تحضير وتشخيص ودراسة لغة إلكترونية لصبغتين آزويتين بوليمريتين

حيدر باقر عبد الله

كلية التربية – جامعة البصرة

زينب جمعة صويح

مركز ابحاث البوليمر – جامعة البصرة

الخلاصة : تم في هذا البحث تحضير صبغتين بوليمريتين الصبغة الأولى هي :- بولي (أزو فنيلين سلفونيل فنيلين ازو بس فينول (A) Poly (Azo PhenYlene sulfonyl phenYlene az bisphenole –A) وهذه الصبغة ناتجة من تفاعل البس فينول A (bis - phenol-A) مع (٤٠٤ – سلفونيل داي أنيلين) مع (٤،٤–سلفونايل داي انيلين) (4,4-sulfonyl di aniline) والصبغة الثانية هي :- بولي (بايفنيل أزو و بس فينول(A). Poly (Azo biPhenYl azo) ناتج من تفاعل البس فينول A (Bis - irlisphenol A) مع البنزدين . (-A- Phenole

(مركبة البنزيدين المركبة المحضرة بواسطة أطياف الأشعة تحت الحمراء والأطياف المرئية والأشعة المرئية فوق البنفسجية. وتم دراسة توصيلية التيار المتردد للبوليمرين على شكل صفائح ضمن مدة درجة الحرارة (٢٩٣–٣٧٣) كلفن وقد تم التعاقد معها من خلال هذه الدراسة الى أن البوليمر (II) يعطي أفضل جودة للتوصيلية الألكترونية مقارنة مع البوليمر (I)، اذ يبقى قياس درجة الحرارة عند ٢٥٠ للمر بولي (II) (1.7×107) والبوليمر .(١,٣٧×١٠–٧) .

المقدمة:

تعد مركبات الازو مواد عضوية متكونه من مجموعتين عضويتين متجانستين او غير متجانستين ترتبطان عن طريق تفاعلات الازدواج (Coupling) بمجموعة الازو (Azo group) لتعطي مركبات تمتص في المنطقة المرئية وفوق البنفسجة (١)

وتحضر مركبات الازو بطرائق مختلفة واهمها طريقة ازدواج املاح الدايازونيوم مع امينات أروماتية - اولية وثانوية - وكذلك الفينولات . تعزى فعالية أملاحالدايوزونيوم إلى الصيغة الأيونية للملح وعند ارتباطها مع الامينات الأروماتية او الفينولات تعطي صبغات الازو الملونة ويكون سير تفاعلات الزدواج كالاتي:-

$$NaNO_2 + HCI \longrightarrow HNO_2 + NaCl$$

Cold−HCl

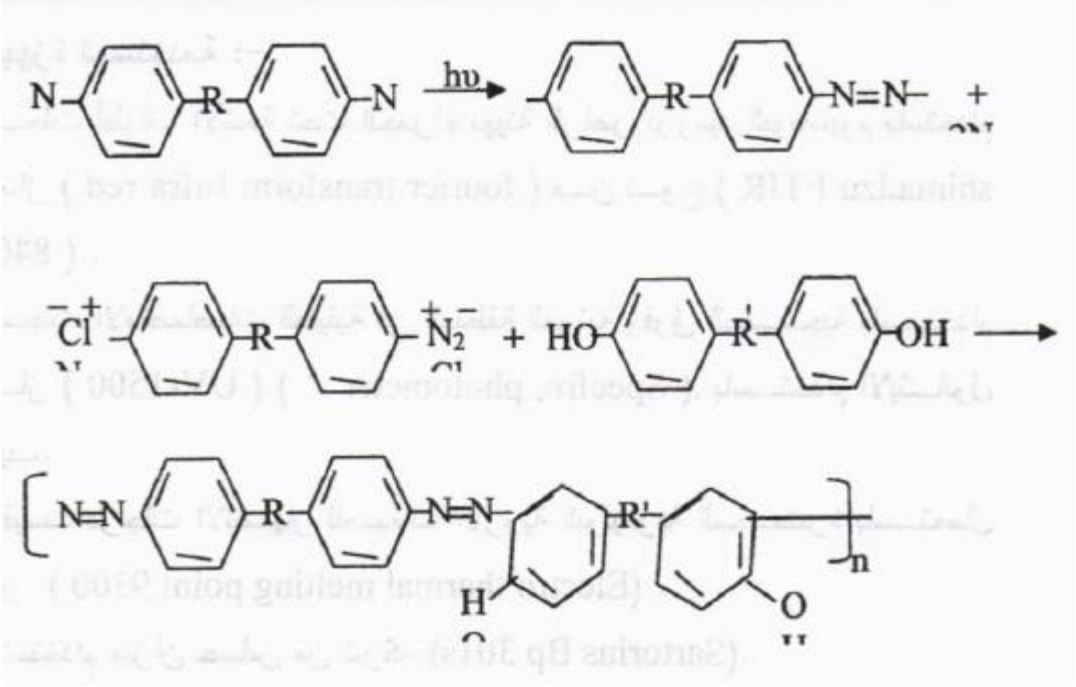
$$x\text{-}ArNH_2 + HNO_2 \longrightarrow x\text{-}ArN_2{+}Cl + {}_2H_2O$$

