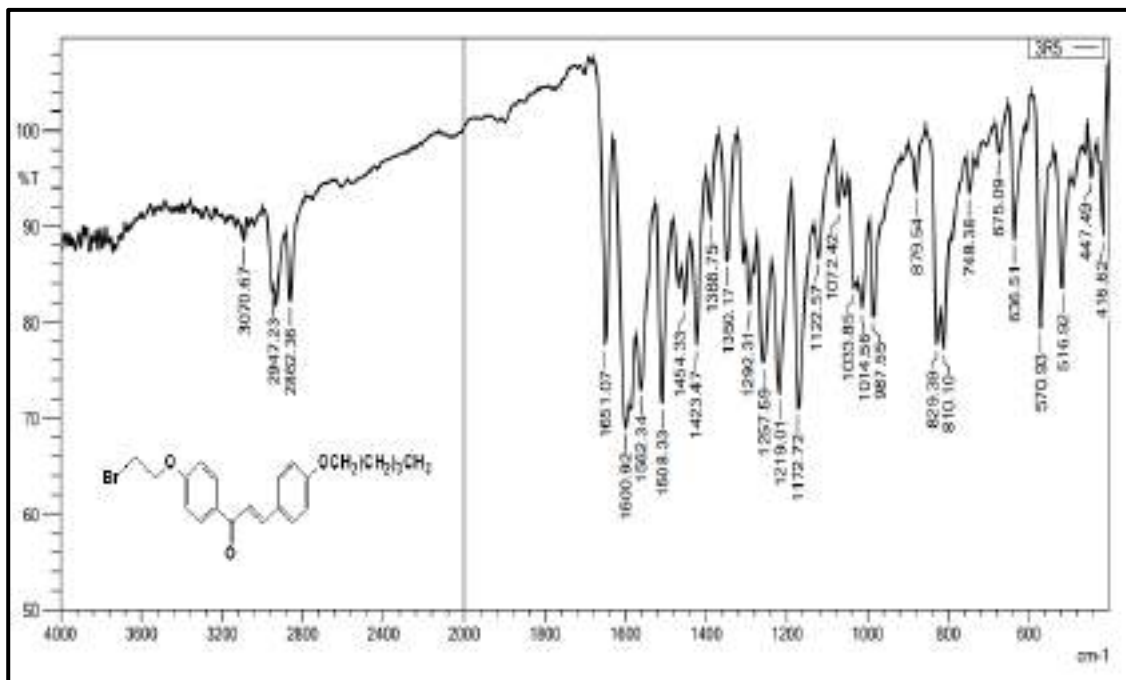
شكل (3-20): طيف تحت الحمراء للمركب 5b



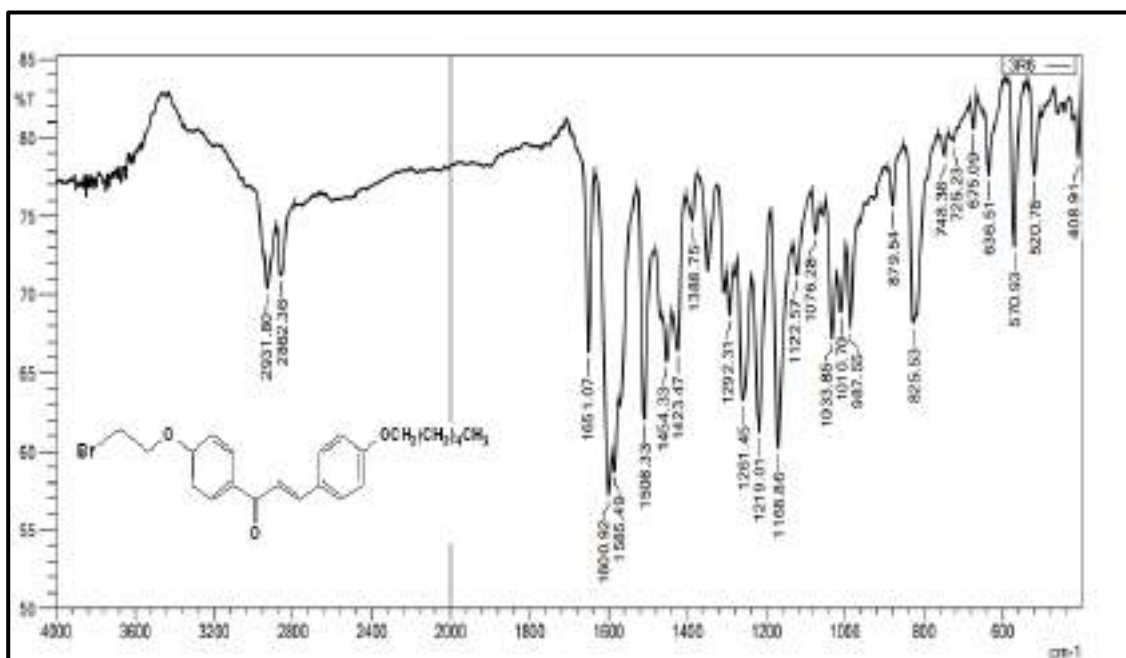
شكل (21-3): طيف تحت الحمراء للمركب 5c



شكل (22-3): طيف تحت الحمراء للمركب 5d

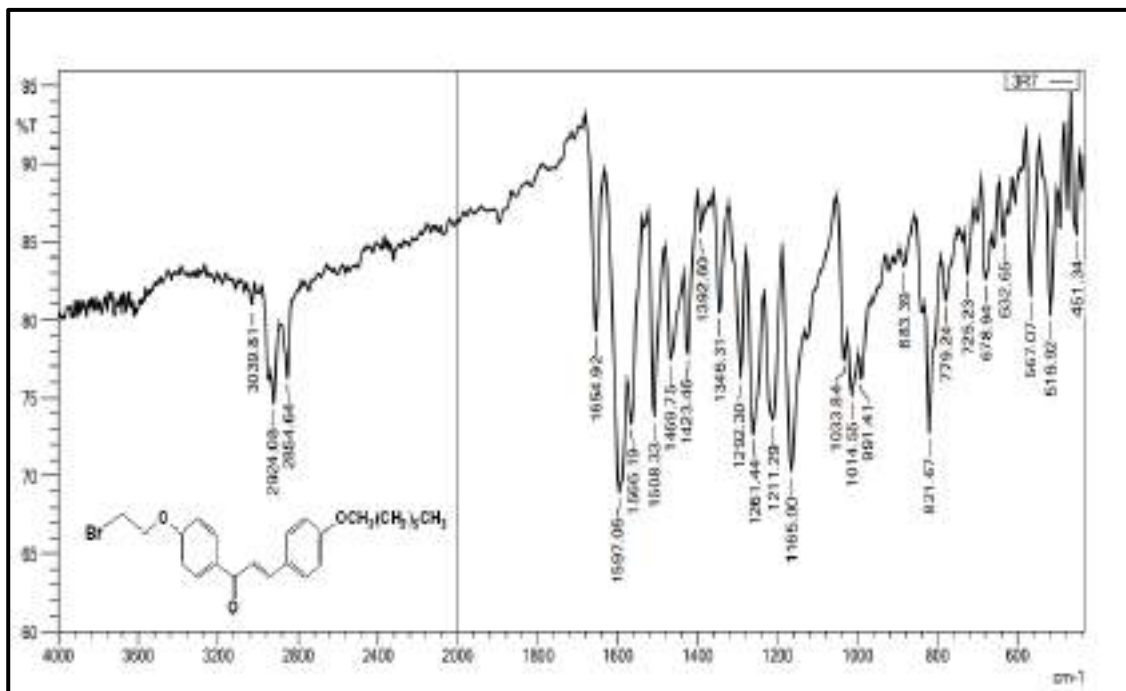


شكل (3-23): طيف تحت الحمراء للمركب 5e

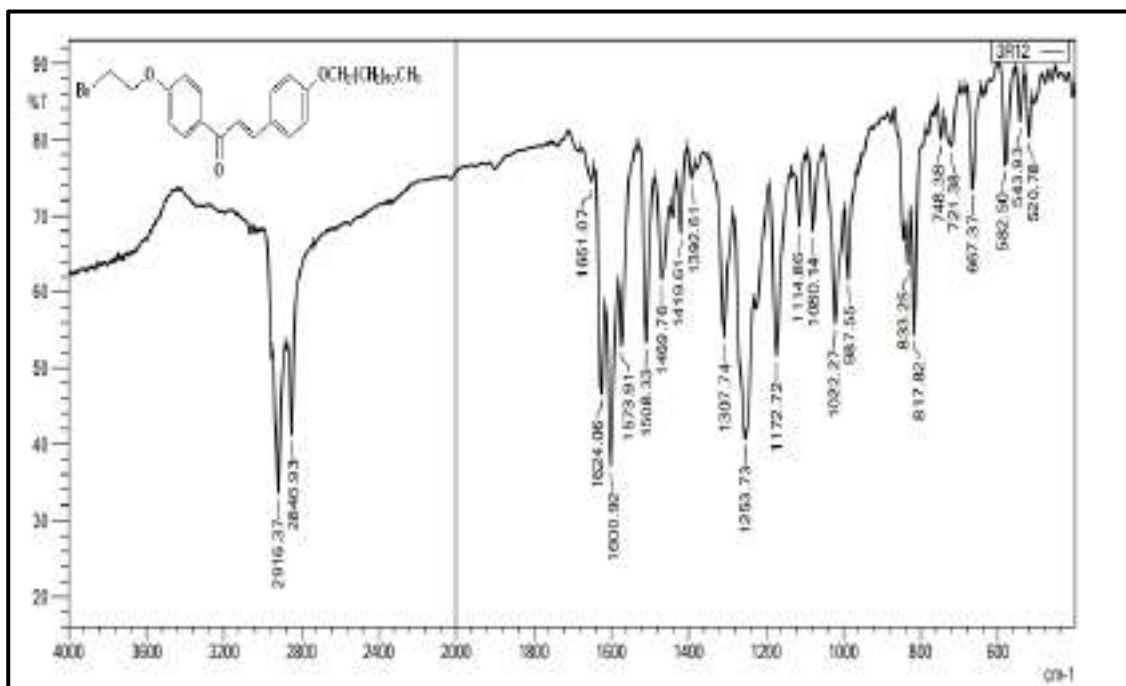


شكل (3-24): طيف تحت الحمراء للمركب 5f





شكل (3-25): طيف تحت الحمراء للمركب 5g



شكل (3-26): طيف تحت الحمراء للمركب 5h

### خامسا : تشخيص الدايمرات البلورية السائلة غير المتماثلة

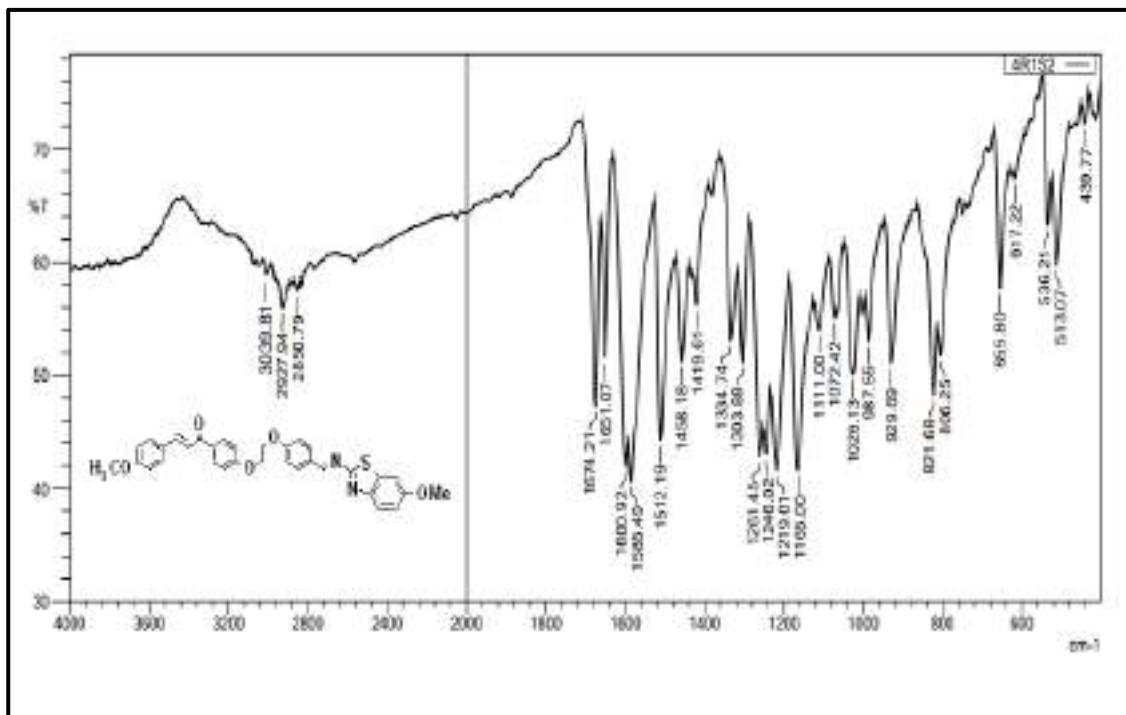
يوضح الجدول (3-5) أهم حزم الامتصاص في أطيف تحت الحمراء لهذه المركبات وكما موضح في الشكل (3-27) حتى (3-37).

يظهر في طيف هذه المركبات حزم امتصاص ضعيفة بين  $3074-3039\text{cm}^{-1}$  تعود للاهتزاز الأتساعي لأصرة C-H الأروماتية، كما يظهر في طيف المركب حزم امتصاص ضعيفة الى قوية تعود للاهتزاز الأتساعي لأصرة C-H المشبعة الأليفاتية ما بين  $2974-2870\text{cm}^{-1}$ ، كذلك ظهرت حزمة امتصاص تعود للأصرة المزدوجة C=C للجالونات ما بين  $1600-1597\text{cm}^{-1}$  التي تتداخل قيمها مع C=N في الطيف وظهرت حزمة امتصاص قوية يتراوح ظهورها ما بين  $1689-1674\text{cm}^{-1}$  تعود للاهتزاز الاتساعي لمجموعة الكاربونيل [112، 113، 116]. إن حزم الامتصاص للاهتزاز الاتساعي التي تعود لمجموعة الشف CH=N ظهرت عند  $1651\text{cm}^{-1}$  [103]. اما بالنسبة للأصرة المزدوجة C=C للحلقة الأروماتية فأنها تُظهر حزم امتصاص قوية تعود للاهتزاز الأتساعي ما بين  $1585-1419\text{cm}^{-1}$  وحزمة الاهتزاز الاتساعي لأصرة C-O و C-N ظهرت ما بين  $1118\text{cm}^{-1}$  و  $1257\text{cm}^{-1}$  على التوالي [114، 117].

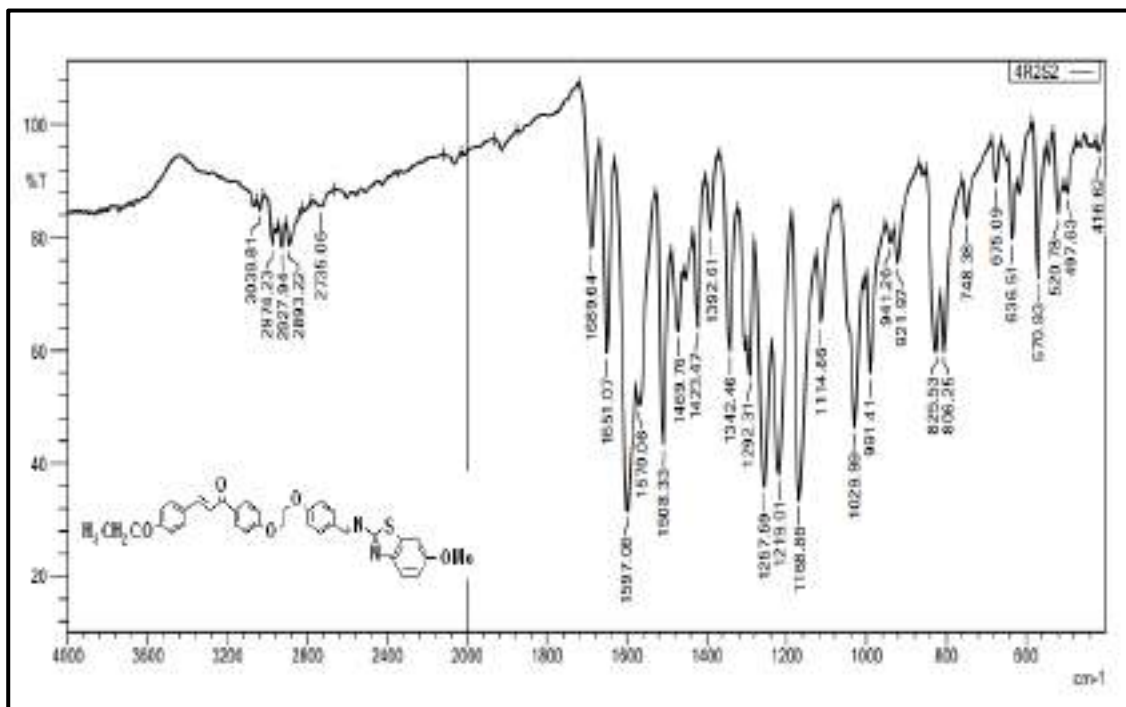
جدول (3-5): أهم حزم الامتصاص في اطياف تحت الحمراء للدايمرات البلورية السائلة غير المتماثلة

رمز المركب	C-Hst. Ar	C-Hst. aliphatic	C=Ost. ketone	CH=Nst.	C=Cst. Olefine	C=Cst. Ar	C-N	C-Ost.
6a	3039(w)	2927-2850(w)	1674(s)	1651(s)	1600(s)	1585-1419(s)	1261(s)	1165(s)
6b	3039(w)	2974-2893(w)	1689(s)	1651(s)	1597(s)	1570-1423(s)	1257(s)	1114(s)
6c	3070(w)	2954-2866(w)	1689(s)	1651(s)	1600(s)	1570-1423(s)	1253(s)	1118(s)
6d	3062(w)	2954-2870(m)	1685(s)	1651(s)	1600(s)	1570-1423(s)	1253(s)	1118(s)
6e	3070(w)	2931-2854(m)	1689(s)	1651(s)	1600(s)	1566-1423(s)	1253(s)	1114(s)
6f	3074(w)	2935-2866(m)	1689(s)	1651(s)	1600(s)	1566-1423(s)	1257(s)	1114(s)
6g	3070(w)	2935-2850(m)	1689(s)	1651(s)	1600(s)	1566-1423(s)	1253(s)	1114(s)
6h	3070(w)	2916-2850(s)	1689(s)	1651(s)	1600(s)	1573-1419(s)	1257(s)	1114(s)
7a	3039(w)	2935-2850(m)	1689(s)	1651(s)	1600(s)	1566-1423(s)	1253(s)	1114(s)
7b	3039(w)	2935-2850(m)	1689(s)	1651(s)	1600(s)	1566-1423(s)	1253(s)	1114(s)
7c	3074(w)	2935-2850(m)	1689(s)	1651(s)	1600(s)	1566-1423(m)	1257(s)	1118(s)

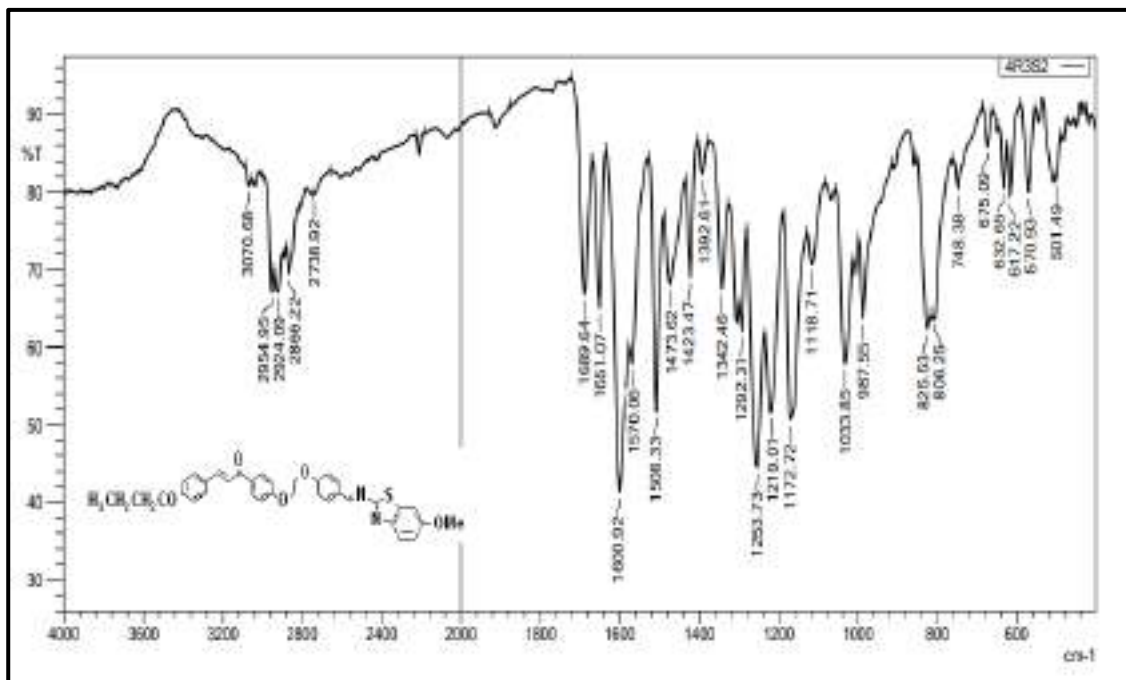
st= stretching , w=weak, s=strong, m=medium,



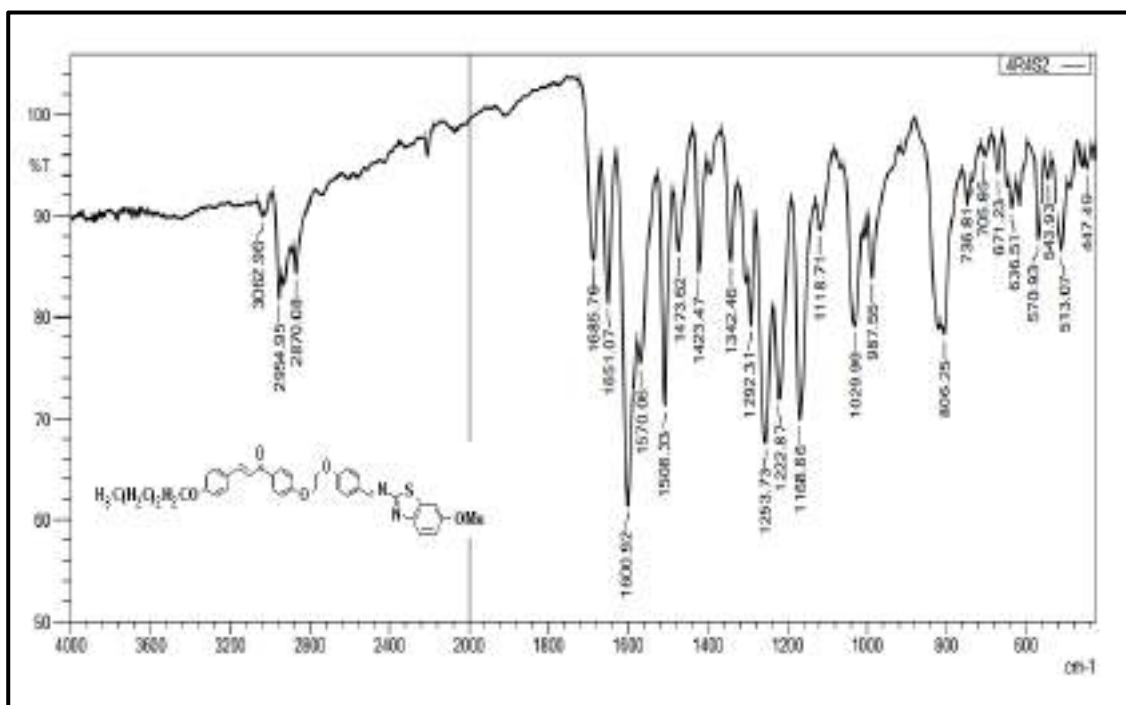
شكل (3-27): طيف تحت الحمراء للمركب 6a



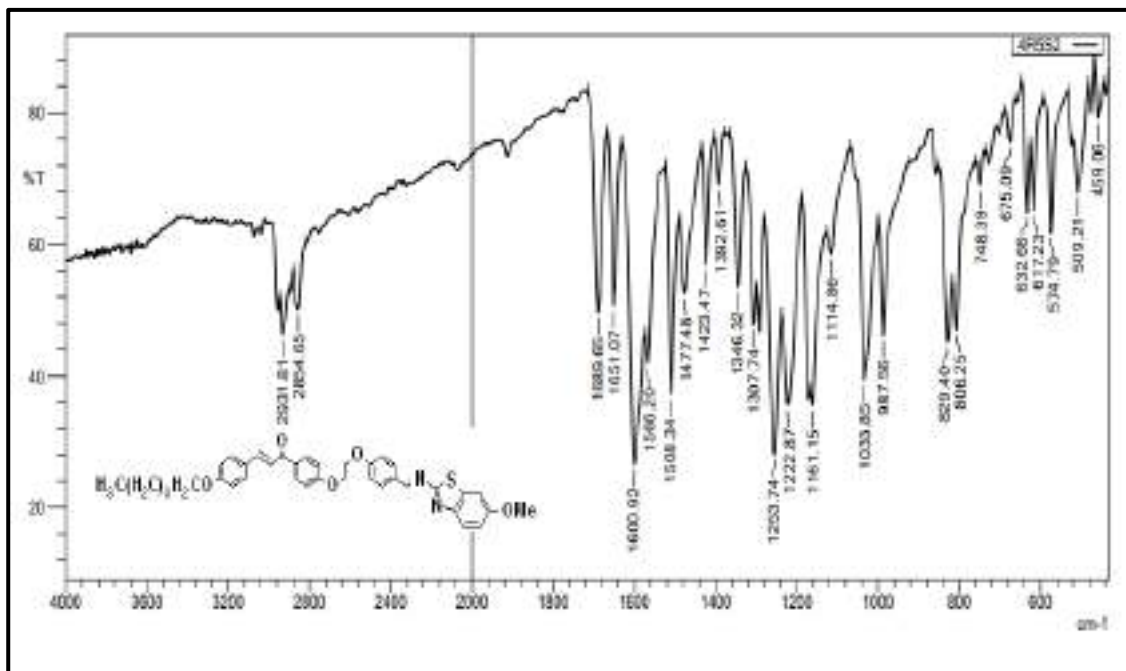
شكل (3-28): طيف تحت الحمراء للمركب 6b



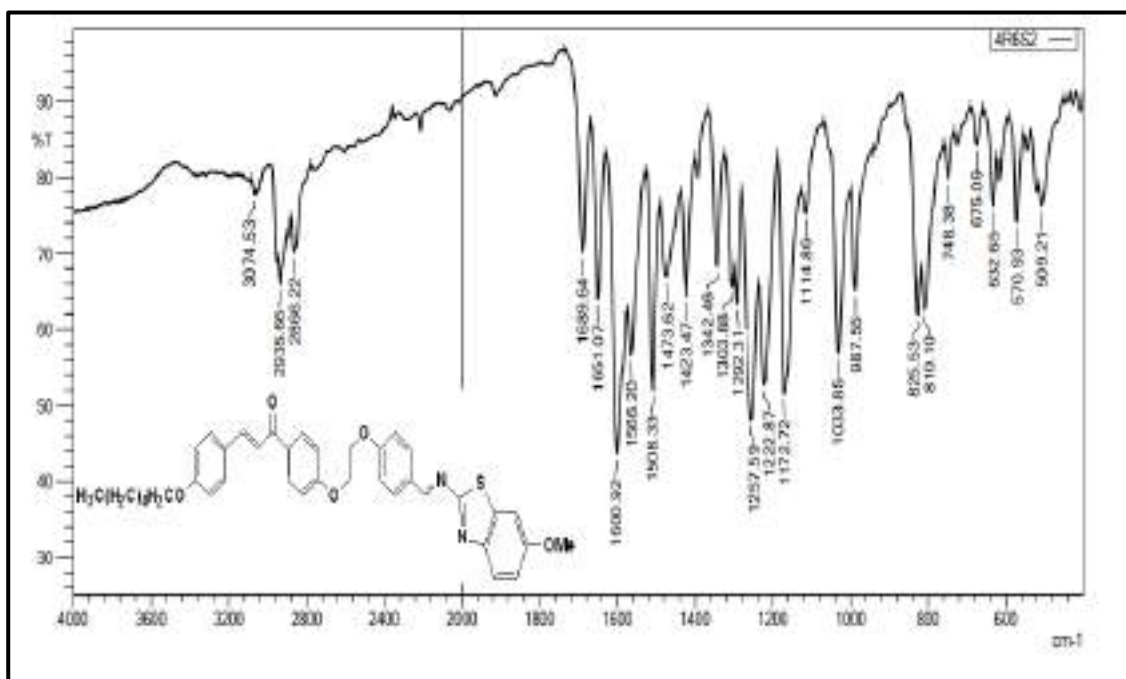
شكل (3-29): طيف تحت الحمراء للمركب 6c



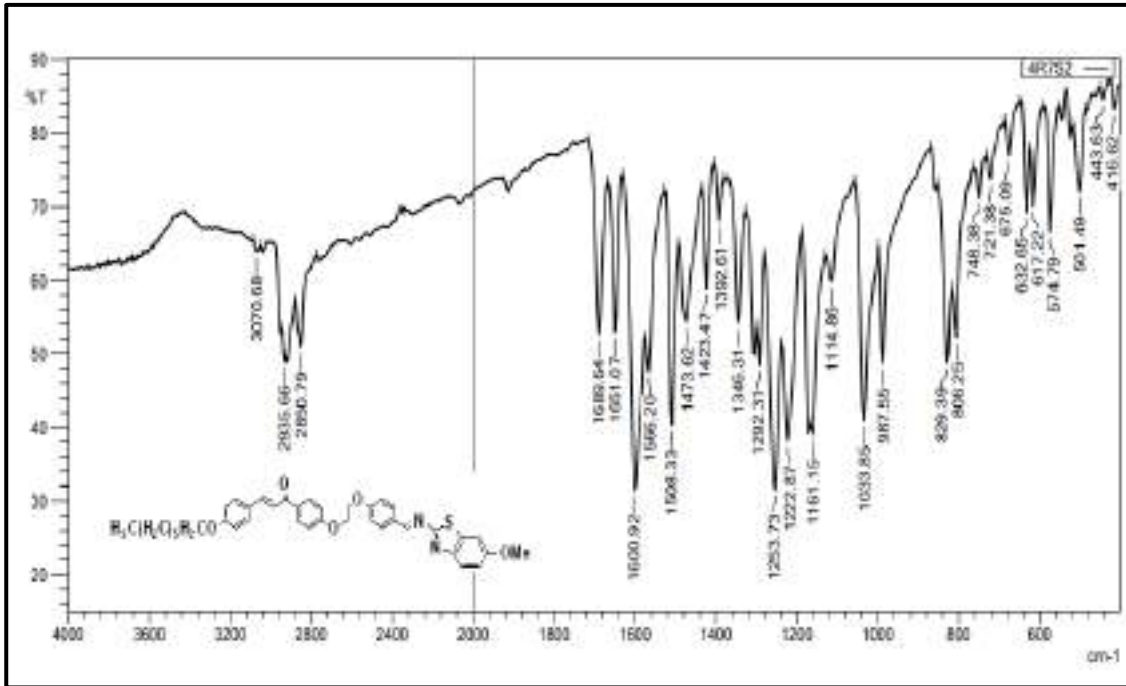
شكل (3-30): طيف تحت الحمراء للمركب 6d



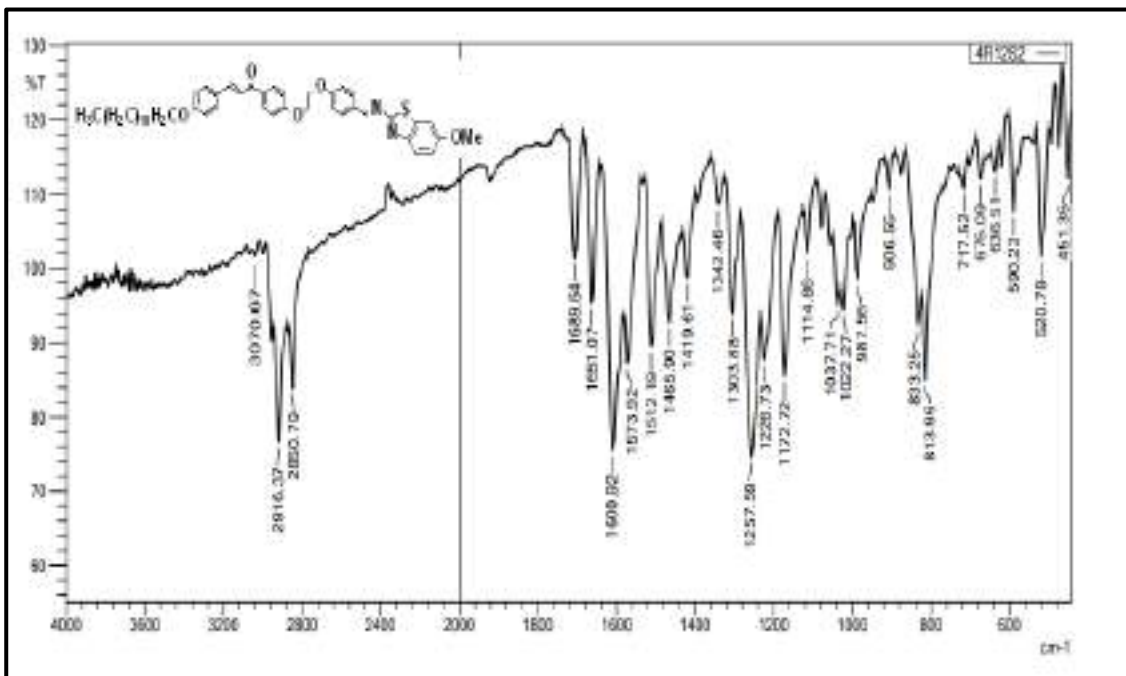
شكل (31-3): طيف تحت الحمراء للمركب 6e



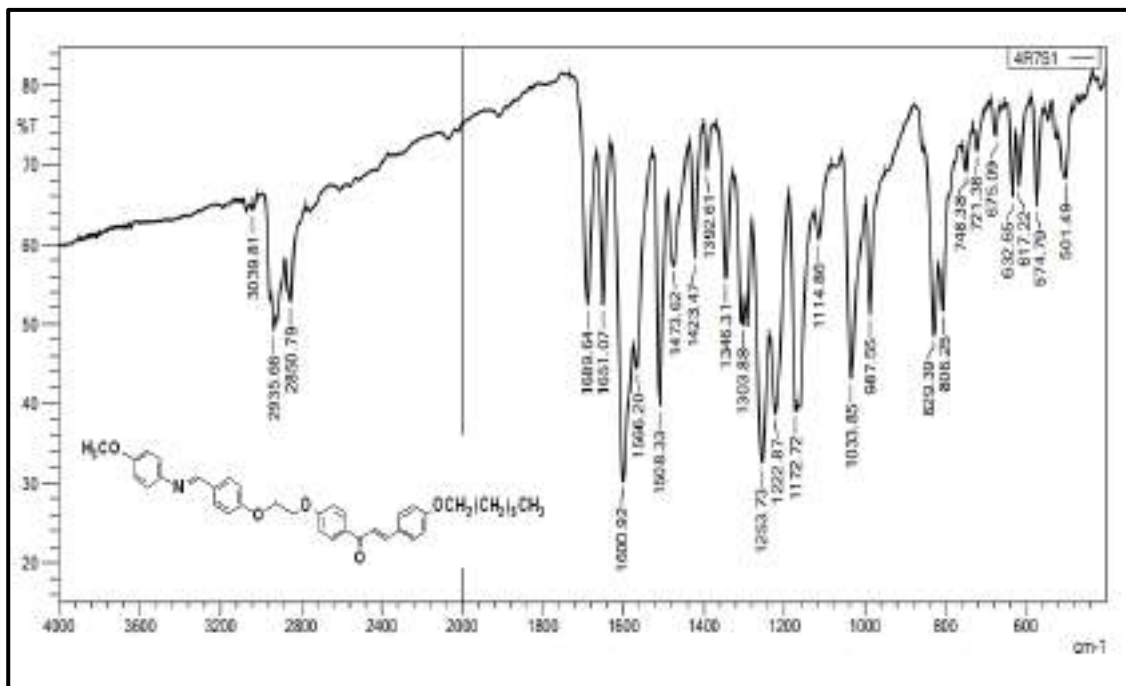
شكل (32-3): طيف تحت الحمراء للمركب 6f



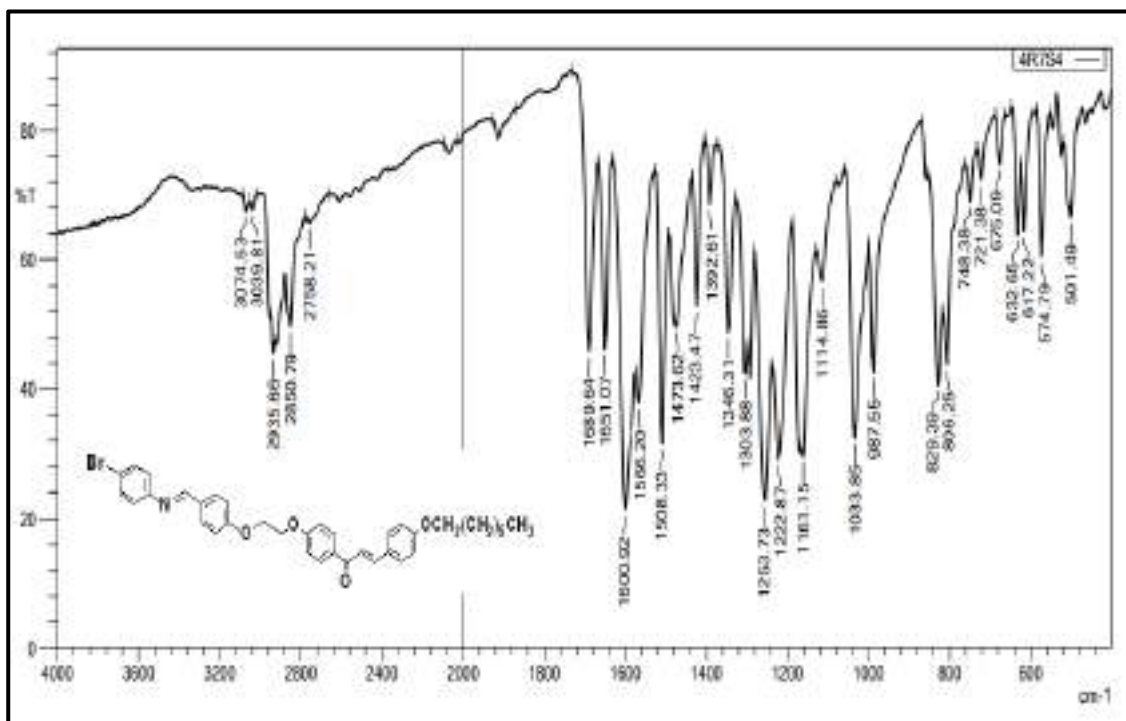
شكل (33-3): طيف تحت الحمراء للمركب 6g



شكل (34-3): طيف تحت الحمراء للمركب 6h

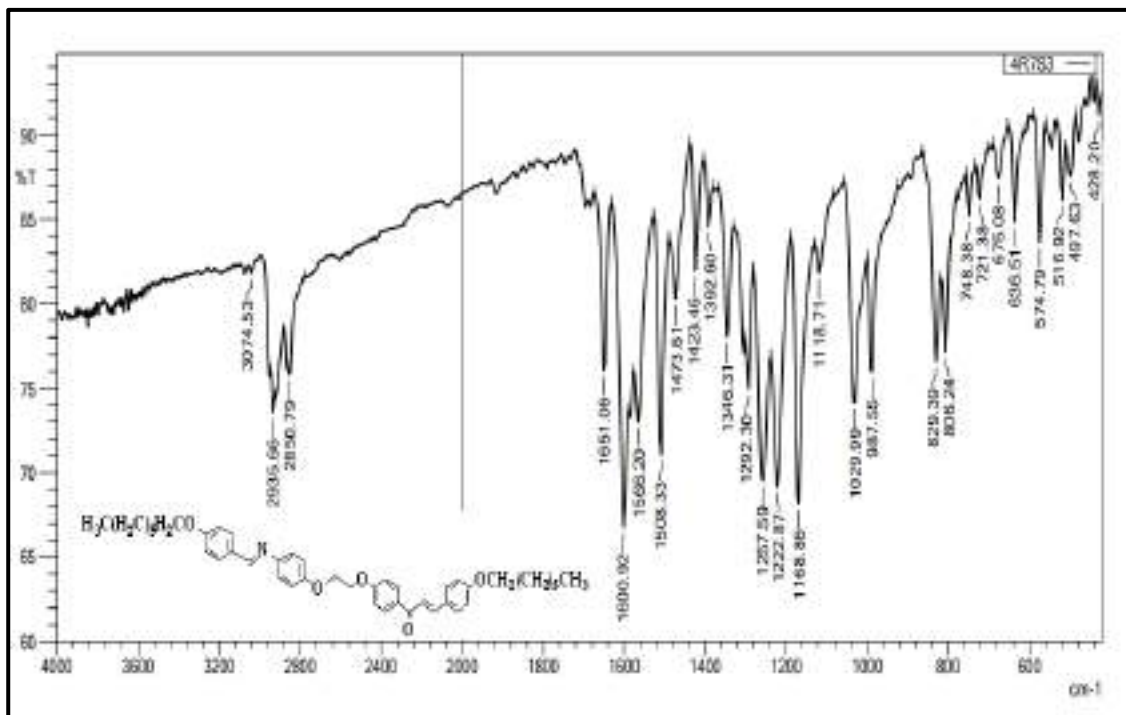


شكل (35-3): طيف تحت الحمراء للمركب 7a



شكل (36-3): طيف تحت الحمراء للمركب 7b





شكل (37-3): طيف تحت الحمراء للمركب 7c

### 3-2-1 أطيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون $^1\text{H-NMR}$

شخصت معظم المركبات المحضرة بواسطة مطيافية الرنين النووي المغناطيسي للبروتون  $^1\text{H-NMR}$ ، باستخدام  $\text{CDCl}_3$  و  $\text{DMSO-d}_6$  كمذيبات. والجدول (6-3) يوضح الازاحات الكيميائية لبروتونات بعض المركبات المحضرة وكما توضح الاشكال من (38-3) الى (56-3).

