ISSN: 1991-8941

# تحضير ودراسة دايمرات استلينية جديدة محتوية على حلقة ثايازولدين

أثير صادق محمود[١] داود سالم عبد[٢] طارق عبد الجليل منديل[٣]

١&٣ جامعة الانبار- كلية العلوم - قسم الكيمياء ،٢ جامعة البصرة - كلية التربية للعلوم الصرفة - قسم الكيمياء

تاريخ الاستلام:٢٠١٨/٢/٢ | تاريخ القبول:٢٠١٨/٦/٣

**الخلاصة: تم في هذا البحث تحضير دايمرات جديدة تحتوي على حلقة خماسية غير متجانسة. حيث تم تحضير ثلاثة دايمرات أستلينية من مركبات أستلينية طرفية بوساطة تفاعل الازدواج الأوكسجيني . شخصت جميع المركبات المحضرة بقياس درجة انصهارها و بمطياف الاشعة تحت الحمراء علاوة على ذلك شخصت الدايمرات بوساطة طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني. درست الخصائص البلورية السائلة للدايمرات المحضرة باستعمال مجهر الضوء المستقطب (OPM) المزود بمنصة تسخين ( Hot Stage)، وكذلك بواسطة تحليل مسعر مسحي تفاضلي (DSC)، وقد اظهرت الدايمرات D1 وD2 طوراً بلورياً سائلاً نيماتياً بينما لم يظهر الدايمر D3 اي طور بلوري سائل .**

**الكلمات المفتاحية : دايمرات استلينية ، بلورات سائلة ، حلقات غير متجانسة ، ثايازولدين.**

**المقدمة:**

الحلقات غير المتجانسة هي مركبات عضوية حلقية التركيب تحتوي في تركيبها فضلاً عن الكاربون والهيدروجين ذرة مغايرة واحدة او اكثر، غالبا ما تكون الذرات المغايرة هي اوكسجين أو ونيتروجين أو كبريت[١]، واحيانا ذرات اخرى مثل الفسفور او السيلنيوم [٢] للمركبات الحلقية غير المتجانسة اهمية حيوية كبيرة حيث تدخل في تركيب الكثير من الجزيئات الحيوية [٣] فضلاً عن الأهمية الطبية والحيوية للحلقات غير المتجانسة فان لها اهمية صناعية كبيرة مثل استعمالها كبوليمرات مشتركة اومركبات وسطية في التصنيع العضوي[٤]. حلقة الثايازولدين احد اصناف المركبات الحلقية غير المتجانسة ويسمى رباعي هايدرو ثايازول يحتوي مجموعة ثايو ايثر ومجموعة امين[٥] ان المركب الثايزولدين-4- حامض كاربوكسيلي يعتبر حامض اميني كبريتي حلقي يشابه في تركيبه الحامض الاميني البرولين ولذلك سمي ثايوبرولين. ينتج الثايزولدين -4- حامض كاربوكسيلي من تفاعل تكثيف الحامض الاميني الكبريتي السيستاين L-Cysteine مع الفورملديهايد.

المركبات الاستلينية هي صنف من المركبات العضوية تكون محتوية على اصرة ثلاثية وصيغتها العامة ($C_nH_{2n-2}$) وتسمى الكاينات ان ابسط مركباً من هذا الصنف هو الاستلين [٦] حيث ان تهجين ذرة الكاربون[٧] في مركب الأستيلين هو(sp) ويمتلك آصرة سكما واحدة bond (sigma σ) ، وآصرتين من نوع باي π (bond) تصنف الالكاينات اعتمادا على موقع الاصرة الثلاثية الى الكاينات وسطية

واستلينات طرفية .استخدمت الاستلينات الطرفية في تحضير دايمرات (ثنائية الاستلين) بوساطة تفاعل الازدواج الاوكسجيني والذي يحصل في جو من الاوكسجين بوجود قاعدة وسطية وملح للعنصر الانتقالي [٨]. ان دور الاوكسجين يكمن في سحب الهايدروجين الحامضية وطرحها بشكل جزيئة ماء . تكون الدايمرات الاستلينية ذات نظام الكتروني متعاقب مما يظهر على بعض مركباتها الصفات البلورية السائلة Liquid crystal[٩] ، وممكن ان تعطي صفات بصرية مهمة ، وعند احتوائها على مجاميع معوضة مثل مجموعة اروماتية تمتاز بثبات حراري، وكذلك الاواصر الثلاثية تعطيها قابلية على الدفع الالكتروني مما يجعلها موصلة جيدة للكهربائية[١٠]. كما استخدمت الاستلينات الطرفية في تحضير بولمرات حيث تتبلمر الاصرة الثلاثية. ان الاستلين نفسة يلمر بطريقة زكلر ناتا[١١-١٢] و بطرق حرارية و ضوئية باستخدام عوامل مساعدة فلزية هي خماسي كلوريد المولبيدنيوم ($MoCl_5$) ، وسداسي كلوريد التنكستن ( $WCl_6$) وغيرهما ، وقد امكن استعمال الازدواج الاوكسجيني لتحضير البولي الكاينات. تتم عملية البلمرة باستخدام البلاديوم (Pd) والتنكستن (W) والروديوم (Rh) عاملا مساعدا[١٣] ، منها عمليات البلمرة التناسقية المتجانسة(حيث تشبة بلمرة زكلر ناتا من حيث العوامل المساعدة وتختلف من حيث الميكانيكية ) لإنتاج بوليمر يحتوي حلقة غير متجانسة متدلية(بلمرة السلسلة الجانبية ) Catalytic Chain polymerization بالعامل المساعد: [١٤-١٥] .

**المواد وطرائق العمل :** المواد المستخدمة من شركة sigma-Alderch وتم تنقية البروبارجيل بالتقطير المخلخل والمواد الاخرى استخدمت كما هي. وتم تنقية الاوكسجين بإمراره على منظومة تحتوي حامض الكبريتيك المركز وكلوريد الكالسيوم لغرض التخلص من الرطوبة .

**تحضير المونومرات:**

المرحلة الاولى: الطريقة العامة لتحضير مركبات استلين طرفي $A_1$ , $A_2$ , $A_3$ .

تم بإذابة (2.44 غم ،0.0199 مول) من معوظات الهايدروكسي بنزلديهايد (بارا او ميتا او ١.٠٥٦ مل سالسلديهايد) و (3.44غم، 0.0248 مول ) من كاربونات البوتاسيوم في 30 مل ( DMF ) كمذيب ثم اضافة (2.016 مل، 0.0278 مول) من كلوريد البروبارجيل وترك على المحرك المغناطيسي لمدة ٧٢ ساعة ثم اوقف التفاعل وسكب المزيج على الثلج ثم رشح وتم غلي الراشح بالاثل استيت لاستخلاص الناتج وبعدها تم تبخير المذيب و بقي الراسب والذي تمت اعادة بلورته بالهكسان .

المرحلة الثانية :الطريقة العامة لـ تفاعل الانغلاق الحلقي لتحضير المركبات B3 , B2 , B1 .

تم باذابة (1.065غم، 0.00664 مول) من المركب الاستليني الطرفي A1 او A2 او A3 في الايثانول الساخن ثم سكب في دورق التفاعل الموجود فيه (0.806غم ، 0.00665 مول) من الحامض الاميني سستين ( L-cysteine ) المذاب في الماء بدرجة حرارة الغرفة وترك على المحرك المغناطيسي لمدة ٢٤ ساعة ثم رشح وجمع الراسب .وتم قياس درجة الانصهار وشخص بالأشعة تحت الحمراء FT-IR .

**تحضير الدايمرات(تفاعل الازدواج الاوكسجيني)**

الطريقة العامة لتحضير الدايمرات D3 , D2 , D1

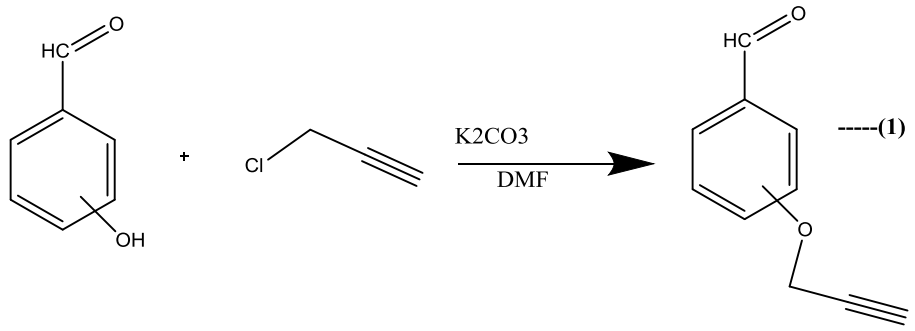
حضرت باذابة (١غم ) من المركب B1 او B2 او B3 في دورق سعة ١٠٠ مل مزود بفتحة جانبية (مستودع لغاز الاوكسجين ) ثم اضافة (٠.٤ مل) بايردين نقي و( ٩ مل ) ميثانول كمذيب و( ٠.٢ غم ) من كلوريد النحاسوز CuCl وتم ضخ غاز الاوكسجين النقي وترك على المحرك المغناطيسي لمدة اربع ساعات ولوحظ ثبات حجم البالون مما يدل على نهاية التفاعل . بعدها تم ايقاف التفاعل وفتح الدورق للتخلص من الاوكسجين وتم التحميض باضافة قطرات من HCl المركز لغرض معادلة البايردين ثم اضافة محلول مشبع من كلوريد الامونيوم ثم استخلاص الناتج بالايثر وتم تحديد درجة انصهاره وتشخيصة بالاشعة تحت الحمراء FT-IR والرنين النووي المغناطيسي .

**النتائج والمناقشة:**

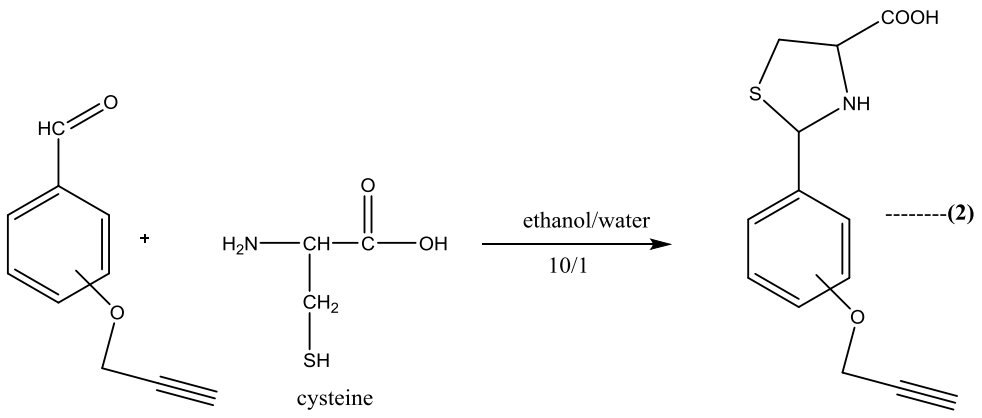
**تحضير المونومرات**

تمت بمرحلتين الاولى تحضير مركبات استلينية طرفية بوساطة تفاعل تعويض نيوكليوفيلي $S_N2$ حيث يسلك كلوريد البروبارجيل كهاليد الكل اولي غير مشبع بينما يسلك الهايدروكسي بنزلديهايد كنيوكليوفيل Nu [١٦-١٧] بوجود قاعدة $K_2CO_3$ وبوجود مذيب قطبي لا بروتوني DMF يزيد من سرعة التفاعل .