x=تمثل مجموعه ساحبة.

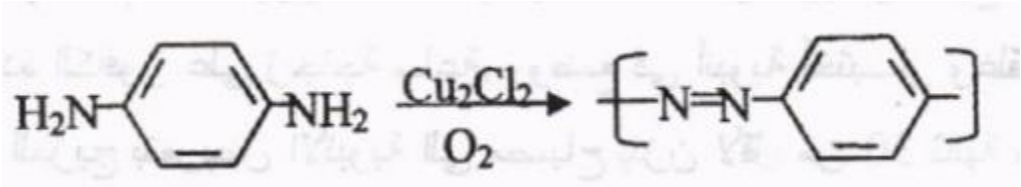
Y=تمثل مجموعة دافعة.

ولهذه المركبات الازوية الوان شديدة واضحة تختلف باختلاف تركيبها مما . يجعلها أكثر حساسية تجاة الحوامض والقواعد حيث تظهر بوضوح الوان خاصة ولذا استعملت كدلائل لبعض العناصر في الكيمياء التحليلية (٢).

ان مقداراً اقل من العمل قد أجري في مجال البوليمرات الحاوية على أوصر مزدوجة نتروجين – نتروجين (N=N) (بوليمرات الازو Azo polymers). لقد حضرت مواد ذات أوزان جزيئية واطئة بالتحلل الضوئي للداي أزيدات ,(di azides) وبازدواج مركبات التترازونيوم مع البس فينولات[٣]



إن الحصول على بوليمرات ذات أوزان جزيئية أعلى قد حققت بوساطة تفاعل الازدواج التاكسدي (اقتران مؤكسد) لداي أمينات الأروماتية باستخدام عوامل تحفيز مماثلة لتلك المستعملة في تفاعلات الأزدواج التاكسدي لتحضير البولي إيثرات الأروماتية[٤].



أستخدمت مركبات الازو البوليمرية بكثرة في تحضير البلورات السائلة البوليمرية بوعيها البلورات السائلة الرئيسية السلسلة (Main chain - liquid, side chain - liquid crystals, side chain - crystals) والبلورات السائلة جانبية السلسلة (Side-chain liquid crystal) بالاعتماد على مجموعة الازوبنزين (٦)، كذلك لها أهمية كبيرة من حيث استخدامها في صناعة الاصباغ القطنية والألياف الصناعية (٧)، كما تم استخدام مركبات الازو البوليمرية في تحضير الصبغات الليزرية (٨)

الأجهزة المستخدمة:-

١-سجلت أطياف الأشعة تحت الحمراء بهيئة أقراص بروميد البوتاسيوم باستخدام جهاز (fourier transform Infra red) من نوع (shimadzu FTIR8400s)

٢-سجلت الامتصاصات الطيفية في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية باستخدام باستخدام جهاز (UV-1500) (Specfro photometer) باستخدام الايثانول كمذيب .

٣-قيست درجات الانصهار للصبغات الأزوية البوليمرية المحضرة باستعمال جهاز (Elecuo thermal melting point 9300).

٤- استخدام ميزان حساس من شركة (Sartorius Bp 30ls).

٥- قيست التوصيلية الإلكترونية بوساطة جهاز التوصيلية المصنع في مركز أبحاث البوليمر.