أظهر طيف المركب **3b** اشارة احادية تعود الى بروتون مجموعة (-CHO,1H) عند 10.13ppm، كما ظهرت مجموعة اشارات في المنطقة الاروماتية ما بين 7.99-7.10ppm، و اشارة رباعية تعود الى (-CH<sub>2</sub>,2H) عند 4.14-4.01ppm وأشاره ثلاثية تعود الى (-CH<sub>3</sub>,3H) عند 1.38-1.33ppm.<sup>[110, 21]</sup>

أجريت تحاليل الرنين النووي المغناطيسي لبعض الجالكونات المحضرة لغرض تعزيز تشخيص هذه الجالكونات، حيث أظهرت النتائج وجود بعض الحزم المشتركة في جميع اطيف الجالكونات، وتشير الاشكال (39-3) - (41-3) الى اطيف الرنين النووي

## الفصل الثالث..... النتائج والمناقشة

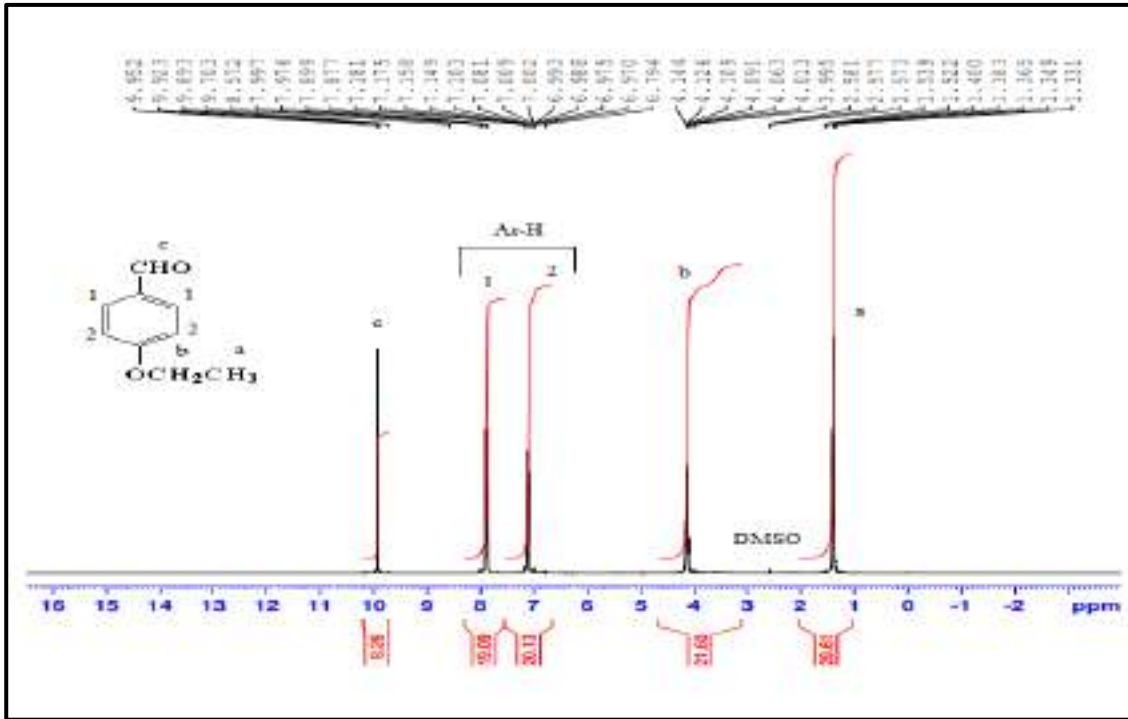
المغناطيسي لبعض الجالكونات المحضرة. نلاحظ اشارة احادية تعود الى البروتونات الفينولية عند المدى 10.42ppm للمركب **4a** و 6.87-6.63ppm للمركبات **4g** و **4h** ، كما ظهرت اشارة متعددة تعود الى بروتونات الحلقة الاروماتية وبروتونات الاصرة المزدوجة (البروتونات الاوليفينية ) حيث تقع هذه الحزمة عند المدى 8.09-6.93ppm، وعند دراسة الطيف العائد لكل جالكون نلاحظ وجود اشارات خاصة تعود الى المجاميع الأليفاتية والخاصة بكل جالكون [118، 119]. أظهرت اطياف المركبات **5a** و **5g** و **5h** اشارة ثلاثية تعود الى بروتونات مجموعة (OCH<sub>2</sub>) عند 4.43-4.39ppm وبروتونات مجموعة (BrCH<sub>2</sub>) عند 3.73-3.69ppm [98]. مما يشير صحة التراكيب الكيميائية المتوقعة للمركبات المحضرة **5a-5h**.

أظهرت اطياف قواعد شف اشارة احادية تعود الى بروتون مجموعة CH=N عند 8.98- 8.47ppm. أظهرت اطياف الدايمرات البلورية السائلة اشارة احادية تعود الى بروتونات مجموعة CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> عند المدى 4.51-4.36ppm و اشارة احادية تعود الى بروتون مجموعة CH=N عند المدى 9.94-9.82ppm [120، 121]، كما ظهرت مجموعة اشارات في المنطقة الاروماتية ما بين 8.20-6.89ppm في جميع المركبات المحضرة. تضمنت جميع أطياف المركبات المحضرة اشارات متعددة و اشارات احادية تعود الى البروتونات الاليفاتية كما يوضح الجدول (3-6) الاتي:

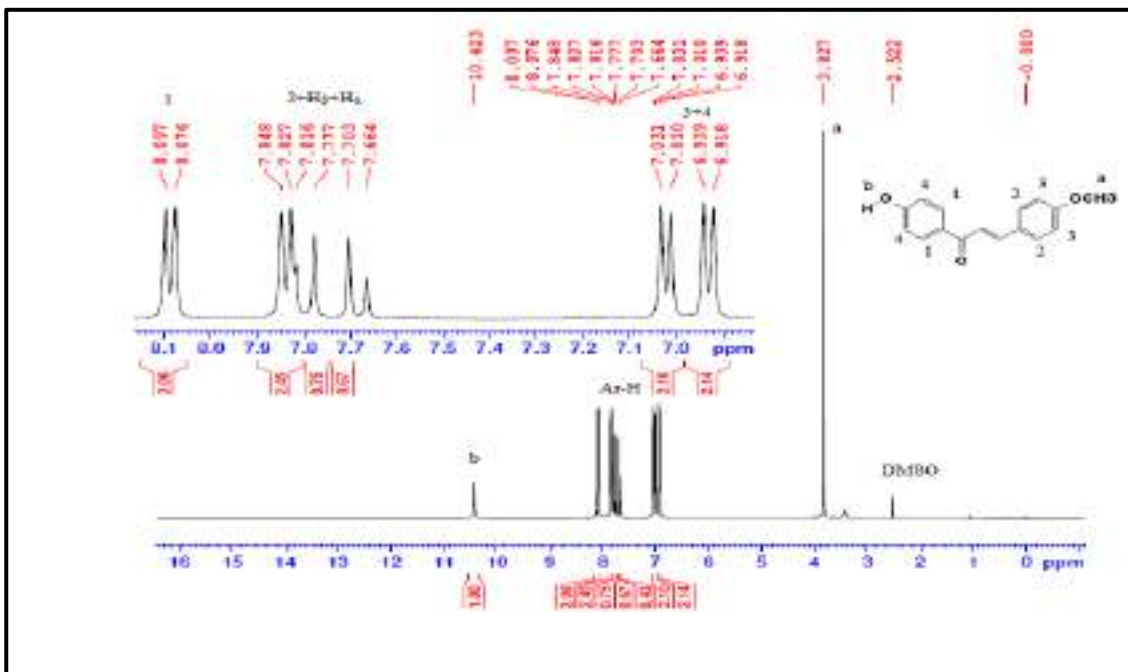
جدول (3-6): الازاحات الكيميائية للبروتونات في المركبات المحضرة.

المركب	الازاحة الكيميائية ppm
3b	10.13(s,1H,c), 7.99-7.87(d,2H,Ar-H <sub>1</sub> ),7.18-7.10(d,2H,Ar-H <sub>2</sub> ) 4.14-4.01(q,2H,b),1.38-1.33(t,3H,a).
4a	10.42(s,1H,OH,b), 8.09-8.07(d, 2H,ArH <sub>1</sub> ), 7.84-7.82(d,2H,ArH <sub>2</sub> ), 7.81-7.77(d,1H, Olefinic H <sub>β</sub> ),7.70-7.66(d,1H, Olefinic H <sub>α</sub> ),7.03-7.0 (d,2H,ArH <sub>3</sub> ), 6.93-6.91(d,2H,Ar-H <sub>4</sub> ), 3.82(s,3H, OCH <sub>3</sub> ,a), 2.52 (DMSO).
4g	8.01-7.98 (d,2H,ArH <sub>1</sub> ), 7.81- 7.77(d,1 H, Olefinic H <sub>β</sub> ), 7.59-7.57 (d,2H,ArH <sub>2</sub> ),7.45-7.41(d,1H, Olefinic H <sub>α</sub> ), 6.97-6.91(m, 4H,ArH <sub>3+4</sub> ), 6.63(s, 1H,OH,f), 4.01-3.98(t,2H,Ar-OCH <sub>2</sub> ,e),1.83-1.76(q,2H, Ar-O-C-CH <sub>2</sub> ,d), 1.49-1.42(q,2H,c), 1.37-1.31(m,6H,3×CH <sub>2</sub> ,b), 0.91-0.88(t,3H,CH <sub>3</sub> ,a).
4h	8.05-8.02(d,2H,Ar <sub>1</sub> ),7.86-7.81(d,1H,Olefinic H <sub>β</sub> ),7.62-7.60(d,2H, Ar <sub>2</sub> ), 7.50-7.45(d,1H, Olefinic H <sub>α</sub> ), 7.05-6.93(m,4H ArH <sub>3+4</sub> ), 6.87 (s,1H,OH,f),4.05-4.00(t,2H,Ar-OCH <sub>2</sub> ,e),1.88-1.78(q,2H, Ar-O-C-CH <sub>2</sub> ,d),1.52-1.47(q,2H, Ar-O-C-C-CH <sub>2</sub> ,c),1.39-1.35(m,16H,8×CH <sub>2</sub> , b), 0.94-0.90(t,3H,CH <sub>3</sub> ,a).
5a	8.10-8.06(d,2H,Ar-H <sub>1</sub> ),7.85-7.80(d,1H,OlefinicH <sub>β</sub> ),7.67-7.65(d,2H,Ar-H <sub>2</sub> ),7.48-7.43 (d,1H,OlefinicH <sub>α</sub> ),7.04-6.96(m,4H,Ar-H <sub>3+4</sub> ),4.43-4.39(t,2H,OCH <sub>2</sub> ,c),3.90(s,3H,OCH <sub>3</sub> ,b), 3.73-3.69(t,2H, BrCH <sub>2</sub> ,a).
5g	8.09-8.06(d,2H,Ar-H <sub>1</sub> ),7.85-7.80(d,1H,OlefinicH <sub>β</sub> ),7.64-7.61(d,2H,Ar-H <sub>2</sub> ),7.48-7.43 (d,1H,OlefinicH <sub>α</sub> ),7.04-6.95(m,4H,Ar-H <sub>3+4</sub> ),4.43-4.39(t,2H,OCH <sub>2</sub> ,g),4.06-4.01(t,2H,OCH <sub>2</sub> ,f), 3.73-3.69 (t,2H,BrCH <sub>2</sub> , e),1.88-1.79(q,2H,Ar-O-C-CH <sub>2</sub> ,d),1.50-1.45(d,2H,c),1.40-1.30 (m,6H, 3×CH <sub>2</sub> ,b), 0.96-0.92(t,3H,CH <sub>3</sub> ,a).
5h	8.08-8.06(d,2H,Ar-H <sub>1</sub> ),7.84-7.97(d,1H,OlefinicH <sub>β</sub> ),7.64-7.61(d,2H,Ar-H <sub>2</sub> ),7.48-7.42 (d,1H,OlefinicH <sub>α</sub> ),7.04-6.94(m,4H,Ar-H <sub>3+4</sub> ),4.43-4.39(t,2H,OCH <sub>2</sub> ,g),4.06-4.01(t,2H,OCH <sub>2</sub> ,f) 3.73-3.69(t,2H,BrCH <sub>2</sub> ,e), 1.88-1.79(q,2H,Ar-O-C-CH <sub>2</sub> ,d),1.52-1.29(m,18H, 9×CH <sub>2</sub> ,c+b),0.94-0.90(t, 3H,CH <sub>3</sub> ).
1	10.59(s,1H,OH,c), 8.98(s,1H,CH=N,b), 7.95-7.93(d,2H,Ar-H <sub>1+1'</sub> ), 7.80-7.78(d,1H,Ar-H <sub>2</sub> ),7.62-7.61(d,1H,Ar-H <sub>3</sub> ),7.10-7.07 (d,1H,Ar-H <sub>4</sub> ),6.96-6.94(d,2H,Ar-H <sub>5+5'</sub> ),3.84(s,3H,OCH <sub>3</sub> ,a).
2a	10.08(s,1H,OH,c), 8.47(s,1H,CH=N,b), 7.76-7.74(d,2H,Ar-H <sub>1+1'</sub> ), 7.23-7.21 (d,2H,Ar-H <sub>2,2'</sub> ), 6.96-6.94(d,2H,Ar-H <sub>3,3'</sub> ), 6.89-6.87 (d,2H,Ar-H <sub>4,4'</sub> ), 3.76(s,3H,OCH <sub>3</sub> ,a).
6a	9.94(s,1H,CH=N,c), 8.12-8.06(d,2H,Ar-H <sub>1</sub> ), 7.93-7.87(d,2H, Ar-H <sub>2</sub> ), 7.85-7.80(d,1H, Olefinic H <sub>β</sub> ), 7.66-7.65(d,2H, Ar-H <sub>3</sub> ), 6.63-6.61(d,2H,Ar-H <sub>4</sub> ), 7.49-7.44(d,1H, Olefinic H <sub>α</sub> ), 7.13-7.04(m,7H, Ar-H <sub>5+6+7+8</sub> ), 4.48(s,4H,b), 3.89(s,6H,a).
6b	9.90(s,1H,CH=N,e),8.20-8.17(d,2H,Ar-H <sub>1</sub> ),7.93-7.90(d,2H,Ar-H <sub>2</sub> ),7.89-7.86 (d,1H,OlefinicH <sub>β</sub> ), 7.84-7.81(d,4H,Ar-H <sub>3+4</sub> ),7.72-7.67(d,1H,OlefinicH <sub>α</sub> ),7.24-7.00(m,7H,Ar-H <sub>5+6+7+8</sub> ),4.50(s,4H,d), 4.14-4.07(q,2H,OCH <sub>2</sub> ,C),3.44 (s,3H,OCH <sub>3</sub> ,b),1.38-1.34 (t,3H,CH <sub>3</sub> ,a).

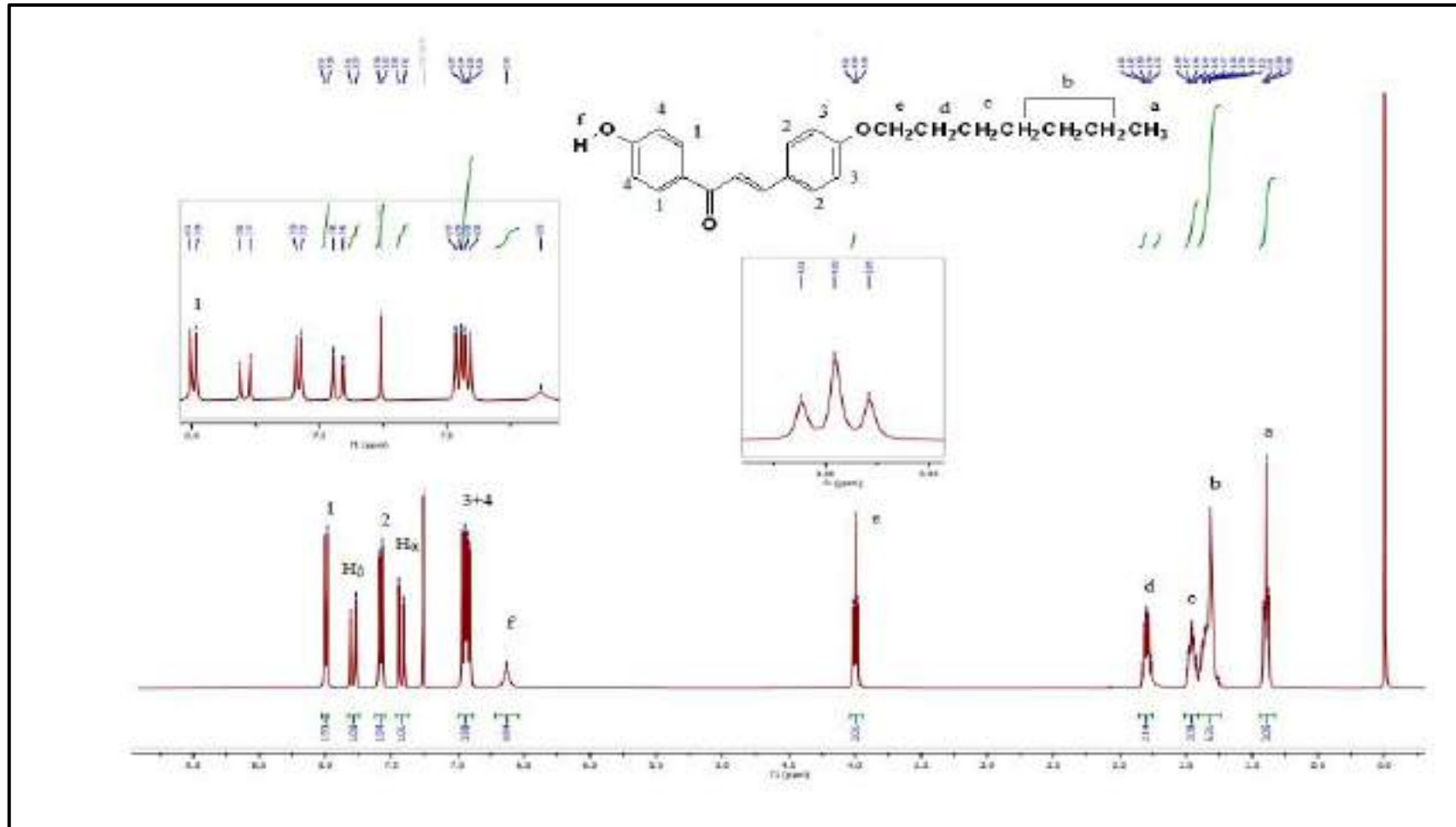
<b>6c</b>	9.94(s,1H,CH=N,f),8.11-8.08(d,2H,Ar-H <sub>1</sub> ),7.92-7.91(d,2H,Ar-H <sub>2</sub> ),7.85-7.61(d,Ar-H <sub>3+4</sub> +OlefinicH <sub>β</sub> ),7.50-7.45(d,1H,OlefinicH <sub>α</sub> ),7.11-6.94(m,7H,Ar-H <sub>5+6+7+8</sub> ),4.48(s,4H,e),4.06(t,2H,OCH <sub>2</sub> ,d), 3.89 (s,3H,OCH <sub>3</sub> ,c), 1.53(m,2H,CH <sub>2</sub> ,b), 1.05-0.92(t,3H, CH <sub>3</sub> , a).
<b>6d</b>	9.90(s,1H,CH=N,g),8.20-8.16(d,2H,Ar-H <sub>1</sub> ),7.93-7.91(d,2H,Ar-H <sub>2</sub> ), 7.90-7.89(d,1H,OlefinicH <sub>β</sub> ), 7.86-7.81(d,4H,Ar-H <sub>3+4</sub> ),7.72-7.69(d,1H,OlefinicH <sub>α</sub> ),7.24-7.00(m,7H,Ar-H <sub>5+6+7+8</sub> ),4.44 (s,4H,f), 4.02-3.99(t,2H,OCH <sub>2</sub> ,e)3.80(s,3H,OCH <sub>3</sub> ,d),1.80-1.76(q,2H,CH <sub>2</sub> ,c)1.47-1.41(q,2H,OCH <sub>2</sub> ,b), 1.00-0.96(t,3H,CH <sub>3</sub> ,a).
<b>6e</b>	9.91(s,1H,CH=N,g),8.21-8.17(d,2H,Ar-H <sub>1</sub> ),7.93-7.90(d,2H,Ar-H <sub>2</sub> ),7.89-7.87(d,1H,Olefinic H <sub>β</sub> ), 7.84-7.82(d,4H,Ar-H <sub>3+4</sub> ),7.73-7.67(d,1H,OlefinicH <sub>α</sub> ),7.24-6.94(m,7H,Ar-H <sub>5+6+7+8</sub> ), 4.51(s,4H,f), 4.07-4.03(t,2H,OCH <sub>2</sub> ,e),3.41(s,3H,OCH <sub>3</sub> ,d),1.77-1.70 (q,2H,CH <sub>2</sub> ,c), 1.43-1.21(m,4H,b), 0.94-0.90(t,3H,CH <sub>3</sub> ,a).
<b>6f</b>	9.91(s,1H,CH=N,g),8.20-8.18(d,2H,Ar-H <sub>1</sub> ),7.94-7.92(d,2H,Ar-H <sub>2</sub> ),7.91-7.90(d,1H,OlefinicH <sub>β</sub> ), 7.87-7.82(d,4H <sub>3+4</sub> ),7.73-7.68(d,1H, OlefinicH <sub>α</sub> ), 7.24-7.01(m,7H,Ar-H <sub>5+6+7+8</sub> ),4.51(s,4H,f),4.07-4.03 (t,2H,OCH <sub>2</sub> ,e),3.39(s,3H,OCH <sub>3</sub> ,d),1.79-1.70(q,2H,CH <sub>2</sub> ,c),1.46-1.25 (m,6H,3×CH <sub>2</sub> ,b),0.92-0.88(t,3H,CH <sub>3</sub> ,a).
<b>6g</b>	9.82(s,1H,CH=N,h),7.98-7.95(d,2H,Ar-H <sub>1</sub> ),7.79-7.73(d,2H,Ar-H <sub>2</sub> ),7.70-7.68(d,1H,OlefinicH <sub>β</sub> ), 7.52-7.44(d,4H,Ar-H <sub>3+4</sub> ),7.37-7.31(d,1H,OlefinicH <sub>α</sub> ),7.00-6.85(m,7H,Ar-H <sub>5+6+7+8</sub> ),4.36(s,4H,g), 3.93-3.91 (t,2H,OCH <sub>2</sub> ,f), 3.40 (s,3H,OCH <sub>3</sub> ,e), 1.74 (q,2H,CH <sub>2</sub> ,d), 1.34-1.29(q,2H,CH <sub>2</sub> ,c),1.26-1.17(m,6H,3×CH <sub>2</sub> ,b),0.84-0.82 (t,3H,CH <sub>3</sub> ,a).
<b>6h</b>	9.91(s,1H,CH=N,h),8.20-8.18(d,2H,Ar-H <sub>1</sub> ),7.94-7.91(d,2H,Ar-H <sub>2</sub> ),7.90-7.87 (d,1H,OlefinicH <sub>β</sub> ), 7.84-7.82(d,4H <sub>3+4</sub> ),7.73-7.68 (d,1H,OlefinicH <sub>α</sub> ),7.24-7.01(m,7H,Ar-H <sub>5+6+7+8</sub> ),4.51(s,4H,g),4.07-4.03 (t,2H,OCH <sub>2</sub> ,f), 3.39(s,3H,OCH <sub>3</sub> ,e), 1.74-1.70(q,2H,CH <sub>2</sub> ,d), 1.46-1.41(q,2H,c),1.39-1.29(m,16H,8×CH <sub>2</sub> ,b),0.94-0.90 (t,3H,CH <sub>3</sub> ,a).
<b>7a</b>	9.90(s,1H,CH=N,h),8.19-8.14(d,2H,Ar-H <sub>1</sub> ),7.92-7.90(d,2H,Ar-H <sub>2</sub> ),7.85-7.82(d,1HOlefinicH <sub>β</sub> ), 7.80-7.72(d,4H,Ar-H <sub>3+4</sub> ), 7.69-7.67(d,1H,OlefinicH <sub>α</sub> ),7.22-6.89(m,8H,Ar-H <sub>5+6+7+8</sub> ), 4.5(s,4H,g), 4.05-4.01(t,2H,f),3.79(s,3H,e),1.73-1.69(q,2H,d),1.45-1.40 (q,2H,c), 1.38-1.23(m,6H,3×CH <sub>2</sub> ,b), 0.90-0.86(t,3H ,a).
<b>7b</b>	9.91(s,1H,CH=N,g),8.20-8.17(d,2H,Ar-H <sub>1</sub> ),7.92-7.90(d,3H,Ar-H <sub>2</sub> +OlefinicH <sub>β</sub> ),7.86-7.81 (d,4H,Ar-H <sub>3+4</sub> ),7.73-7.67(d,1H,OlefinicH <sub>α</sub> ),7.23-7.00(m,8H,Ar-H <sub>5+6+7+8</sub> ),4.51(s,4H,f),4.07-4.03(t,2H,OCH <sub>2</sub> ,e), 1.74(q,2H,d),1.34(q,2H,c),1.29-1.17(m,6H,3×CH <sub>2</sub> ,b),0.91 (t,3H,CH <sub>3</sub> ,a).
<b>7c</b>	9.90(s,1H,CH=N,f),8.20-8.17(d,2H,Ar-H <sub>1</sub> ),7.93-7.90(d,2H,Ar-H <sub>2</sub> ), 7.89-7.86(d,1H, Olefinic H <sub>β</sub> ), 7.84-7.81(d,4H, Ar-H <sub>3+4</sub> ), 7.72-7.67(d,1H, Olefinic H <sub>α</sub> ), 7.24-7.00(m,8H, Ar-H <sub>5+6+7</sub> ), 4.50(s,4H,e), 4.07-4.03(t, 4H, 2×CH <sub>2</sub> , d), 1.75(q,4H,2×CH <sub>2</sub> ,c), 1.30(m,16H, 8×CH <sub>2</sub> ,b), 0.89(t,6H, 2×CH <sub>3</sub> ,a).



شكل (38-3): طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون  $^1\text{H-NMR}$  للمركب **3b** في ( $\text{DMSO-d}_6$ )

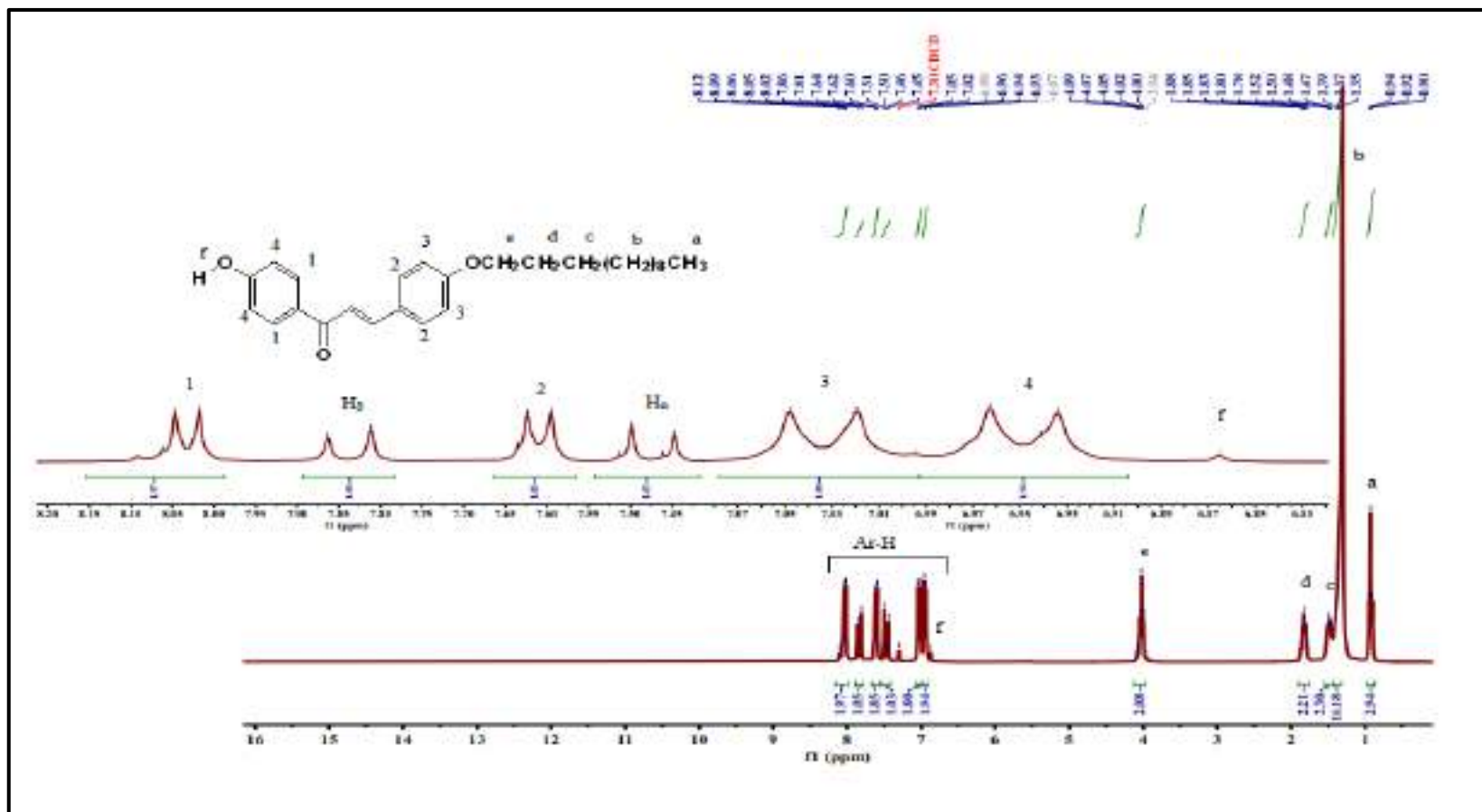


شكل (39-3): طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون  $^1\text{H-NMR}$  للمركب **4a** في ( $\text{DMSO-d}_6$ )

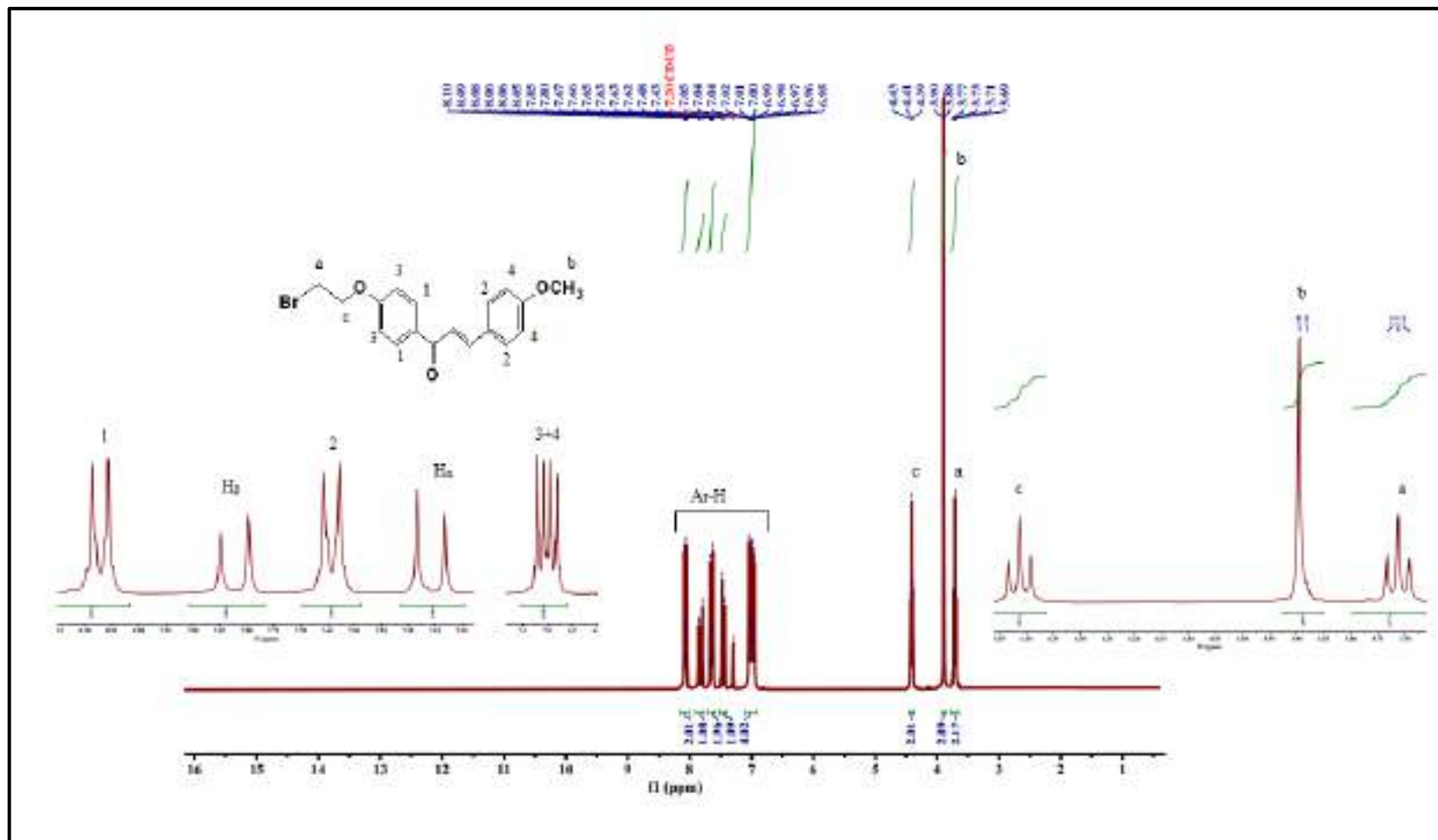


شكل (3-4): طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون  $^1\text{H-NMR}$  للمركب **4g** في  $\text{CDCl}_3$

الفصل الثالث ..... النتائج والمناقشة

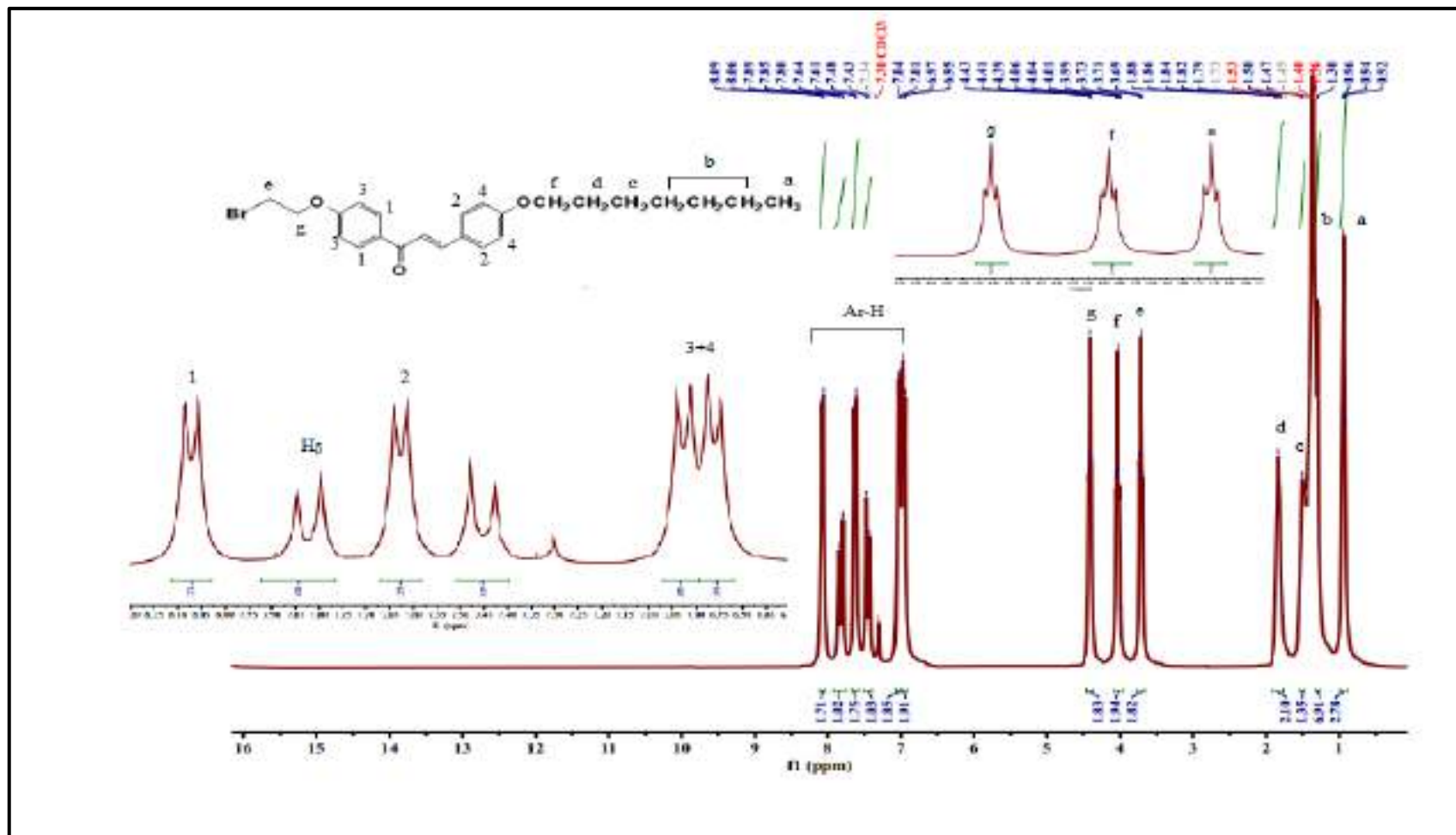


شكل (3-4): طيف الرنين النووي للبروتون  $^1\text{H-NMR}$  للمركب **4h** في  $\text{CDCl}_3$ .