المعادلة رقم (١) ادناه تمثل المعادلة العامة للتفاعل لتحضير الاستلينات الطرفية (الكوكساید)

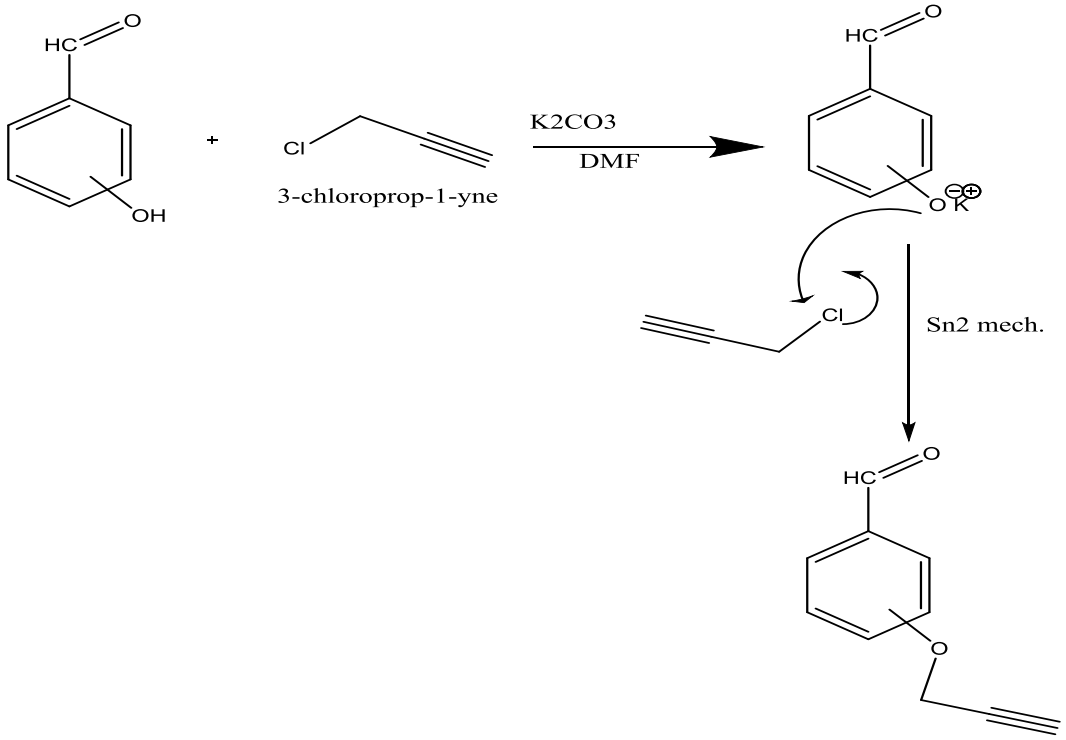



المرحلة الثانية مفاعلة ناتج المرحلة الاولى (الكوكسيد) مع الحامض الاميني (L-cysteine) ويحصل الانغلاق الحلقي حيث تتكون حلقة خماسية محتوية على نتروجين وكبريت . المعادلة رقم (٢) ادناه تمثل المعادلة العامة لتفاعل الانغلاق الحلقي:



**تحضير وتشخيص ($A_1$) 4- (prop-2-yn-1-yloxy)benzaldehyde**

تم مفاعلة باراهايدروكسي بنزلديهايد مع بروبارجيل كلورايد بوجود قاعدة ومذيب قطبي لابروتوني DMF يحصل تعويض نيوكليوفيلي وتستخدم القاعدة لزيادة النيوكليوفيلية (ظهور الشحنة السالبة ) فتغادر المجموعة المغادرة (ذرة الكلور )ويحصل الارتباط.كما في الميكانيكية بالمخطط رقم (١) ادناه :




مخطط(١) ميكانيكية تحضير المركبات الاستلينية الطرفية

شخص المركب بقياس درجة انصهارة وكانت C° 77- 75 ونسبة المنتوج ٧٤ % وتم تشخيصة بوساطة اشعة تحت الحمراء FT-IR بطريقة قرص KBr ظهرت الحزم التالية :

ظهور حزمة ضعيفة (غالبا تكون ضعيفة) تعود الى مط الآصرة الثلاثية C≡C عند ($Cm^{-1}$ 2121) ، وظهرت حزمة كاربونيل الالديهايد C=O عند ( $Cm^{-1}$ 1683) ، وظهرت حزمة آصرة الهيدروجين الطرفية ≡C—H عند ($Cm^{-1}$ 3213)، وظهور حزمتين تعود للحلقة الأروماتية C=C عند ( $Cm^{-1}$ 1600 &1472) بينما ظهرت الآصرة الايثرية C—O عند ( 1164 $Cm^{-1}$) ، وظهرت مط كاربون –هيدروجين للالديهايد C-H عند ($Cm^{-1}$ 2839 ) وظهرت الاصرة Ar-O بحزمتين ($Cm^{-1}$ ١٠٢٠ & ١٢٥١) وظهور حزمة الانحناء $CH_2$ ( $Cm^{-1}$ 1506 ) وظهرت حزمة البارا عند ($Cm^{-1}$ ٨٣١ ).

**تحضير و تشخيص( ٣-(prop-2-yn-1-yloxy)benzaldehyde ) $A_2$**

حضر من مفاعلة ميتا هايدروكسي بنزلديهايد مع البروبارجيل كلورايد بوجود قاعدة وDMF مذيبا وكما في الميكانيكية في المخطط (١) اعلاه تم تحديد درجة انصهاره وكانت$C^o$ ٧٢- ٧٠ شخص المركب بوساطة مطياف الاشعة تحت الحمراء FT-IR وظهرت الحزم التالية:

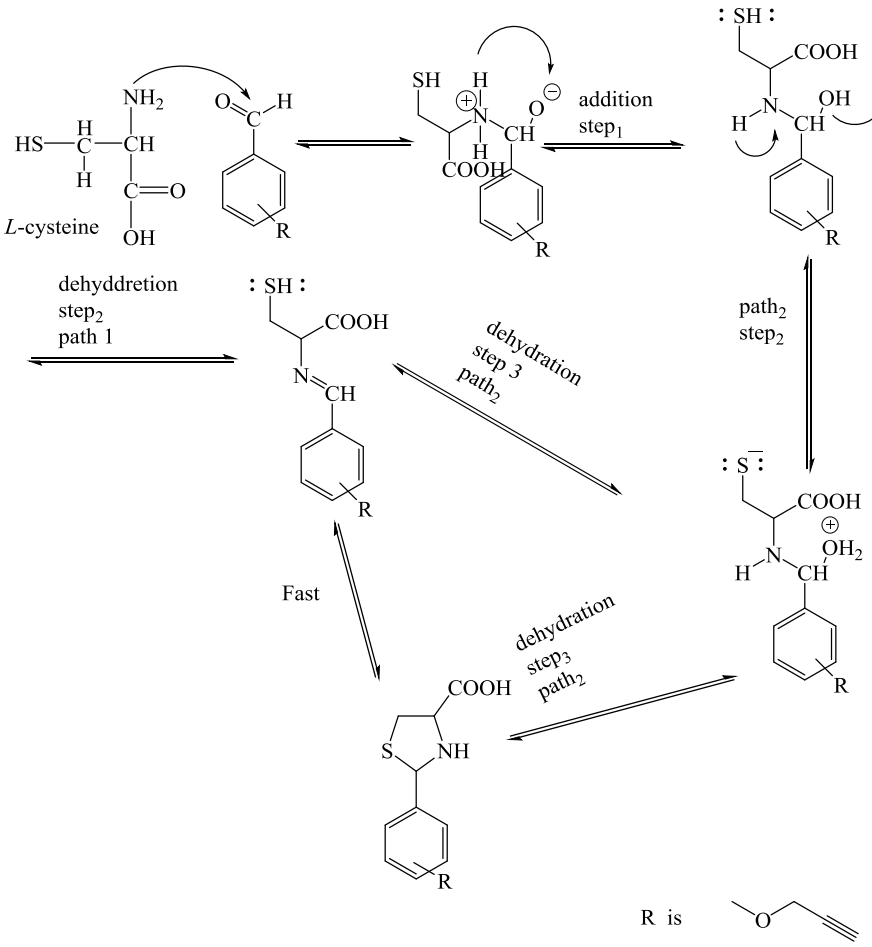
حزمة ضعيفة تعود الى مط الآصرة الثلاثية عند $C\equiv C$ ($2121Cm^{-1}$) وظهرت مط الكاربونيل عند $C=O$ ($1693\ Cm^{-1}$) ( [1] وحلقة البنزين Ar عند ($1485\ \&\ ١٥٨٥\ Cm^{-1}$ ) وظهرت حزمة حادة قوية تعود لآصرة الهايدروجين الاستلينية الطرفية $\equiv C-H$عند ( $3290\ Cm^{-1}$ ) , ظهرت الآصرة الايثرية $C-O$ عند ($١٢٨٨\ Cm^{-1}$ ) وظهور حزمة تعود الى مط C-H للالديهايد ($٢٨٥٢\ Cm^{-1}$) وحزمة مط C-H الاروماتية ($3068\ Cm^{-1}$) اما الاصرة Ar-O فكانت عند ($١٠٣٥\ \&\ ١٢٤٢\ Cm^{-1}$) وظهرت حزمة الانحناء ($CH_2$ $1485\ Cm^{-1}$) وظهور حزمتين تعود للتعويض ميتا عند ($٧٨٨\ \&\ ٦٨٠\ Cm^{-1}$).