٦ -قياس الوزن الجزيئي:-

تم تقدير الوزن الجزيئي للصبغات البوليمرية بأستخدام طريقة راست (Rast's camphor method) أذ وزن ٠,٠١ غم من الصبغة البوليمرية ومزج مع ٠,١ غم من مادة الكافور على زجاجة ساعة، ووضع في أنبوبة اختبار وغلقت بأحكام وصهر المزيج بتعريض الأنبوبة الى مصباح بنزن لأقل من ٣٠ ثانية مع الرج، حول المزيج على زجاجة ساعة ومزج جيدا وترك ليبرد ويتصلب ثم قيست درجة أنصهاره، و للحاجة الى درجة أنصهار الكافور المستخدم في العملية فقد تم قياسها أيضاً، كررت العملية وأخذ معدل ثلاث قراءات.

أستخدم القانون التالي لحساب الوزن الجزيئي للصبغة البوليمرية مواد المالي)

$$M = \frac{K \times W1 \times 1000}{\Delta T \times W2}$$

K = Molecular depression constant of camphor (39.7-50).

W1 = weight of the compound.

W2 = weight of the camphor.

ΔT depression of melting point.

وكانت نتائج الوزن الجزيئي حسب الجدول (١)

المركب	K	M
I	٣٩,٧	١٣٢٣
I	٥٠	١٦٦٧
II	٣٩,٧	١٩٩٤
II	٥٠	٢٥٠٠

الجدول (١) يمثل قيم الوزن الجزيئي المحسوبة

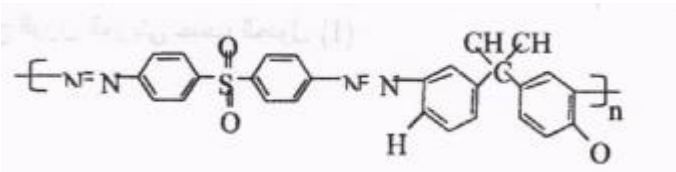
طرائق العمل: -

٣-تحضير الصبغة (١) (١٠)

بولي (أزو فنيلين سلفونايل فنيلين ازو بس فينول (A).

أذيب (١ ٢,٤٨ g, mol) من (Poly Azo phenylene sulfonyl phenylene azo bis phenol-A) ٤٠٤ - سلفونايل داي أنيلين في مزيج ساخن من (٧٣ml) حامض الهيدر كلوريك المركز و ٢٠٠ml ماء

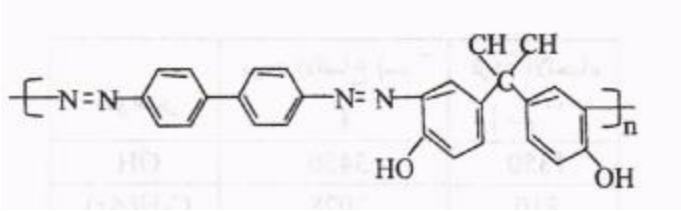
مقطر، برد المزيج من حمام ثلجي وثبتت درجة الحرارة عند(٥-٠) ثم اضيف اليها محلول متكون من (١,٣٨٢١) نتريت الصوديوم في (٢٠٠١) ماء مقطر خلال دقيقة واحدة وترك المحلول المتكون في الحمام الثلجي لمدة (min) بعدها اضيف للمحلول السابق محلول يتكون من ٢,٤٥،١١ بس فنينول –A و (1 mol 1.64) اسيتات الصوديوم في (٢٠٠) ماء مقطر، حرك المحلول النهائي جيدا وترك المحلول ليستقر لمدة ساعة واحدة، رشح المحلول وغسل الراسب بالماء المقطر وترك ليجف أعيدت، بلورة الراسب بطريقة الأذابة والترسيب، أذ ذوب الراسب بـ ١٠ أيثانول ورشح المذاب ورسب بإضافة (30Ml) ماء مقطر. قيست درجة الانصهار للمركب ووجد انها تساوي °C(١٢٠).



