الجمهورية الجزائرية الديقراطية الشعبية

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

قسم التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTèREDE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEURET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة عمار ثليجي الاغواط

UNIVERSITÉ AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية التكنولوجيا

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

أطروحة الدكتورة LMD

تخصص:هندسة الطرائق

فرع: تحليل ومراقبة

إعداد:

بن غية محمد

عنـــــــوان الاطروحة

الدراسة الحرارية والتيرمو ديناميكية لسلسلة متجانسة بواسطة الكروموتوغرافيا لمزيج من ميزوجينين محضرين

أعضاء لجنة المناقشة :

بقشيش بلنوار أستاذ محاضر أ جامعة الاغواط	رئيسا
بن علية مختار أستاذ التعليم العالي جامعة الاغواط	مشرفا
المسلم هشام أستاذ تعليم عالي جامعة وجدة المغرب	ممتحنا
جديد مبروك أستاذ محاضر أ جامعة الاغواط	ممتحنا
حنيني غنية أستاذة محاضرة أ جامعة الشلف	ممتحنة
شارف محمود أستاذ محاضر ب جامعة الأغواط	مدعوا

السنة الجامعية 2018 - 2019

ملخص

البلورات السائلة هي حالة فريدة من المادة تتصف بأنها تتمتع بخصائص تجمع بين الصفات الحالتين السائلة والبلورية ونظرا لتواجد الأبحاث في استخدام البلورات السائلة ذات الطور الخيطي كأطوار ثابتة في الكرومتوغرافية الغازية فقد تناول هذا البحث تصنيع بلورات سائلة جديدة ذات طور خيطي ، عن طريق تفاعل تكاثف الزمر الأمينية للمركب مع الزمرة الالديهيدية للمركب بارا-ميتكوكسي بنزالديهيد يمكن إستخدام البلورات السائلة هذه لاحقا كطور ثابت في الكروموتغرافيا الغازية صنعت البلورة السائلة، وبنجاح عبر أربع مراحل في كل مرة تم الحصول على مركب أولي وصنعت جميع المركبات المصنعة والبلورات السائلة وفق مطيافية الطنين النووي المغنطيسي بالإضافة إلى مطيافية ما تحت الحمراء ودلت الدارسة الحرارية باستخدام DSC على الإنتقالات الطورية للبلورة السائلة من الطور الصلب إلى الطور الخيطي ثم السائل الإيزوتروبي وبينت الدراسة التيرموديناميكية لذى إستخدام البلورة السائلة هذه كطور ثابت في الكروموتغرافيا الغازية ، إن هذا الطور الثابت قد فصل بشكل واضح وفعال المشتقات النفتالينية ومشتقات البنزين القطبية والمماكبات الهندسية إضافة للمركبات (الاورتو،ميتا،بار) ضمن مجال الطور الخيطي للبلورالسائل .

Abstract

Liquid Crystals are a group of unique functional materials; it combines properties of both liquid and solid states. Since many researches were used Nematic Liquid Crystal as stationary phases in Gas Chromatography ،in this research we were synthesized two novel nematic liquid crystals (Schiff base) ،by condensation reaction between amino group of 4-[5-(alkylthio)-1،3،4oxadiazole-2-yl]aniline ،and aldehyde group of p-methoxy benzaldehyde. These new Liquid Crystals can be used later in GC as stationary phases. Thesynthesis of these materials takes place in four steps. All products and thenematic liquid crystals were characterized by nuclear magnetic resonance andinfra-red spectra. Thermal study by using DSC was referred to Liquid Crystal phase transitions ،from Solid phase to Nematic the isotropic phase. The thermodynamic study when applying this liquid crystal in GC stationary phase was pointed that ،this stationary phase was separated clearly and effectively naphthalene and polar benzene derivatives ،and geometrical isomers ،also (*ortho* ،*meta* ،*para*) isomers at Nematic phase. XRD refers that Liquid Crystal has full degree of crystallisation ،and it has *Triclinic* unit cell.

Résumé

Les cristaux liquides sont un groupe de matériaux fonctionnels uniques; ils combinent les propriétés des états liquides et solides. Puisque de nombreuses recherches ont été utilisées nematic Liquid Crystal comme phases stationnaires dans la Chromatographie en phase gazeuse dans cette recherche, nous avons été synthétisés deux nouveaux cristaux liquides nématiques (Schiff base) par réaction de condensation entre le groupe amino de 4-[5-(alkylthio)-1 3 4oxadiazole-2-yl]aniline et groupe aldéhyde de p-méthoxybenzaldéhyde. Ces nouveaux cristaux liquides peuvent être utilisés plus tard dans le GC comme phases stationnaires. La synthèse de ces matériaux se fait en quatre étapes. Tous les produits et les cristaux liquides nématotiques étaient caractérisés par une résonance magnétique nucléaire et des spectres rouges. L'étude thermique par DSC a été référée aux transitions de la phase cristalline liquide de la phase solide à la phase nématotique isotrope. L'étude thermodynamique lors de l'application de ce cristal liquide en phase stationnaire de CG a montré que cette phase stationnaire était clairement et efficacement séparée des dérivés du naphtalène et du benzène polaire et des isomères géométriques également (ortho meta para) isomères en phase nématotique. XRD indique que le cristal liquide a un degré complet de cristallisation et qu'il a une cellule d'unité triclinique.

الاهـــداء والشـــكر

كلمة شكر

أشكر الله الذي وفقني لإنجاز هذا العمل في مخبر البحث هندسة طرائق بجامعة عمار ثليجي

والذي زادني معرفة علمية وتطبيقية , ويرجع كل الفضل إلى الأستاذ المؤطر بن علية مختار على المساعدات والارشادات

المقدمة والنصائح القيمة والمستفاضة. ونشكر اللجنة المناقشة على الجهد المبذول لأطروحتنا

وأشكر الأستاذ جديد مبروك على كل ما قدمه من طرق تقنية وعلمية وأكن له كل جزيل الشكر لتشجيعه المتواصل.

انجز هذا العمل باتعاون مع زملائي في مخبر هندسة طرائق لذا أخص بالذكر كل من الحاج بوشارب و بوزار نصيرة و أسماء

طافير وبوداود أسماء كما أتوجه بجزيل الشكر إلى مسؤول مخبر الاطيافه بجامعة السانية بولاية وهران على تحليل الاطيافه

للمركبات التي تم إنجازها. ولن انسى امتناني الكبير الى عائلتي الصغيرة من ابنائي الأربعة وابنتي المدللة إيمان وزوجتي

العزيزة على تشجيعها المتواصل وكل الشكر لأصدق ائي وزملائي....

إهداء

أهدي عصارة جهدي هذا الى عائلتي الكريمة

إلى لمسة الحب التي غمرت قلبي ...

إلى من امتدت يداه لتساعدني

الى روح قلبك الطاهرة

– مثلي وقدوتي في الحياة ابي –

الى روح نبع الحنان...

الى من سكنت قلبلي وملأت فؤادي

الى اطيب قلب عرفته

– –امي الحنون

الى رفيقة دربي...

يا من تعلمت منك الصبر والمثابرة

ياامن كانت سندي في طريقي

– زوجتي العزيزة –

فهـــــرس

المحتويات - الاشكال - الجداول

فهرس المحتــويات

فهرس المحتويات I

فهرس الاشكال III

فهرس الجداول VII

فهرس المصطلحات والرموز VIII

مقدمة عامة 1

الفصل الاول : لمحة نظرية عن البلورات السائلة

I – 1.مقدمة 3

I-2. ظاهرة البلورات السائلة 3

I -2-1. الميزوفاس المتغير بالحرارة 5

I-2-2-1. البلورات السائلة المتغيرة بالإنحلال 8

I-2-3. الميزوفاس الفعال ضوئيا 9

I -3. تطبيقات تقنية للبلورات السائلة 10

I -4. البلوميرات البلور السائل 10

I -5. خصائص البلورات السائلة 11

I-6 . مراجع الفصل الاول 13

الفصل الثاني : دراسة ببليوغرافية

II-1 لمحة تاريخية 16

II-2 الاعمال السابقة على الميسوجين 17

II-3 مراجع الفصل الثاني 22

الفصل الثالث : الجانب العملي

III-1- مقدمة 27

III-2- تحضير المركبات البلورية السائلة 27

III-3 طرائق تحديد هوية البلورات السائلة 29

III-3-1-Microscope polarisant مجهر الإستقطاب الضوئي..... 29
III-3-2 الطنين النووي المغناطيسي 30
III-3-3 طريقة قياس المسح الحراري التفاضلي..... 30
III-4- تقنية الكروموتوغرافيا الغازية 35
III-4-1- مقدمة..... 35
III-4-2- مبدا هذه التقنية..... 35
III-4-3- مكونات جهاز GC 35
III-4-4- دراسة البلور السائل بواسطة الكروماتوغرافيا الغازية 38
III-4-5 - تحضير العمود الشعيري..... 39
III-4-6 -ملأ الاعمدة الشعيرية بالبلورات السائلة 39
III-4-7- شروط العمل..... 40
III - 5 مراجع الفصل الثالث..... 42

الفصل الرابع : التحليل والمناقشة

IV-1 - بروتوكول تحضير الميزوجينات المدروسة..... 44
IV-2- الدراسة بواسطة **DSC**..... 60
IV -3-الدراسة الكروموتوغرافية للمركبين (VI-a) (VI-b)..... 63
IV-3 -1- الدراسة الحرارية 63
IV-3 -2- الدراسة التيرموديناميكية..... 66
VI-3-3- بيانات الدراسة التيرموديناميكية للمزيج..... 75
VI-4- مراجع الفصل الرابع 91

فهـــــــرس الاشـــــكال

الشكل 1-1: بنية بنزوات الكولستريل benzoate de cholestéryle 4

الشكل 1- 2 : مخطط يوضح العناصر البنيوية لمواد البلور السائل الخطية..... 5

الشكل 1-3: مخطط يوضح اطوار البلورالسائل المتنوعة المتغير بالحرارة 6

الشكل 1-4 :البنى الجزيئية لبعض المركبات البلورات السائلة..... 7

الشكل 1-5: رسم توضيحي لطور البلور السائل المتغير بالإنحلال – (الطور الصفائحي) 8

الشكل 1– 6: رسم توضيحي لطور البلور السائل الكلوستري 9

الشكل I-7: مخطط يبين بنية البوليمرات البلور السائل..... 11

الشكل 1-8 :أحد مركبات البلور القابلة للبلمرة..... 11

الشكل 1-9:تكوين Schlieren..... 13

الشكل I -10: تكوين chameleon 13

الشكلII-1 الصيغة الكيمايئية PAA 17

الشكل II .2 : الصيغة الكيميائية لسائل الصلب Hausschmid 18

الشكلII .3 : الصيغة الكيميائية للبلورة السائلة Karamysheva 19

الشكلII . 4 : الصيغة الكيميائية .4-*[(*4-(allyloxy) benzoyl) oxy]-4'-methoxybiphenyl..... 19

الشكل:II-5 بنية البلورة MPAB..... 19

الشكل III-1 أطوار البلور السائل المختلفة في مجهر الاسنقطاب الضوئي (MOP) 29

الشكل III-2 مجهر الاسقطاب..... 30

الشكل III-3 أ-مخطط لتصميم جهاز DSC مع مثال للمخطط الحراري 31

الشكل III-4 مخطط حساب ΔCP 33

الشكل III-5 مخطط حراري لانتقالات الطورية بواسطة مقياس DSC لمادة البلور السائل. 34

الشكل III-6 مخطط لجهاز الكروماتوغرافيا الغازية..... 36

الشكل III-7 ألية ادخال العينة في المحقن 37

الشكل III-8 مكونات الاعمدة [a] عمود متراص [b] عمود شعيري..... 38

الشكلIV-1 طيف الطنين النووي المغناطيسي لبروتون الهيدروجين ^{1}H للمركب (1)..... 46

الشكلIV-2 الطيف الطنين النووي المغناطيسي لبروتون الهيدروجين^{1}H للمركب (2) 46

الشكلIV-3 الطيف الطنين النووي لكربون C^{13} للمركب (1) 47

الشكلIV-4 الطيف الطنين النووي لكربون C^{13} للمركب (2) 47

الشكلIV-5 طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء للمركب (1)..... 48

الشكلIV-6 طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء للمركب (2)..... 48

الشكلIV-7 طيف الطنين النووي المغناطيسي لبروتون الهيدروجين للمركب (3) 49

الشكلIV-8 طيف الطنين النووي لكربون ^{13}C للمركب (3)..... 50

الشكلIV-9 طيف الإمتصاص للأشعة تحت الحمراء للمركب (3)..... 50

الشكلIV-10 طيف الطنين النووي المغناطيسي لبروتون الهيدروجين^{1}H للمركب (IV-a)..... 52

الشكلIV-11 طيف الطنين النووي المغناطيسي لبروتون الهيدروجين^{1} H للمركب (IV-b) 52

الشكلIV-12 طيف الطنين النووي لكربون C^{13} للمركب (4a) 53

الشكلIV-13 طيف الطنين النووي لكربون C^{13} للمركب (VI-b) 53

الشكلIV-14 طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء للمركب (IV-a) 54

الشكلIV-15 طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء للمركب (IV- b)..... 54

الشكلIV-16 طيف الطنين النووي المغناطيسي لبروتون الهيدروجين للمركب للمركب (VI-a) 56

الشكلIV-17 يوضح نقاط الالتقاء في طيف HMQC-RMN للمركب (VI-b)..... 58

الشكلIV-18 طيف الطنين النووي المغناطيسي لبروتون الهيدروجين للمركب للمركب VI-b..... 59

الشكل IV -19 طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء للمركب (VI-b)..... 59

الشكلIV-20 منحنى لمادة DSC البلور السائل (VI-a)..... 60

الشكلIV-21 منحنى لمادة DSC البلور السائل (VI-b)..... 61

الشكلIV-22 منحنى لمادة DSC البلور السائل للمزيج..... 61

الشكلIV-23 منحنى DSC للمركب (VI-a)..... 62

الشكلIV-24 منحنى DSC للمركب (VI-b)..... 62

الشكلIV-25 تغيرات Ln(Vg) = f (1000/T) للمركب (VI-a)..... 64

الشكلIV-26 تغيرات Ln(Vg) = f (1000/T) للمركب (VI-b)..... 64

الشكلIV-27 تغيرات Ln(Vg) = f (1000/T) للمركب (VI-b)..... 64

الشكلIV-28 تغيرات $\mathrm{Ln}(IV_g) = f\,(1000/T)$ للمزيج..... 65

الشكلIV-29 منحنى يمثل عرض قمة الكرومتوغرام بدلالة زمن الإستبقاء..... 70

الشكلIV-30 تغير ln Vg للمزيج كتابع لـ(k^{-1}) 1000/T بالنسبة لمماكبات trimethyl benzene..... 72

الشكلIV-31 تغير ln Vg للمزيج كتابع لـ(k^{-1}) 1000/T بالنسبة لمماكبات diethyl benzene..... 72

الشكلIV-32 تغير ln Vg للمزيج كتابع لـ(k^{-1}) 1000/T بالنسبة لمماكباتß ,α ionones..... 73

الشكلIV-33 تغير ln Vg للمزيج كتابع لـ(k^{-1}) 1000/T بالنسبة لمماكباتcis, trans-decaline..... 73

الشكلIV-34 تغير ln Vg للمزيج كتابع لـ(k^{-1}) 1000/T بالنسبة لمماكباتmrthyl naphtaline..... 74

الشكلIV-35 تغير ln Vg للمزيج كتابع لـ(k^{-1}) 1000/T بالنسبة لمماكباتo,m.p-ethyl-phenol.... 74

الشكلIV-36 تغير ln Vg للمزيج كتابع لـ(k^{-1}) 1000/T بالنسبة لمماكباتnerol-geraniol..... 75

الشكلIV-37 تغير ln Vg كتابع لـ(k^{-1}) 1000/T بالنسبة لمماكباتnerol-geraniol..... 76

الشكلIV-38 تغير ln Vg كتابع لـ 1000/T (k^{-1}) بالنسبة لمماكباتo,m.p-ethyl-phenol 77
الشكلIV-39 تغير ln Vg كتابع لـ1000/T (k^{-1}) بالنسبة لمماكباتo,m.p-ethyl-phenol 78
الشكلIV-40 تغير ln Vg كتابع لـ1000/T (k^{-1}) بالنسبة لمماكباتo,m.p-ethyl-cresol 79
الشكلIV-41 تغير ΔG كتابع لـ1000/T (k^{-1}) بالنسبة لـ dimethyl-phenol 80
الشكلIV-42 تغير ln(γ∞) كتابع لـ1000/T (k^{-1}) بالنسبة لـ لمماكبات trimethyl benzene 81
الشكلIV-43 تغير ln(γ∞) كتابع لـ1000/T (k^{-1}) بالنسبة لـ لمماكبات decaline 82
الشكلIV-44 تغير ln(γ∞) كتابع لـ1000/T (k^{-1}) بالنسبة لـ ionone 82
الشكلIV-45 تغير ln(γ∞) كتابع لـ1000/T (k^{-1}) بالنسبة لـ nerol-geraniol 83
الشكلIV-46 تغير ln(γ∞) كتابع لـ1000/T (k^{-1}) بالنسبة لـ ethylphenol 84
الشكلIV-47 تغير ln(γ∞) كتابع لـ1000/T (k^{-1}) بالنسبة لـ ethylphenol 85
الشكلIV-48 تغير ln(γ∞) كتابع لـ1000/T (k^{-1}) بالنسبة لـ cresol 86
الشكلIV-49 تغير ΔG° كتابع لـ1000/T (k^{-1}) بالنسبة لـ dimethyl phenol 87
الشكلIV-50 تغير ΔH° كتابع لـ1000/T (k^{-1}) بالنسبة لـ ionone 88
الشكلIV-51 تغير ΔH° كتابع لـ1000/T (k^{-1}) بالنسبة لـ dimethyl phenol 88
الشكلIV-52 تغير ΔS° كتابع لـ1000/T (k^{-1}) بالنسبة لـ ionone 88
الشكلIV-53 تغير ΔS° كتابع لـ1000/T (k^{-1}) بالنسبة لـ dimethyl phenol 89

فـهـــــرس الجـــــداول

الجدول III-1 : يلخص الصيغ والتسمية ودرجة الحرارة الإنتقالية وقيمة الكتل المخصبة..... 40

الجدولIII-2 :جدول يلخص الشروط العملية الكروموتوغرافيا الغازية..... 41

الجدولIV-1 جدول يلخص مقارنة درجات الحرارة الإنتقالية في الأطوار الثلاثة عن طريق DSC 63

الجدولIV-2 : جدول يلخص قيم الانتروبي والأنتالبي للالكانات في الطور الأول والثاني..... 66

الجدولIV-3 : نتائج قيم الانتروبي والانتالبي للالكانات (المزيج)..... 67

الجداولIV-4 : تغيرات قيم الطاقة الحرة ΔG^E(kj/mol) للالكانات للطور الأول والثاني..... 68

الجداولIV-5 : تغيرات قيم الطاقة الحرة ΔG^E(kj/mol) للالكانات للمزيج..... 68

المصطلحات والرموز

DMSO	Dimethyl sulfoxide	ثنائي متيل سلفوكسيد
DSC	Differential scanning calorimetry	مقياس المسح التفاضلي الحراري
FID	Flame ionization detector	كاشف تشرّد اللهب
GC	Gas chromatography	الكروماتوغرافيا الغازية
GPC	Gel permeation chromatography	كروماتوغرافيا النفوذ الهلامي
HMQC-NMR	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence	الطنين النووي المغناطيسي متعدد النوى غير المتجانسة الكمي التناسقي
IGC	Inverse gas chromatography	الكروماتوغرافيا الغازية العكسية
LC	Liquid crystal	البلور السائل
LCD	Liquid crystal display	شاشة البلور السائل
LCP	Liquid crystal polymer	بوليمر البلور السائل
N	Nematic	خيطي
NMR	Nuclear magnetic resonance	الطنين النووي المغناطيسي
S	Smectic	هدبي – صابوني
k'	Capacity factor	معامل السعة
Vg	Specific Retention Volume	حجم الاستبقاء النوعي

γ^{∞}	infinitive dilution factor	معامل التمديد اللانهائي
ΔH	Enthalpy	تغيّر الانتالبية
ΔS	Entropy	تغيّر الانتروبية
ΔG	Free energy	تغيّر الطاقة الحرّة
ΔH°	Specific Enthalpy	تغيّر الانتالبية العيارية
ΔS°	Specific Entropy	تغيّر الانتروبية العيارية
ΔG°	Specific Free energy	تغيّر الطاقة الحرّة العيارية
d	doublet	ثنائي
dd	doublet of doublets	تضاعفية ثنائية
FT-IR	Fourier transform infra-red spectroscopy	مطيافية ماتحت الأحمر
m	multiplet	تضاعفية
ppm	parts per million	جزء من المليون
b	Broad	قمة عريضة
q	quartet	رباعي
qui	quintet	خماسي
s	singlet	أحادي
sxt	sextet	سداسي
t	triplet	ثلاثي
δ	chemical shift	الانزياح الكيميائي

مقدمة عامة

مقدمة عـــامة

تتواجد البلوليمرات في كل مكان من بيئتنا وحتى في جسم الانسان بكامله ، تعتبر البوليمرات جزيئات ضخمة

مؤلفة من سلاسل مرنة أحيانا وسلاسل جسيئة أحيانا أخرى وغالبا ما تكون مؤلفة من سلاسل مختلطة عرفت البوليمرات بتطبيقاتها الصناعية الشاسعة كالبلاستيك والمطاط و منذ اكثر من 100 سنة من القرن الماضي.
ومنذ عام 1956م بدأت الدراسات على البوليمرات البلور السائل المشتقة من الجزيئات الضخمة أو البوليمرات الكائنة عموماً في المحلول في الحالة النقية والتي عرفت بإسم بوليمرات البلور السائل **(LCPS)** .

تعرف البلورات السائلة **Cristaux liqude** ، بأنها جزيئات صغيرة تملك شكلا يشبه العصبي أو يشبه الأقراص ، وتوصف بانها الحالة الرابعة للمادة حيث تملك صفات وسطية بين صفات الحالة البلورية وصفات الحالة السائلة، فهي تسيل كالسوائل وتنظم جزيئاتها بشكل منتظم كالبلورات فهي إذا مركبات متباينة الخواص **matériaux anisotropes** تسلك جزيئات البلور السائل عند تطبيق مجال كهربائي أو مغنطيسي وفي مجال درجات حرارة محددة سلوكا متغيرا في الاطوار(حالة المادة).

إن من بين هذه الاطوار :الطورالبلوري الخيطي او النيماتيكي **Phase nématique** والذي يوصف بالإنتظام للجزيئات الأساسية وفق محاورها الطولية ،أما الطور الهدبي (الصابوني) أوالسميكتي فتتصف بإنتظام جزيئات البلور السائل بشكل طبقات **Phase smectique**، تنزلق الواحدة فوق الأخرى و لقد بدء بإستعمال البلورات السائلة لفصل المتماكبات (الايزوميرات) في عام 1963م من قبل العالم **KEELER**، والذي إستعمل مادة ***p*- azoxyphenetol** كطور ثابت في الكروموتغرافيا الغازية

(CPG) Chromatographie en phase gazeuse

الكروموتوغرافيا تعرف بأنها تقنية فصل المزائج عن طريق توزيعها بين الطورين

وتنقسم الكروموغرافيا إلى عدة اقسام أنواع نذكر من بينها نوعين الأكثرإستعمالا الكروموتوغرافيا الغازية والكروموتوغرافيا السائلة هدفنا من هذا العمل إذاً هو إصطناع مركبات جديدة من البلورات السائلة ودراسة خواصها الحرارية وخواصها الترموديناميكية هذا العمل ينقسم إلى أربعة فصول :

الفصل الأول بعد ذكر بعض مفاهيم عامة عن البلور السائلة تطرقنا إلى بعص الدراسات الببليوغرافية

الفصل الثاني تطرقنا فيه لعملية تحضير البلورات السائلة والتي تحمل 1،3،4 في أوكزاديازول في السلسلة الحلقية.

الفصل الثالث تم التطرق الى الدراسة الترموديناميكية والدراسة الحرارية وطريقة تحضير المركبات البلورية

أما الفصل الأخير فقد تطرقنا إلى الدراسة التحليلية ودراسة المقارنة عن طريق الكروموتوغرافيا للميزوجين الاول والثاني ومزييجهما المتكون من 50% لكل منهما

الفصل الاول

لمحة نظرية عن البلورات السائلة

I – 1 مقدمة

تنقسم المادة إلى ثلاث حالات (صلبة-سائلة-غازية) لكن توجد مجموعة من المركبات العضوية والتي لاتخضع إلى ظاهرة التحولات

الفيزيائية أي التحول من الصلب الى السائل

وتفطن ليمان أن هذه المركبات تحمل الحالة الوسطية (الصفات االسائلة والصلبة) تدعى البلورات السائلة أو يطلق عليها بـــ الميزو جين

I-2 ظاهرة البلورات السائلة

يصعب التخيل كيف سيبدو العالم بدون البلورات السائلة فالحياة على الأرض على الأقل بشكل المعروف لدينا يمكن ألا تكون موجودة دون هذه الأنظمة **LC** تتواجد هاته البلورات السائلة بوفرة في الأنظمة الحيوية [1] كالاغشية الخلوية والتي هي مواد البلور سائل أساسها الشحوم [2].

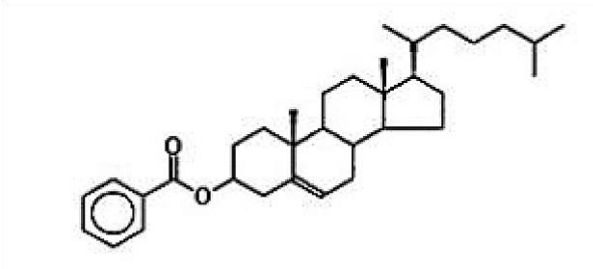
تتواجد البلورات السائلة بوفرة من حولنا تطبيقاتها التقنية جلية في حياتنا اليومية مثل شاشة الحاسب الشخصي المكونة من شاشة بلور سائل.

إن تسمية البلورات السائلة غير واضحة بحد ذاتها ومتناقضة بنفس الوقت فالبلور مادة صلبة عالية الترتيب الجزيئي والسائل عبارة عن مائع ايزو تروبي **Isotropique** لايملك أي ترتيب جزئي حيث دلت الدراسات العلمية في أواخر القرن التاسع عشر على وجود حالة رابعة للمادة [**3a . b**] تعبرهاته الحالة عن حالة وسطية بين حالة البلور الصلب وحالة المائع ولهذا سميت بالبلورة السائلة الميزو جين **misogin**(الطورالوسطي) ، هو المرادف لها والمشتق من العبارة اليونانية (**miso**) والتي تعني (وسطي **intermédiare**) وتدعى الجزيئات التي تسلك سلوك أطوار بلورية سائلة بالميزوجينات **mesogéne** والتي تظهر كأطوار خيطية وهدبية متنوعة [**c** 3].

تعتبر مواد البلور السائل موائع لزجة وتملك مظهر عكرًا ومتنوعة فيها كما في الحالة البلورالصلب ترتيبا موجهاً للجزيئات،**ordre d'orientation** ناتج عن التاثيرات المتبادلة قصيرة المجال بين الجزيئات كما يؤدي إفتقار البلورة السائلة لترتيب الموضعي **ordre positionnel** في الأبعاد الثلاثة ، إلى إظفاء صفة المائع عليها.

لقد كان الباحث النيمساوي **F.Reintze** أول من وصف في عام 1888م سلوك الإنصهار الغريب للمركب البلوري السائل بنزوات الكلوستريل الشكل 1-1 [4].

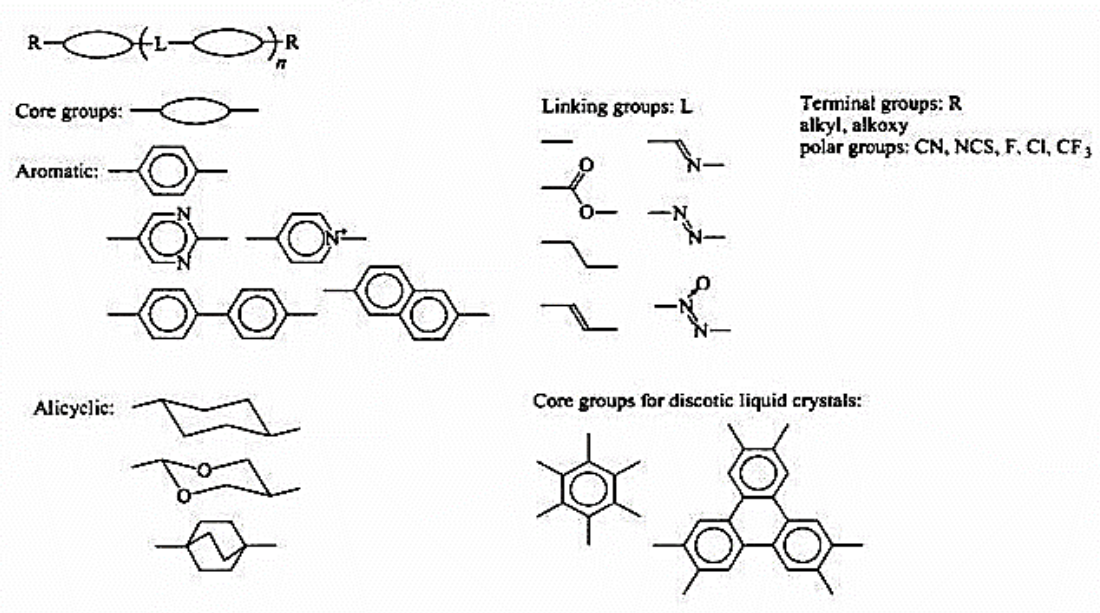
كما تطرق أيظا **F.Reintze** في نفس السنة للبلور السائل الخطية شكل 1 -2[4] .



الشكل 1-1: بنية بنزوات الكولستريل ***benzoate de cholestéryle***

وذكر في تقريره ما يلي : تملك المادة درجتي إنصهارإذ تنصهر المادة عند $145.5^0\mathbf{C}$ إلى سائل ضبابي ،ثم إلى سائل شفاف عند $178.5°\mathbf{C}$،ويظهر لون بنفسجي ولون أزرق عند التبريد والذي يختفي بسرعة تاركا مادة عكرة لكنها لاتزال سائلة ومع إستمرار التبريد يعود لون البنفسجي والأزرق لظهور مجدداً ثم تتصلب المادة إلى بلورة بيضاء ومنذ ذالك الحين أولع الباحثون بالبلورات السائلة [5] وبدرا بدرستها جدياً. توجهت الأبحاث بداية إلى تفسير ماهية الجزيئات التي تتمتع بهاته الصفات وكيف تترتب هده الجزيئات في البلور السائل [6] لكن الاهتمام بالبلورات السائلة أهمل لعدم وجود أية تطبيقات. إهتم بالمزيا الفريدة للبلورات السائلة و مع حلول عام 1920 بدأ تعرف على السلوك المميز للبلورات السائلة في الحقل الكهربائي والمغنطيسي ووظف هذا السلوك في عام 1960 م بصناعة شاشة البلورالسائلة **(LCD)** و بعدها. وأصبح جلياً حينها بأن مستقبل البلورات السائلة كان في تقنيات العرض ولذالك إتسعت الأبحاث عن البلورات السائلة بشكل كبير فقد صنعت مواد بلور السائل الجديدة ودرست صفاتها،كما أكتشفت ميزوفايس جديدة الأمر الذي أدى إلى تطور تطبيقات جديدة للبلورات السائلة [9-7] ، فألات التصوير،التلفاكس، المفكرات والقواميس الإلكترونية وغيرها هي من بين هاته التطبيقات الأكثر شيوعاً بحيث تشترك فيما بينها بشاشة عرض مصنوعة من البلور السائل.

وفي وقتنا الراهن فإننا نجد أن حياتنا تحتاج إلى وجود البلورات السائلة في شتى التطبيقات التقنية [10،11].



الشكل 1- *2* : مخطط يوضح العناصر البنيوية لمواد البلور السائل الخطية

كما يعتمد على إضافة المذيبات للحصول على ميزوفاس متغيرة بالإنحلال **lyotropic** وميزوفاس متغير بدرجة الحرارة

تتشكل أطوار البلورات السائلة المتغيرة بالحرارة نتيجة الإنتظام الذاتي للجزيئات المستقلة **[4**a b **Thermotropic].**

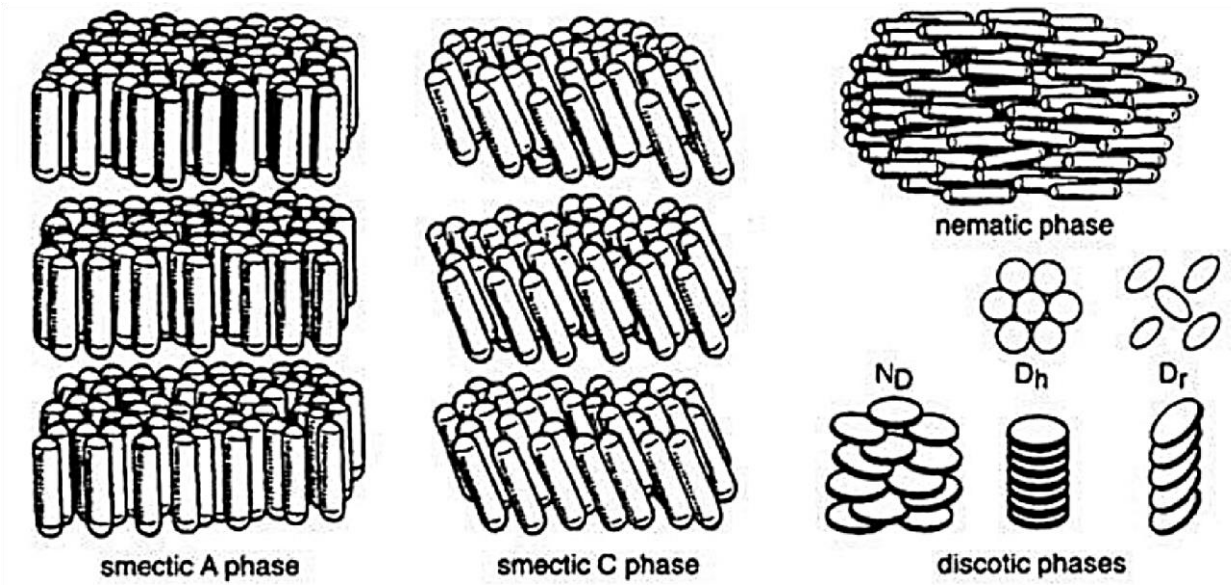
لتشكيل الميزوفاس **agrégats de molecules** بينما في الأنظمة المتعيرة بالإنحلال فينتظم تجمع الجزيئات.

I -1-2 الميزوفاس المتغير بالحرارة

تتالف الجزيئات التي تشكل أطوار بلورسائل متغير بالحرارة من شطر جسيئ متباين الصفات، ونواة ميسوجينية والتي يرتبط بها سلاسل الألكيلية مرنة أو زمرطرفية قطبية **[**5**].** يمكن أن تكون النواة الميسوجينية خطية أو قرصية ، وبعض الأمثلة على ذالك كما في الشكل1-3 أن وجود عدم تباين في الجزيئات هو معيار هام بالنسبة للجزيئات لتسلك سلوك البلور السائل وهذا يمكن توضيحه بملئ صندوق بكريات فلا خلاف عن كيفية توضع الكريات داخل الصندوق عندما تصطف موازية لبعضها البعض،بشكل افضل من أن تضيع بشكل عشوائي وفي حالة الجزيئات الخطية أوالقرصية فإن معدل المسافة بين الجزيئات قصير مقارنة مع أطوالها اي أن حركة الجزيئات معاقة بشدة وتملك الحالة الايزوتروبية والأنتروبية انتقال ودوران منخفض أي أن شكل الجزيئات وبعد الإنصهار يحتفظ جزئياً بالترتيب الموجه وتتبع الجزيئات إتجاهاً موازياً لبعضها البعض ،هذا الطور يطلق عليه الطور الخيطي

Nematic phase ويرمز له بـ**N** أو **ND** والموضح في (الشكل 1-3) . ويطلق على الإتجاه الجزيئي الإجمالي للجزيء بـ**ñ** [17b] .

إن إعتماد الاتجاه **ñ** على حقول المغناطيسية أو الكهربائية الخارجية يفسح المجال للتطبيقات الواسعة للبلور السائل الخيطي **Nematic** وخاصة الشاشات .