**تحضير و تشخيص ( ٢-(prop-2-yn-1-yloxy)benzaldehyde ) $A_3$**

حضر من مفاعلة السلسالديهايد مع كلوريد البروبارجيل وحسب الميكانيكية المذكورة بالمخطط رقم (١) اعلاه كانت درجة انصهاره $C^o$( ٥٥-٥٢ ) وشخص الناتج بواسطة اشعة تحت الحمراء FT-IR بطريقة قرص بروميد البوتاسيوم وظهرت الحزم التالية: حزمة ضعيفة تعود الى مط الاصرة الثلاثية $C\equiv C$ عند ($2115\ Cm^{-1}$) وظهور حزمة حادة قوية تعود لمط الهايدروجين الاستلينية $\equiv C-H$ عند ( $3271\ Cm^{-1}$) بينما ظهرت حزمة تعود لحلقة الاروماتي Ar $C=C$ عند ( $1596\ \&1485\ Cm^{-1}$) وظهرت مجموعة $C=O$عند ( $1683\ Cm^{-1}$) بينما ظهرت الاصرة الايثرية $C-O$ عند ($١٢٨٨\ Cm^{-1}$ ) والاصرة Ar-O كانت بحدود ($١٠١٠\ \&\ ١٢٢٢\ Cm^{-1}$ ) وكذلك ظهور حزمة انحناء( $CH_2$ $1585\ Cm^{-1}$) كانت مط كاربون هايدروجين C-H العائدة للالديهايد عند ($2873\ Cm^{-1}$) ومط الاصرة C-H للاروماتية ($٣٠٧٤Cm^{-1}$) وكانت حزمة الموقع اورثو عند ($٧٥٧\ Cm^{-1}$ ) وكذلك اختفاء واضح لمجموعة الهايدروكسيل.

**تحضير المركبات B1 ,B2, B3**

حضرت بمفاعلة مول واحد من الحامض الاميني الكبريتي(L-cysteine ) مع مول من المركبات المحضرة (الالكوكسيدات) A1, A2,A3 على التوالي بوجود مزيج ايثانول وماء كمذيب للتفاعل ويحصل الانغلاق الحلقي وتتكون حلقة ثايازولدين معوض في الموقع ٤- بمجموعة كاربوكسيل وحسب الميكانيكية في المخطط رقم (٢):




مخطط(٢) ميكانيكية تفاعل الانغلاق الحلقي

**تشخيص المركب ( 2-(4-(prop-2-yn-1-yloxy)phenyl)thiazolidine-4-carboxylic acid ) B1**

شخص المركب بقياس درجة انصهاره وكانت ١٢٧ C° – 125 وكانت الحصيلة ٧٤% واظهر طيف تحت الحمراء الحزم التالية :حزمة ضعيفة تعود الى مط الاصرة الثلاثية C≡C عند($^{-1}$ 2127 Cm) وحزمة قوية تعود الى الهايدروجين الاستلينية ≡C—H عند ($^{-1}$ 3280 Cm) بينما كانت الاروماتي Ar C=---C عند ($^{-1}$ 1614&1483 Cm) وكانت مجموعة الكاربونيل C=O عند( $^{-1}$ 1697 Cm) والآصرة الايثرية C—O عند ($^{-1}$ 1298 Cm) اما الاصرة Ar–O فكانت عند ($^{-1}$ Cm ١٢٣٠ &١٠٣٥) وكانت مجموعة الهايدروكسيل O–H حزمة عريضة بمدى ($^{-1}$ 2900– 3000 Cm ) بينما كانت مجموعة الامين N–H عند ( $^{-1}$ 3444 Cm) وظهرت CH الاروماتي ($^{-1}$ 3062 Cm) وكذلك حزمة الانحناء $CH_2$ عند ( $^{-1}$ 1413 Cm ) وحزمة بارا كانت عند ( $^{-1}$ Cm ٨٤٠).

**تشخيص المركب( 2-(3-(prop-2-yn-1-yloxy)phenyl)thiazolidine-4-carboxylic acid ) B2**

شخص المركب بقياس درجة انصهاره وكانت C° 120 –118 وكانت الحصيلة ٨٠% واظهر طيف تحت الحمراء الحزم التالية:حزمة ضعيفة تعود للاصرة الاستلينية C≡C عند ($^{-1}$ Cm 2121) وحزمة قوية للهايدروجين الطرفية عند ≡C—H ($^{-1}$ Cm 3280) وظهرت الاروماتي C=C عند($^{-1}$ Cm 1485&1579) ومجموعة الكاربونيل C=O عند ( $^{-1}$ Cm 1714) والآصرة الايثرية C—O كانت عند ($^{-1}$ Cm ١٢٩٨) وكانت مجموعة الهايدروكسيل O–H حزمة عريضة عند ($^{-1}$ Cm 3056 –2927 ) و C–H الاروماتي ($^{-1}$ Cm 3056) وحزمة الانحناء $CH_2$ ( bend $^{-1}$ Cm 1444), وكانت مجموعة الامين N–H عند ( 3434 $^{-1}$ Cm) وكانت الاصرة Ar–O عند ($^{-1}$Cm ١٠١٤ & ١٢٤٥) وظهرت حزمتي الموقع ميتا عند ($^{-1}$ Cm ٧٧٧ &٦٩٠) اما الاصرة C–N فكانت عند ( $^{-1}$ Cm ١٣٨٢).

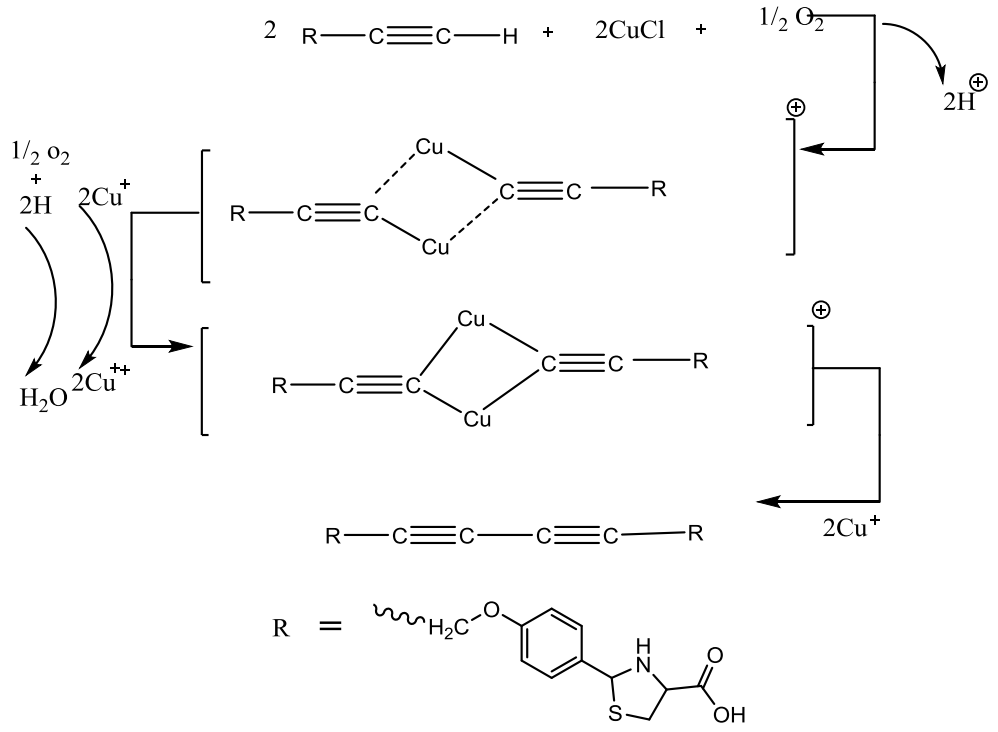
## تشخيص المركب( 2-(2-(prop-2-yn-1-yloxy)phenyl)thiazolidine-4-carboxylic acid ) B3

شخص المركب بقياس درجة انصهاره وكانت C° ١١٥–١١٢ وكانت الحصيلة ٧٦% واظهر طيف تحت الحمراء الحزم التالية: حزمة تعود للاصرة الثلاثية C≡C عند ($^{-1}$ Cm ٢١١٣) وحزمة الهايدروجين الطرفية ≡C—H عند ($^{-1}$ Cm 3230) والاروماتيAr C=C عند ($^{-1}$ Cm 1407&1609) , ومجموعة الكاربونيل C=O عند ( $^{-1}$ Cm 1714) والآصرة الايثرية C—O كانت عند ($^{-1}$ Cm 1340) وكانت مجموعة الهايدروكسيل O–H حزمة عريضة عند ($^{-1}$ Cm 3390–3400 ) و C–H الاروماتي ($^{-1}$ Cm 3028) وحزمة الانحناء $CH_2$ ( bend $^{-1}$ Cm 1488), وكانت مجموعة الامين عند N–H ($^{-1}$ Cm ٣٣٩٨ ) اما الاصرة Ar–O فكانت ($^{-1}$Cm ١٠٢٩ &١٢٢٨) و الاصرة C–N كانت عند ( $^{-1}$ Cm ١٣٦١) وموقع اورثو ظهرت حزمة عند ( Cm $^{-1}$ ٧٤٤) .

### تحضير وتشخيص الدايمرات:

حضرت الدايمرات من مفاعلة المركبات الاستلينية الطرفية تفاعل ازدواج اوكسجيني حيث يحصل التفاعل بجو من الاوكسجين وبوجود البايردين كقاعدة وبوجود ملح النحاس CuCl ان ميكانيكية الازدواج هي ميكانيكية تفاعل كلايسر للازدواج الاوكسجيني كما في المخطط رقم (٣).

تمت دراسة الخصائص البلورية السائلة للدايمرات باستخدام مجهر الضوء المستقطب المزود بمنصة تسخين وكذلك من خلال التحليل مسعر المسح التفاضلي حيث اظهر الدايمر D1 طور بلوري سائل نيماتي وبمدى C° 13.8 كما يوضح ثرموكرام التحليل الحراري(الشكل٧) وصورة الطور النيماتي (الشكل٨) حيث يبدا الطور البلوري السائل بدرجة حرارة C° ١٣٤.٣ وينتهي بدرجة C° ١٤٨.١ . وكذلك اظهر الدايمر D2 طور بلوري سائل نيماتي وبمدى C° 36.2 حيث يبدا الطور البلوري السائل بدرجة حرارة C° ١٠١.٥ وينتهي بدرجة C° ١٣٧.٧ ،كما توضح صورة التحليل الحراري(الشكل١٣). وتعزى الخصائص البلورية السائلة الى وجود التعاقب الالكتروني ووجود الاصرة الثلاثية والتي تعطي rigidity للجزيئة فضلا عن وجود حلقة الفنل .بينما لم يظهر الدايمرD3 أي خصائص بلورية سائلة وانما انتقل الى الطور الايزوتروبي (السائل الاعتيادي) مباشرة وذلك بسبب ان التعويض بالموقع اورثو جعل السلسله اقصر و اعرض.



مخطط(٣) ميكانيكية تفاعل الازدواج الاوكسجيني لتحضير الدايمرات

**تحضير وتشخيص الدايمر D1**

**(2,2'-((hexa-2,4-diyne-1,6-diylbis(oxy))bis(4,1-phenylene))bis(thiazolidine-4-carboxylic acid))**

حضر حسب الميكانيكية السابقة في المخطط رقم (٣) واظهر طيف الاشعة تحت الحمراء ما يلي :

اختفاء حزمة الهايدروجين الطرفية $\equiv C-H$ عند 3280 وظهور الحزم التالية:

حزمة ضعيفة تعود الى مط الآصرة الثلاثية الوسطية $C\equiv C$ ($2163\ Cm^{-1}$) وكانت الاروماتي Ar $C=\!=\!=C$ عند ($1600\ Cm^{-1}$) وحزمة مجموعة الكاربونيل $C=O$ عند ($1691\ Cm^{-1}$) وكان مط الآصرة كاربون –اوكسجين $C-O$ عند ($1163\ Cm^{-1}$) ومجموعة هايدروكسيل O–H حزمة عريضة عند($3417\ Cm^{-1}$) و C–H اروماتية ($3047\ Cm^{-1}$) وكانت مجموعة الامين N–H عند($3145\ Cm^{-1}$) اما الاصرة Ar–O فكانت عند ($Cm^{-1}$ ١٢٤٧ &١٠٢٠) وكانت الاصرة C–N عند( $Cm^{-1}$١١٦٣).