٢-تحضير الصبغة[10](II):

بولي (أزو بايفنيل ازو بس فينول– A–) Poly (Azo bi phenyle azo bis (–A– phenol

أذيب (mol, 1.84) بنزيدين في مزيج ساخن من (٧٣) حامض الهيدركلوريك المركز و ٢٠٠ ماء مقطر برد المزيج من حمام ثلجي وضبطت درجة الحرارة عند ٥-٠، ثم أضيف اليها محلول متكون من 1.38), mol نتريت الصوديوم في (٢٠٠١ ماء مقطر خلال دقيقة واحدة وترك المحلول المتكون في الحمام الثلجي لمدة (5 min) بعدها أضيف للمحلول السابق محلول يتكون من (mol 1 2.49) بس فينول –A– و (1, mol 1.648 أسيتات الصوديوم في (٢٠٠١) ماء مقطر، حرك المحلول النهائي جيدا وترك المحلول ليستقر لمدة ساعة واحدة، رشح المحلول وغسل الراسب بالماء المقطر وترك ليجف أعيدت بلورة الراسب بطريقة الإذابة والترسيب، إذ ذوب الراسب بـ (١٠ml أيثانول ورشح المذاب ورسب بإضافة (٣٠) ماء مقطر . قيست درجة الانصهار للمركب ووجد أنها تساوي (C١٣٢)



النتائج والمناقشة:

طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء:

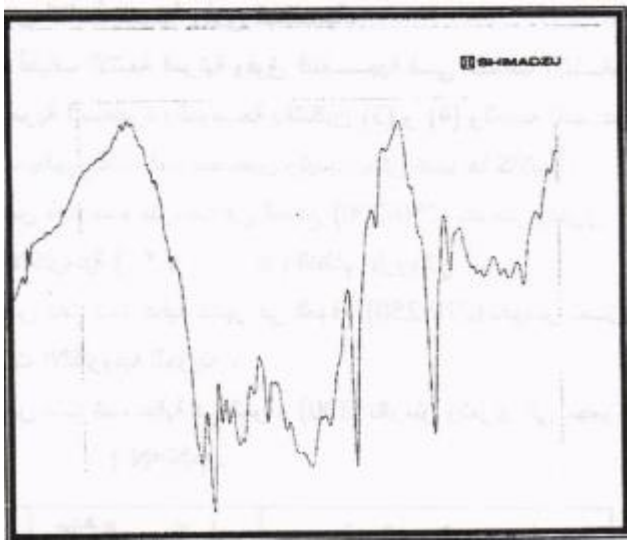
طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للصبغتين البوليمريتين المحضر بهيئة أقراص بروميد البوتاسيوم الموضحة بالشكلين (١) و (٢). ونلاحظ من نتائج تشخيص الطيف المبين بالجدول رقم (٢) و (٣) ظهور حزمة امتصاص قوية الشدة تعود إلى اهتزاز الاتساعي للصرة (OH) بحدود (٣٣٥٠-٣٤٥٠) سم. كما ظهرت حزمة امتصاص بحدود (١٥٠٠-١٥٧٥) سم عائدة إلى اهتزاز الاتساعي للصرة (N = N) والتي تتميز بها مركبات الازو، وظهور حزمة امتصاص تعود إلى اهتزاز الاتساعي للصرة (CC) عند (١٦٢٠) سم، كذلك ظهرت حزمة امتصاص ضعيفة الشدة بحدود (١٢٢٠-١٢٣٠) سم$^{-1}$ تعود إلى اهتزاز الاتساعي للصرة.(C-N) .

أضافت إلى ذلك فقد تميزت الاطياف باختفاء حزم الإزالة العائد إلى اهتزاز الاتساعي للاصرة (N-H) التي تظهر على شكل حزمتين بحدود (٣١٦٠-٣٣٠٠) سم موجودة في الأمين الأولي المستخدم في تحضير الصبغة البوليمرية .

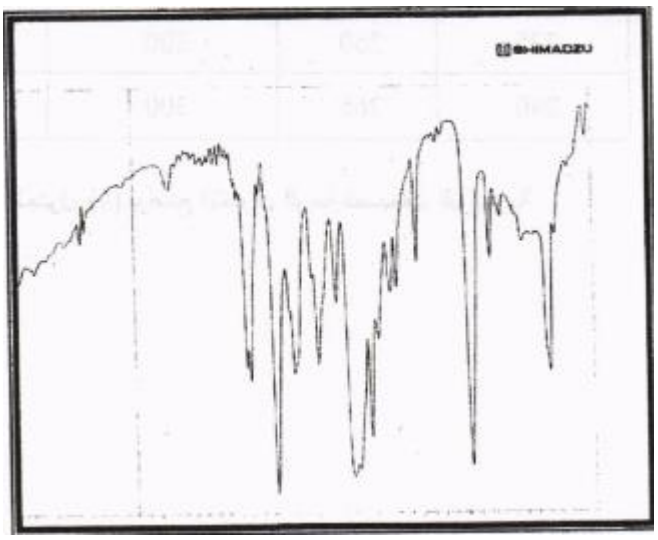
الاواصر	تردد الاتساع (سم$^{-1}$)	تردد الانحناء (سم$^{-1}$)
OH	٣٤٥٠	١٣٥٠
C–H(Ar)	٣٠٢٨	٨١٠
C–H(R)	١٩٥٠	١٣٩٠
C–O	١٢٥٠	
C=C	١٦٢٠	
N=N	١٥٧٠	