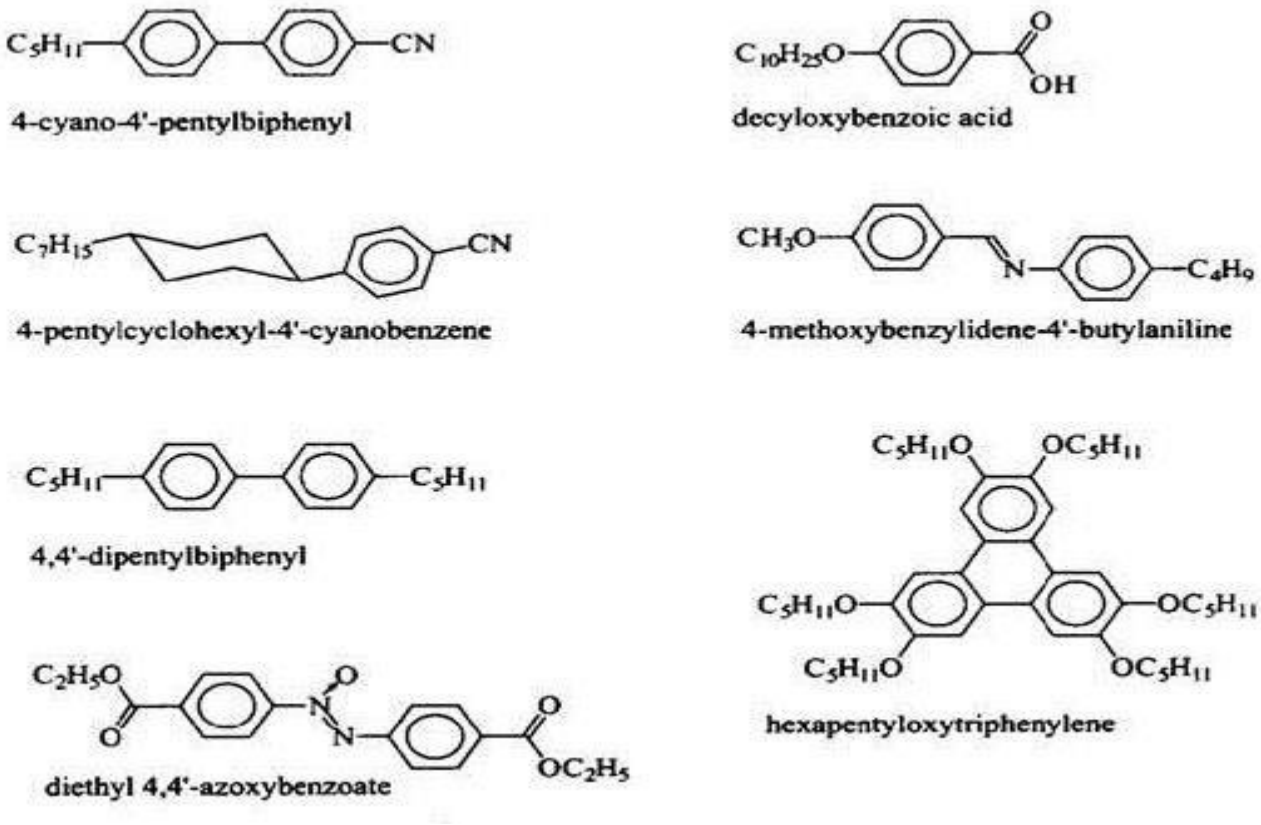


الشكل 1-3: مخطط يوضح اطوار البلورالسائل المتنوعة المتغير بالحرارة

وبما أن الطور **N** يتشكل من جزيئات حاوية على السلاسل اللالكيلية القصيرة (او زمر طرفية قطبية) فإن طول السلسلة الالكيلية يؤدي إلى فصل الوحدات الجسيئية والسلاسل الألكيلية المرنة والجزيئات الخطية **Calamitic** عن الاطوار الهدبية **Smectic phases** بحيث تنظم الجزيئات على شكل طبقات **[14]**.

توجد تغيرات عديدة للطور الهدبي **Smectic** والتي تميز بحرف دلالي مثل **SA،SC** ..... ففي **SC** مثلا يميل الإتجاه الجزيئي عن مستوى الطبقة (الشكل 1-4) .

إن إختلاف البنية الكيميائية للشطر الجسيئ والمستبدلات في البلورالسائل له تاثير واضح على الانتقالات الطورية وعلى درجات الحرارة الإنتقالية الطورية **[18]**، الشكل (1-4) .



الشكل1-4 :البنى الجزيئية لبعض المركبات البلورات السائلة

تظهر المركبات البلورية السائلة عدة ،تشكيلات متعدداً **polymorphisme** ففي درجات الحرارة المنخفضة نجد الأطوار الهدبية الأكثر ترتيبا وفي درجات حرارة الأعلى يتشكل الطور الخيطي الأقل ترتيباً والأقل لزوجة وتصطف المركبات، ذات الشكل القرصي والحاملة لسلاسل ألكيلية أطول،بشكل أعمدة سواء شكلت طوراً خيطياً **Nc** أو ترتيب بشكل سداسي **Dh** أو بشكل مستطيل **Dr** (الشكل 1-4) **[a** 16]. يدعى سلوك الميزوفاس المتغير بالحرارة والذي يمكن أن يتشكل عند التسخين والتبريد معاً **enantiotropique [b** 16] وأما إذا تشكلت الميزوفاس المتغير بالحرارة فقط عند التبريد فيدعى هذا السلوك باالمونوتروبي **monotropique**.

1-2-2 البلورات السائلة المتغيرة بالإنحلال

تتكون الميزوفاس المتغيرة بلإنحلال من جزيئات **amphiphiles** ،وهي الجزيئات التي تملك جزأين مميزين : سلسلة هيدروفيبية مرنة ورأس قطبي وبوجود المذيب والذي هوغالباً الماء فإن الجزيئات **amphiphilique** تشكل تجمعات ضخمة تترتب لتشكيل ميزوفاس متغير بالإنحلال ويعتمد شكل هذه التجمعات على البنية الجزيئية للمذيب والتركيز ودرجة الحرارة **[19]**.

يتشكل طور البلور السائل المتغير بالإنحلال،والأكثر شيوعا -الصفائحي - **Lamellar**- (الشكل 1-5) ، من تراصف المجموعات مرتبة ثنائية الطبقة مفصولة فيما بينها بطبقات مائية فالرؤوس القطبية على تماس مع الماء في حين تتوضع السلاسل الألكيلية بالإتجاه الداخلي بين الطبقة الثنائية **[19]**.

الشكل 1-5: رسم توضيحي لطور البلور السائل المتغير بلإنحلال – (الطور الصفائحي)

يوجد تشابه بين البلور السائل المتغير بالحرارة والمتغير بالإنحلال لكنه تم تأكيد الماضي على أوجه الإختلاف أكثر من أوجه التشابه **[19]** وطورت وسائل جديدة لوصف السلوك الطوري لكلا نوعي الميسوجينات إن مصطلح **Smectique** مشتق من كلمة يونانية **soap** والذي كان النموذج الرئيسي عن البلور السائل المتغير بالحرارة وحملت هذه الأطوار في مجال الميزوفاس المتغير بالإنحلال، إسم الأطوار الصفائحية **Lamellar** [14،20] .

I-2-3 الميزوفاس الفعال ضوئيا

يؤدي وجود الجزيئات الفعالة الضوئية غير رسمية **chiral non-racemique** في الطورالخيطي **nematique** إلى تغير الإتجاه الإجمالي للجزيء **ñ** عند مرور الضوء عبر العينة لذالك تصطف الجزيئات الخطية لتشكيل البنية حلزونية جهرية في إتجاه متعامد على محاورها الطولية الشكل (1-6) تنتج الفعالية الضوئية من مركب **LC** نفسه،أومن المطعمات **dopants** الكمية المضافة بتراكيز صغيرة للبلور السائل الخيطي.

الشكل1- 6 رسم توضيحي لطور البلور السائل الكلوستري

إن بنية البلورالسائل الخيطي الملتفة **némátique Twisté** أو الطور الكولستري **phase Cholesterique** يرمز لها بـــ **Ch**و**N*** وهي بنية فعالة ضوئياً. وتضفي البنية الملتفة صفات ضوئية مميزة على الميزوفاس:زاوية دوران نوعي مرتفعة وانكسار انتقائياً للضوء مع طول الموجة المتعلق بمطال (**pitch**) البنية الحلزونية الملتفة ويؤدي تغير المطال حرارياً أو مغناطيسياً أوبالطاقة الكهربائية إلى تغير الصفات الضوئية للميزوفاس [22].

I -3 تطبيقات تقنية للبلورات السائلة

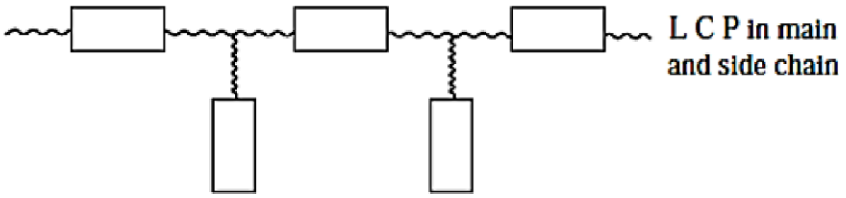
بعيداً عن التواجد الواسع للبلورات السائلة في الطبيعة فمنذعام 1960 م طورت تطبيقات تقنية هائلة للبلورات السائلة وأدرك **James Fergason** بأن البلورات السائلة الكلوسترية يمكن إستخدامها بشكل مثالي كمشعرات للحرارة **Indicateurs de temperature** حيث يعتمد المطال فيها على درجة الحرارة وعموماً ينقص المطال [23]

بإنخفاض درجة الحرارة ،ولذالك يعتمد طول موجة الضوء المنكسر عن مادة كولسترية على درجة الحرارة، وبالتالي تستخدم المواد الكولسترية كمقاييس للحرارة في التشخيص الطبي، أصبحت شاشة البلور السائل **LCD** متوفرة تجارياً ابتدائا من عام 1970 م، فقد بدأت بشكل خلايا مصنوعة من الميزوفياس الخيطي الملتف **Nématique tordu** ثم إستخدمت مشتقات أساس شيف **Schiff-base** لكنها كانت تعاني من حساسيتها الرطوبة . لذالك قدم **G.W. Gray** لهذه الصناعة في عام 1973م صنفاً جديداً من المواد هي **cyanobiphenyls** (الشكل 1. -4) . [23]

I -4 البلوميرات البلور السائل

تجمع البلورات السائلة **LCPS** بين الصفات المميزة للبلورات السائلة مع صفات البوليمرات النموذجية **[24a- c] .** فهي تملك الصفات المتباينة الميكانيكية والحرارية بالإظافة إلى الصفات الضوئية والكهرضوئية للبلورات السائلة ، إظافة للمتانة وقابلية المعالجة الخاصة بالبوليمرات [25].

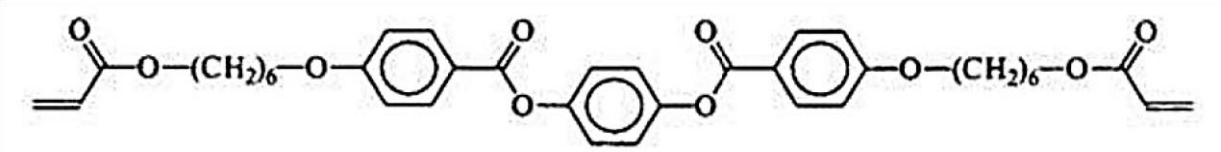
تتصل المونوميرات الخيطية أوالقرصية مع سلاسل جزئية بطريقة مناسبة للإرتباط، تكون هذه المونوميرات عبارة عن ميسوجينات أو جزء من سلسلة **LCP** الرئيسة أو سلسلتها الجانبية أو من كلا النوعين (الشكل 1-7). [26].



الشكلI-7: مخطط يبين بنية البوليمرات البلور السائل

تتألف البوليمرات الحاوية على الوحدات الميسوجينية في سلسلتها الرئيسية ، من حلقات عطرية (**phénylène**، **naphthalene**،**anthraquinone**) ترتبط بروابط أستيرية أو أميدية وتكون سلاسل هذه البلويمرات العطرية خطية وجسيئة، وخلال عملية الغزل فإن البلورات السائلة الخيطية تعيد ترتيب نفسها مما يمنحها صفات ميكانيكية لألياف بوليمرات البلور السائل ويتم تحضير السلسلة الجانبية **LCPS** من البلورات السائلة منخفضة الوزن الجزيئي الحاملة لمجموعات قابلة للتماثركالأكريلات **acrylates**، الايبوكسيدات **epoxides**،فينيل إيترات **vinyl ethers**

(لشكل 1-8) [27**a**].



الشكل 1-8 :أحد مركبات البلور القابلة للبلمرة

I -5 - خصائص البلورات السائلة

أشار **Lehmann** أحد أوائل الباحثين الدارسين للبلورات السائلة إلى المجهر الذي استخدمه لدراسة التشكيل المتعدد **polymorphism** للميسوجينات [3] بأن المجهر مجهز بصفيحة تسخين ومزود بمقطبات متصالبة تتناسب مع المراقبة المرئية للمواد كتابع لدرجة الحرارة ، أوشك **F. Reinitzer** بإستخدام هذا المجهر للإستقطاب الضوئي على إعطاء وصف دقيق لسلوك البلور السائل لمادة **benzoate de cholestéryle** [4].

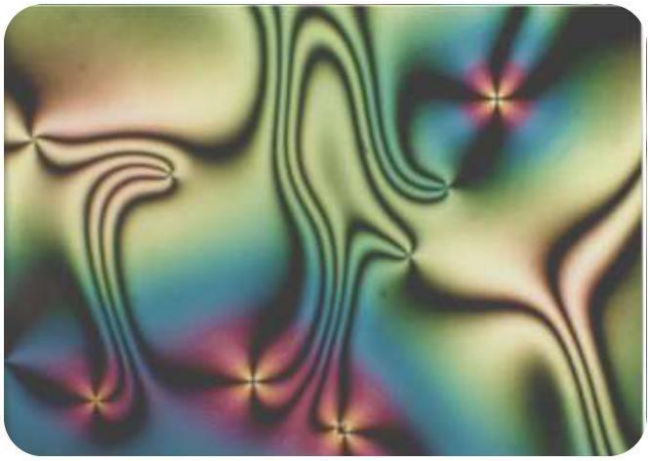
يظهر الطور الخيطي لمادة **benzoate de cholestéryle** بإستخدام مجهر الاستقطاب الضوئي

(الشكل 1-9)، وتظهر الميسوجينات أخرى، فمثلاً يلاحظ التكوين الشبيه بالمروحة **fan-like** بطور **SA** (الشكل 1-10) ويشبه الطور الكولستري شكل الحرباء (**chameleon**) (الشكل 1-11)، ويمكن ملاحظة تكوينات متنوعة إعتماداً على الطبيعة الكيميائية لمادة البلور السائل وعلى الحجم المطال **pitch**.

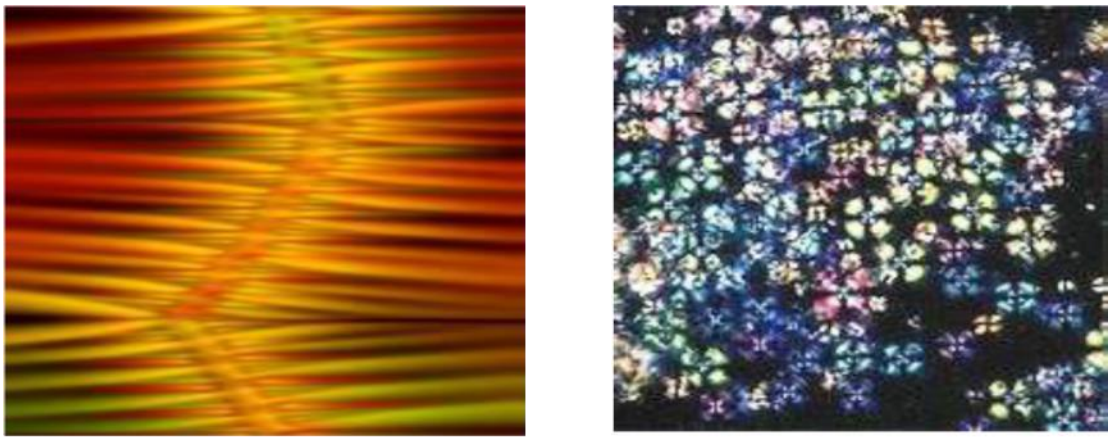
إن التكوينات التي يظهرها البلور السائل يتم الحصول عليها عموماً بإستخدام مجهرالإستقطاب الضوئي بعد التبريد من الحالة الإيزومترية هي أفظل من التكوينات التي تتشكل عنذ التسخين وهذه التكوينات تستخذم لتوصيف الأولي لنوع الميزوفاس [**b** 27].

تعطي بيانات إنعراج الأشعة السينية للبلورات السائلة معلومات أكثر عن الترتيب الفعلي للجزيئات داخل الميزوفاس [28]. كما تعطي دراسة المزوجينية **miscibilité** معلومات قيمة عن تصنيف البلورات السائلة، فإذا مزجت الميزوفاس وشكلت تكوينات غير متقطعة فهي عبارة عن ميزوفاس متشابهة [29]. أما المركبات غير الميزوجينية بجميع النسب فليس من الضرورة أن تملك ميزوفاس مختلف لكنها غير متوقعة مع بعضها. يمكن قياس درجات الحرارة الانتقال الطوري وطاقة الأنتالبية **ΔH** خلال الانتقالات الطورية بمقياس المسح الحراري التفاضلي **Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)**،وعموماً فإن **ΔH** للإنتقال عنذ الانصهار أكبرمن **ΔH** للإنتقال

من الميزوفايس الى الحالة الايزوتروبية، وإن الإنتقالات ذات الأنتالبية المنخفضة غير مقاسة بـ **DSC** لكنها تكون مرئية وواضحة في مجهر الاستقطاب الضوئي (MOP).



االشكل 1-9:تكوين ***Schlieren***



(a) (b)

الشكل 1-10 : ***a*** تكوين ***b SA*** :تكوين ***chameleon***

مراجع الفصل الأول

[1] Vo rlander، D.; Selke، W. (1928)، *Z. Phys. Chem.*، *129*، 435

[2] Virchow، R. (1854)، Ueber das ausgebreitete Vorkommen einer demNervenmark analogen Substanz in den thierischen Geweben، *Virchows Arch.*، *6*(4)، 571

[3] a) Kelker، H. (1973)، History of Liquid Crystals، *Molecular Crystals and Liquid Crystals*، *21*، 1 – 48

b) Kelker، H. (1988)، Survey of the Early History of Liquid Crystals، *Molecular Crystals and Liquid Crystals*، *165*، 1 – 43

c) Shao، Y.; & Zerda، T. W. (1998). Phase Transitions of Liquid Crystal PAA in Confined Geometries. *Journal of Physical Chemistry B*، *102* (18)، 3387–3394

[4] Reinitzer، F. (1888)، *Monatsh. Chem.*، *9*، 421. For a recent translation in Englishsee Minko، A. A.; Rachkevich، V. S.; Yakovenko، S. Ye. (1989)، The local fieldin uniaxial liquid crystals، *Liq. Cryst.*، *1*، 17

[5] Vill، V. (1992)، Early History of Liquid Crystalline Compounds، *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*، *213*، 67 – 71

[6] Demus، D. (1988)، An overview of 100 years of liquid crystal chemistry isgiven by: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*، *165*، 45

[7] Vill، V. (1994)، *Adv. Mater.*، *6* (7-)8، 527

[8] Patel، J.S. (1993)، Liquid crystals: Materials for Display، *Annu. Rev. Mater. Set*، *23*، 269

[9] Falk، H.; Laggner، P. (1988)، Flüssigkristalle - Vor 100 Jahren und heute. Zur Entdeckung durch Friedrich Reinitzer im Jahre 1888، *Ö. Chem. Z.*، *9*، 251

[10] Schadt، M. (1993)، Liquid crystal in information technology، *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*، *97* (10)، 1213-1236

[11] Funfschilling، J. (1991)، *Condensed Matter News*، 0، 12

[12] Streinstrasser، R.; Pohl، L. (1973)، *Angew. Chem.*، *Int. Ed. Engl.*، *12*، 617

[13] a) Bruce، D.W. (1993)، The synthesis and properties of metal-containing Liquidcrystal systems: what can the metal do for you?، *J. Chem. Soc*، *Dalton Trans.*، 2983

b) Giroud-Godquin، A.M.; Maitlis، P.M. (1991)، *Angew. Chem.*، *Int. Ed. Engl.*، *30*، 375

[14] a) Tschierske، C. (1996)، Molecular self-organization of amphotropic liquid crystals، *Prog. Polym. Sci.*، *21*، 775-852

b) Binnemans، K. (2005)، Ionic Liquid Crystal، *Chem. Rev.*، *105* (11)، 4148–4204

[15] Demus، D. (1989)، *Liq. Cryst.*، *5*، 75

[16] a) Chandrasekhar، S. (1993)، *Liq. Cryst.*، *14*، 3

b) Lehmann، M.; Seltmann، J. (2009)، Low temperature enantiotropic nematic phases from V-shaped، shape-persistent molecules، *Beilstein J. Org. Chem*، *5*،73

[17] a) Herzfeld، J. (1996)، *Ace. Chem. Res.*، *29*، *31*

b) Kumar، S. (2006)، Self-Organization of Disc-like Molecules: Chemical Aspects، *Chem. Soc. Rev*.، *35*، 83

[18] Gray، G.W. (1994)، Introductory course on liquid crystals، *15*، International Liquid Crystal Conference، Budapest

[19] Hendrikx، Y.; Levelut، A.M. (1988)، Respective Roles of Molecular Shape and Chemical Structure on the Symmetries of Mesophases، *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*، *165*، 233

[20] van Doren، H.A.; Terpstra، K.R. (1995)، *J. Mater. Chem.*، *5*، 2153

[21] a) Goodby، J.W. (1991)، *J. Mater. Chem.*، 0، 307

b) Goodby، J.W.; Slaney، A.J.; Booth، C.J.; Nishiyama، I.; Vuijk، J.D.; Styring، P.; Tyne، K.J. (1994)، Chirality and Frustration in Ordered Fluids، *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*، *243*، 231

[22] de Vries، H. (1951)، *Ada Cryst.*، *4*، 219

[23] Gray، G. W.; Harrison، K. J.; Nash، J. A. (1973)، *Electron. Lett.*، *9*، 130; Gray، G. W.; Harrison، K. J.; Nash، J. A.; Constant، J.; Hulme، J. S.; Kirton، J.; Raynes، E. P. (1973)، Liquid Crystals and Ordered Fluids، Vol. 2 (Eds.: R. S. Porter، J. F. Johnson)، Plenum، New York، p. 617، (1993)، A. *Liq. Cryst*، *14*، 15

E. (1993)، F.; Dossi، G.; Cioni، E.; Galli، [24] a) Sirigub) Chiellini

G. (1994)، E.; Galli، 51c) Chiellini، *69*، *Macromol. Symp.*،*Makromol. Chem.* Chiral Liquid Crystalline Polymers: RecentTrends and Perspectives in Synthesis *Mol.* ،and Electrooptical Applications

Cryst، *Liq. Cryst*، *254*، 17 [25] Yoon، H.N.; Charbonneau، L.F.; Calundann، G.W. (1992)، *Adv. Mater.*، *4*، 206

[26] Mueller-Goymann، C. C. (2002)، DRUG DELIVERY - LIQUID CRYSTALS IN، Universität Braunschweig Mendelssohnstr، Braunschweig، Germany،*Encyclopedia of Pharmaceutical Technology*[27] a) Kelly، S.M. (1995)، *J. Mater. Chem.*، *5*،2047

b) Srividhya، D.; Ma njunathan، S.; and Thirumaran، S. (2009)، Synthesis and Characterization of New Heterocyclic Liquid Crystals، *E-Journal of Chemistry* *6* (3)، 928-937

[28] Kelker، H.; Hatz، R. (1980)، Handbook of Liquid Crystals، Verlag Chemie، Weinheim، Chapter 5، and references cited therein

[29] Sackmann، H.; Demus، D. (1973)، The Problems of Polymorphism in Liquid 23، *21*، *Mol. Cryst Liq. Cryst*،Crystals

الفصل الثاني

دراسة ببليوغرافية

II-1 لمحة تاريخية

أول الملاحظات التي أدلى بها علماء الأحياء وعلماء النبات بإستخدام مجاهر الإستقطاب، والمواد البيولوجية المستخرجة من الأنسجة (الحيوانات أو النباتات) ،ووجود الإنتهاك في ظل ظروف معينة إكتشاف ميزوجين من قبل الفيزيائي الألماني أوتو ليمان يعود إلى 1877، هو أول من يتحدث عن البلور السائل بعد مراقبة هذا المركب بإستخدام المجهر الضوئي المستقطب، لاحظ ان البلور السائل يحمل مواصفات المواد الصلبة والمواد السائلة على حد سواء **[3-1]** .

في عام 1888، تبادل فيرتشو المعلومات مع عالم النبات راينيتزر قادته لدراسة الكريستال السائل، وقال أنه يعمل على بنزوات الكولسترول المستخرجة من الجزر يريد تحديد صيغة الوزن الجزيئي بإستخدام نقطة إنصهارالتي تعتبر كمؤشر مهم على نقاء المادة، ويلاحظ وجود نقطتي إنصهار وتطور المادة إلى سائل ملون عاتم ثم ملون وأخيراً شفاف كان يعتقد أولا وقبل كل شيء عن وجود شوائب، ولكن تنقية المادة لا تغيرفي ملاحظة الظاهرة من جديد وهكذا يكتشف سلوك غريب عن وجود نقطتي إنصهارلهذه المادة ولوحظ أن المادة في درجة $145.5\ C^0$، تذوب وتشكل سائل عاتم $178.5\ C^0$ يصبح فجأة شفاف، وعند تبريده نرى ظهور الألوان الزرقاء والبنفسجي التي تتلاشى بسرعة ولكن لا يزال سائلاً من خلال الإستمرار في التبريد، نرى الظهور مرة أخرى للأزرق والبنفسجي، وبعد ذلك مباشرة تتصلب المادة عن طريق تشكيل كتلة بيضاء بلورية تشكل خطوطاً دهنية [4-8].

في عام 1888، لاحظ علماء النبات النمساويين راينتزر [4] وفيرتشو [9] ، بحيث أن بنزوات الكوليسترول يسلك سلوك غريب وعند تحليل هده الظاهرة بإستخدام المجهر الضوئي المستقطب فإن المركب يمتلك كلاً من الصلابة والسيولة وعلى هذا أطلق عليه إسم الكريستال السائل في بنفس العام تمت دراسة الكوليسترول، الذي يعتبر بداية لدراسة الميسوفاس [10،1].

في عام 1890 إقترح إسم الكريستال السائل بسبب إستقطاب البلاتين عند درجة حرارة عالية وفي عام 1922 من طرف الفرنسي فريديل ج حدد وصنف الكريستال السائل إلى مركبات نيماتيكية وسميكتية في نهاية القرن ال 19، تم إنشاء أول كريستال سائل إصطناعية من قبل غاترمان وريتسشك،الذي هو **p**-أزوكسيانيسول [12]. منذ ذلك الحين تم إنشاء عدد كبير من البلورات السائلة عمل ليمان على السوائل البلورية منذ بداية القرن العشرين إلى غاية، 1935وتعقبها من

بعد الكيميائي الألماني دانيال فورلاندر الذي أوجد البلورات السائلة الأكثر شهرة ولكن بين السنوات 1910 و1930، تم إكتشاف أنواع جديدة من بلورات السائل والنظريات تدعم مفهوم البلورات السائلة [13].

في عام 1922، تحدث فريدل [11] عن حالة ميزومورف أستخدمت البلورات السائلة كمرحلة ثابتة في الكروماتوغرافيا الغازية، (عالية الإستخراج في كروماتوغرافيا السوائل) [14]. وتعود الإستخدامات الأولى لـ **CL** كطور ثابت في **CPG** إلى سنوات الستينات و السنوات القليلة الماضية.

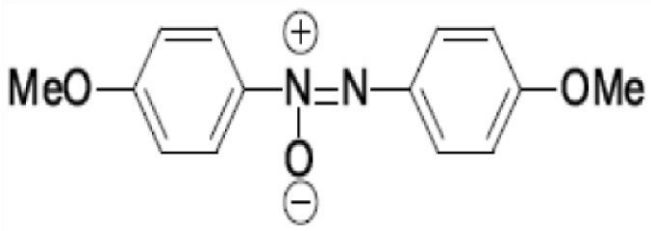
II-2 الاعمال السابقة على الميسوجين

في عام 1877 تم إكتشاف البلورات السائلة من قبل الفيزيائي الألماني ليمان [1،3] يعود تاريخها إلى عام 1877 وقد أستخدم مجهر ضوء مستقطب مع نظام درجة حرارة غير ثابت.

في عام 1888 عند دراسة الكولسترول من قبل فريدريش راينيتزرالذي يمثل بداية لدراسة ميسوفاس من خلال مراقبة الغموض البصري وألوان القزح، إتضح ان درجة حرارة أسترات الكوليسترول تتغير، من المرحلة البلورية إلى المرحلة السائلة [4].

في عام 1889 النتائج الجديدة تؤكد ما رأيناه بالفعل، أن "الرمادي" هو الكريستال الناعم جدا، والذي يمكن إعتباره تغير فيزيائي للمادة [20].

في عام 1890 تم إيجاد أول كريستال سائل من نمط النيماتيك بارا أزوكسيانيسول **(PAA)** من قبل غاترمان (الشكل **II-1**) [**12**] .



الشكل**II**-1 الصيغة الكيمايئية **PAA**

في عام 1921 كان جورج فرنس فريدل أول من فهم وجود هذه الحالة الجديدة من المادة، وفصل الحالة السائلة من الحالة الصلبة البلورية، من قبل التحولات ويحدد فئات كبيرة من البلورات السائلة [11].

في عام 1922 يصف فريدل اكتشافه في مقال بعنوان "حالة الميزو فورم في المادة [11].

في عام 1923 اكتشف ويليامز أن الضوء لا يتدفق بنفس الطريقة من خلال الكريستال السائل عندما تحفزها بشحنة كهربائية [21] حاول كيلكر إستخدام الميسوفاس" **p-** أزوكيفينيتول" كمرحلة ثابتة **CPG** لتحليل المركبات الهيدروكربونية [22،23].

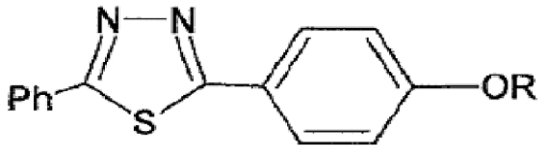
في عام 1966 تستخدم بلورات السائل الكولستريك كاشف لدرجة الحرارة في التصوير الحراري والطب ثم في مستحضرات التجميل [23].

في عام 1968 جورج هيلمير،من المجموعة الأمريكية **RCA**، يخترع اول بلورات سائلة [24] الشركة الألمانية**Merck** بدات في البحوث على البلورات السائلة الخيطية **(Nématique) .**

في عام 1969 وقد نجح كيلكر وشيورل في تركيب الكريستال السائل **MBBA**، الذي لديه مرحلة نيماتيك في درجة الحرارة الإعتيادية ، وكان هذا المركب موضوع عدة بحوث من قبل عدد كبير من الباحثين [21].

في عام 1970 سمحت البلورات سائلة في صناعة الشاشات ذات نوعية جيدة قابلة لإستخدام في صناعة الساعات والآلات الحاسبة وأجهزة القياس [25،26].

في عام 1973 قام هـ. زاسشك ومجموعته بإعداد سلسلة تحتوي على فينيل بيريميدين، بلورات سائلة لها درجة حرارة إنتقالية من طور النيماتيكي وتنخفض على طول نهايات السلسلة (الشكل **2.II**) [27]. خلال هذا العام ظهور أول ساعة الكوارتز، مجهزة بشاشة الكريستال السائل ثم أميدات التكنولوجيا**Sharp** هي أول شركة تصنع الة حاسبة التكنولوجيا من نوع **EL-** 8025 بشاشة **LCD** [21]**.**



$R= C_nH_{2n+1}$, n=2-12

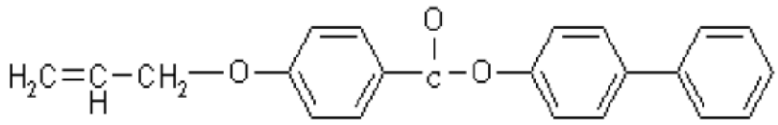
الشكل II .2 : الصيغة الكيميائية لسائل الصلب Hausschmid

في عام 1980 تم إستحداث ثلاث بلورات سائلة من قبل **G.M**. جانلني ،**R.I**. ساتو، و **G.MMuschik**. وتطويرهم في درجات حرارة عالية من أجل إستخدامهم كمراحلة ثابتة في الكروموتوغارفيا الغازية والسائلة . وتمت فيما بعد مراجعة الموضوع من قبل كيلكر وجانيني. واهم الكريستال السائل هو **N bis (pmethoxybenzy1idene)**، **'N** [28]. ثم وضعت **Merck**"عرض لوحة مستقلة ("شاشة من نوع **vip**")، وهي قاعدة نشطة لجميع المصفوفات **LCD** [25] .

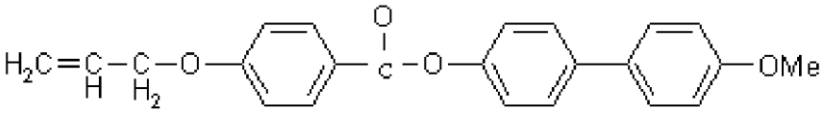
في عام 1987اعمال كل من بن علية مختار، زنتيل. رودولف وآخرون المتعلقة بدراسة الأشعة السينية على البلورات السائلة البوليمرية السلسلة الرئيسية وعلى البوليمرات جنبا إلى جنب (البوليمرات مع مجموعات ميسوجينيك في السلسلة الرئيسية، وكذلك في المجموعات الجانبية) قبل وبعد كروسلينكينغ، مما سمحت لتحديد مختلف مراحل السائلة البلورية سمكتية **B** و سمكتي **C**، هذا في درجة حرارة عالية [31-29] .

في عام 1990 مارك ألين فيدنسك إستحداث اثنين من البلورات السائلة النيماتيكية (4- أليلوكسي) بنزويل) الفينيل (الشكل**3. II**) و 4 – (4- أليلوكسي(بنزويل أوكسي -4'-ميثوكسي بيفينيل (الشكل**4. II**) وذلك لإستخدامها كمرحلة

ثابتة في الكروموتوغرافية السائلة ذات الضغط العالي [32] أول من أظهرت صحيفة الكترونية ذات شاشة **(CL)** بطاقة كهربائية منخفضة.

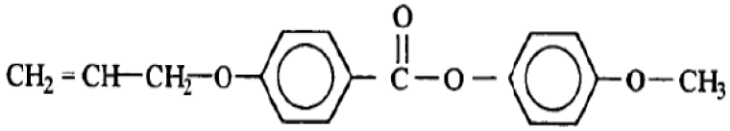


الشكلII .3 : الصيغة الكيميائية للبلورة السائلة Karamysheva

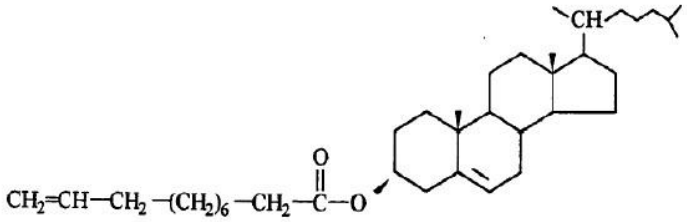


الشكلII . 4 : الصيغة الكيميائية .4-[(4-(allyloxy) benzoyl) oxy]-4'-methoxybiphenyl

في عام 1991 تمنح جائزة نوبل في الفيزياء ل ب.ج. ديجنس، لهذا العمل على البلورات السائلة والبوليمرات. وفي عام 1995 الشركتان ميرك وهيتاشي تعاونا على تطوير شاشات **(IPS)** في مخطط التغيير، تكنولوجيا جديدة منشاشات **LCD** [25] زوكسو وانغ، تم إستحداث إثنين من الكريستال السائل 4-ميثوكسيفينيل 4-أليلوكسيبنزوات **MPAB** (الشكل**II-5**) وكوليستريل 10-أوندسينوات (الشكل**II-6**)، كما تم إستخدامها كمرحلة ثابتة في كروموتوغرافية عالية الأداء [33].



الشكل:**II-5** بنية البلورة **MPAB**



الشكلII-6: الصيغة الكيميائية .Cholestérol 10-undecenoate

وفي عام 2001 عمل فرانسوا فاندنبروك، مكرس لدراسة إستقرار الأفلام الرقيقة من رقائق السيليكون هذا العمل لا يرتكز بشكل خاص على المرحلة النيماتكية [34].

في عام 2002 الهدف الرئيسي للعمل الذي قدمته كارولين بوجول روبيك، هو وصف الكريستال السائل في الإنتقال من المرحلة إيزوتروبينيماتيك ، من أجل تحديد أصلها الفيزيائي خارج مرحلة التوازن [35]. خلال هذا العام، بليز داردیل قام بتحضير دينديريمرز الميزومورف ،التي تحتوي على فوليرين **C60**، الذي يهدف هذا العمل لدراسة العلاقة

بين خصائص البلورية السائلة وهيكلها [36]. عام 2003 جائزة المستقبل الألمانية تذهب إلى **Merck** لتكنولوجيا الكريستال السوائل التي جعلت شاشات التلفزيون مسطحة ممكنة [25].

في 2006 مارك أندريه بودوين، قد درس العوامل التي تؤثر على الاستقرار من المرحلة السمكتية **C** النموذج المدروس يتعلق بسلسلتين من**CL** في وجود إختلاف طفيف في الصيغة الكيميائية للأستر [37]. عمل ناتاشا مارينغا، مهتمة بتحضير مواد جديدة ذات التشكيلة ميسومورفيك التي تحتوي على فوليرين، ودراسة خصائصها السوائل البلورية ،فضلا عن منظمة سوبراموكولار [38].

في 2007 : بن علية مختار وجديد مبروك قد درسا الخصائص التحليلية والتيرموديناميكية إلى اثنين من **CL** من نوع النيماتيكي بواسطة كروموتوغرافيا الغاز ولهذا الغرض استعملت عدة مذيبات التي تنتمي إلى عائلات مختلفة الإستقطاب والتطاير والتي حقنت للمقارنة،أظهرت أن اثنين من البلورات السائلة أعطى فصلا جيدا من دراسة الإيزوميرات [39-41]. عمل باولو فرناندیز، ركز على الدراسات البنيوية للبلورات السوائل السميكتية في هندسة أفلام رقيقة [42].

في عام 2009 : نبيلة حمدي بتري ، كرست دراستها التجريبية الفيزيائية عن نوعين من المركبات **CL** السميكتية [45].

