تحضير وتشخيص ودراسة دايمرات أستلينية جديدة بطريقة الازدواج الأوكسجيني

طارق عبد الجليل منديل ، عذراء كطامي صكر

كلية العلوم / فسم الكيمياء / جامعة الأنبار

Receiving Date: 15-09-2010 - **Accept Date:** 14-11-2010

الخلاصة

شمل البحث الحالي تحضير خمسة دايمرات أستلينية جديدة (ثلاثة متماثلة هي) :-

1- 1,6-di (thio Benzo thiazol) Hexa 2,4 di(yne) (A) -: Homo dimer
2- 1,6-di(phthalmide) Hexa2,4-diyne (B).
3 - 4 ,5 - di phenyl 3-(2-propanyl) thio -1,2,4 –Triazol (C)

واثنان غير متماثلان هما :-

Hetro dimmer :- 1- 1-phthalmide-6-thio benzothiazol hexa 2,4 di-yne (AB).
2 - 1-phthalmide-6-[4,5-di phenyl-3-thio 1,2,4 triazol] hexa- 2,4 diyne (AC)

بطريقة الأزدواج الأوكسجيني من بلمرة ثلاثة مونومرات أستلينية طرفية حضرت مختبريا لهذا الغرض بتفاعل نيوكلوفيلي من نوع SN2 بين بروميد البروبارجيل وكواشف أخرى وهي :-

1 – S- Propargyl thio benzo thiazol **(a)**
2 - N-Propargyl phathalamide(b), 3 - 4,5di phenyl 3-(2-propy nyl) thio-1,2,4-- triazol(c)

وتم تشخيصها بمطيافية FT-IR وتعيين درجات انصهارها . أجريت عمليات البلمرة لتخليق الدايمرات في جو من الأوكسجين وبأستخدام عوامل مساعدة هي املاح النحاس الأحادية (CuCl) في وسط قاعدي متوازن (البردين) بطريقة الأزدواج المتماثلHomo وغير المتماثل Hetro.جائت نتائج هذه الدراسة متطابقة مع الأفتراض النظري حيث أكدت مطيافية HNMR و FT-IR و تعيين درجة الأنصهار صحة التوقعات وطريقة سير ميكانيكية تفاعل الأزدواج .درست ذوبانيتها في بعض المذيبات المعروفة فكانت قابلية ذوبان ضعيفة. تم تشويب Doping الدايمرات لزيادة توصيلها الكهربائي وبأستخدام طريقة(تكوينها معقدات انتقال الشحنة) مع يوديد المثيل CH3I ، ثم تحضير متراكبات من الدايمرات المشوبة مع البولي ستايرين (أحد أنواع البلاستك) بطريقة القولبة بالصب لمزيج من محاليلهما في شرائح زجاجية وصنعت أقراص من المتراكبات لغرض قياس التوصيلية، فأعطت قيمة توصيلية 0.87×10-4 scm-1 في حين كانت توصيلية البولي ستايرين 1.2×10-17 scm-1 وهي تقترب من قيم توصيلية المواد شبه الموصلة Semaconducters .

Key word:- Acetylene , Dimers , Oxidative coupling, Conductivity ,

1 – المقدمة Introduction

المركبات الأستلينية تضم في تركيبها أواصر ثلاثية(C≡C) اما طرفية أو وسطية وتتوفر هذه المركبات في الطبيعة أو تحضر بطرق صناعية ، هذه المركبات تسلك بصفتها مواد واهبة للبروتون تجاه قواعد لويس وكقواعد مع حامض برونشتد [1]. واستخدمت هاليدات وكحولات البروبارجيل ومشتقاتهما في تحضير أعداد كثيرة من البولي أستلينات والدايمرات المتماثلة والمختلفةHomo dipolyacetylene & Hetro diacetylene خصوصا في السنوات الأخيرة لسهولة ادخال مجموعة الأستلين خلال تفاعلات تحضير المونومرات [2]، واستطاعت البحوث الحديثة انتاج دايمرات وبوليمرات أستلينية متعاقبة تقترب من أشباه الموصلات أو المعدن الموصل حيث تمتلك هذه المركبات فجوة طاقة E صغيرة نسبيا من[1– ev4] مما يعطيها صفات شبه موصلة Semiconductors [3، 4 ،5].