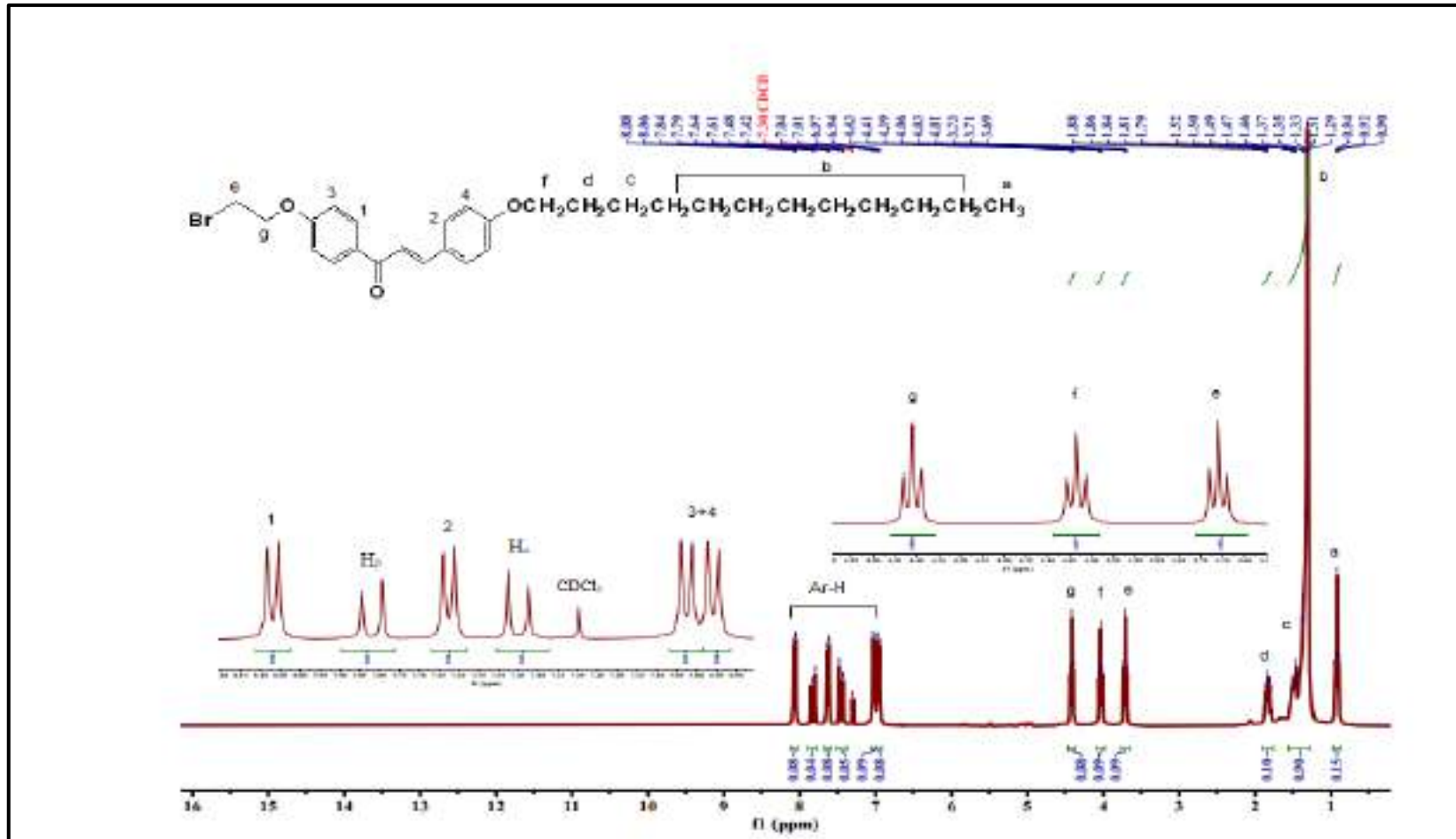


شكل (3-42): طيف الرنين النووي للبروتون  $^1\text{H-NMR}$  للمركب **5a** في  $\text{CDCl}_3$

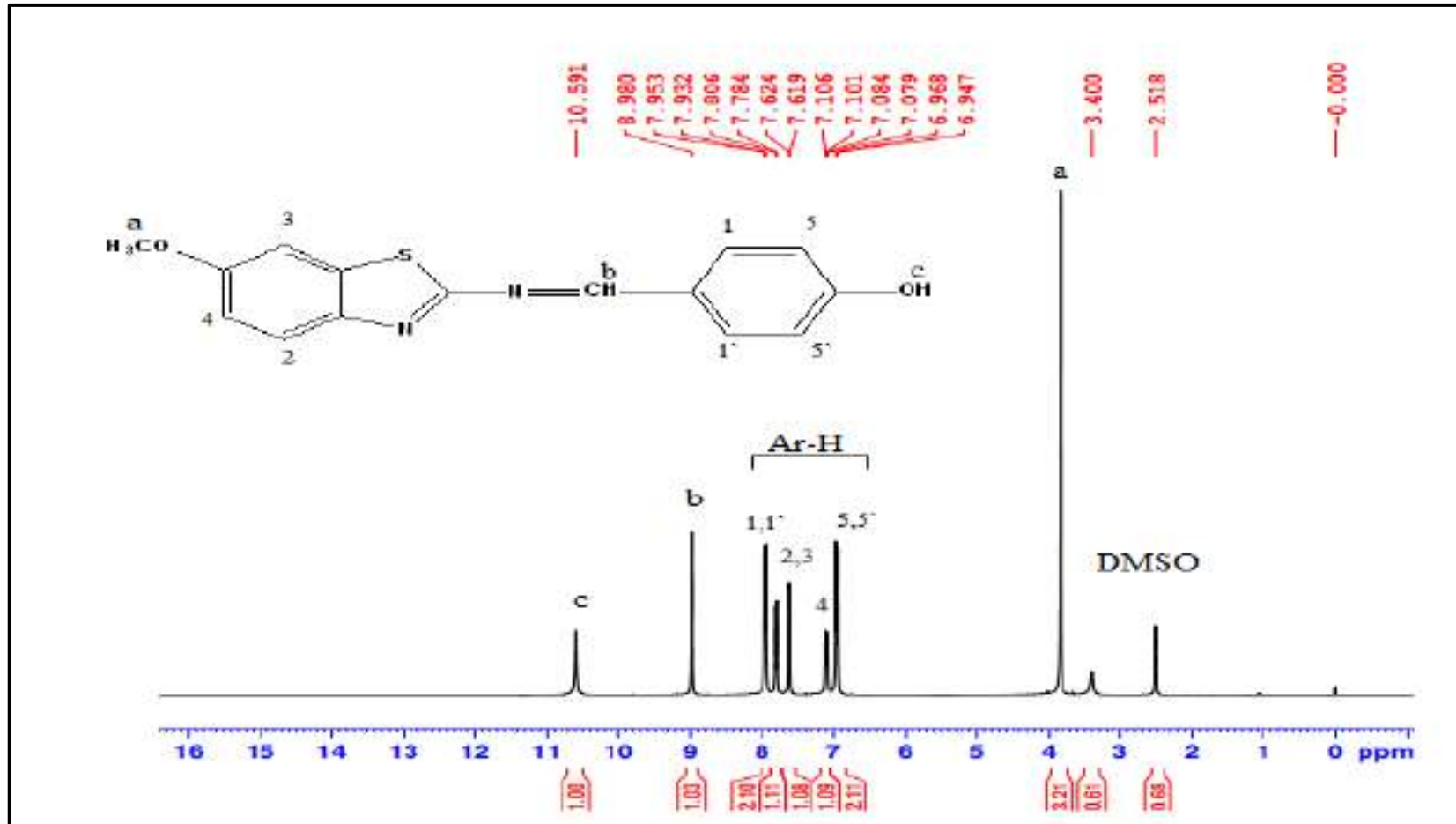




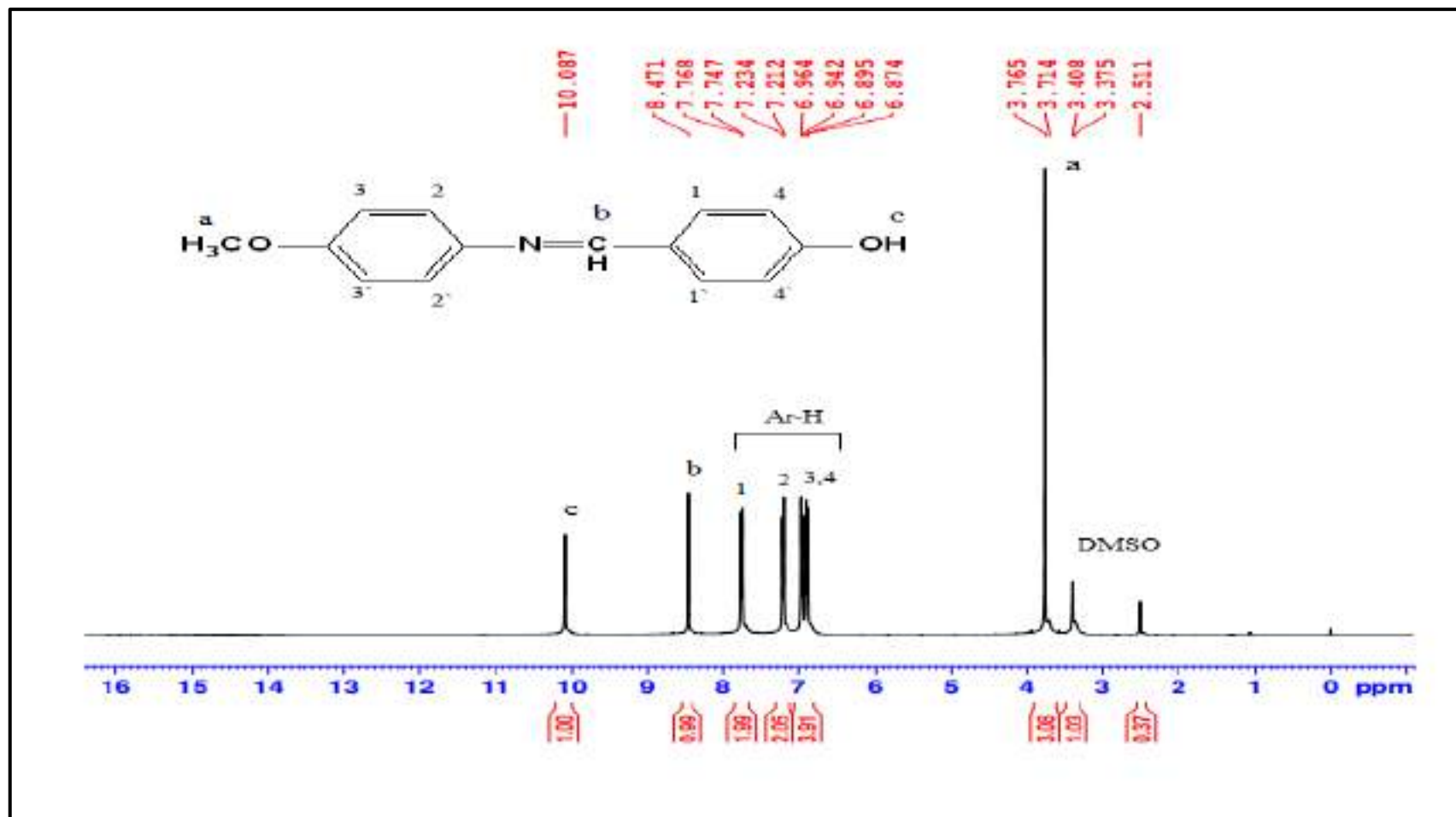
شكل (3-43): طيف الرنين النووي للبروتون  $^1\text{H-NMR}$  للمركب 5g في  $(\text{CDCl}_3)$



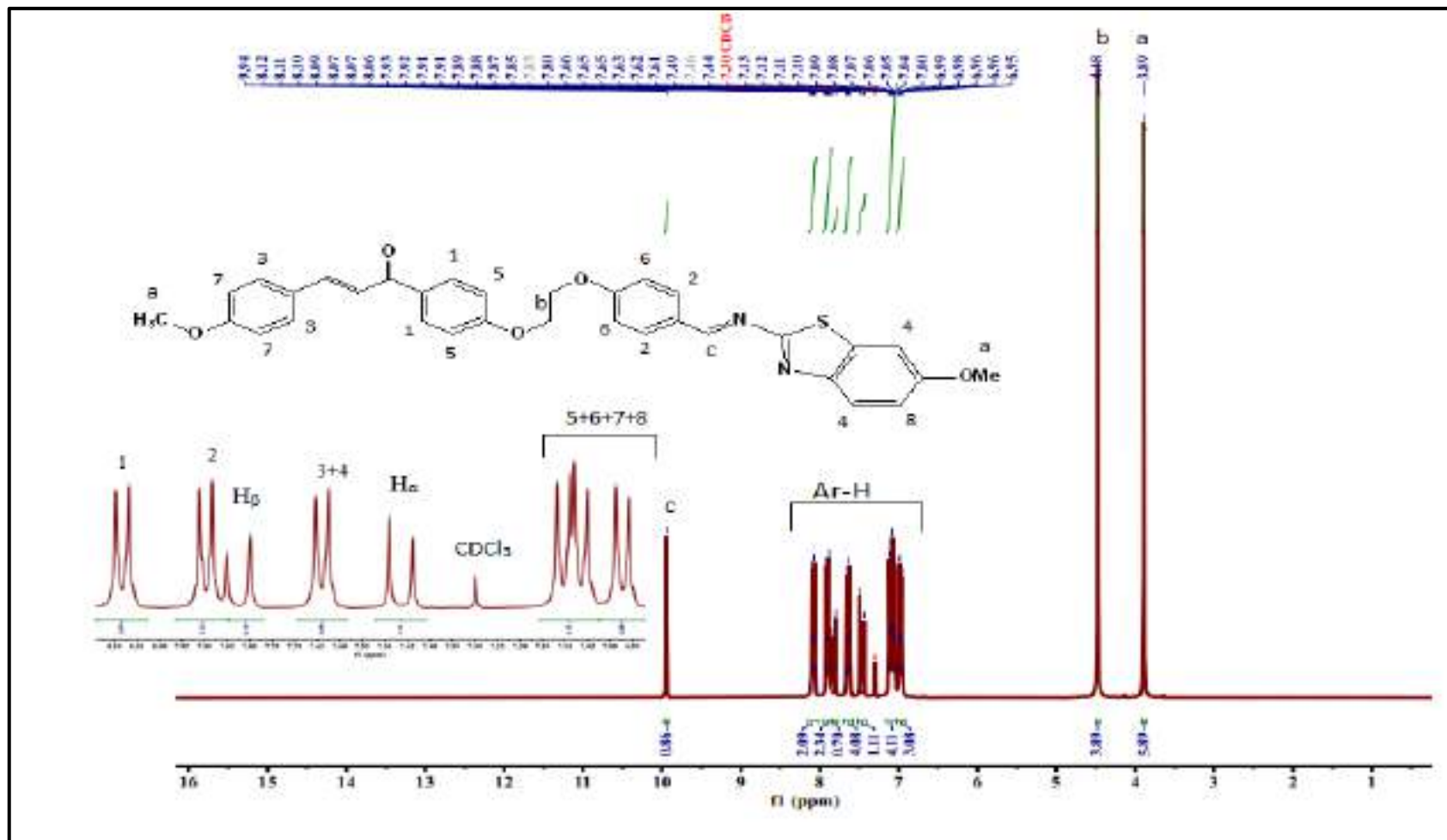
شكل (3-44): طيف الرنين النووي للبروتون <sup>1</sup>H-NMR للمركب 5h في (CDCl<sub>3</sub>)



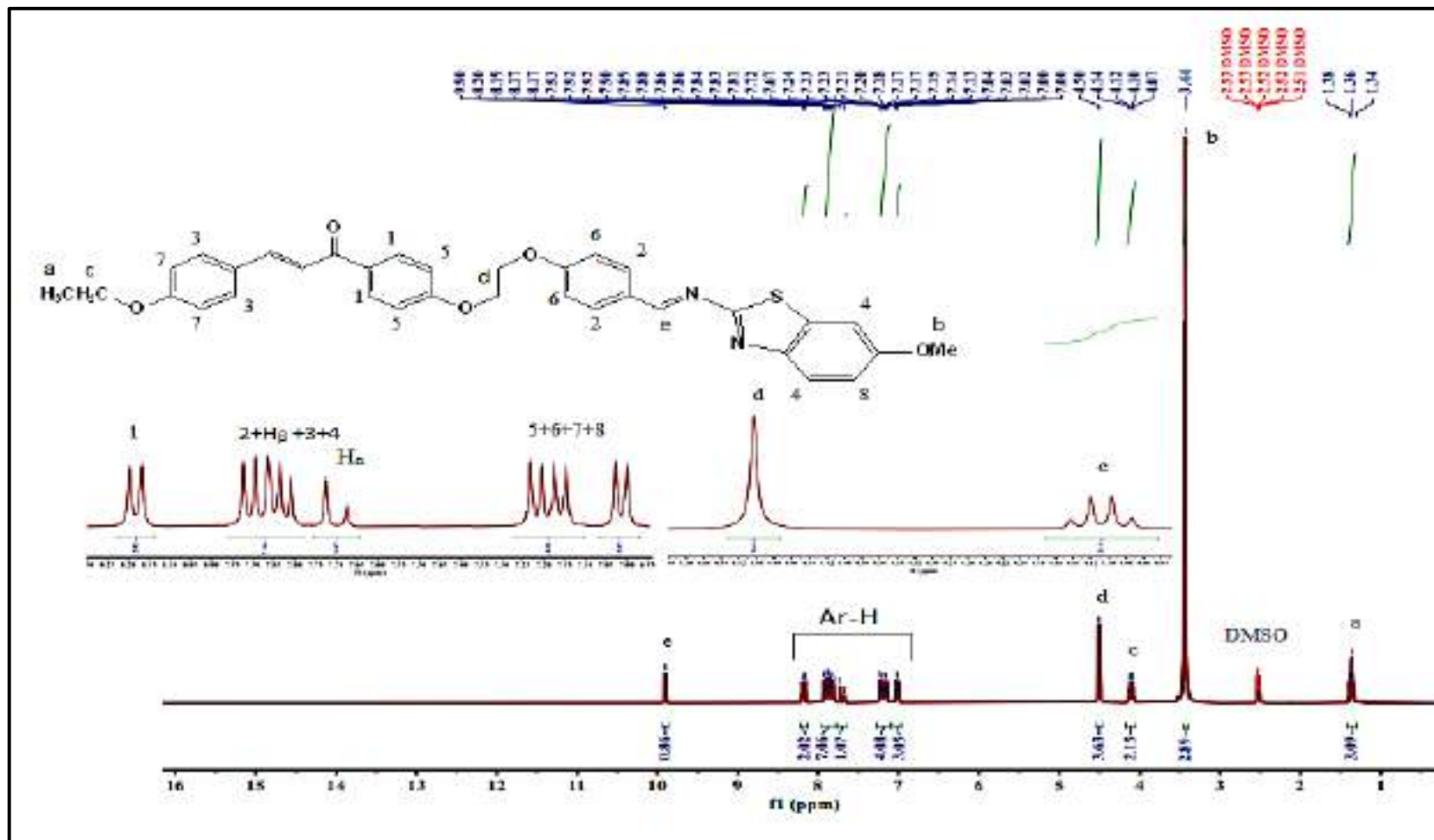
شكل (3-45): طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون <sup>1</sup>H-NMR للمركب 1 في (DMSO-d<sub>6</sub>)



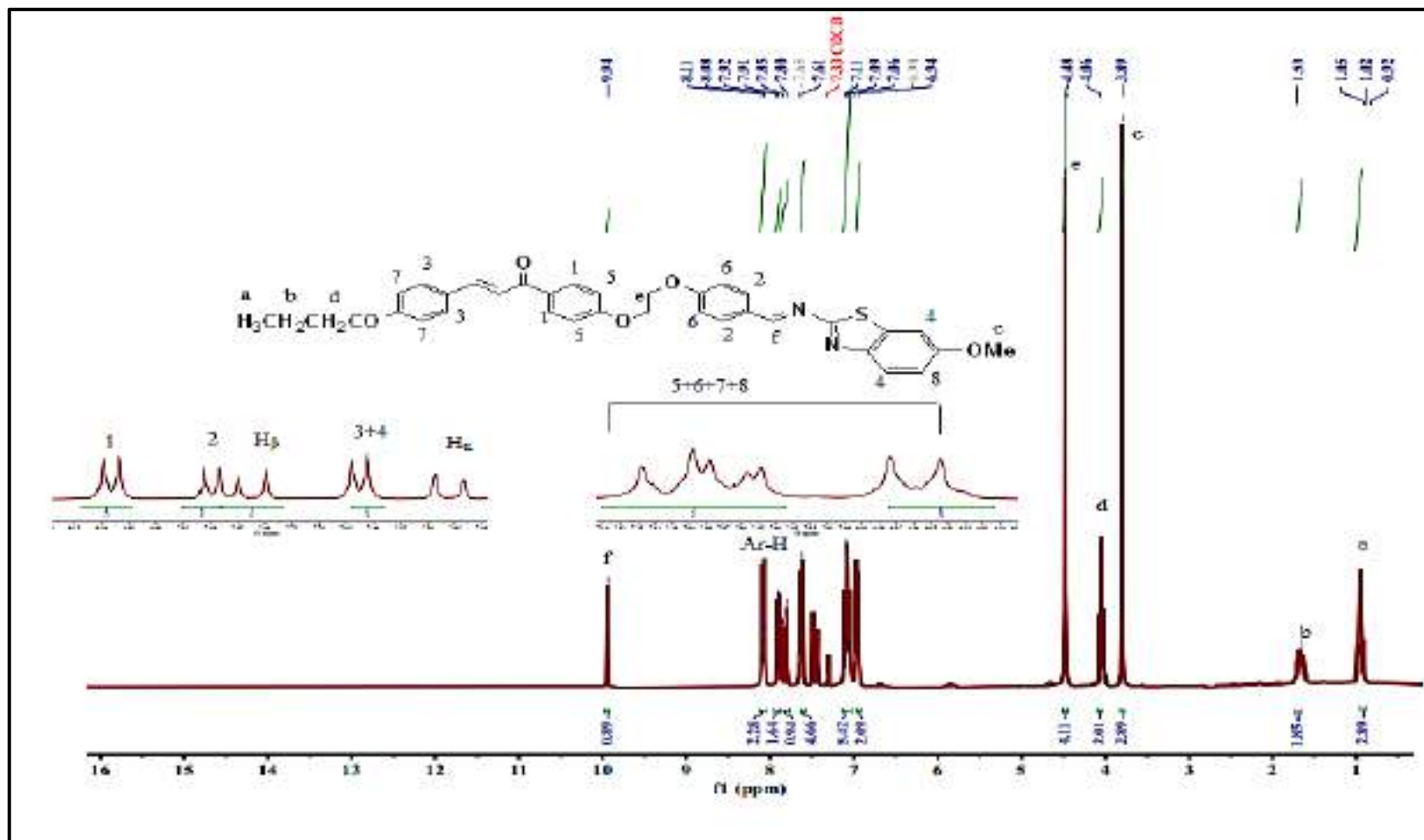
شكل (3-46): طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون  $^1\text{H-NMR}$  للمركب **2a** في  $(\text{DMSO-d}_6)$



شكل (47-3): طيف الرنين النووي للبروتون <sup>1</sup>H-NMR للمركب 6a في (CDCl<sub>3</sub>)

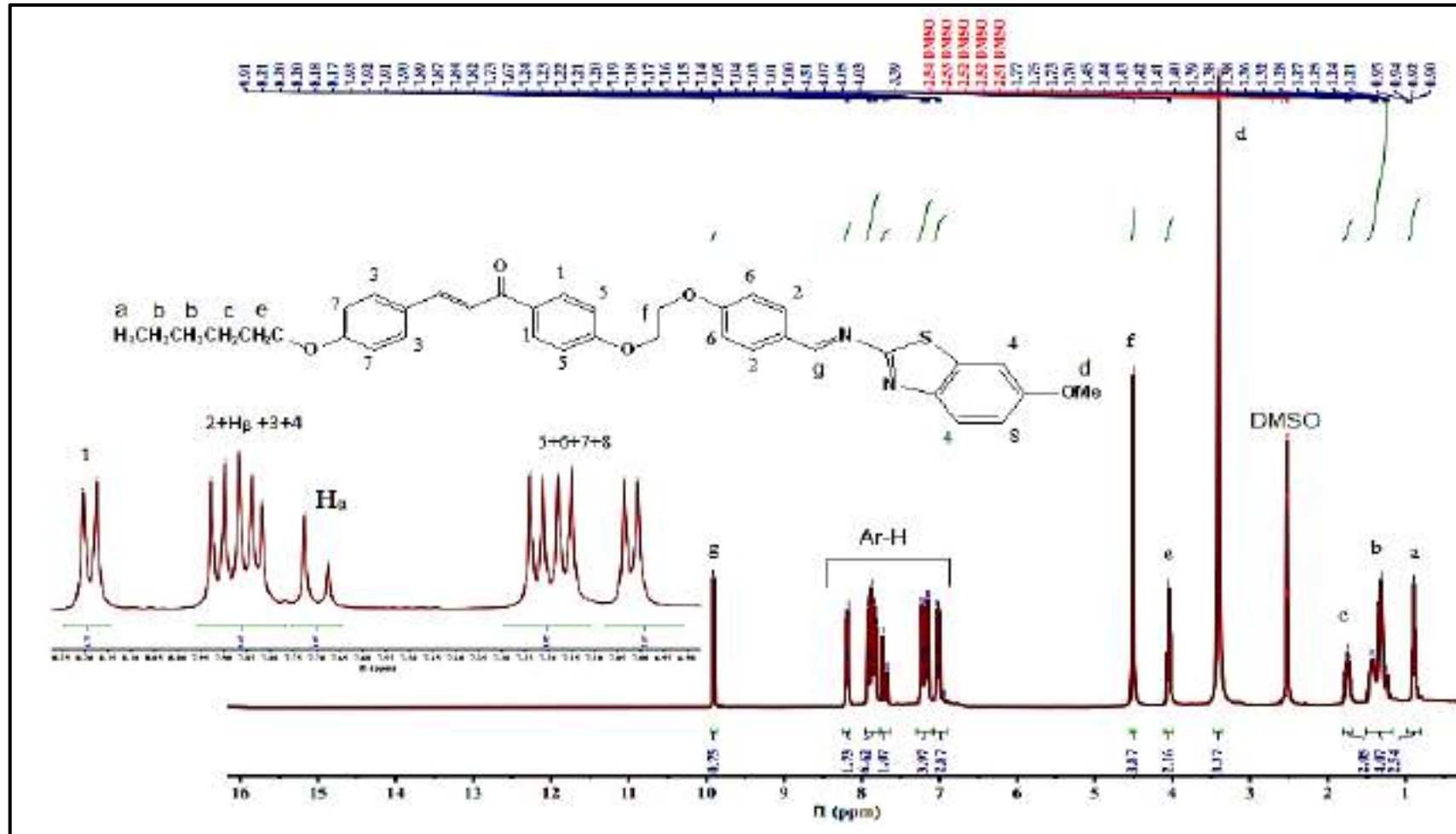


شكل (3-48): طيف الرنين النووي للبروتون للبروتون <sup>1</sup>H-NMR للمركب **6b** في (DMSO-d<sub>6</sub>)



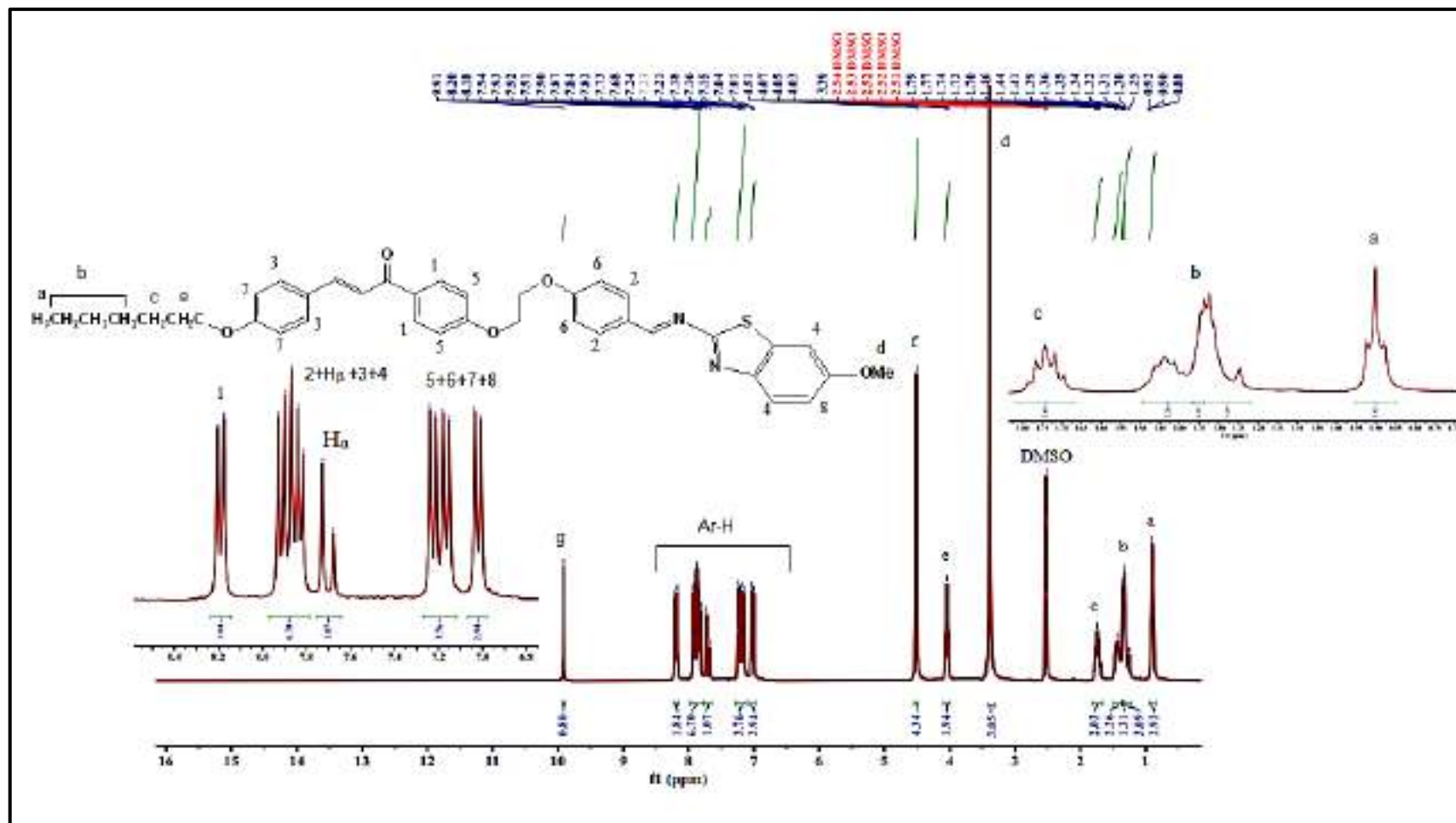
شكل (3-49): طيف الرنين النووي للبروتون  $^1\text{H-NMR}$  للمركب **6c** في  $\text{CDCl}_3$

الفصل الثالث..... النتائج والمناقشة

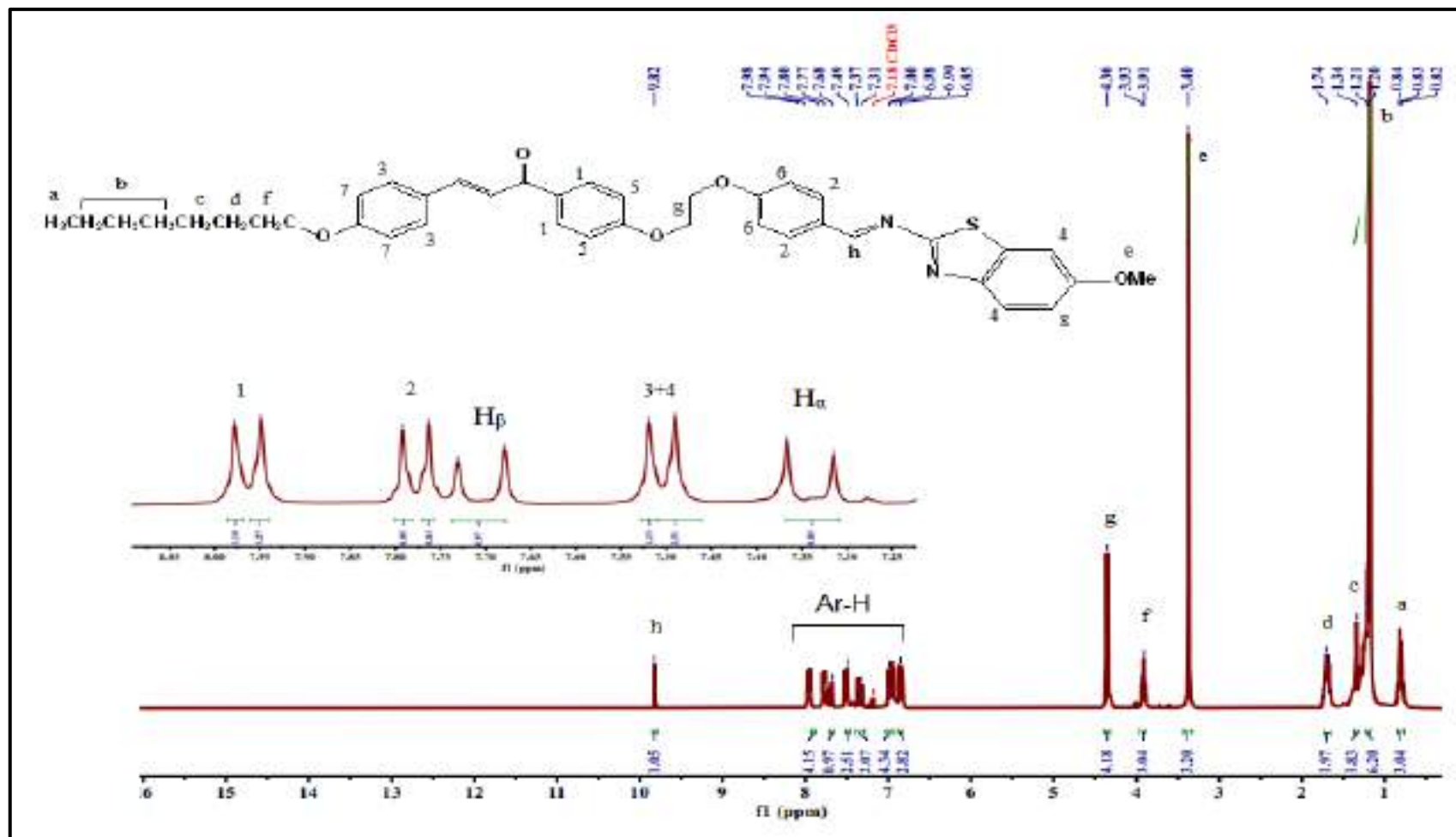


شكل (3-50): طيف الرنين النووي للبروتون <sup>1</sup>H-NMR للمركب 6e في (DMSO-d<sub>6</sub>)



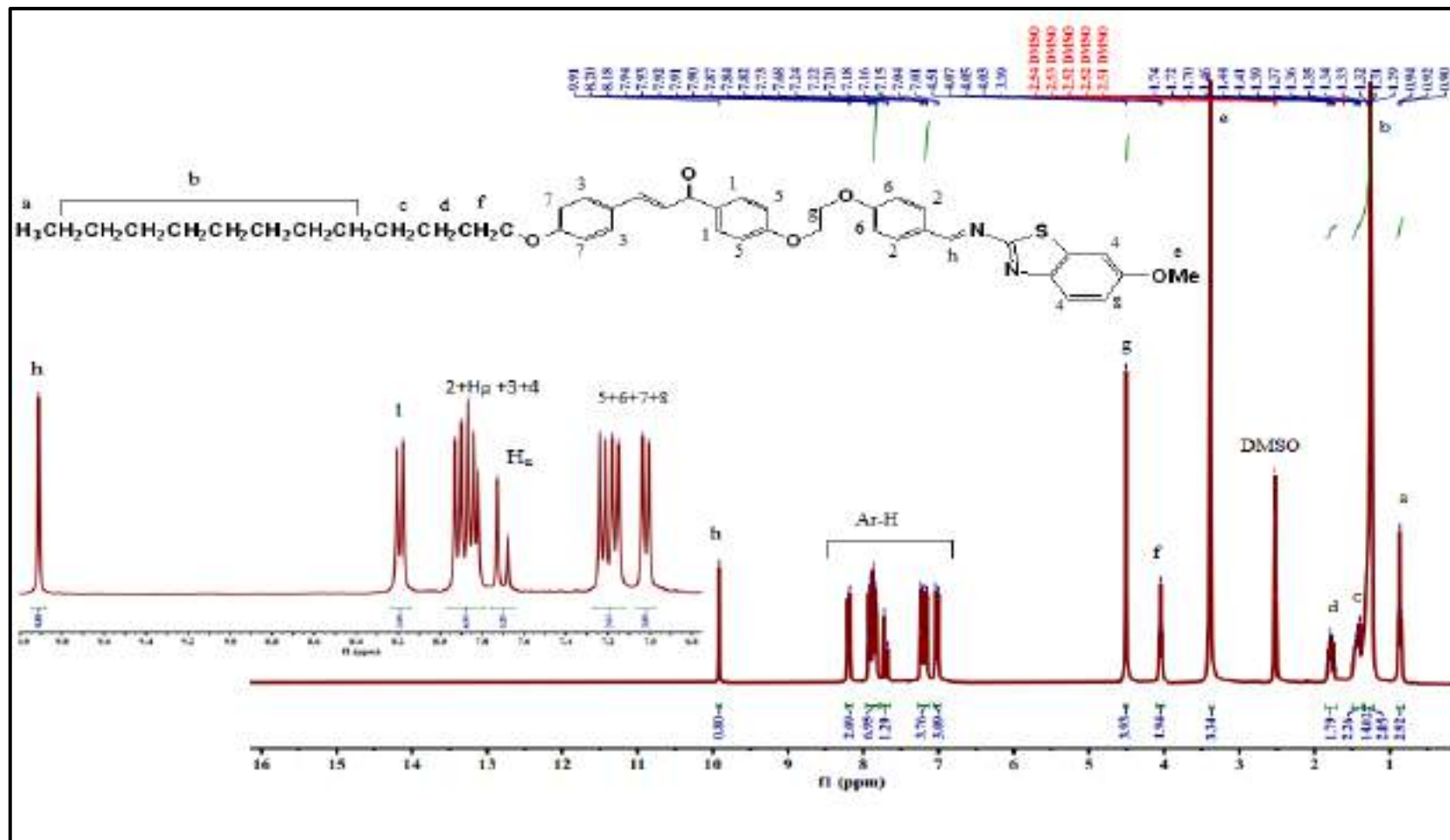


شكل (3-51): طيف الرنين النووي للبروتون  $^1\text{H-NMR}$  للمركب **6f** في  $(\text{DMSO-d}_6)$



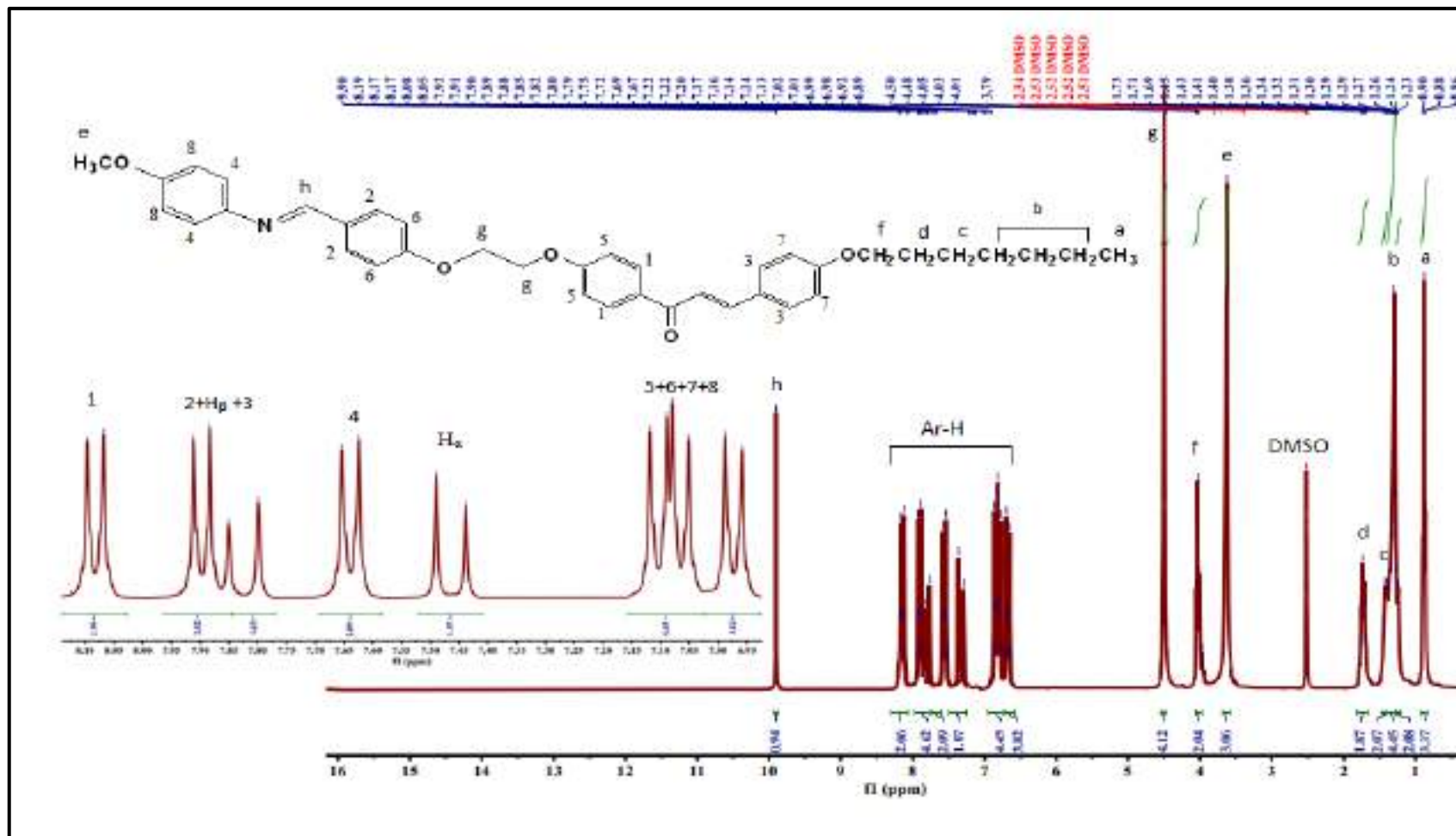
شكل (3-52): طيف الرنين النووي للبروتون <sup>1</sup>H-NMR للمركب 6g في (CDCl<sub>3</sub>)

الفصل الثالث..... النتائج والمناقشة



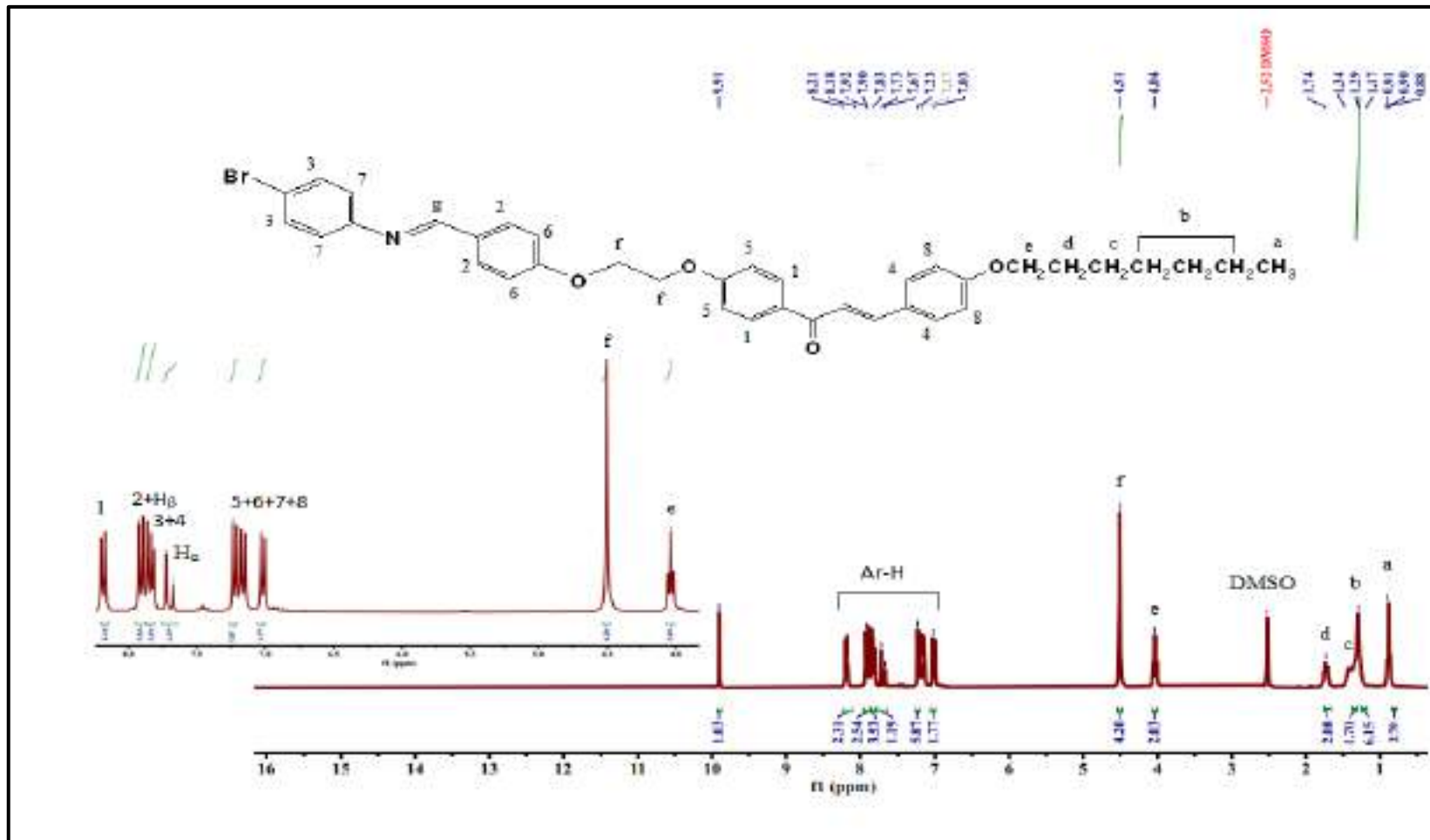
شكل (3-53): طيف الرنين النووي للبروتون  $^1\text{H-NMR}$  للمركب **6h** في  $\text{DMSO-d}_6$

الفصل الثالث..... النتائج والمناقشة

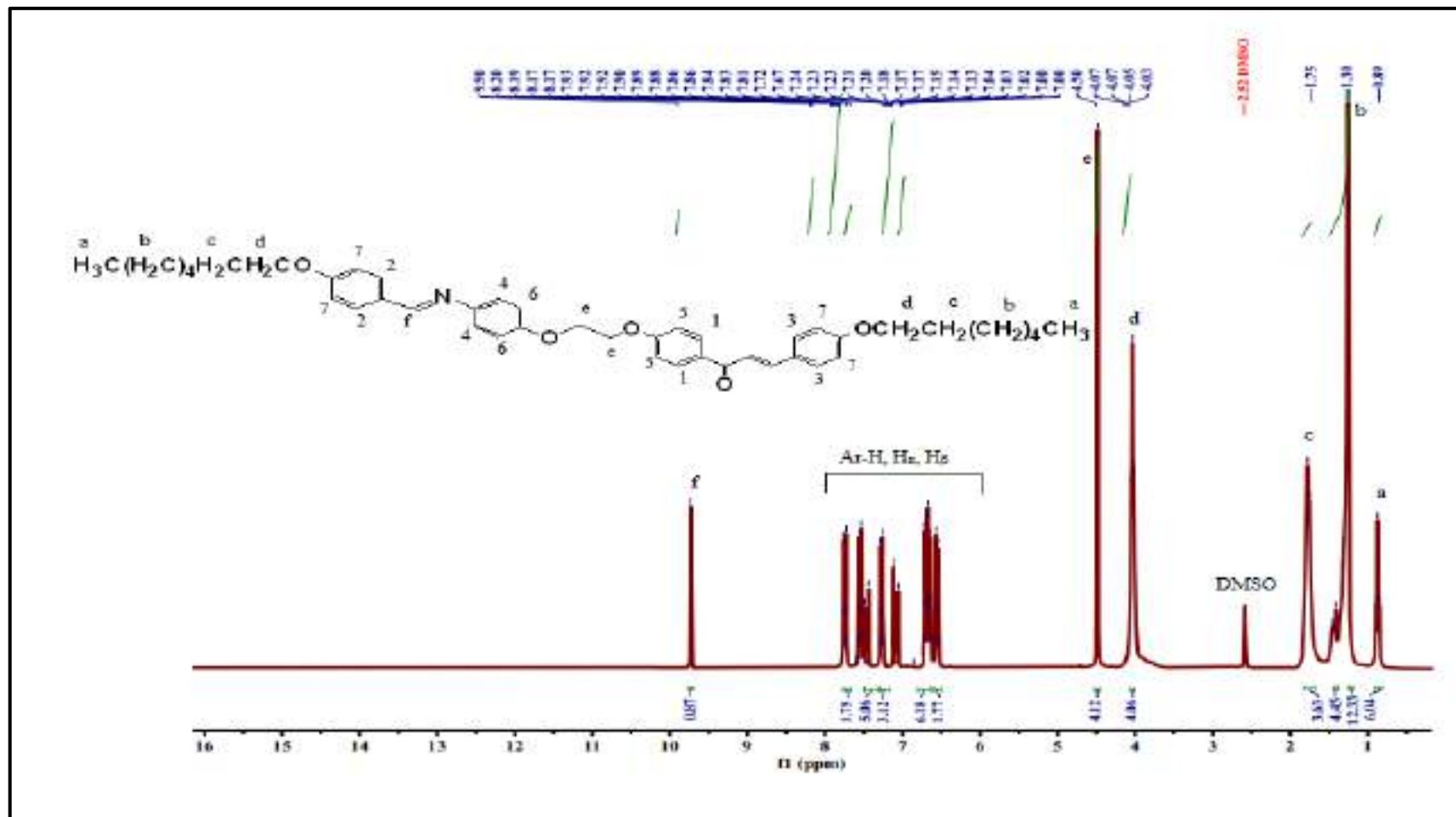


شكل (3-5): طيف الرنين النووي للبروتون  $^1\text{H-NMR}$  للمركب **7a** في  $\text{DMSO-d}_6$

الفصل الثالث..... النتائج والمناقشة



شكل (3-55): طيف الرنين النووي للبروتون  $^1\text{H-NMR}$  للمركب **7b** في  $(\text{DMSO-d}_6)$



شكل (3-56): طيف الرنين النووي للبروتون  $^1\text{H-NMR}$  للمركب **7c** في  $\text{DMSO-d}_6$ .