اظهر طيف الرنين الاشارت التالية ppm: (7.8–7.2 بروتونات الاروماتي ) ($5.13\ OCH_2$ ) (5لبروتون رقم ٢ في الحلقة الخماسية) (3.4 لبروتون رقم ٤ في الحلقة ) (3.3لبروتونات ٥ في الحلقة الخماسية ) و (10 لبروتون مجموعة الكاربوكسيل).

**تحضير وتشخيص الدايمر D2**

**(2,2'-((hexa-2,4-diyne-1,6-diylbis(oxy))bis(3,1-phenylene))bis(thiazolidine-4-carboxylic acid))**

تم بنفس الميكانيكية السابقة في المخطط رقم (٣) وتم تشخيصه بالأشعة تحت الحمراء فأظهرت الحزم التالية :

حزمة مط الآصرة الثلاثية C≡C عند ($^{-1}$ 2339 Cm) واختفت حزمة الهايدروجين الاستلينية ≡C—H عند( 3280 Cm $^{-1}$) لمجموعة الاروماتيةAr C=---C ظهرت الحزم ( $^{-1}$ 1402 & 1587 Cm) ومجموعة الكاربونيل C=O كانت بحدود 1697 ( $^{-1}$ Cm بينما كانت الآصرة C—O الايثرية عند ($^{-1}$ 1255 Cm) ومجموعة الامين N–H عند ($^{-1}$ 3419Cm) وC–H الاروماتية ($^{-1}$ 3136 Cm) وكانت مجموعة الهايدروكيسل O–H حزمة عريضة من ($^{-1}$ 3200 Cm– 3050 ) .

اظهر طيف الرنين الاشارت التالية ppm: (7.95 , 7.18(d, *J*=8.67 Hz, 2 H), 7.07 (d, *J*=8.85 Hz, 2 H) بروتونات الاروماتي ) ($OCH_2$ 5.13 ) (.5 لبروتون رقم ٢ في الحلقة الخماسية ) (3.4 لبروتون رقم ٤ في الحلقة ) (NH 3.3) و ( 9.8لبروتون مجموعة الكاربوكسيل ).

## تحضير وتشخيص الدايمر D3

## (2,2'-((hexa-2,4-diyne-1,6-diylbis(oxy))bis(2,1-phenylene))bis(thiazolidine-4-carboxylic acid))

تم بنفس الميكانيكية السابقة في المخطط رقم (٣) وتم تشخيصة بالاشعة تحت الحمراء فظهرت الحزم التالية :

اختفاء حزمة الهايدروجين الطرفية ≡C—H عند 3230 ظهور الحزم التالية:

حزمة مط الآصرة الثلاثية الوسطية C≡C عند ($^{-1}$ 2165 Cm) ومجموعة الاروماتي Ar C=---C عند 1425&1602) , ( $^{-1}$ Cm ومجموعة C=O عند ($^{-1}$ 1689 Cm) الآصرة الايثرية C—O كانت بحدود($^{-1}$ 1247 Cm) اما مجموعة الأمين N–H فظهرت في ( $^{-1}$ 3442 Cm ) والهايدروكسيل O–H حزمة عريضة عند($^{-1}$ 3444 Cm) و C–H اروماتي عند ( $^{-1}$ 3074 Cm) وظهرت حزمتين للاصرة Ar–O عند ( $^{-1}$Cm١٢٤٧ & ١٠٢٠ ) وكانت الاصرة C–N عند( $^{-1}$Cm ١١٦٤) .

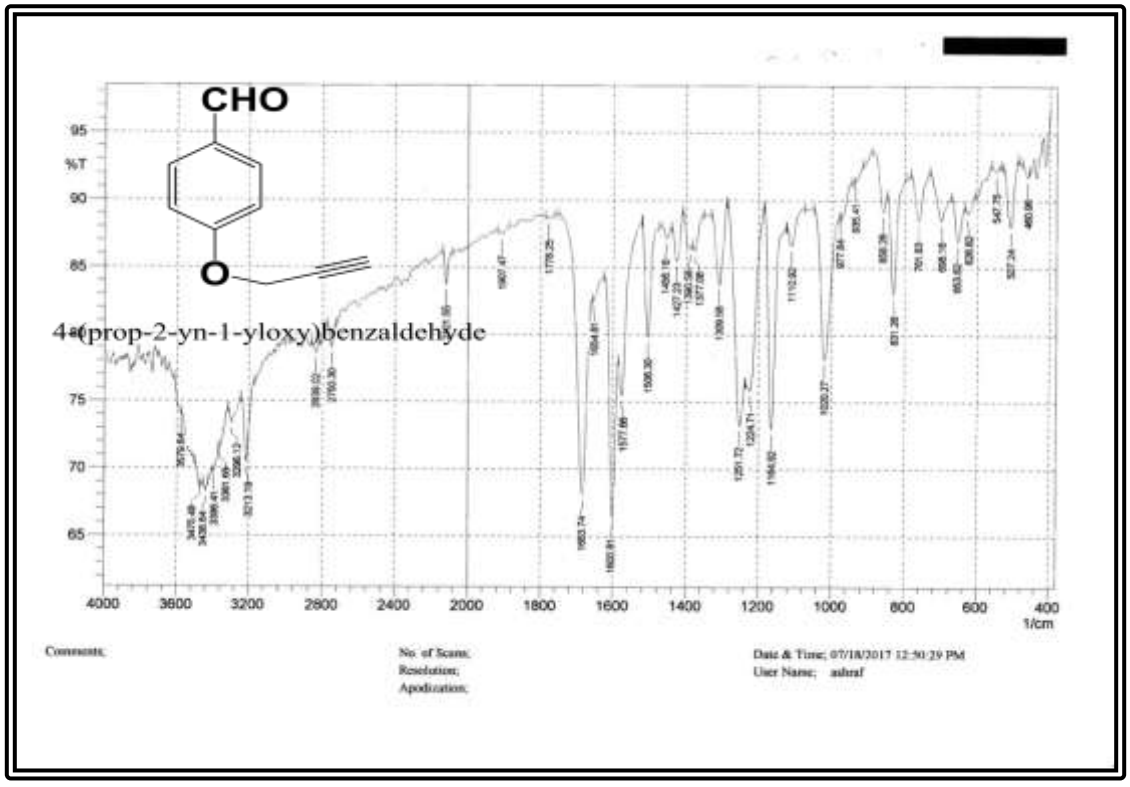
اظهر طيف الرنين الاشارت التالية ppm: (7.61) 7.31 (d, *J*=8.29 Hz, 4 H) 7.14 (t, *J*=7.44 Hz, 2 H) بروتونات الاروماتي ) ($OCH_2$ 5.1 ) (5 لبروتون رقم ٢ في الحلقة الخماسية ) (3.6 لبروتون رقم ٤ في الحلقة ) (3.3لبروتون ٥ في الحلقة) و (10 لبروتون مجموعة الكاربوكسيل )

### الاستنتاجات:

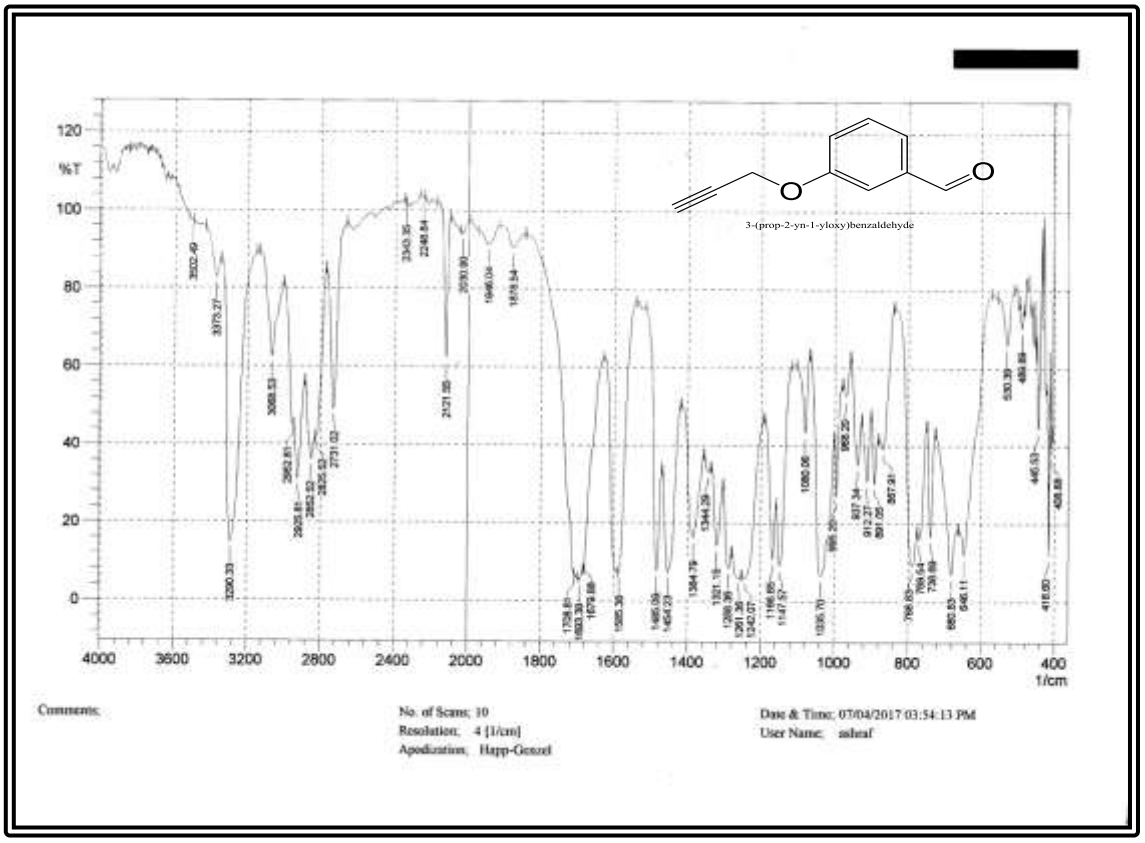
١- امكانية تحضير دايمرات استلينية بوساطة تفاعل الازدواج الاوكسجيني.

٢- امكانية تحضير دايمرات تحتوي على حلقة ثايازولدين.

