جامعة الموصل

كلية العلوم

تحضير عدد من بوليمرات الايميدازول المتعاقبة ودراسة توصيليتها الكهربائية

آية عبد الوهاب ذنون سمير

رسالة ماجستير

علوم الكيمياء / الكيمياء الصناعية

بإشراف

الأستاذ الدكتور أسعد فيصل خطاب عمران

1442هـ 2021م

المستخلص

ان وجود الذرات الهجينة (N,O) ضمن الوحدة المتكررة للبوليمر يؤدي إلى زيادة تأثير عامل التعاقب على التوصيلية الكهربائية في البوليمرات حيث ان هذه الذرات لها قابليات مختلفة في منح أو مشاركة الزوج الالكتروني غير المشترك بالتآصر على الاشتراك في عملية التعاقب أو على الأقل تسهيل عملية التشويب للبوليمر بواسطة المشوبات المختلفة.

في هذا العمل وابتداءً بحامض الترفثاليك حضرت مونيمرات الثايو أوكساديازول والثايو ترايزول، ثم استخدام البلمرة التكثيفية لتحضير ثماني أنواع مختلفة من البوليمرات من هذه المونيمرات حيث استخدم كلوريد المثيلين و ١,٤–ثنائي برومو بيوتان لتحضير البوليمرات (I-IV).

استخدم الترفثالديهايد والكلوتيرالديهايد لتحضير البوليمرات V و VI و VII وأستخدم الترفثالويل كلوريد لتحضير البوليمر VIII. شوبت البوليمرات المحضرة بتراكيز مخلفة من اليود وبخار حامض الهيدروكلوريك. تم استخدام برنامج 17.0 Chem Office Ultra لحساب أطوال وزوايا السطح الرباعي للبوليمرات المحضرة .

أثبتت قياسات التوصيلية الكهربائية للبوليمرات النقية ان هناك عدة عوامل تؤثر على التوصيلية الكهربائية وبعض هذه العوامل لها تأثير ايجابي وسلبي، مثل قطع السلسلة المتعاقبة بسلسلة اليفاتية طويلة كما في البوليمر II و III حيث التوصيلية ازدادت قليلاً بسبب تأثير مرونة السلسلة، في حين وجود ذراع جانبي طويل اليفاتي على السلسلة قد أدى إلى نقصان في التوصيلية الكهربائية .كذلك نوع الربط بين المونيمرات سواءً كانت أمايد أو ازو ميثين أو آصرة تساهمية بين الكبريت والكاربون أيضاً لوحظ لها تأثير ملحوظ على قيمة التوصيلية الكهربائية.

اثبتت الدراسة النظرية من خلال قياس أطوال الأواصر والزوايا بين الذرات في ترتيب السلسلة أيضاً له تأثير واضح على التوصيلية الكهربائية. ان وجود تشوه في أطوال الأواصر وكذلك زوايا ثنائية السطوح في البوليمر **I** قد اعطى توصيلية كهربائية نوعا ما أقل من البوليمر II الذي كانت زوايا وأطوال الأواصر له أكثر انتظاماً.

وان وجود زوايا ثنائية السطوح مختلفة بين حلقات البنزين والترايازول في البوليمر III بالمقارنة مع البوليمر II الذي كانت زواياه اكثر استواءً أظهر توصيلية كهربائية أقل نتيجة برم الحلقات وعدم تواجدها بمستوى واحد.

ان عملية تشويب البوليمرات المحضرة بنسب وزنية مختلفة من اليود وحامض الهيدروكلوريك عن طريق التشويب بالبخار قد أوضحت النتائج أن عامل اليود له تأثير أكبر على التوصيلية الكهربائية من HCl. حيث يعد اليود مادة مانحة للإلكترونات مما قد يسبب في تكون أوكسيتون مع السلسلة البوليمرية. في حين أن حامض HCl والذي يزود البروتون للسلسلة قد أبدى تأثيراً قليلاً على بوليمرات الأوكساديازول وكان تأثيره واضحاً على بوليمرات الترايازول مما يعطي انطباعاً ان ذرات النتروجين لها قابلية للبرتنة أعلى من ذرات الأوكسجين

Abstract

As The (N,O) heterogeneous atoms are present within the conjugated polymeric chains , it may effect on the conjugated factor and increase the electrical conductivity .the lone pair of electron on these atoms can participating with conjugation or can make the doping process more easily. within the frame of this work , monomers of Thio oxadiazole and thio Triazole were prepared starting from terephthaloyl chloride .condensation polymerization was applied in order to prepare eight types of polymers from three monomers.polymers (I-IV) were prepared by the reaction of prepared monomers with methylene chloride and with 1,4-dibromobutane . on the other hand ,polymers **v,**vi ,vii have been prepared by reaction with terephthaldehyde and gluteraldyhde ,where the polymer viii was prepared by reaction with terephthaloyl chloride. the doping process was carried out with iodine and vapor of hydrochloric acid .

Chem office Ultra17.0 program was applied to calculate the bond length and angles between the atoms , and dihedral angles. The electrical conductivity measurements of the pure polymers revealed that there are many factors can have double effects on the electrical conductivity.

As the interruption of the conjugation by long aliphatic segment (butane) in polymer ii and iii , the electrical conductivity was increased ,this effect can be related to increase the chain flexibility .where by the presence long aliphatic arm grafted as aside chain will decrease the conductivity. Also the type of the bonding group (amide or azomethin) or a covalent bond between sulfur and carbon also have a significant effect on the electrical conductivity.

The theoretical studies proved that the deformation of the chain also have effect on the electrical conductivity. the deformation in the bonds length and dihedral angles in polymer I decrease the conductivity in comparison with polymer II, which have more order. In comparison the dihedral angles between the rings of triazole, it was noticed that polymer II have less spin than polymer

III, this give electrical conductivity of polymer II higher than that of polymer III.

The doping process with vapor of iodine and hydrochloric acid ,show that the iodine have a significant effect on the electrical conductivity more than the HCl. The results can be explained by that the iodine is a good electron donor and promote to formation oxiton in the polymeric chain. The hydrochloric acid can be expressed as an proton donor , and have little effect on oxadiazole polymer, its effect on triazole polymers is very clear as the nitrogen atom ability to protonation more than the oxygen atom .

University of Mosul

College of Science

Preparation of some Conjugated Imidazole polymers and Study their Electrical Conductivity

Aya Abdul-Wahhab Thannoon Sameer

Master Thesis

Chemistry Sciences / Industrial Chemistry

Supervised by

Prof. Dr. Asaad Faisal Khattab Omran

1442 A.H **2021 A.D**