### 3-1-3 أطياف الرنين النووي المغناطيسي للكربون $^{13}\text{C-NMR}$

شخصت بعض المركبات المحضرة باستخدام مطياف الرنين النووي المغناطيسي للكربون  $^{13}\text{C-NMR}$  وكما موضح في الأشكال من (3-57) الى (3-71) والجدول (3-7).

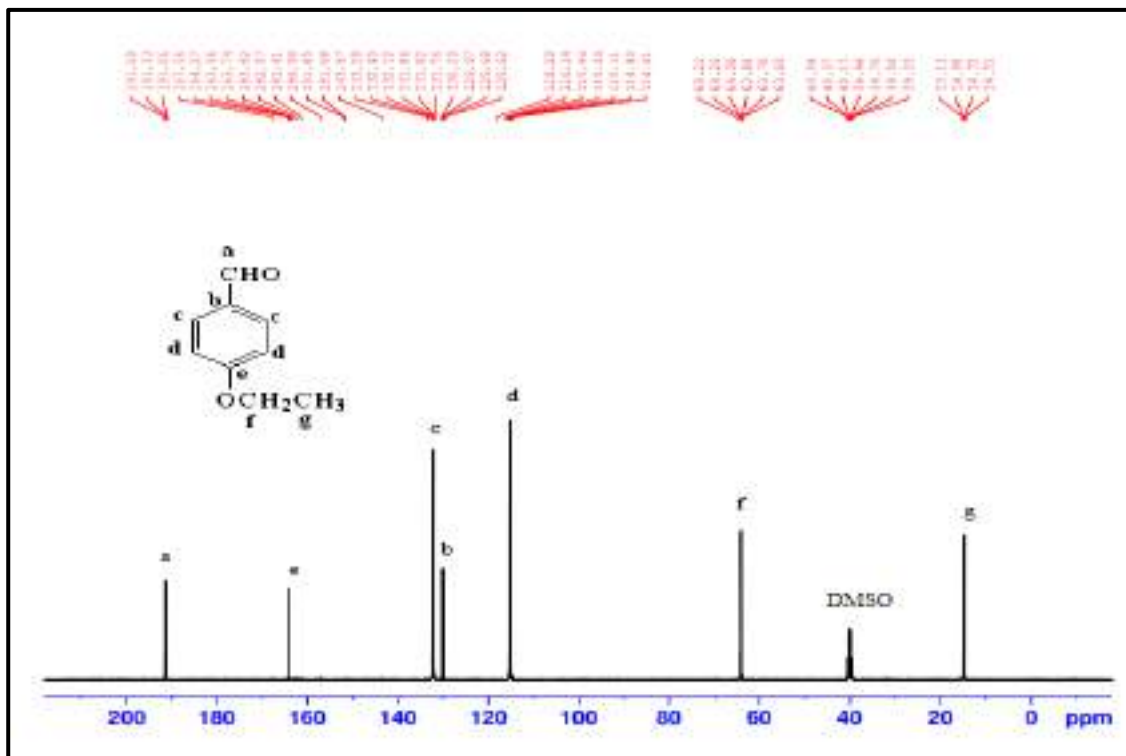
أظهر المركب **3b** إشارة كربون الكربونيل في مجموعة الألدهايد الأروماتية عند 191ppm، وظهرت ذرات الكربون الأروماتية إشارات عند المدى 114.4-167.5ppm، أما مجموعة (OCH<sub>2</sub>,f) فقد ظهرت الإشارة عند 65.21ppm وإشارة 14.88ppm تعود الى مجموعة المثل (CH<sub>3</sub>,g) والإشارة المتعددة عند 39.3-42.5ppm تعود الى (DMSO-d<sub>6</sub>)<sup>[109]</sup>. أظهرت نتائج تشخيص الجالكونات إشارات عند 14.16,14.24ppm تعود الى مجموعة المثل (CH<sub>3</sub>) بينما أظهرت مجموعة (CH<sub>2</sub>) إشارات عند 22.72-29.30ppm أما مجاميع (OCH<sub>2</sub>) فقد أظهرت إشارات عند 68.35,68.25ppm، كذلك أظهرت ذرات مجموعة الجالكون (C=C) إشارات عند 119.27,144.81ppm، أما مجموعة الكربونيل الكيتونية (C=O) فقد ظهرت عند 189.52, 189.92ppm، وظهرت ذرات الكربون الأروماتية إشارات متعددة عند 114.95-161.42ppm، كما ظهرت إشارة متعددة عند 76.63-77.48ppm تعود الى (CDCl<sub>3</sub>)<sup>[116, 118, 122]</sup>. ظهرت إشارة تعود الى كربون مجموعة (BrCH<sub>2</sub>) عند 28.6ppm في المركبات **5a-5h** كذلك أظهرت المركبات إشارة إضافية تعود الى مجموعة (Ar-OCH<sub>2</sub>) الثانية عند 67.88ppm<sup>[82, 123]</sup>. ظهرت إشارة تعود الى كربون مجموعة الأزوميثين CH=N عند 161.16-163.07ppm<sup>[124]</sup> في جميع الدايمرات المحضرة، كذلك ظهرت إشارة تعود الى كربون الكربونيل في مجموعة الكيتون الأروماتية 190.80-191.87ppm. أما مجاميع (OCH<sub>2</sub>) فقد أظهرت إشارات عند 66.39-68.22ppm كذلك أظهرت ذرات كربون مجموعة الجالكون (C=C) إشارات عند 119.24-144.22ppm، أما إشارات ذرات الكربون في الحلقات الأروماتية والسلاسل الأليفاتية فقد ظهرت كما موضح بالجدول الآتي:

جدول (3-7): الازاحات الكيميائية للكربون-13 في المركبات المحضرة.

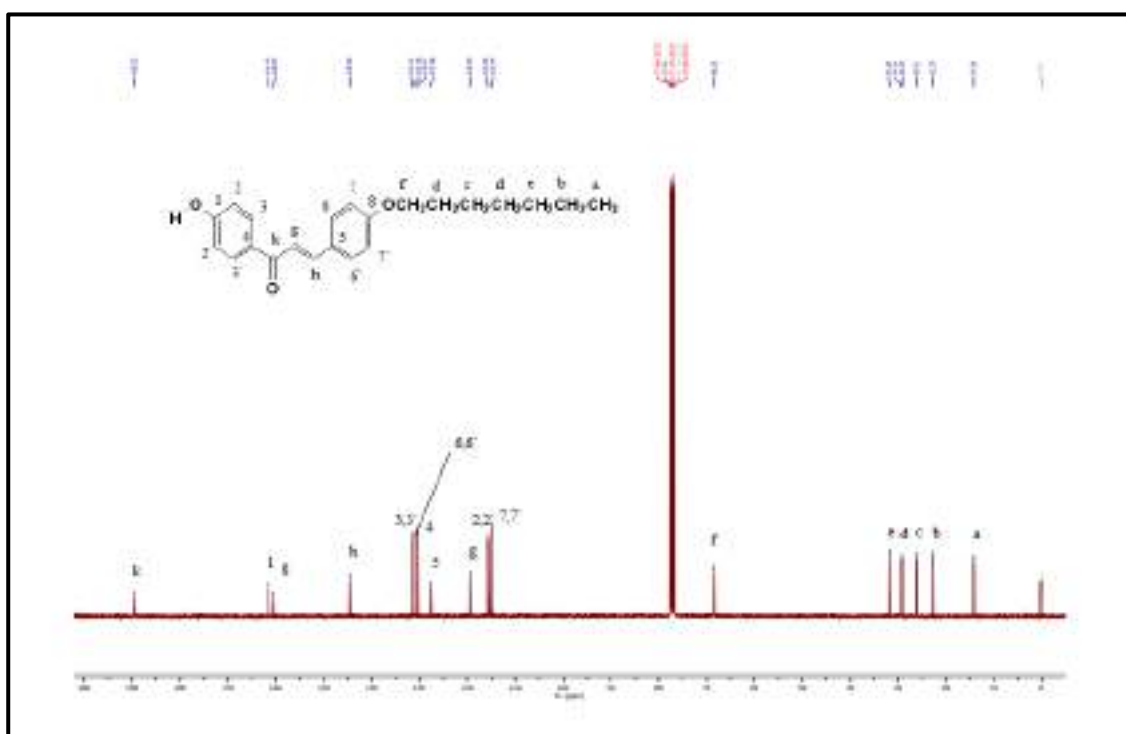
المركب	الازاحة الكيميائية ppm
3b	191(C <sub>a</sub> ),163.9(C <sub>e</sub> ),131(C <sub>c</sub> ),130.2(C <sub>b</sub> ),115.6(C <sub>d</sub> ),64.2(C <sub>f</sub> ),14.88(C <sub>g</sub> ).
4g	14.24(C <sub>a</sub> ),22.75(C <sub>b</sub> ),26.11(C <sub>c</sub> ),29.19,29.30(C <sub>d</sub> ),31.91(C <sub>e</sub> ),68.35(C <sub>f</sub> ),115.04(2ArCH <sub>7,7</sub> ),115.66(2ArCH <sub>2,2</sub> ), 119.39(C <sub>g</sub> ),127.58,130.37(2ArC <sub>5,4</sub> ),131.26(2ArCH <sub>6,6</sub> ),131.32(2ArCH <sub>3,3</sub> ),144.64(C <sub>h</sub> ),160.43,161.42 (ArC <sub>8,1</sub> ),189.52(C <sub>k</sub> ).
4h	14.16(C <sub>a</sub> ),22.72(C <sub>b</sub> ),26.03(C <sub>c</sub> ),29.19-29.69(C <sub>d</sub> ),31.95(C <sub>e</sub> ),68.25(C <sub>f</sub> ),114.95(2ArCH <sub>7,7</sub> ),115.72(2ArCH <sub>2,2</sub> ), 119.27(C <sub>g</sub> ),127.43,130.32(2ArC <sub>5,4</sub> ),131.26(2ArCH <sub>6,6</sub> ),144.81(C <sub>h</sub> ),161.11,161.38 (ArC <sub>8,1</sub> ), 189.92(C <sub>k</sub> ).
5a	28.68(C <sub>a</sub> ),55.45(C <sub>b</sub> ),67.88(C <sub>c</sub> ),114.42(4ArCH <sub>7,7,2,2</sub> ),119.47(C <sub>d</sub> ),127.77(ArC <sub>5</sub> ),130.18-130.79(4Ar CH <sub>6,6,3,3</sub> ),132.01(ArCH <sub>4</sub> ), 144.08 (C <sub>e</sub> ), 161.59,161.69(ArC <sub>8,1</sub> ),188.76(C <sub>f</sub> ).
5g	14.12(C <sub>a</sub> ),22.64(C <sub>b</sub> ),26.00(C <sub>c</sub> ),28.68(C <sub>d</sub> ),29.07-29.20(C <sub>e</sub> ),31.80(C <sub>f</sub> ),67.88(C <sub>g</sub> ),68.22(C <sub>h</sub> ),114.40(2Ar CH <sub>7,7</sub> ),114.92(2ArCH <sub>2,2</sub> ),119.27(C <sub>k</sub> ),127.52(ArC <sub>5</sub> ),130.18(ArCH <sub>6,6</sub> ),130.78(2ArCH <sub>3,3</sub> ),132.05(ArC <sub>4</sub> ),14 4.20(C <sub>n</sub> ),161.25,161.67(ArC <sub>1,8</sub> ), 188.76(C <sub>q</sub> ).
5h	14.15(C <sub>a</sub> ),22.72(C <sub>b</sub> ),26.03(C <sub>c</sub> ),28.67(C <sub>d</sub> ),29.19-29.73(C <sub>e</sub> ),31.95(C <sub>f</sub> ),67.88(C <sub>g</sub> ),68.22(C <sub>h</sub> ),114.40(2Ar CH <sub>7,7</sub> ),114.92(2ArCH <sub>2,2</sub> ), 119.27(C <sub>k</sub> ),127.51(ArC <sub>5</sub> ),130.17(2ArCH <sub>6,6</sub> ),130.78(2ArCH <sub>3,3</sub> ), 132.05(ArC <sub>4</sub> ), 144.22(C <sub>n</sub> ), 161.25, 161.67(ArC <sub>1,8</sub> ), 188.78(C <sub>q</sub> ).
1	56.15(C13),105.53(C9),115.96(C11),116.60(C2,2'),123.40(C12),126.44(C4),132.93(C3,3'), 135.59(C8), 146.09(C7), 157.52(C10), 163.07(C5), 165.84(C1), 169.93(C6).
6a	55.40(C27),55.45(C26),66.41(C13),66.63(C12),114.12(C25),114.39(C2),114.40(C15),114.43(C23),114.9 2(C10),119.46(C6),119.49(C22),127.76(C4),127.77(C17),130.18(C8),130.39(C16),130.77(C3),131.91(C 9),132.05(C21),139.27(C20)144.07(C5)161.11(C24),161.32(C1),161.61(C18),162.08(C14),162.12(C11), 163.50(C19),190.80(C7).
6b	15.03(C27),55.82(C28),63.81(C26),67.00(C13),67.22(C12)114.41(C25),114.43(C2),114.97(C15),115.26( C23),115.51(C10),119.83(C6),119.85(C22),127.76(C4),127.77(C17),130.33(C8),131.20(C16),131.31(C3 ) ,131.40(C9),132.34(C21),139.80(C20),143.75(C5),161.02(C24),162.16(C1),162.26(C18),162.51(C14),1 62.54(C11),163.71(C19), 191.87(C7).
6c	14.16(C28),22.73(C27),55.82(C29),66.40(C26),66.50(C13),66.63(C12),114.10(C25),114.39(C2),114.41( C15),114.92(C23),115.96(C10),119.25(C6),119.28(C22),127.50(C4),127.52(C17),130.18(C8),130.38(C1 6),130.76,(C3),131.94(C9),132.05(C21),139.30(C20),144.20(C5),161.16(C24),161.25(C1),162.06(C18),1 62.14(C14),162.26(C11),163.50(C19),190.81(C7).
6d	13.87(C29),19.25(C28),31.96(C27),55.41(C30),66.39(C26),66.50(C13),66.63(C12),114.10(C25),114.26( C2),114.31(C15),114.41(C23),114.96(C10),119.25(C6),119.29(C22),127.52(C4),127.51(C17),130.18(C8 ) ,130.38(C16),130.77(C3),131.94(C9),132.06(C21)139.31(C20),144.23(C5),161.11(C24),161.26(C1),161 .38(C18)162.06(C14),162.14(C11),163.50(C19),190.81(C7).
6e	14.41(C30),22.37(C29),28.16(C28),28.78(C27),55.81(C31),67,00(C13),67.23(C12),68.15(C26),114.10(C 25),114.41(C2),),114.97(C15),115.29(C23),115.52(C10),119.82(C6),119.86(C22),127.77(C4),127.80(C17



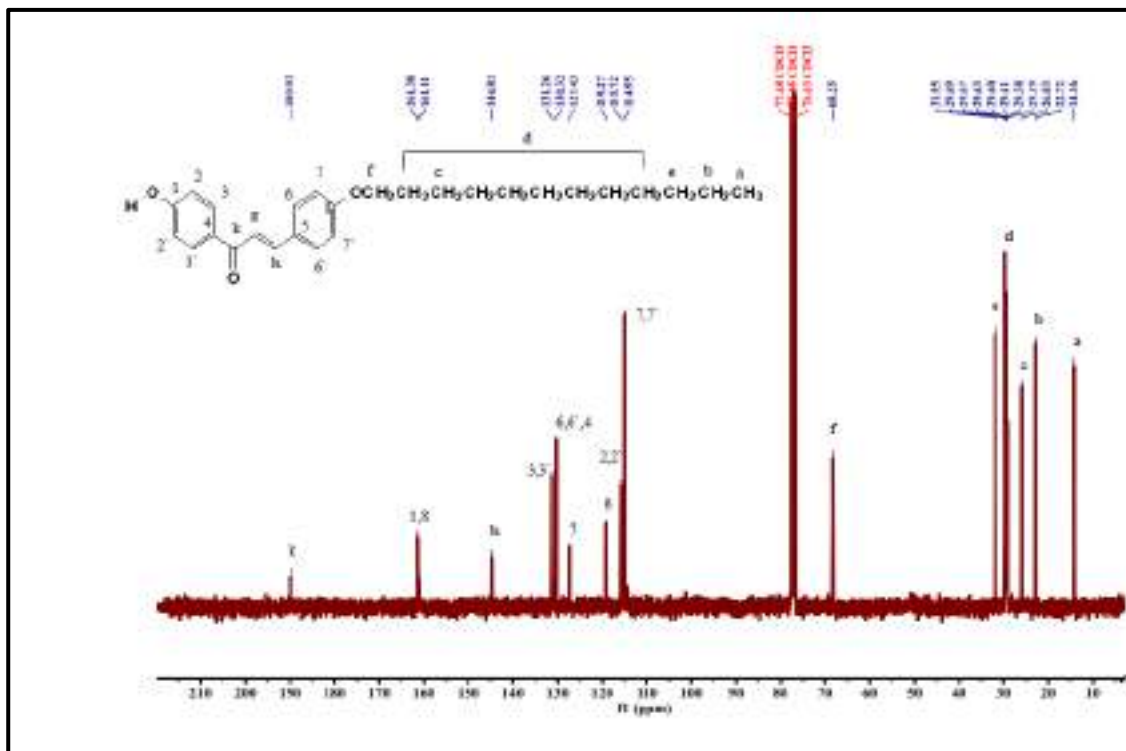
	,130.34(C8),131.19(C16),131.31(C3),131.41(C9),132.35(C21),139.34(C20),143.74(C5),161.02(C1),161.16(C24),161.23(C18),162.54(C14),162.57(C11),163.72(C19),191.85(C7).
<b>6f</b>	14.40(C31),22.56(C30),25.64(C28),29.06(C27),31.48(C29),55.45(C32),67.01(C13),67.23(C12),68.17(C26),114.10(C25),114.43(C2),114.97(C15),115.29(C23),115.52(C10),119.77(C6),119.82(C22),127.77(C4),127.79(C17),130.35(C8),131.19(C16),131.30(C3),131.42(C9),132.34(C21),139.38(C20),143.75(C5),161.06(C1),161.19(C24),162.07(C18),162.27(C14),162.54(C11),163.72(C19),191.85(C7).
<b>6g</b>	14.16(C32),22.73(C31),26.00(C28),28.94(C27),29.11(C29),31.96(C30),55.81(C33),66.40(C13),66.63(C12),68.22(C26),114.10(C25),114.39(C2),114.41(C15),114.89(C23),115.96(C10),119.24(C6),119.26(C22),127.50(C4),127.51(C17),130.18(C8),130.38(C16),130.77(C3),131.93(C9),132.05(C21),139.30(C20),144.22(C5),161.11(C24),161.25(C1),161.27(C18),162.07(C14),162.14(C11),163.51(C19),190.80(C7).
<b>6h</b>	14.13(C37),22.76(C36),26.31(C28),29.38,29.40,29.52,29.56,29.62,29.66,29.71(7C)31.64(C35),55.81(C38),68.04(C26),67.93(C13),67.83(C12),114.10(C25),114.39(C2),114.42(C15),114.91(C23),115.96(C10),119.24(C6),119.26(C22),127.50(C4),127.51(C17),130.18(C8),130.38(C16),130.74(C3),131.93(C9),132.05(C21),139.30(C20),144.22(C5),161.12(C24),161.24(C1),161.27(C18),162.05(C14),162.13(C11),163.51(C19),191.56(C7).
<b>7a</b>	14.43(C21),22.55(C20),25.94(C17),28.94(C18),29.11(C16),31.73(C19),55.81(C30),66.98(C7),67.21(C6),68.14(C15),114.39(C5),114.52(C14),114.92(C1),115.77(C8),119.78(C11),120.30(C2),127.10(C27),127.99(C23),130.14(C24),130.18(C4),131.27(C13),131.43(C9),143.72(C28),144.22(C12),161.14(C29),161.18(C22),162.06(C3),163.70(C26),163.73(C25)191.73(C10).
<b>7b</b>	14.43(C21),22.54(C20),25.93(C17),28.92(C18),29.10(C16),31.81(C19),67.00(C7),67.22(C6),68.14(C15),114.96(C14),115.28(C5),115.51(C8),119.77(C29),119.80(C11),120.16(C2),127.76(C23),127.79(C27),130.34(C24),131.18(C4),131.30(C13),131.42(C9),132.33(C1),144.20(C12),152.07(C28),161.16(C3),161.18(C22),162.53(C26),163.71(C25),191.83(C10).
<b>7c</b>	14.42(C21),22.86(C20),25.94(C17),29.09(C18),29.11(C16),31.70(C19),68.01(C7),68.09(C6),68.96(C15),114.31(C1),114.55(C14),114.98(C8),115.78(C5),119.82(C11),120.94(C2),127.00(C23),127.96(C28),130.05(C24),130.16(C13),130.18(C2),131.43(C9),143.63(C27),144.92(C12),161.25(C26),161.61(C22),162.08(C3),162.96(C25),163.50(C29),191.75(C10).



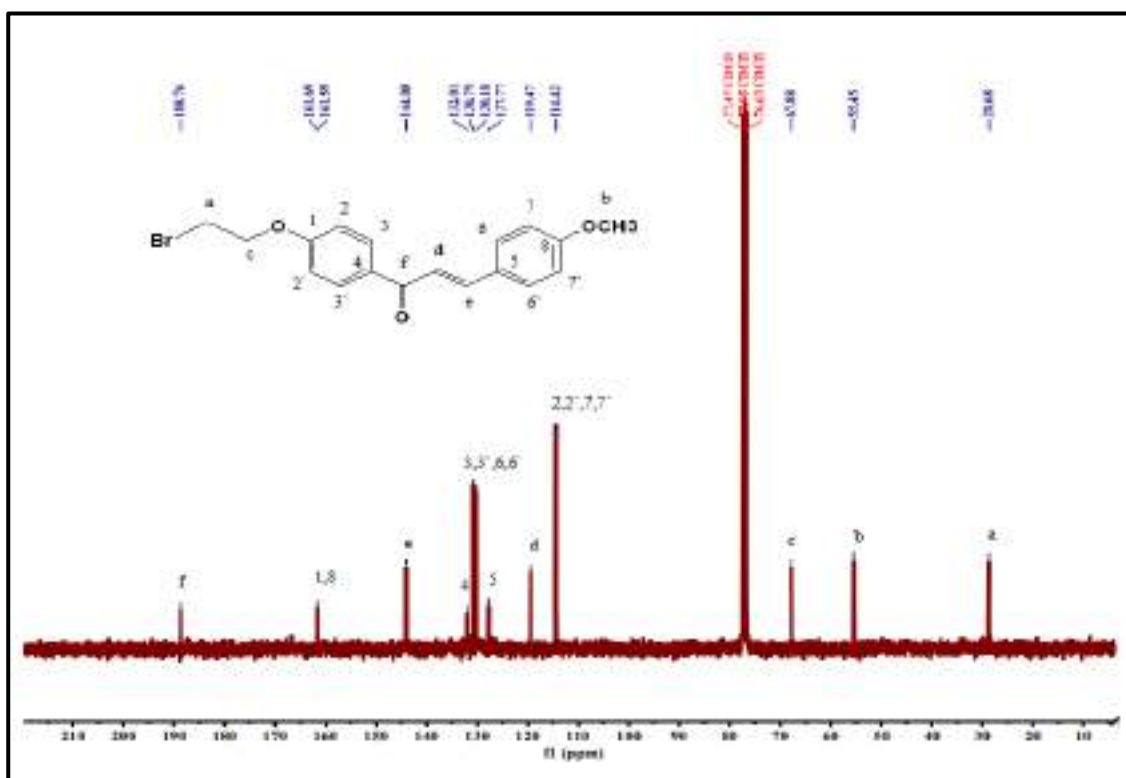
الشكل(3-57): طيف الرنين النووي المغناطيسي  $^{13}\text{C-NMR}$  للمركب **3b**



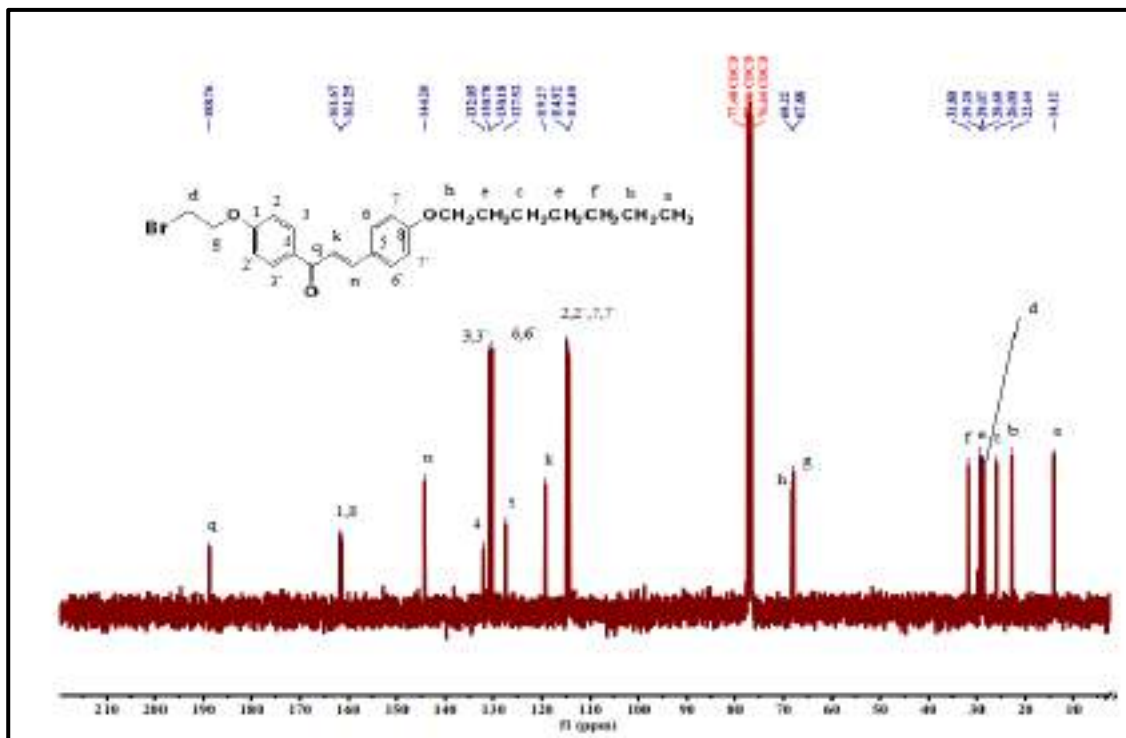
الشكل(3-58): طيف الرنين النووي المغناطيسي  $^{13}\text{C-NMR}$  للمركب **4g**



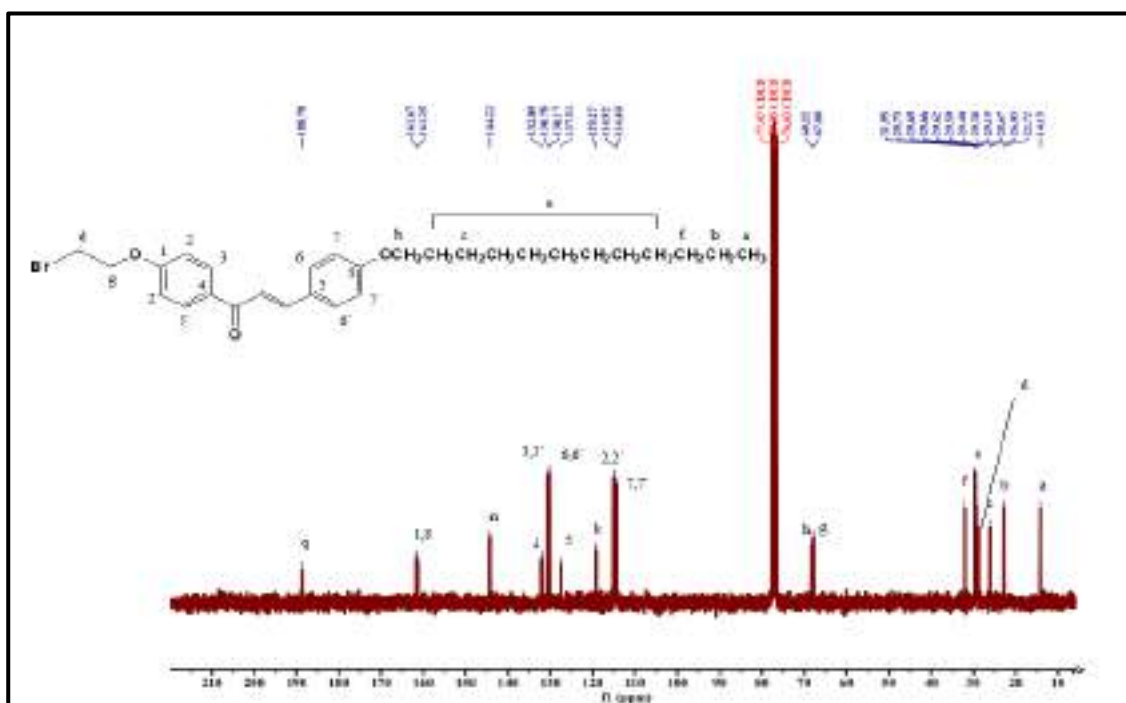
الشكل(3-59): طيف الرنين النووي المغناطيسي <sup>13</sup>C-NMR للمركب 4h



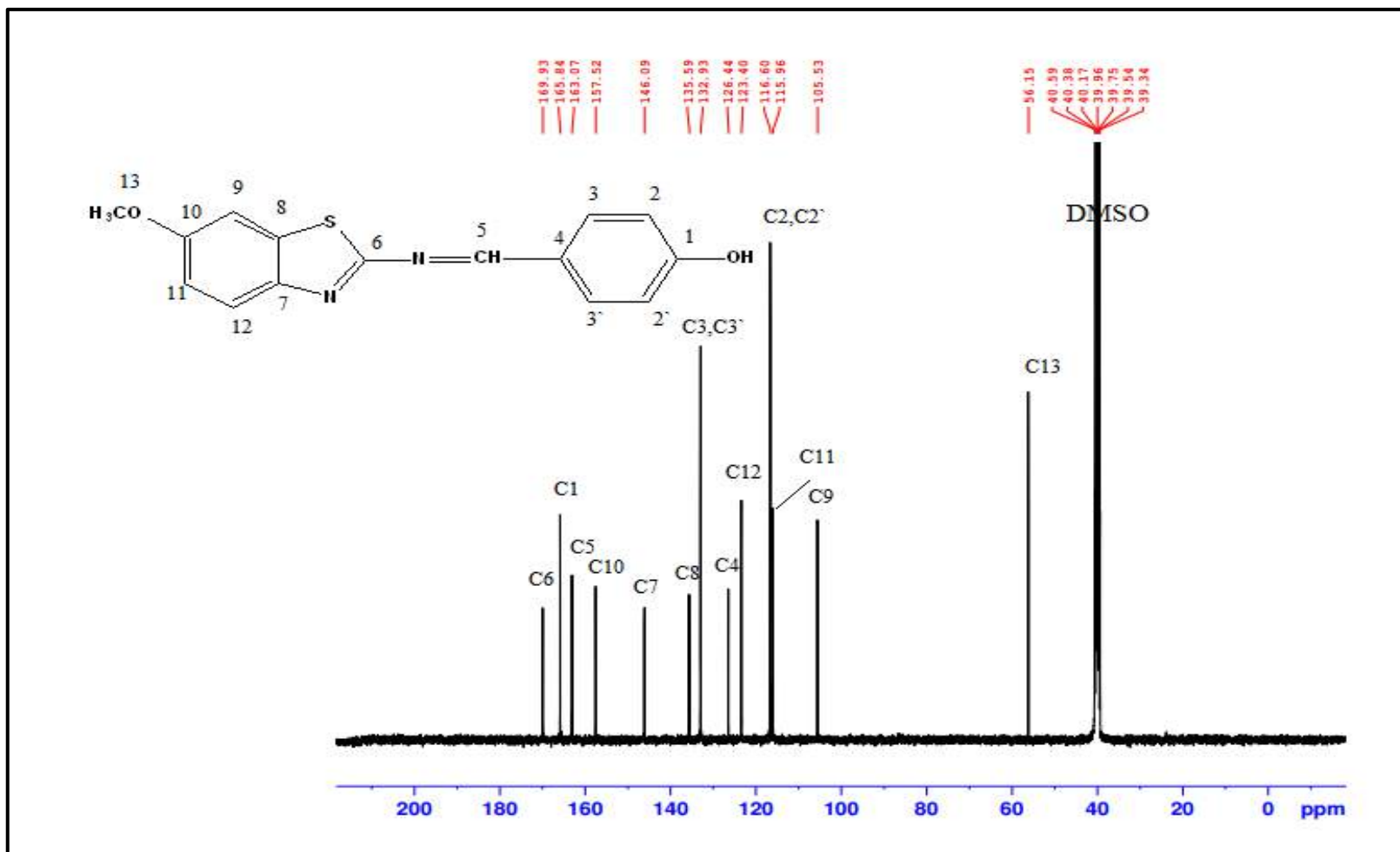
الشكل(3-60): طيف الرنين النووي المغناطيسي <sup>13</sup>C-NMR للمركب 5a



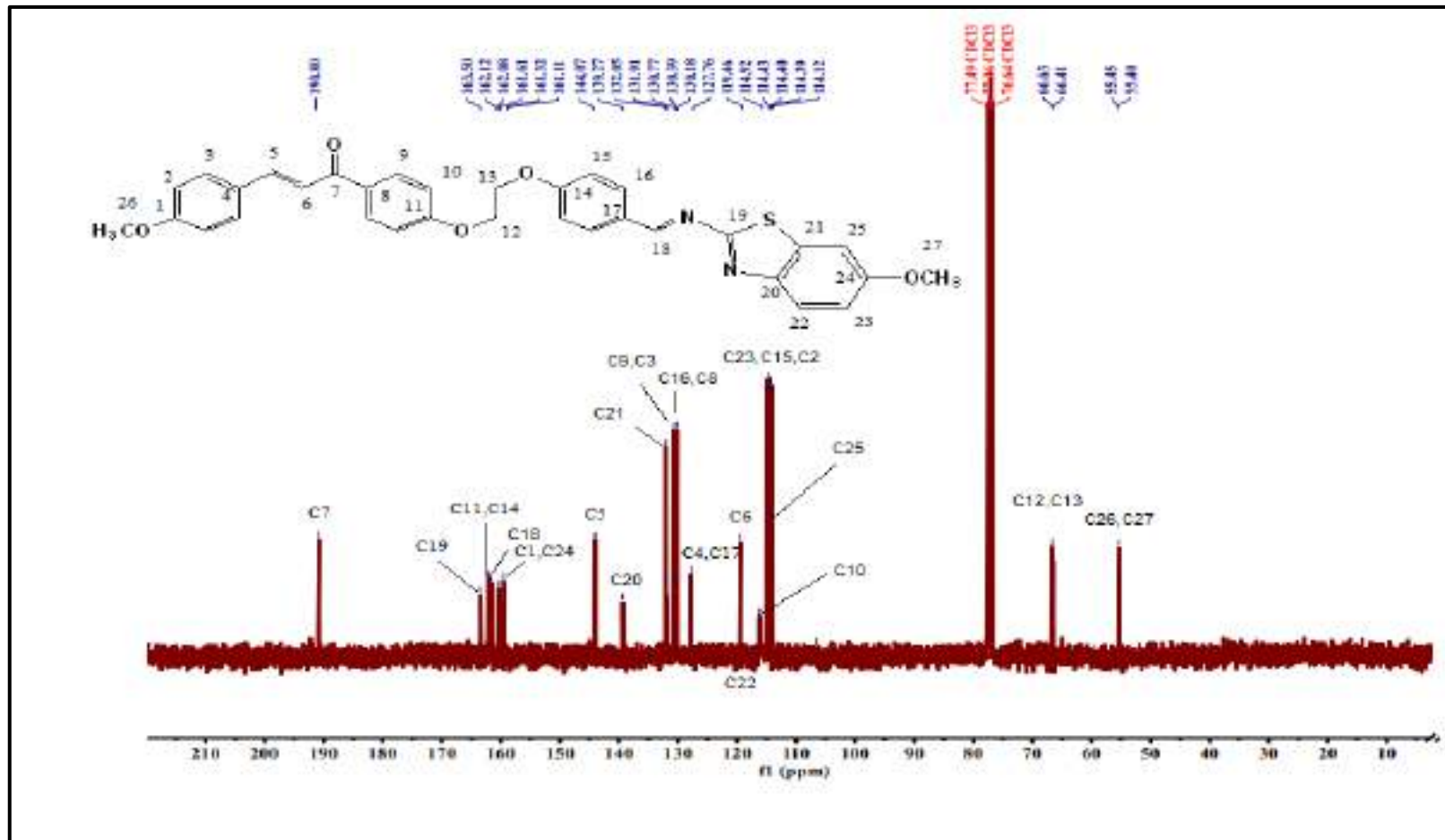
الشكل(3-61): طيف الرنين النووي المغناطيسي  $^{13}\text{C-NMR}$  للمركب 5g



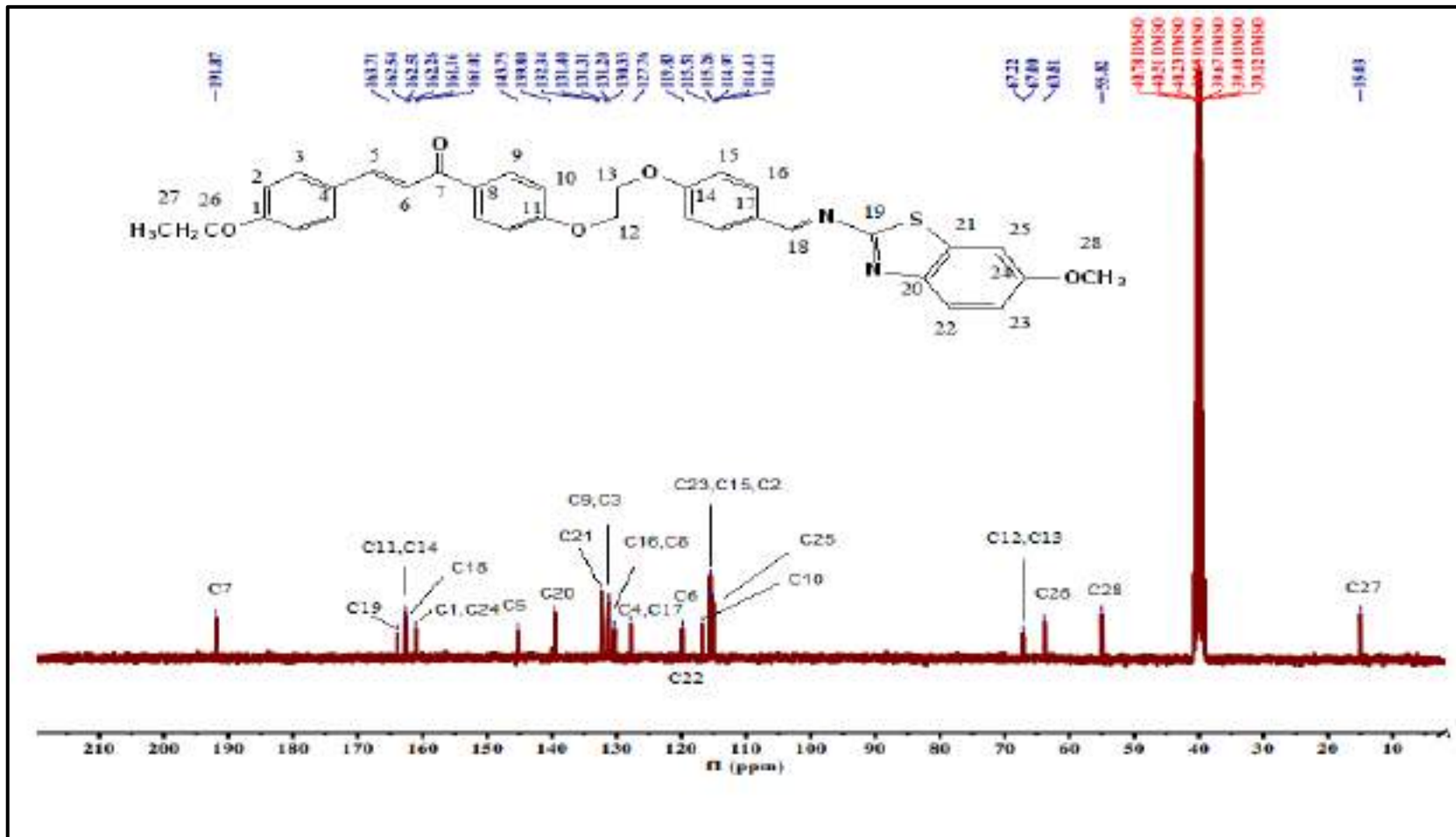
الشكل(3-62): طيف الرنين النووي المغناطيسي  $^{13}\text{C-NMR}$  للمركب 5h