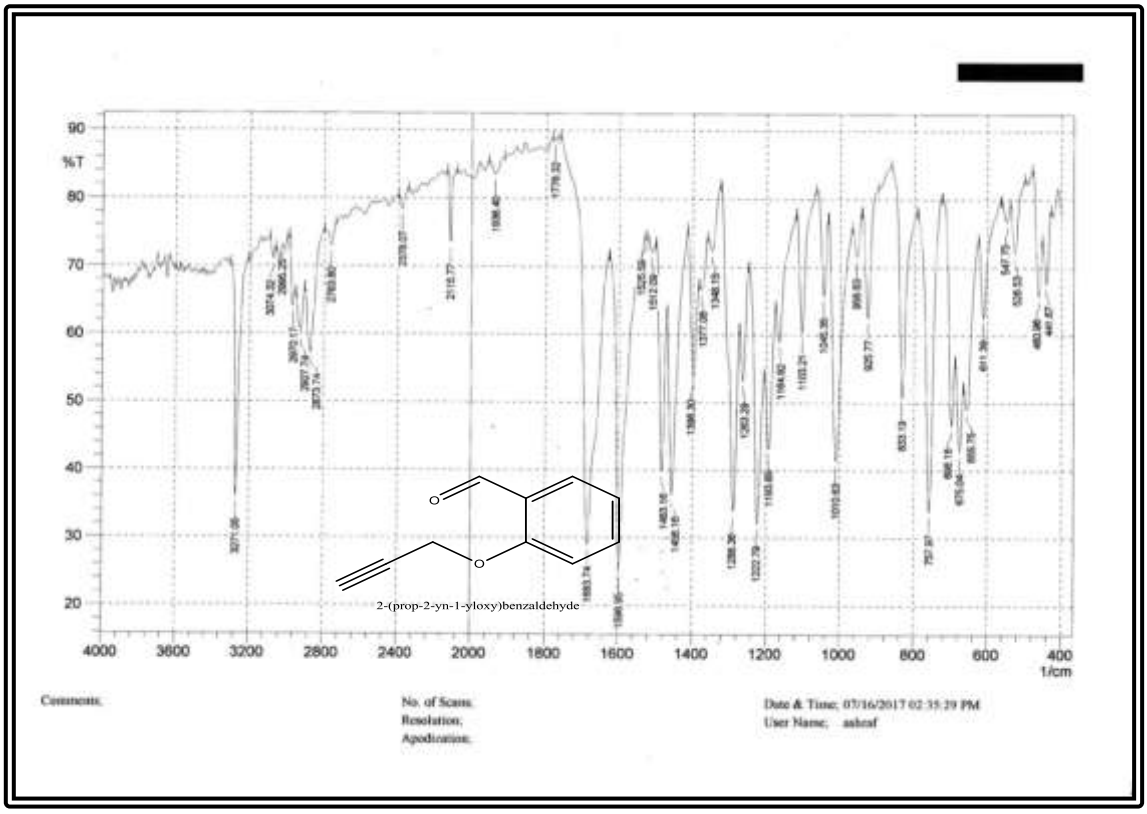
٣- الدايمرات الاستلينية اظهرت خصائص بلورية سائلة وبمدى استقرار حراري عالي وذلك بسبب التعاقب الموجود على طول السلسلة ووجود الاصرة الثلاثية التي تعطي صلادة rigidity للجزيئة فضلا عن وجود حلقة الفنل .