في عام 2010: بن علية مختار وزملاءه . قد صنعوا كريستال سائل نيماتيكي جديد. كما تمت درست خصائصه وقوة فصله في الكروموتوغرافية الغازية ، وتم حقن أكثر من عشرين مذاب على المرحلة الثابتة وأظهرت الدراسة الحرارية والتيرموديناميكية ان هذا الكريستال السائل الجديد في فصل الإيزوميرات [46].

عماد غانم من جامعة دمشق بسوريا إستحداث بلور سائل جديد معتمداً على مجموعة الامينات [47].

الدراسة التي قدمها كيفين زيمني تتكون من إعداد المواد سيليكات ميزوبوروووس من بلورات سائلة وإجراء دراسة مقارنة مع إستخدام آلية التجميع الذاتي هما اثنين من المسارات، على أساس عملية السولجيل، تنطوي على وجود السلائف والتي تتم عن طريق تحلل الكحول [48].

في جانفي 2012، إتيان ليفيرت، فهم تأثيرات مختلف الصيغ الجزيئية للميزوجين على مستوى تحديد تعداد الأشكال السائلة البلورية، ولا سيما تلك التي تؤيد ظهورالمرحلة السميكتية [58].

في مايو 2012، عمل اريك غريليت، مكرس للبلورات السائلة الجزيئية والغروية من الميزوفاس لتنظيم الضوئي من الفيروسات [63] . إنشاء مكبرات صوت لاسلكي مع شاشة مشرقة ،مستعملة في الايفون والإيباد ،هذا النظام يوافق مع الشاشات الملونة **LCD**، الموسيقى أو راديو الإنترنت، ويمكن قراءتهم مباشرة من الكمبيوتر الخاص بك عن طريق ويفي **Wifi** [64]. هوائيات الكريستال السائل لها سرعة إلتقاط موجات الراديو والتلفيزيون بأقل تكلفة .

بن علية مخطار من جامعة الأغواط – الجزائر و أنورحمزة كارابي، يعمل على هوائي بلوري بديل منخفضة التكلفة وأسرع السوائل. النموذج الحالي لكارابي يتضمن أربعة خلايا الكريستال السائل. من خلال تغيير الجهد المطبق على كل من هذه الخلايا تكون قادرة على تضخيم إنتقائي لإشارات الراديو من إتجاهات محددة. وبما أن الهوائي لا يوجد لديه أجزاء متحركة، فإنه يمكن التقاط أي قمر صناعي في اقل من الثانية [65].

في عام 2013 جديد مبروك وبن علية مختار. قاما بدرسا الخصائص الحرارية و الديناميكا الحرارية للإثنين من **CL** نيماتيكي جديد، من خلال الكروماتوغرافيا الغازية [66]. غرميط منيرة، مختاربن علية ومبروك جديد تم إعداد كريستال جديد اخر [67]. أسماء بوداود، مختار بن علية و مبروك جديد تم تحضيركذلك كريستال سائل جديد مع دراسة بعض الخصائص الديناميكية الحرارية [68]. أسماء طافر، مختار بن علية و مبروك جديد تم إعداد كريستال سائل نيماتيكي جديد اخر مختلف عن الاخرين [69].

عماد غانم وبن علية مختار وآخرون، أعدو سائل نيماتيكي وأجروا عليه بعض الفحوصات بتقنيات الاشعة السينية **RX** [70].

في عام 2014 استخدم عماد غانم وبن علية مختار وسحر الحريري **CL** بمثابة طور ثابت في كروماتوغرافيا الغاز ،لمعرفة إمكانية فصل الأيزوميرات داخل الميسوفاس النيماتيك [74].

عدون احمد أجرى دراسة مقارنة باستخدام ثلاثة **CL** من نوع أزوبنزين والتي تم استخدامها في الكروموتغرافيا الغازية [75].

نسرين كرم وآخرون ، قد أعدو بعض **CL** بوجود المجموعة الوظيفية الأمينية ودرسوا خصائصها من خلال التحليلات الأولية من الطيف الكتلي، القابلية لتمغنط والدراسات الطيفية مثل الأشعة الفوق البنفسحية والأشعة تحت الحمراء [77].

في عام 2015 جديد مبروك و بن علية مختار ، درسوا الخصائص الحرارية والديناميكية الحرارية لثنائي **CL** في الطور النيماتيكي عن طريق الكروماتوغرافية الغازية [79]. بوداود أسماء وزملائها قاموا بتصنيع **CL** مونوميريك وذالك عن طريق الكروموتغرافية الغازية [80]. ماكيكو وقد أظهر تقنية بصرية تماما من جزيئات الكريستال السائل النيماتيكي في بضع ميكرون من الأفلام السميكة تدعى التطبيقات الضوئية [81].

عماد غانم وآخرون، تم إعداد مركب **CL** جديد يعتمد على مجموعة الأنلين وتتميز بالتقنيات الفصل عن طريق الطيف بالأشعة السينية **RX** [82]. فرانشيسكا سيرا إستخدمت بنية **CL** على أساس سميكتي تتكون من عدسات دقيقية وقادرة على التركيز وبناء الصور ثلاثية الأبعاد [83] .

في عام 2017 وحدة البحوث معهد باريس للعلوم النانوية تحت إشراف **C. Testelin** ،قامو ببحث حول دراسة موازاة مصفوفة الكريستال السائل والهياكل النانونية ودراسة القوى الذرية [84]

مراجع الفصل الثاني

[4] - *Reinitzer F.*, 1888, Monatsh Chem., Vol. 9, pp. 421.

[11] - *Georges Friedel*, 1922, « Les états mésomorphes de la matière », Annales de physique 18, S. 273–.474

[20] - *O. Lehmann*, 1889, Zeitschrift für Physikalische Chemie, Vol. 4, pp. 462-..274

[23]– D. Vorländer, 1970, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 1907, p. 40

[25] – *I. Canet, J. Courtieu, A. Loewenstein, A. Meddour, J.M. Pechiné*, 1995, J. Am. Chem. Soc., 117.

[32] - *Mark Allen Vidensek*, 1990, « The synthesis and characterization of bonded liquid crystal stationary phases for in high performance liquid chromatography », Mémoire

[33] Master, Univ. San Jose State

[34] - *G.R. Moorefield, C.N. Vögtle F.*, 2001, « Dendrimers and dendrons », Ed. Wiley-VCH, NewYork.

[35]**.** - *Jean-Marie Lehm*, 2002, « Chimie et physico-chimie des polymères », Ed. Dunod,

[39]– *A. Solgadi, L. Jean, M.C. Lasne, J. Rouden, J. Courtieu, A. Meddour*; 2007, Tetrahedron Assymetry, Vol. 18, pp. 1511. Paris.

[46] - *A. Soldera et E.Z. Colman*, 2010, « Synthèse et caractérisation de CL ferroélectriques conçus pour l'optique non-linéaire », Séminaire pédagogique, Lisa Lamouline. behavior of LC », Journal of high resolution chromatography, pp. 262**.**

[82]- *G.M. Janlni, R.I. Sato and G.M. Muschik*, 1980, Anal. Chem. Carcinogenesis Program, Frederick Cancer Research Center, Maryland, Vol. 52, pp. 2417-.0242

[34] - *Zhuxu Wang* , 1995, « Synthesis and characterization of LC-like stationary phases for HPLC », Mémoire Master, Univ. San Jose State.

[35] - *F. Vandenbrouck*, 2001, « Film mince de CL », thèse de doctorat, Univ. Paris VI.

[36] - *Caroline Pujolle U-Robic*, 2002, « Identification et étude de la transition isotrope–nématique induite sous cisaillement dans les polymères CL en peigne », thèse de doctorat, Univ. Paris XI.

[37] - *Blaise Dardel*, 2002, « Dendriméres liquides cristallins du fullerène », thèse de doctorat, Univ. Neuchâtel.

[38] - *Marc-Andre Beaudoin*, 2006, « Structure moléculaire et polymorphisme liquide cristallin : synthèse, caractérisation et simulation atomistique de CL », thèse de doctorat, Univ. Sherbrooke.

[39] - *Natacha Maringa*, 2006, « Dendrimères liquides-cristallins du fullerène : contrôle de l'organisation supramoléculaire dans les phases colonnaires et chirales », thèse de doctorat, Univ. Neuchâtel.

Fouad Ferkous, 2007, Chromatographia, Vol. 66, pp. 565.

[40] - *M. Benalia, A.Y. Badjah-Hadj-Ahmed, M. Djedid, B.Y. Meklati and A.H. Al- Dujaili*, 2007, Asian J. of Chemistry, Vol. 19, n° 3, pp. 1761-.1771

[41] - *M. Benalia, A.Y. Badjah-Hadj-Ahmed, M. Djedid, B.Y. Meklati and A.H. Al- Dujaili*, 2007, Asian J. of Chemistry, Vol. 19, n° 3, pp. 2200-.6022

[45] - *Nabila Bitri Hamdi*, 2009, « Influence de la chiralité dans les CL smectiques chiraux : ferroélectricité induite sous champ électrique et propriétés optiques », thèse de doctorat, Univ. Tunis El Manar et Bordeaux.

[47] - *M. Benalia, I.A. Ganem and S. Al-Hariri*, 2010, Journal of Univ. of Damas for the Basic Sciences, Vol. 26, n°2.

[48]- *I.A. Ganem*, 2010, « Synthèse et étude de nouveaux CL », Mémoire de Magister, Univ. Damas, Syrie.

[58] - *Michel Mitov*, 2012, « Auto-organisation de nanoparticules dans un CL cholestérique », thèse de doctorat, Univ. Toulouse.

[61] - *Guerra Sebastiano*, 2012, « La chimie click au service des cristaux liquides : du concept à l'application », thèse de doctorat, Univ. Neuchâtel.

[63] - *Eric Grelet*, 2012, « Les CL moléculaires et colloïdaux des mésophases pour le photovoltaïque à l'auto-organisation de virus », thèse de doctorat, Univ. Bordeaux.

[66] - file:///D:/Haut parleur sans fil JBL2013.htm, 2013.

[67] - file:///D:/Antennes à cristaux liquides, Tech-Connect-2013.htm, 2013.

[68] - *Mebrouk Djedid, Mokhtar Benalia, Fouad Ferkous, A. Boudaoud and A. H. Al and bouzar*

[69] - *Tafer Asma, Mokhtar Benalia, Mebrouk Djedid and G. Hanini*, 2013, Communication nationale, Deuxièmes journées de chimie, 14-15 mai, Univ. Chlef.

Dujaili, 2013, International Journal of Chemistry, ISSN: 2051-2732, Vol. 34, Issue 2, pp. 1370-

[76] . - *Guermit Mounira, Mokhtar Benalia, Mebrouk Djedid, A. Boudaoud and N*

Bouzar, 2013, Communication nationale orale, Deuxièmes journées de chimie, 14-15 mai, Univ. Chlef.

.

[69] - *Emad Ghanem, Sahar Al-Hariri and Mokhtar Benalia*, 2013, Australian Journal of Basic and Applied Sciences, Vol. 7(6), pp. 135-.141

[70]- *Emad Ghanem and Sahar Al-Hariri*, 2014, « Separation of Isomers on Nematic Liquid Crystal Stationary Phases in Gas Chromatography », Chromatographia, Vol. 77, Issue 9-10, pp 653-.266

[75]– *A. Addoun, O. Ferroukhi, M. Dahmane, S. Guermouche, Bayle Jean-Pierre and M.H. Guermouche*, 2014, « Three Nematogen Azobenzene-Based Stationary Phases for Capillary GC: Synthesis and Comparative Study », Chromatographia, Vol. 77, pp. 1367-.7731

[76]- *Garcia-Marquez, A. R., Heinrich, B., Beyer, N., Guillon, D., & Donnio, B.*, 2014, « Mesomorphism and Shape-Memory Behavior of Main-Chain Liquid-Crystalline Co-Elastomers: Modulation by the Chemical Composition », Macromolecules, doi.org/10.1021/ma501164u, Vol. 47(15), pp. 5198–.0125

[77]- *Nisreen H Karam, Jumbad H Tomma,·Ammar H Al-Dujaili,·Nasreen R Jber*, 2014, « Synthesis and Liquid Crystalline Behavior of New Amides and Esters Containing 7,1-Thiazole Ring », Journal of Science of Al-Nahrain University, Vol.71 (4), 4174, pp.41-.42

[78]- Gonzague Agez, Sabrina Relaix and Michel Mitov, 2014, « Cholesteric liquid crystal gels with a graded mechanical stress », Phys. Rev., E 89, 022513.

[79]- *Mebrouk Djedid, Mokhtar Benalia, Fouad Ferkous, A. Boudaoud and A.H. Al Dujaili*, 2015, Oriental Journal of Chemistry, ISSN: 0970-020X, Vol. 31, Issue 2, pp. 719-.137

[80]– *A. Boudaoud, M. Benalia, M. Djedid and N. Bouzar*, mars 2015, « Synthèse et caractérisation d'un nouveau cristal liquide monomérique et son application en CPG », conférence, Premier congrès de Physique et Chimie Quantique, Univ. Tizi-Ouzou, Algérie.

[81]- *Makiko T. Quint, Silverio Delgado, John. H. Paredes, Zachary S. Nuno, Linda S. Hirst, and Sayantani Ghosh*, 2015, « All-optical switching of nematic liquid crystal films driven by localized surface plasmons », Optics Express, Vol. 23, Issue 5, DOI: 10.1364/OE.23.006888, pp. 6888-.5986

[82]- *Emad Ghanem, Sahar Al-Hariri, Abeer Ghanem, Lama Aouda*, 2015, « Synthesis, spectroscopic characterization and powder XRD study of 4-(5-(ethylthio)-1,3,4- oxadiazole-2-yl) aniline », American Journal of Applied Chemistry, Special Issue: Development of Liquid Crystalline Stationary Phases for Liquid and Gas Chromatographic Separations. DOI: 10.11648/j.ajac.s.2015030501.11, Vol. 3, No. 5-1, pp. 1-.6

[83].- *Francesca Serra, Mohamed A. Gharbi, Yimin Luo, Iris B. Liu, Nathan D. Bade, Randall D. Kamien, Shu Yang, Kathleen J. Stebe*, Submitted on 6 May 2015, « Curvature-driven,

[84]-*D.Lable . nano-Sciences de Paris (INSP) juillet 2017*

الفصل الثالث

الجانب العملي

III-1- مقدمة

هذا العمل ينقسم إلى أربعة مراحل هي :

أثناء المرحلة الأولى نهتم بإصطناع وتحضير مادتين من نوع بلورات السائلة هما:

1-[4-methoxy benzylidene amino]-4-[2-ethylthio-1.3.4-oxadiazole-yl] benzene (VI-a)

1-[4-methoxybenzylidene amino]-4-[2-butylthio-1.3.4-oxadiazole-yl benzene : (VI-b)

ويرتكز الإصطناع على لهذه الدراسة على زمرة الأمين(**CH=N**) في الوحدة الرئيسية للبلورات السائلة يرتكزالاصطناع على إدخار زمرة الأمين(**CH=N**) في الوحدة.

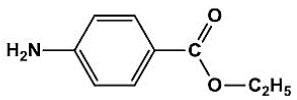
أما المرحلة الثانية فهي تخص اجراء عدة فحوصات لمعرفة أن هذه المواد البلورية السائلة تتوفر على الميزوفاس النيماتيكي وذلك من خلال عدة طرق تقنية.

أما المرحلة الثالثة تخص إستعمال لهذه البلورات السائله المحضرة سابقا في تطور ثابت في جهاز التحليل بتقنية الكروموتوغرافي الغازية وإجراء عدة تجارب بإستعمال عدة مذابات.

أما المرحلة الأخيرة فهي تهتم بدراسة شاملة للخواص الحرارية والخواص الترموديناميكية لهذه البلورات السائلة من خلال نتائج التحليل بواسطة تقنية الكروموتوغرافي الغازية.

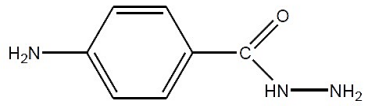
III-2- تحضير المركبات البلورية السائلة

أ- تحضير المركب (1) benzoate Éthyl-4-amino ندخل في بالون 80 مل لتر من الإيثانول الخالص وبوجود غاز HCL 0.07 مول من حمض بارا أمينو بنزوات ونسخن المزيج بطريقة تسخين المرتد لمدة ثلاث ساعات ونضع المزيج في 500 مل لتر من الماء المقطر ونظيف له قطرة قطرة محلول هيدرات كاربونات الصوديوم فيتشكل راسبا أبيض نعمل على ترشيح وتشفيف الراسب البلوري في الإيثانول ثم نحصل على بلور ابيض مردوده 86% ووجدنا درجة حرارة الإنصهار 91^0 .



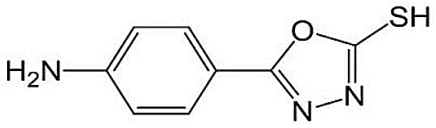
ب- تحضير المركب (2) **4-aminobenzohydrazide**

ندخل في بالون0.06 مول من المركب (1) في 24 مل لتر من الإيثانول الخالص مع 15 مل لتر من هيدرات الهيدرازين ونستعمل التسخين المرتد لمدة 24 ساعة وبعد الترشح والترسيب يظهر لنا راسبا بلوريا أبيضا على شكر ابر له درجة حرارة الإنصهار 223^0 وبمردود 88% .



ج- تحضير المركب(3) 5-(4-aminophenyl)-1,3,4- oxadiazole-2-thiol

ندخل في بالون0.05 مول من المركب (2) المحضر سابقا مع 100 مل لتر من الإيثانول الخالص درجة حرارته 0^0 مع 0.05 مل لتر من هيدروكسيد البوتاسيوم والذي يرج لمدة 15 دقيقة ونصب عليه تدريجيا 0.06 مول (CS_2) ويتم التسخين المرتد لمدة 24 ساعة ثم نعمل على تبخير المزيج وبعد ذلك يوضع في الماء المقطر ثم يضاف إليه 10HCL % فنحصل على راسبا بعد ترشيحة بواسطة الإيثانول 95% نحصل على بلورا لونه أصفر بمردود 96% ودرجة حرارته (244^0-240^0) .

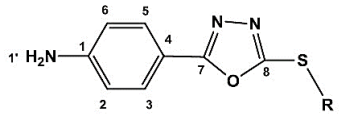


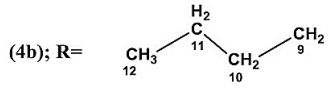
د- تحضير المركبين **IV**-b و**IV**- a

* المركب **IV** -a 4-[5-(ethylthio)-1,3,4-oxadiazole-2-yl]aniline

ندخل في بالون المركب(3) ونظيف له 5-p-methoxybenzaldehyde ومع التسخين المرتد لمدة ثلاث ساعات ثم نستعمل طريقة الترشيح السابقة نحصل على المركب بلوري أصفر .

وبنفس الطريقة يتم الحصول على المركب **IV -b** -(butylthio)-1,3,4-oxadiazole-2-yl]aniline 5]-4 من خلال إظافة للمركب الثالث المادة 5-p-butothoxybenzaldehyde .





هـ - تحضير المركبين IV-b و a -**IV**

نضع في بالون محتوى المركب (**IV -a**) ثم نظيف 0.06 مول من بروم الإيثيل. في وسط قاعدي هيدروكسيد البوتاسيوم ثم نجري التسخين المرتد لمدة ثلاث ساعات ثم نجري عملية الترشيح كما سبق فنحصل على البلور السائل **6a** وبنفس الطريقة وإنطلاقا من المركب **IV b** وبعد إظافة بروم البوتين نحصل على البلور السائل**VI-b**

3-III طرائق تحديد هوية البلورات السائلة

تحدد هوية البلورات السائلة بتقنية إستعمال مجهر الإستقطاب الضوئي **Microscope polarisant** ، تقنية إنعراج الأشعة السينية **X-ray**، تقنية مطياف الطنين النووي المغناطيسي**RMN**،طريقة مقياس المسح الحراري التفاضلي **DSC**، و قابلية الإمتزاج **miscibilité** وطريقة تبعثر النترون**La diffusion des neutrons** وغيرها. وسنقوم في هذه الدراسة بوصف بعضها **[1]** .

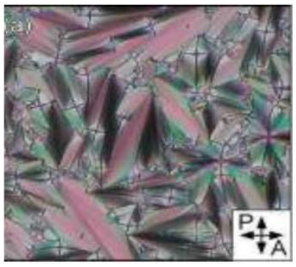
1-3-III مجهر الإستقطاب الضوئي Microscope polarisant

أ- المبداء

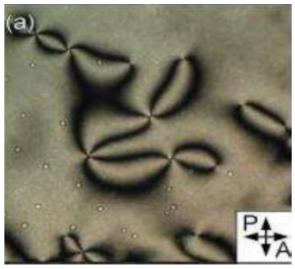
تعكس الصفات الضوئية للبلور السائل التناظر في بنية البلور السائل , أي أن الانكسار المزدوج للضوء هو أحد الصفات الفيزيائية

المهمة للبلور السائل والتي تسمح برؤية التوجه الجزيئي تحت المجهر. ويسمح مجهر الإستقطاب الضوئي برؤية هذه التشكيلات الجزيئية **[2] .**

يمكن من خلال هذه التكوينات الملونة معرفة طور البلور السائل المدروس ويبين (الشكل **III**-2) إختلاف أطوار البلور السائل في مجهر الاستقطاب الضوئي.



Des photomicrographies de la phase de Sm-A MHPOBC racémique à 140 ° C

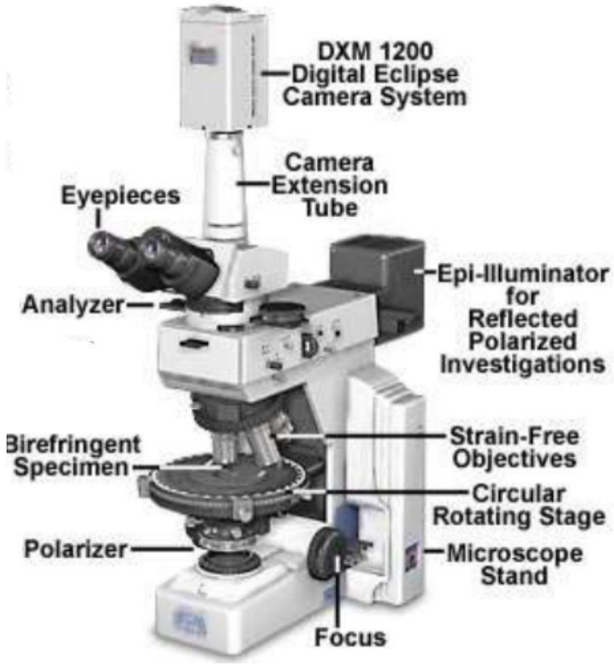


Des photomicrographies de la phase nématique E31 à la température ambiante

الشكل **III**-2 أطوار البلور السائل المختلفة في مجهر الاسنقطاب الضوئي (MOP) .

ب- كيفية إجراء التجربة

يتم في المجهر تقطيب الضوء بمروره عبر مرشح تقطيب أول وبعدهاعبرمرشح تقطيب ثاني يدعى المحلل **Analyzer** فعندما توضع مادة البلورالسائل على صفيحة المجهر القابلة للتسخين (الشكل **III**-1) , نلاحظ عندئذ التكوينات (**textures**) لكل نوع من البلور السائل. كما أن التبريد يمكن أن ينتج هذه التكوينات أيضا **[1].**



الشكل **III**-1 مجهر الاسقطاب ذو الطراز **Nikon Microscopy U Polarized Light Microscopy**

III—3-2 الطنين النووي المغناطيسي

أ- المبداء

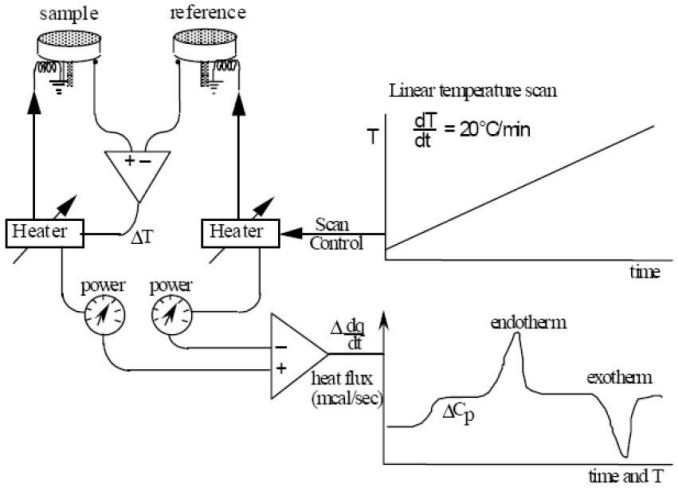
تعتبر تقنية مطيافية الطنين النووي المغناطيسي **RMN** تقنية متطورة وذات إستعمالات واسعة في عدة مجالات من البحث. فهي تعطي معلومات وفيرة عن البنية الكيميائية لإي مادة عضوية ، كذلك التشكيل البوليمري المتعدد مع الترتيب الجزيئي**[3]** . بما فيها المواد المونوميرية أو البوليمرية لأنظمة البلورالسائل.

III—3-3 طريقة قياس المسح الحراري التفاضلي

أ- المبداء

الإنتقالات الطورية للمادة تعتمد على التغيرات في محتوى الطاقة الناجمة عن تغيّر الانتالبية**ΔH** أو الإنتروبية **ΔS** ومن الجدير بالذكر بأن الانتقال من الطور البلوري إلى الطور العشوائي يحتاج لطاقة أكبر, بينما الإنتقال من الطور البلوري إلى الطور البلور السائل, ومن طور البلور السائل إلى الطور العشوائي يحتاج لكمية أقل من الطاقة [5] وتعد تقنية المسح الحراري التفاضلي**DSC**، التقنية الأكثر إستعمالا في دراسات التحليل الحراري**[6]**. إشارة تغيرات الأنتالبي

تعطي للمادة إمكانية استجابة اما ماصة للحرارة أو ناشرة للحرارة إعتمادا على أن هذا الإنتقال كان نتيجة لحفظ الطاقة (مثل انصهار المادة) أو تحرير الطاقة (مثل إعادة البلورة**[4].** يبين (الشكل **III**-3) مخطط لتصميم جهاز **DSC** مرفق بالمخطط الحراري ،



الشكل **III**-3 أ-مخطط لتصميم جهاز **DSC** ذو الطراز **PerkinElmer-Jade** مع مثال للمخطط الحراري

يدل تكامل قمة المخطط الحراري فوق خط الاساس على تغير الأنتالبية الكلية للتحول الحاصل وفق المعادلة (1) :

$$\int \left(\frac{dH}{dt}\right)_{sample} . dt = \Delta H_{sample} \qquad (1)$$

وبفرض أن السعة الحرارية المرجعية ثابتة في مجال درجة حرارة القمة، فيمكن إهمال قيمة **ΔH reference** في المعادلة (2) لنحصل على المعادلة (3)

$$\Delta\frac{dH}{dt} = \left(\frac{dH}{dt}\right)_{sample} - \left(\frac{dH}{dt}\right)_{reference} \qquad (2)$$

$$\Delta\frac{dH}{dt} = \left(\frac{dH}{dt}\right)_{sample} \qquad (3)$$

وتعرف السعة الحرارية بانها المقدار الانزياح عن الخط الأساس في مخطط الحراري، وتعطي قيمتها بامعادلة **(**4(:

$$C_p = \left(\frac{dq}{dT}\right)_p = \left(\frac{dH}{dT}\right)_p \qquad (4)$$

كما يعطي معدل التغيير في درجة الحرارة بالمعادلة (5)

vitesse de balayage=dT/dt (5)

بعد دمج المعادلتان (4) و (5) للحصول على المعادلة (6)

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT}\right) = \frac{dH}{dt} \times \frac{dt}{dT} \qquad (6)$$

وبما أن **DSC** يقيس الفرق في السعة الحرارية بين العينة والمادة المرجعية ΔC_p :

$$\Delta C_p = C_p(\text{sample}) - C_p(\text{reference}) \qquad (7)$$

ومن العلاقتين (6) و (7) نحصل بالنتيجة على العلاقة (8)

$$\Delta C_p = \Delta\left(\frac{dH}{dT}\right) = \Delta\frac{dH}{dt} \times \frac{dt}{dT} \qquad (8)$$

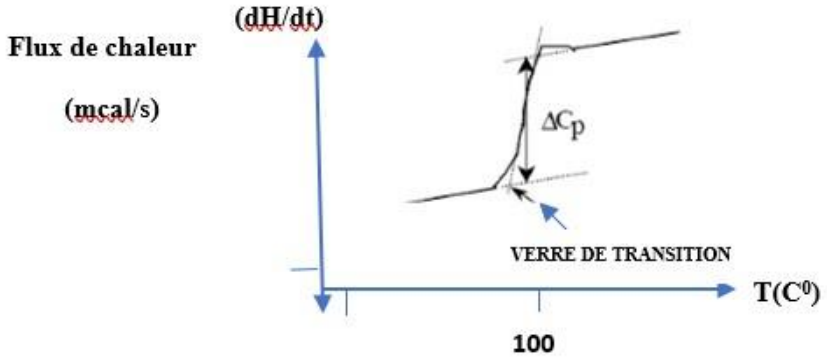
ب- طريقة التحليل

يقوم جهاز **DSC** بمراقبة التأثيرات الحرارية المرافقة للانتقالات الطورية والتفاعلات الكيميائية كتابع لدرجة الحرارة، فيسجل فروقات تدفق الحرارة بين العينة المدروسة ومادة مرجعية (العينة المرجعية عبارة عن مادة خاملة كالألومينا) عند نفس درجة الحرارة كتابع لدرجة الحرارة لنحصل على المخطط الحراري

" **Thermo gramm** " [7]عند حدوث تحول كيميائي أو فيزيائي ماص للحرارة ، فاللحفاظ على نفس درجة الحرارة لصفيحتي تسخين العينة المدروسة والمادة المرجعية يجب نقل كمية من الحرارة لصفيحة العينة بحيث تكون أكبر من الحرارة المرسلة لصفيحة المادة المرجعية ,لذا نحصل بالنتيجة على قمة موجبة أي نحو الأعلى في المخطط الحراري فوق خط الأساس أما في التحولات الناشرة للحرارة فنشاهد قمة سالبة أي نحو الأسفل في المخطط الحراري وذلك أسفل خط الأساس.

ج- إستنتاجات تقنية DSC

ويمكن حساب ΔC_p انطلاقا من المخطط لتغيير مقدار الإنزياح بدلالة درجة الحرارة (الشكل **III-5**)



الشكل **III-5** مخطط حساب ΔC_P

إن تطبيق طرائق التحليل الحراري التفاضلي (**DTA**) **Differential thermal analysis** والمسح الحراري التفاضلي (**DSC**) يعطي بيانات غنية جدا عن درجات الحرارة, حرارات الانتقال الطوري والسعة الحرارية لعدة أطوار [8]. في **DTA** تسخن العينة والمادة المرجعية عند سرعات خطية معينة، وتسجل درجة الحرارة المطلقة ودرجة الحرارة التفاضلية بين العينة والمادة المرجعية. أما في **DSC** تتم مقارنة العينة مع مادة مرجعية خاملة خلال برنامج التسخين أو التبريد الديناميكي تتم معايرة الجهاز مسبقا بوساطة عينة لها أنتالبية إنتقال طوري معروفة. توزن العينة على صفيحة ألمنيوم صغيرة ثم توضع الصفيحة في حامل موجود داخل صندوق ألمنيوم كبير للتحكم الجيد بالحرارة. كما ويمكن تبريد العينة بمساعدة الآزوت السائل , وذلك ضمن مجال درجة حرارة لعمل الجهاز بين -180^0 وحتى 600^0. ويبين **DSC** ظهور الإنتقالات الطورية للمادة بتعيين تغير الأنتالبية المصحوبة للانتقال الطوري, ويستخدم **DSC** مع مجهر الضوء المستقطب لتحديد أنماط الميزوفايس التي تسلكها المادة فإذا لم يسجل الإنتقال بين أطوار الميزوفايس عبر مجهر الاستقطاب فإن **DSC** يبيّن وجود إنتقال طوري عند درجة حرارة محددة والعكس بالعكس. ويلي استخدام **DSC** , المجهر الضوئي لفحص المادة بدقة وذلك لتزويد المعلومات الضرورية عن بنية الطور المدروس والتأكد بأن الانتقالات الطورية لم يتحسس لها **DSC** [7].

د- ترموديناميك الإنتقالات الطورية (la themodynamique des transitions de phase)

تزودنا الترموديناميك بمعلومات كيفية وكمية قيمة عن أطوار البلور السائل هذه المعطيات للترموديناميك المفصلة تمكننا من فهم ثبات أو إستقرار البنية الجزيئية لطورا ما.

* درجات حرارة الانتقالات الطورية

تحدد درجات حرارة الانتقالات الطورية **Transition température** عموما بالمجهر الضوئي أو بالمقياس

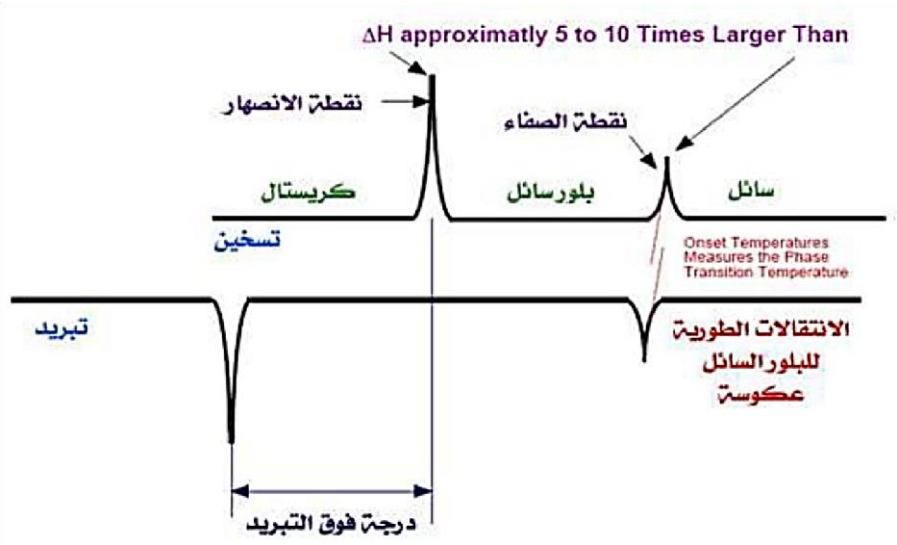
الحراري، وهي عبارة عن مقادير مهمة لوصف خصائص المواد.

إن إختلاف درجة حرارة الانتقال بين نقطة الانصهار ونقطة الشفافية **points de compensation** تدل على مجال ثبات أطوار البلور السائل في درجات الحرارة المدروسةويوضح (الشكل **III-6)** مخطط حراري لإنتقالات الطورية بواسطة مقياس **DSC** لمادة البلور السائل * كثافة الإنتقال الطورية ρ **densités deTransition**

- يمكن تحديدها بمقياس التمدد الحراري " **dilatomètre** " تلعب هذه الكثافات دورا مهمّا في وصف الانتقال

الطوري:**Enthalpie et Entropie transition** يمكن قياسها بالمسعر الحراري التقليدي أو بمقياس **DSC**.

تتعلق انتالبيات وانتروبيات الانتقالات الطورية بدرجة الترتيب الداخلي الحاصل في الجملة . عندما تسخن مادة ميسوجنية من حالتها البلورية إلى فوق نقطة الشفافية فيمكن حدوث عدة إنتقالات طورية مصحوبة بتغيرات في الأنتالبية والأنتروبية



الشكل **III**-6:مخطط حراري لانتقالات الطورية بواسطة مقياس ***DSC*** لمادة البلور السائل.

*** االعوامل المنظمة للإنتقال الطوري**

االعوامل المنظمة للانتقال الطوري **paramètres d'ordre à la transition**هي :

السعة الحرارية عند ثبات الضغط **Cp(T)** ، عامل التمدد (**T**) α **coefficient d'expansion,** الإنضغاط متساوي الحرارة (**T**) **k compressibilité isotherme,** كمية الإنتقال المدروس **ΔX** و النسبة ρ **dT/d**.

أما النسبة ρ **dT/d**، يمكن تحديد هذه النسبة بالقياس المباشر لتأثير الضغط الخارجي عند درجة حرارة الإنتقال. وبما أن تطبيق الضغط له تأثير قوي على مجال وجود الميزوفايس, فإن هذه النسبة تعطي معلومات مهمة عن الإنتقال الطوري.

III—4- تقنية الكروموتوغرافيا الغازية

III-4-1- مقدمة

يمكن تعريف الكروماتوغرافيا **Chromatographie** بأنها تقنية فصل المزائج الجزيئية عن طريق توزعها بين طورين تقسم الكروماتوغرافيا إلى عدة انواع رئيسين نذكر من بينها نوعين الأكثر إستعمالا وهما:

النوع الأول هو الكروماتوغرافيا الغازية **Chromatographie en phase gazeuse** , والثاني الكروماتوغرافيا السائلة **Chromatographie en phase liquid** , والتي تقسم بدورها إلى أقسام عديدة أخرى الفصل الكرومتوغرافي (التجريبي) جراء عمليه الفصل الكروموتغرافي في عمود الكروموغرافي حيث تحقن العينه في أعلى العمود ومن ثم تتم عمليه الفصل بين الطور الثابت **(phase stationnaire)** المثبت داخل العمود والطور المتحرك **(phase mobile)** الساحب للعينة وتحدث عملية الفصل بإستمرار مع تحرك أو إنتقال العينة خارج العمود ثم يستجيب الكاشف الموصول مع العمود لكل نطاق , والكروماتوغرام **Chromatogram** هو ناتج إستجابة الكاشف مقابل الزمن, حيث يحدد عامل الزمن كل مكوّن. وتحُدد مساحة القمة في الكروماتوغرام تركيز المكوّن بالإعتماد على تراكيز مركبات معروفة [1]. للقيام بهذه الدراسة نحتاج الى الكروموتوغرافيا ذات الطور الغازي ولهذا سنعطي خاصية لهذا النوع تدعى تقنية الفصل بالكروموتوغرافيا الغازية (**CG-Chromatographie en phase gazeuse**) [2]. اذا كان الطور المتحرك عباره عن غاز تحقن العينه في هذه التقنيه عند درجة حرارة مرتفعة حتى تتبخر.