تمتاز الدايمرات أو(الأستلينات الثنائية) من نوع Oligomers بخواص بصرية جيدة بسبب احتوائها على نظام الكتروني من نوع (π) بكثافة الكترونية بالشكل [- C ≡ C- C ≡ C –] وثبات حراري عالي يتحمل ظروف التشغيل .خصوصا اذا احتوت الدايمرات بتركيبها على مجاميع معوضة مثل المجاميع الأروماتية وأواصر ثنائية لأعطائها قابلية على دفع الأكترونات Donating واعطائها توصيلية عالية ويطلق عليها Superconductucting [6] .تمتلك الدايمرات قابلية انعكاسية عالية للضوء واعطاء صفات لونية بسبب لا موضوعية الألكترونات [7]. كما استخدمت بعض هذه المركبات في تصنيع Diodes)) كجزء من الدوائر الكهربائية والألكترونية بسبب القابلية العالية للتعاقب الألكتروني المتحكم في التوصيلية الكهربائية وحصل (Heeger, Shira,awa) [9.8] على جائزة نوبل للكيمياء عام (2000) من خلال صناعة عدد من مركبات الأستلين التي تتمتع بتوصيلية كهربائية جيدة وتستخدم الدايمرات أيضا كأدوية مثل المضادات الحيوية للبكتريا والفطريات ومعالجة الأورام السرطانية بسبب فعالية الآصرة الثلاثية وهناك مجموعة من العقاقيرالأستلينية المشهورة منها أدوية لمعالجة الملاريا والألتهابات الداخلية [10]. وحضرت أنواع من المركبات ثنائية الاستلين ذات خواص مهمة بين الحالة الصلبة والحالة السائلة، تدعى بالبلورة السائلة (LiquidCrystall) و صناعة ثنائية الانبعاث الضوئي في الليزر ويمكن تحضيرالدايمرات الأستلينية والبوليمرات الثنائية المتعاقبة بعدة طرائق منها طريقة الأزدواج الأوكسجيني ويعد أول

تفاعل إزدواج أوكسجيني للأستلينات هو تفاعل كلايسر 1869 [11] لتكوين الدايمرات من استلين طرفي باستخدام ملح النحاس وهيدروكسيد الامونيا وبوجود الاوكسجين ومن تفاعلات الأزدواج الأخرى لتحضير الدايمرات هو Hay-Oxidative Coupling وهو مشابه لظروف تفاعل كلايسر ويستخدم لتكوين ثنائي الاستيلين (الدايمر)[12]، Ulmann Oxidative Coupling يتضمن التفاعل تكوين اصرة كاربون– كاربون للمشتقات الفينولية وباستخدام النحاس عاملاً مساعداً وازدواج Sonogashira-Hagihara Oxidative Couplingويعتبر من تفاعلات تكوين المركبات عالية الوزن الجزيئي بوجود البلاديوم كعامل مساعد [13] .

و الأزدواج الأوكسجيني الى Oxidative Coupling Egliton وينتج هذا التفاعل مركبات حلقية من الاستيلينات [14] ، دلت البحوث التي اجريت على مركبات ثنائية الاستلين امكانية تكوينها معقدات انتقال الشحنة مع حوامض لويس (الجزيئات التي تستقبل الألكترونات) فمن الضروري ان يحدث انتقال من المجموعة الواهبة (مركبات ثنائية الأستلين) الى اوربيتالات فارغ في المستقبل (غالبا ما يكون ايوناً فلزياً) نتيجة لأمتصاص الأشعة ولذلك فان حالة الأثارة عبارة عن نتائج من عمليات الأكسدة والأختزال الداخلية ، وصنف مليكان المركبات الواهبة الى صنفين هما المركبات الواهبة للاليكترونات القوية والمركبات الواهبة للالكترونات الضعيفة . وكذلك تكون المركبات المستقبلة للألكترونات على صنفين قوية وضعيفة [15]، .