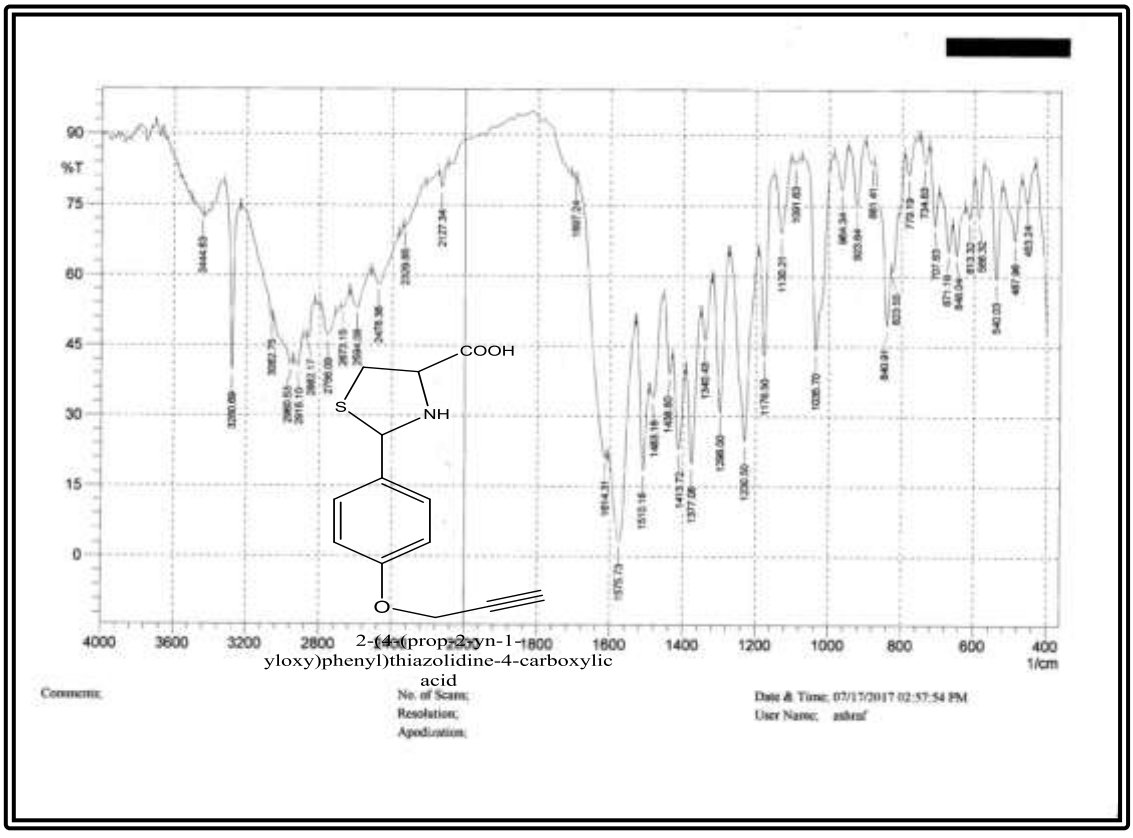

الشكل (١) طيف FT–IR للمركب A1



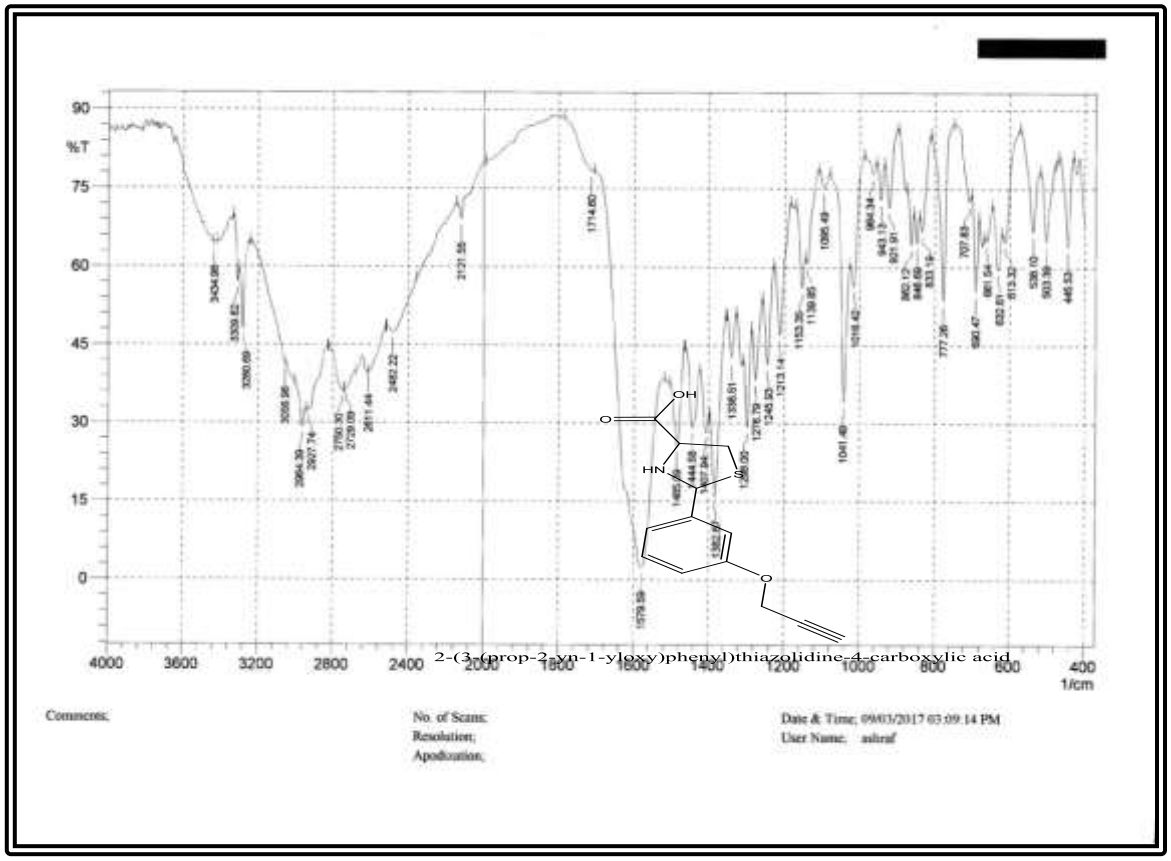

الشكل (٢) طيف FT–IR للمركبA2



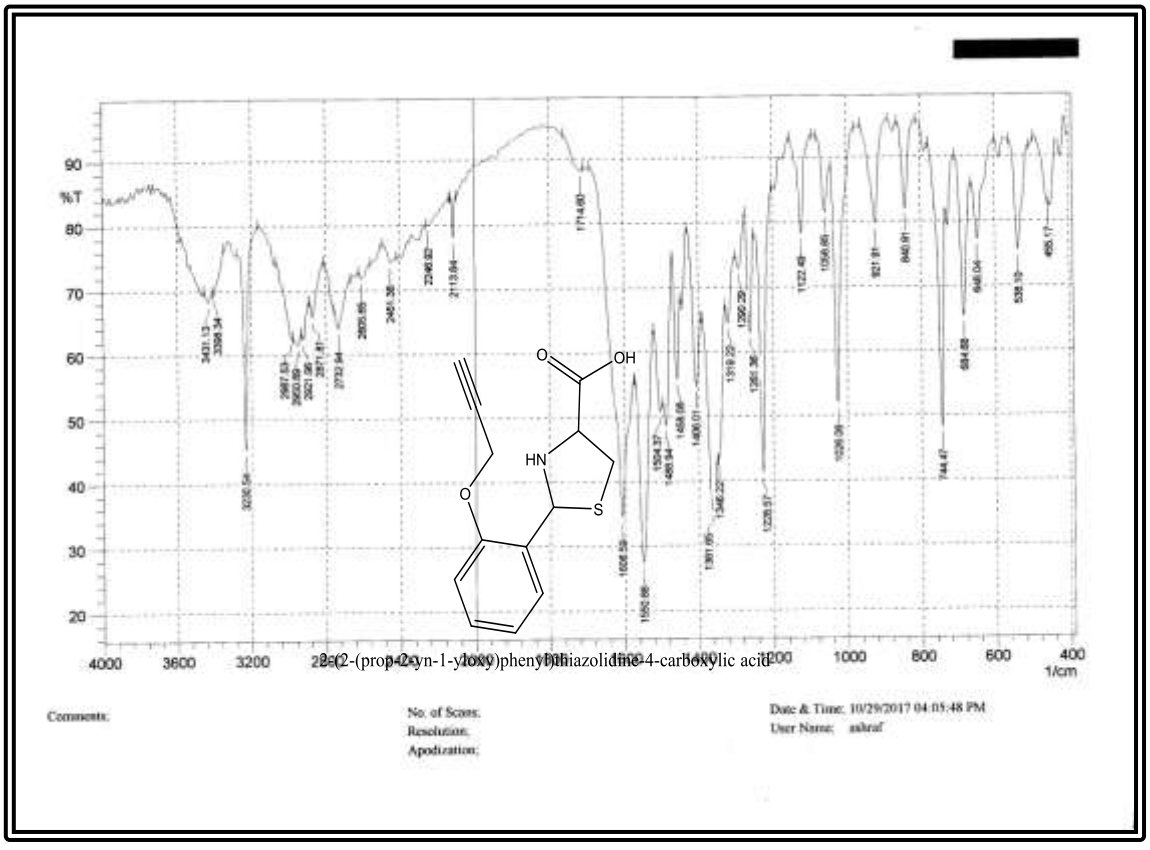

الشكل (٣) طيف FT–IR للمركبِ A3



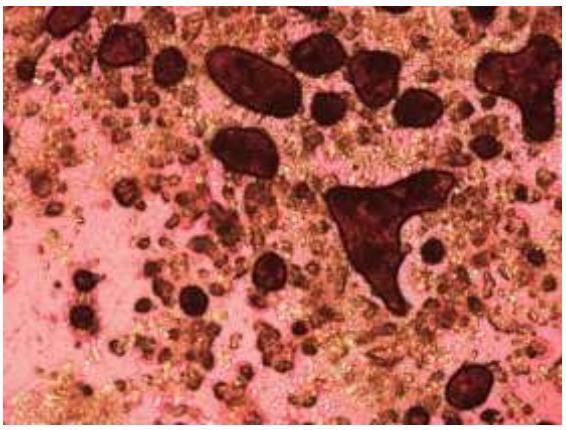

الشكل (٤) طيف FT–IR للمركبِ B1

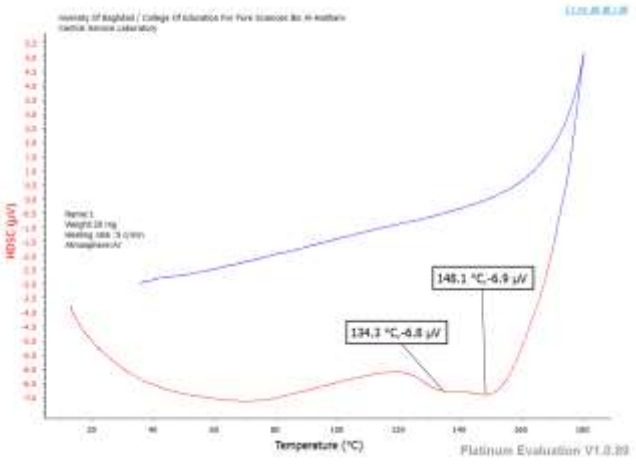



الشكل (٥) طيفFT–IR للمركب B2




الشكل (٦ ) طيف FT–IR للمركبB3

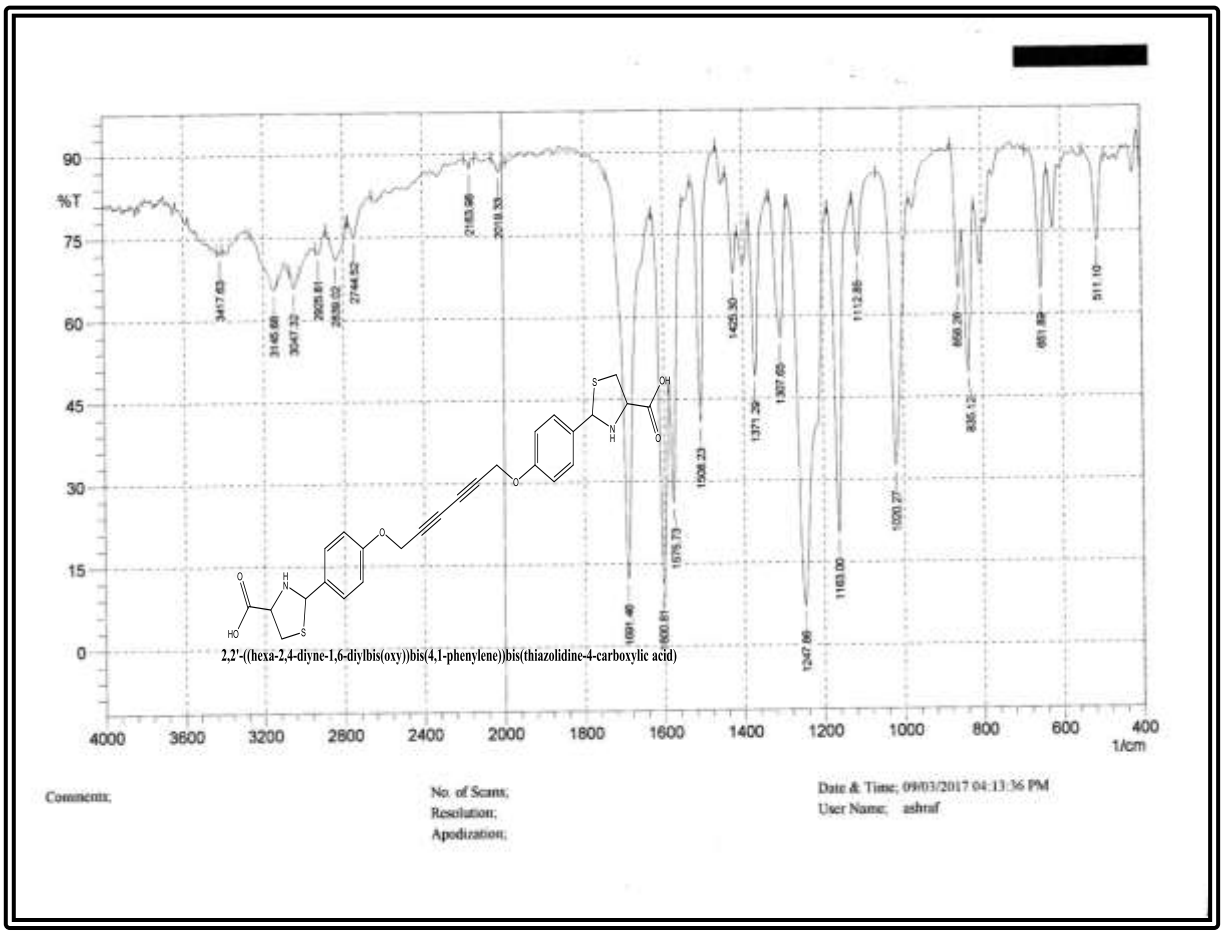




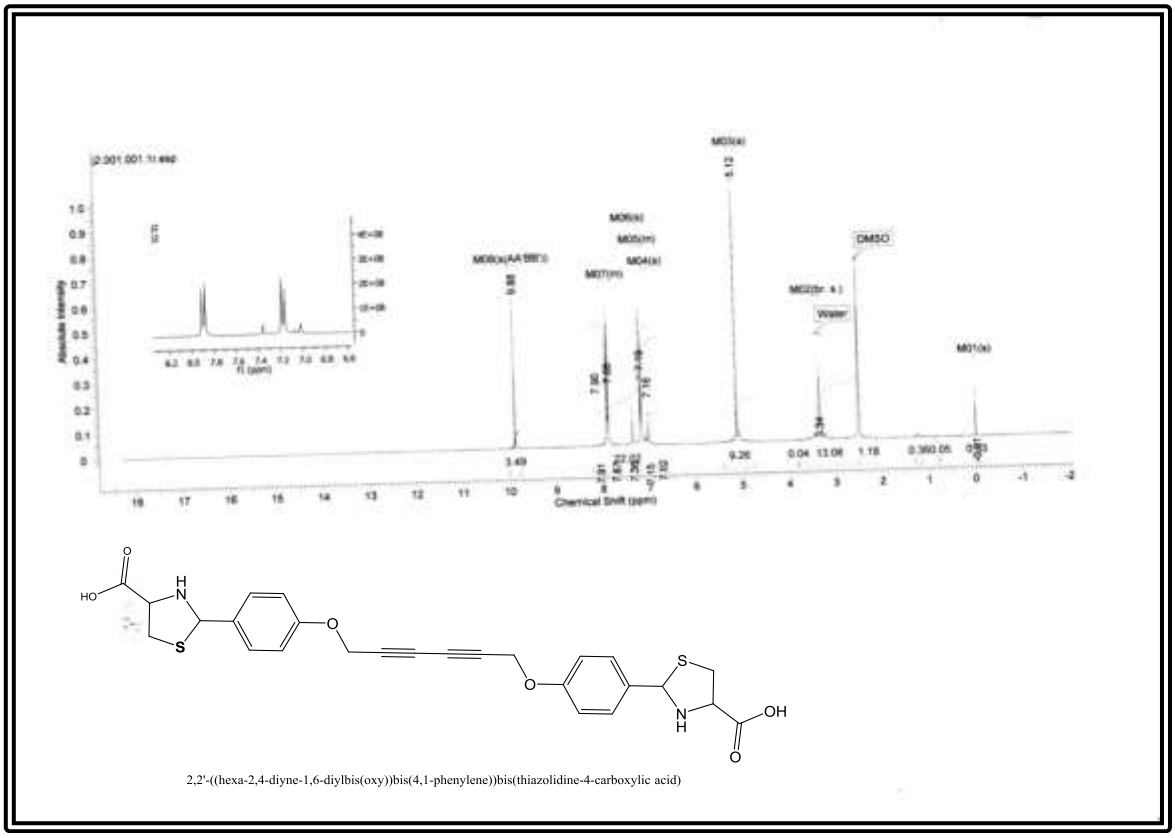

الشكل ( ٧) DSC للدايمر D1

الشكل (٨ )