الجدول (٢) يوضح مواقع حزم امتصاص الاشعة تحت الحمراء للصبغة البوليميرية (I)

الاواصر	تردد الاتساع (سم$^{-1}$)	تردد الانحناء (سم$^{-1}$)
OH	٣٤٥٠	١٣٥٠
C–H(Ar)	٣٠٢٨	٨١٠
C–H(R)	١٩٥٠	١٣٩٠
C–O	١٢٥٠	
C=C	١٦٢٠	
N=N	١٥٧٠	
S=O	١٣٤٠،١١٨٠	



الشكل (١) يمثل الاشعة طيف تحت الحمراء للصبغة البوليميرية (I)



الشكل (٢) يمثل طيف الاشعة تحت الحمراء للصبغة البوليميرية (II)

طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية المرئية وفوق الأشعة فوق البنفسجية :-

طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية المرئية وفوق الأشعة فوق البنفسجية في مذيب الايثانول للصبغات البوليمرية المحضرة والموضحة بالشكلين (٣) و (٤) والمبينة بالجدول (٤). اذ تميزت بظهور ثلاث قمم امتصاص رئيسية يمكن تفسيرها كالاتي:

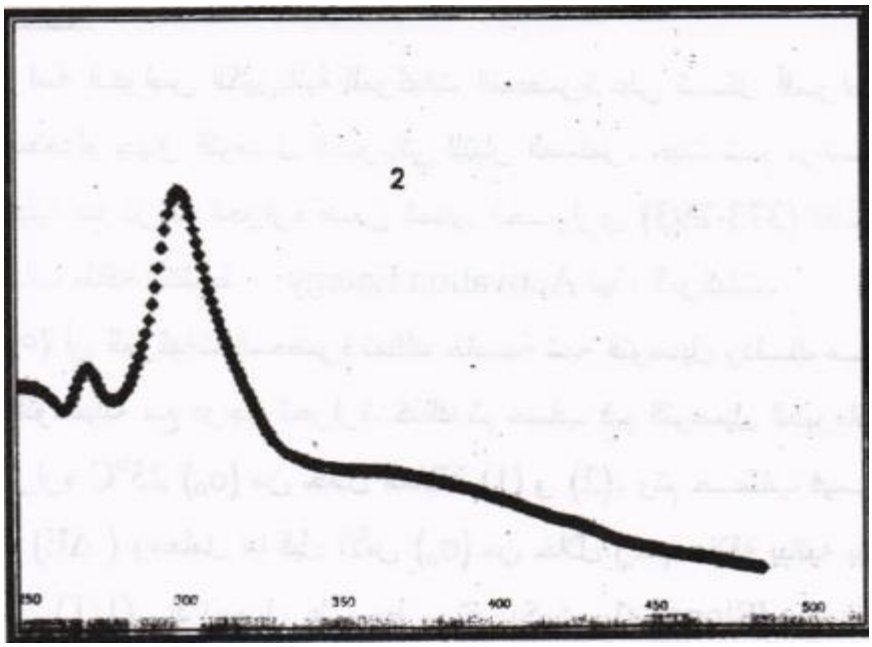
١ -قمة امتصاص ذات شدة عالية تظهر في الموقع (٢٠٠-٢٥٠) نانومتر وتعزى إلى الانتقالات الالكترونية (π^* π) نظام الأروماتي.

٢ -قمة امتصاص ذات شدة عالية تظهر في الموقع (٢٥٠-٢٧٠) نانومتر وتعزى إلى الانتقال الالكترونية للجزيئة .