III-4-2- مبدا هذه التقنية

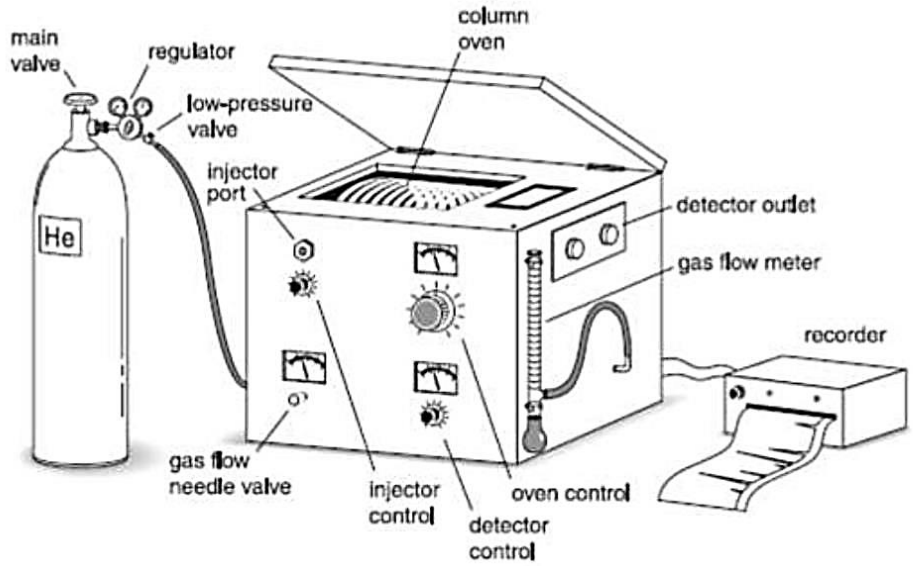
الكروموتوغرافيا الغازية يكون فيها الطور الثابت صلبا والطور المتحرك فهو عبارة عن غاز. الفصل في هذه الطريقة يعتمد على درجة حرارة التبخر كل مكون على حدة وألية الفصل على مبداء الإمتزازيمكن عن طريق هذه التقنية تحليل وتحديد كمية مزيج معقد بكميات تقارب 10^{-6} غرام . تطبق هذه التقنية في مجال واسع من درجات الحرارة (**C^0 350 -40)** مما يجعلها ملائمة لعدد أكبر من المواد الطيارة ويستخدم الكاشف لتحسس وتحديد كمية المكونات، ويلخص (الجدول **III-1**) بعض مزايا الكواشف المستخدمة في **CG**.

III-4-3- مكونات جهاز GC

يتكون الجهاز من الأجزاء الاتية :

- قارورة غاز الهيليوم
- العمود الشعري
- المحقن الحامل(injecteur)
- المحقن المراقب (contrôle)
- الكاشف
- الغاز الحامل للمادة
- المسجل

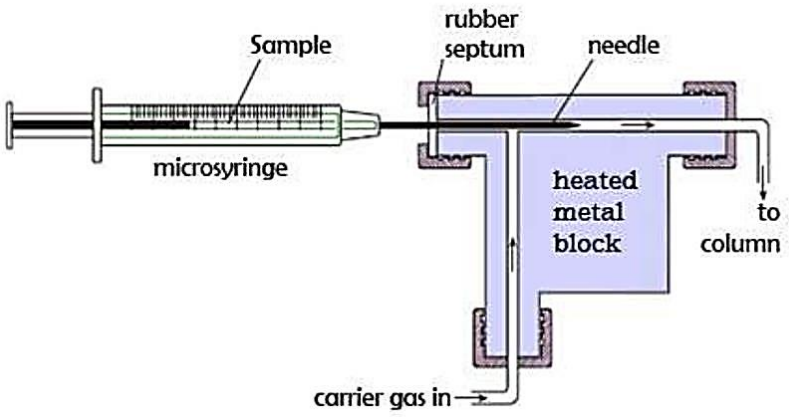
يظهر (الشكل (**III**-7) مخططا لجهاز الكروماتوغرافيا الغازية.



الشكل **III**-7: مخطط لجهاز الكروماتوغرافيا الغازية.

***المحقن injector seal**

تدخل العينة المدروسة عبرالمحقن المجهز بمسخن ويسمح غطاء مطاطي بإدخال إبرة سيرنك تحتوي العينة لكي تمزج بتيار الغاز، الغاز الخامل المسخن عبر المحقن (الشكل **III**-8) يعمل المحقن على تبخير كامل المركبات في العينة وإرسالها إلى العمود وإذا كانت درجة حرارة المحقن أقل من درجة غليان أي من مركبات المزيج، فإن المركب الذي لم يتبخر سيتحرك ببطء عبر العمود بشكل حزمة عريضة معيقا بذلك عملية الفصل [2]



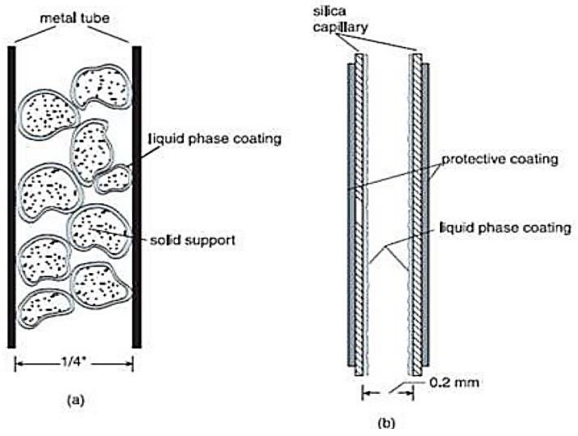
الشكل **III**-8:ألية ادخال العينة في المحقن

*العمود **colonne** :

يحتوي العمود على طور ثابت وطور متحرك ،يمرالطورالمتحرك عبرطور سائل(الطور الثابت **phase stationnaire**), عندما يصل كل مركب في العينة إلى حالة التوازن بين الطور الثابت والطور المتحرك, وكلما إستغرق المركب زمنا أطول في الطور المتحرك كلما خرج من العمود بسرعة. تصنع أعمدة الكروماتوغرافيا الغازية من النحاس أو الستانلس ستيل. يتراوح قطر العمود بالنسبة للأعمدة التحليلية **colonnes analytiques** ما بين 1/4 – 1/8 (إنشا) **inch** ، أما للأعمدة التحضرية **colonne préparative** فيصل القطر إلى أربعة إنشات ، ويترواح طول العمود بين 30 سم وحتى 10 أمتار [2]**.** يحتوي العمود داعما من مادة صلبة حديدية خاملة تتم تغطيتها بالطور الثابت هذا الطور الثابت عبارة عن سائل غير طيار مثل **Carbowax , silicone rubber SE-30**.

***الأعمدة الشعرية**

تصنع الاعمدة الشعيرية من الزجاج مع نصف قطر داخلي **mm 0.2-8.0**, ويعمل السطح الداخلي للعمود كداعم صلب. ويغطى هذا السطح بالطور السائل (الشكل **III**-9). ويستخدم ضوء **UV** أو التسخين لبلمرة الطور السائل على سطح العمود كما يغطى السطح الخارجي للعمود بوليمر آخر لجعل العمود أقل عرضة للكسر. إن الأعمدة الشعيرية ذات أداء فصل أكبر من الأعمدة المتراصة والتي لها نفس الطول. فالأعمدة الشعيرية أكثر تراصا ويصل طولها لأكبر من 12- 30 مترا تستخدم في الأعمدة الشعيرية كميات أقل من العينة بالمقارنة مع الكميات المستعملة في الأعمدة المتراصة وهذا يتطلب كواشف أكثر حساسية [2].



(الشكل **III**-9):مكونات الاعمدة [**a**] عمود متراص [**b**] عمود شعيري

*** الكاشف détecteur**

يمكن إستعمال عدة أنواع من الكواشف في الكروماتوغرافيا الغازية, ويعد كل من كاشف الناقلية الحرارية **DCT** **Détecteur de conductibilité thermique** وكاشف تشرد اللهب (**FID**) **Détecteur d'ionisation de flamme** أكثر الكواشف إستخداما في الكروماتوغرافيا الغازية.

كاشف الناقلية الحرارية DCT

يحتوي الكاشف على سلكي تسخين للعينة والمادة المرجعية ، هذه الأله مصنوعة من خليط معدني تتغر مقاومته بتغير درجة الحرارة ويتم تسخينها عبر تيار كهربائي. يمر الغاز الخارج من العمود والحاوي على الغاز الخامل ومكونات العينة إلى سلك العينة, بينما يمر الغاز الحامل النقي (عادة الهليوم) إلى سلك المادة المرجعية. ونظرا لأن الهليوم يملك ناقلية حرارية أعلى منها للمركبات العضوية, فإنه يبرّد سلك تسخين المادة المرجعية أسرع من تأثير مزيج من الهليوم مع مركب عضوي على سلك تسخين العينة, لذلك يعمل الجهاز على قياس الإختلاف في مقاومة سلكي التسخين والتي تفسر بشكل إشارة كهربائية ترسل إلى المسجل. تكمن أهمية **DCT** ببساطته وتكلفته المنخفضة وإمكانية كشفه لكافة الشوائب بما فيها الهواء والماء لكن حساسيته منخفضة نسبيا وسرعة إحتراق سلك التسخين في حالة عدم وجود الهليوم لتبريده تعد أحد مسوائ الكاشف . كاشف تشرد اللهب يتلخص مبدا عمل الكاشف تشرد اللهب **FID** عن طريق حرق الغاز الخارج من العمود بواسطة لهب من هيدروجين هواء وينتج إحتراق مركب عضوي الأيونات تنقل هذه الأيونات التيار الكهربائي بين معدن نافثة للهب **jet de flamme** وبين حلقة معدنية **anneau en metal** موضوعة فوقها [2]. ويعد الكاشف حساسا بما يكفي لإستخدامه في الأعمدة المتراصة أو الأعمدة الشعيرية ويمكن إستخدام الهيليوم او الأزوت كغاز حامل لكنه لايتحسس المواد اللاعضوية الثابتة كالهواء والماء [2].

III-4-4- دراسة البلور السائل بواسطة الكروماتوغرافيا الغازية

سمحت كروماتوغرافيا الطور الغازي بتحديد الخصائص الحرارية لمادة البلور السائل المستخدمة كطور ثابت في الأعمدة الشعيرية للكروماتوغرافيا الغازية .ولفهم ظاهرة الإنتقالات الطورية للبلور السائل، يجب تحديد درجة حرارة الإنتقالات الطورية للبلور السائل.

تنقسم هذه الدراسة إلى قسمين : دراسة حرارية و دراسة ترموديناميكية

أستعمل في هذه الدراسة جهاز الكروماتوغرافيا الغازية **PERKIN ELMER Auto System XL** المجهز بالأدوات التالية :

- كاشف تشرّد اللهب **FID**
- محقن من النوع **Split-SplitleSS**
- وحدة معالجة البيانات **Perkin Elmer PE NELSON model 1022**

- طابعة OKIDATAMICROLINE 320

والغاز الخامل المستخدم هو غاز الأزوت N_2. العمود الشعيري المستخدم من زجاج البورسيليكات **borosilicate** بطول 20 متراً أستعملت **12.1 mg** من البلورة السائلة (6**a**) في تحضير حشوة العمود الشعيري. وإستخدمت تقنية الكروماتوغرافيا الغازية العكسية **IGC** لدراسة الصفات الفيزيائية و كيميائية للبلور السائل, ولتحديد الانتقالات الطورية للبلورالسائل المدروس.

III-4-5 1- تحضير العمود الشعيري

يحضر العمود مخبرياً بالطريقة التقليدية حيث يعالج السطح الداخلي للعمود الزجاجي بالميتانول المشبع بملح كلوريد الصوديوم، لجعل ذلك السطح خاملاً بإستعمال بولي إيتيلين غليكول **Polyethylene glycol** بوجود التسخين.

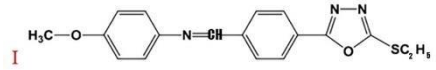
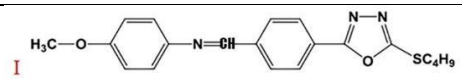
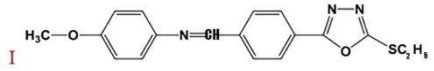
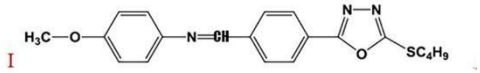
III-4-5-2 -ملأ الاعمدة الشعيرية بالبلورات السائلة

تم ملئ الأعمدة الشعيرية البطريقة التي تسمى الطريقة الديناميكية وذلك بتحميل الطور الثابت على السطح الداخلي للعمود الشعيري, ويحمل الطور الثابت بتسخين محلول البلور السائل (المستعمل كطور ثابت في العمود الشعيري) في ثنائي كلورو الميتان وCH_2Cl_2, بوجود مقدار من ضغط غاز الأزوت [3]. بعد ذلك يبخر المذيب (ثنائي كلورو الميتان). ثم يوضع العمود الشعيري في فرن جهاز **CG** لمدة ثماني ساعات بوجود برنامج حراري $175\text{-}60\ C^0$ بمعدل$2^0C\ min^{-1}$. وبذلك يكون جاهزا للاستعمال في الكروماتوغرافيا الغازية لدراسة التحولات الطورية للبلورات السائلة.

وتتصف طريقة الطريقة الديناميكية لملأ الاعمدة الشعيرية بالسهلة والمحكمة

الجدول III-1 يوضح الصيغ والتسمية ودرجة الحرارة الإنتقالية وقيمة الكتل المخصبة

الجداول **III-1** : الصيغ والتسمية ودرجة الحرارة الإنتقالية وقيمة الكتل المخصبة

	الصيغة والتسمية	درجة الحرارة الإنتقالية	الكتلة المخصبة
الطور الأول	 **1-[4-methoxy benzylidene amino]-4-[2ethylthio-1.3.4-oxadiazole-yl] benzene (VI a)**	**k-N:112^0 N-I:155^0**	**11.9 mg**
الطور الثاني	 **1-[4-methoxybenzylidene amino]-4-[2butylthio-1.3.4-oxadiazole-yl benzene (VI b)**	**k-N:132^0 N-I:149^0**	**17 mg**
الطور الثالث	**50/100**  **(6a)** **50/100**  **(VI-b)**		**14.55 mg**

K: كريستال

N : نيماتيك

I : ايزوتروب

III-4-6- شروط العمل

تحقن**0.1 µL** من مزيج مركبات وفق الشروط الموضحة بالجدول III-2 داخل المحقن المسخن مسبقا حيث تتبخر جميع المركبات ويمر تيار خفيف من غاز الهليوم ساحبا معه المزيج داخل العمود ، وبذلك تنفصل مكونا المزيج من خلال عبورها العمود حتى تصل إلى الكاشف والذي ينتج إشارة كهربائية تتناسب مع كمية المادة المارة عبره **[2]** ويقوم المسجل بتسجيل هذه الإشارة الكهربائية الصادرة من الكاشف بالنسبة للزمن ويسمى المخطط الناتج بالكروماتوغرام الذي يتشكل من عدة قمم، هذه القمم عائدة لكل مركب في المزيج المدروس . ويمكن من خلال الكروماتوغرام قياس زمن الإستبقاء اللازم لكل مركب وهو الزمن الذي يدل على مقدار الوقت المطلوب لمرور المركب عبر العمود**[2]*** الصيغ والتسمية للتاكيد من أن المركبين **(VI-a), (VI-b)** يمكن إعتبارهما كطور ثابت في الكروموتوغرافيا الغازية.

نحقن حلالات مختلفة من سلسلة الالكانات المتجانسة مع مزيجا من المركبين (**VI -a**), (**VI -b**)

الجدول**III-2** : الشروط العملية الكروموتوغرافيا الغازية

شروط الجهاز	الطور الأول	الطور الثاني	الطور الثالث
DS	1.21	1.30	1.78
Pg	6.5	3.9	5.4
Pe	4.6	3.1	4.2
Ps	14.6	14.6	14.6
Ting	249	249	249
Tdet	250	250	250
Df	62.4	44.9	62.9
Dair	200	200	200
DH_2	20.8	20.8	20.8

DS - تدفق غاز الأرغون في العمود

Df-تسرب الغاز **Pg**- ضغط الغاز في مدخل الكروموتوغرافي بالباسكال

Pe- ضغط الغاز في دمدخل العمود بالباسكال

PS-ضغط الخروج بالباسكال

Ting- درجة حرارة المحقن بالثانية

Tgef- درجة حرارة الكاشف بالكلفن

Dair- خصم من الغازات من اللهب

درجة حرارة الفرن **Tfour**- **بالكلفن**

لدراسة المزايا التحليلية لعمود الكروموتوغرافية الغازية يتم حقن حلالات مختلفة من مزائج مختلفة القطبية وقابلية التطاير (أنظر الملحق الجدول) ضمن مجال درجة حرارة محددة والذي كان **c^0** 70-175 ضمن هذه الدراسة.

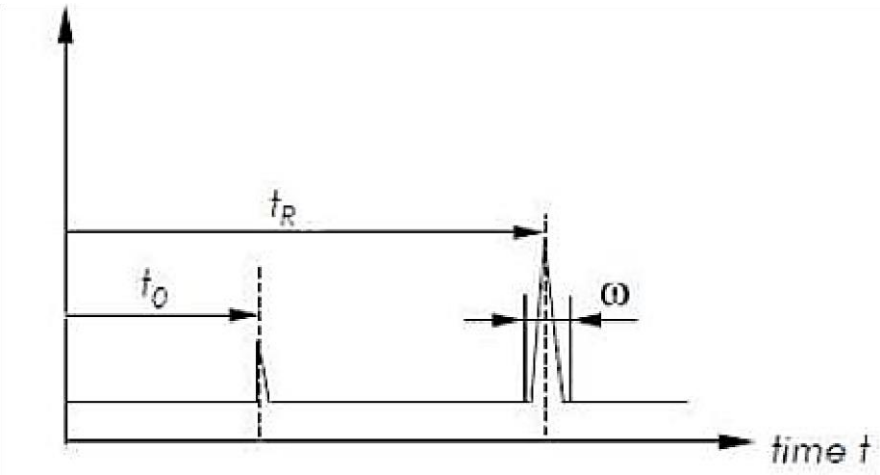
أستخدم في ذلك حجماً قدره **1µl** عند حقن حلالة وتسمح هاته الدراسة في تحديد هاته المحتويات التالية : **ln k',** **ln γ∞, ΔH, ΔS, ΔG, ΔH°, ΔS°, ΔG° lnVg,** (VI-**a**) ولتحديد فعالية العمود المحشو بالبلورة السائلة يحسب عدد أطباق

العمود النظرية لكل من الأطوار: الصلب (**S**) والخيطي (**N**) والإيزوتروبي (**I**) للبلورة السائلة في الطور الثابت.

وفق العلاقة التالية :

$$N = 16 \times \left(\frac{t_r}{w_h}\right)^2$$

حيث t_r زمن الاستبقاء للحلالة المحقونة, W_h عرض القمة في الكروماتوغرام عند خط الأساس والموافقة لزمن الإستبقاء t_r.



الشكل**III-10** منحنى يمثل عرض قمة الكرومتوغرام بدلالة زمن الإستبقاء

). **S, N,I**) لكل من الأطوار الثلاثة للطور الثابت (**N**) عدد أطباق العمود النظرية (**IV-9**نلاحظ من (الجداول حيث أعطت الحلالات الموضحة فى الجدول أفضل القيم لعدد الأطباق النظرية، ويلاحظ الفارق الكبير في هذا العدد) كانت للطور الخيطي. كمثال الجدول ادناه يمثل يعطي عدد **N**)، والقيمة الأكبر لـ (**S, N, I**بين الأطوار الثلاثة (الاطباق النظرية للعمود الاول , بحيث يتضح لنا ان العدد الاكبر للاطباق النظرية يكون في الطور النيماتيكي ونستنتج بان عملية الفصل بين المركبات المحقونة تكون احسن في هذا الطور النيماتيكي

الجدول**III-** 3: لقيم لعدد الأطباق النظرية

Column	Phase	Solute	Temperature (°C)	*N* (plates/m)
I	Solid (S)	1,3-diethylbenzene	55	**2600**
	Nematic (N)	Ethyl phenol	115	**3250**
	Isotropic (I)	Bromo naphtalene	170	**3050**

مراجع الفصل الثالث

[1] Mohanty, S. (2003), Liquid Crystals - The 'Fourth' Phase of Matter, RESONANCE, pp 52-70

[2] Liquid Crystal Textures in the Microscope: A Short Tutorial, http://bly.colorado.edu/lcphysics/textures/, accessed 2007

[3] Demus, D.; Goodby, J.; Gray, G. W.; Spiess, H.-W.; Vill, V. (1998), Handbook of Liquid Crystals, Volume 1 – Fundamentals, Wiley-VCH, (Chapter -8) [4] Mueller-Goymann, C. C. (2002), DRUG DELIVERY - LIQUID CRYSTALS IN, Universität Braunschweig Mendelssohnstr, Braunschweig, Germany, *Encyclopedia of Pharmaceutical Technology*

[4] Shin, S.; Kumar, S.; Finotello, D.; Keast, S.; Neubert, M. (1992), High-Precision Heat Capacity Study of Phase Transitions in a Lyotropic Liquid Crystal, *J. Am. Phys. Soc.*, *45*, 8683–8692

[5] Łukasz Lesiński and Jörg Duschmalé, Differential Scanning Calorimetry, 20th November 2006. DSC.pdf, accessed 17-03-2010

[6] Differential Scanning Calorimetry; First and Second Order Transitions in Polymers, DiffScanningCal.pdf, accessed 02-04-2010

[7] Singh, S. (2000), Phase transitions in liquid crystals, Physics Reports, *324*, 107-269

[8] Cheremisinoff, N. P. (1996), POLYMER CHARACTERIZATION Laboratory Techniques and Analysis, NOYES PUBLICATIONS, (Chapter-1)

[9] Wade, L. G. (1997), Separating and Identifying Mixtures by Gas Chromatography, publisher: H. A. Neidig, TECH 709

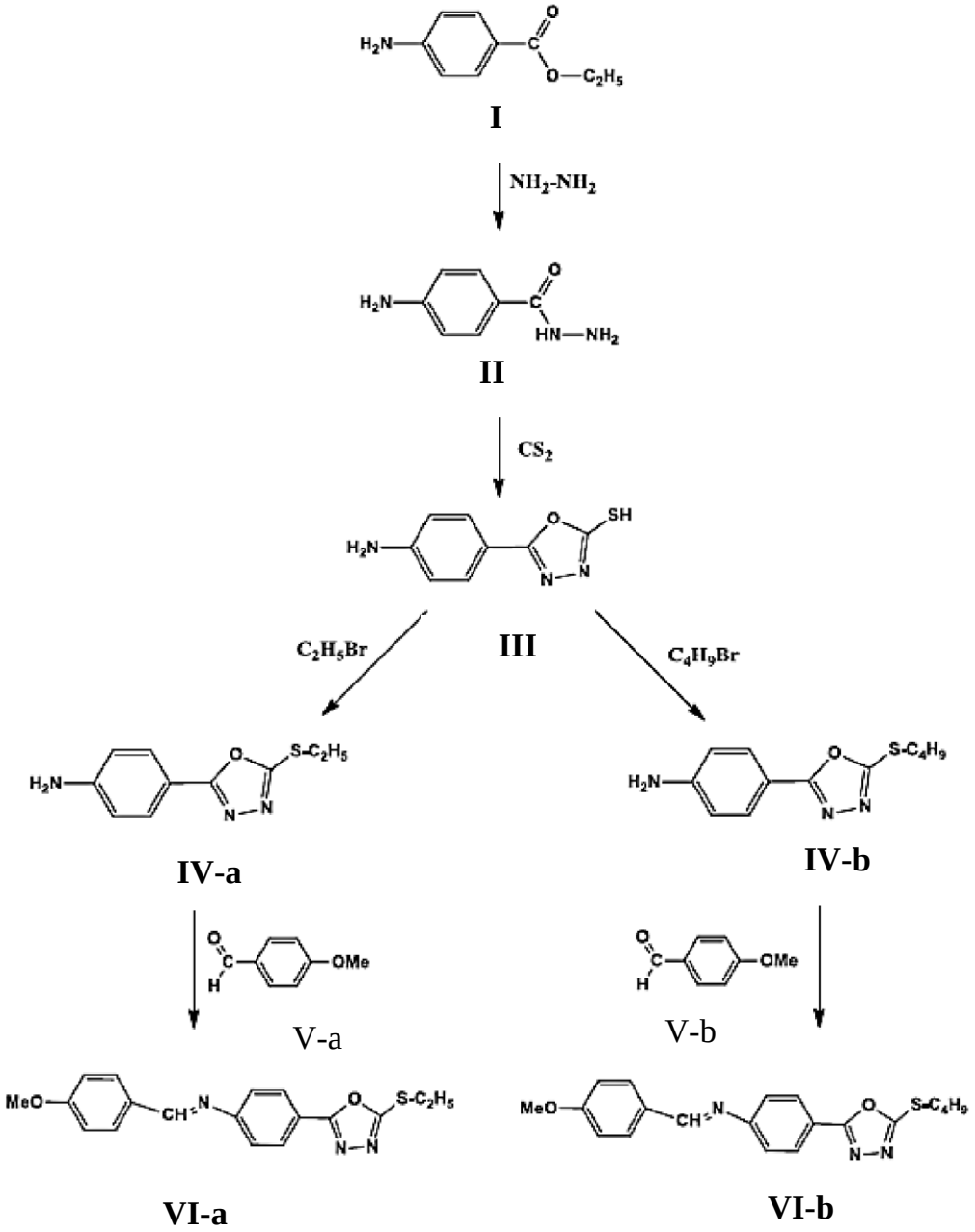
[10] Benalia, M.; Badjah-Hadj-Ahmed, A. Y. et al., (2007), A ComparativeAnalytical Study of Two New Liquid Crystals Used as Stationary Phases in GC, Chromatographia, *66*, October (No. 7/8), pp. 565–570. Friedr. Vieweg & Sohn Verlag/GWV Fachverlage GmbH

الفصل الرابع

النتائج والمناقشة

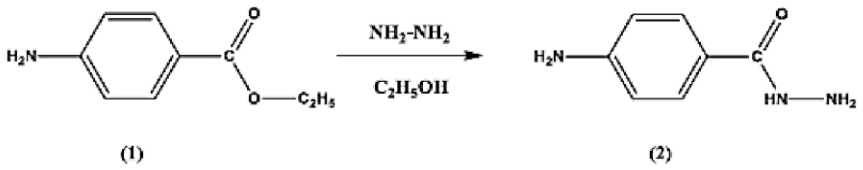
1-IV بروتوكول تحضير الميزوجينات المدروسة

يمكن تقسيم إصطناع مركبات البلور السائل **(VI-a)**، **(VI-b)** إلى أربع مراحل يتم في كل مرحلة الحصول على مركبات مرحلية، تستخدم هذه المركبات كمواد تمهيدية في المرحلة التالية لإصطناع حتى الوصول لمركب البلور السائل المنشود. ويوضح المخطط (1) الشكل العام لتفاعل إصطناع مركبي البلور السائل المقترحين.



المرحلة الأولى:

إصطناع مركب هيدرازيد4-امينو بنزويك (**hydrazide aminobenzoïque** -4)(2)



(1) (2)

يتم في هذه المرحلة تحويل مجموعة الأستر في المركب (1) إلى مجموعة هدرازيد و عن طريق تفاعل الإستبدال بوجود مركب هدرات الهيدرازين. وتم التأكد من حدوث تفاعل الإستبدال بالطرائق المطيافية. يتبين عند دراسة طيف قيم الإنزياح الكيميائي كالتالي :-(**IV -1** للمركب) (1) الشكل **^{1}H-RMN**

^{1}H-RMN (DMSO-d6): δ 1.23-1.27 (t, 3H; *J* = 8.0 Hz; H-1), 4.15-4.21 (q, 2H; *J* = 12.0 Hz; H-2), 5.93 (s, 2H; NH2), 6.53-7.64 (dd, 4H; *J* = 4.0 Hz; *J* = 4.0 Hz; H-5, H-6).

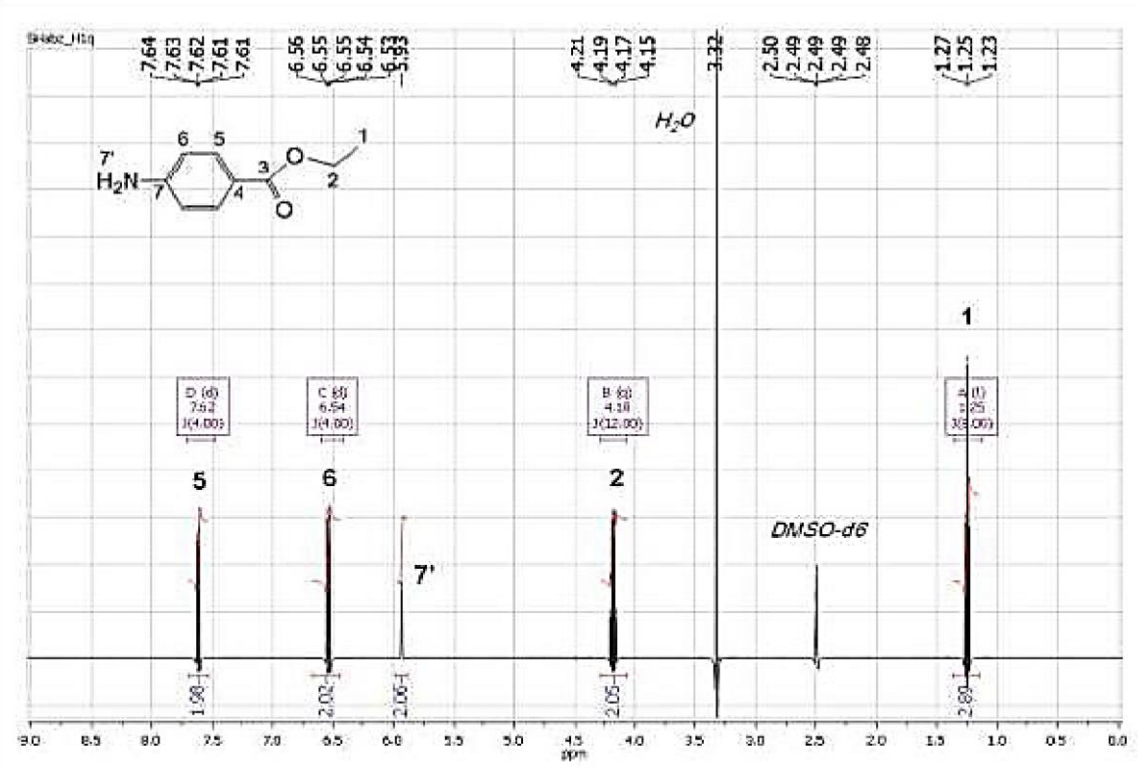
وعند المقارنة مع طيف **^{1}H-RMN** للمركب (2) (الشكل**2-IV**) نلاحظ إختفاء القمم العائدة لبروتونات مجموعة الإيتيل عند **δ(H-2) = 4.15-4.21 ppm**، **δ(H-1) = 1.23-1.27 ppm[** إضافة لظهور القسم العائدة لكل من برتوني زمرة الأمين الأولى في مجموعة الهدرازيد عند القيمة **δ = 4.27 ppm** ولبرتون زمرة الأمين الثانوي عند **δ. 9.24 ppm** =أما بالنسبة لطيف **^{13}C RMN** المركب (1) الشكل (**3-IV**) يتبين لنا في هذا الانزياح الكيميائي

التالية:

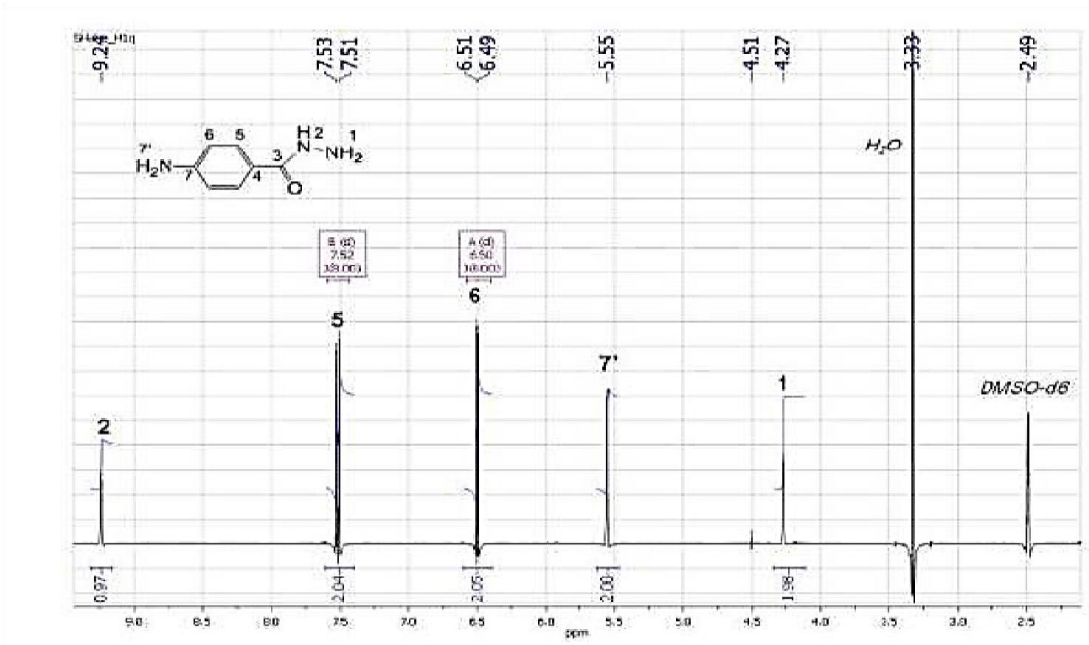
^{13}C-RMN (DMSO-d6): δ 14.33 (1C; C-1), 59.57 (1C; C-2), 112.63 (2C; C-6),116.09 (1C; C-4), 131.02 (2C; C-5), 153.4 (1C; C-7), 165.88 (1C; C-3).