يمكن اعتبار المركبات الأستيلينية وخصوصاً دايمرات الأستيلين (Diacetylene)على انها مركبات واهبة للالكترونات في معقدات انتقال الشحنة حيث يتم انتقال الشحنة من المركب الواهب(Doner) الجزء المشحون منه الى المستقبل حيث يتم استقبال الشحنة في اوربتالات المستقبل الفارغة واذا امتلكت دايمرات الأستلين ذرات نيتروجين او كبريت في تركيبها فانها تدخل معقد انتقال الشحنة من خلال الارتباط الذي يحدث بين ذرة النايتروجين اوالكبريت [16]، . ولأجل زيادة القابلية التوصيلية للدايمرات يتم التشويب (Doping) وهو تعبير يطلق على عملية تغير حالة الاكسدة او الأختزال للمركبات المتعاقبة مع تغير الخواص الالكترونية للمواد بين(HOMO و LUMO) وقد اوضحت دراسات سابقة ان زيادة التعاقب في سلسلة المركب تقلل قيمة فجوة الطاقة وتزداد التوصيلة ، إن عملية التشويب تؤدي الى تكوين مستوى ثالث للطاقة يكون وسطاً بين(LUMO) و(HOMO) أي تقل فيه فجوة الطاقة مما يسهل من أنتشارنواقل الشحنة داخل جسم

الدايمرات مما يزيد توصيلية هذه المركبات ،لأن عملية التوصيل تتضمن أنتقال الألكترونات من أعلى مستوى اوربيتال جزيئي مشغول (HOMO) في حزمة التكافؤ الى اوطأ مستوى اوربتال جزيئي غير مشغول (LUMO) في حزمة التوصيل، وبذلك كلما قلت قيمة الفرق بالطاقة يصبح الدايمر أكثر توصيلة[17]. يتم تشويب الدايمرات بعدة طرائق منها استخدام الطرق الكهربائية والطرق الكيميائية والطرق الضوئية وطرق الأحاطة الأيوني مثل تكوين معقدات انتقال الشحنة وهي المستخدمة في هذه الدراسة، كما تستخدم طريقة تصنيع متراكبات بين البولي أستلينات والبلاستك كطريقة لزيادة التوصيلية وهي شبيه بما تقدمه طريقة التشويب في زيادة انتقال الشحنة وزيادة التوصيل ومن المواد الشائعة في التشويب هي اليود والبروم والزرنيخ [18]. تدخل الدايمرات الأستلينية تفاعلات عديدة منها تفاعل لونا – ينـي Lonia-Ene Reaction ،و تفاعل باربير Barbir Reaction وتفاعل مانخ Mannich Reaction وغيرها من التفاعلات[19]. تهدف الدراسة الحالية إصطناع دايمرات أستلينية بتفاعل بروميد البروبارجيل على أنه هاليد الكيل (RX) غير مشبع لوجود الآصرة الثلاثية الطرفية وتحميلها على البلاستك على شكل متراكبات بوليمرية مع البولي ستايرين بعد تكوينها معقدات انتقال الشحنة مع اليود لدراسة تأثيرها في زيادة توصيلها الكهربائية واستخدامها ا كأجزاء في الدوائر الكهربائية (Diodes) .

2 – الجزء العملي:–experimental methods

المواد والأجهزة: Chemicals and Instruments

استخدم بروميد البروبارجيل والستايرين من BDH الأنكليزية بعد تقطيره درجة غليانه (م^{o}88).وكلوريد النحاس الأحادي CuCl ، و THF ، DMF ، والبردين ،و Et_3N ،من Fluka السوسرية ، والفثالمايد Phthalmide ، وخلات الأثيل Ethyl acetate والهايدرازين من Merck، الألمانية ، ومذيبات أخرى شائعة استخدمت كما هي ، مع العلم أن جميع المواد كانت بدرجة عالية جدا من النقاوة ، وللقياسات الطيفية سجلت اطياف الرنين النووي المغناطيسي (H-NMR) باستخدام جهاز من نوع Avarian 400.13MHZ Spectropholometer في مذيب، $CDCl_3$ ومطيافية الاشعة تحت الحمراء في جهاز FTIR model 8300 shimadzu spectrophotometer Japan ذي مدى من cm^{-1}

(400-4000) وباستخدام قرص بروميد البوتاسيوم وسجلت أطياف الأشعة فوق البنفسجية Visible UV في جهاز . UV،visible spectro photometer موديل CECL باستخدام خلية كوارتز عرض 1cm .