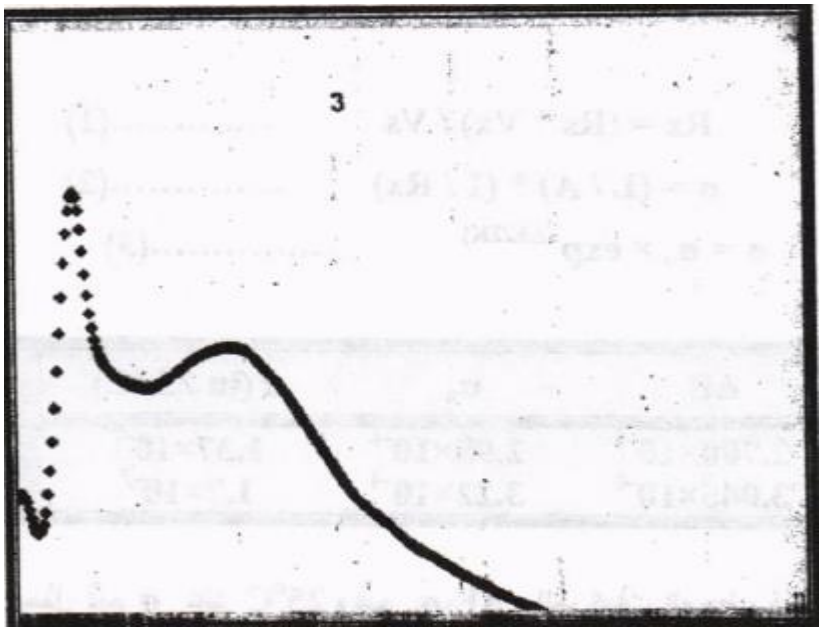
٣ -قمة امتصاص ذات شدة عالية تظهر في الموقع (٣٠٠) نانومتر وتعزى إلى مجموعة الازوبنزين(-N=N-) .

المركب	(π π^*) λ_{nm} =N(-N-)	($\pi\rightarrow$ π^*) (النظام الاروماتي)λnm	
I	٣٠٠	٢٥٠	٢٢٥
II	٣٠٠	٢٦٥	٢٤٥

الجدول (٤) يوضح الاطوال الوجه للصبغات البوليمرية



الشكل (٣) يمثل طيف الامتصاص للاشعة المرئية والفوق بنفسجية للصبغة البوليمرية (I).



الشكل (٤) يمثل طيف الامتصاص للاشعة المرئية والفوق بنفسجية للصبغة البوليمرية (II).

قياسات التوصيلية:

تم دراسة الخواص الكهربائية للمركبات المحضرة على شكل أقراص مضغوطة بأستخدام جهاز التوصيل الكهربائي للتيار المستمر. حيث تم دراسة علاقة التوصيلية مع درجة الحرارة ضمن المدى الحراري (٢٩٣-٣٧٣) كلفن وكذلك تم حساب طاقة التنشيط Activation Energy لهذه المركبات.

يبين الشكل (٥) أن المركبات المحضرة تمتلك خاصية شبه التوصيل وذلك من خلال زيادة التوصيلية مع درجة الحرارة. كذلك تم حساب قيم التوصيل الكهربائي عند درجة حرارة ٢٥٠ (٠) من خلال العلاقة (١) و (٢). وتم حساب قيمة طاقة التنشيط (AE) ومعامل ما قبل الأس (٦) من خلال رسم علاقة بيانية بين (١) مقابل (١/١)، اذ نحصل على خط مستقيم يكون ميله (Slope) مساوياً الى (AE/2K) وقطعه الصادي مساوياً الى (١) . والجدول (٥) يمثل قيم التوصيلية عند ٢٥٠٠ وقيم C و AE للمركبات المحضرة.