وبمقارنة هذا **^{13}C-RMN** نلاحظ إختفاء القمم العائدة لكل من **CH_3** و **CH_2** في مجموعة إيتيل المركب (1) الطيف

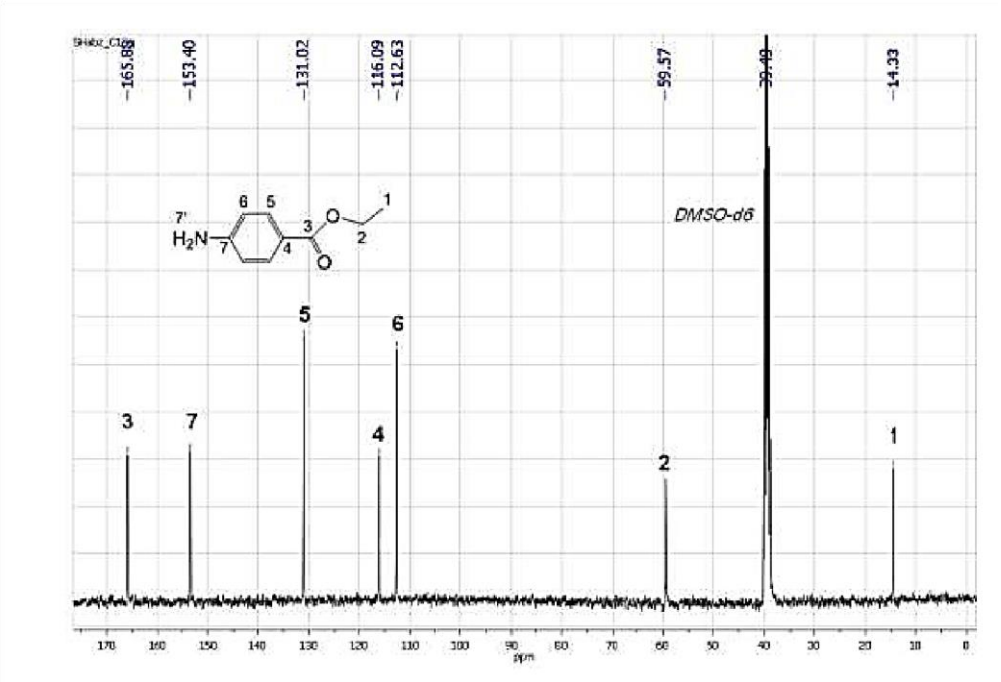
والتي تظهر عند **14.33 ppm** و **ppm** 59.57 على الترتيب, كما يلاحظ حدوث إنزياح بسيط في قيمة الانزياح الكيميائي **165.88 ppm** العائد الكربون الزمرة الاسترية في المركب (1) ليصبح **166.48 ppm** وهذا الإنزياح ناتج عن تشكل الرابطة الأميدية **O=C-NH.**



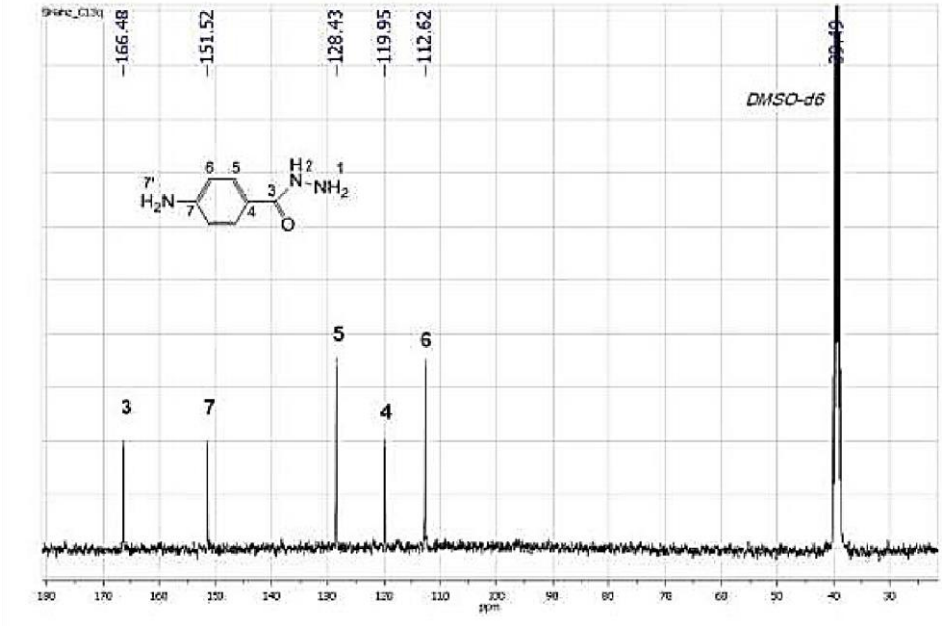
الشكل**IV-1** طيف الطنين النووي المغناطيسي لبروتون الهيدروجين ^1H للمركب (1)



الشكل**IV-2** الطيف الطنين النووي المغناطيسي لبروتون الهيدروجين^1H للمركب **(2)**

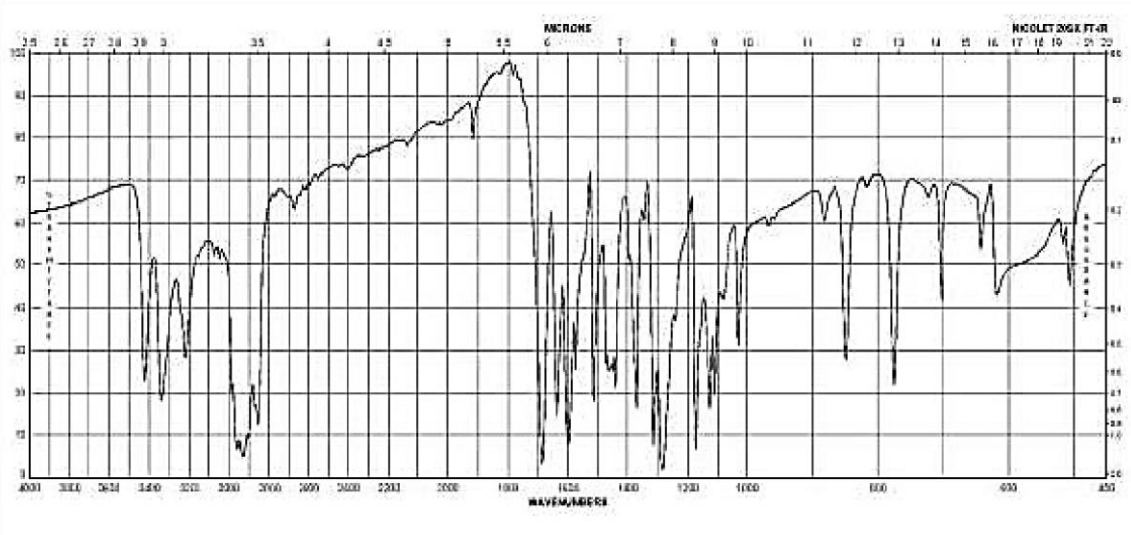


الشكل**3-IV** الطيف الطنين النووي لكربون **C^{13}** للمركب (1)

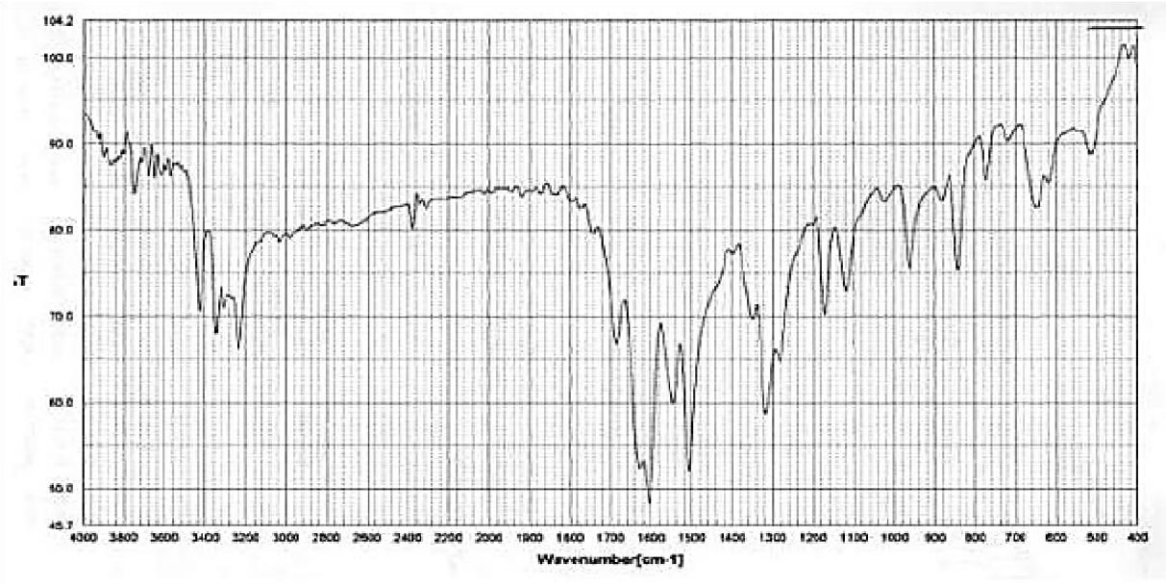


الشكل**4-IV** الطيف الطنين النووي لكربون **C^{13}** للمركب (**2**)

كما يبين طيف الأشعة تحت الحمراء **FTIR** المركب (2) (الشكل**6-IV**) بالمقارنة مع طيف **FTIR** المركب (1) (الشكل**5-IV**) ظهورعصابة الإمتصاص المميزة لمجموعة الأمين عند القيمة 5.1603 **cm^{-1}** وإختفاء عصابات الإمتصاص المميزة لمجموعة الإيثيل في المركب (1) .



الشكل**IV-5** طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء للمركب (1)



الشكل**IV-6** طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء للمركب (**2**)

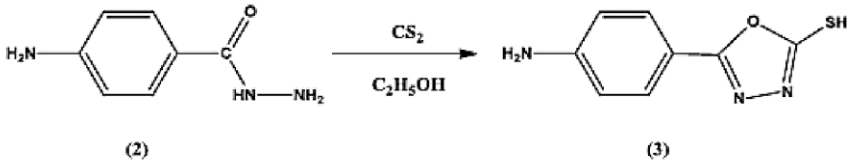
ونجد كلا من المركبات (1) و (2) لا تذوب في المذيبات الشائعة، كالكلورفورم وكلور الميثيل ، لكنها تذوب في ثنائي مثيل سلفركسيد **DMSO**.

المرحلة الثانية :

إصطناع مركب 5-(4 -امينو فينيل) اوكساديازول-1،4،3 تيول -2

5-[4–amino phényle oxadiazole1. 4.3 thiol-2]

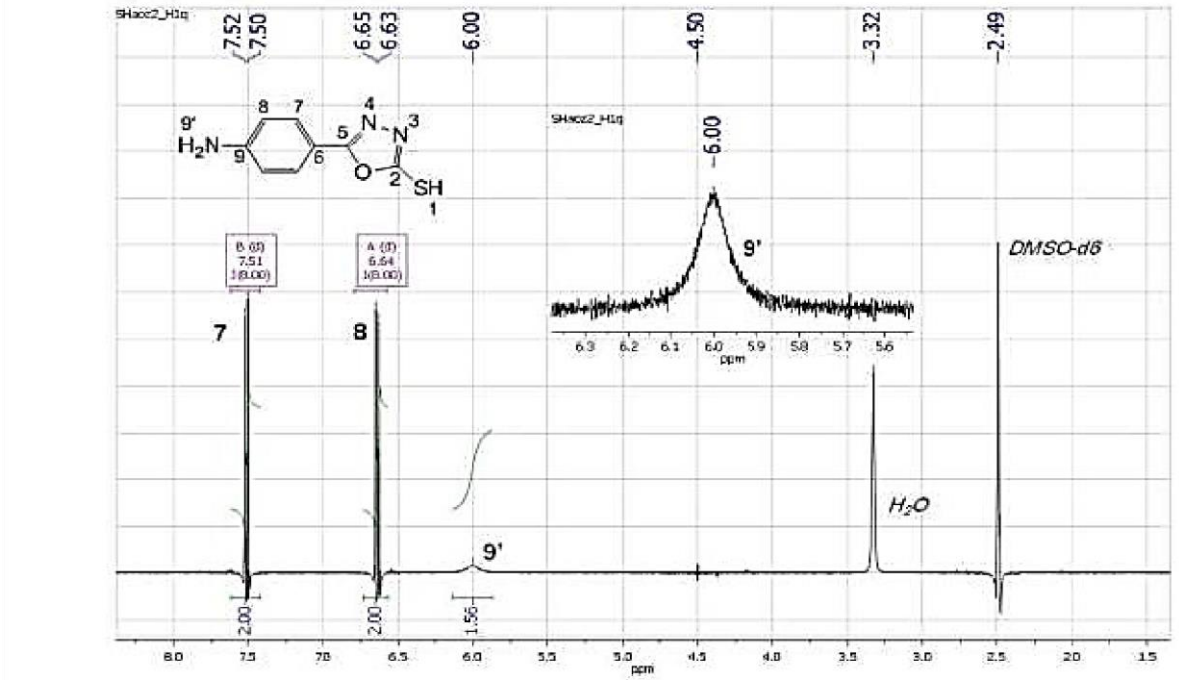
(3) يوضح المخطط التالي التفاعل الحاصل لإنتاج المركب (3):



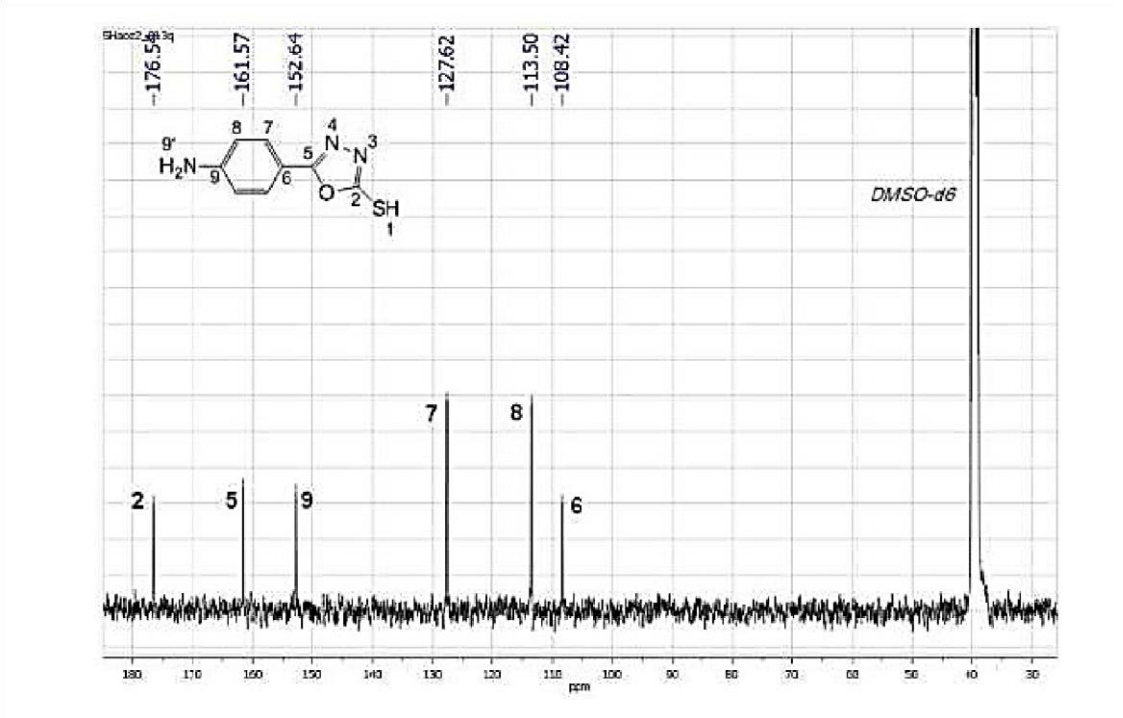
(2) (3)

يتم في هذه المرحلة تشكيل حلقة الاوكساديزول 1.3.4 ، عن طريق تفاعل التحلق باستعمال مركب ثنائي الكبريت **CS_2** في وسط قاعدي من **KOH** يظهر طيف **^{1}H-RMN** للمركب (3) (الشكل**IV-7**) قمة أحادية عريضة عند **δ= 6.0 ppm** والعائدة لبروتوني زمرة الأمين الأولي بالإضافة إلى تضاعفية عند **δ = 6.63-7.52 = ppm**

والتي تعود إلى البروتونات الأربعة لحلقة البنزن العطرية ويلاحظ في هذا الطيف مقارنة مع طيف**^{1}H-RMN** للمركب (2) (الشكل**IV-7**) إختفاء القسم العائدة لبروتونات مجموعة الهدرازيد في المركب (2) عند **4.27 ppm** القمم العائدة لبروتونات مجموعة الهدرازيد في المركب (2) ولم يكن طيف **H-RMN** ^{1} للمركب (3) كافياً لتأكيد بنية المركب لذلك تم اللجوء لتسجيل طيف **^{13}C-RMN** (الشكل**IV-8**) والذي يبين ويوضوح ظهور القمم العائدة لكل من **C-SH** و**C=N** والتي تظهر عند 176.54 و **161.57 ppm** على الترتيب



الشكل**IV-7** طيف الطنين النووي المغناطيسي لبروتون الهيدروجين للمركب (3)

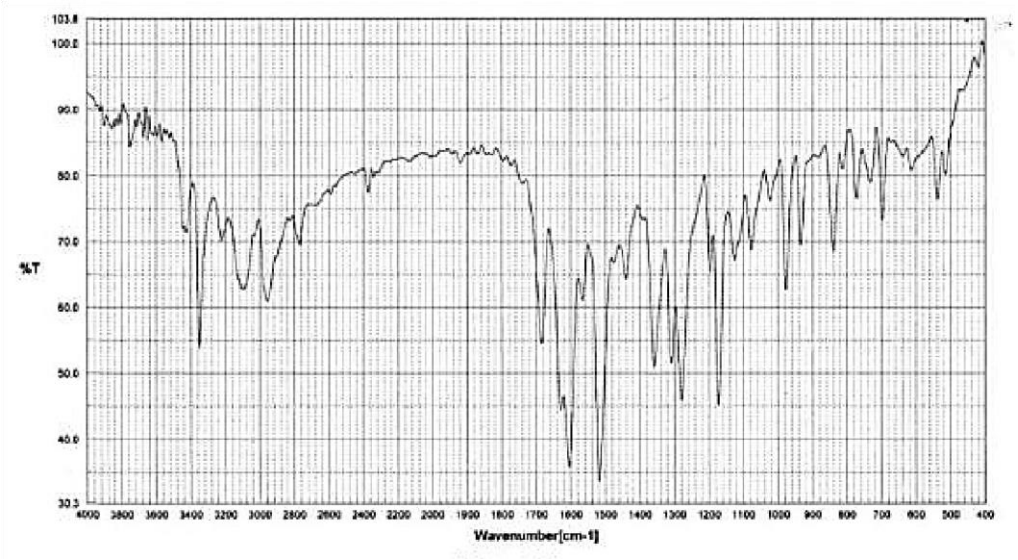


الشكل**IV-8** طيف الطنين النووي لكربون **^{13}C** للمركب (3)

من خلال دراسة **FTIR** (الشكل**IV-9)** للمركب (3) يتبين ظهور عصابات الإمتصاص المميزة للروابط (**C=N:**

1684.5; C-O: 1172.5 cm^{-1}) في حلقة الاوكزاديازول، إظافة لعصابة الإمتصاص المميزة لمجموعة التيول عند

.12790.2 cm^{-1}



الشكل**IV-9** طيف الإمتصاص للأشعة تحت الحمراء للمركب (**3**).

المركب (3) قليل الذوبان في المذيبات الشائعة **CH_3-CL,$CHCL_2$** بينما يذوب بسهولة في **DMSO.**

المرحلة الثالثة :

إصطناع مركبين

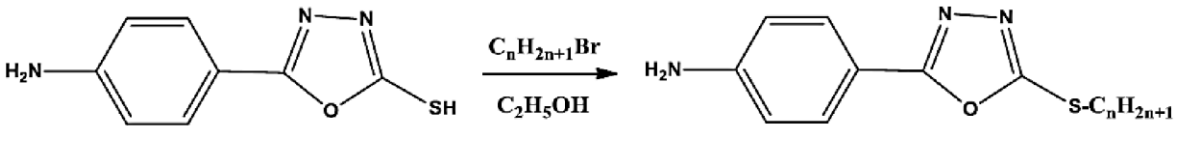
4-[5- ايتيل تيو (اوكساديازول-1.3.4 -ايل -2] الأنلين

(4a)،-4 [**5-(ethylthio)-1.3.4 oxadiazole-2-yl**] **aniline**

4-[5 -بوتيل تيو(اوكساديازول-1.3.4 -ايل -2] الأنلين

(4b)،-4 [**5-(butylthio)-1.3.4 oxadiazole-2-yl**] **aniline**

يوضح المخطط التالي التفاعل الحاصل لإنتاج المركبين :



(3)

(4a), n= 3

(4b), n=4

تستبدل في هذه المرحلة مجموعة الألكيل (إيتيل أو بوتيل) بذرة هيدروجين زمرة التيول بواسطة 1- بروم الألكيل في وسط قاعدي من **KOH**. يختلف طيف **^{1}H-RMN** للمركب) (**IV-a**) (الشكل**10-IV**) عن طيف **^{1}H-RMN** للمركب

(3) بظهور القمم العائدة لبروتونات مجموعة الإيتيل عند **ð (CH_2) = 3.21-327 ppm,) = 1.36-139 ð(CH**

و كذلك الأمر بالنسبة لطيف **^{1}H-RMN** للمركب) (**IV-b**) **(** الشكل **11-IV**) الذي يبين وجود القمم العائدة لبروتونات مجموعة البوتيل التي تظهر بالترتيب التالي :

δ 0.87-0.91 (t, 3H; H-12), 1.38-1.43 (q, 2H; H-11), 1.68-1.72 (q, 2H; H-10), 3.22-3.25

(t, 2H; H-9)

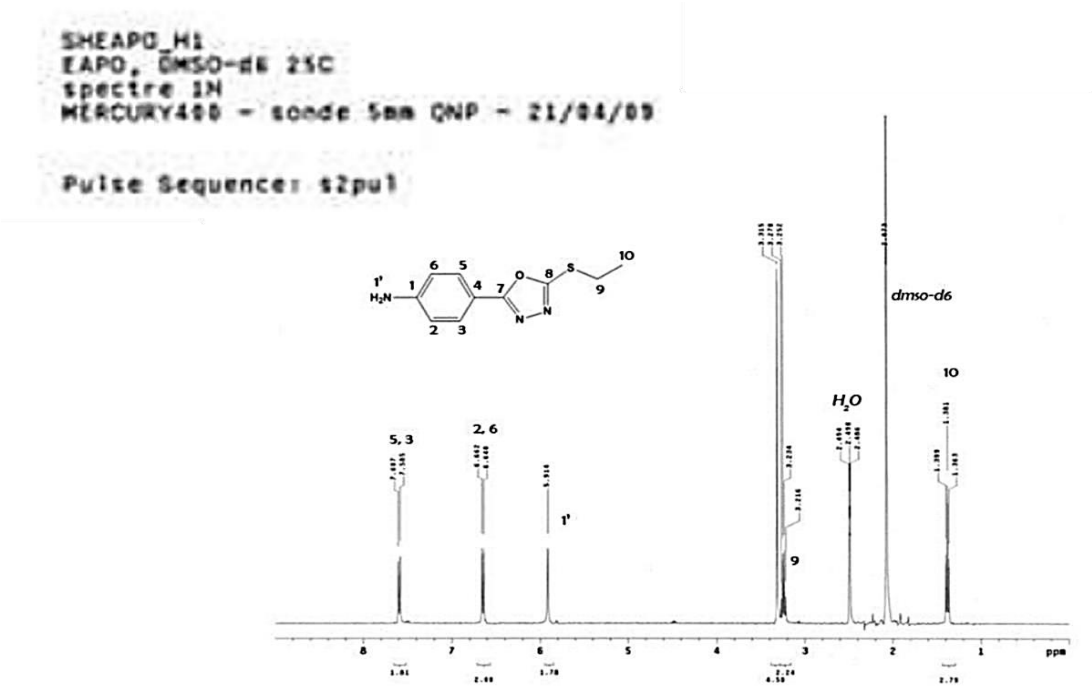
يظهرهذا الاختلاف جليا في طيف **^{13}C - RMN** للمركب **(IV-a)** (الشكل **12-IV**) :

1- يظهر القسم العائد لكل من CH_3 وCH_2 عند 14.9 و 26.6 ppm على الترتيب

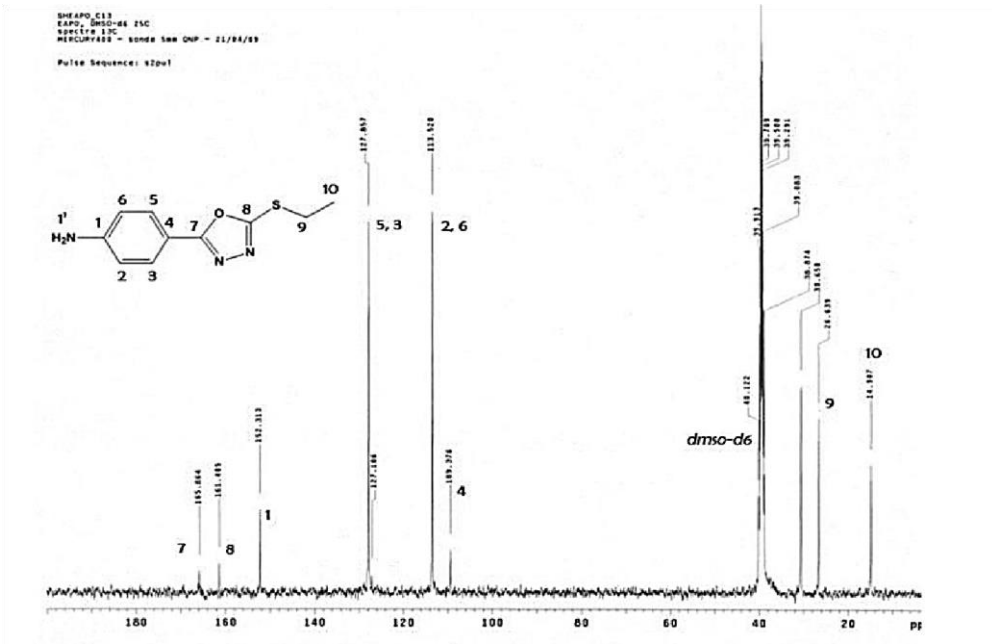
2- وظهور القمم العائدة لكربونات مجموعة البوتيل في طيف ^{13}C - RMN للمركب (4b) الشكل (IV-13)

ذات قيم الانزياحات التالية :

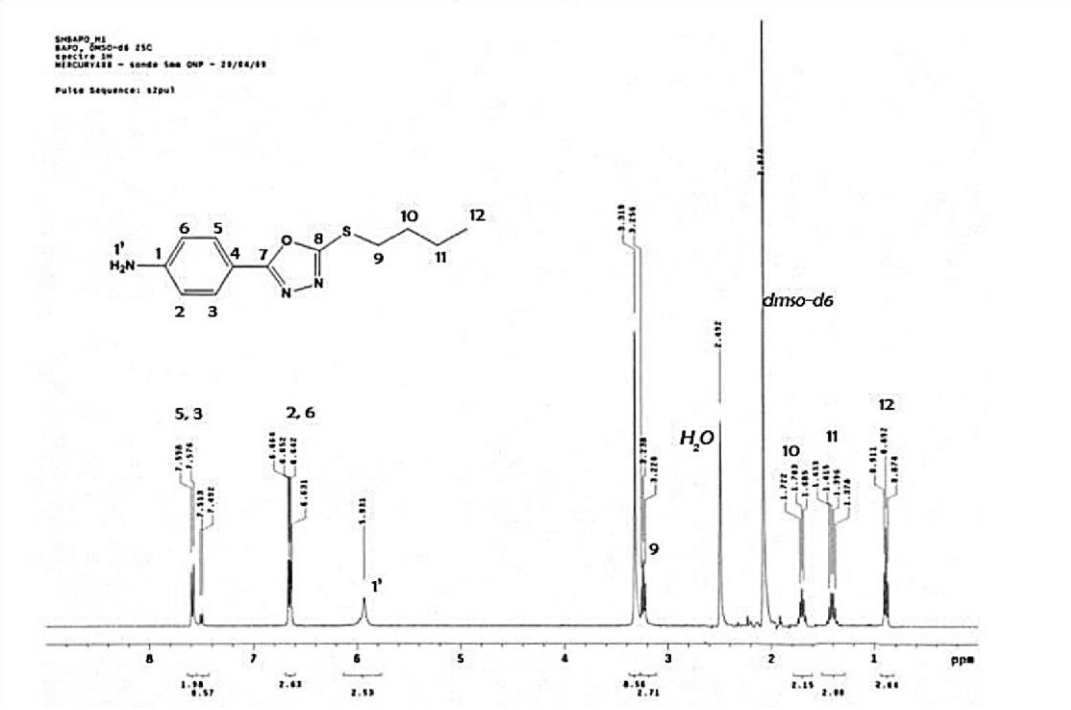
δ 13.32 (1C; C-12), 20.98 (1C; C-11), 31.07 (1C; C-10), 31.75 (1C; C-.9)



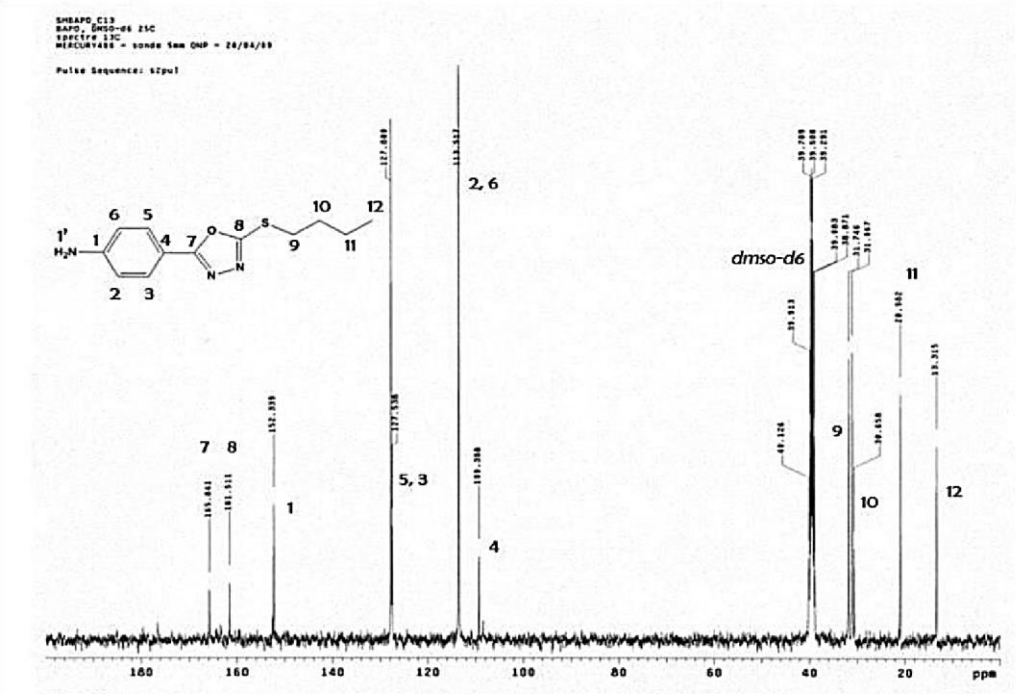
الشكل**IV-10** طيف الطنين النووي المغناطيسي لبروتون الهيدروجينH^1 للمركب (**IV-a**)



الشكل**IV-11** طيف الطنين النووي المغناطيسي لبروتون الهيدروجين^1 H للمركب (**IV-b**)



الشكل**IV-12** طيف الطنين النووي لكربون C^{13} للمركب (**4a**)



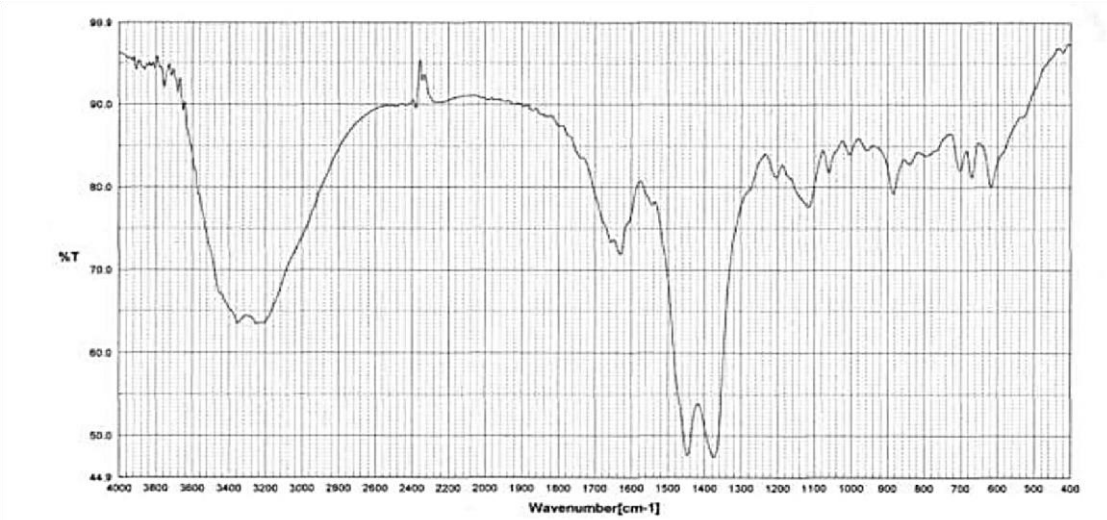
الشكل**IV-13** طيف الطنين النووي لكربون C^{13} للمركب (**VI-b**)

ويعزى سبب إرتفاع درجة إنصهار المركب (**VI-b**) عن درجة انصهار المركب (**VI-a**) نتيجة لازدياد طول سلسلة الألكيل المستبدلة في مجموعة التيول درجة حرارة انصهار المركب**VI-a** 240^0-244^0 و درجة حرارة

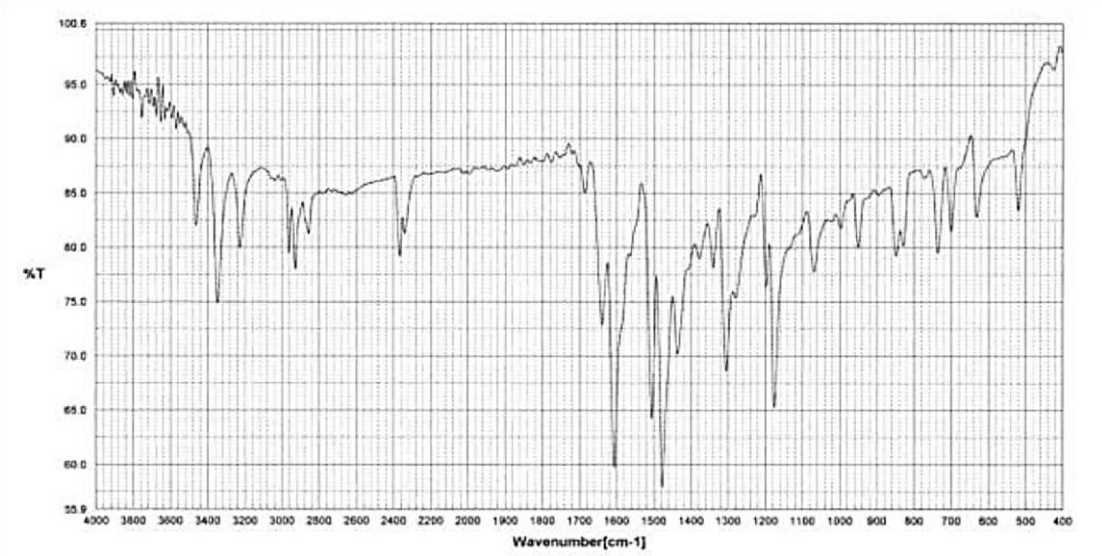
إنصهار المركب **IV-b** (**140^0-142^0**) ويؤكد طيفا **FTIR** للمركبين **(IV-a),** (**IV-b**) (الشكل**IV-15**) (الشكل**IV-16)** على الترتيب , تشكل

المركبين بظهور عصابة الإمتصاص المميزة لمجموعة الإيتيل في (**VI-a**) عند **2960 cm^{-1}** , ولمجموعة البوتيل في

(**IV--b**) عند المجال **2857.02 cm^{-1} 2961.16 cm^{1}**.



الشكل**IV-14** طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء للمركب (**IV-a**)



الشكل**IV-15** طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء للمركب (IV- b)

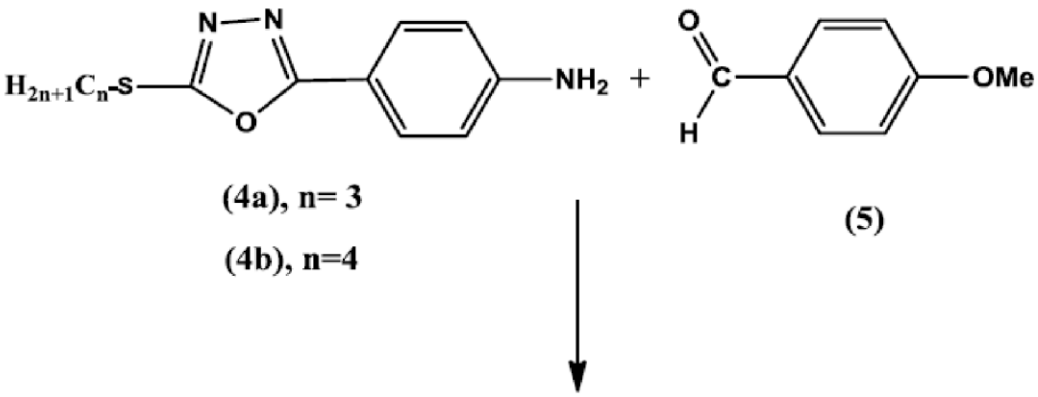
المرحلة الرابعة:

إصطناع البلورة السائلة **(VI- a)** و**(VI-b**)

1-[4-methoxy benzylidene amino]-4-[2-ethylthio-1,3,4-oxadiazole-5-yl] benzene (**VI** -a)

1-[4-methoxy benzylidene amino]-4-[2-butylthio-1,3,4-oxadiazole-5-yl] benzene (6b)

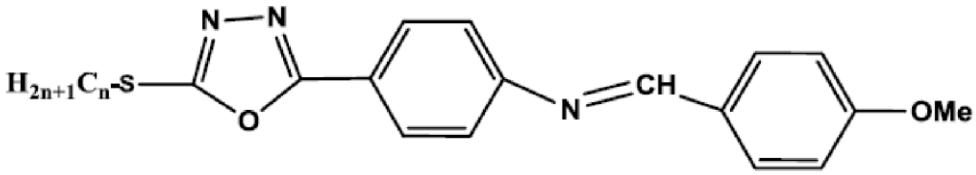
يبين المخطط المبين أدناه التفاعل الحاصل لإنتاج المركبين (6a) **و** (6b)



(4a), n= 3

(4b), n=4

(5)

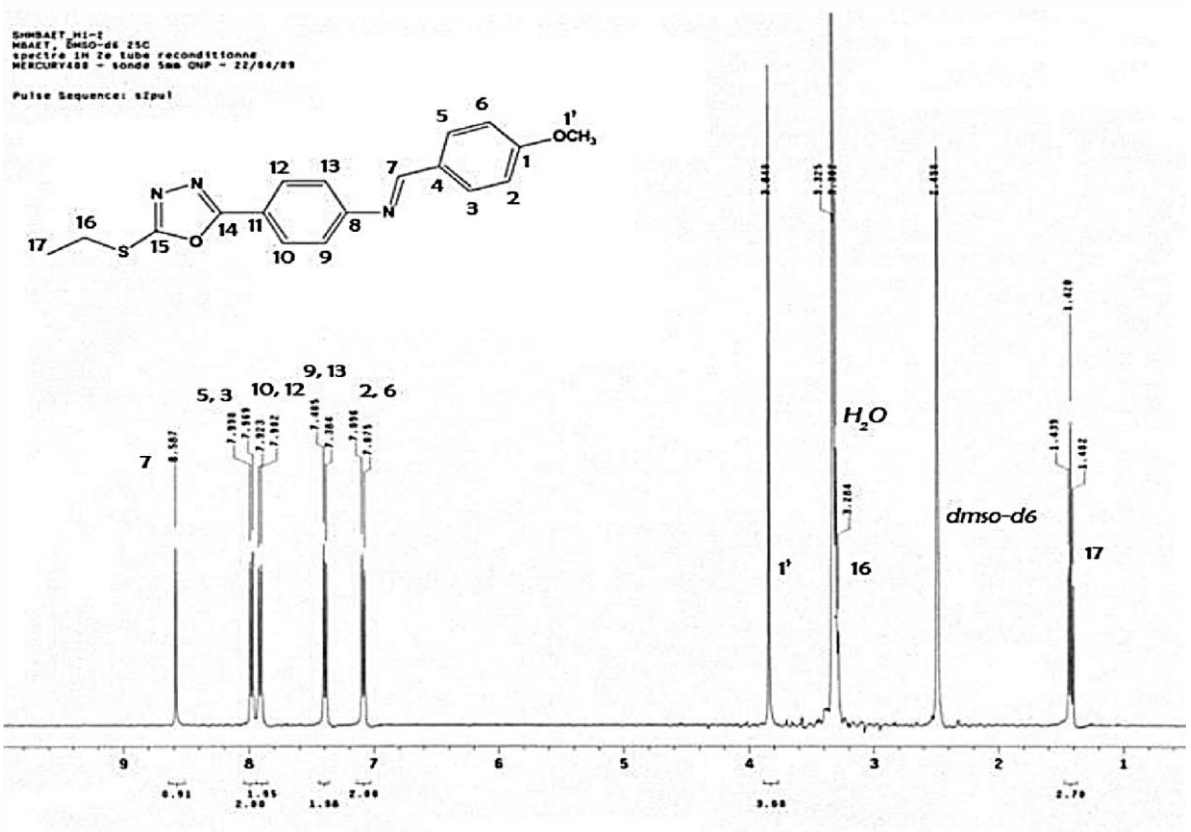


(6a), n= 3

(6b), n=4

تتشكل البلورة السائلة من تفاعل المركب (**IV a**) أو (**IV b**) مع مركب **p-methoxy benzal dehyde** حيث يتشكل في هذه المرحلة أساس شيف **Schiff base** الناتج من تفاعل تكاثف الزمرة الأمينية في المركب (**IV- a**) أو (**IV- b**) مع الزمرة الألدهيدية في المركب **(p-methoxy benzal dehyde)** بوجود وسط حمضي من حمض الخل الثلجي .