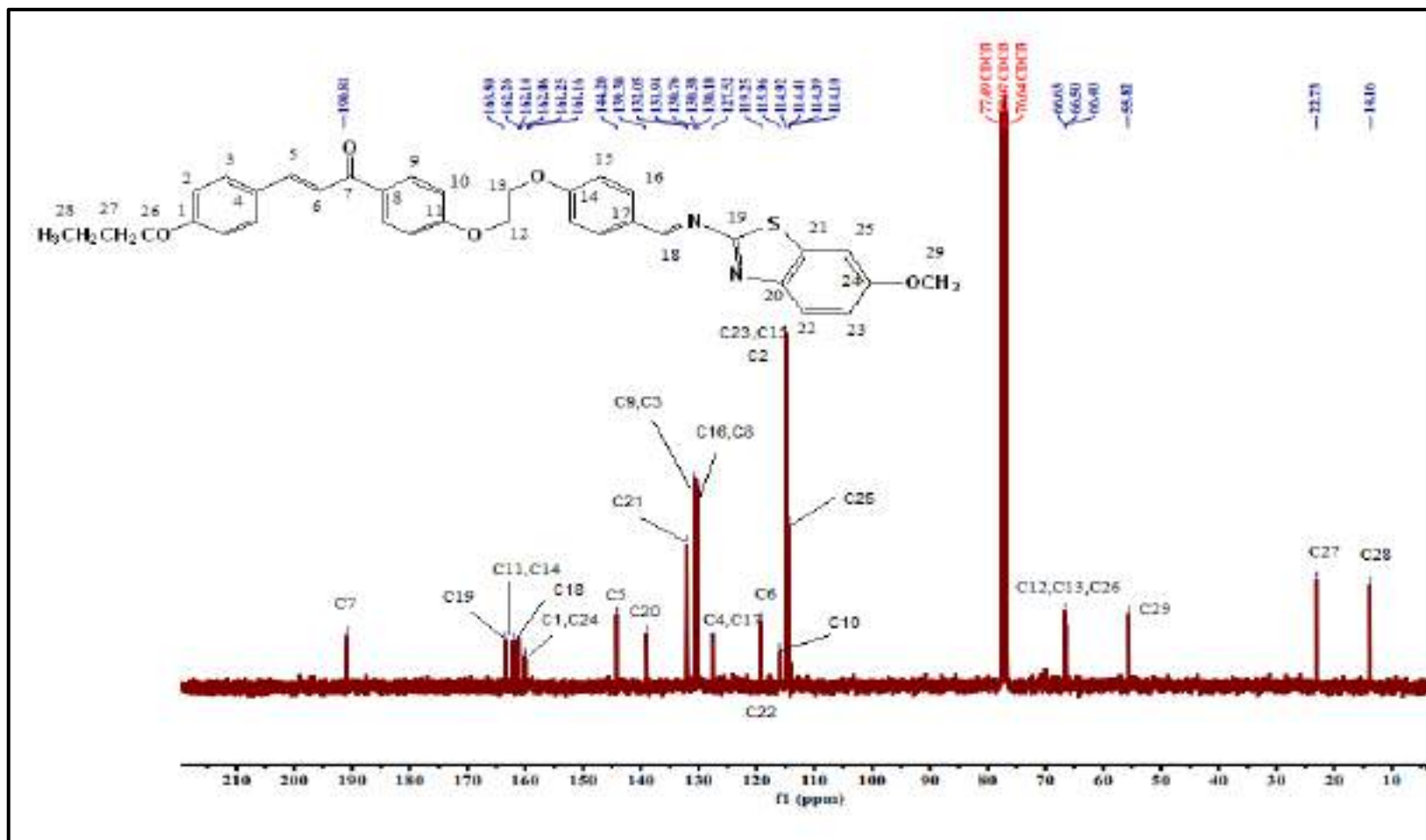
الشكل (3-63): طيف الرنين النووي المغناطيسي  $^{13}\text{C}$ -NMR للمركب 1



الشكل(3-64): طيف الرنين النووي المغناطيسي  $^{13}\text{C-NMR}$  للمركب **6a**

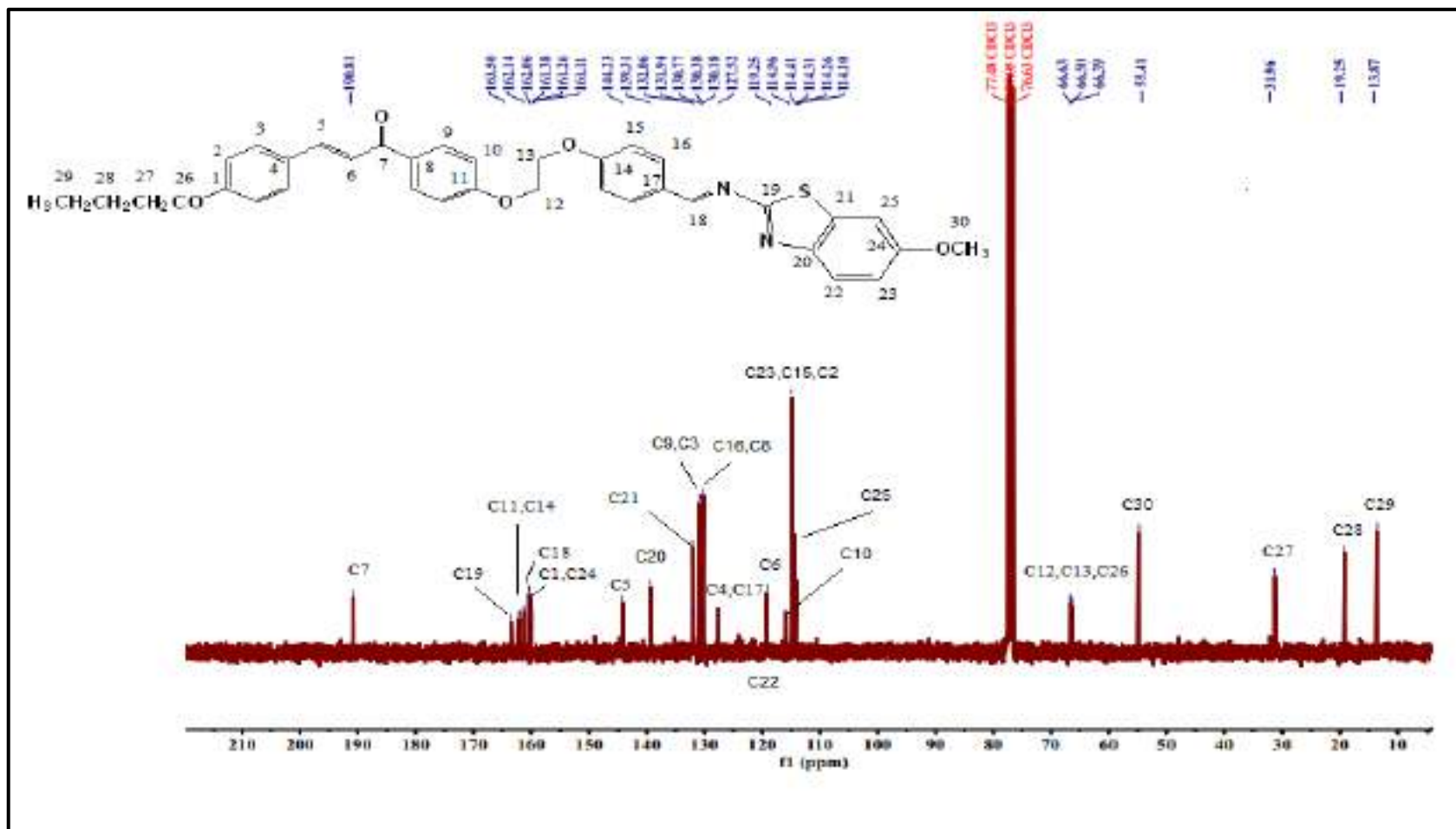


الشكل (3-65): طيف الرنين النووي المغناطيسي  $^{13}\text{C}$ -NMR للمركب 6b



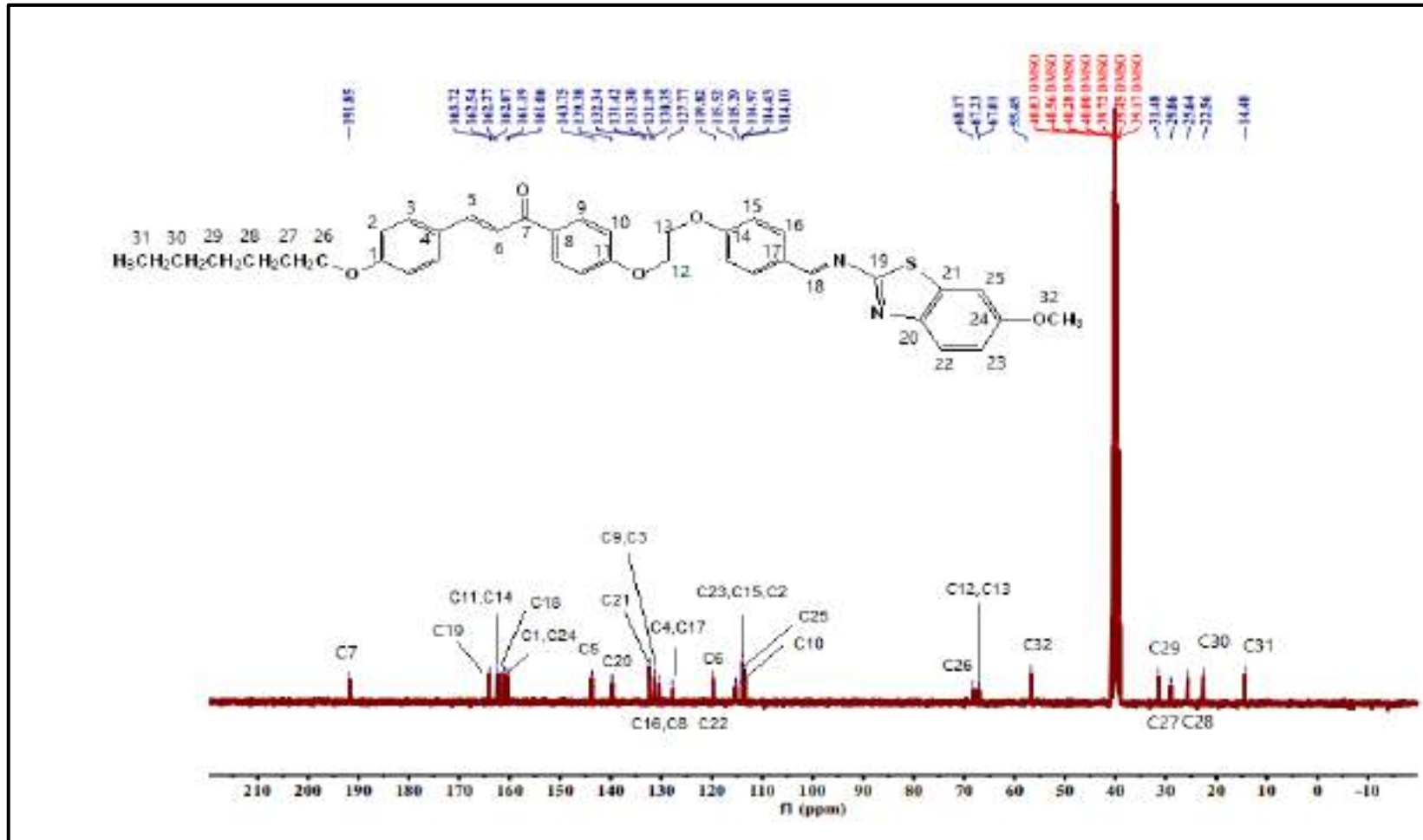
الشكل(3-66): طيف الرنين النووي المغناطيسي  $^{13}\text{C-NMR}$  للمركب 6c



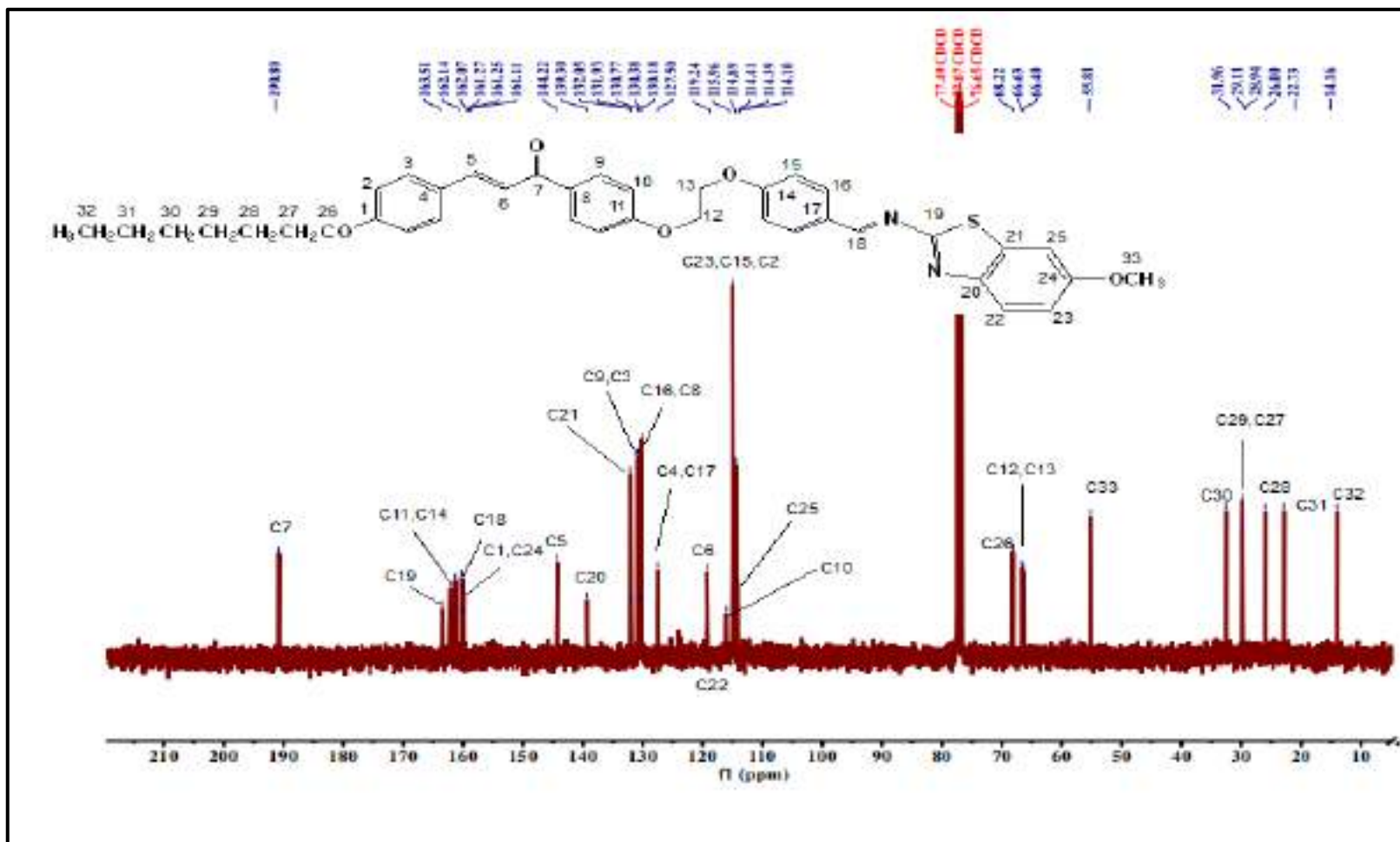


الشكل(3-67): طيف الرنين النووي المغناطيسي  $^{13}\text{C-NMR}$  للمركب **6d**

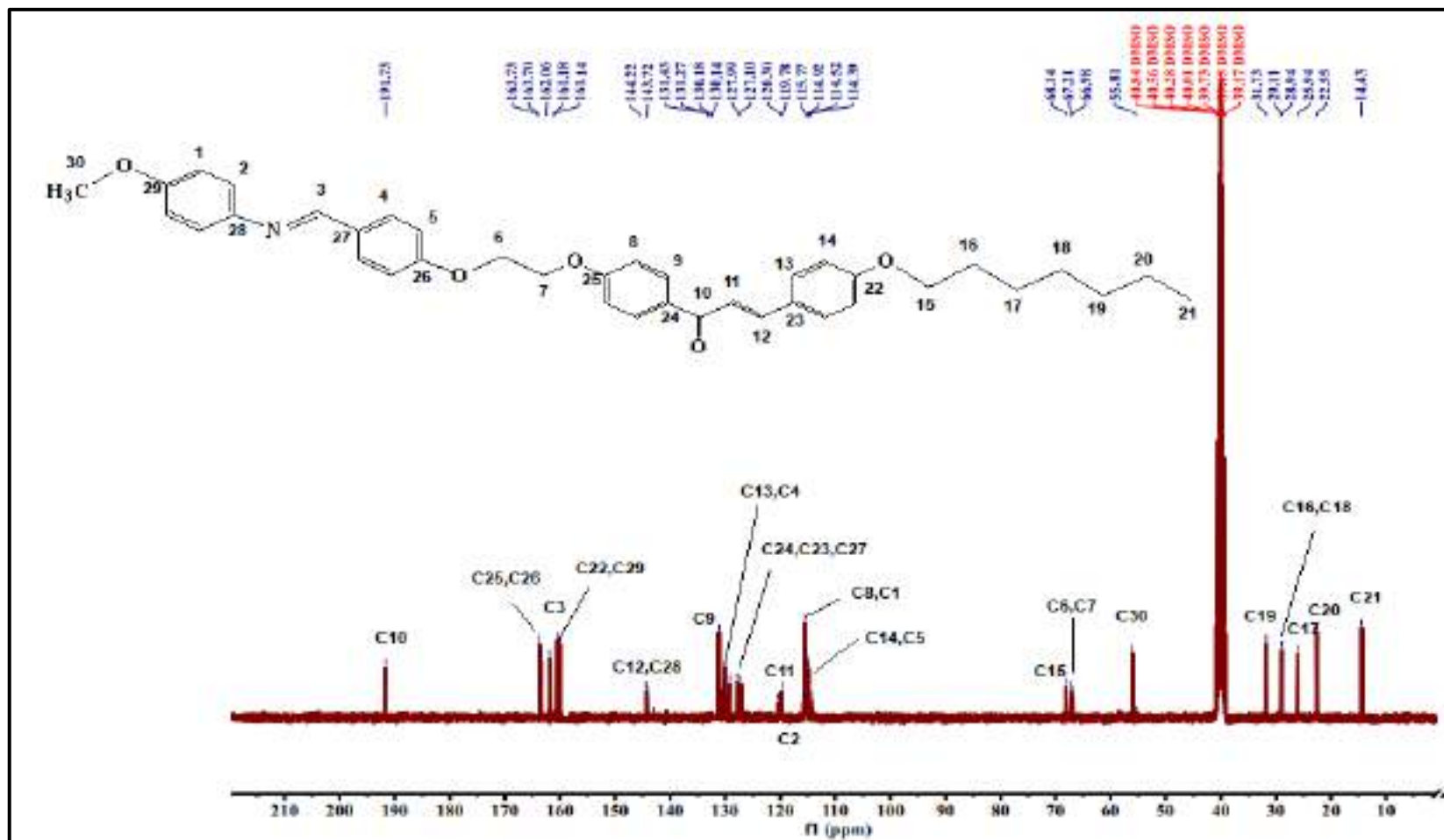
الفصل الثالث.....النتائج والمناقشة



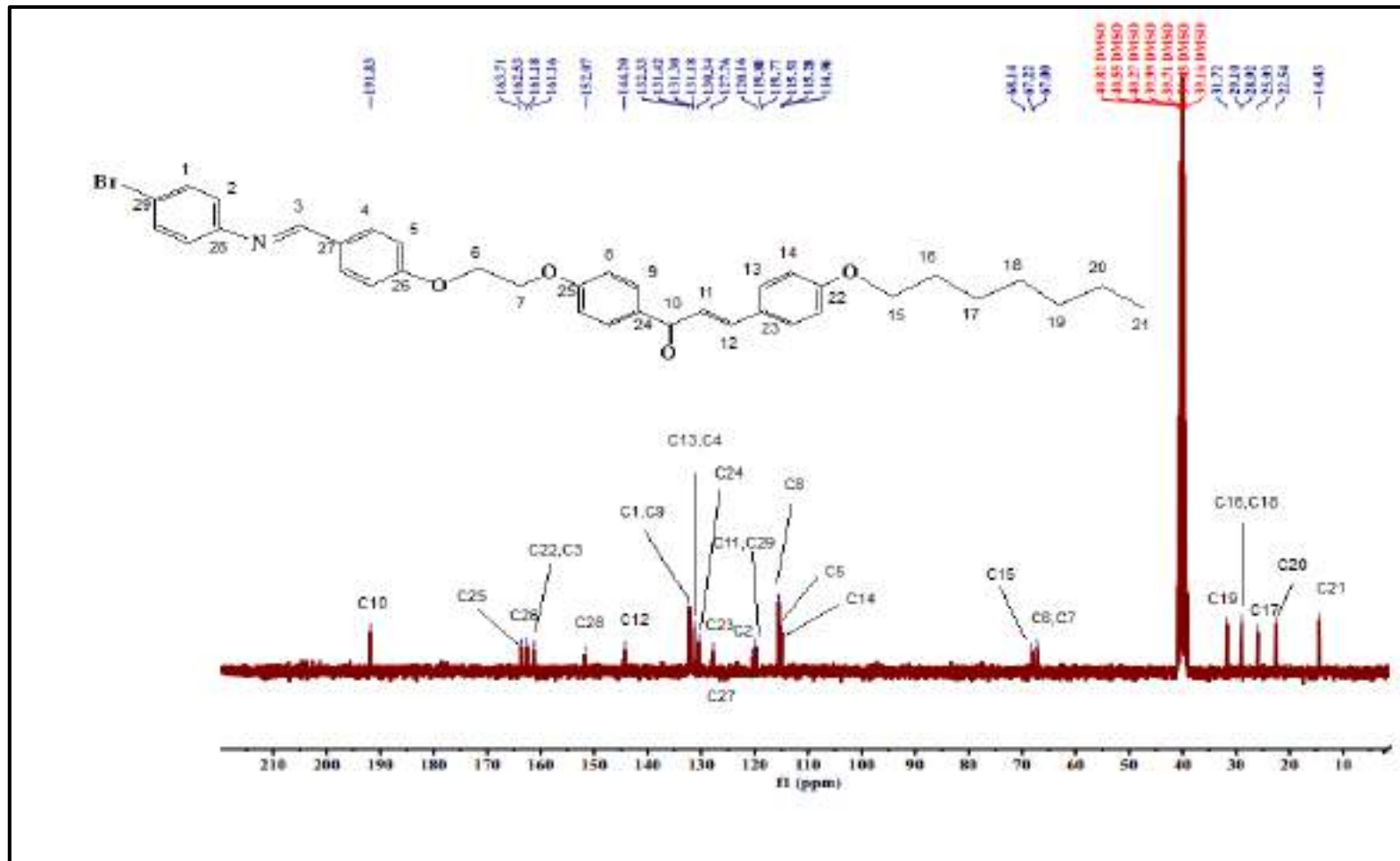
الشكل(3-68): طيف الرنين النووي المغناطيسي  $^{13}\text{C-NMR}$  للمركب **6f**



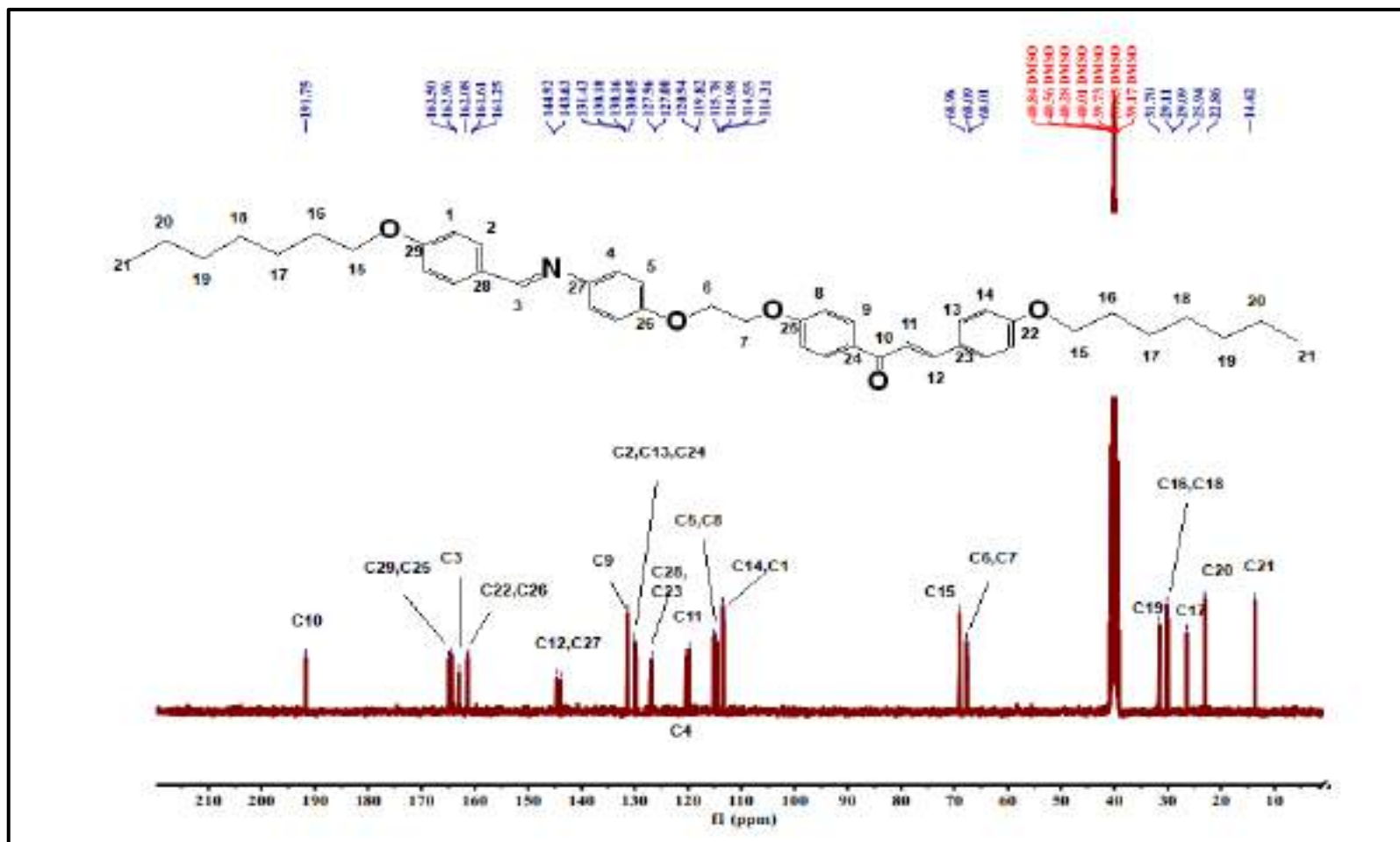
الشكل(3-69): طيف الرنين النووي المغناطيسي  $^{13}\text{C-NMR}$  للمركب 6g



الشكل(3-70): طيف الرنين النووي المغناطيسي  $^{13}\text{C}$ -NMR للمركب 7a



الشكل(3-71): طيف الرنين النووي المغناطيسي  $^{13}\text{C}$ -NMR للمركب 7b



الشكل (3-72): طيف الرنين النووي المغناطيسي  $^{13}\text{C}$ -NMR للمركب 7c.

### 2-3 تشخيص الأطوار البلورية السائلة ودراسة استقرارها الحراري

سجلت الدرجات الحرارية لأنقالات الأطوار الوسطية والايزوتروبية في الدايمرات البلورية السائلة المحضرة باستخدام جهاز المسح المسعري الحراري التفاضلي (DSC) تحت غاز النتروجين بأخذ كمية تقارب (2mg) من المادة الجافة وتسخينها الى الحالة الايزوتروبية وبمعدل تسخين (10° C /min). يمثل المحور السيني في التحليل الحراري التفاضلي الدرجات الحرارية المئوية لأنقالات البلورية السائلة والايزوتروبية ويمثل المحور الصادي معدل انسياب الحرارة بين النموذج والمرجع. وشخصت الاطوار البلورية السائلة التي اظهرتها المركبات المحضرة وأشكالها النسيجية باستخدام مجهر الضوء المستقطب (POM) عند الدرجات الحرارية المثبتة في منحنيات التحليل الحراري التفاضلي. وكما موضح في الاشكال من (73-3) الى (78-3) والجدول (8-3) .

جدول (8-3): درجات الانتقال الحراري (°C) للأطوار الميزوجينية والايزوتروبية للدايمرات البلورية السائلة المحضرة.

رمز المركب	صلب صلب °C	درجات الانتقال (°C)	ΔH KJ/mole	ΔS J/mole.K	ΔT <sub>N</sub> (°C)	ΔT <sub>S</sub> (°C)
6a	-	C→N 148.72 N→I 153.33	111.586	264.50	4.61	-
6b	-	C→N 143.92 N→I 150.73	18.654	44.72	6.81	-
6c	-	C→N 113.09 N→I 172.42	23.882 10.821	61.832 24.285	59.33	-
6d	79.91	C→N 107.35 N→I 182.37	9.801	25.758	75.02	-
6e	-	C→N 126.13 N→I 150.04	57.851	144.888	23.91	-
6f	-	C→N 128.28 N→I 179.06	33.789	84.171	50.78	-
6g	-	C→N 108.07 N→I 117.44	35.086	92.036	9.37	-
6h	-	C→S <sub>A</sub> 101.43 S <sub>A</sub> →N 122.80 N→I 157.04	13.429 8.324 16.835	35.850 21.022 39.133	34.24	21.37
7a	-	C→N 116.29 N→I 125.78	66.237	170.082	9.49	-
7b	-	C→N 120.04 N→I 129.21	66.543	169.238	9.17	-
7c	-	C→N 110.69 N→I 125.93	443.361	1155.06	15.24	-

C=Crystals, N=Nematic, S=Smectic, I=Isotropic, ΔT<sub>N</sub> and ΔT<sub>S</sub>=المدى الحراري للطور النيماتى والسمكتى

## الفصل الثالث..... النتائج والمناقشة

أن المركبات المحضرة من نوع البلورات السائلة الثرموتروبية ثنائية الحالة الوسطية Enantiotropic، أظهر منحنى التحليل الحراري الشكل (3-74) للمركب 6d ثلاث ذروات تعود الذروة الأولى الى الانتقال من نوع صلب - صلب حيث لم يشخص اي طور بلوري سائل في الدرجات الحرارية التي ظهر فيها هذا الانتقال عند دراسة المركب باستخدام المجهر المستقطب أما القمة الثانية تعود الى التحول الى الطور النيماتي والذروة الثالثة تعود للتحول الى الحالة الايزوتروبية.

أظهرت بقية المركبات الطور النيماتي فقط ولكن بمديات حرارية مختلفة، أن التركيب الجزيئي للمركب 6a و 6b يتضمن مجموعة (OCH<sub>3</sub>) و (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) على التوالي معوضة في الحلقة الاروماتية الطرفية التي تكون لها قطبية أقل من قطبية بقية المركبات بالإضافة الى انها سلسلة قصيرة لذلك تكون قوى التجاذب الطرفية أعلى مما هو عليه من بقية المركبات وبمدى حراري (4.61°C) و (6.81°C) .

أظهر الطور النيماتي وليس السمكتي على الرغم من زيادة عدد المجاميع الالكيلية المعوضة في الحلقة الاروماتية للمركبات 6c-6g ويفسر غياب الطور السمكتي:

ان محصلة عزم ثنائي القطب تكون على طول محور الجزيئة وليس عبر محور الجزيئة وهذا النوع يعزز قوى التجاذب في أطراف الجزيئات وظهور الطور النيماتي وايضا يعود لكون حلقة الثايوزول لها تأثيرين أحدهما يعزز ظهور الخصائص البلورية السائلة من خلال وجود ذرات الكبريت والنتروجين مما يؤدي الى زيادة التعاقب الالكتروني في الجزيئة وزيادة الاستقطابية<sup>[125]</sup>، اما التأثير الثاني هو زيادة العرض الجزيئي وهذا التأثير لا يعزز ظهور الخصائص البلورية السائلة أو ظهور الاطوار الاقل انتظاماً (الطور النيماتي). يشير ظهور الخصائص البلورية السائلة في مركبات البنزو ثايوزول الى ان تأثير زيادة الاستقطابية اكبر من تأثير زيادة العرض الجزيئي كما هو موضح بالأشكال من (3-73) الى (3-77).

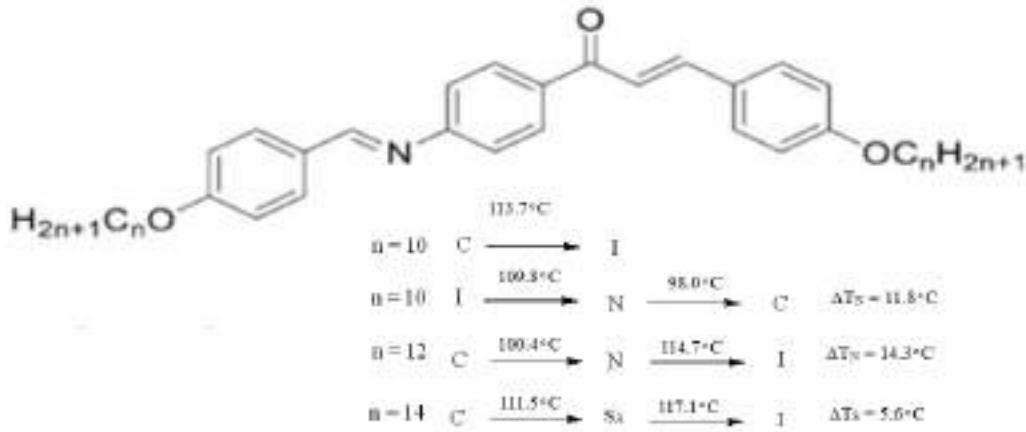
اما المركب 6h أظهر الطور السمكتي والنيماتي وبمدى حراري (21.37°C) و (34.24°C) على التوالي (الجدول 3-8 والشكل 3-78) ظهور الطورين يعني ان قوى التجاذب الجانبية والطرفية تكون متقاربة. يمكن تفسير ذلك من خلال حقيقة أن التركيب الجزيئي لهذا المركب يشتمل على سلسلة ألكيل طرفية طويلة (OR<sub>12</sub>)، حيث ان المركبات البلورية السائلة المعوضة بسلسلة ألكيلية طرفية قصيرة يظهر فيها الطور النيماتي فقط لأن



## الفصل الثالث..... النتائج والمناقشة

قوى التجاذب الطرفية تكون عالية، ولكن هذه القوى تقل مع زيادة طول السلسلة وتزداد قوى التجاذب الجانبية، لذلك يظهر الطور السمكتي والنيماتي في السلاسل متوسطة الطول بينما يظهر الطور السمكتي في السلاسل الطويلة فقط<sup>[103]</sup>. يمكن ملاحظة أن قيم التغيرات في المحتوى الحراري المرتبطة بالتحويلات الايزوتروبية- النيماتية عالية وكما هو متوقع بالنسبة للدائمرات ذات العدد الزوجي (n)<sup>[126]</sup>.

أجريت دراسات عديدة حول تأثير مجموعة الجالكون على الصفات البلورية السائلة وتبين ان وجود مجموعة الجالكون يؤثر على نوع الطور البلوري السائل واستقراره الحراري وذلك لان مجموعة الجالكون -CO-CH=CH- تكوّن الشكل الزاوي وهذا يؤدي الى زيادة العرض الجزيئي ولكن ليس للحد الذي يسبب فقدان الصفة البلورية السائلة مما يجعل هذه المجموعة اقل ميلا لإظهار الصفات البلورية اي يمنع تراصف الجزيئات وإظهار الطور البلوري الاكثر انتظاماً (الطور السمكتي) ويظهر فيها الطور الاقل انتظاماً (الطور النيماتي) فقط أو يظهر الطور السمكتي ايضا بمدى حراري ضيق، فضلا عن انخفاض في درجات الانصهار ودرجات التحول للطور البلوري السائل. تتفق النتيجة التي حصلنا عليها مع الدراسة<sup>[59]</sup> المركب (10) الاتي:

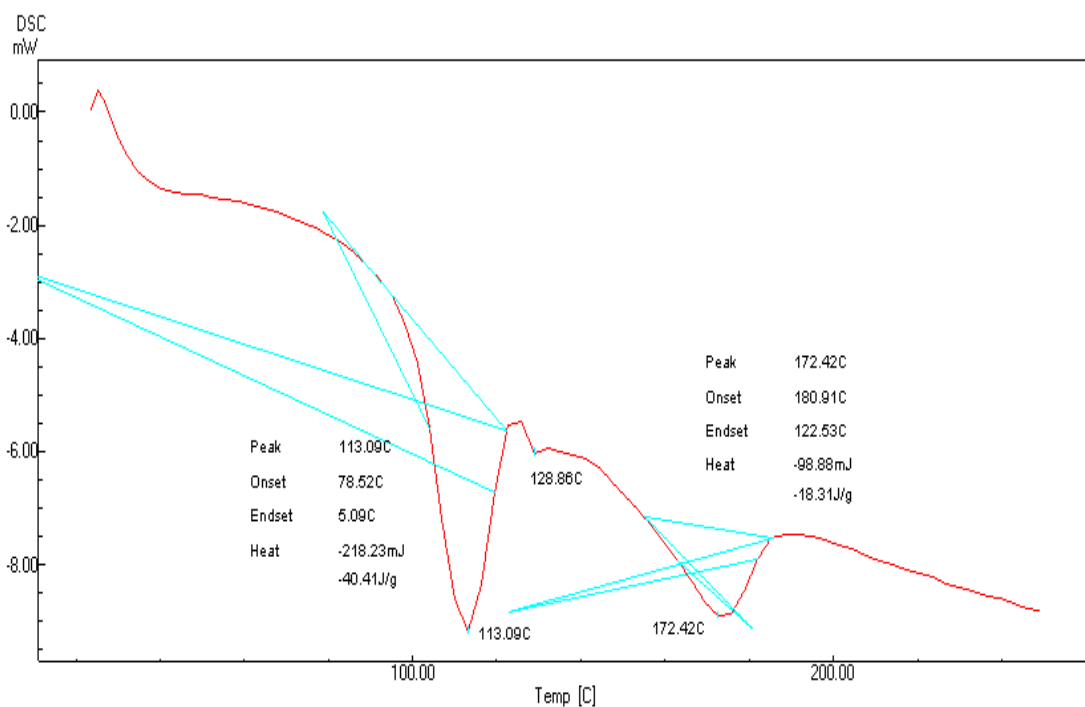


### المركب 10

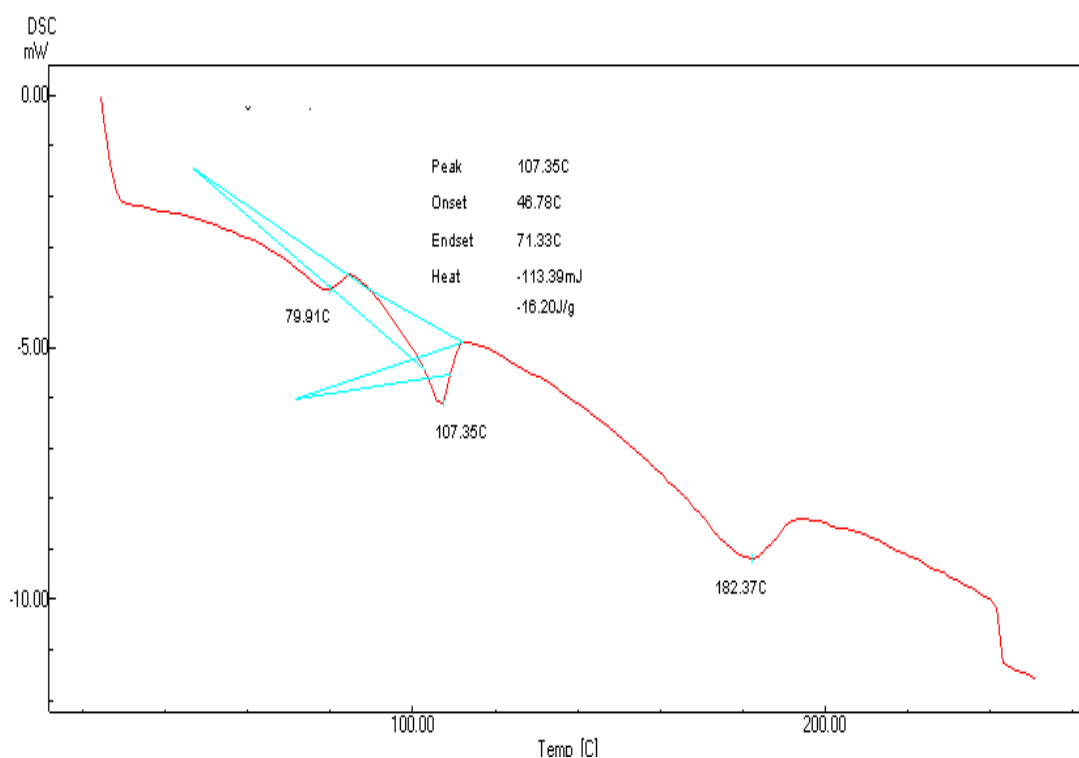
## الفصل الثالث..... النتائج والمناقشة

أظهرت المركبات التي تحتوي على مجموعة الألكيل عندما  $n=10$  الطور النيماتي عند التبريد فقط، وأظهرت المركبات التي تحتوي المعوض  $n=12$  الطور النيماتي عند التسخين والتبريد وكذلك عندما  $n=14$  أظهرت الطور السمكتي نوع A عند التبريد والتسخين. من هذا يمكن ان نستنتج ان تغيير الروابط من مجموعة الاستر كما ورد في الأدبيات الى مجموعة الايثر في الجزيئات الحالية، قد غير الخصائص الميزوجينية بشكل كبير وقد يكون هذا بسبب التغيير في كربونيل الاستر الصلد الى رابطة الايثر المرن والذي لا يسمح بالتجاذب بين الجزيئات للسلاسل القصيرة لإظهار الخصائص الميزوجينية.