تحضير المونومرات :- synthesis monomers

حضرت ثلاثة مونومرات من تفاعل بروميد البروبارجيل مع كواشف أخرى مختلفة بتفاعل تعويضي نيوكلوفيلي SN_2 -:

تحضير (S- بروباجيل ثايوبنزوثايزول):

Synthesis of (S- propargyl thio Benzothiozol): (a)

حضر المركب من اذابة 5غم (0.0240مول) من 2- مركبتو بنزو ثايزول في دورق دائري، مجهز بمكثف مائي صاعد وبقمع تقطير، يحتوي على 150مل من رابع هيدروفيوران THF و3.4مل (0.024مول) من ثلاثي اثيل امين، ترك المزيج مع التحريك المستمر لمدة (30) دقيقة ،واضيف بعدها من قمع التقطير بشكل قطرات 3.9مل (0.024مول) من بروماید البروباجيل. سخن المزيج بعد إتمام الإضافة في حمام مائي لمدة ساعة واحدة وبدرجة 50م° بعدها بخر تحت ضغط مخلخل باستخدام جهاز المبخر الدوار وتم الحصول على راسب، برد الراسب واضيف اليه20 مل من كلوريد الامونيوم المشبع، عزل الناتج على شكل بلورات إبرية عديمة اللون تتصهر بدرجة 47C° بعد ان تم استخلاصه بالايثر وسجل للمركب طيف FT-IR و نسبة المنتوج كانت 80%

تحضير(N- بروبارجيل فثاليميد) :

Synthesis of N- propargyl phthalmide: (b)

حضر المركب من اذابة10غم (0.0675مول) فثاليميد في دورق دائري مجهز بمكثف مائي صاعد، يحتوي على 200مل من الكحول المطلق، سخن المزيج في حمام مائي لمدة ستون دقيقة ،ثم صب وهو حار في اناء يحتوي على محلول محضر من3.8غم.(0.0675مول) من هيدروكسيد البوتاسيوم في 3.75مل من الماء فتكون راسب من البوتاسيوم فثاليميد ، وترك المحلول للتبريد بدرجة حرارة الغرفة ،رشح الراسب المتكون وعومل بالأسيتون لتخليصه من الفثاليميد غير

المتفاعل،واعيد ترشيحه فحصل على راسب عديم اللون بمنتوج 70% من البوتاسيوم فثالميد . اذيب (7غم) من البوتاسيوم فثالميد المحضر في 21.25مل من ثنائي مثل فورمايد، وسخنت المتفاعلات الى70م° مع التحريك المستمر واضيف اليه4.9 مل من بروماید البروباجيل قطره فقطره واستمر التسخين (12 سا)، ثم أضيف الى اناء التفاعل خمس اضعاف المتفاعلات ماء مقطر بعد تبريدهُ ،وبلور الناتج الخام في مزيج (ميثانول–أسيتون) فاعطى بلورات عديمة اللون من N–بروباجيل فثاليميد بمنتوج 70.7%، سجلت للناتج درجة الانصهار فكانت (150–151م°) وشخص النموذج . بطيف FT.IR

تحضير 5,4 ثنائي فنيل 3 - (2- بروبانيل) ثايو–4,2,1 ترايازول : (c)

Synthesis of 4 ,5-di phenyl 3-(2-propanyl) thio-1,2,4-Triazol(c):