يتضح من طيف **H-RMN"** للمركب (**VI a**) (الشكل**16-IV**) تشكل زمرة الأمين عند بشكل قمة أحادية, إضافة لظهور القمة العائدة لبروتونات مجموعة و**OCH_3** عند**84.3 ppm** وبروتينات الحلقة العطرية الخاصة بالمركب (p-**methoxy benzal dehyde)** بشكل تضاعفية عند **. δ =7.07-7.09,7.90-7.92 ppm** =**.δ = 8.58 ppm**



الشكل**IV-16** طيف الطنين النووي المغناطيسي لبروتون الهيدروجين للمركب للمركب (**VI-a**)

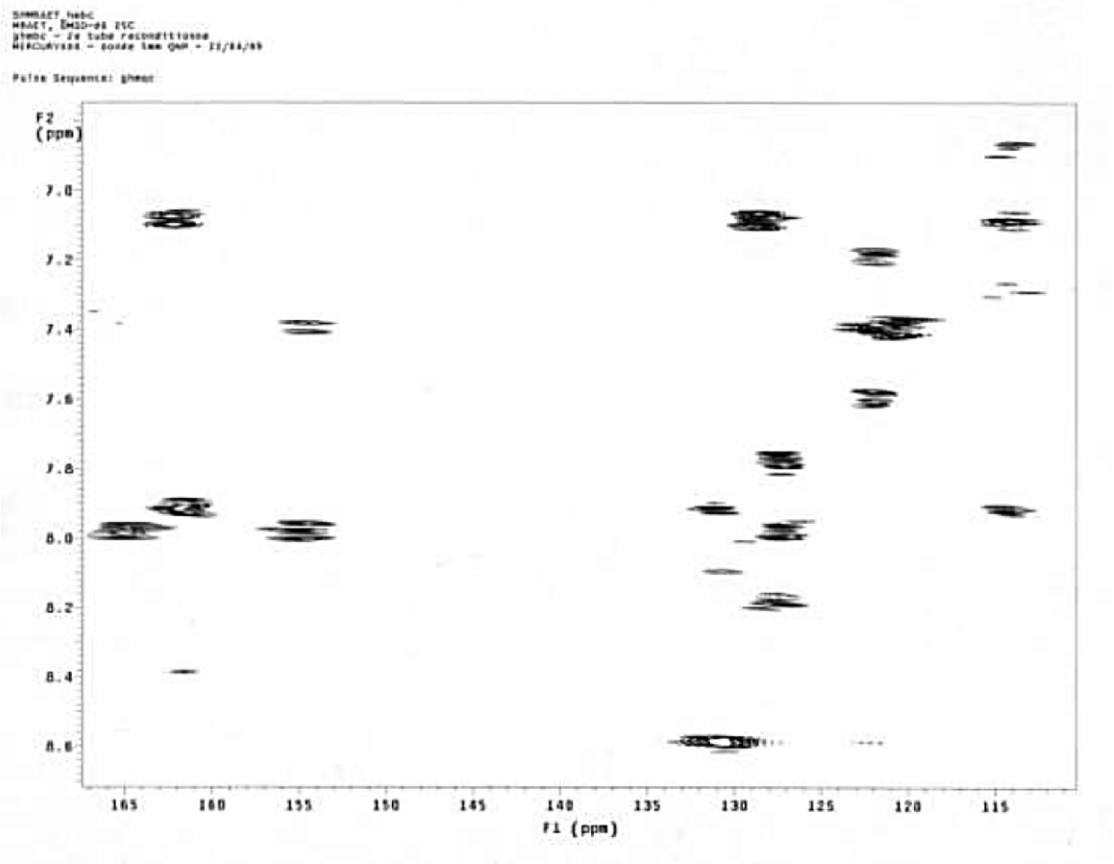
ولتأكيد بنية المركب (**VI-a**) لابدّ من دراسة طيف **^{13}C-RMN** (الشكل –**VI-a**) والذي يدل على وجود قمة أحادية عائدة لكربون زمرة الأمين **CH-N** عند **130.87ppm**, وظهور قمم الامتصاص العائدة لكربون مجموعة الميتوكسي وكربونات الحلقة العطرية الخاصة بالمركب (5) عند **55.46 ppm** و **161.48.-114.36 ppm** على الترتيب ولكن

وبسبب تراكب إشارات الإمتصاص في طيف **^{13}C-RMN** للمركب (**VI-a**) الأمر الذي ربما يعطي مدلول خاطئ عن موقع كربون مجموعة الأمين وبالتالي لتأكيد بنية المركب (**VI-a**) تم اللجوء إلى إستخدام تقنية مطيافية الطنين النووي المغناطيسي ثنائية البعد **HMQC** لإثبات النتيجة التي تم توقعها عن بنية المركب (**VI-a**).

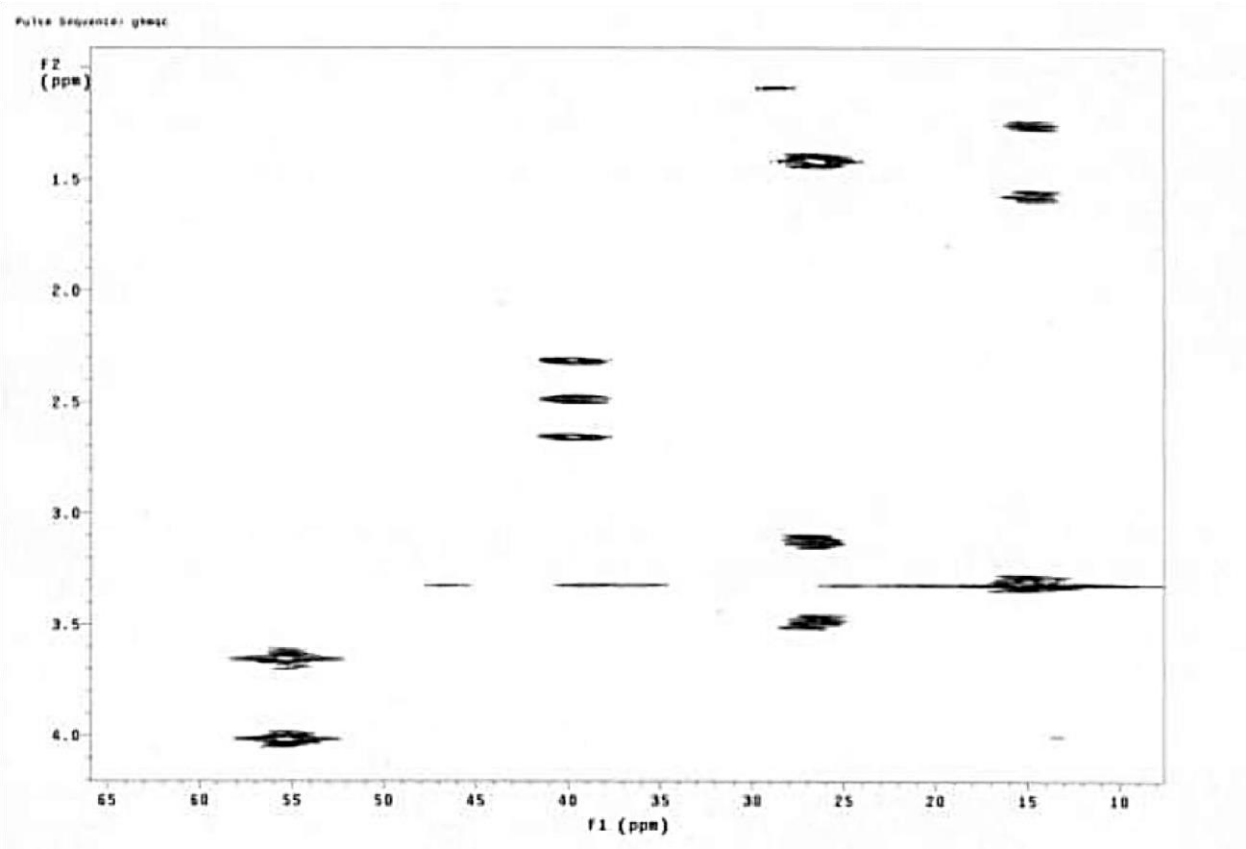
يوضح طيف **HMQC-RMN** (الشكل**IV-17**) تشكل زمرة الإيمين , من وجود علاقة متبادلة (**correlation**) بين بروتون زمرة الأمين والذي يظهر عند **δ = 8.58 ppm** في طيف**^{1}H-RMN** للمركب (**VI-a ، VI-b**), مع ذرة

الكربون المنتمي لها والتي تظهر عند القيمة **130.87 ppm** في طيف**^{13}C-RMN**. هذه العلاقة المتبادلة يشار إليها

بنقطة إلتقاء قيم الانزياح الكيميائي. وتوضح باقي نقاط الالتقاء في طيف **HMQC-RMN** (الشكل**IV-16**) إضافة للشكل (الشكل**IV-17**) تطابق البنية المقترحة للمركب (**VI-a**) مع المعطيات الطيفية السابقة.

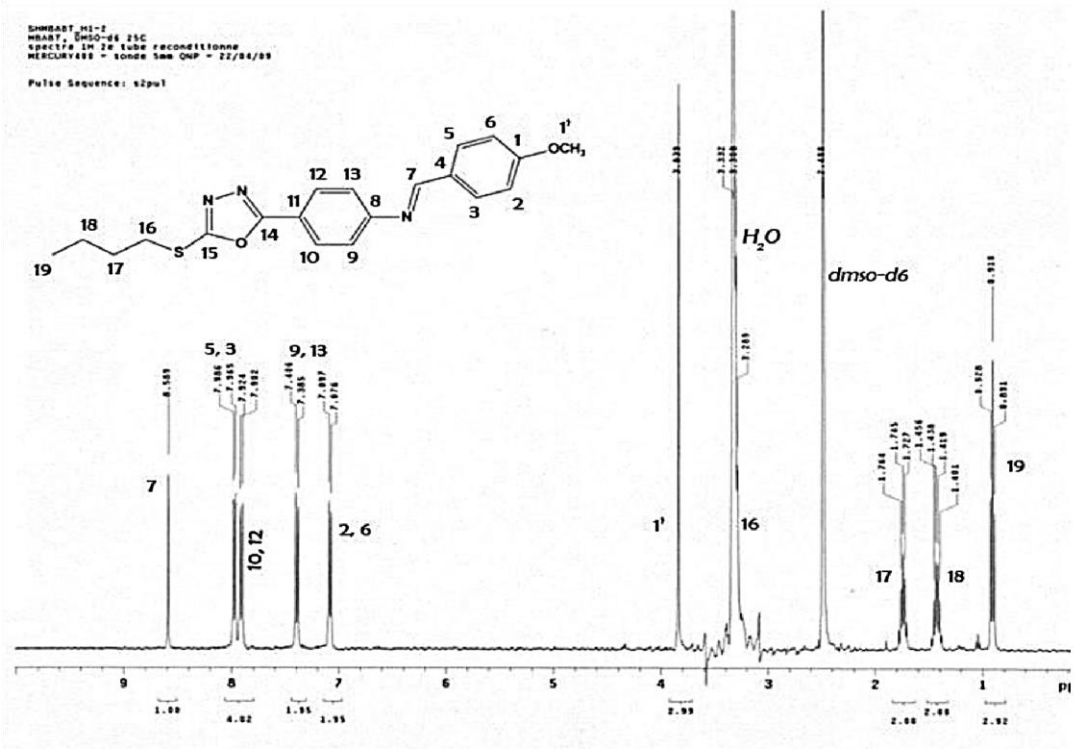


الشكل**IV-17** يوضح نقاط الالتقاء في طيف **HMQC-RMN** للمركب **(6a)**

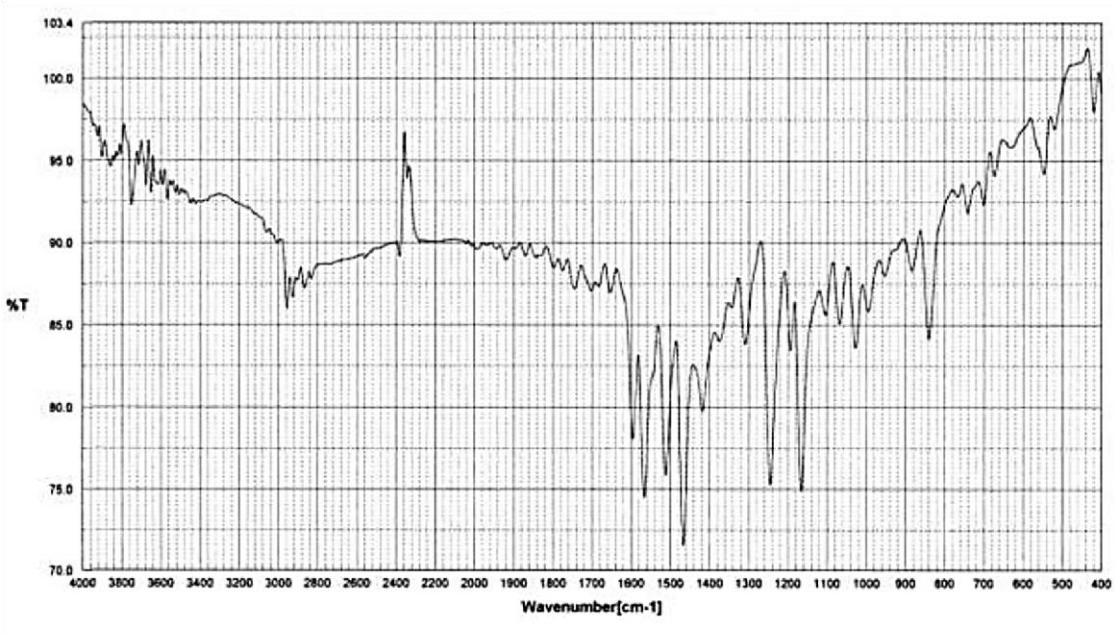


الشكل**IV-18** يوضح نقاط الالتقاء في طيف **HMQC-RMN** للمركب **(VI-b)**

بالنسبة للمركب (**VI-b**) يتضح من طيف **^{1}H-RMN** (الشكل**IV-20**) تشكل زمرة الإيمين عند **δ= 8.58 ppm** بشكل قمة أحادية إضافة لظهور قمة العائدة لبروتونات مجموعة الميتوكسي **OCH_3** عند **3.84 ppm** ولبروتونات الحلقة العطرية الخاصة بالمركب (5) بشكل تضاعفية عند **δ = 7.07. 7.09.7.90.7.92 . ppm 6** , وتمّ التأكيد على ذلك من خلال تفسير طيف **^{13}C-RMN** للمركب (6**a**) (الشكل**IV-19**) بوجود قمة أحادية عائدة لكربون زمرة الأمين **CH=N** عند **161.51 ppm**, ظهور قمم الإمتصاص العائدة لكربون مجموعة الميتوكسي وكربونات الحلقة العطرية الخاصة بالمركب (5) عند 55.48 و **114.38-130. 89 ppm** على الترتيب. كما يستدل على البنية المقترحة للبلورة السائلة (**VI-b**) من دراسة طيف **FTIR** (الشكل**IV-19**), والذي يلحظ منه إختفاء عصابة الإمتصاص المميزة لزمرة الأمين الأولي العائدة للمركب (IV-**b**), وظهور عصابة الإمتصاص المميزة لكل من مجموعة الأمين ومجموعة الميتوكسي عند 1594.8 و**1244.8 cm^{-1}** على الترتيب.



الشكل**IV-19** طيف الطنين النووي المغناطيسي لبروتون الهيدروجين للمركب للمركب VI-b



الشكل **IV -20** طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء للمركب (VI-b)

يمكن تفسير ارتفاع درجة انصهار البلورة السائلة (**VI-a**) مقارنة بدرجة إنصهار المركب (**IV-a**) نتيجة ازدياد عدد الحلقات العطرية إضافة لوجود الترافق في البنية الكيميائية **(Wang & Zhou.2004) [1]**.

يلخص الجدول (**IV**-1) المعطيات الطيفية للمركبات المصنعة وفق مطيافية تحت الحمراء ومطيافية الطنين االنووي المغنطيسي بحيث قارنا القيم الواردة في الجدول مع معطيات النظرية (2009 **pretch et ,al**) **[2] .**

2-IV الدراسة بواسطة DSC

من الممكن تحديد درجات حرارة الإنتقال من الطور الصلب إلى الطور الخيطي ومن الطور الخيطي إلى الطور السائل بالاعتماد على قياسات **DSC** .

أستخدم في هذه الدراسة جهاز المسح الحراري التفاضلي ذو الطراز 7- **PERKTN DSC ELMER** مجهز بوحدة تحليل **TADS (Thermal Analysis Dated Station)** وسرعة تسخين قدرها **20 ^{0}C min^{-1}** حراري

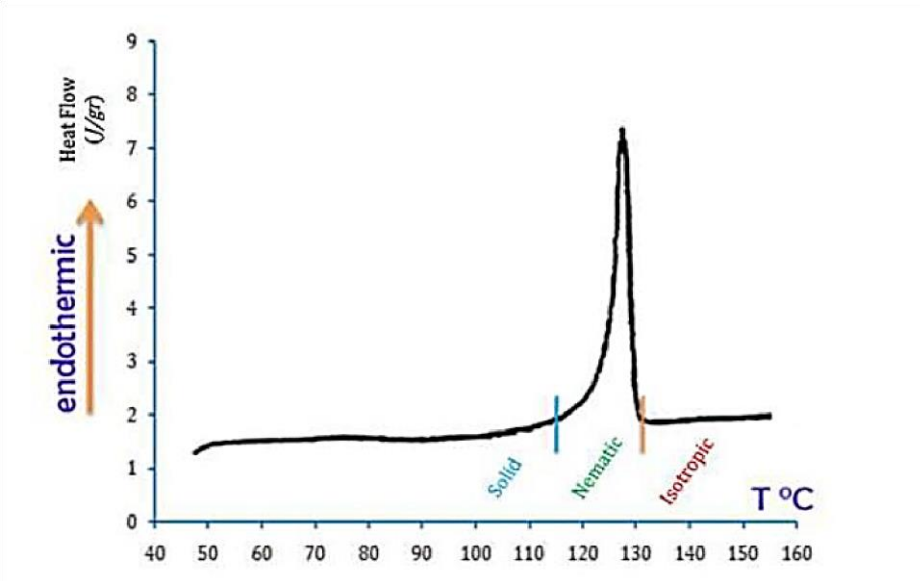
إستلزمت الدراسة **4mg** من البلورة السائلة (VI-a) وحصلنا على النتائج التالية:

درجة حرارة الإنتقال من الطور الصلب إلى الطور الخيطي (S -N) للمركب -VI) : C^0

(a 116 درجة حرارة الإنتقال من الطور الخيطي إلى طور السائل الإيزوتروبي (N – 1)

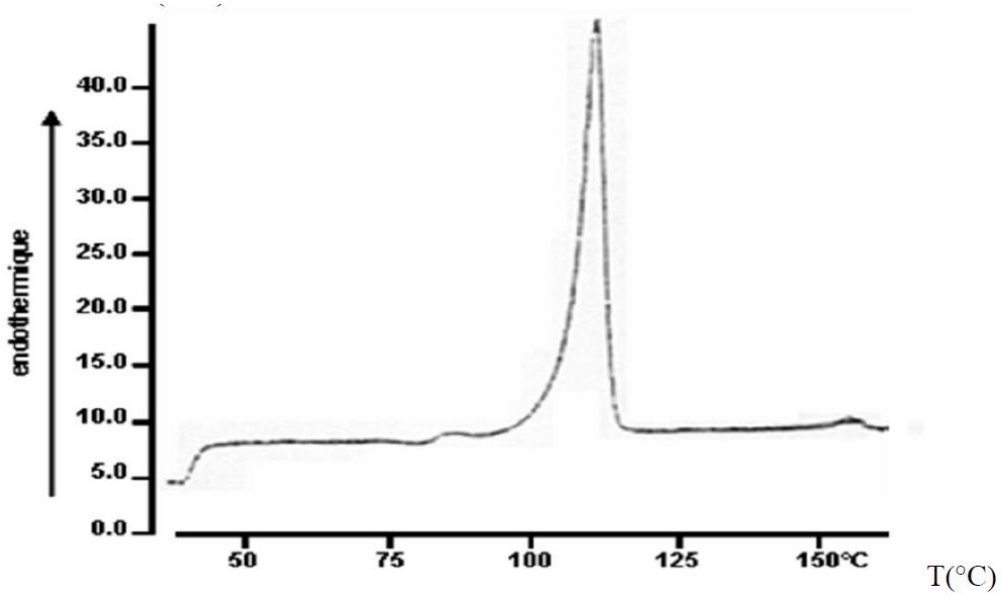
132 ^{0}C

يبين (الشكل**21-IV**) منحنى ترموغرام DSC thermogramme لمادة البلور السائل (**VI-a**)

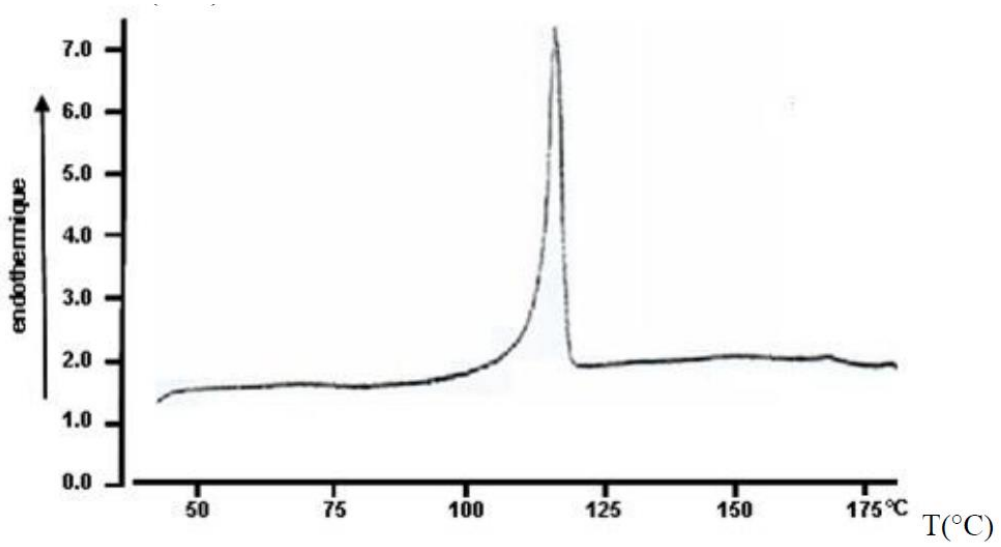


الشكل**21-IV** منحنى لمادة **DSC** البلور السائل (VI-a)

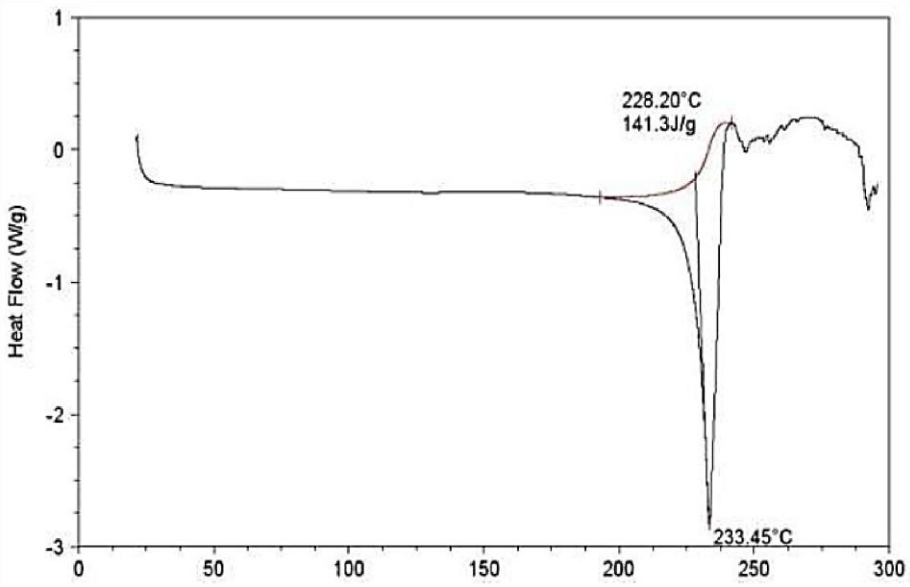
وأما بالنسبة للمركبات الاولية (2) - (3) فتبين الاشكال **22-IV** الى **29-IV** منحنيات **DSC** للمركبات (2)-(3) على الترتيب والتي تبين الإنتقال الحراري من الصلب الى السائل.



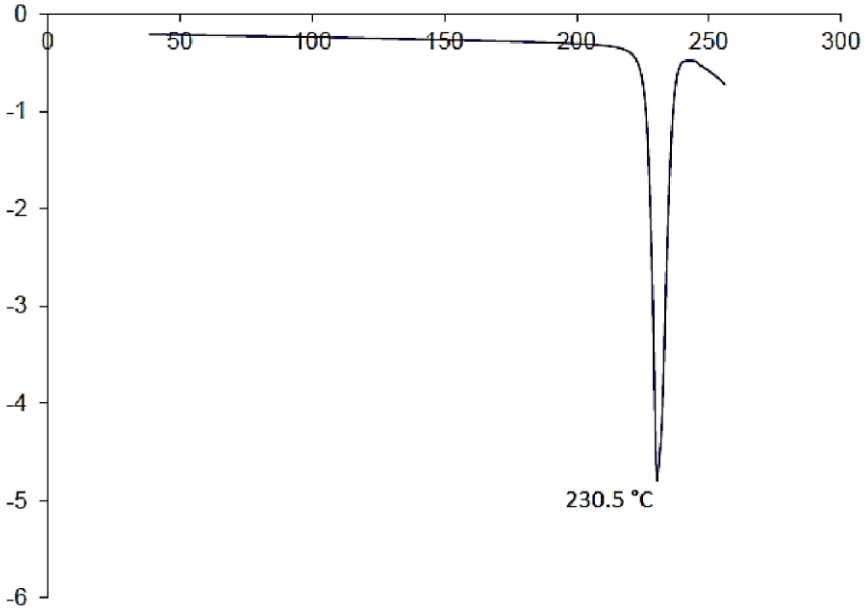
الشكل**IV-22** منحنى لمادة **DSC** البلور السائل (**VI-b**)



الشكل**IV-23** منحنى لمادة **DSC** البلور السائل للمزيج



الشكل**IV-24** منحنى **DSC** للمركب (**VI-a**)



الشكل**IV-25** منحنى **DSC** للمركب (**VI-b**)

الجداول**IV-1** جدول يلخص مقارنة درجات الحرارة الإنتقالية في الأطوار الثلاثة عن طريق **DSC**

	Solide -Nématique		Nématique -Isotropique	
	DSC	Microscopie	DSC	Microscopie
المركب الاول VI-a	112	112	155	155
المركب الثاني VI-b	111	111	152	152
المزيج	110	110	149	151

IV -3-الدراسة الكروموتوغرافية للمركبين (VI-a) (VI-b)

تتمثل الدراسة الكروموتوغرافية من خلال نتائجها في الدراسة الحرارية والترموديناميكية.

IV-4 الدراسة الحرارية

دراسة تابعية معامل السعة ln(Vg) لمقلوب درجة الحرارة :

تقوم هذه الدراسة على معرفة تغيرات حجم الاستبقاء النوعي (**Vg**) ويعرّف بأنه حجم الغاز الحامل المار عبر العمود خلال زمن الاستبقاء للمكون المعطى في شروط عيارية كتابع لمقلوب درجة الحرارة وفق المعادلات التالية : [8]

$$\ln(K') = f(1/T)$$
$$\ln(V_g) = f(1/T)$$

تحسب قيم **Vg** مقدرة بواحدة ($\mathbf{Cm^3 .gr^{-1} K^{-1}}$) عند درجات الحرارة المختلفة باستخدام المعادلة الآتية:

$$V_g = (V_N/w_s) \times (273/T_C)$$

حيث **Ws** وزن الطور الثابت داخل

العمود **T_c** درجة حرارة العمود.

V_N حجم الاستبقاء الصافي **net retention Volume**, والذي يحسب من المعادلة :

$$V_N = J.V'_R = J.t'_R.D_S$$

J معامل تصحيح الانضغاطية للطور المتحرك, ويمكن حسابه من المعادلة :

$$J = \frac{3}{2}.\left[\frac{\left(\frac{P_e}{P_s}\right)^2 - 1}{\left(\frac{P_e}{P_s}\right)^3 - 1}\right]$$

Ps الضغط الخارج من العمود, **Pe** الضغط عند مدخل العمود مقدراً بواحدة **psi**.

$$t'_R = t_R - t_0$$

t_R زمن الإستبقاء للمادة المدروسة

T_0 زمن الإستبقاء للطور المتحرك المرجعي

تمكن دراسة تغيرات لوغاريتم حجم الاستبقاء النوعي($\ln (V_g)$ لبعض الحلالات المختارة كتابع لمقلوب درجة الحرارة المطلقة (والتي تسمى مخططات **Van 't Hoff**), من الحصول على درجات حرارة الإنتقالات الطورية للطور الثابت (مادة البلور السائل). وتوضح الجداول **(2)** و **(3)** (أنظر الملحق) تغيرات لوغاريتم حجم الاستبقاء النوعي ($\ln(V_g)$

لبعض الحلالات المختارة كتابع لمقلوب درجة الحرارة المطلقة في أطوار البلور السائل المختلفة. توضح الاشكال **31-IV -37-IV** للمزيج المحضر ذالك من خلال الانتقالات الطورية التالية لطور الثابت: صلب خيطي(**Nematic – Solid**) ,

خيطي سائل (**Liquid – Nematic**) .

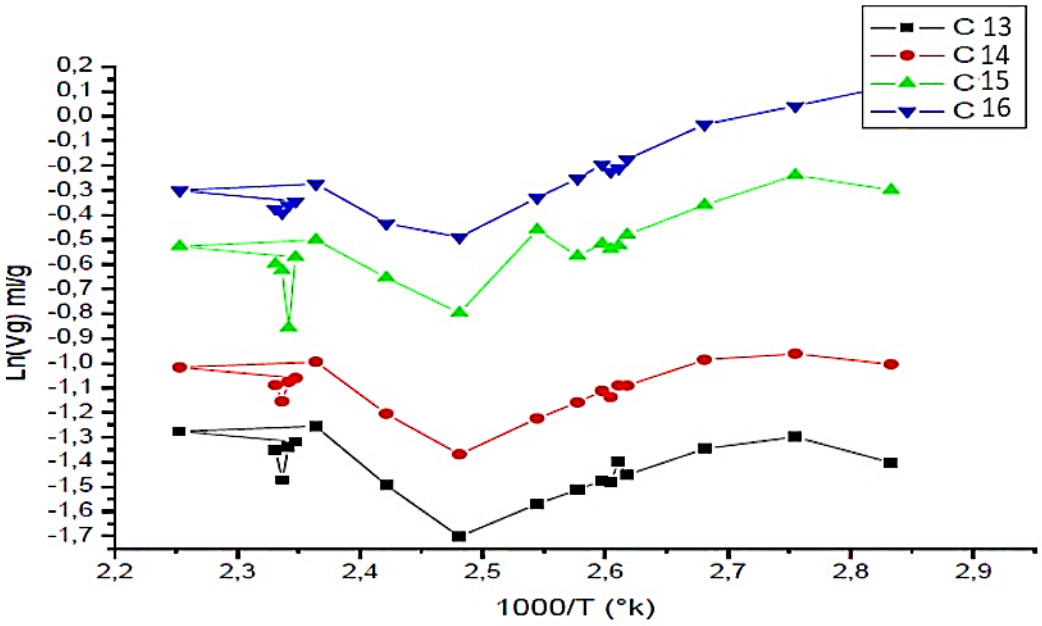
إن دراسة مقارنة درجات الحرارة الإنتقالية لكل من الميزوجينات كل على حدة وفي الطور الثالث في حالة المزيج كما هو موضح في البيانات أسفله :

في الطورالأول كما هو موضح في (الشكل**26-IV**) عند درجة الحرارة 112^0 ضعف في الطور الصلب إلى الطور النيماتيكي ويكون أكثر وضوحاً عند 155^0، عند التحول من الطور النيماتيكي إلى الطور الإيزوتروبي .

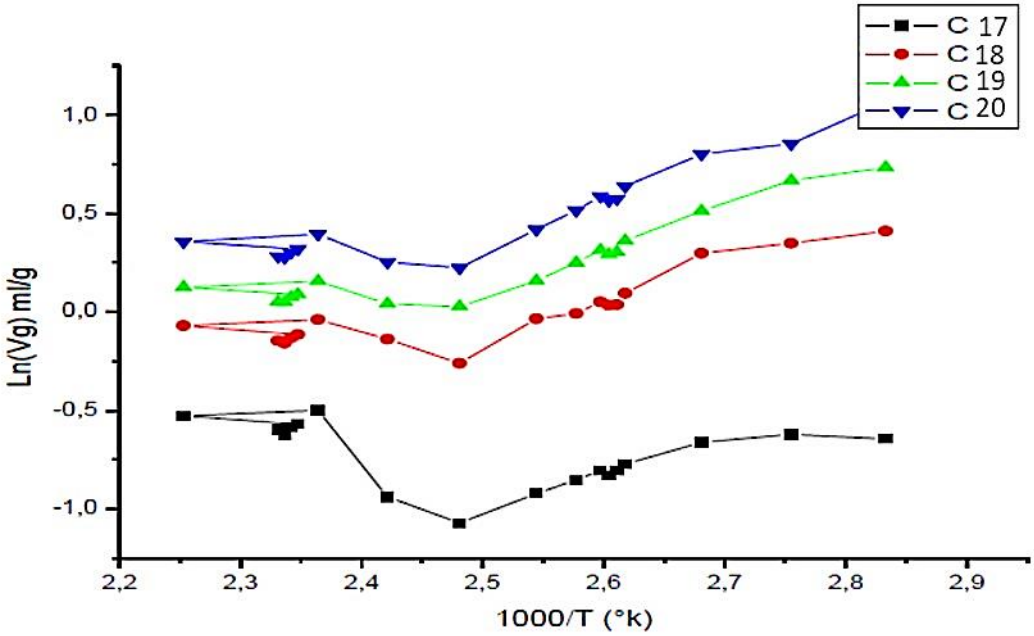
الطور الثاني (الشكل**28-IV**) عند 131^0 يدل تحول من الطور الصلب إلى الطور النيماتيكي وعند 155^0 يدل على التحول من الطور النيماتيكي إلى الطور الإيزوتروبي .

الطور الثالث (الشكل**29-IV**) وهو طور المزيج نلاحظ انه عند 111^0 من الطور الصلب إلى الطور النيماتيكي وعند 152^0 التحول من الطور النيماتيكي إلى الطور الإيزوتروبي .