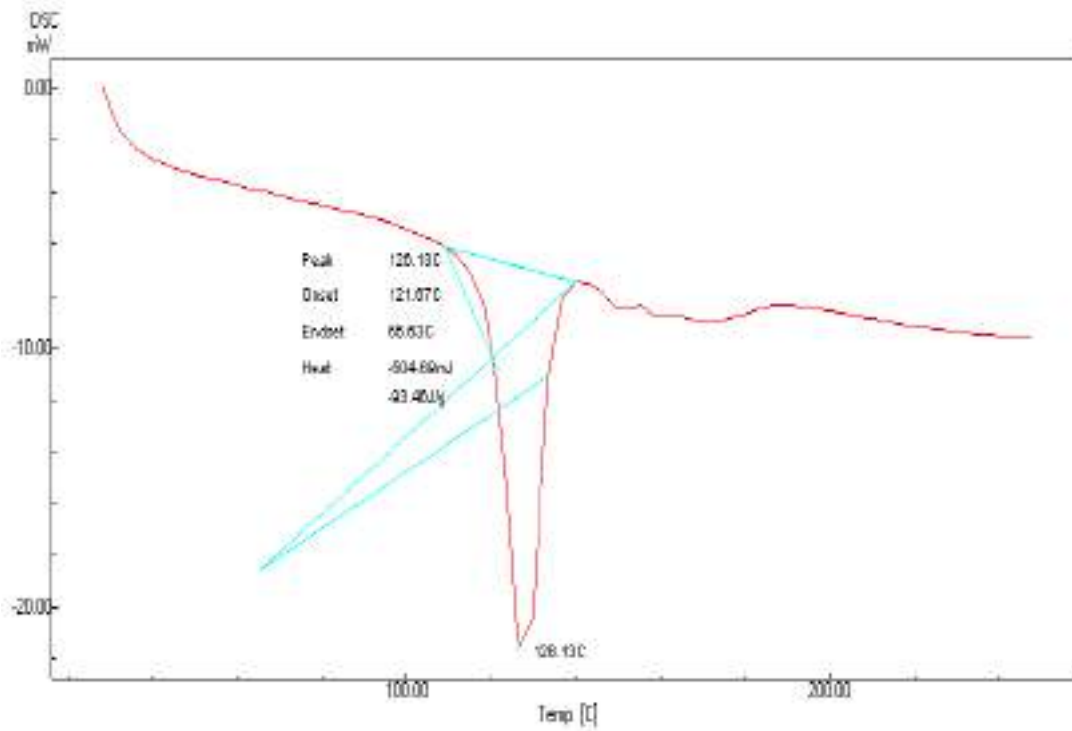
اما منحنيات التحليل الحراري لبقية المركبات 7a-7c أظهرت قمتين فقط حيث تعود القمة الاولى للانتقال من الحالة الصلبة الى الطور النيماتي والقمة الثانية تمثل التحول الى الحالة الايزوتروبية، حيث وجد أن المعوضات مثل مجموعات الهالوجين المركب 7b ومجموعة الألكوكسي المركبات 7a,7c أظهرت خصائص بلورية سائلة للطور النيماتي . أن مجموعات الهالوجين عبارة عن معوضات قطبية تمتلك عزم ثنائي القطب عالي وبالتالي لديها القدرة على تعزيز الخصائص الميزوجينية، يمكن أن يعزز عزم ثنائي القطب العالي من استقرار الشبكة البلورية ودرجات حرارة الانصهار<sup>[127]</sup>، بالإضافة الى ذلك فإن القدرة الكهربائية لذرة الهالوجين تقلل من درجة الترتيب الجزيئي مما يعزز من درجة الحرارة الصحيحة  $T_c$  الاعلى<sup>[121, 128]</sup> ولهذا أظهر المركب 7b سلوك الطور النيماتي عند درجة حرارة عالية مقارنة مع معوضات الألكوكسي، حيث تضيف سلاسل الألكيل الطويلة مرونة الى البنية الأساس الصلدة واستقرار التفاعلات الجزيئية اللازمة لتكوين الطور البلوري السائل وهذا بدوره يقلل من درجة حرارة الانصهار  $T_m$ <sup>[129]</sup>. أظهر المركب 7a المعوض بمجموعة الميثوكسي الطور النيماتي حيث تميل الجزيئات الى الترتيب بصورة متوازية نتيجة الانتظام الأتجاهي مع زيادة نصف القطر الايوني للمعوضات الطرفية<sup>[128]</sup>، بالإضافة الى ذلك تظهر زيادة طول السلسلة الألكوكسي الجانبية تأثيراً قوياً على تكوين الطور الميزوجيني<sup>[130-132]</sup> ، لم يظهر المركب 7c الطور السمكتي على الرغم من أنه مرتبط بسلسلة ألكيل طرفية طويلة وذلك بسبب الاستقطاب الطولي العالي والتعاقب بين السلاسل الطرفية والنظام الاروماتي في التركيب الجالكوني ولهذا ظهر الطور النيماتي فقط في المركب 7c.



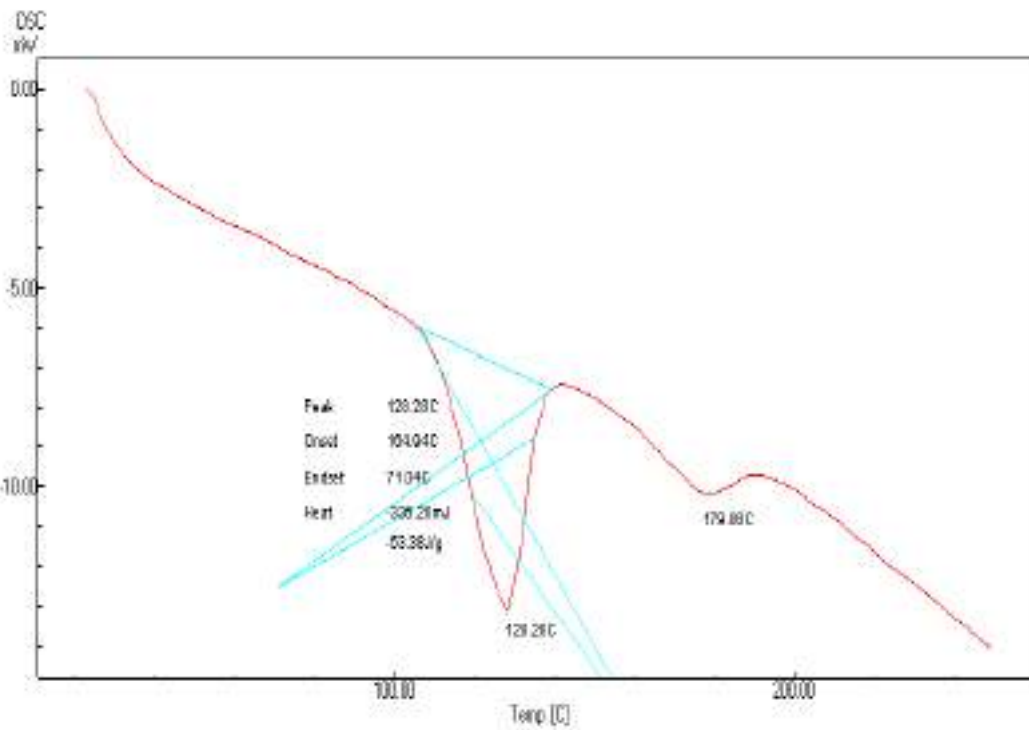
الشكل (3-73): منحنى التحليل الحراري التفاضلي للمركب 6c



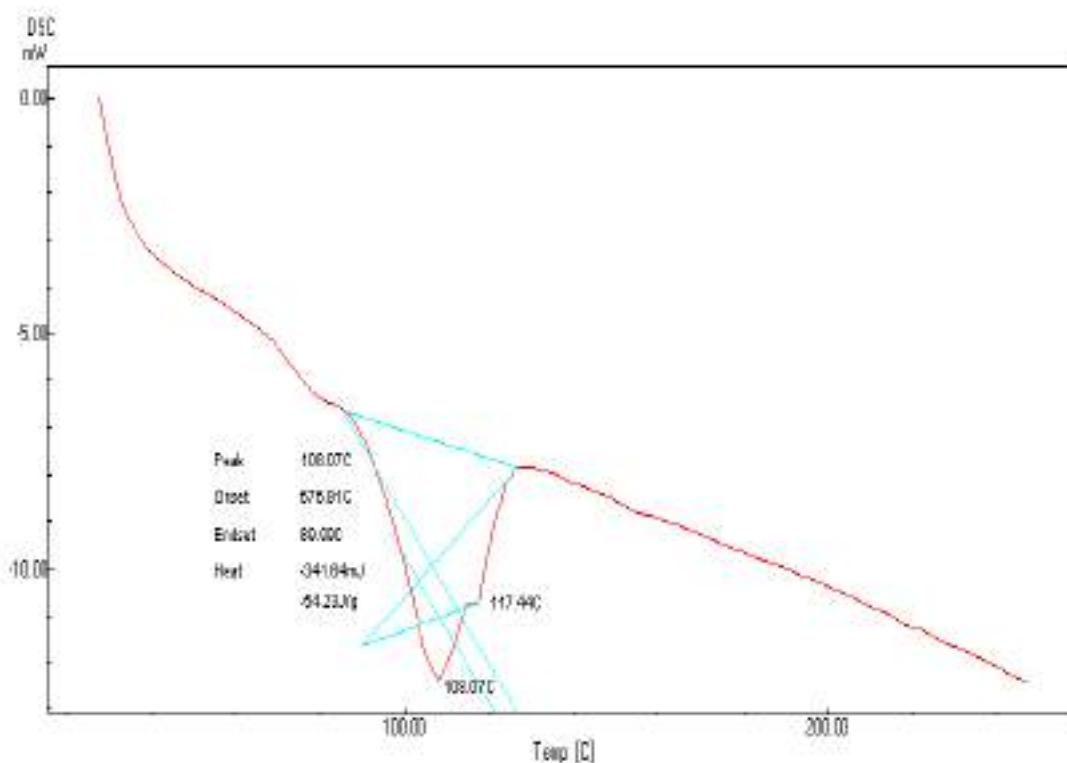
الشكل (3-74): منحنى التحليل الحراري التفاضلي للمركب 6d



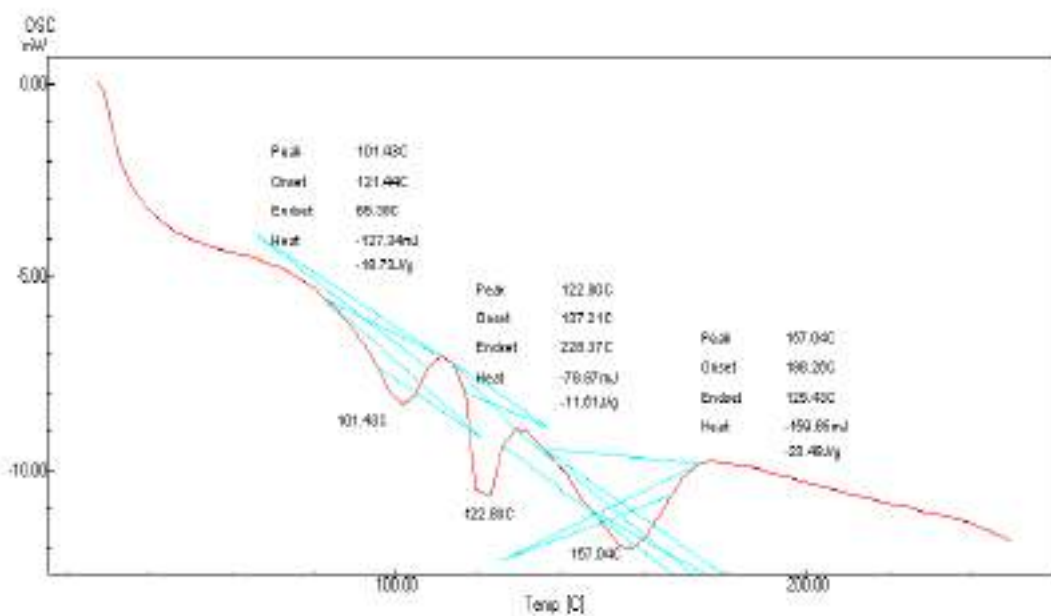
الشكل (3-75): منحنى التحليل الحراري التفاضلي للمركب 6e



الشكل (3-76): منحنى التحليل الحراري التفاضلي للمركب 6f



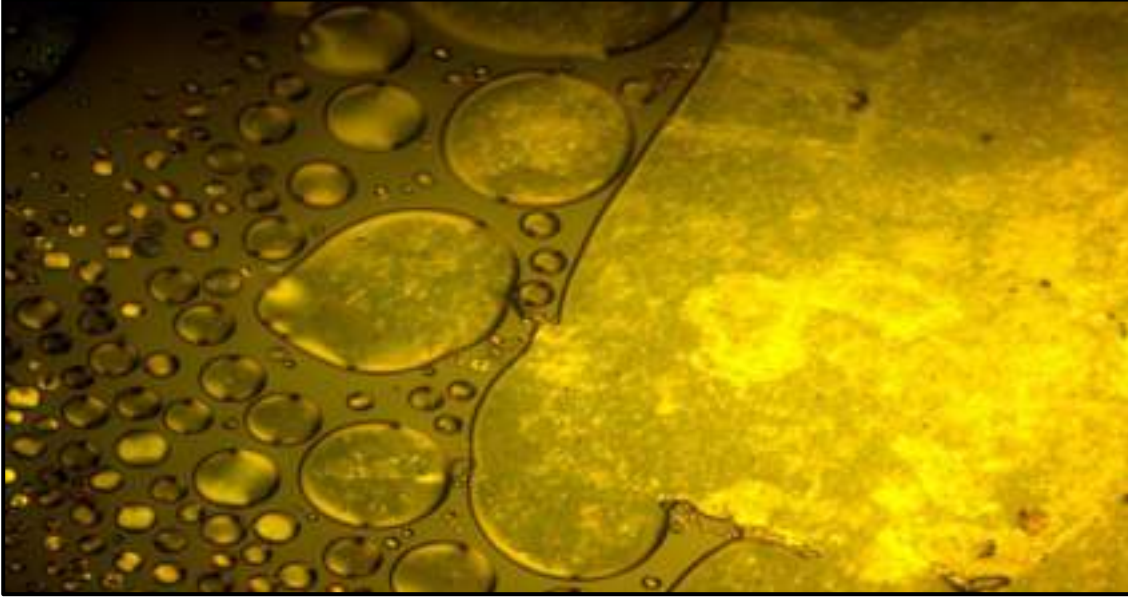
الشكل (3-77): منحنى التحليل الحراري التفاضلي للمركب 6g



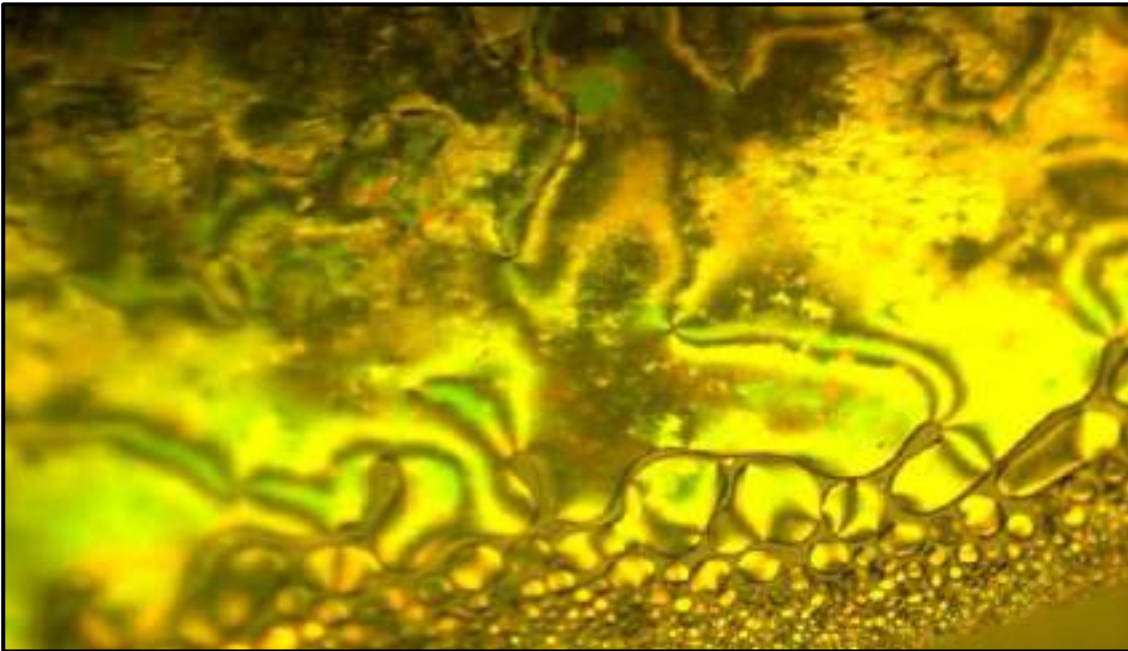
الشكل (3-78): منحنى التحليل الحراري التفاضلي للمركب 6h

## الفصل الثالث..... النتائج والمناقشة

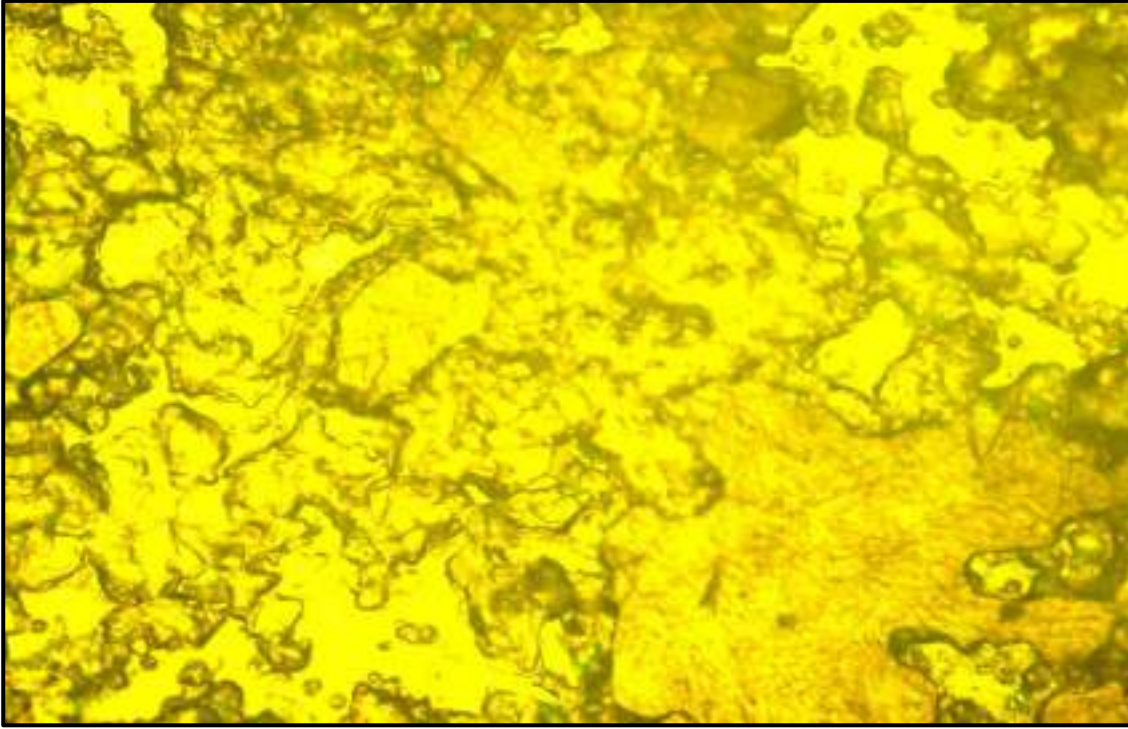
بينما بينت اشكال مجهر الضوء المستقطب ظهور الطور النيماتى فى السلاسل الدايمرية المحضرة فى التبريد ماعدا المركب 6g ظهر الطور النيماتى فى التسخين والاشكال الاتية تبين الاطوار الوسطية التى ظهرت لهذه المركبات والانتقالات التى تحصل بين الاطوار الوسطية.



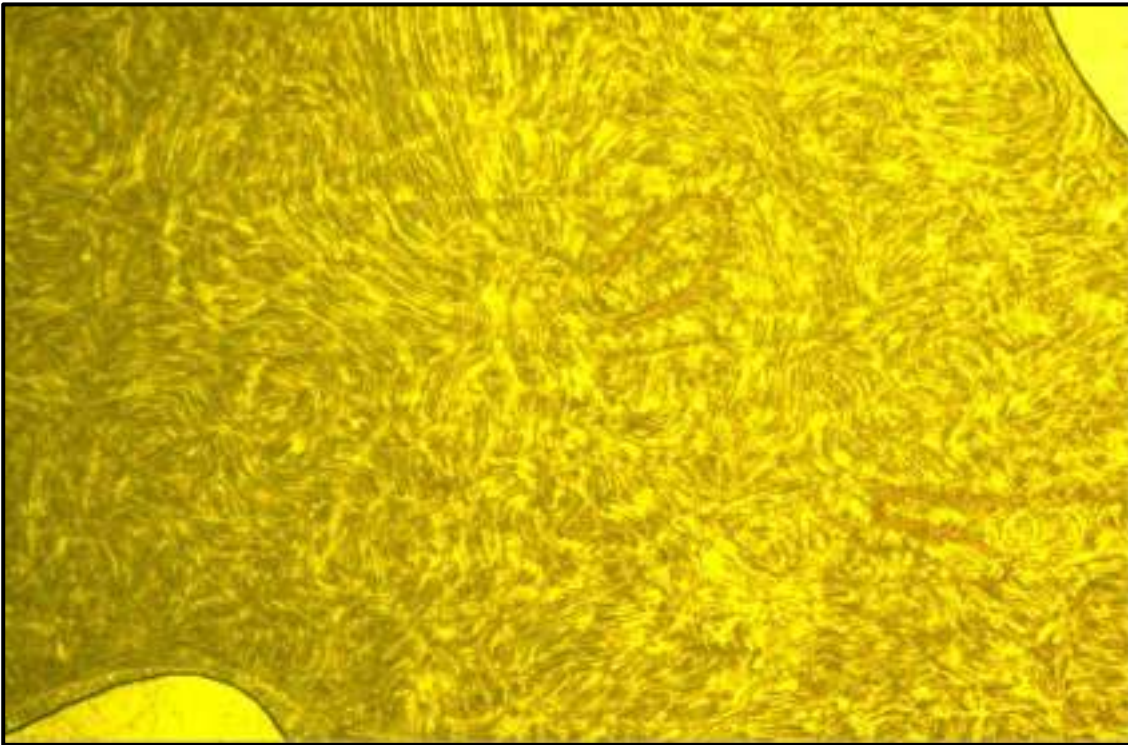
الشكل (3-79): تحول الطور النيماتى droplet الى الطور النيماتى thread like للمركب 6c بالتبريد عند درجة  $150^{\circ}\text{C}$



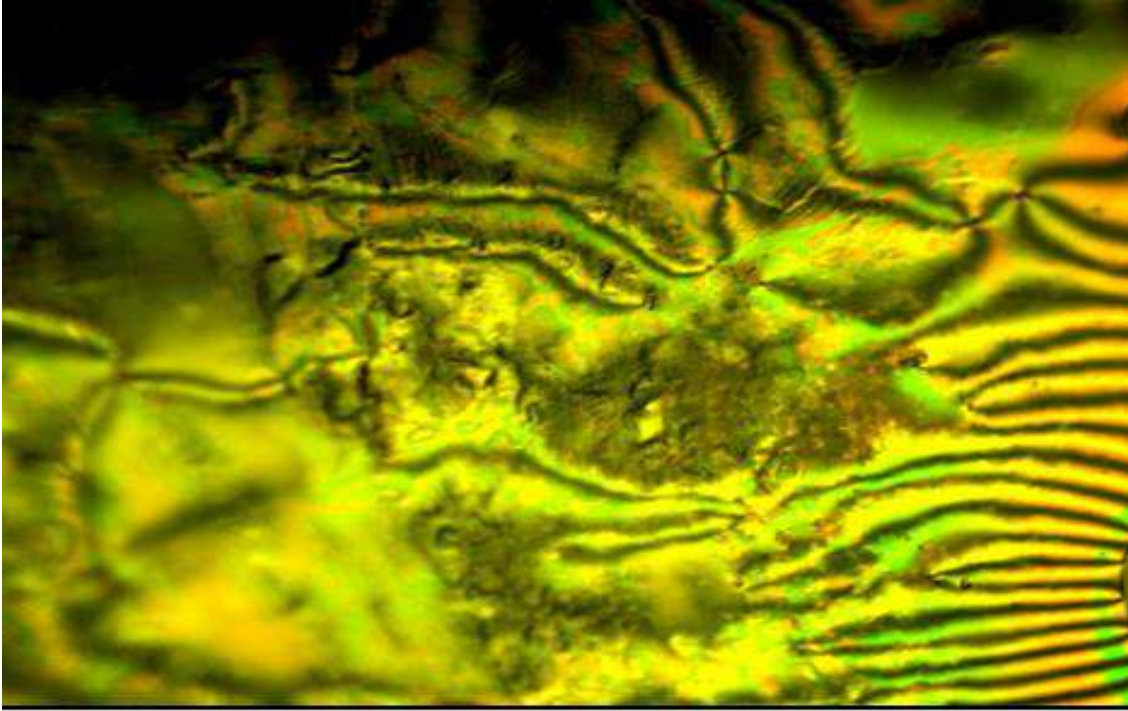
الشكل (3-80): تحول الطور النيماتى droplet الى الطور النيماتى Schlieren للمركب 6f بالتبريد عند درجة  $160^{\circ}\text{C}$



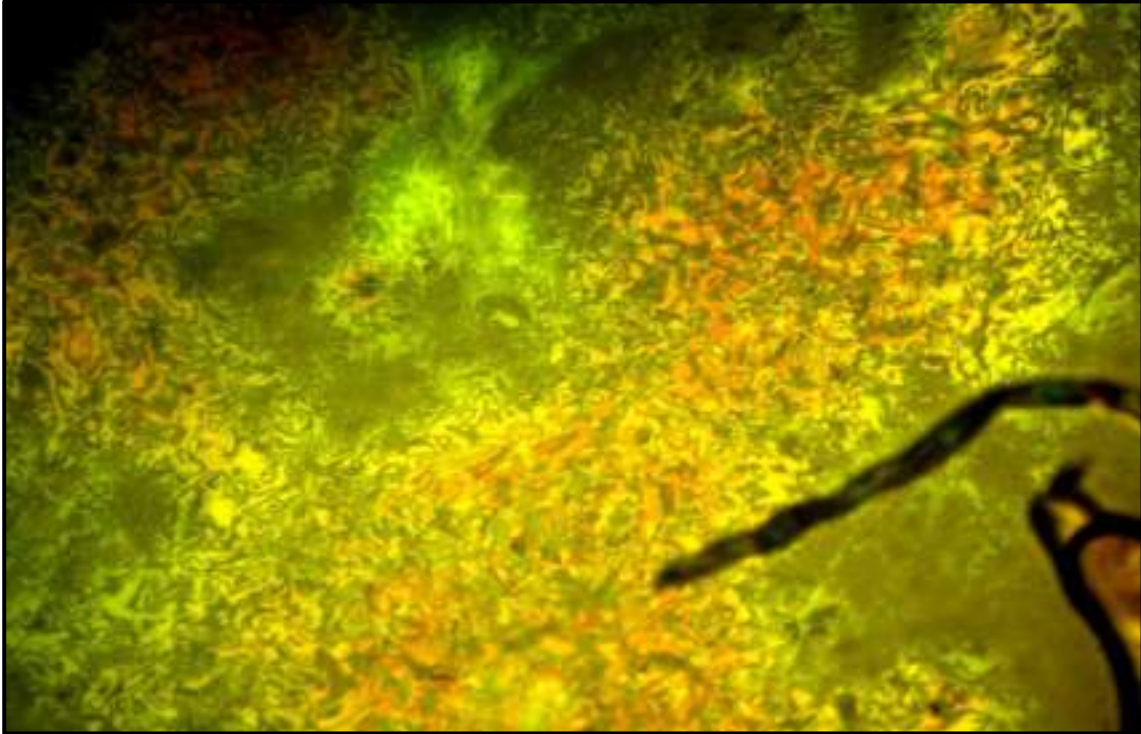
الشكل (3-81): الطور النيماتى marble للمركب 6g بالتسخين عند درجة  $110^{\circ}\text{C}$ .



الشكل (3-82): الطور النيماتى Thread like للمركب 6h بالتبريد عند درجة  $140^{\circ}\text{C}$ .



الشكل (3-83): الطور النيماتى Schlieren للمركب 7a بالتبريد عند درجة  $120^{\circ}\text{C}$ .



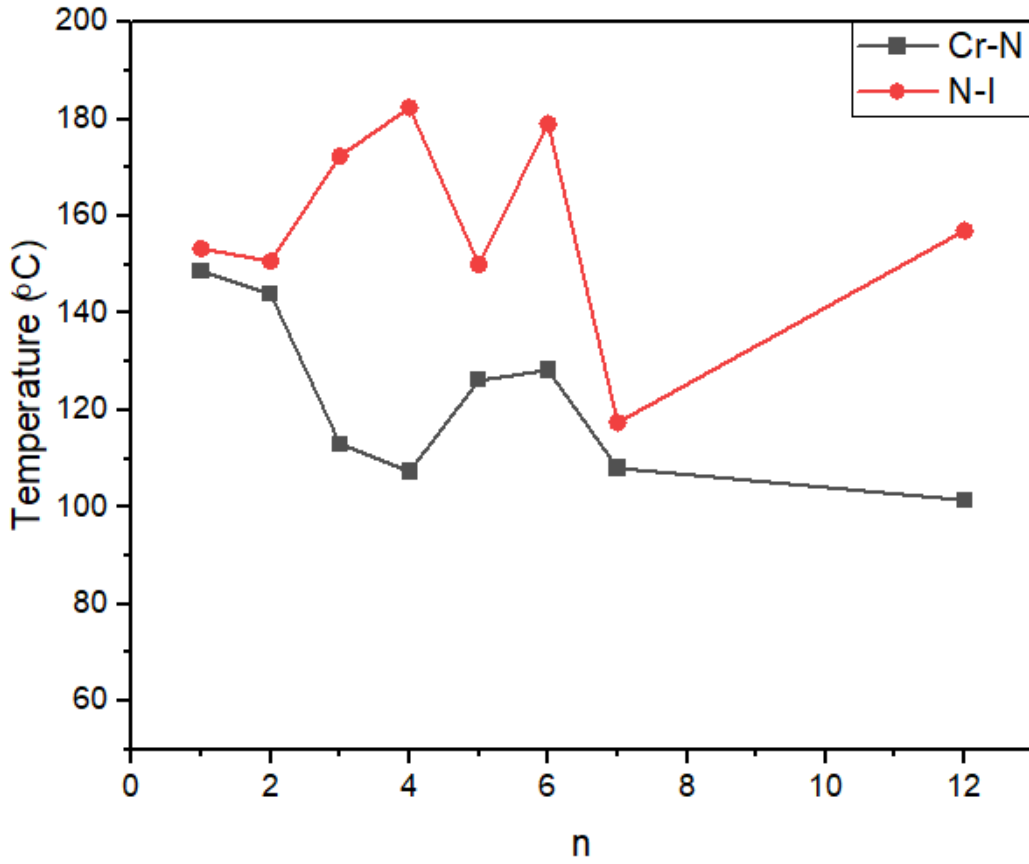
الشكل (3-84): الطور النيماتى Schlieren للمركب 7c بالتبريد عند درجة  $101^{\circ}\text{C}$ .



### 3-3 العلاقة بين درجات حرارة الانتقال والأطوار البلورية السائلة

تعتمد درجة حرارة الانتقال على عدد ذرات الكربون في سلاسل الالكيل الطرفية، وقد لوحظ أيضا تزداد درجات حرارة الانتقال من الطور البلوري-الميزوجيني- الأيزوتروبي تدريجيا عبر السلسلة في المركبات الدايمرية [135-133] تتبع درجات حرارة الانتقال التأثير الفردي-الزوجي (odd-even effect) مما يعني ان المركبات الدايمرية التي تمتلك عدد فردي (n) يؤدي الى درجات تحول (انصهار) اقل بينما المركبات الدايمرية التي لها عدد زوجي (n) في نفس السلسلة يؤدي الى درجات تحول (انصهار) عالية. وقد يعزى هذا السلوك بشكل عام بسبب الاعتماد الواضح على الشكل الجزيئي وطول وتكافؤ الفاصل المرن.

في هذه الدراسة ظهر بوضوح ان درجات الانصهار تزداد وتقل عندما يزداد عدد ذرات الكربون في سلاسل الالكوكسي الطرفية وقد عزي ذلك الى الاستقرار الترموديناميكي للتركيب المتعرج الذي يمتلك السلسلة الالكيلية الزوجية لعدد ذرات الكربون في الوحدات الميزوجينية، عندما تكون اعداد ذرات الكربون في الفاصل المرن زوجيا فان هذا يؤدي الى تكوين اواصر موازية لمحور المعوضات في الموقع بارا بالنسبة للحلقات الاروماتية وهذا يعني زيادة الاستقطابية بمقدار الضعف اكثر من التي لها محور بزواوية قائمة اما في حالة امتلاك السلسلة اعداد فردية فسيكون المحور الطولي للسلسلة خارجا عن مستوى الجزيئة ويؤدي الى تغيير الاستقطابية بنسبة ضئيلة ومن هنا نستنتج ان المركبات الدايمرية التي تمتلك عدد ذرات كاربون (n) زوجي لها استقرار ترموديناميكي أكثر من تلك المركبات التي لها اعداد فردية وكما موضح بالرسم البياني الاتي:



الشكل (3-85): العلاقة بين درجة الحرارة وعدد ذرات الكربون في السلسلة الطرفية (n) للدايمرات البلورية السائلة (6a-6h).

### 4-3 دراسة نتائج الفلورة

سُجّلت أطياف الامتصاص والانبعث للمركبين 6d و 6g في 6 مذيبات تراوحت بين المذيبات الغير القطبية والمذيبات القطبية غير البروتينية والقطبية البروتينية بتركيز  $1 \times 10^{-5}$  مولاري.

تظهر أطياف الامتصاص والفلورة للمركبين قمتين تعود الى الانتقال من نوع  $n-\pi^*$  و  $\pi-\pi^*$  الخاصة للحلقات الاروماتية ومجموعة الازوميثين والكاربونيل والاوليفين، كان الحد الاقصى للامتصاص ( $\lambda_{abs}$ ) يتراوح بين (284-336) في طيف الامتصاص للمركب 6d، بينما الحد الاقصى للانبعث في طيف الفلورة ( $\lambda_{fl}$ ) يتراوح بين (392-460) مع ازاحة

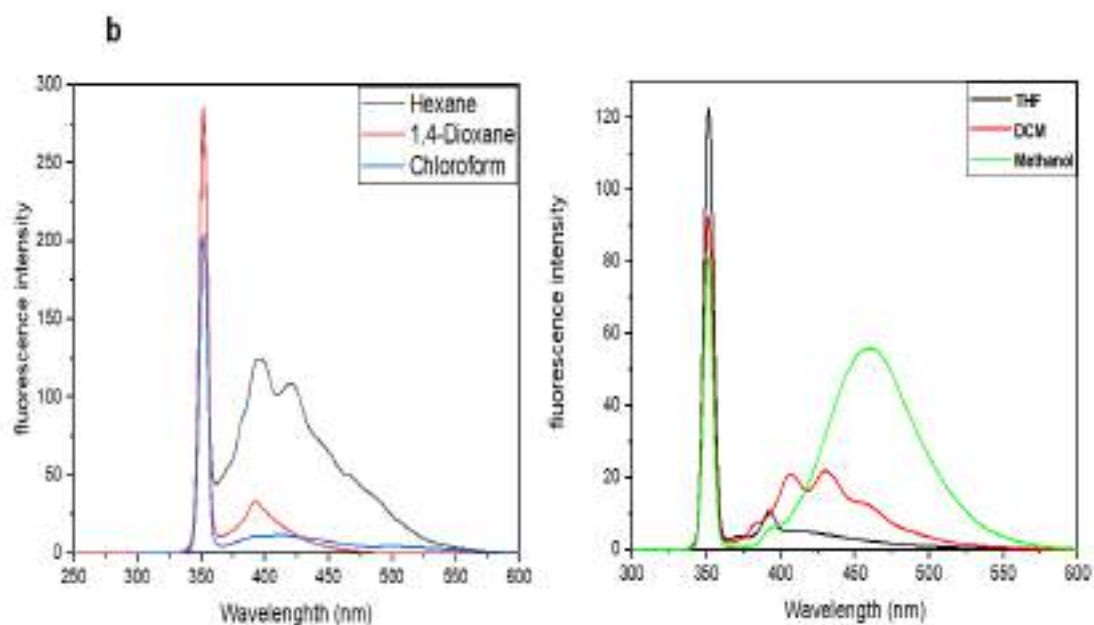
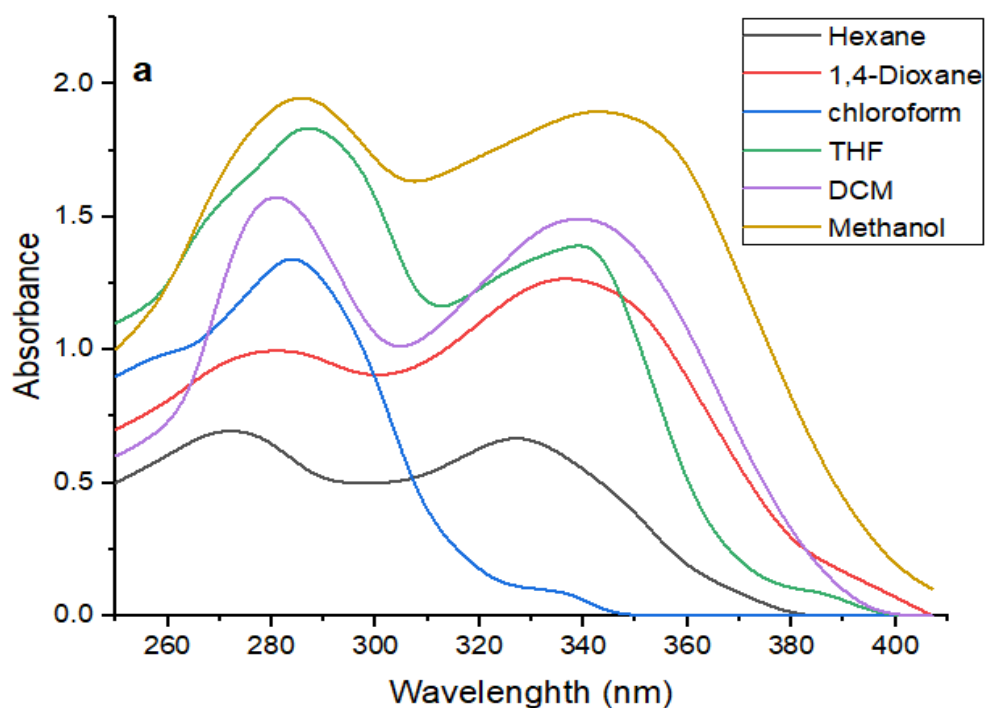
## الفصل الثالث..... النتائج والمناقشة

حمراء تتراوح بين (52nm) و(68 nm) في طيفي الامتصاص والفلورة على التوالي في المذيبات المستخدمة ومع ذلك فإن الامتصاصية المولارية  $\epsilon$  تختلف أكثر مع قطبية المذيب وكما موضح في الجدول (9-3) والشكل (3-86):

جدول (9-3): خصائص الامتصاص والفلورة للمركب 6d في المذيبات المختلفة.

Solvent	$\Delta f$	$\lambda_{\max}$ (nm)	( $\epsilon$ )	$\lambda_{fl}$ (nm)	$\bar{\nu}_{abs}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\bar{\nu}_f$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_{abs} - \bar{\nu}_f$ (cm <sup>-1</sup> )
Hexane	0.00	331	70,000	395	30211.48	25316.45	4895.02
1,4-Dioxane	0.021	336	130,000	392	29761.90	25510.20	4251.70
Chloroform	0.150	286	140,000	411	34965.03	24330.90	10634.12
THF	0.21	284	190,000	392	35211.26	25510.20	9701.06
DCM	0.22	286	160,000	407	34965.03	24570.02	10395.1
Methanol	0.308	288	190,000	460	34722.23	21739.13	12983.10

$\lambda_a =$  الطول الموجي للحد الأقصى للامتصاص في طيف الامتصاص،  $\lambda_f =$  الطول الموجي للحد الأقصى للانبعاش في طيف الفلورة،  $\bar{\nu}_a =$  العدد الموجي للحد الأقصى للامتصاص في طيف الامتصاص،  $\bar{\nu}_f =$  العدد الموجي للحد الأقصى للانبعاش في طيف الفلورة،  $\Delta\bar{\nu} =$  Stock's shift



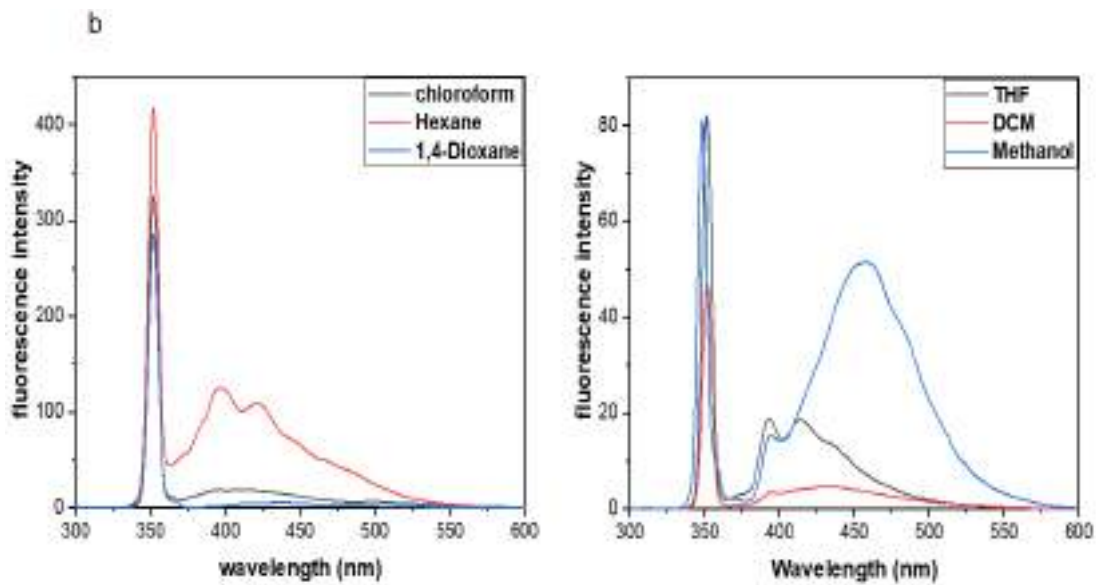
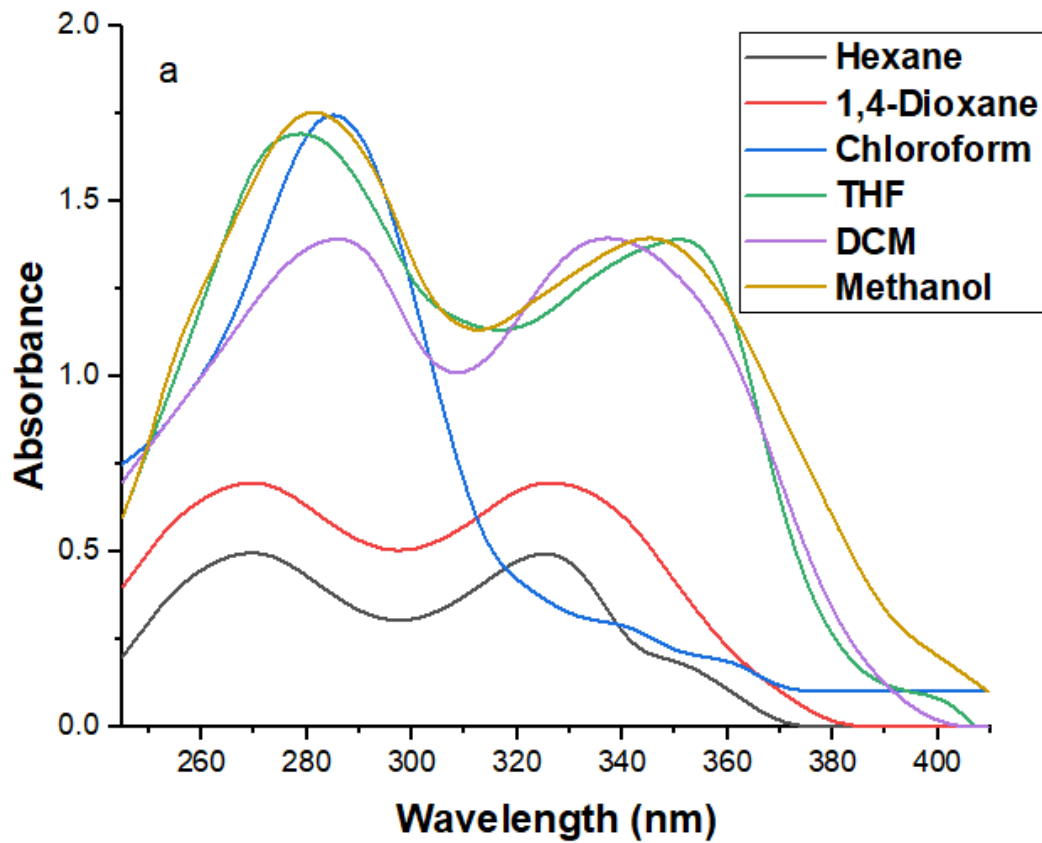
الشكل (3-86): (a) أطيف الامتصاص للمركب 6d في المذيبات المختلفة، (b) أطيف الفلورة للمركب 6d في المذيبات المختلفة.