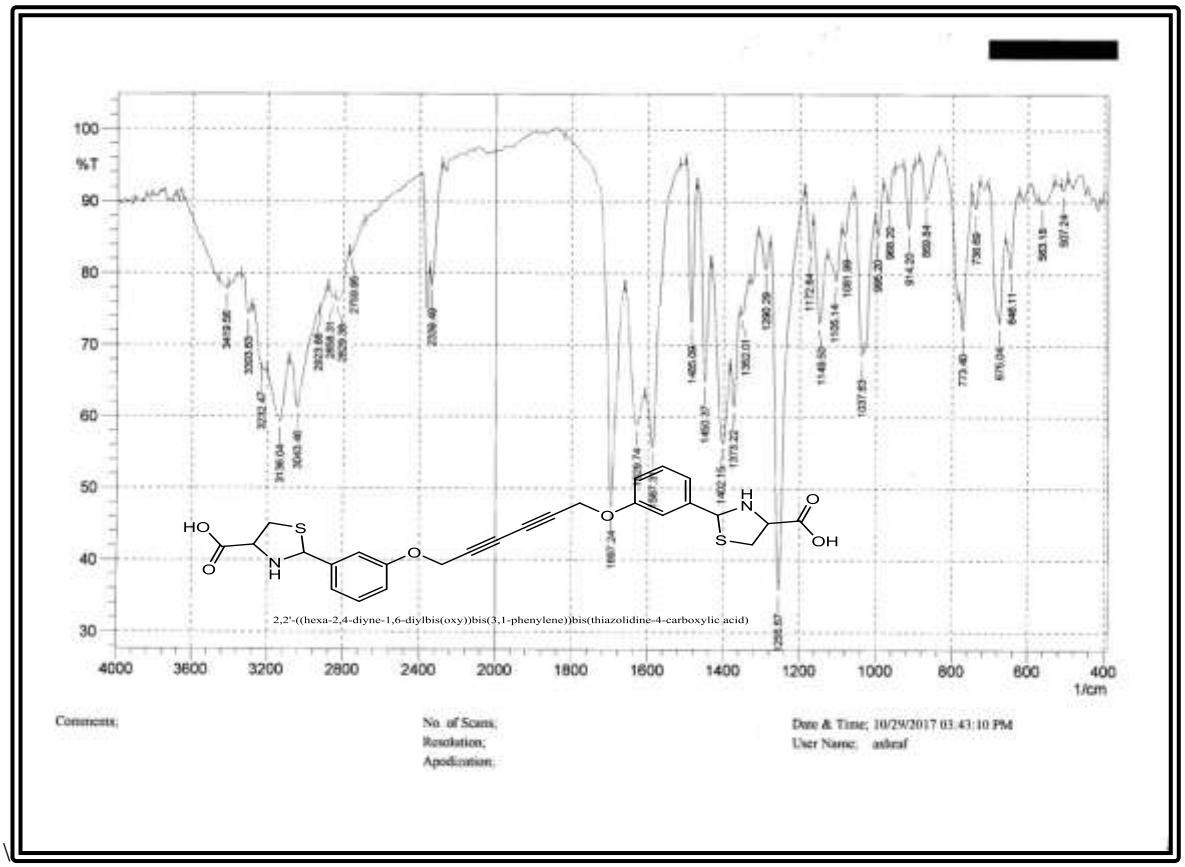
الطور النيماتي للدايمر D1 عند درجة 135 C°