الاشكال 26-IV و 27-IV توضح امثلة للمركب VI-a تغيرات -lnVg بدلالة مقلوب درجة الحرارة

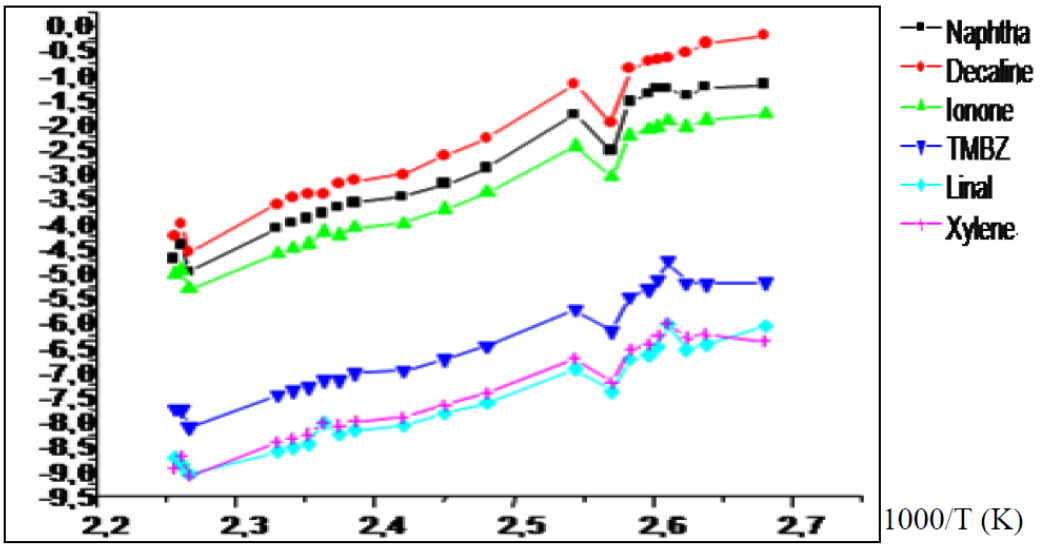


الشكلIV-26 تغيرات Ln(Vg) = f (1000/T) للمركب VI-a

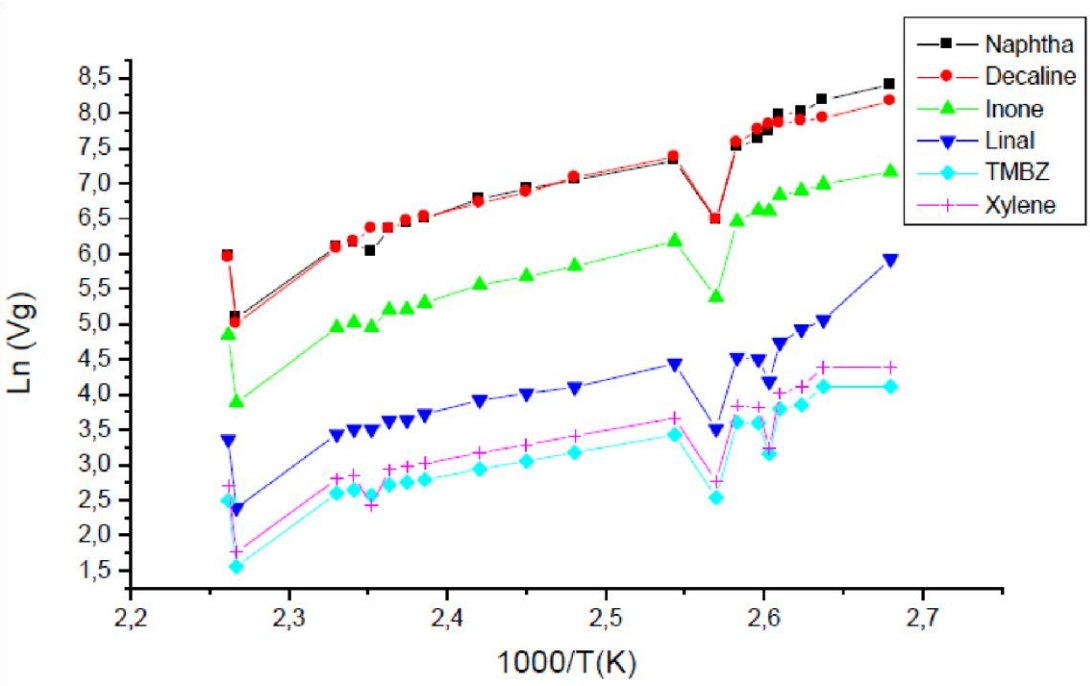


الشكلIV-27 تغيرات $Ln(IV_g) = f\ (1000/T)$ للمركب VI-a

والاشكال IV-28 و IV-29 توضح امثلة للمركب VI-b وللمزيج تغيرات -lnVg بدلالة مقلوب درجة الحرارة



الشكلIV-28 تغيرات $Ln(IV_g) = f\ (1000/T)$ للمركب VI-b



الشكلIV-29 تغيرات $Ln(IV_g) = f\ (1000/T)$ للمزيج.

IV -5 الدراسة التيرموديناميكية

يمكن إستخلاص النتائج التالية من دراستنا للأ لكانات ان كل زيادة في درجة الحرارة تؤدي إلى الزيادة في معامل النشاط أي أن معامل النشاط في الطور الإيزوتروبي أقل من النيماتيكي وأكثر في الطور الصلب.

في درجة حرارة ثابتة معامل النشاط يتزايد مع تزايد عدد ذرات الكربون في السلسلة المتجانسة :

- عند 111^0 نلاحظ إنكسار واضح لدرجة الحرارة في الطور النيماتيكي
- عند 155^0 نلاحظ إنكسار أخر في االطور الصلب إلى الطور النيماتيكي
- عند 155^0 نلاحظ إنكسار واضح في درجة الحرارة في الطور النيماتيكي إلى الطور إيزوتروبي كذالك يوجد إنكسار غير واضح في درجة 131^0 في الطور الصلب إلى الطور النيماتيكي
- عند 155^0 يوجد إنكسار واضح في الطور النيماتيكي إلى الإيزوتروبي ويوجد إنكسار أقل وضوح في 111^0.

إن الألكانات الخطية توضح أقصى قدرة على التفاعل من الكريستال السائل وتتركز دراستنا على الأنتالبي والأنتروبي والجدولين جداول2-IV و جداول5-IV يوضحان النتائج كالتالي :

جداول**2-IV** : جدول يلخص قيم الانتروبي والأنتالبي للالكانات في الطور الأول والثاني

الالكانات	المركب الثاني IV-b				المركب الاول IV-a			
	ايزوتربيك		نيماتيك		ايزوتربيك		نيماتيك	
	ΔH^E	ΔS^E	ΔH^E	ΔS^E	ΔH^E	ΔS^E	ΔH^E	ΔS^E
	KJ/mol	J/mol.k	KJ/mol	J/mol.k	KJ/mol	J/mol.k	KJ/mol	J/mol.k
C13	4.15	19.6	0.4	20.1	0.5	29.2	0.25	28.55
C14	4.00	19.3	0.37	19.9	0.7	29.1	0.23	28.84
C15	4.1	18.3	0.44	19.1	0.8	29.60	0.27	29.20
C16	4.09	20.3	0.5	20.2	0.85	30.8	0.47	29.60
C17	3.07	20.3	0.4	20.4	0.77	30.2	0.19	30.20
C18	3.6	18.4	0.29	19.1	0.49	29.4	-0.09	29.90
C19	3.6	19.8	0.33	20.5	0.64	30.00	0.07	30.46
C20	3.5	19.9	0.31	20.6	0.71	30.1	0.09	30.51

جدول**IV-3** : نتائج قيم الانتروبي والانتالبي للالكانات (المزيج)

	ايزوتربيك		**نيماتيك**	
	ΔH^E KJ/mol	**ΔS^E J/mol.k**	**ΔH^E KJ/mol**	**ΔS^E J/mol.k**
C13	**0.5**	**19.6**	**0.4**	**20.1**
C14	**0.7**	**19.3**	**0.37**	**19.9**
C15	**0.8**	**18.3**	**0.44**	**19.1**
C16	**0.85**	**20.3**	**0.5**	**20.2**
C17	**0.77**	**20.3**	**0.4**	**20.4**
C18	**0.49**	**18.4**	**0.29**	**19.1**
C19	**0.64**	**19.8**	**0.33**	**20.5**
C20	**0.71**	**19.9**	**0.31**	**20.6**

في ثلاثة أطوار الموضحة في الجدولين جداول4-IV وجداول5-IV أظهرت نتائج إيجابية وله ظاهرة إيندوثيرم وتكون أكبر في الميزوفاس من الايزوتروب لأن ترتيب الذرات في الميزوفاس أكبر من الإيزوتروب وبالتالي عدم إنحلالها يطلق طاقة أكبر.

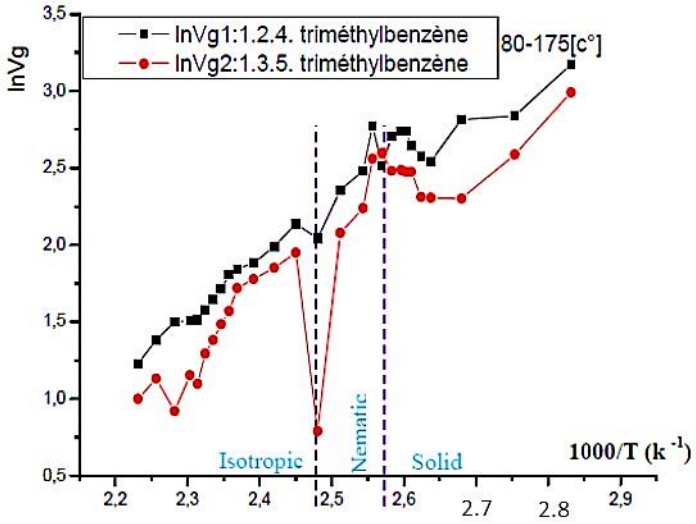
جداول**4-IV** : تغيرات قيم الطاقة الحرة **ΔG^E(kj/mol)** للالكانات للطور الأول والثاني

	المركب الثاني VI-b						المركب الاول VI-a					
T(^{0}c)	**120**	**130**	**140**	**150**	**155**	**160**	**120**	**130**	**140**	**152**	**155**	**160**
C13	-3.56	-376	-395	-415	-8.21	-831	-10..97	-11.26	-11.56	-11.91	-11.98	-12.12
C14	-3.56	-3.76	-3.95	-414	-8.16	-8.26	-10.74	-11.03	-11.32	-11.67	-12.13	-12.27
C15	-3.24	-3.43	-3.62	-3.81	-7.74	-7.84	-10.79	-11.09	-11.38	-11.74	-12.23	-12.38
C16	-3.85	-4.06	-4.26	-4.46	-8.14	-8.24	-11.29	-11.60	-11.91	-12.28	-12.22	-12.37
C17	-4.22	-4.43	-4.63	-4.83	-8.19	-8.29	-11.22	-11.53	-11.83	-12.20	-12.74	-12.89
C18	-363	-3.82	-4.00	-4.18	-7.90	-8.00	-10.94	-11.23	-11.52	-11.87	-12.89	-13.03
C19	-4.11	-4.31	-4.51	-4.71	-8.45	-8.55	-11.20	-11.50	-11.80	-12.16	-12.97	-13.12
C20	-3.90	-4.20	-4.33	-4.66	-8.50	-8.33	-10.80	-11.40	-11.70	12.10	-12.91	-13.01

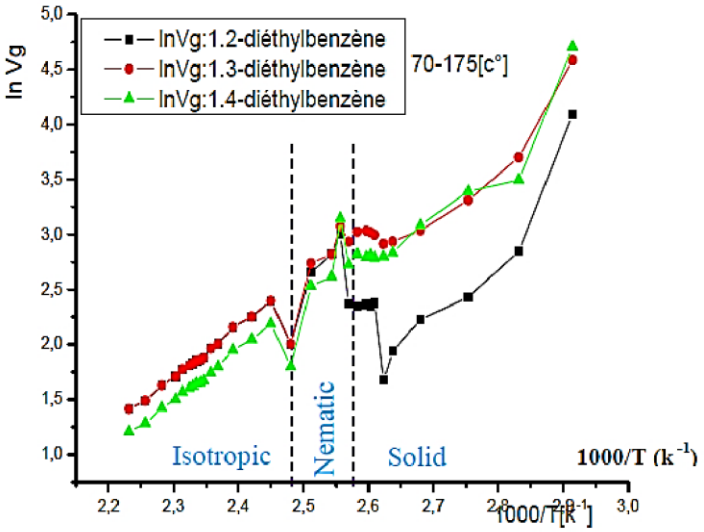
جداول**5-IV** : تغيرات قيم الطاقة الحرة ΔG^E**(kj/mol)** للالكانات للمزيج

المزيج						
T(^{0}c)	140	145	150	155	160	170
C13	7.198	6.868	6.164	6.946	7.069	8.171
C14	6.687	6.259	5.123	5.698	5.772	6.206
C15	6.746	6.351	5.500	5.890	5.901	6.166
C16	7.035	6.679	5.697	6.030	6.095	6.82
C17	7.179	6.999	5.591	5.882	5.870	5.996
C18	6.215	6.003	5.365	5.585	5.607	5.777
C19	6.974	6.448	5.507	5.971	5.907	5.977
C20	6.594	6.333	5.503	5.881	5.904	6.014

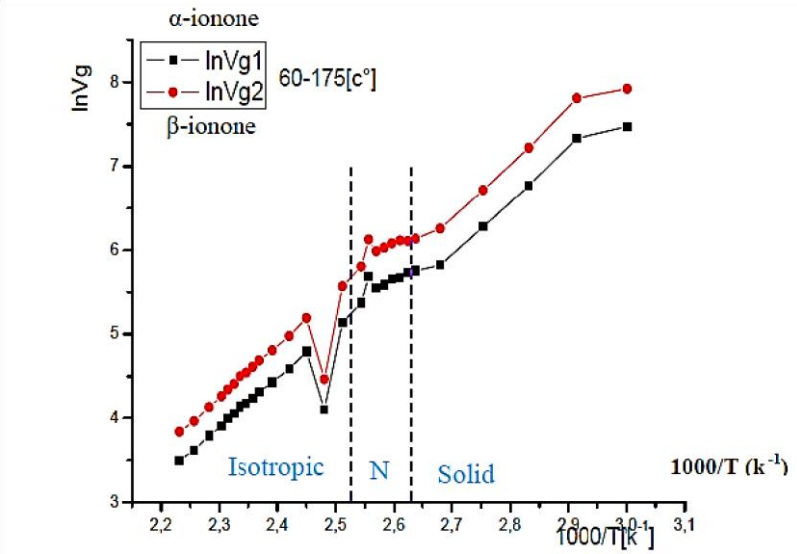
يتم اللجوء إلى الدراسة الحرارية للحصول على المعطيات التي تثبت أن لمادة البلور السائل الصفة الخيطية تقسم هذه الدراسة إلى دراسة بواسطة مقياس المسح الحراري التفاضلي **DSC**, ودراسة بواسطة إستخدام مادة البلور السائل كطور ثابت في أعمدة الكروماتوغرافيا الغازية **GC** .



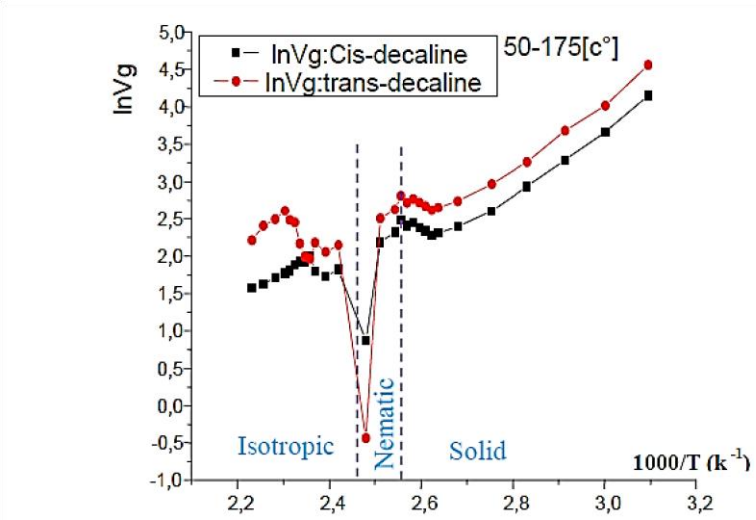
الشكل**IV-31** تغير **ln Vg** للمزيج كتابع لـ**(k-1) 1000/T** بالنسبة لمماكبات **trimethyl benzene**



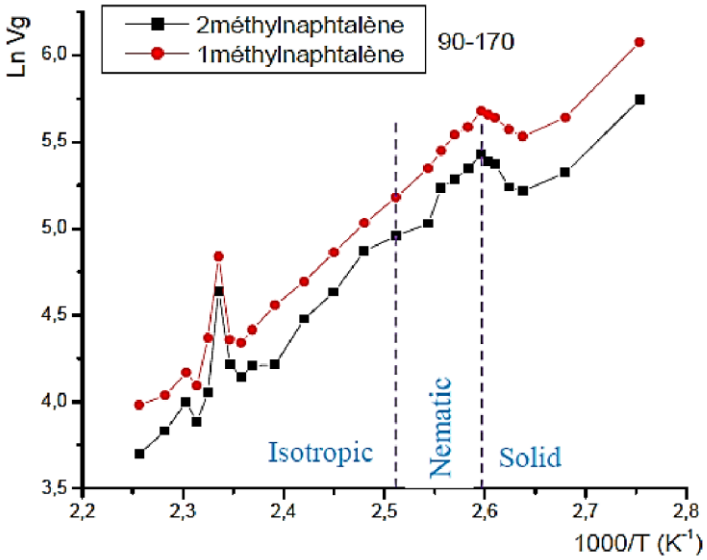
الشكل**IV-32** تغير **ln Vg** للمزيج كتابع لـ**(k-1) 1000/T** بالنسبة لمماكبات **diethyl benzene**



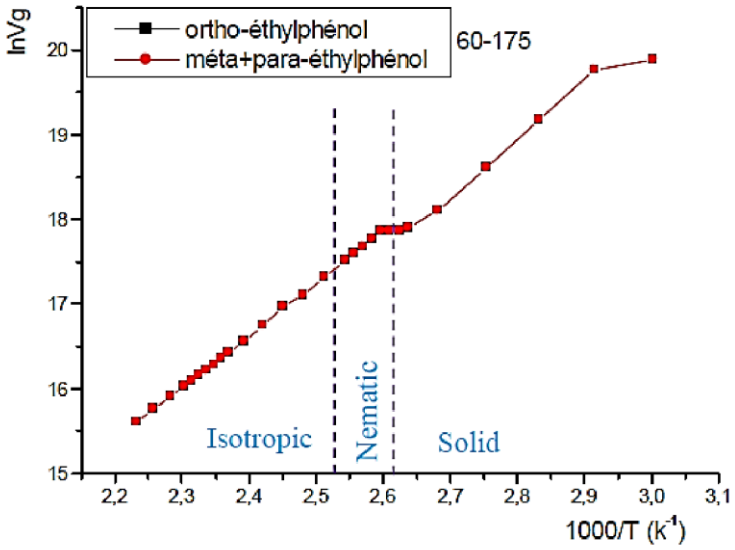
الشكل**IV-33** تغير**ln Vg** للمزيج كتابع لـ**(k^{-1}) 1000/T** بالنسبة لمماكبات **ß ,α ionones**



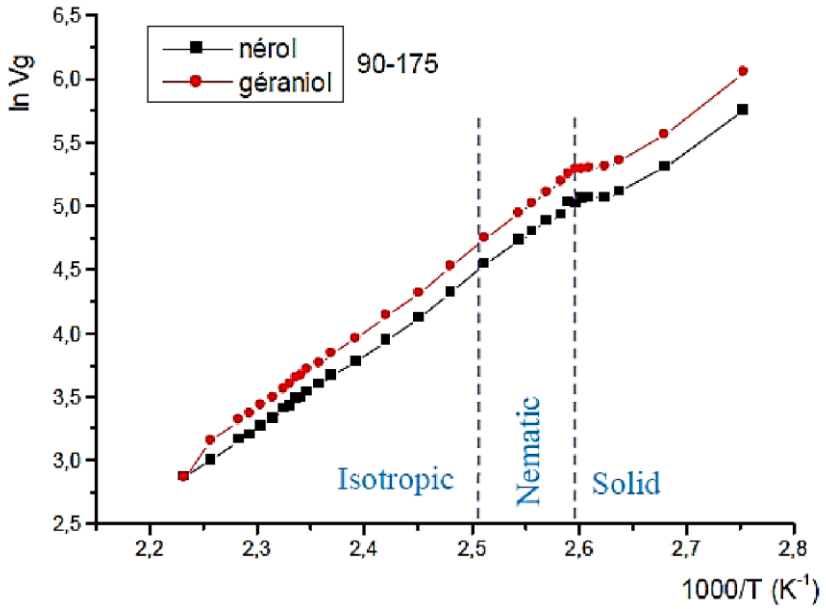
الشكل**IV-34** تغير**ln Vg** للمزيج كتابع لـ**(k^{-1}) 1000/T** بالنسبة لمماكبات-**cis, trans decaline**



الشكل**35-IV** تغير **ln Vg** للمزيج كتابع لـ**(k^{-1}) 1000/T** بالنسبة لمماكبات**mrthyl naphtaline**



الشكل**36-IV** تغير **ln Vg** للمزيج كتابع لـ**(k^{-1}) 1000/T** بالنسبة لمماكبات-**o,m.p-ethyl-phenol**



الشكل**37-IV** تغير**ln Vg** للمزيج كتابع لـ**$1000/T\ (k^{-1})$**بالنسبة لمماكبات**nerol-geraniol**

توضح نتائج الأشكال السابقة والتي تمثل العلاقة **ln(Vg) = f(1000/T)** بأن أفضل نتائج الانتقال الطوري للطور

الثابت كانت لكل من : **geraniol, nerol, nerol acetate, geraniol acetate, diethylbenzene,** **decalines, ethylphenol** والمصحوبة بإنحدار في الخط البياني عند المجال**c^0 118-130**. ولقد فصلت بوضوح المماكبات الهندسية من **1.3 -diethylbenzene**و; **1.2- diethylbenzene** إضافة إلى**1,2,4 1.,2,3-trimelhylbenzene; trimethylbenzene-** بإستعمال البلور السائل كطور ثابت.

كما نلاحظ الانحدار الواضح في الخط البياني لكل من **1- methyl naphthalene**و **2- ,naphthalene methyl**

على الرغم من أن المماكب الأول له درجة غليان أصغر من درجة غليان المماكب الثاني، مما يعني أن عامل الفصل الفعال هو عامل البنية الهندسية للجزيئات المدروسة.

إن **1-3diethylbenzene** أكثر قطبية من **1.2.4trimethylbenzene** بالتالي نلاحظ نتائج الإنتقال الطوري أفضل مع **1-3 diethylbenzene** على الرغم من أن درجة الغليان تعطي فكرة معاكسة لذلك.

إن **trans-decaline** يملك انحدار في الخط البياني أكثر وضوحاً ومنه لـ **cis-decaline.**

3-3-6: بيانات الدراسة التيرموديناميكية للمزيج

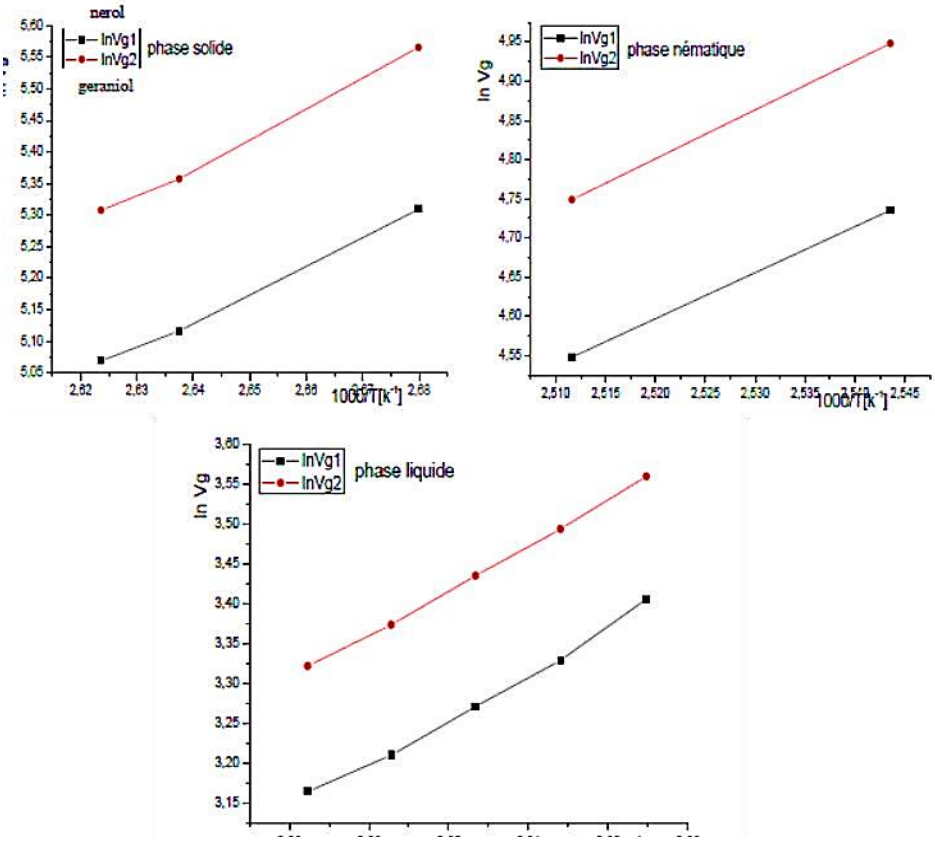
لقد استخدمنا مجموعة من المركبات مختلفة القطبية وقابلية التطاير،وذالك لتحديد مزايا الحرارية التيرموديناميكية لطور الثابت المكون للبلور السائل. وتسمح الدراسة التيرموديناميكية بحديد القيم التالية :

$$\ln(\gamma^{\infty}) = f(1/T)$$
$$\Delta H^0 = f(1/T)$$
$$\Delta G^0 = f(1/T)$$
$$\Delta S^0 = f(1/T)$$

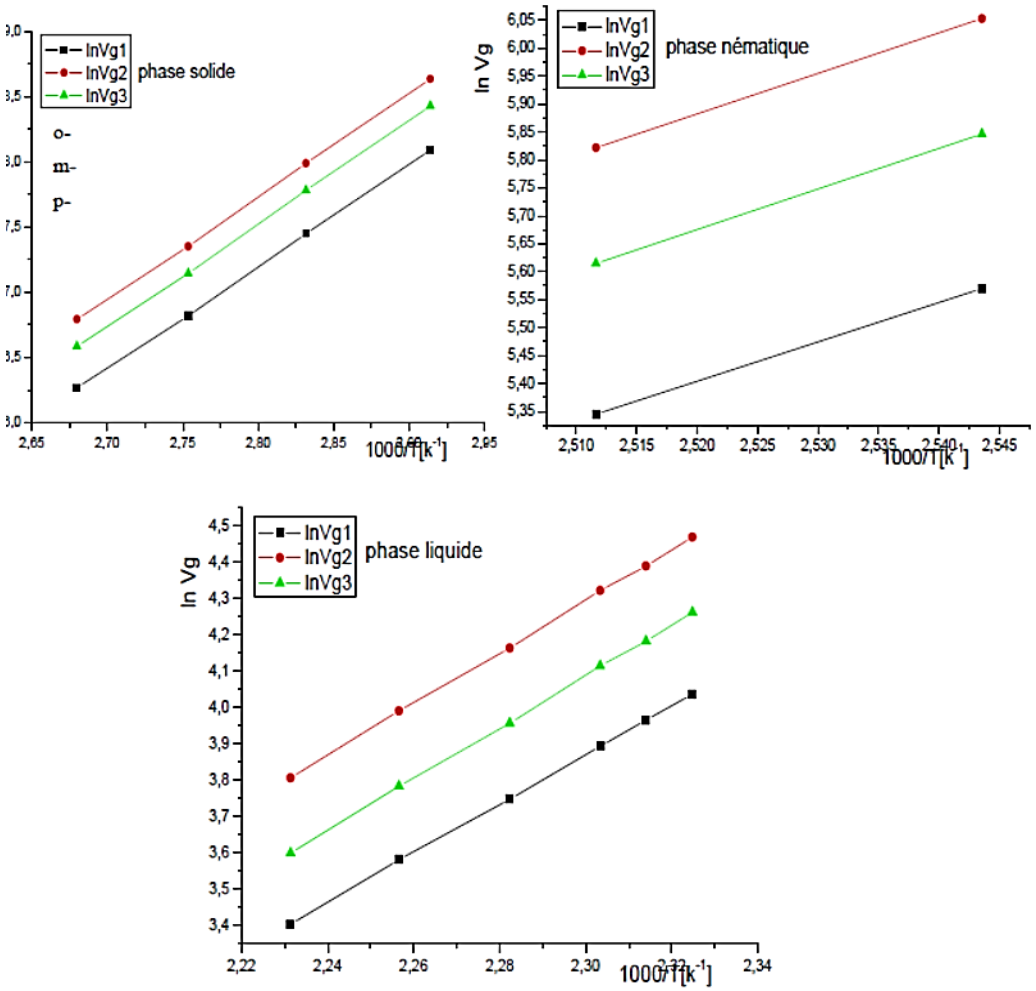
والتي يتم تحديدها انطلاقا من استقراء المنحنيات التي تربط **lnVg** ومقلوب درجة حرارة، وفقا للمعادلة :

lnVg = - ΔH / R .T + ΔS / R علاقة **41-IV- 38-IV** تبين المنحنيات التالية **ln Vg = *f* (1000/T)** لإنتقالات **(S, N, L)**

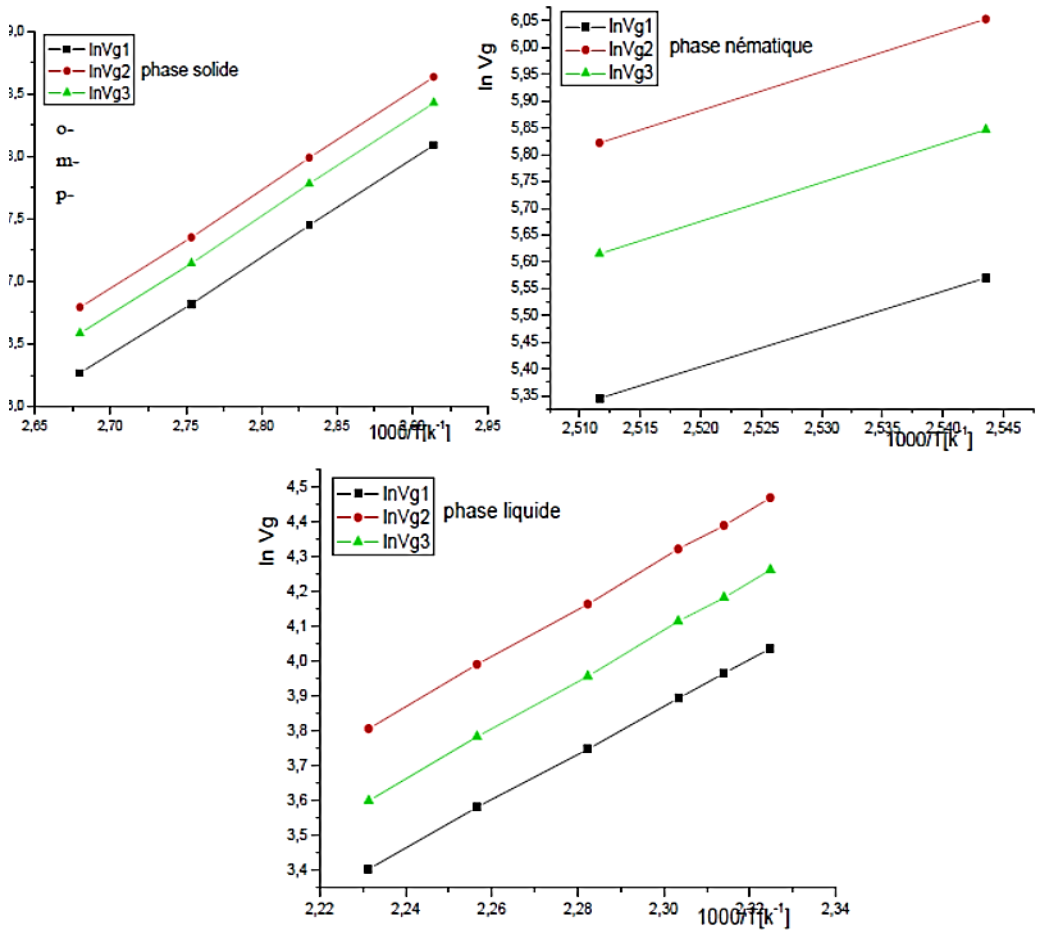
لطور الثابت المدروس.



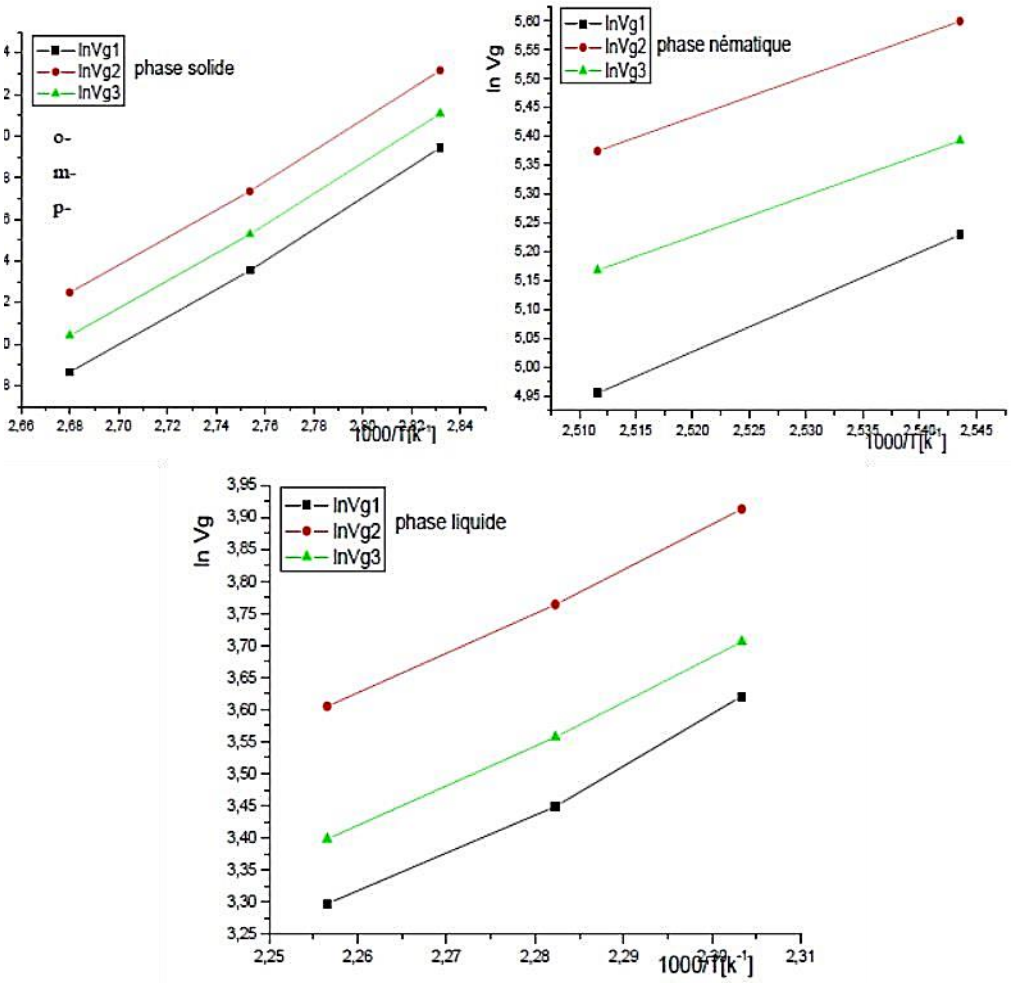
الشكل**38-IV** تغير**ln Vg** كتابع لـ**(k^{-1}) 1000/T** بالنسبة لمماكبات**nerol-geraniol**



الشكل**IV-39** تغير **ln Vg** كتابع لـ **$1000/T\ (k^{-1})$** بالنسبة لمماكبات **o,m.p-ethyl-phenol**



الشكل**IV-40** تغير**ln Vg** كتابع لـ**(1000/T (k-1**بالنسبة لمماكبات**o,m.p-ethyl-phenol**



الشكل**IV-41** تغير **ln Vg** كتابع لـ**(1000/T (k^{-1})**بالنسبة لمماكبات**o,m.p-ethyl-cresol**

نحسب قيم **ΔH** من ميل الخط البياني **ln Vg = *f* (1000/T)**, بينما تحسب **ΔS** من المعادلة التالية:

$$\mathbf{lnVg = - \Delta H / R .T + \Delta S / R}$$

إن الأنتالبية والأنتروبية هي كميتي إمتزاز وإنحلال المحلول المحقون داخل عمود فوق الطور الثابت، في الأطوار: الصلب والخيطي السائل ويبين (الجدول 7-6) المركبات المحقونة في عمود **GC** وقيم أنتروبية وأنتالبية الإمتزاز والانحلال على الطور الثابت في الاطوار: الصلب والخيطي السائل. ويتبين من الجدول 7- 6 إن قيم أنتروبية الإمتزاز

والإنحلال قيم موجبة ومتناقصة مع إرتفاع درجة الحرارة، لكن قيم الأنتالبية السالبة في جميع الإنتقالات الطورية ، وتكون كبيرة القيمة في الطور الخيطي مما عليه في الطور الصلب والسائل ،ماعدا قيم التابعة لكل من:

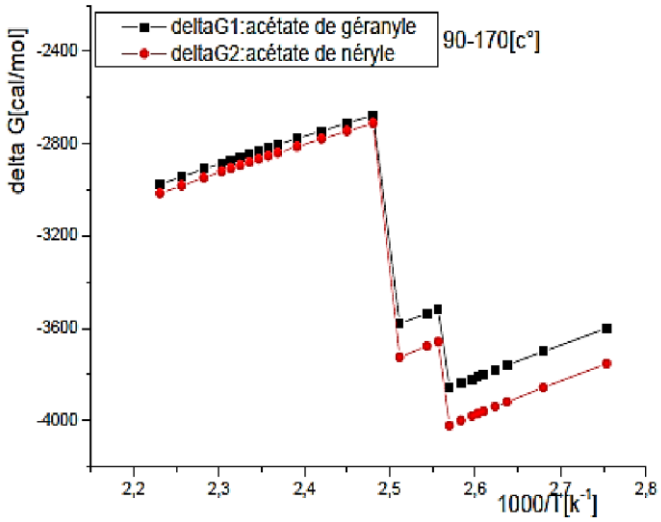
cresol, geranyl acetate, neryl acetate, 1,3-diethylbenzene, 1,4-diethylbenzene

تنخفض قيمة **ΔH** لطور الصللب حتى الوصول لطور السائل ولكن لدينا ظاهرة عكسية للمكبات

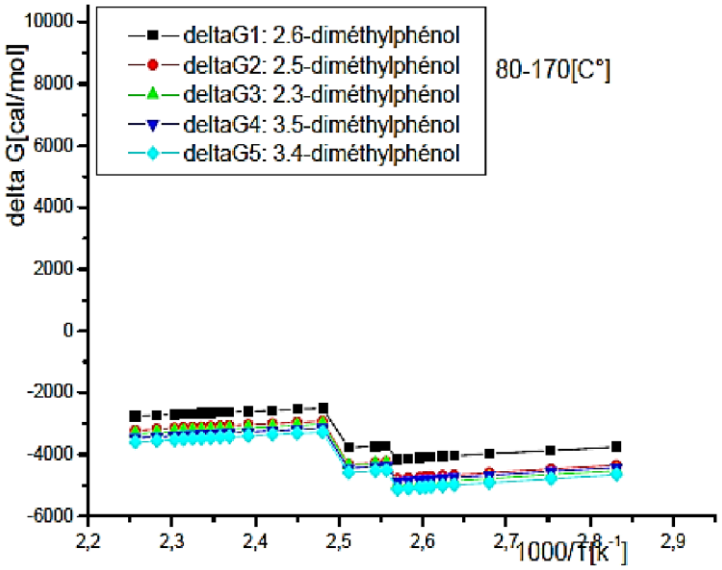
inonone cis-decaline حيث ترتفع قيم **ΔH** من الطور الصلب حتى الطور السائل. كما نلاحظ قيمة صغيرة لـ

ΔH في الطور الخيطي من اجل **1,2-diethylbenzene**.ولحساب قيمة **ΔG** يتم إستخدام المعادلة :

ΔG = ΔH – T.ΔS وترسم منحنيات **ΔG** (لشكل**42-IV**) بدلالة مقلوب درجة الحرارة المطلقة، وتحسب قيم **ΔG** من القيم المحسوبة سابق اً لكل من **ΔS** و**ΔH** (من الجدول 7-6).