### الفصل الثالث..... النتائج والمناقشة

اما المركب 6g كان الحد الاقصى للامتصاص في طيف الامتصاص ( $\lambda_{abs}$ ) يتراوح بين (284-337nm)، بينما الحد الاقصى للانبعاث في طيف الفلورة ( $\lambda_{fl}$ ) يتراوح بين (392-460nm) مع أزاحة كيميائية حمراء تظهر بين (53nm) و(68nm) في طيفي الامتصاص والفلورة على التوالي للمذيبات المستخدمة ومع ذلك فإن الامتصاصية المولارية  $\epsilon$  تختلف أكثر مع قطبية المذيب وكما موضح في الجدول (10-3) والشكل (3-87):

جدول (10-3): خصائص الامتصاص والفلورة للمركب 6g في المذيبات المختلفة.

Solvent	$\Delta f$	$\lambda_{max}$ (nm)	( $\epsilon$ )	$\lambda_{fl}$ (nm)	$\bar{\nu}_{abs}$ ( $cm^{-1}$ )	$\bar{\nu}_f$ ( $cm^{-1}$ )	$\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_{abs} - \bar{\nu}_f$ ( $cm^{-1}$ )
Hexane	0.00	329	50,000	396	30395.14	25252.52	5142.61
1,4-Dioxane	0.021	337	70,000	392	29673.59	25210.20	4163.3
Chloroform	0.150	285	180,000	414	35087.71	24154.58	10933.12
THF	0.21	283	170,000	393	35335.69	25445.29	9890.40
Dichloromethane	0.22	290	140,000	431	34482.76	23201.85	11280.91
Methanol	0.308	284	180,000	460	35211.26	21739.13	13472.13



الشكل (3-87): (a) أطيف الامتصاص للمركب 6g في المذيبات المختلفة، (b) أطيف الفلورة للمركب 6g في المذيبات المختلفة.

## الفصل الثالث..... النتائج والمناقشة

الخصائص الفيزيائية الضوئية مثل انبعاث الفلورة للعديد من جزيئات الفلوروفورات Fluorophores حساسة لقطبية وسط المذيب وبالتالي من الممكن ان يؤثر ذلك على عمليات القياس الجزيئي مثل انتقال البروتون بين الذرات المتجاورة في الحالة المثارة من خلال التاثيرية بعملية (ESIPT) أو الأرومة (Aromatisation) أو تقوية/أضعاف الرابطة أو اعادة ترتيب الرابطة المزدوجة. كذلك يؤثر وجود الرابطة الهيدروجينية ايضا على العديد من الخواص الفيزيائية والجزيئية<sup>[77، 136]</sup>. لذلك تم دراسة تأثير المذيب على خواص الامتصاص والفلورة للمركبين 6d و 5g. ومع ذلك تم ملاحظة تغيير في طيفي الامتصاص والانبعاث الناتج بسبب تأثير المذيبات نتيجة الاختلاف بين طاقة الذوبان للحالة الاولى والحالة المثارة في المذيبات المختلفة والذي يدعى Solvatochromism بسبب اتجاه الأستقطاب. مع زيادة قطبية المذيب تم انزياح اطياف الفلورة الى اطوال موجية اعلى واتساعها. يتم الحصول على معاملات قطبية المذيبات  $\Delta f$  باستخدام معادلة 4 :Lippert-Mataga<sup>[137]</sup>

$$\Delta\nu = \nu_{abs} - \nu_{fl} \quad (1)$$

$$= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2\Delta\mu^2}{hca^3} \Delta f + constant \quad (2)$$

$$= \frac{(9.05 \times 10^{34})\Delta\mu^2}{a^3} \Delta f [C^{-2}] + constant \quad (3)$$

$$\Delta f = \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} - \frac{n^2-1}{2n^2+1} \quad (4)$$

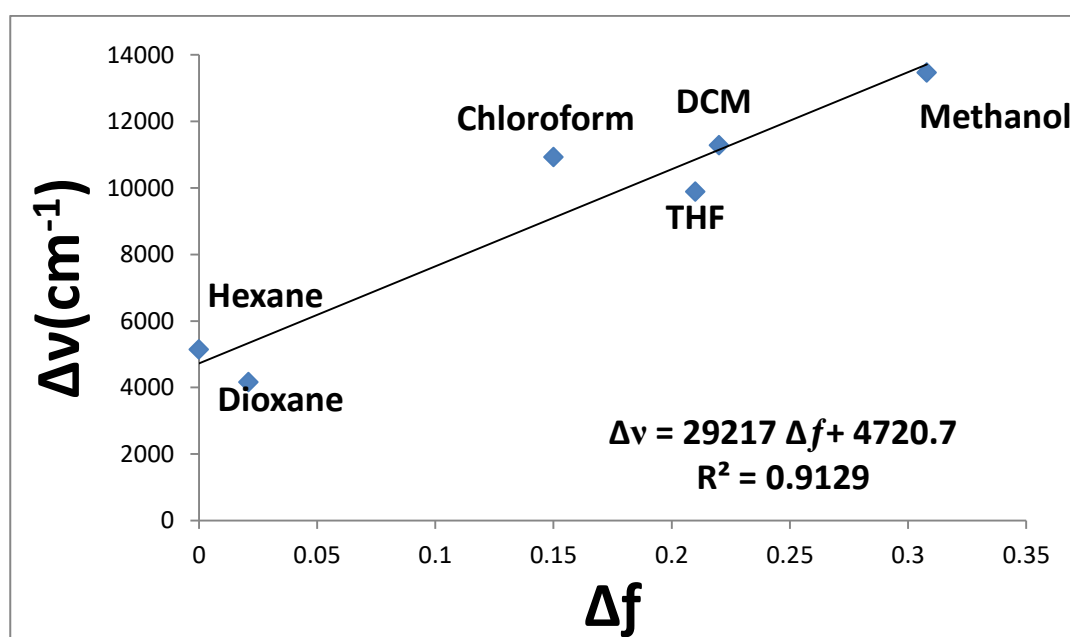
حيث أن:

$\Delta\nu$ : انزياح ستوكس،  $\nu_{abs}$ : العدد الموجي لأعلى قمة امتصاص،  $\nu_{fl}$ : العدد الموجي لأعلى قمة انبعاث،  $\epsilon_0$ : ثابت العزل الكهربائي في الفراغ،  $\Delta\mu$ : الفرق في عزم ثنائي القطب بين الحالة المثارة والحالة الارضية،  $h$ : ثابت بلانك،  $c$ : سرعة الضوء في الفراغ،  $a$ : نصف قطر فجوة اونساكر،  $\Delta f$ : دالة قطبية المذيب،  $\epsilon$ : ثابت العزل الكهربائي للمذيب،  $n$ : معامل الانكسار للمذيب

### الفصل الثالث..... النتائج والمناقشة

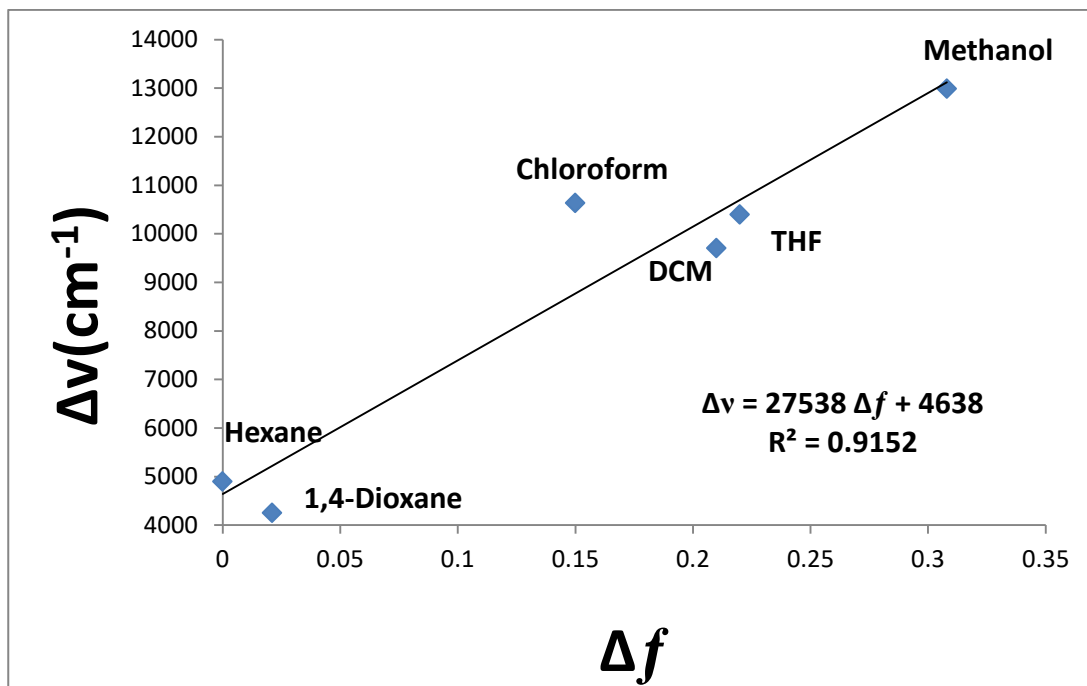
رسمت العلاقة البيانية بين دالة قطبية المذيب ( $\Delta f$ ) للمذيبات المستخدمة وانزياح ستوكس  $\Delta \bar{\nu}$  وحساب الميل الذي يمثل قيم  $\Delta \mu$  [138، 139] وكما موضح في الشكل (3-88)

ان الازاحة الحمراء في المذيبات المستخدمة لقيم ( $\lambda_{max}$ ) لطيفي الامتصاص والفلورة نتيجة استقرار الحالة المثارة (Singlet Excited state) الذي يؤثر بشكل كبير على قطبية المذيب حيث تزداد الاستقرار مع زيادة قطبية المذيب وبذلك تكون الطاقة اللازمة للانتقال أقل (تردد أدنى) وتظهر ( $\lambda_{max}$ ) عند طول موجي أعلى.



(a)





(b)

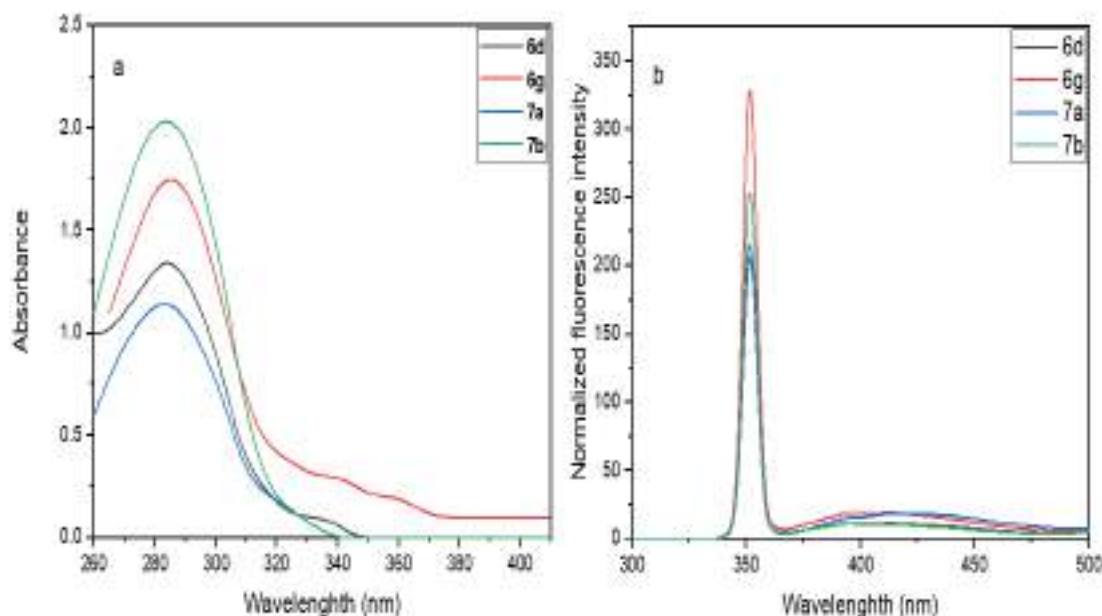
الشكل (3-88): (a) العلاقة البيانية بين قيم  $(\Delta f)$  وقيم  $\Delta v$  في المركب 6d.

(b) العلاقة البيانية بين قيم  $(\Delta f)$  وقيم  $\Delta v$  في المركب 6g.

تم حساب كفاءة الفلورة  $\phi_f$  (Quantum Yield) للمركبات 6d,6g,7a,7b في الكلوروفورم كمذيب بطول موجي (300-500nm) باستخدام الطريقة النسبية وهي الطريقة الأكثر شيوعاً (طريقة المقارنة). يتم حساب الكفاءة لعينة بمقارنة شدة الفلورة مع عينة أخرى معروفة الكفاءة كمرجع ويتطلب ذلك معرفة الامتصاص لكل من العينة والمرجع. واستخدم الترتبوتوفان كمرجع في طيف الفلورة مع مراعاة معامل الانكسار للمذيبات [140، 141] وكما موضح في الشكل (3-89) والجدول (3-11) والتي تم اختيارها كمثال لأن أطيف الفلورة للمركبات 6a-6h مشابهة. ومع ذلك فإن طول السلسلة الألكيلية الطرفية له تأثير قليل على نطاقات الانبعاث في طيف الفلورة [142].

جدول (11-3): الخواص الضوئية للمركبات 6d,6g,7a,7b في الكلوروفورم كذيب.

compound	$\lambda_{\max}$ (Abs) (nm)	( $\epsilon$ )	$\lambda_{\max}$ (EM) (nm)	$\Phi_f$
Tryptophan	278.5	230,000	280	0.152
6d	286	140,000	411	0.25
6g	285	180,000	396	0.36
7a	285.5	120,000	418	0.21
7b	288	210,000	395	0.35

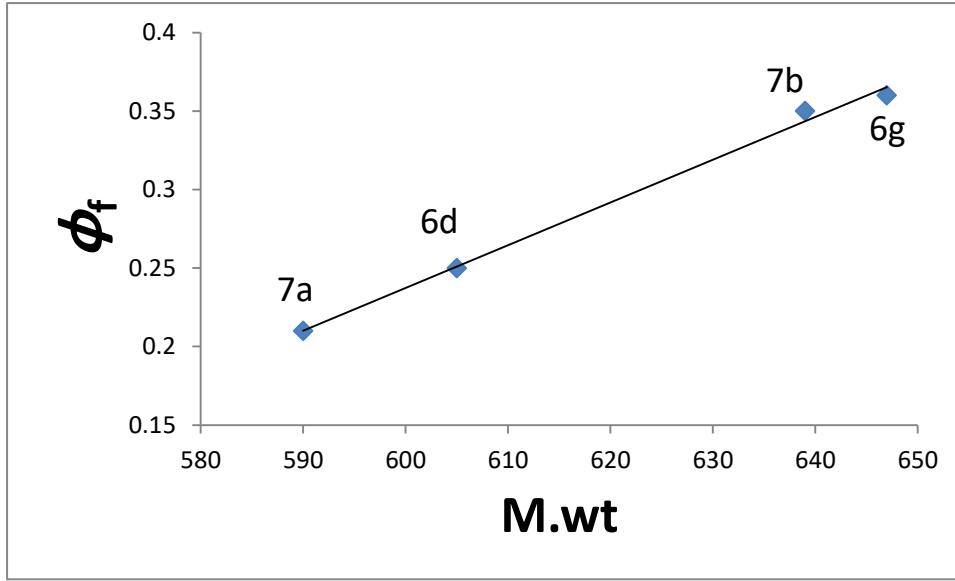


الشكل (3-89): (a) أطياف الامتصاص في الكلوروفورم كذيب. (b) أطياف الفلورة في الكلوروفورم كذيب.

يتضح من دراسة خصائص الفلورة للمركبات 6d,6g,7a,7b ان خصائص الفلورة للمركب 6g أفضل.

## الفصل الثالث..... النتائج والمناقشة

رُسمت علاقة بيانية ما بين قيم  $\phi_f$  المحسوبة بدرجة حرارة المختبر والوزن الجزيئي وكما موضح في الشكل (3-90) الذي يبين تأثير التركيب الجزيئي للمركبات المحضرة والخصائص الطيفية، تم ملاحظة ان قيمة كفاءة الكم للفلورة تزداد بزيادة الوزن الجزيئي، كما هو واضح ان حجم الجزيء يتناسب عكسياً مع قدرته على الحركة وبالتالي تكون كفاءة الفلورة الصادرة عن الجزيئات افضل لأن صعوبة الحركة تعني بالضرورة قلة التصادمات وزيادة الكفاءة.



الشكل (3-90): العلاقة البيانية بين قيم كفاءة الكم  $\phi_f$  وقيم الوزن الجزيئي.

### 3-5 التشخيص الطيفي للمركب النانوي المحضر من الدايمر 6a

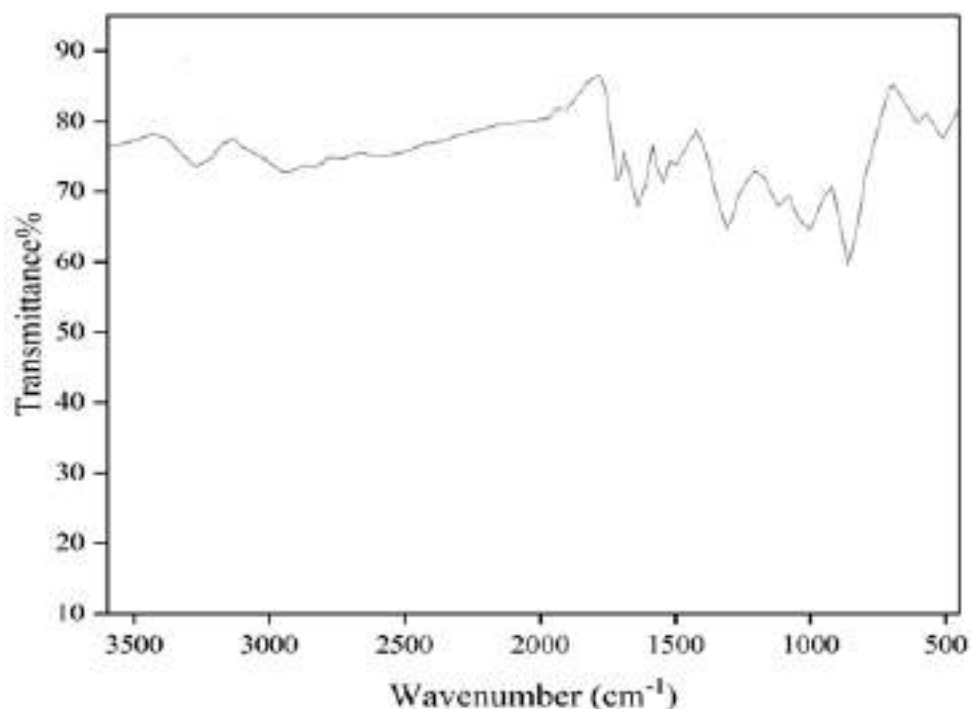
شُخص الهجين النانوي LCs/ZnO المحضر عن طريق استخدام تقنيات عدة للتشخيص الطيفي وهي:

#### 3-5-1 التشخيص باستخدام مطيافية تحت الحمراء

تم اجراء تحليل تحت الحمراء لتأكيد وجود المجموعات الوظيفية للدايمر 6a على سطح الجسيمات النانوية ، يوضح الشكل (3-91) طيف الاشعة تحت الحمراء للهجين النانوي المحضر LCs/ZnO وكما موضح فأن حزمة الاهتزاز الاتساعي عند  $520\text{cm}^{-1}$  تعود الى الاصرة Zn-O في المركب النانوي<sup>[143]</sup>. نتيجة لذلك يمكن القول ان الدايمر 6a له

## الفصل الثالث..... النتائج والمناقشة

مجموعات وظيفية مع (C=O) تعمل كعوامل تغطية واختزال وتثبيت لجسيمات اكسيد الزنك النانوية ZnO. حيث تساعد المجاميع الوظيفية الموجودة في الدايمر 6a كعوامل تغطية فعالة للجسيمات النانوية .



الشكل (3-91): طيف الاشعة تحت الحمراء للهجين النانوي LCs/ZnO المحضر.

### 3-5-2 التشخيص باستخدام تقنية حيود الاشعة السينية (XRD)

تعد هذه التقنية من اهم التقنيات في تحديد الطور و التركيب البلوري لجسيمات اكسيد الزنك النانوية المحضرة وكما موضح بالشكل (3-92) حيث تتوافق القمم عند (112)، (103)، (110)، (102)، (101)، (002)، (100) ضمن المدى الزاوي ( $2\theta = 10-80$ ) التي تتوافق مع الكارت القياسي (JCPDS No. 01-080-0075).

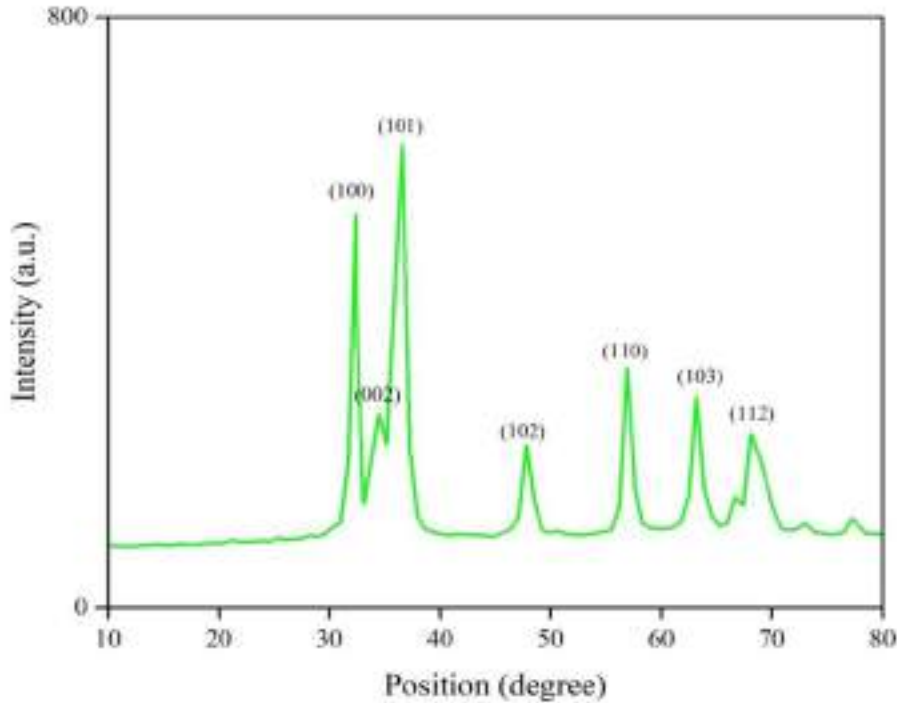
وعند حساب الحجم البلوري للجسيمات باستخدام علاقة [144, 145] (Debye-Scherrer). وجد انه كان بحدود 19.8nm للمركب ZnO النانوي وهذا ما يمكن إيضاحه في الجدول (3-12).

$$L = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta}$$

حيث ان L: يمثل الحجم البلوري، K: ثابت شيرر قيمته 0.9،  $\lambda$ : الطول الموجي لمصدر اشعاع الاشعة السينية،  $\beta$ : العرض الكلي عند منتصف القيمة الوسطى لارتفاع قيمة الحيود (FWHM)،  $\theta$ : زاوية حيود الاشعة السينية بالمقياس الدائري.

الجدول (12-3) قيم علاقة Debye-Scherrer لمركب ZnO النانوي.

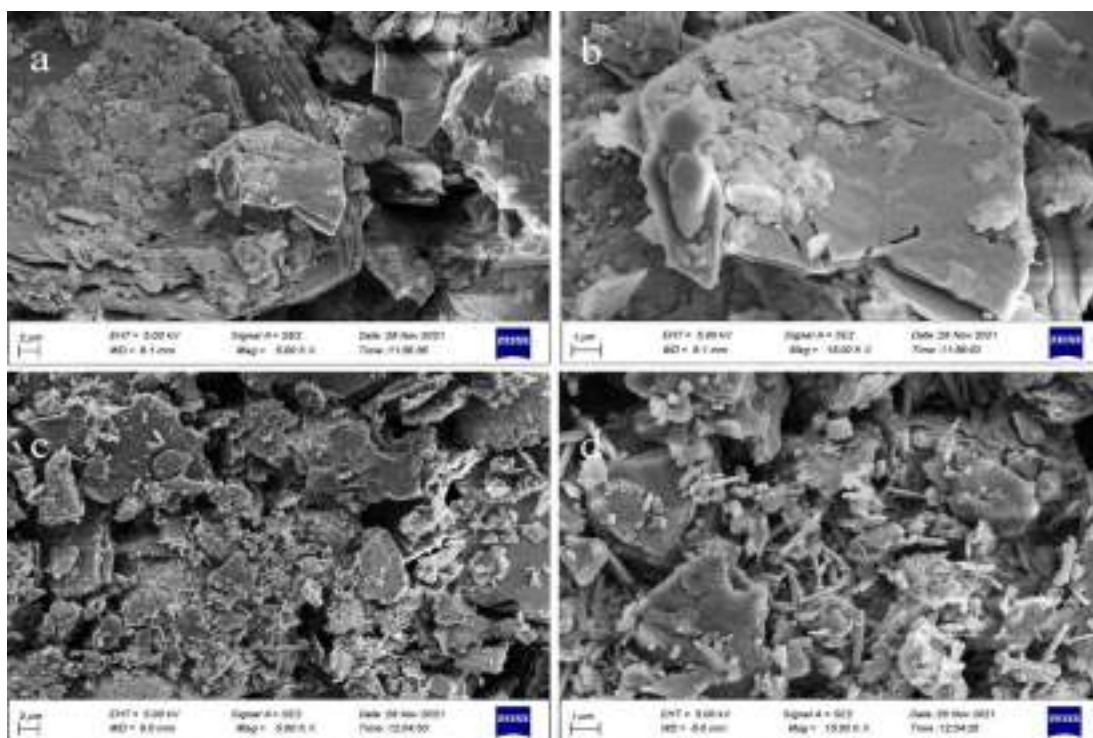
Miller Index	L(nm)	L average (nm)	$\beta$ (radians)	$\theta$ (radians)	FWHM ( $\beta$ ) (degrees)	2 $\theta$ (degree)
112	28.62	19.8	0.0694	0.785	7.94	157.94
103	25.56		0.0781	0.873	8.91	174.09
110	30.91		0.0641	0.785	6.53	155.69
102	26.84		0.0746	0.865	7.58	171.73
101	30.91		0.0641	0.785	6.53	155.69
002	99.00		0.0207	0.000	2.11	80.00
100	19.80		0.1047	0.619	10.68	119.80



الشكل (92-3): طيف حيود الاشعة السينية لجسيمات ZnO النانوية المحضرة.

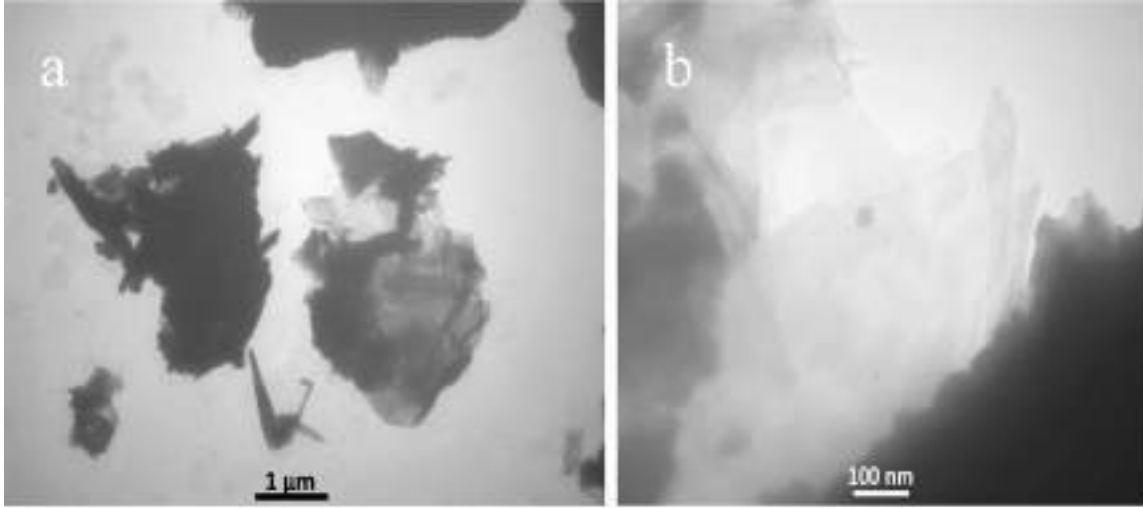
### 3-5-3 تحليل مجهر SEM و TEM الملحق به

تعد تقنية مجهر المسح الالكتروني (SEM) وتقنية مجهر الارسال الالكتروني (TEM) من التقنيات المهمة في فحص التشكل السطحي للعينات المدروسة. اذ تمثل الاشكال (3-93) الى (3-94) صور مجهر المسح الالكتروني (SEM) ومجهر الارسال الالكتروني (TEM) لكل من جسيمات اكسيد الزنك النانوية ZnO وللهجين النانوي LCs/ZnO المحضر من الدايمر 6a. حيث يلاحظ ان شكل الجسيمات النانوية لأكسيد الزنك يتغير الى مكعب وان الحجم النانوي كان بحدود 58nm. يمكن ان يكون هذا مرتبطا بتأثير الدايمر الذي يرتبط بسطح الجسيمات النانوية ويتحكم في شكل الجسيمات وحجمها، حيث أدى التوزيع المنتظم للجسيمات النانوية غير العضوية الى تحسين خصائص المواد المركبة بشكل مباشر [146]، يمكن ملاحظة ان صور (TEM) تؤكد تكوين جزيئات متناهية الصغر من اكسيد الزنك التي تتوافق مع نتائج (SEM).



الشكل (3-93): a، b صور SEM للمركب النانوي ZnO

c، d صور SEM للهجين النانوي LCs/ZnO المحضر.

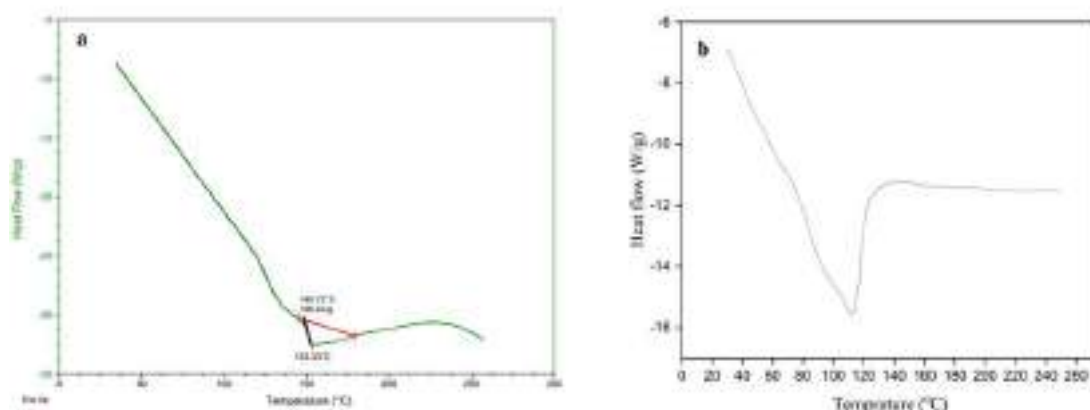


الشكل (3-94): a، b صور TEM للهجين النانوي LCs/ZnO المحضر.

### 3-5-4 الخواص الحرارية للهجين النانوي LCs/ZnO

تمت دراسة الخواص الحرارية للدايمر 6a والهجين النانوي LCs/ZnO من خلال دراسة منحنى التحليل الحراري، وكما موضح في الشكل (3-95).

تم ملاحظة أن اضافة الجزيئات النانوية ZnO الى تحول الاطوار البلورية الى درجات حرارة منخفضة. حيث أدت اضافة الجسيمات النانوية ZnO الى تقليل الحجم الحر داخل المركبات عن طريق ملء الفراغات داخل الجزيئات. ويؤدي ذلك الى تقليل حركة الجزيئات للمركبات البلورية السائلة. ايضا تتصرف الجسيمات النانوية كأنوية لحدوث التبلور ونتيجة لذلك تقل الحركة العامة للمركبات بسبب تكوين شبكة من الجسيمات النانوية. تتفق النتيجة التي حصلنا عليها مع الدراسة<sup>[147]</sup> التي تبين ان اضافة اوكسيد الكرافين (GO) يؤدي الى انخفاض في درجة الحرارة للأطوار الانتقالية في البلورات السائلة النيماتية.



الشكل (3- 95): منحنى التحليل الحراري التفاضلي (a) للمركب 6a، (b) للهجين النانوي LCs/ZnO.

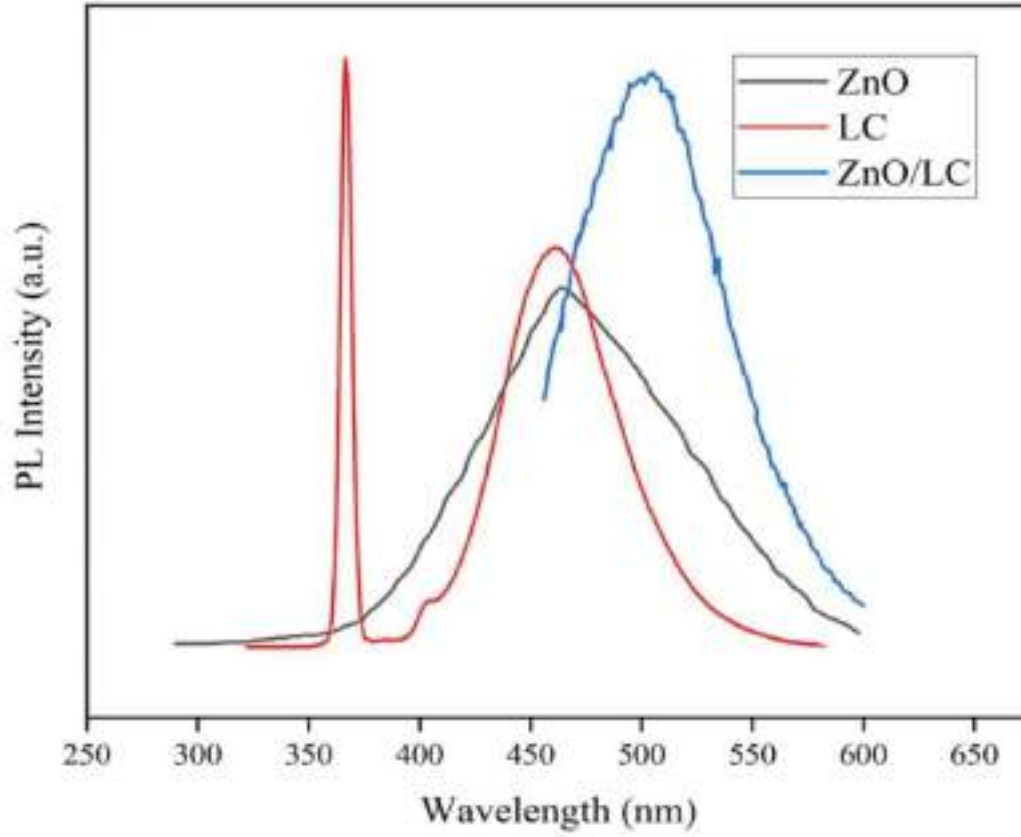
### 5-5-3 الفلورة للهجين النانوي المحضر LCs/ZnO

أجريت قياسات أطيف الفلورة للمركب النانوي المحضر والهجين النانوي LCs/ZnO لمدى من الأطوال الموجية 250-700nm وعند التراكيز  $1 \times 10^{-5} M$  من المركبات الموضحة في الميثانول كمذيب وكما موضح في الشكل (3-96) حيث أظهرت النتائج أطيف انبعاث مختلفة في المنطقة الزرقاء التي يمكن ان تعزى الى الانتقالات من نوع  $n-\pi^*$  و  $\pi-\pi^*$  الخاصة للحلقات الاروماتية ومجموعة الازوميثين (CH=N) والكاربونيل (C=O) والاوليفين (C=C). يحتوي طيف الفلورة PL للمركب LC/6a على خصائص انبعاث الضوء الازرق الذي يظهر بشكل ضيق وقوي عند 351nm بالإضافة الى انبعاث عريض عند 460nm والذي يمكن استخدامه في تطبيقات LED الزرقاء<sup>[150-148]</sup>. وكذلك يوضح الشكل المشار اليه طيف الفلورة للهجين النانوي LCs/ZnO الذي تم الحصول عليه، كما موضح فإن ادخال الجسيمات النانوية أو أكسيد الزنك ZnO يزيد من شدة الفلورة وهذا يؤكد ايضا تكون الهجين النانوي Nanohybride. يمكن ان نستنتج انه يمكن تطبيق الهجين النانوي LCs/ZnO المحضر في الالكترونيات الضوئية بنجاح. يكشف الانبعاث في المنطقة الزرقاء  $\lambda = 420-500nm$  ان المادة لها خصائص الضوء الازرق والتي يمكن استخدامها



### الفصل الثالث..... النتائج والمناقشة

في عدة تطبيقات مثل مواد OLED ومسارات الفلورة في التطبيقات البيولوجية والاشارات الحيوية لتطبيقات الاستشعار الحيوي [151، 152].



الشكل (3-96): اطياف الفلورة في الميثانول للهجين النانوي LCs/ZnO.

# الفصل الرابع

## الاستنتاجات والتوصيات

## Conclusions

## الاستنتاجات

- 1- المجموعة الميزوجينية التي تحتوي على الرابطة الجالكونية قليلة الاستخدام في المركبات البلورية السائلة بسبب شكل W الذي تأخذه الا ان وجود المجاميع الرابطة قواعد شف تعزز ظهور الخصائص البلورية السائلة بحيث تجمع صفات قواعد شف التي تكون جيدة في ظهور الصفات البلورية السائلة وخصائص الرابطة الجالكونية التي تتميز بانخفاض درجات الانتقال الحرارية.
- 2- تتأثر الصفات البلورية السائلة بنوع وحجم المجموعة الطرفية، ظهور الطور النيماتي عند استخدام سلاسل طرفية قصيرة الى متوسطة وظهور الطور السمكتي بالإضافة الى الطور النيماتي عند استخدام سلاسل طرفية طويلة.
- 3- ظهور تأثير الفردي- الزوجي اذ ان الدايمرات البلورية السائلة التي تمتلك اعداد زوجية تكون اعلى انتقال حراري ايزوتروبي من التي تمتلك اعداد فردية.
- 4- قابلية مركبات البنزو ثايزول على اظهار الطور النيماتي اكثر من الطور السمكتي.
- 5- جميع المركبات المحضرة لها القابلية على الفلورة، اي خصائص انبعاث الضوء الازرق.
- 6- ان اضافة الجزيئات النانوية ZnO الى مركبات البلورات السائلة يؤدي الى انخفاض في درجة الحرارة للأطوار الانتقالية في البلورات السائلة النيماتية.
- 7- تؤدي اضافة اوكسيد الزنك النانوي ZnO الى المركب 6a الى زيادة شدة الفلورة للهجين النانوي LCs/ZnO المحضر.

## Recommendations

## التوصيات

- 1- تثبيت السلاسل الطرفية وتغيير طول الفاصل المرن.
- 2- دراسة الفعالية البيولوجية لهذه المركبات المحضرة.
- 3- تحضير دايمرات بلورية سائلة غير متماثلة نانوية من نفس المواد المحضرة ولكن بنسب مختلفة ودراسة الخواص الكيميائية والفيزيائية الاخرى مثل الخواص الحرارية وكذلك تفسير الاختلاف في هذه الخواص حسب تركيب المركب النانوي.
- 4- استخدام مواد نانوية اخرى مع اوكسيد الزنك لتحضير متراكبات نانوية جديدة.
- 5- قابلية هذه المركبات لإظهار الطور النيماتى يمكن استخدامها في اجهزة العرض التي تحتاج الى درجات حرارة عالية.
- 6- دراسة الفلورة لبقية المركبات المحضرة.
- 7- تحضير دايمرات بلورية سائلة كيرالية.