حضر هذا المونومر على عدة مراحل مخطط رقم (1) وهي :-

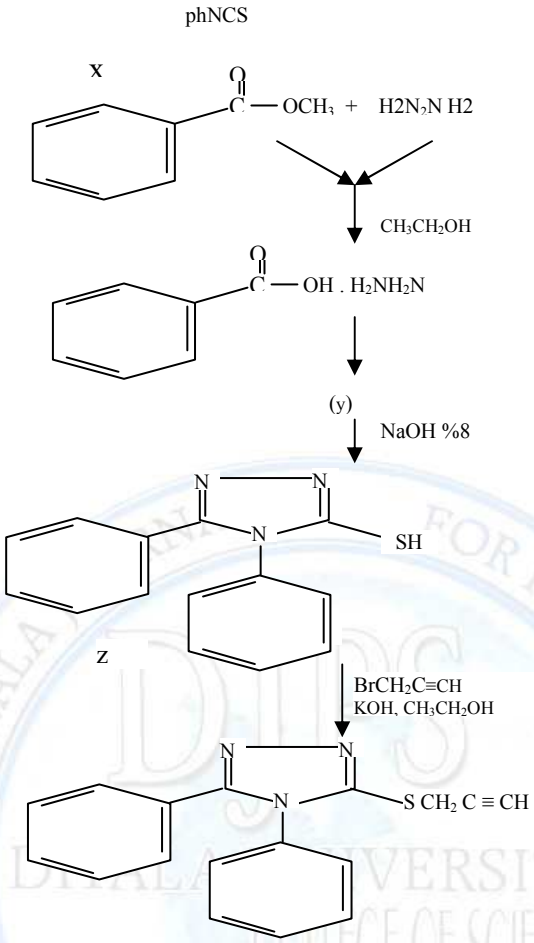
تحضير هيدرازيد حامض البنزويك : Synthesis of benzoic Hydrazide (x)

تم اضافة 15 غم (0.116 مول) من بنزوات الفنيل الى زيادة من الهيدرازين المائي،واجرى التصعيد للمزيج لمدة 3 ساعة رشح الراسب المتكون وغسل بكمية قليلة من الكحول المثيلي البارد وجفف تحت الضغط المخلخل ثم اعيدت بلورته من الكحول الاثيلي وكانت كمية المنتوج (60%) وعينت درجة انصهار البلورات عديمة اللون فكانت (110-112) م°.

تحضير 1–بنزويل 4–فنيل – ثايوسيمكاربازيد y)):

Synthesis of 1-benzoyl -4- phenyl – thio semi carbazide (y):

اذيب 7.6غم (0.05مول) من المركب (x) في (150مل) من المذيب رابع هيدروفيوران THF ثم أُضيف إليه(0.05 مول) فنيل ايزوساينت بشكل قطرات مع التحريك المستمر وعند الانتهاء من الاضافة اجرى التصعيد للمزيج لمدة نصف ساعة رشح الراسب المتكون بعد التبريد من الكحول الاثيلي .



مخطط رقم (1) تحضير المركب c

تحضير 4- 5- ثنائي فنيل 3- ثايو-2،1،4 - ترايزول (z):

synthesis of 4-5-di phenyl-3-thio 1.2.3 triazole (z):

أضيف 0.01 مول من المركب (y) المحضر إلى محلول 8% هيدروكسيد الصوديوم 100مل واجرى التصعيدالى التفاعل لمدة 8 ساعات، رشح الراسب المتكون واعيدت بلورته من الكحول الأثيلي- ماء وكانت نسبة المنتوج 80% قيست درجة إنصهار البلورات البيضاء فكانت(278-280)م°.

تحضير المركب 4-5 ثنائي فنيل 3-(2- بروبانيل) ثايو-4,21، ترايازول:

synthesis of 4-5-diphenyl -3-(2-propanyl) thio 1,2,4- triazol (c).

أضيف(0.05مول) من المركب المحضر في(Z) إلى محلول كحولي لهيدروكسيد البوتاسيوم (2.8غم) في 250مل كحول مطلق مع التحريك المستمر، ثم أضيف (0.05مول) من بروميد البروباجيل الى مزيج التفاعل على شكل قطرات بعدها أجري التصعيد للمزيج لمدة ساعة واحدة برد ناتج المتكون الى درجة حرارة الغرفة ثم أُضيف اليه ماء مثلج ثم تم الترشيح فحصل على راسب ابيض اعيدت بلورته بمزيج الكحول الأثيلي– ماء وكانت نسبة المنتوج 80% ودرجة انصهار البلورات البيضاء (128-130) م° وتشخيص المركب بطيف الاشعة تحت الحمراء FTIR .