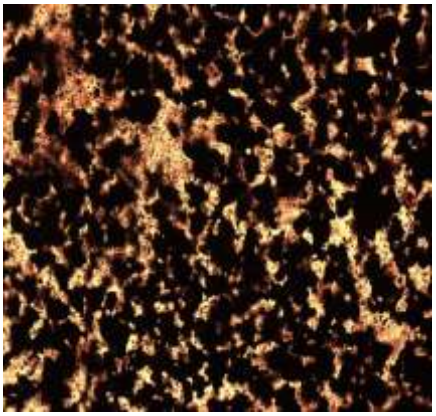

الشكل (٩ ) طيف FT–IR للدايمر D1



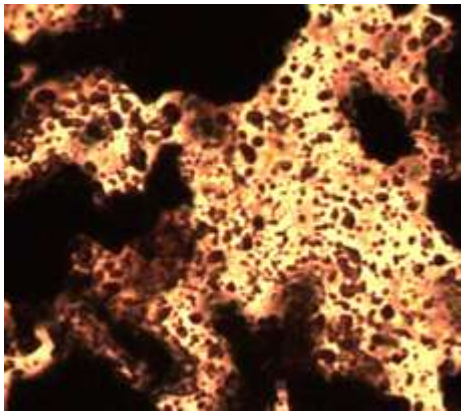

الشكل (١٠) طيف $^{1}$H-MNR للدايمر D1



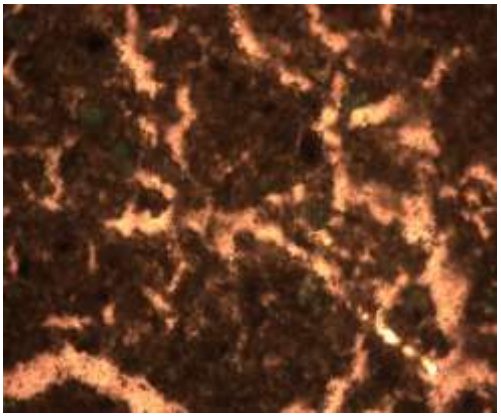

الشكل (١١ ) طيف FT–IR للدايمر D2



a



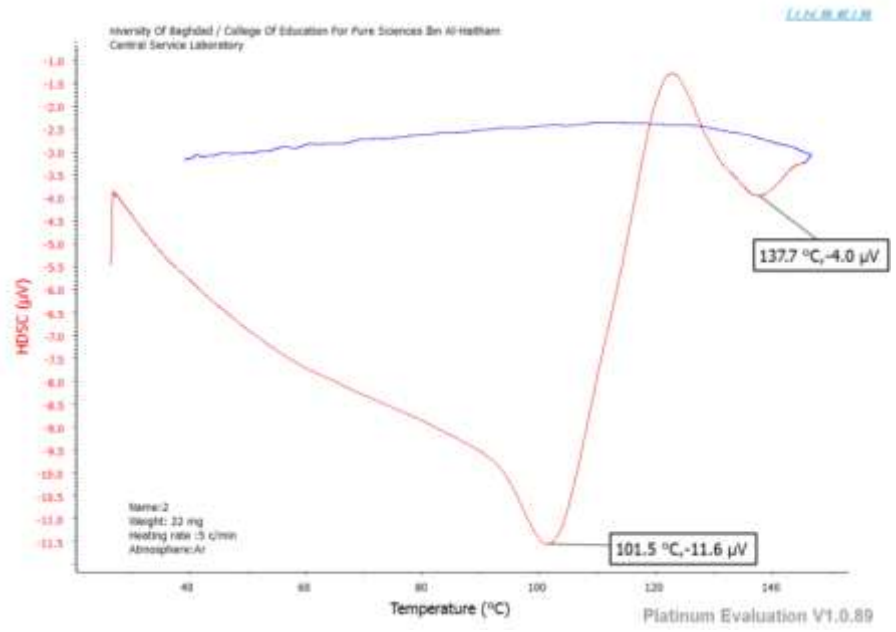
b



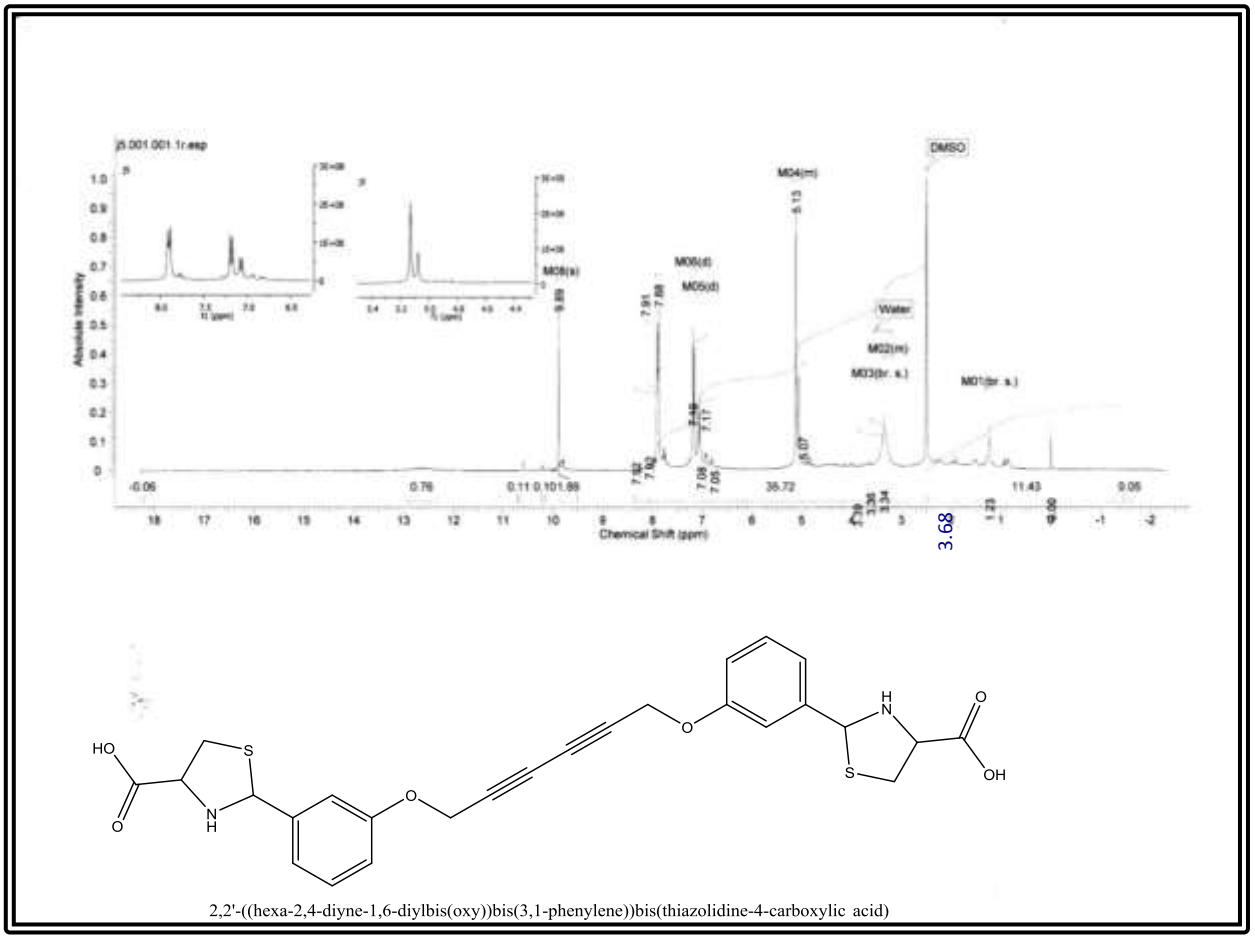
c

الشكل (١٢ ) الطور النيماتي للدايمر D2

a عند درجة 100 C° ، b عند درجة 105 C° ، c عند درجة 137 C°

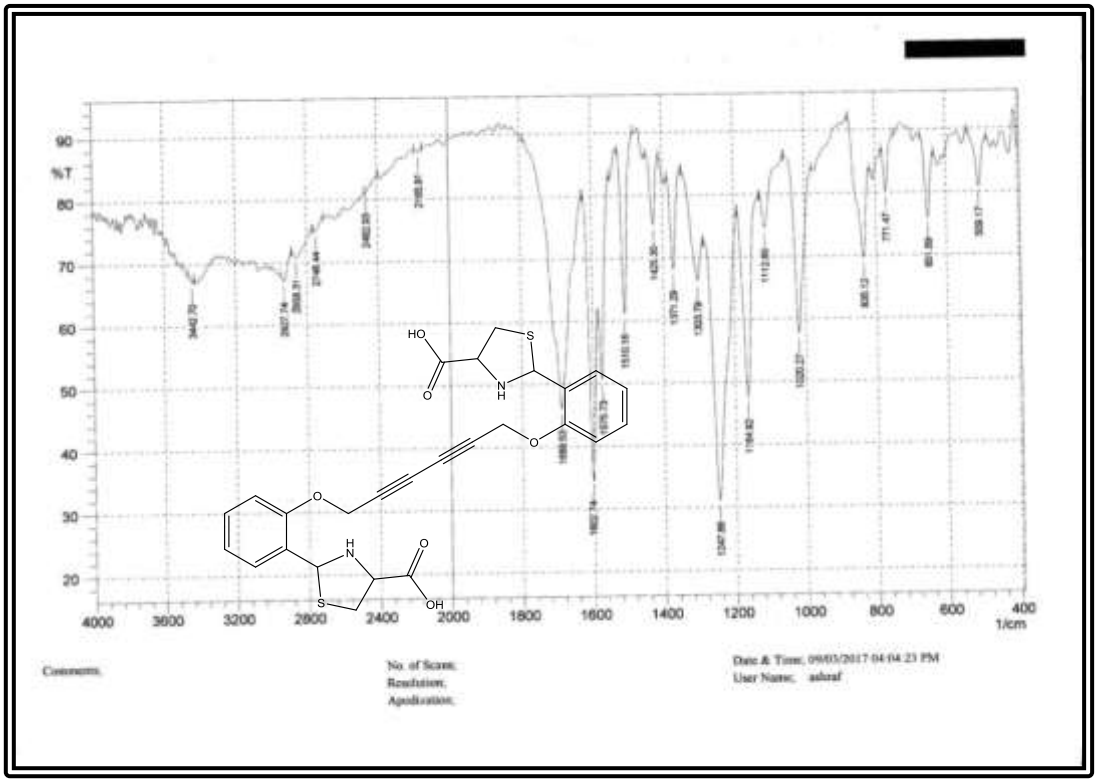



الشكل (١٣ ) DSC للدايمر D2

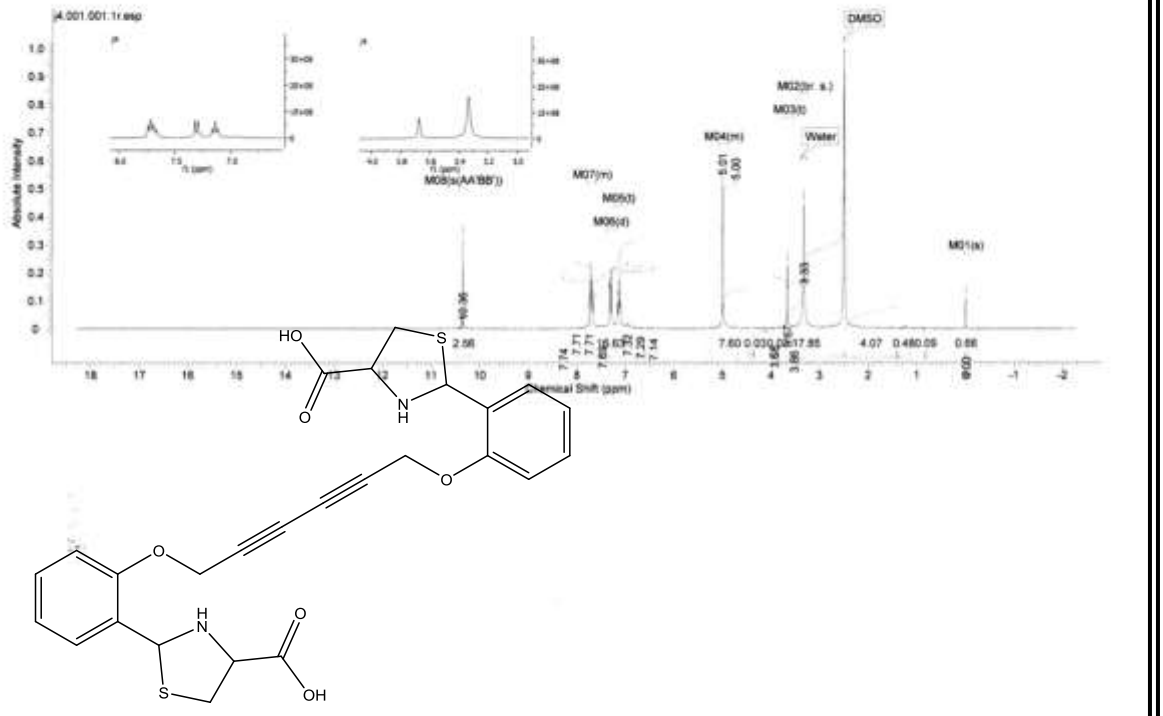



2,2'-((hexa-2,4-diyne-1,6-diylbis(oxy))bis(3,1-phenylene))bis(thiazolidine-4-carboxylic acid)

الشكل (١٤ ) طيف $^{1}$H-MNR للدايمر D2




الشكل (١٥ ) طيف FT–IR للدايمر D3




2,2'-((hexa-2,4-diyne-1,6-diylbis(oxy))bis(2,1-phenylene))bis(thiazolidine-4-carboxylic acid)

الشكل (١٦ ) طيف $^{1}$H-MNR للدايمر D3

## REFERENCES


1. Morrison, R. T., and R. N. Boyd. "*Organic Chemistry*", 6th ed. New Delhi ; p. 1002 (2002).

2. Acheson, R.M. "*Introduction to the chemistry of heterocyclic compound*".3ed ed. (1976).

3. Jack ,L., J., "*Heterocyclic chemistry in drug discovery*". John Wiley & Sons,USA ,p.5( 2013).

4. Gheneim, Rana, Catalina Perez-Berumen , Alessandro Gandini. "Diels− Alder reactions with novel polymeric dienes and dienophiles synthesis of reversibly cross-linked elastomers", *Macromolecules* ,vol. 35(19) ; pp. 7246-7253 (2002).

5. Su, Deyuan, et al. "Thiazolidine reacts with thioreactive biomolecules." *Free Radical Biology and Medicine* vol. 104 ; pp. 272-279 (2017).

6. Smith, Janice G.in the" Organic Chemstry"-1 st ed, ISBN 0-07h-39746-2 547-dc22 , (2006).

7. Francis A.Carey "Organic Chemistry" 4ed,university of irginia (2000).

8. .Sagadevan, Arunachalam, et al. "Visible Light Copper Photoredox-Catalyzed Aerobic Oxidative Coupling of Phenols and Terminal Alkynes: Regioselective Synthesis of

Functionalized Ketones via C≡C Triple Bond Cleavage." *Journal of the American Chemical Society* vol.139(8) ; pp. 2896-2899 (2017).

9. Han, Mengna, et al. "Synthesis, characterization, and properties of thermosets based on the cocuring of an acetylene-terminated liquid-crystal and silicon-containing arylacetylene oligomer." *Journal of Applied Polymer Science* vo.l 134(33) ; (2017).

10. Se, Kazunori, Hiroshi Ohnuma, and Tadao Kotaka. "Electrical conductivity of urethane-substituted poly (diacetylenes): effect of substituent side groups and molecular weights." *Macromolecules* vol. 17(10) ; pp. 2126-2131 (1984).

11. Ito, Takeo, Hideki Shirakawa, , Sakuji Ikeda. "Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution" , *Journal of polymer science: polymer chemistry edition*,vol. 12(1) ;pp. 11-20(1974).

12. Chauser, Mikhail Grigor'evich,. "Polymerisation of acetylenes. The structure and electrophysical properties of polyvinylenes" *Russian Chemical Reviews* , vol. 45(4) ; pp. 348-374(1976).

13. Koz, Banu, Baris Kiskan, and Yusuf Yagci. "Synthesis and characterization of polyacetylene with side-chain thiophene functionality." *International journal of molecular sciences* vol.9(3) ; pp. 383-393 (2008).

14. Koz, Banu, Baris Kiskan, and Yusuf Yagci. "Synthesis and characterization of polyacetylene with side-chain thiophene functionality." *International journal of molecular sciences* ,vol.9(3) ;pp. 383-393 (2008).

١٥. مالكوم.ب.ستيفن "كيمياء البلمرة" ،ترجمة :د.قيس عبد الكريم ابراهيم ،د.كاظم غياض اللامي ،جامعة البصرة ،قسم الكيمياء ،ص٣٣ ،(١٩٨٤).

16. Lai, Chunqiu, and John A. Soderquist. "Nonracemic homopropargylic alcohols via asymmetric allenylboration with the robust and versatile 10-TMS-9-borabicyclo [3.3. 2] decanes." *Organic letters* vol.7(5) ; pp. 799-802 (2005).

17. Son, Ho-Jin, et al. "End-capped silole dendrimers on a carbosilane periphery: potential electroluminescent materials." *Organometallics* vol.25(3) ; pp. 766-774 (2006).

# Synthesis and study of a new dimers containing of thiazolidine ring

**Atheer S. Mahmoud [1] Dawood S. Abid[2] Tarek A. Mandeel [3]**

***1 &3 University of Anbar - College of Science - Department of Chemistry, 2 Basra University - College of Education for Pure Sciences - Department of Chemistry***

**Abstract**: In this study, a new dimers containing a five-member ring heterocyclic were prepared. Three dimers were prepared from terminal acetelynic compounds by the oxidative coupling reaction . All compounds identification by Measured their melting point and by an infrared spectrometer FT-IR. Dimers were also identified by infrared and $^{1}$H-NMR spectra. The liquid crystalline properties of the dimers prepared were studied by an optical polarized microscope(OPM) with a Hot Stage and by (DSC). The dimers D1,D2 showed liquid crystalline properties nematic while the daimer D3 did not appears any liquid crystalline phase.