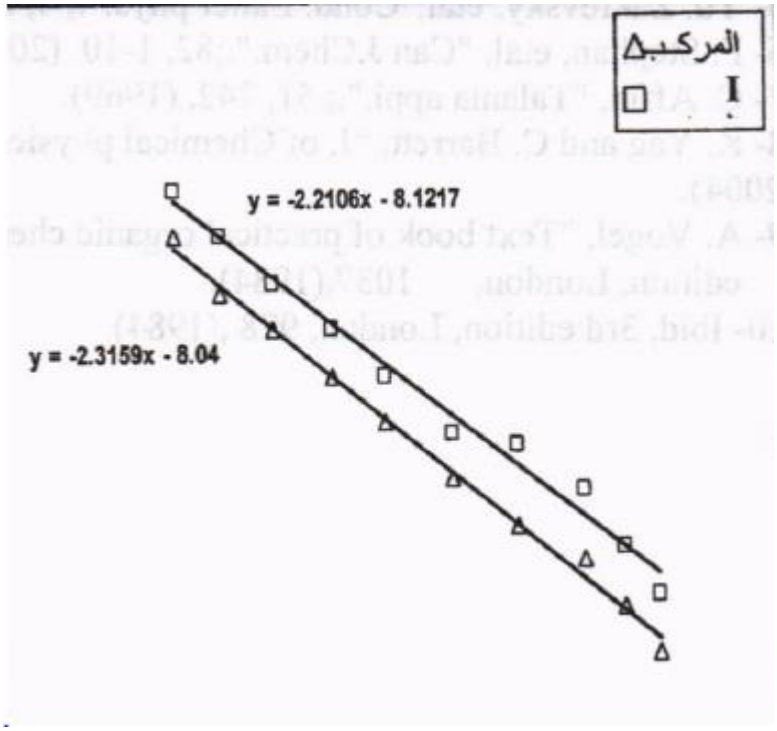
$$Rx = (Rs * Vx) / Vs \quad \ldots\ldots\ldots 1$$

$$Rx=(L/A)*(1/R_X) \quad \ldots\ldots\ldots 2$$

$$\sigma = \sigma o \times \exp^{(\Delta E/EK)} \quad \ldots\ldots\ldots 3$$

المركب	σ (at 25 °C)	σO	ΔE
I	$١,٣٧\times١٠^{-٧}$	$٢,٩٨ \times١٠^{-٤}$	$٢,٧٠٠\times١٠^{-٤}$
II	$١,٧\times١٠^{-٧}$	$٣,٢٢\times١٠^{-٤}$	$٣,٠٤٥\times١٠^{-٤}$

يعزى سبب التوصيلة الكهربائية للمركب (II) إلى زيادة التعاقب الكهربائي في الجزيئة، كذلك المركب (I) ولكن توجد مجموعة من السلفونايل الساحبة للألكترونات تؤدي إلى سحب كثافة الألكترونية مما يؤدي إلى نقصان في قيمة التوصيل الكهربائي للمركب (I) مقارنة مع المركب (II).



الشكل (٨) يمثل توصيلة التيار الكهربائي المستمر للمركبين (I)

المصادر

1- K. Hunger; "Encyclopedia of Industrial Chemistry"; 6th edition, electronic release (2000).

2- H. Yamada, T. Meed and Konima; "Anal chem."; 72, 426, (1974).

3- A. Ravve and C. Fitko, "J. of polymer sci."; A, 2, 1925, (1972).

4- M. Stevens, "Polymer chemistry."; 4th edition, 454, (1984).

5- Yu. Zakrevsky, et al., "Cond. Lateral phys."; 4, 87, (2001).

6- F. Stephan, et al., "Can J. Chem."; 82, 1-10, (2004).

7- C. Affin, "Talanta appl."; 51, 742, (1969).

8- K. Yag and C. Barrett, "J. of Chemical physics, 120(2), 1089, (2004).

9- A. Vogel, "Text book of practical organic chemistry"; 3rd edition, London, 1037, (1984).

10- Ibid, 3rd edition, London, 978, (1984).

(1) Rebbeya Ba'na Dhamma Rasa'i 124 Lina Qalmiyya Rani (8) Ransheh

Synthesis, characterization, and electrical conductivity study for two azopolymers

Haider, B. ABDULLA

Basrah University - College of Education

Zainab, J. Soeh

Basrah University - polymer research center

Abstract: In this study, azopolymers were prepared from a The reaction of (bisphenol-A-) with (4,4-sulfonyl dianiline) polymer (bisPhenole-A- (I), and II was prepared from a reaction of (Benzidine) polymer (II).) These azopolymers were characterized by IR spectroscopy and UV-visible spectroscopy. The electrical conductivity of the azopolymers was studied at the temperature range (293-373) K. The obtained results showed that the electrical conductivity for polymer (I) is (1.37×10-7 ohm.cm^{21}) and for polymer (II) is (1.7×10-7 ohm.cm^{21}) respectively at 25 °C.