تحضير الدايمرات :–Synthesis dimers

حضرت أربعة دايمرات أستلينية بطريقة الأزدواج الأوكسجيني للمونومرات الأستلينية الطرفية في جو من الأوكسجين الجاف وبوجود عامل مساعد هو كلوريد النحاس الأحادي في وسط قاعدي من البردين والكحول المثيلي.مع التحريك المستمر والقوي لعدة ساعات في درجة حرارة المختبر .

تحضير الدايمرات الأستلينية المتماثلة :– Synthesis of Homo Dimers Acetylene

تحضير 1-6- ثنائي (ثايوبنزثايزول) هكسا–2 ، 4– داي اين (A) :

Synthesis of 1,6-bis (thio benzothiazol) Hexa 2,4-di(yne) (A)

تحضير المركب بوضع 3غم من المركب (a) في دورق النماير ذي حجم (50مل) مربوط بفتحة الجانبية بالون (كمستودع للاوكسجين) ثم اضيف إليه(6مل) ميثانول و(0.4 مل) البريدين و(0.2غم) كلوريد النحاسوز(CuCl)، أغلقت القنينة وضخ الاوكسجين في دورق التفاعل حتى وصول البالون الى حجم معين بعد ذلك ترك المزيج مع التحريك المستمر بدرجة حرارة الغرفة لساعتين وتم ضخ الاوكسجين مرتين خلال التفاعل وفي الساعة الثانية تم التاكد من وصول حجم البالون الى حجم ثابت ووذلك يعني انهاء التفاعل.

فتحت قنينة التفاعل وتم التخلص من الاوكسجين، وبعد ها أضيف (1مل) حامض الهيدروكلوريك المركز ،وبرد اناء التفاعل بالثلج ثم تم اضافة كلوريد الامونيوم المشبع للمزيج واستخلصت المادة بالايثر وجففت الطقبة العضوية فتم الحصول على راسب ابيض إعيدت بلورته بالتولوين وكانت نسبة المنتوج 80% وقيست درجة انصهاره فكانت 220م° وسجل للنموذج طيف FTIR

تحضير 1، 6- ثنائي فثالميد هكسا-2، 4- داي اين(B)

Synthesis of 1,6-bis (phthalmide) Hexa 2,4 - diyne (B)

حضر المركب بوضع 3غم من المركب (b) في دورق مخروطي اضيف اليه 6 مل ميثانول0.9 مل بردين و(0.2غم) كلوريد النحاسوز، أغلقت القنينة ثم ضخ الاوكسجين في اناء التفاعل حتى امتلاء البالون (مستودع الاوكسجين) بعدها ترك المزيج مع التحريك المستمر بدرجة حرارة الغرفة لمدة ساعتين ونصف فتحت قنينة التفاعل، واضيف اليها 0.5مل حامض الهيدروكلوريك المركز، برد اناء التفاعل بالثلج واضيف اليه محلول مشبع من كلوريد الصوديوم واجري الناتج بالايثر (25×2 مل) . فحصل على راسب بني فاتح بعد تبخير الطبقة العضوية وكانت نسبة المنتوج 75.1% ،وعينت درجة انصهاره فكانت (212م°) وسجل للنموذج طيف FTIR.

تحضير 6،1-ثنائي (5,4 ثنائي فنيل-3-ثايو-1 ،2، 4 ترايزول)هكسا 2-4داي اين(C):

Synthesis of 1,6-bi(4, 5-bi phenyl-3-thio-1, 2, 4-triazol Hexa-2-4 diyne(C):

حضر المركب من اضافة (3غم) من المركب (c) الى (0.9مل) بردين و(0.6مل) ميثانول و (0.2 غم) كلوريد النحاسوز الموضوعة في دورق مخروطي، ثم ضخ الاوكسجين في اناء التفاعل حتى ملئ البالون المربوط بالفتحة الجانبية للقنينة وحرك بعدها المزيج لمدة ساعتين بدرجة حرارة الغرفة وبعد وصول البالون الى حجم ثابت أضيف حامض الهيدروكلوريك 1.5 مل الى اناء التفاعل، وبعدها برد واضيف اليه محلول مشبع من كلوريد الصوديوم (NaCl) واجري استخلاص للمادة بالايثر (20×3ml) فحصل على راسب بني غامق بعد تجفيف الطبقة العضوية ، عينت درجة انصهارة فكانت (147م°) وبنسبة منتوج 60 %. ثم سجل للنموذج طيف FTIR .