الشكل**42-IV** تغير**ΔG** كتابع لـ**1000/T (k^{-1})**بالنسبة لـ **geranyl,neryl acetate**



الشكل**43-IV** تغير**ΔG** كتابع لـ**1000/T (k^{-1})**بالنسبة لـ **dimethyl-phenol**

تعتمد قيم **ΔG** على المجال المدروس لطورين الخيطي والسائل والمبينة على التتابع في (الجدول 7-7).

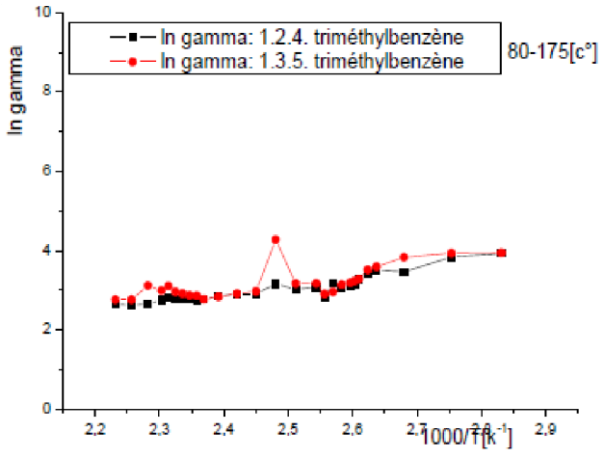
نجد من (الجدول 7-7) بأن قيم الطاقة الحرة السالبة القيمة بالنسبة للبلورة السالبة المدروسة حيث تزداد هذه القيم من الطور الصلب إلى الخيطي ثم الى الطور السائل لكن مع وجود انخفاض في قيم الطاقة الحرة في الفاصل بين الأطوار هذا محقق لجميع المركبات ما عدا **ionone, diethylbenzene, decaline , ethylphenol** والتي قيمة الطاقة الحرة لها أصغر في الطور الخيطي منها في الطورين الصلب والسائل ان تغيرات الأنتالبية وكذالك تغيرات الطاقة الحرة لإمتزاز والإنحلال هو تغير بالقيمة السالبة للأطوار البلور السائل ،مع ملاحظة إرتفاع قيم **ΔG** عند إنتقال الطور الخيطي الى الطور السائل الايزوتروبي ونلاحظ تغير قيمة الانتروبية هو تغير موجب وذو قيمة منخفضة لمجمل المركبات المحقونة في الطور الثابت. نستنتج إن قيمة انتالبية الإمتزاز في الطور السالب السائل هي قيم صغيرة.

يحسب معامل التمديد اللانهائي $\gamma\infty$ كتابع لمقلوب درجة الحرارة ،والذي يمكن حسابه من المعادلية:

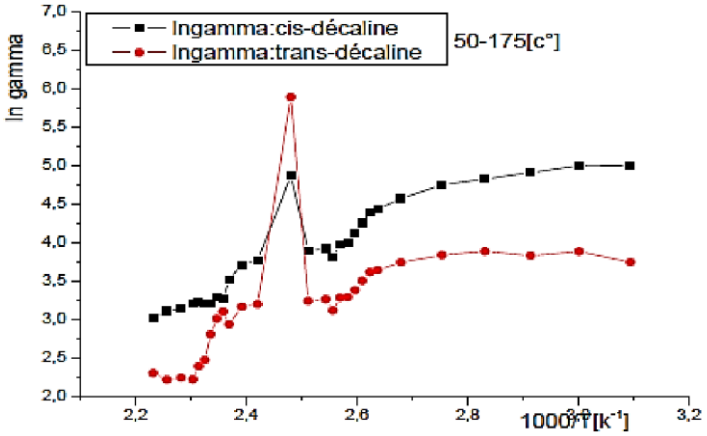
$$\gamma^{\infty} = 273.15 \times \frac{R}{V_g} \times P_0 \times M_L$$

وتوضح المنحنيات التالية **44-IV- 46-IV** العلاقة بين عمامل التمديد اللانهائي مع مقلوب درجة الحرارة ،للطور الثابت المدروس :

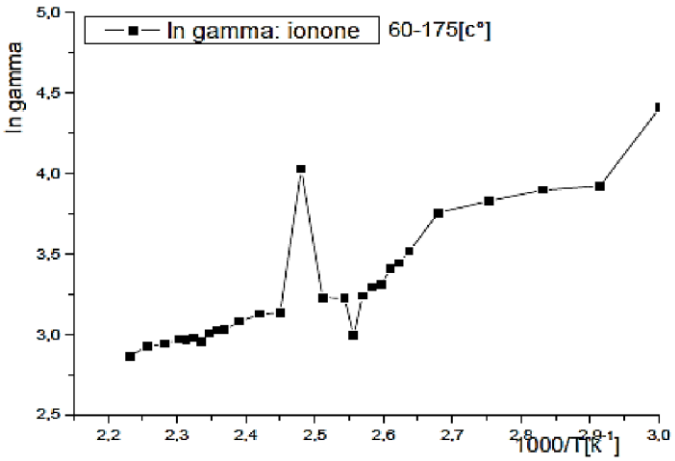
$$\ln(\gamma^{\infty}) = f(1000/T)$$



الشكل **44-IV** تغير **ln(γ∞)** كتابع لـ **1000/T (k^{-1})** بالنسبة لـ لمماكبات **trimethyl benzene**



الشكل**45-IV** تغير **ln(γ∞)** كتابع لـ**$1000/T\ (k^{-1})$**بالنسبة لـ لمماكبات **decaline**



الشكل**46-IV** تغير **ln(γ∞)** كتابع لـ**$1000/T\ (k^{-1})$**بالنسبة لـ **ionone**

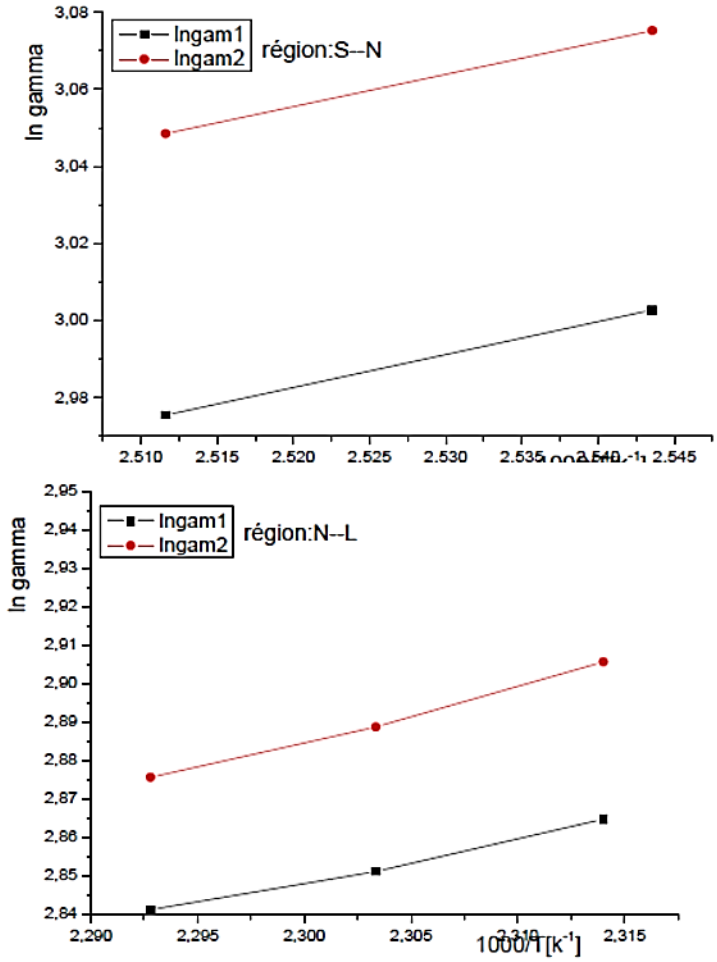
نلاحظ في معظم الجزيئا ت المحقونة في الطور الثابت، إن لهذه الجزيئات إزدياد في معامل التمديد **γ∞** نتيجة إزدياد درجة حرارة الطور الثابت المدروس . ونرى بوضوح من خلال المنحنيات حدوث انقطاع بالقرب من درجة حرارة الإنتقال الطوري للبلورالسائل وذلك عند مجال **C^0** 130-180 لذالك يمكننا إستنتاج معامل لتمديد اللانهائي يحدد نقاط المرور من الميزوفاس إلى الأطوار الأخرى , كما ان قيم معامل التمديد اللانهائي منخفضة لمادة البلور السائل في حين انه يمثل قيمة مجال الطور الخيطي مما يعني ان قيمة معامل التمديد اللانهائي قريبة من الواحد في مجال الطور الخيطي. مما يعني ابتعاد البلور السائل تقريباً عن المثالية ويتم تحديد الانتالبية والأنتروبية العيارية لإنتقالات الطورية

صلب -خيطي وخيطي -سائل بإستخدام المنحنيات **ln(γ∞)**

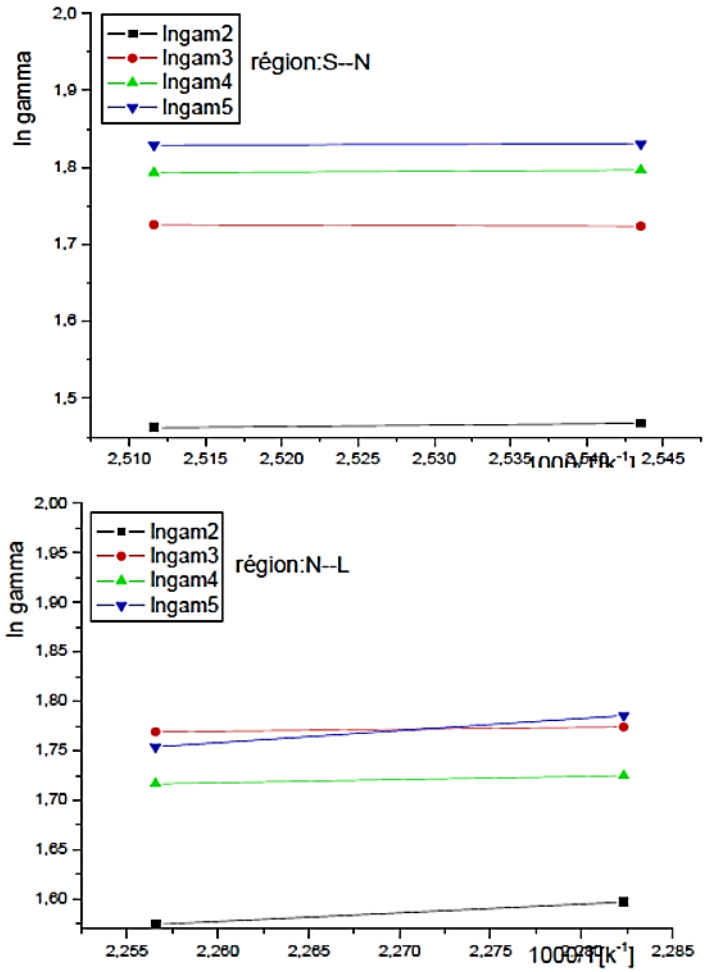
كتابع لمقلوب درجة حرارة، وفق المعادلة التالية :

$$\ln(\gamma^{\infty}) = \frac{\Delta H^0}{R.T} - \frac{\Delta S^0}{R}$$

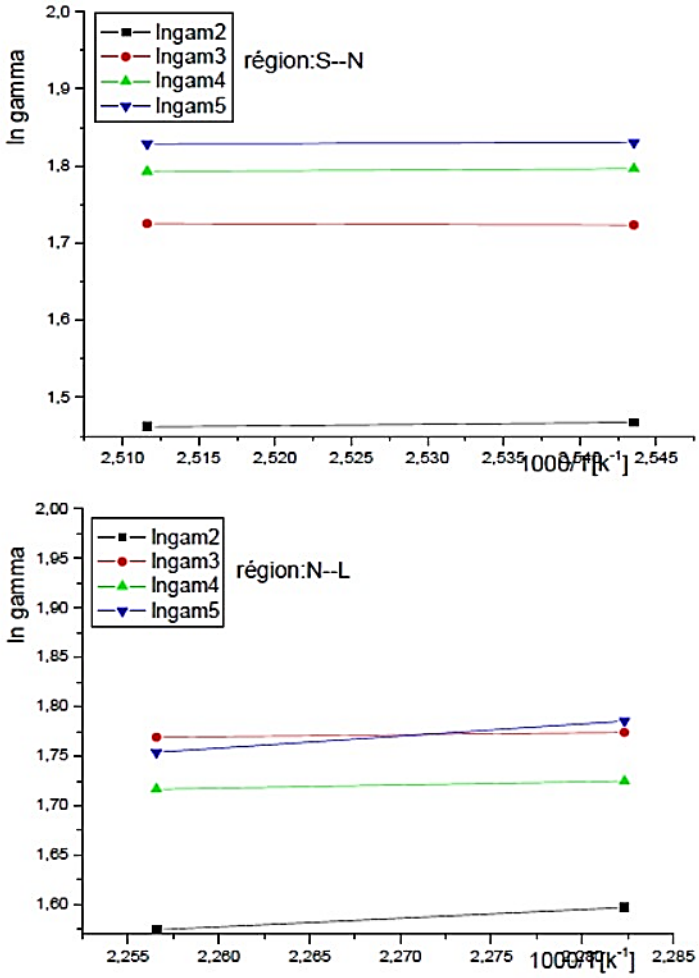
وتبين المنحنيات التالية **47-IV- 50-IV** علاقة **ln(γ∞)** لمقلوب درجة الحرارة للأطوار صلب-خيطي وخيطي سائل.



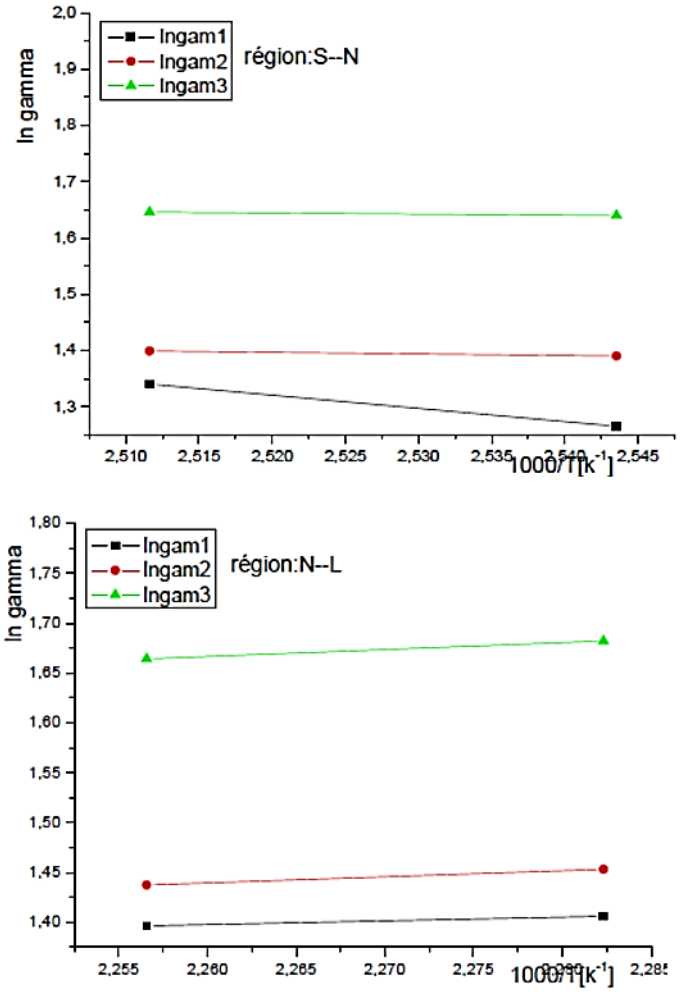
الشكل**47-IV** تغير**ln(γ∞)** كتابع لـ**$1000/T\ (k^{-1})$**بالنسبة لـ **nerol-geraniol**



الشكل**IV-48** تغير **ln(** γ∞**)** كتابع لـ**1000/T (k^{-1})**بالنسبة لـ **ethylphenol**



الشكل**IV-49** تغير **ln(γ∞)** كتابع لـ**$1000/T\ (k^{-1})$**بالنسبة لـ **ethylphenol**



الشكل**IV-50** تغير **ln(γ∞)** كتابع لـ**$1000/T\ (k^{-1})$**بالنسبة لـ **cresol**

يبين الجدول 7-8 تغيرات الأنتالبية والأنتروبية العيارية للبلور السائل وفقا لنتائج نلاحظ بان **ΔH^0** ذات قيم موجبة لجميع الحالات فيما عدا القيم العائدة للمماكبات **ionone, cresol, 2,3-dimethylphenol** فهي ذات قيم سالبة في مجال الطور الخيطي. وإن قيم **ΔH^0** لـ **trimethylbenzene** لها قيم سالبة في منطقة الطور السائل وهي ذات قيمة سالبة ايضاً في كلا الطورين بالنسبة لمادة **ethylphenol**. ونلاحظ ان جميع قيم **ΔS^0** سالبة ومتزايدة ماعدا القيم العائدة لـ **thyl phenol, cresol, 2,3-dimethyl phenol, 2,5-dimethyl phenol** حيث تنخفض قيم **ΔS^0**

بالإنتقال من الطور الخيطي حتى الوصول للطور السائل تحسب الطاقة الحرة العيارية بإستخدام القيم المحسوبة سابقاً لكم من **ΔH^0** و **ΔS^0** وفق المعادلة التالية:

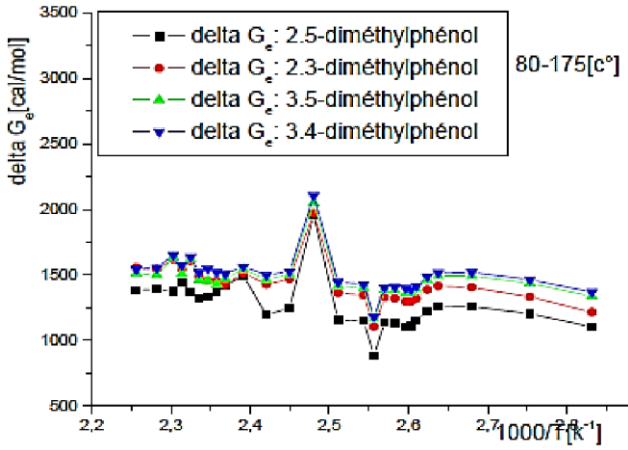
$$\Delta G0 = \Delta H0 - T.\Delta S0$$

ويبين (الجدول 7-9) تغيرات الطاقة الحرة العيارية كتابع لدرجة حرارة البلور السائل نستنتج من (الجدول 7-9) ان جميع قيم **ΔG** موجبة في الطورين الخيطي والسائل والإيزوتروبي مع وجود إنحدارات واضحة الخطوط البيانية لمختلف الجزيئات المدروسة. توضح المحنيات الاشكال 51-55 تغيرات **ΔG, ΔH0 ,ΔS0** كتابع لمقلوب درجة الحرارة **ΔG0 = *f* (1000/T), ΔH0 = *f* (1000/T), ΔS0 = *f* (1000/T)**

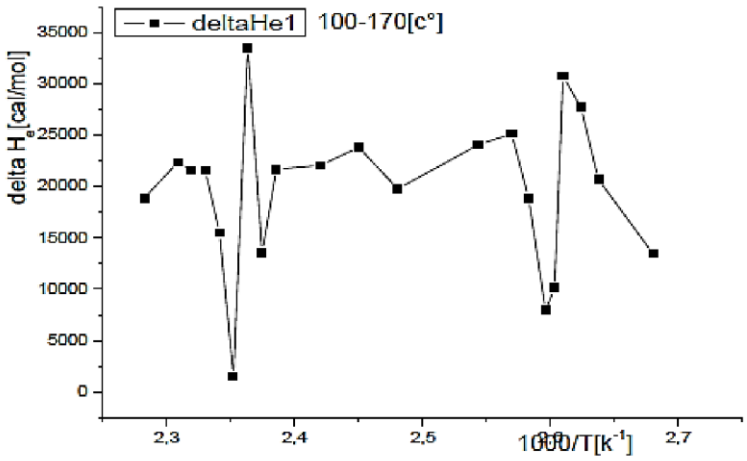
وتحسب هذه المتغيرا ت من المعادلة التالية:

ΔG° = R.T.ln (γ∞) ΔH° = R.d (ln (γ∞)) / d (1/T) = R. [(ln (γ∞))T2 – (ln (γ∞))T1] / [(1/T2) - (1/T1)] ΔS° = [ΔH° – ΔG°] / T

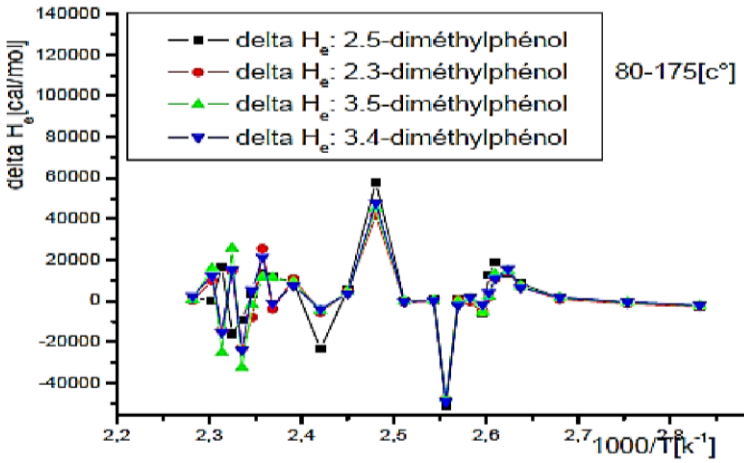
ويبين الجدول 7-9 قيم الطاقة الحرة العيارية لجميع الحالات في درجة الحرارة المختلفة ،والمحسوبة من المعادلات السابقة.



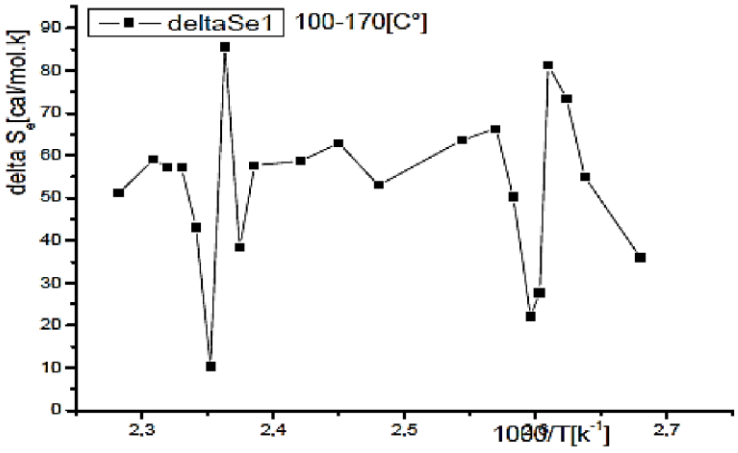
الشكل**IV-51** تغير **ΔG°** كتابع لـ**1000/T (k^{-1})**بالنسبة لـ **dimethyl phenol**



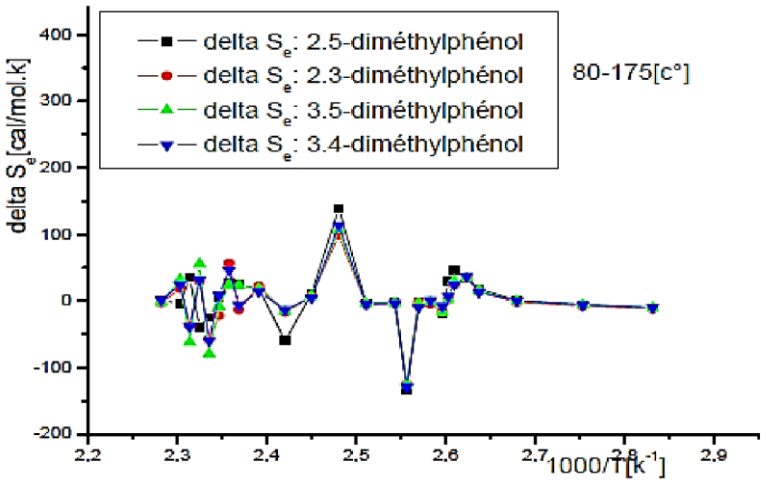
الشكل**IV-52** تغير **ΔH°** كتابع لـ**(k^{-1}) 1000/T** بالنسبة لـ **ionone**



الشكل**IV-53** تغير **ΔH°** كتابع لـ**(k^{-1}) 1000/T** بالنسبة لـ **dimethyl phenol**



الشكل**IV-54** تغير **ΔS°** كتابع لـ**(k^{-1}) 1000/T** بالنسبة لـ **ionone**



الشكل**IV-55** تغير **ΔS°** كتابع لـ**(k^{-1}) 1000/T** بالنسبة لـ **dimethyl phenol**

يسمح التمثيل البياني للمتحولات التيرمو ديناميكية العيارية **(ΔH,ΔS,ΔG)**, كتابع لمقلوب درجة الحرارة بتحديد درجة الإنتقال الطوري ،وسمحت قيم **ΔH°** المختلفة بملاحظة إنحدارات في خط البياني عند حرارة الإنتقال الطوري وكانت هاته الانحدارات واضحة في معظم الجزيئات المحقونة لطور الثابت **(VI-a)** بدرجات حرارة قابلة للمقارنة مع تلك التي حصلنا عليها في الدراسة الحرارية ونتائج تيرموديناميك الامتزاز والإنحلال كما ان المنحدرات في الخطوط البيانية كانت قريبة جداً من درجات حرارة الانتقال الخيطي لهذه البيانات, استطعنا من خلال دراسة نتائج التيرموديناميكية بواسطة **IGC** تحديد درجات حرارة الانتقالات الطورية للبلور السائل والتي كانت وفقاً للقيم التالية : والتي تتوافق مع الانتقالات الحرارية الناتجة عن استخدام **DSC** مع بعض الفروقات البسيطة. وتبين الدراسة

الترمو ديناميكية إن هذا الطور الثابت قد فصل بشكل واضح مشتقات النفتالينية ومشتقات البنزين القطبية والمماكباتالهندسية إضافة للمماكبات (اورتو،ميتا،بارا) ضمن مجال الطور الخيطي للبلور السائل , فقد أعطت بعض الجزيئات انحدارات واضحة في الهط البياني نوعا مًا بالقرب من درجات الإنتقال الطوري وتمت ملاحظة إن الجزيئات المجردة من المجموعات الوظيفية الغير القطبية او قليلية القطبية أبدت افظل الإنحدارات في الخط البياني ، ودرجات الإنتقال قريبة من تلك الناتجة عن دراسة **DSC**. ويمكن القول بأن النتائج التي حصلنا عليها من **GC** قريبة من تلك المحققة في **DSC**. مما يسمح القول بأن درجات الإنتقال الطوري للبلور السائل يمكن تحديدها بكرموتوغرافيا الطور الغازي.

الإستنتاجات والتوصيات :

اصطنعت عدة مركبات مرحلية ، وصفت بالطرائق المطيافية.

حصلنا وبنجاح على مركبين للبلور السائل لهما طور خيطي وبمردود جيد ، مقارنة مع الطريقة المستخدمة لإصطناع مثل هاته المركبات ،وتم توصيفهما بالطرائق المطيافية.

تحدد الدراسة الحرارية بواسطة DSC درجات حرارة الإنتقال الطوري للبلور السائل . تتوافق هذه النتائج مع تلك التي حصلنا عليها بتقنية GC .

ودلت الدراسة الترموديناميكية إن هذا الطور الثابت قد فصل بشكل واضح المشتقات النفتالينية ومشتقات البنزين القطبية والمماكبات الهندسية إضافة للمماكبات (اوتو -ميتا-بارا) ضمن مجال الطور الخيطي للبلور السائل .

ولدى مقارنة هذه المعطيات مع الأدبيات تبين أن للبلورة السائلة (6a) دور فعال وهام في فصل ممكبات الفراغية GC.

- نوصي بدراسة سائلة جديدة لإجراء دراسة مقارنة تحليلية لمختلف البلورات .
- كما نوصي بإجراء دؤاسات معمقة على بوليمرات البلور السائل لإستخدامها كطور ثابت في أعمدة النفوذ الهلامي GPC.

مراجع الفصل الرابع

[1] N. Bouzar M. Benalia M. DjedidA. BoudaoudM. BenghiaA. H. AlDujaili "Synthesis and characterization of a liquid crystal containing oxadiazole and its performance for the separation of isomers by gas chromatography"May 2016, Volume 71, Issue 5, pp 482–489Journal of Analytical Chemistry

[2] M. Benghia.. M. benalia. M.Djedid. C. Ad H.A. Boudaoud, H ELmeselle

H ELmeselle, "Thermo dinamaic study by gazchromothographie of a homologue series of alcanes using news synthesized liquid crystal as stastionary phases"May 2017, Issue 2351, pp 203–212 Morocco Journal of Chemistry

الخاتمة

الإستنتاجات والتوصيات :

اصطنعت عدة مركبات مرحلية ، وصفت بالطرائق المطيافية.

حصلنا وبنجاح على مركبين للبلور السائل لهما طور خيطي وبمردود جيد ، مقارنة مع الطريقة المستخدمة لإصطناع مثل هاته المركبات ،وتم توصيفهما بالطرائق المطيافية.

تحدد الدراسة الحرارية بواسطة DSC درجات حرارة الإنتقال الطوري للبلور السائل . تتوافق هذه النتائج مع تلك التي حصلنا عليها بتقنية GC .ودلت الدراسة الترموديناميكية إن هذا الطور الثابت قد فصل بشكل واضح المشتقات النفتالينية ومشتقات البنزين القطبية والمماكبات الهندسية إضافة للمماكبات (اوتو -ميتا-بارا) ضمن مجال الطور الخيطي للبلور السائل .

ولدى مقارنة هذه المعطيات مع الأدبيات تبين أن للبلورة السائلة (6a) دور فعال وهام في فصل ممكبات الفراغية GC.

- نوصي بدراسة سائلة جديدة لإجراء دراسة مقارنة تحليلية لمختلف البلورات .
- كما نوصي بإجراء دؤاسات معمقة على بوليمرات البلور السائل لإستخدامها كطور ثابت في أعمدة النفوذ الهلامي GPC.

في هذه الدراسة تحصلنا وبنجاح على مركبين للبلور السائل لهما طور نيماتيكي وبمردود جيد

وقد حددت الدراسة الحرارية بتقنية DSC درجات حرارة الانتقال الطوري للبلور السائل وتتوافق هذه النتائج مع التي حصلنا عليها بالتقنيات السابقة كما تبين ان النتائج التي حصلنا عليها بواسطة التقنيات السابقة قريبة من تلك المحققة في تقنية DSC مما يمكننا القول بان درجة حرارة الانتقال الطور للبلور السائل يمكن تحديديها بواسطة تقنية الكروموتوغرافيا الطور الغازي CPG

كما بينت الدراسة الترموديناميكية ان الطور الثابت للمزيج قد فصل بشكل واضح المشتقات النفتالينية ومشتقات البنزين القطبية والمماكبات الهندسة (بارا-ميتا-اورتو) ضمن مجال الطور النيماتيكي للبلور السائل عند مقارنة هذه المعطيات مع الدراسات السابقة تبين لنا ان للبلور السائل 6b- 6a دور فعال وهام في فصل المماكبات الفراغية بتقنية CG نوصي بدراسة بلورات سائلة جديدة لاجراء دراسات مقارنة وتحليلية معمقة لمختلف البلورات كما نوصي باجراء دراسات معمقة على البلوميرات البلور السائل لاستخدامها كطور ثابت في عمود CPG

4. Conclusion

In this paper, we have been synthesized a new liquid-crystal (1-(4-methoxy benzylidene amino)-4-(2-propylthio-1, 3, 4-oxadiazole-5-yl) benzene) and the LC were characterized by different methods such as IR ,NMR and the thermal study by IGC confirmed the result of transitions temperatures of mesogene obtained by DSC. The thermodynamic parameters of liquid-crystal determined by IGC were studied. The effects of temperature condition on the surface characteristics of were examined, hence the separations behavior of new liquid-crystal.

References

[1] M. Shlens, M.R. Stoltz, and A. Benjamin, *West. J. Med.*, 122 (1975) 367-370.

[2] A.S. Matharu, S. Jeeva, P.S. Ramanujam, *Chem. Soc. Rev.*, 36 (2007) 1868-1880.

[3] S. Sergeyev, W. Pisula, Y.H. Geerts, *Chem. Soc. Rev.*, 36(2007) 1902-1929.

[4] E. Grelet, S. Dardel, H.M. Bock, M. Goldmann, E. Lacaze, F. Nallet, *Eur. Phys. J. E*, 31 (2010) 343-349.

[5] I. Abdulhalim, R. Moses and R. Sharon, *Acta physica polonica A*, 112 (2007).

[6] J. Stasiek, M. Jewartowski, T.A. Kowalewski, *J. Cryst. Pros. and Tech.*, 4(2014) 46-59.

[7] A.S. Babaev, B.G. Temaev, V.I. Stafeev, *J. Phys. Chem. (in Russian)*, 52 (1978) 1412–1415.

[8] Y. Morita, T. Tasaka, R.Yamaguchi, H. Okamoto, S. Takenaka, *J. Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 439 (2005) 209-220;

[9] H. Gallardo, F.R. Bryk, A.A.Vieira, T.E. Frizon, G.Conte, B.S. Souza, J. Eccher and I.H. Bechtold, *J. Liq. Cryst.*, 36 (2009) 839-845.

[10] M.K. Uladzimir , M.K. Mikalai M. K., *J. Liq.Cryst.* , 33 (2006) 121-127.

[11] F. Yuksel, D. Atilla, and V. Ahsen, *Polyhedron*, 26 (2007) 4551-4556.

[12] A. Maher, Qaddoura, and Kevin D. Belfield, *Int. J. Mol. Sci.*, 10 (2009) 4772-4788.

[13] H. Gallardo , G. Conte, P.A. Tuzimoto, B. Behramand, F. Molin, *J. Eccher & I. H. Bechtold.*, 39 (2012) 1099-1111.

[14] L.D. Lopes & A.A. Merlo, *J. Mol. Cryst. and Liq.Cryst*., 612 (2015) 149-157.

[15] M.A.K. Talaq , G.Y. Yeap, H. Osman , *J. Mol. Struc.*, 1087 (2015) 88-96.

[16] E. Girotto, I.H. Bechtold, H. Gallardo, J. Liq. Cryst. , 43 (2016) 1768-1777.

[17] K. Watabe, T. Hobo, S. Suzuki, *J. Chromato. A*, 249 (1982) 209-220.

[18] F. Gritti, F., G. Felix, *Chromato.*, 55 (2002) 523-531.

[19] M. Benalia, A. Badjah-Hadj-Ahmed, M. Djedid, B. Meklati, A. Al-Dujaili, F. Ferkous *Chromato.*, 66 (2007) 565-570.

[20] H. Grajek, Z.Witkiewicz, M. Purchała, and W. Drzewiński, *Chromato.*, 79 (2016) 1217-1245.

[21] G.J. Price, S.J. Hickling, I.M. Shillcock , *J. Chromato. A*, 969 (2002) 193-205.

[22] S.V. Blokhina, N.V. Usol'tseva , M.V. Ol'khovich , A.V. Sharapova, *J. Chromato. A*, 1215 (2008) 161-167.

[23] M. Djedid, M. Benalia, F. Ferkous, A. Boudaoud, A.H. AL-Dujaili, *Orient. J. Chem.*, 2 (2015) 31.

[24] N. Bouzar, M. Benalia, M. Djedid, A. Boudaoud, M. Benghia, *J. Anal. Chem.*, 71 (2016) 482-489.

[25] A. Boudaoud, M. Djedid, M. Benalia, C. Ad, H. Elmsellem, *J. Mater. Environ. Sci.*, 7 (2016) 1979-1987.

[26] M. Kazusaki & T. Yamaguchi, *Chromato.*, 27 (2006) 57-62.

[27] H. Guo, S. Wu and J. Sun, *J. Mol.*, 19 (2014) 9-21.

View publication stats