# المصادر

1. Singh, S., Liquid crystals: fundamentals. 2002: World Scientific.
2. Gray, G.W., Molecular structure and the properties of liquid crystals. 1962: Academic press.
3. Hussein, M.A., Abdel-Rahman, M.A., Asiri, A.M., Alamry, K.A., and Aly, K.I., Review on: liquid crystalline polyazomethines polymers. Basics, syntheses and characterization. Designed Monomers and Polymers, 2012. **15**(5): p. 431-463.
4. Pohl L., Application of liquid crystals in spectroscopy. In Liquid Crystals 1994 Aug 24 (pp. 173-193). Heidelberg: Steinkopff.
5. Collings P.J., and Goodby J.W., Introduction to liquid crystals: chemistry and physics. Crc Press; 2019.
6. Reinitzer, F., Beiträge zur kenntniss des cholesterins. Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften, 1888. **9**(1): p. 421-441.
7. Lehmann, O., Über fliessende krystalle. Zeitschrift für physikalische Chemie, 1889. **4**(1): p. 462-472.
8. Vorländer, D., Kristallinisch-flüssige substanzen. Vol. 12. 1908: Enke.
9. Weygand, C., and Gabler, R., Die höheren Homologen der Azophenol-, Azoxyphenol-und Azomethinphenoläther. Journal für Praktische Chemie, 1940. **155**(10-12): p. 332-341.
10. Weygand, C., Gabler, R., and Hoffmann, J., Chemical morphology of liquids. III. Liquid-crystal aliphatic monocarboxylic acids. Z Phys Chem Abt B, 1941. **50**: p. 124-127.
11. Palffy-Muhoray, P., Orientationally Ordered Soft Matter: The Diverse World of Liquid Crystals. Electronic-Liquid Crystal Communications (e-LC), 2007.

12. Goodby J.W., Davis E.J., Mandle R.J., and Cowling S.J., Chemical structure and mesogenic properties. Handbook of Liquid Crystals. 2014.
13. Lyu, X., Xiao, A., Shi, D., Li, Y., Shen, Z., Chen, E.Q., Zheng, S., Fan, X.H., and Zhou, Q.F., Liquid crystalline polymers: Discovery, development, and the future. *Polymer*, 2020. **202**: p. 122740.
14. Khokhlov, A.R. and Emelyanenko, A.V., Nanostructured liquid crystal systems and applications. 2018, Beilstein-Institut. p. 2644-2645.
15. Chrzumnicka, E., Bauman, D., and Jadzyn, J., Optical order parameter of dichroic azo-dyes in liquid crystalline side-chain polysiloxanes. *Acta Physica Polonica A*, 2002. **102**(6): p. 767-780.
16. Jain, A.K., and Deshmukh, R.R., An overview of polymer-dispersed liquid crystals composite films and their applications. *Liq. Cryst. Disp. Technol*, 2020: p. 1-68.
17. Neto, A.M.F., and Salinas, S.R., The physics of lyotropic liquid crystals: phase transitions and structural properties. Vol. 62. 2005: OUP Oxford.
18. Dierking, I., and Martins Figueiredo Neto, A., Novel trends in lyotropic liquid crystals. *Crystals*, 2020. **10**(7): p. 604.
19. Mo, J., Milleret, G., and Nagaraj, M., Liquid crystal nanoparticles for commercial drug delivery. *Liquid crystals reviews*, 2017. **5**(2): p. 69-85.
20. Lagerwall, J.P., and Scalia, G., A new era for liquid crystal research: Applications of liquid crystals in soft matter nano-, bio-and microtechnology. *Current Applied Physics*, 2012. **12**(6): p. 1387-1412.

21. Jamain, Z., Omar, N.F., and Khairuddean, M., Synthesis and determination of thermotropic liquid crystalline behavior of cinnamaldehyde-based molecules with two Schiff base linking units. *Molecules*, 2020. **25**(17): p. 3780.
22. Ashrajbhai Nakum, K., Synthesis & Characterization of Some Novel Schiff Base Derivatives, Their Metal Complexes and Study of Their Mesomorphic Behavior. 2021, Maharaja Sayajirao University of Baroda (India).
23. Crystals, T.L., Recent Advances, ed. A. Ramamoorthy. 2007, Springer, Dordrecht, The Netherlands.
24. Kılıç, M., and Cinar, Z., Structures and mesomorphic properties of cyano-containing calamitic liquid crystal molecules. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2007. **808**(1-3): p. 53-61.
25. Friedel, G., Les états mésomorphes de la matière. in *Annales de physique*. 1922.
26. Volpe, R., Illuminating Structure-Properties-Processing Relationships of Liquid Crystal Elastomers Using Advanced Manufacturing. 2020, University of Colorado at Denver.
27. Andrienko, D., Introduction to liquid crystals. *Journal of Molecular Liquids*, 2018. **267**: p. 520-541.
28. Nafee, S.S., Hagar, M., Ahmed, H.A., El-Shishtawy, R.,M., and Raffah, B.M., The synthesis of new thermal stable schiff base/ester liquid crystals: A computational, mesomorphic, and optical study. *Molecules*, 2019. **24**(17): p. 3032.
29. Kirsch, P., Bremer, M., Huber, F., Lannert, H., Ruhl, A., Lieb, M., and Wallmichrath, T., Nematic liquid crystals with a tetrafluoroethylene bridge in the mesogenic core structure. *Journal of the American Chemical Society*, 2001. **123**(23): p. 5414-5417.



30. Mandle, R.J., A Ten-Year Perspective on Twist-Bend Nematic Materials. *Molecules*, 2022. **27**(9): p. 2689.
31. Josse, J., Nematic Liquid Crystal Carbon Nanotube Composite Materials for Designing RF Switching Devices. 2022, Marquette University.
32. Collings, P.J. and Hird, M., Introduction to liquid crystals chemistry and physics. 2017: Crc Press.
33. Nafee, S.S., Ahmed, H., and Hagar, M., Theoretical, experimental and optical study of new thiophene-based liquid crystals and their positional isomers. *Liquid Crystals*, 2020. **47**(9): p. 1291-1302.
34. Oswald, P., and Pieranski, P., Nematic and cholesteric liquid crystals: concepts and physical properties illustrated by experiments. 2005: CRC press.
35. Bisoyi, H.K., and Kumar, S., Carbon-based liquid crystals: art and science. *Liquid crystals*, 2011. **38**(11-12): p. 1427-1449.
36. Senyuk, B., Liquid crystals: a simple view on a complex matter. Liquid Crystal Institute, Kent State Univeristy, 2010.
37. Percec, V. and Sahoo, D., Discotic liquid crystals 45 years later. Dendronized discs and crowns increase liquid crystal complexity to columnar from spheres, cubic Frank-Kasper, liquid quasicrystals and memory-effect induced columnar-bundles. *Giant*, 2022. **12**: p. 100127.
38. Al Hadeethi, A.H.D., Synthesis, Characterization and Study the Liquid Crystalline Properties of New Discotic Compounds. 2015, Ministry of Higher Education.

39. Fazio, D., Mongin, C., Donnio, B., Galerne, Y., Guillon, D., Bruce, D.W., Fazio, D., Mongin, C., Donnio, B., Galerne, Y., and Guillon, D., Bending and shaping: cubics, calamitics and columnarsBasis of a presentation given at Materials Discussion No. 4, 11–14 September 2001, Grasmere, UK. *Journal of Materials Chemistry*, 2001. **11**(11): p. 2852-2863.
40. Imrie, C.T., and Henderson, P.A., Liquid crystal dimers and oligomers. *Current opinion in colloid & interface science*, 2002. **7**(5-6): p. 298-311.
41. Imrie, C.T., and Henderson, P.A., Liquid crystal dimers and higher oligomers: between monomers and polymers. *Chemical Society Reviews*, 2007. **36**(12): p. 2096-2124.
42. Imrie, C.T., Henderson, P.A., and Yeap, G.Y., Liquid crystal oligomers: going beyond dimers. *Liquid Crystals*, 2009. **36**(6-7): p. 755-777.
43. Griffin, A.C., and Britt, T.R., Effect of molecular structure on mesomorphism. 12. Flexible-center Siamese-twin liquid crystalline diesters-a" prepolymer" model. *Journal of the American Chemical Society*, 1981. **103**(16): p. 4957-4959.
44. Vorländer, D., Über die Natur der Kohlenstoffketten in kristallin-flüssigen Substanzen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1927. **126**(1): p. 449-472.
45. Date, R.W., Imrie, C.T., Luckhurst, G.R., and Seddon, J.M., Smectogenic dimeric liquid crystals. The preparation and properties of the  $\alpha$ ,  $\omega$ -bis (4-n-alkylanilinebenzylidene-4'-oxy) alkanes. *Liquid Crystals*, 1992. **12**(2): p. 203-238.
46. Imrie, C.T., Walker, R., Storey, J.M., Gorecka, E., and Pocięcha, D., Liquid Crystal Dimers and Smectic Phases from the Intercalated to the Twist-Bend. *Crystals*, 2022. **12**(9): p. 1245.

47. Strachan, G.J., Harrison, W.T., Storey, J.M., and Imrie, C.T., Understanding the remarkable difference in liquid crystal behaviour between secondary and tertiary amides: the synthesis and characterisation of new benzanilide-based liquid crystal dimers. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021. **23**(22): p. 12600-12611.
48. Walker, R., Majewska, M., Pocięcha, D., Makal, A., Storey, J.M., Gorecka, E., and Imrie, C.T., Twist-bend nematic glasses: the synthesis and characterisation of pyrene-based nonsymmetric dimers. *ChemPhysChem*, 2021. **22**(5): p. 461-470.
49. Arakawa, Y., Komatsu, K., Inui, S., and Tsuji, H., Thioether-linked liquid crystal dimers and trimers: The twist-bend nematic phase. *Journal of Molecular Structure*, 2020. **1199**: p. 126913.
50. Arakawa, Y., Komatsu, K., Ishida, Y., and Tsuji, H., Thioether-linked azobenzene-based liquid crystal dimers exhibiting the twist-bend nematic phase over a wide temperature range. *Liquid Crystals*, 2021. **48**(5): p. 641-652.
51. Hogan, J., C. Imrie, and Luckhurst, G., Asymmetric dimeric liquid crystals The preparation and properties of the  $\alpha$ -(4-cyanobiphenyl-4'-oxy)- $\omega$ -(4-n-alkylanilinebenzylidene-4'-oxy) hexanes. *Liquid Crystals*, 1988. **3**(5): p. 645-650.
52. Attard, G.S., Date, R.W., Imrie, C.T., Luckhurst, G.R., Roskilly, S.J., Seddon, J.M., and Taylor, L., Non-symmetric dimeric liquid crystals the preparation and properties of the  $\alpha$ -(4-cyanobiphenyl-4'-yloxy)- $\omega$ -(4-n-alkylanilinebenzylidene-4'-oxy) alkanes. *Liquid Crystals*, 1994. **16**(4): p. 529-581.
53. Blatch, A., Fletcher, I., and Luckhurst, G., The intercalated smectic A phase. The liquid crystal properties of the  $\alpha$ -(4-cyanobiphenyl-4'-yloxy)- $\omega$ -(4-alkyloxycinnamoate) alkanes. *Liquid Crystals*, 1995. **18**(5): p. 801-809.

54. Walker, R., Pocięcha, D., Faidutti, C., Perkovic, E., Storey, J.M., Gorecka, E., and Imrie, C.T., Remarkable stabilisation of the intercalated smectic phases of nonsymmetric dimers by tert-butyl groups. *Liquid Crystals*, 2022. **49**(7-9): p. 969-981.
55. Knežević, A., Dokli, I., Novak, J., Kontrec, D., and Lesac, A., Fluorinated twist-bend nematogens: the role of intermolecular interaction. *Liquid Crystals*, 2021. **48**(5): p. 756-766.
56. Abberley, J.P., Walker, R., Storey, J.M., and Imrie, C.T., Molecular structure and the twist-bend nematic phase: the role of terminal chains. *Liquid Crystals*, 2020. **47**(8): p. 1232-1245.
57. Forsyth, E., Paterson, D.A., Cruickshank, E., Strachan, G.J., Gorecka, E., Walker, R., Storey, J.M., and Imrie, C.T., Liquid crystal dimers and the twist-bend nematic phase: On the role of spacers and terminal alkyl chains. *Journal of molecular liquids*, 2020. **320**: p. 114391.
58. Chaudhari, R., Chauhan, M., and Doshi, A., Synthesis and mesogenic behavior of novel liquid crystals with a-CH=CH-CO-central bridge. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2013. **575**(1): p. 88-95.
59. Soman, S.S., and Jain, P., Design, Synthesis and Study of Calamitic Liquid Crystals Containing Chalcone and Schiff Base Linkages Along with Terminal Alkoxy Chain. *Journal of Advanced Scientific Research*, 2022. **13**(04): p. 59-68.
60. Sasidharan, A.K., Mathew, J., Achalkumar, A.S., and Mathews, M., Synthesis and Liquid Crystalline Properties of Low Molecular Weight Bis-Chalcone Compounds. *Current Organic Synthesis*, 2022. **19**(3): p. 463-75.

61. Nakum, K.J., Katariya, K.D., Hagar, M., and Jadeja, R.N., The influence of lateral hydroxyl group and molecular flexibility on the mesogenic behaviour of a new homologous series based on thiophene-chalcone: Synthesis, characterization, crystal structure and DFT study. *Journal of Molecular Structure*, 2022. **1261**: p. 132891.
62. Dwivedi, D.J., Sharma, V.S., Rathod, S.L., Mali, H.A., Shrivastav, P.S., and Shah, R.R., Synthesis and characterization of chalcone-linked bis-cinnamate-based liquid crystals: structure–property relationship. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2023. **757**(1): p. 46-61.
63. Souza, G.B., Santos, T.A., Silva, A.P., Barreiros, A.L.S., Nardelli, V.B., Siqueira, I.B., Dolabella, S.S., Costa, E.V., Alves, P.B., Scher, R., and Fernandes, R.P., Synthesis of chalcone derivatives by Claisen-Schmidt condensation and in vitro analyses of their antiprotozoal activities. *Natural Product Research*, 2022: p. 1-8.
64. Kaundal, V., Singh, D., Devi, A., Jindal, S., Ankalgi, A.D., and Goyal, K., A Laconic Review on Chalcones: Synthesis, Antimicrobial and Antioxidant activities. 2022.
65. Jber, N.R., Shukur, M.M., and Najaf, A.A., Schiff Base liquid Crystals with Terminal Alkoxy Group Synthesis and Thermotropic Properties. *Al-Nahrain Journal of Science*, 2014. **17**(2): p. 64-72.
66. Hagar, M., Ahmed, H., and Saad, G., Mesophase stability of new Schiff base ester liquid crystals with different polar substituents. *Liquid Crystals*, 2018. **45**(9): p. 1324-1332.
67. Rananavare, S.B. and Pisipati, V., An overview of liquid crystals based on Schiff base compounds. *Liquid crystalline organic compounds and polymers as materials of the XXI century: from synthesis to applications*, 2011: p. 19-52.

68. Hagar, M., Ahmed, H., and Alhaddad, O., New azobenzene-based natural fatty acid liquid crystals with low melting point: Synthesis, DFT calculations and binary mixtures. *Liquid Crystals*, 2019. **46**(15): p. 2223-2234.
69. Dubey, R., Mishra, A., Singh, K.N., Alapati, P.R., and Dhar, R., Electric behaviour of a Schiff's base liquid crystal compound doped with a low concentration of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids*, 2017. **225**: p. 496-501.
70. Nafee, S.S., Hagar, M., Ahmed, H.A., Alhaddad, O.A., El-Shishtawy, R.M., and Raffah, B.M., New two rings Schiff base liquid crystals; ball mill synthesis, mesomorphic, Hammett and DFT studies. *Journal of Molecular Liquids*, 2020. **299**: p. 112161.
71. Maier, W. and Saupe, A., Eine einfache molekular-statistische Theorie der nematischen kristallinflüssigen Phase. Teil II. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 1960. **15**(4): p. 287-292.
72. Al-Hamdani, U.J., Abdulwahhab, H.A., and Hussein, K.A., Effects of terminal substituents on mesomorphic properties of Schiff base-ester mesogens and DFT calculations. *Liquid Crystals*, 2022. **49**(14): p. 1998-2007.
73. Ha, S.T., Foo, K.L., Lin, H.C., Ito, M.M., Abe, K., Kunbo, K., and Sastry, S.S., Mesomorphic behavior of new benzothiazole liquid crystals having Schiff base linker and terminal methyl group. *Chinese Chemical Letters*, 2012. **23**(7): p. 761-764.
74. Al-Taifi, E.A., Yeap, G.Y., Ibrahim, O.F., Marae, I.S., Al-Waleedy, S.A., and Bakhite, E., Synthesis and mesomorphic properties of non-symmetric liquid crystal dimers stabilized by benzothiazole and substituted aromatic imines. *Egyptian Journal of Chemistry*, 2023. **66**(1): p. 419-429.
75. Gray, G.W. and Winsor, P.A., *Liquid crystals & plastic crystals*. Editors. 1974.

76. Pathak, G., Hegde, G., and Prasad, V., Octadecylamine-capped CdSe/ZnS quantum dot dispersed cholesteric liquid crystal for potential display application: Investigation on photoluminescence and UV absorbance. *Liquid Crystals*, 2021. **48**(4): p. 579-587.
77. Lakowicz, J.R., Principles of fluorescence spectroscopy. 2006: Springer.
78. Schweizer, T., Kubach, H., and Koch, T., Investigations to characterize the interactions of light radiation, engine operating media and fluorescence tracers for the use of qualitative light-induced fluorescence in engine systems. *Automotive and Engine Technology*, 2021. **6**: p. 275-287.
79. Willeford, K., The Luminescence Hypothesis of Olfaction. *Sensors*, 2023. **23**(3): p. 1333.
80. Valeur, B., and Berberan-Santos, M.N., Molecular fluorescence: principles and applications. 2012: John Wiley & Sons.
81. Moreno, L.A., Absolute quantum yield measurement of powder samples. *JoVE (Journal of Visualized Experiments)*, 2012(63): p. e3066.
82. Mohammad, A. T., and Mustafa, H.K., Unsymmetrical Coumarin based dimeric liquid crystals: Synthesis, Characterization, Mesomorphic investigation, Photoluminescence and Thermal conductivity. *Liquid Crystals*, 2022. **49**(3): p. 354-365.
83. Buchs, J., Geßner, A., Heyne, B., Janietz, D., and Sawade, H., Fluorescent liquid crystals with rod-shaped  $\pi$ -conjugated hydrocarbon core. *Liquid Crystals*, 2019. **46**(2): p. 281-298.

84. Erhardt, C.S., Guaglianoni, W., Garcia, A.P., Basegio, T.M., and Bergmann, C.P., Ultra-rapid microwave-assisted synthesis of gallium doped zinc oxide for enhanced photocurrent generation. *Ceramics International*, 2023. **49**(8): p. 12231-12239.
85. Happy, A., Soumya, M., Kumar, S.V., Rajeshkumar, S., Sheba, R.D., Lakshmi, T., and Nallaswamy, V.D., Phyto-assisted synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Cassia alata* and its antibacterial activity against *Escherichia coli*. *Biochemistry and Biophysics Reports*, 2019. **17**: p. 208-211.
86. Saliba, S., Coppel, Y., Davidson, P., Mingotaud, C., Chaudret, B., Kahn, M.L., and Marty, J.D., Liquid crystal based on hybrid zinc oxide nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, 2011. **21**(19): p. 6821-6823.
87. He, M., Yang, L., Lin, W., Chen, J., Mao, X., and Ma, Z., Preparation, thermal characterization and examination of phase change materials (PCMs) enhanced by carbon-based nanoparticles for solar thermal energy storage. *Journal of Energy Storage*, 2019. **25**: p. 100874.
88. Foo, K.L., Ha, S.T., Lin, C.M., Lin, H.C., Lee, S.L., Yeap, G.Y., and Sastry, S.S., Synthesis, characterization and mesomorphic properties of new symmetrical dimer liquid crystals derived from benzothiazole. *Karbala International Journal of Modern Science*, 2015. **1**(3): p. 152-158.
89. Win, Y.F., and Siew-Teng Ong, molbank, 2009. M633.
90. Aldujaili, R., and Radhiyah, A., Preparation and characterization of some new benzothiazole-heterocyclic derivatives. *Egyptian Journal of Chemistry*, 2021. **64**(6): p. 2845-2855.
91. Pradsad, K. and Kumar, J., Synthesis and characterization of new mesogenic 4-n-alkoxy benzaldehyde semicarbazones. *Res. J. Chem. Sci*, 2011. **1**: p. 89-91.



92. Zeng, K., Chen, L., Xiong, B., Zhou, Y., Au, C.T., and Yin, S.F., Base-promoted alkylation of P (O) OH compounds with amines via C–N bond cleavage. *Tetrahedron Letters*, 2016. **57**(21): p. 2222-2226.
93. Mohammad, A.T., HT, S., and Alrawi, R.Y., Isoflavone-based trimer liquid crystals: synthesis, characterization, thermal and mesomorphic properties evaluations. *Liquid Crystals*, 2020. **47**(1): p. 28-35.
94. Al-Tufah, M.M., Al-Badrany, K.A., and Jasim, S.S., Synthesis And Antibacterial Evaluation Of Some New 1, 5-Benzooxazepines Derivatives. *Systematic Reviews in Pharmacy*, 2021. **12**(3): p. 270-285.
95. Yelamaggad, C.V., Bonde, N.L., Achalkumar, A.S., Shankar Rao, D.S., Prasad, S.K., and Prajapati, A.K., Frustrated liquid crystals: synthesis and mesomorphic behavior of unsymmetrical dimers possessing chiral and fluorescent entities. *Chemistry of materials*, 2007. **19**(10): p. 2463-2472.
96. Hsieh, C.T., Hsieh, T.J., El-Shazly, M., Chuang, D.W., Tsai, Y.H., Yen, C.T., Wu, S.F., Wu, Y.C., and Chang, F.R., Synthesis of chalcone derivatives as potential anti-diabetic agents. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 2012. **22**(12): p. 3912-3915.
97. Fu, Y., Liu, D., Zeng, H., Ren, X., Song, B., Hu, D., and Gan, X., New chalcone derivatives: Synthesis, antiviral activity and mechanism of action. *RSC advances*, 2020. **10**(41): p. 24483-24490.
98. Liu, H., Fan, H., Gao, X., Huang, X., Liu, X., Liu, L., Zhou, C., Tang, J., Wang, Q., and Liu, W., Design, synthesis and preliminary structure–activity relationship investigation of nitrogen-containing chalcone derivatives as acetylcholinesterase and butyrylcholinesterase inhibitors: a further study based on Flavokawain B Mannich base derivatives. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 2016. **31**(4): p. 580-589.

99. Wan, Z., Hu, D., Li, P., Xie, D., and Gan, X., Synthesis, antiviral bioactivity of novel 4-thioquinazoline derivatives containing chalcone moiety. *Molecules*, 2015. **20**(7): p. 11861-11874.
100. Mohan, S., Vellakkat, M., Aravind, A., and Reka, U., Hydrothermal synthesis and characterization of Zinc Oxide nanoparticles of various shapes under different reaction conditions. *Nano Express*, 2020. **1**(3): p. 030028.
101. Ahmad, H.B., Azhar, M., Hussain, M., Shafiq, Z., Hussain, I., and Arain, S.A., Synthesis and characterization of kaolin supported metallic nanocomposites for the removal of arsenic. *Fresenius. Environ. Bull*, 2015. **24**: p. 4019-4024.
102. Obaid, A. and Ahmed, L., One-step hydrothermal synthesis of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nano-belts with ultrasonic assist for incorporating TiO<sub>2</sub> as a nanocomposite. *Egyptian Journal of Chemistry*, 2021. **64**(10): p. 5725-5734.
103. Foo, K.L., Ha, S.T., Yeap, G.Y., and Lin, H.C., Mesomorphic behaviors of a series of heterocyclic benzothiazole-imine-ester-based liquid crystals. *Phase Transitions*, 2019. **92**(1): p. 87-99.
104. Ha, S.T., Koh, T.M., Lin, H.C., Yeap, G.Y., Win, Y.F., Ong, S.T., Sivasothy, Y., and Ong, L.K., Heterocyclic benzothiazole-based liquid crystals: synthesis and mesomorphic properties. *Liquid Crystals*, 2009. **36**(9): p. 917-925.
105. Khalaji, A.D., Fejfarova, K., and Dusek, M., Synthesis and crystal structure of Schiff base compound(E)-4-methoxy-N-(4-hydroxybenzylidene) aniline. *Iran. J. Cryst. Miner*, 2013. **21**: p. 5-10.
106. Al-Lami, A.K., Preparation and mesomorphic characterization of supramolecular hydrogen-bonded dimer liquid crystals. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2016. **36**(3): p. 197-212.

107. Derbali, M., Soltani, T., Guesmi, A., Hamadi, N.B., Jeanneau, E., and Chevalier, Y., Synthesis, thermal, dielectric and electro-optic properties of new series of fluorinated hydrogen-bonded liquid crystals. *Journal of Molecular Liquids*, 2022. **367**: p. 120510.
108. YILDIRIM, N. and YILDIZ, M., A Schiff Base Sensor Selective to Anions, Biological Activity and Spectral Studies. *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, 2018. **5**(3): p. 1271-1278.
109. Jamain, Z., Khairuddean, M., Zulfaharen, N.N., and Chung, T.K., Synthesis, characterization and determination of mesophase transition of azo-azomethine derivatives with different terminal chain lengths. *Malays. J. Chem*, 2019. **22**: p. 73-85.
110. Jasin, N., Tay, M.G., and Hashim, H.F., Synthesis, Modification, Characterization and Biological Activity of 3-Hydroxybenzaldehydesalicylhydrazide. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 2017. **21**(5): p. 1195-1202.
111. Nakum, K.J., Katariya, K.D., Jadeja, R.N., and Prajapati, A.K., Schiff base of 4-n-alkoxy-2-hydroxy benzaldehyde with 4-amino acetophenone and their Cu (II) complexes: synthesis, characterization and mesomorphic behavior. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2019. **690**(1): p. 1-13.
112. Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S., and Vyvyan, J.A., *Introduction to spectroscopy*. Cengage learning; 2014.
113. Akhtar, M.N., Sakeh, N.M., Zareen, S., Gul, S., Lo, K.M., Ul-Haq, Z., Shah, S.A.A., and Ahmad, S., Design and synthesis of chalcone derivatives as potent tyrosinase inhibitors and their structural activity relationship. *Journal of Molecular Structure*, 2015. **1085**: p. 97-103.

114. Seou, C.K., Ha, S.T., Win, Y.F., Lee, S.L., and Yeap, G.Y., Synthesis and phase transition behaviours of new non-symmetric liquid crystal dimers. *Liquid Crystals*, 2014. **41**(11): p. 1627-1634.
115. Narender, T., and Reddy, K.P., A simple and highly efficient method for the synthesis of chalcones by using borontrifluoride-etherate. *Tetrahedron letters*, 2007. **48**(18): p. 3177-3180.
116. Cetinkaya, I.C., Yuksel, G., Macit, C., Ureyen, M.E., and Eren, T., Synthesis and Characterization of Polyphosphonates and Polyurethanes Using Chalcone and DOPO-Chalcone as a Flame Retardant. *ACS Applied Polymer Materials*, 2021. **3**(10): p. 5277-5290.
117. Mohammad, A.T., Al-Mohammed, M.H., Ghdayeb, M.Z., and Husain Al-Majidi, S.M., Coumarin dimers of benzidine and phenylenediamine cores: synthesis, characterisation and mesomorphic properties. *Liquid Crystals*, 2020. **47**(3): p. 414-422.
118. Anwar, C., Prasetyo, Y.D., Matsjeh, S., Haryadi, W., Sholikhah, E.N., and Nendrowati, N., Synthesis of chalcone derivatives and their in vitro anticancer test against breast (T47D) and colon (WiDr) cancer cell line. *Indonesian Journal of Chemistry*, 2018. **18**(1): p. 102-107.
119. Chudgar, N. and Shah, S., New fluorescent mesogens with a chalcone central linkage. *Liquid Crystals*, 1989. **4**(6): p. 661-668.
120. Chong, Y.T., Sarih, N.M., Ha, S.T., and Sheikh, M.R.K., New homologues series of heterocyclic Schiff base ester: synthesis and characterization. *Advances in Physical Chemistry*, 2016. **2016**: p. 1-7.

121. Jamain, Z., Khairuddean, M., and Guan-Seng, T., Liquid-crystal and fire-retardant properties of new hexasubstituted cyclotriphosphazene compounds with two Schiff base linking units. *Molecules*, 2020. **25**(9): p. 2122.
122. Srinivasa, H., and Kumar, S., Synthesis and characterisation of some new chalcone liquid crystals. *Liquid Crystals*, 2017. **44**(10): p. 1506-1514.
123. Chen, Y., Li, P., Chen, M., He, J., Su, S., He, M., Wang, H., and Xue, W., Synthesis and antibacterial activity of chalcone derivatives containing thioether triazole. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2020. **57**(3): p. 983-990.
124. Hsieh, C.C., Liu, K.T., and Lai, C.K., Banana-Shaped Mesogens: Odd-even Effect in Dimeric Twins. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2006. **53**(6): p. 1397-1404.
125. Al-Hamdani, U.J., Abbo, H.S., Al-Jaber, A.A., and Titinchi, S.J., New azo-benzothiazole based liquid crystals: synthesis and study of the effect of lateral substituents on their liquid crystalline behaviour. *Liquid Crystals*, 2020. **47**(14-15): p. 2257-2267.
126. Cruickshank, E., Salamończyk, M., Pocięcha, D., Strachan, G.J., Storey, J.M., Wang, C., Feng, J., Zhu, C., Gorecka, E., and Imrie, C.T., Sulfur-linked cyanobiphenyl-based liquid crystal dimers and the twist-bend nematic phase. *Liquid Crystals*, 2019. **46**(10): p. 1595-1609.
127. Jamain, Z., Khairuddean, M., and Guan-Seng, T., Synthesis of new star-shaped liquid crystalline cyclotriphosphazene derivatives with fire retardancy bearing amide-azo and azo-azo linking units. *International journal of molecular sciences*, 2020. **21**(12): p. 4267.
128. Dave, J.S., and Menon, M., Azomesogens with a heterocyclic moiety. *Bulletin of Materials Science*, 2000. **23**: p. 237-238.

129. Jamain, Z., Khairuddean, M., and Saidin, S.A., Synthesis and characterization of 1, 4-phenylenediamine derivatives containing hydroxyl and cyclotriphosphazene as terminal group. *Journal of Molecular Structure*, 2019. **1186**: p. 293-302.
130. Heeley, E.L., Hughes, D.J., El Aziz, Y., Williamson, I., Taylor, P.G., and Bassindale, A.R., Properties and self-assembled packing morphology of long alkyl-chained substituted polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) cages. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013. **15**(15): p. 5518-5529.
131. Mohammady, S., Al-Aasar, M., and Fahmi, A., Possibility of mesophase formation in some model compounds based on the N-aryl benzamide group. *Thermochimica acta*, 2007. **459**(1-2): p. 40-57.
132. Jamain, Z., Khairuddean, M., Zulfaharen, N.N., and Chung, T.K., Synthesis, characterization and determination of mesophase transition of azo-azomethine derivatives with different terminal chain lengths. *J. Chem*, 2019. **22**: p. 73-85.
133. Mohammad, A.T., Alwari, R.Y., Srinivasa, H.T., Al-Majidi, S.M.H., and Alajrawy, O.I., Preparation, spectral and thermal properties of new isoflavone derivatives: mesomorphic properties and DFT studies. *Liquid Crystals*, 2018. **45**(11): p. 1699-1710.
134. Saad, G.R., Ahmed, N.H., Fahmi, A.A., Kaddah, M.M., and Naoum, M.M., Influence of lateral methyl and terminal substituents on the mesophase behaviour of four rings azo-ester liquid crystal compounds. *Liquid Crystals*, 2019. **46**(8): p. 1285-1297.
135. Yeap, G.Y., Osman, F., and Imrie, C.T., Non-symmetric dimers: effects of varying the mesogenic linking unit and terminal substituent. *Liquid Crystals*, 2015. **42**(4): p. 543-554.

136. Mucsi, Z., Szabó, A., Hermech, I., Kucsman, Á., and Csizmadia, I.G., Modeling rate-controlling solvent effects. The pericyclic meisenheimer rearrangement of N-propargylmorpholine N-oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 2005. **127**(20): p. 7615-7631.
137. Tsuchiya, Y., Yamaguchi, K., Miwa, Y., Kutsumizu, S., Minoura, M., and Murai, T., N, N-Diarylthiazol-5-amines: structure-specific mechanofluorochromism and white light emission in the solid state. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2020. **93**(7): p. 927-935.
138. Hu, R., Lager, E., Aguilar-Aguilar, A., Liu, J., Lam, J.W., Sung, H.H., Williams, I.D., Zhong, Y., Wong, K.S., Pena-Cabrera, E., and Tang, B.Z., Twisted intramolecular charge transfer and aggregation-induced emission of BODIPY derivatives. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009. **113**(36): p. 15845-15853.
139. Moyon, N.S. and Mitra, S., Fluorescence solvatochromism in lumichrome and excited-state tautomerization: a combined experimental and DFT study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011. **115**(12): p. 2456-2464.
140. Brouwer, A.M., Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 2011. **83**(12): p. 2213-2228.
141. Suzuki, K., Kobayashi, A., Kaneko, S., Takehira, K., Yoshihara, T., Ishida, H., Shiina, Y., Oishi, S., and Tobita, S., Reevaluation of absolute luminescence quantum yields of standard solutions using a spectrometer with an integrating sphere and a back-thinned CCD detector. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009. **11**(42): p. 9850-9860.
142. Ahipa, T., and Adhikari, A.V., 2-Methoxypyridine derivatives: synthesis, liquid crystalline and photo-physical properties. *New Journal of Chemistry*, 2014. **38**(10): p. 5018-5029.

143. Thi, T.U.D., Nguyen, T.T., Thi, Y.D., Thi, K.H.T., Phan, B.T., and Pham, K.N., Green synthesis of ZnO nanoparticles using orange fruit peel extract for antibacterial activities. RSC advances, 2020. **10**(40): p. 23899-23907.
144. Fadhil, E.S., Ahmed, L., and Mohammed, A.F., Effect of silver doping on structural and photocatalytic circumstances of ZnO nanoparticles. Iraqi Journal of Nanotechnology, 2020(1): p. 13-22.
145. Fakhri, F.H. and Ahmed, L.M., Incorporation CdS with ZnS as composite and using in photo-decolorization of congo red dye. Indonesian Journal of Chemistry, 2019. **19**(4): p. 936-943.
146. Shen, Y., Cong, Y.H., Zhang, B.Y., and Lang, Q.Y., The Side-Chain Liquid Crystalline Epoxy Polymer Grafted Nanoparticles for the Thermal and Mechanical Enhancement of Epoxy Nanocomposites. ChemistrySelect, 2019. **4**(27): p. 8104-8111.
147. Alam, T.M., and Pearce, C.J., Impact of graphene incorporation on the orientational order of graphene/liquid crystal composites. Chemical Physics Letters, 2014. **592**: p. 7-13.
148. Shkir, M., Irfan, A., AlFaify, S., Patil, P.S., and Al-Sehemi, A.G., Linear, second and third order nonlinear optical properties of novel noncentrosymmetric donor-acceptor configure chalcone derivatives: a dual approach study. Optik, 2019. **199**: p. 163354.
149. Vinaya, P., Prabhu, A.N., Bhat, K.S., and Upadhyaya, V., Synthesis, growth and characterization of a long-chain  $\pi$ -conjugation based methoxy chalcone derivative single crystal; a third order nonlinear optical material for optical limiting applications. Optical Materials, 2019. **89**: p. 419-429.

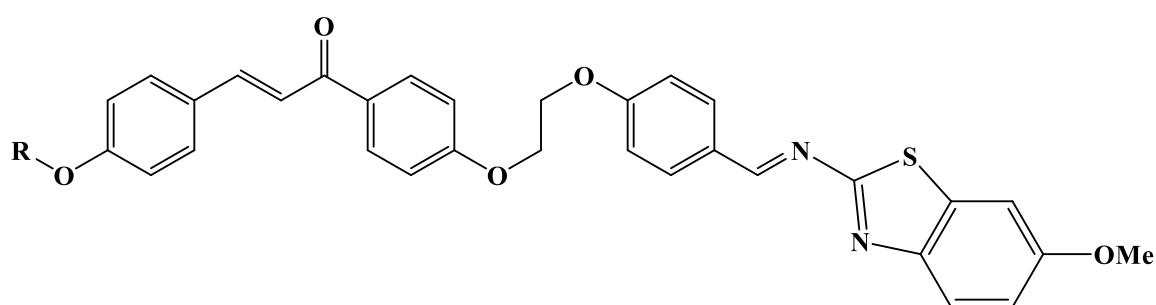


150. Zhang, H., Luo, Q., Mao, Y., Zhao, Y., and Yu, T., Synthesis and characterization of coumarin-biphenyl derivatives as organic luminescent materials. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2017. **346**: p. 10-16.
151. Jebapriya, J.C., Jonathan, D.R., Kirupavathy, S.S., Ragu, R., and Prasana, J.C., Growth and characterization of a cyclohexanone based chalcone crystal 2 (E)-(4-N, N-dimethylaminobenzylidene)-5-methylcyclohexanone for nonlinear optical applications. *Optical Materials*, 2020. **107**: p. 110035.
152. Bonifácio, V.D., Correia, V.G., Pinho, M.G., Lima, J.C., and Aguiar-Ricardo, A., Blue emission of carbamic acid oligooxazoline biotags. *Materials Letters*, 2012. **81**: p. 205-208.

## Summary

This study involved the synthesis of forty-one compounds, employing thirty-nine different organic methods and two inorganic methods. The characterization of all dimers was achieved through various spectroscopic techniques, including Infrared Spectroscopy (IR), Proton Nuclear Magnetic Resonance ( $^1\text{H-NMR}$ ), and Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance ( $^{13}\text{C-NMR}$ ). Additionally, the liquid crystalline properties of these dimers were investigated using Differential Scanning Calorimetry (DSC) to determine transition temperatures for liquid crystalline and isotropic phases. Optical polarized microscopy was utilized to diagnose the phases and morphological shapes of all liquid crystalline phases in the prepared compounds.

The first series of non-symmetric liquid crystalline dimers possesses the following structural formula:



E)-3-(4-alkoxyphenyl)-1-(4-(2-(4-((E)-((6-  
methoxybenzo[d]thiazol-2-  
yl)imino)methyl)phenoxy)ethoxy)phenyl)prop-2-en-1-one

R= methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, heptyl, dodecyl.

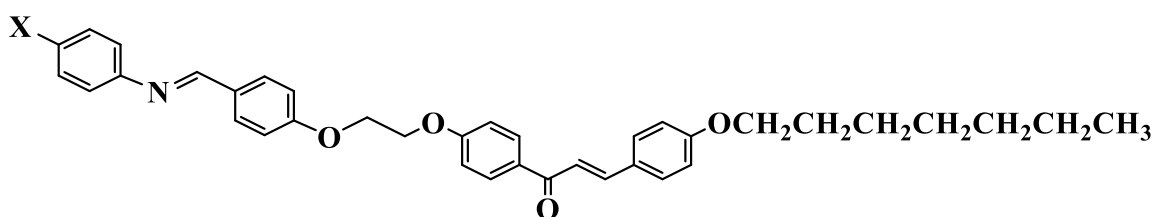
..... **Summary**

These dimers were prepared by initially synthesizing Schiff base compounds, followed by the preparation of dimers (3a-3h) through the reaction of 4-hydroxybenzaldehyde with alkyl bromides. Subsequently, gallic acid derivatives (4a-4h) were synthesized by reacting the above compounds with 4-hydroxyacetophenone in ethanol. The compounds (5a-5h) were then prepared by reacting the gallic acid derivatives with diethyl ether in acetonitrile. As for the non-symmetric liquid crystalline dimers (6a-6h), they were synthesized by reacting the dimers obtained in the last step with the dimers resulting from the preparation of Schiff bases. The results of this study revealed the nematic phase in most compounds, except for compound 6h, which exhibited both the nematic and smectic phases at different thermal ranges.

The liquid crystalline phases and their thermal ranges in the compounds varied due to differences in the terminal groups on one end. The addition of a methylene group to the molecule's ends increased the intermolecular forces between the sides of the molecule. This is attributed to the polarizability of the added methylene groups, resulting in a decrease in the intermolecular forces between the ends of the molecule.

The second series, possessing the following structural formula:

## ..... Summary



(*E*)-1-(4-(2-(4-((*E*)-(4-x-phenyl)imino)methyl)phenoxy)ethoxy)phenyl)-3-(4-(heptyloxy)phenyl)prop-2-en-1-one

X=OCH<sub>3</sub>, Br, OC<sub>7</sub>H<sub>15</sub>

This series was prepared using the same synthetic steps as the first series. In this series, the terminal group R was fixed at the heptyl, and the second terminal group was altered. The resulting dimers in this series exhibited a nematic crystalline phase. This can be attributed to the fact that these terminal groups provide a dipole moment along the longitudinal axis of the molecule. In the case where the molecules possess terminal groups with this type of dipole moment, repulsion occurs between the molecules due to the proximity of similar charges. This leads to a weakening of the side intermolecular forces and the emergence of the nematic phase.

Subsequently, the fluorescence properties of dimers 6d, 6g, 7a, and 7b were studied by obtaining absorption and fluorescence spectra in various solvents. The  $\lambda_{\text{max}}$  values for the spectra in the respective solvents were recorded. The quantitative fluorescence yield ( $f\phi$ ) was calculated in chloroform, and from the displacement values, it was observed that compound 6g exhibited the highest fluorescence yield.

..... **Summary**

Furthermore, nano-sized zinc oxide was synthesized through the hydrothermal method and integrated with dimer 6a using ultrasonic waves to prepare a hybrid compound denoted as 6a. The hybrid compound was characterized using X-ray Diffraction (XRD) techniques to monitor the phase formation and crystal structure of the prepared nano-sized zinc oxide particles. Scanning Electron Microscopy (SEM) was employed to study the surface topography, morphology, size, and distribution of the nano-sized components. Transmission Electron Microscopy (TEM) was utilized to analyze structural and morphological characteristics. SEM images revealed that the prepared zinc oxide exhibited uniform cubic-shaped particles with an average diameter of 58 nm. In addition, infrared spectroscopy confirmed the presence of functional groups in the single bond region (fingerprint region).

The resulting nano-hybrid's significance lies in its potential applications in electronic and optical fields, such as cameras, medical devices, safety equipment, and industrial machinery. The hybrid's unique properties make it a promising candidate for various electronic and photonic applications.

*Republic of Iraq  
Ministry of Higher Education  
and Scientific Research  
University of Misan  
College of Science  
Department of Chemistry*



# **Synthesis and Characterization of some novel non-symmetric Dimeric liquid crystals and study of their mesophases and fluorescence properties**

**A Thesis Submitted to  
The Council of the College of Science at University of Misan  
As Partial Fulfillment of the Requirements for the Master Degree in  
Chemistry**

**By  
Zainab Rabeea Banoon  
B.Sc. Chemistry-University of Misan 2013**

**Supervised by**

<b>Professor</b>	<b>Assistant Professor</b>
<b>Dr. Ali Kareem Al-Lami</b>	<b>Dr. Ahmed Majed Abbas</b>

**July 2023**

**Muharram 1445**