تحضير الدايمرات الأستلينية غير المتماثلة:- Synthesis Hetro Dimers Acetylene

تحضير 1-(فثالميد)-6-(ثايوبنروثايزول) هكسا-2،4- داي اين(AB)

Synthesis of : 1- (phthalmide) -6- (thio benzothiazol)hexa 2.4 diyn (AB)

حضر من وضع(0.4غم) من المركب (a) مع (0.2غم) من المركب (b) في دور الرلينماير مزود بفتحة جانبية واضيف للخليط البردين 0.9مل والميثانول (1.3 مل) كلوريد النحاسوز (0.2غم) وثم ضخ الاوكسجين في اناء التفاعل وحرك المزيج لمدة ساعتين حتى وصل البالون لحجم ثابت دليل على اتمام التفاعل وفتحت القنينة للتخلص من الاوكسجين ثم اضيف 0.9 مل من حامض الهيدروكلوريك الى المزيج، برد اناء التفاعل بالثلج،ثم اضيف اليه محلول مشبع من كلوريد الامونيوم ،استخلص المنتوج بالايثر.

(3 × 20مل) فحصل على راسب ابيض بنسبة منتوج 80% ودرجة انصهار (270) م، ثم اخذ له طيف امتصاص الاشعة تحت الحمراء FTIR .

تحضير 1-فثالميد -6-(4-5 ثنائي فينل 3-ثايو-4,2,1 ترايزول)هكسا-2، 4- داي-دين(AC.)

Synthesis of 1-phthalmide - 6-(4-5 diphenyl-3-thio-1,2,4-triazol) Hexa-2,4 diyne (AC):

حضر المركب من وضع(4غم) من المركب (a) مع 2.5غم من المركب (c) في دورق من نوع النماير أوتم اضافة ميثانول (1.2مل) وبردين (0.4مل) (0.21) من كلوريد النحاسوز وضخ الاوكسجين في مزيج التفاعل حتى امتلاء البالون المربوط بالقنينة من الجانب وحرك المزيج لمدة ثلاثة ساعات حتى اتمام التفاعل ووصول البالون لحجم ثابت أضيف 0.6 مل من حامض الهيدروكلوريك وبرد التفاعل واضيف اليه محلول مشبع من كلوريد الصوديوم واستخلصت المادة بالايثر فتم الحصول على راسب بني بنسبة منتوج 88% قيست له درجة الانصهار فكانت 210م°. وسجل للمنتوج طيف FTIR.

ذوبا نية الدايمرات الأستلينية :- Solubility of dimers acetylene

أجريت دراسة الذوبانية للمركبات ثنائية الأستلين المحضرة ببعض المذيبات الشائعة مثل رباعي الهيدرو فيوران THF و N-N ثنائي مثل فورمايد DMF والاسيتون والكلورفورم و رابع كلوريد الكاربون والماء لمعرفة سلوك الذوبانية فاعطيت النتائج الاتية :-

جدول رقم (1) يوضح ذوبانية المركبات الأستلينية

الدايمر	THF	DMF	ميثانول	اسيتون	كلوروفورم	CCL_4	الماء	لون المركب
A	ذوبان ضعيف	يذوب	ذوبان ضعيف بالحرارة	لا يذوب	ضعيف الذوبان	يذوب	لا يذوب	ابيض
B	لا يذوب	يذوب	لا يذوب	لا يذوب	ضعيف الذوبان	يذوب	لا يذوب	بني فاتح
C	لا يذوب	يذوب	لا يذوب	لا يذوب	ضعيف الذوبان	يذوب	لا يذوب	ابيض
AB	لا يذوب	يذوب	لا يذوب	لا يذوب	ضعيف الذوبان	يذوب	لا يذوب	ابيض
AC	لا يذوب	يذوب	لا يذوب	لا يذوب	ضعيف الذوبان	يذوب	لا يذوب	بني

تحضير البولي ستايرين synthesis of Poly Styrene:

تم تحضيره باخذ وزن 8غرامات من مونمر الستايرين [بعد تنقيته بغسله ثلاث مرات بمحلول من هيدروكسيد الصوديم بتركيز 5% ثم جفف وتم تقطيره تحت الضغط المخلخل] . في قنينة حجمية سعة 50مللتير ويكمل الحجم الى العلامة بمذيب البنزين (Benzene) بعدها تم اضافة البادئ بيروكسيد ثنائي البنزويل Dibenzoyl Peroxide وكانت بحدود 0.04 غرام فما دون أي بنسبة 0.5% من وزن المونمر وبعد تحضير المحلول وضع في انبوبة اختبار وضخ النايتروجين خلال المحلول للتخلص من الاوكسجين المذاب الذي يعيق عملية البلمرة وتمت عملية الضخ هذهِ لمدة (3-5) دقيقة ثم وضعت في حمام مائي وبدرجة $70^{o}c$ ولمدة 30 دقيقة وتم ترسيب البوليمر بعد ذلك جفف بالفرن الهوائي شخص البوليمر

بوساطة طيف الاشعة تحت الحمراء، عين المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي لبوليمر الستايرين وذلك بتطبيق قانون Mar,-Hovwin،

$$[\eta] = kM_n^{\alpha} \quad \text{..... .(1)}$$

حيث ان $[\eta]$ تمثل اللزوجة الجوهرية (Intrinsic Viscosity) التي عينت عن طريق حساب اللزوجة النوعية والتي حسبت من اللزوجة النسبية وتم قياسها باستخدام مقياس اللزوجة. اما α،، فهما ثابتان تعتمد قيمتهما على نوع المذيب والبوليمر ودرجة الحرارة اما M_n فهي تمثل المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي للستايرين المحضر وكانت القيمة المحسوبة له .

Mwt = 69146

تحضير متراكبات البولي الستايرين مع معقدات انتقال الشحنة للدايمرات الأستلينية مع يوديد المثيل :

تحضير متركب البولي ستايرين بمعقد انتقال الشحنة: 1-6-ثنائي (ثايوبنزوثايزول) هكسا- 2-4 داي اين-أبودين (PA) :

Synthesis composite poly styrene by charge transfer of 1,6-bis (thio benzothiazol) Hexa 2,4-di(yne)iodine

تحضير معقد 1-6 - ثنائي (ثايوبنزوثايزول) هكسا 2-4- داي اين- ايودين:

Synthesis complex 1,6-bis (thio benzothiazol) Hexa 2,4-di(yne)-iodine

حضر المعقد باستخدام دورق دائري مجهز بمكثف مائي صاعد. من خلال مزج محلولين ساخنين احدهما لليود وتم تحضيره باذابة (0.002مول)، 0.1(مولاري) من اليود في 20مل من N,N ثنائي مثيل فورمايد DMF. والمحلول الاخر لـ 1-6 ثنائي (ثايو بنزوثايزول) هكسا 2-4-داي ابن (A) الذي اذيب (0.001مول)،(0.1مولاري) منهُ في (10مل) من N,N ثنائي مثيل فورمايد (DMF) وبعد مزج المحلولين وهما ساخنان مع التحريك لمدة 30 دقيقة. تم الحصول على معقد وشخص بواسطة طيف UV-Visible حيث ظهرت امتصاصية جديدة لا تعود الى أي من المحلولين. وتم تحضير متراكب البولي ستايرين بمعقد انتقال الشحنة (PA) كما يلي :-

في دورق دائري سعة 100مل مجهز بمكثف مائي صاعد وضع (10مل) بنزين واضيف اليه البولي ستايرين (5غم) بشكل دفعات حتى الأذابة بشكل كامل وتكوين محلول للبولي ستايرين الذائب واضيف الى معقد انتقال الشحنة المحضر في اعلاه والمذاب في البنزين وحرك مزيج التفاعل لمدة ساعة مع تسخين دافئ للمزيج وبعدها ، ثم بخر جزء من المذيب في حرارة الغرفة وصب في قالب زجاجي لصناعة اقراص للمتراكب وترك ليجف ، حضر المتراكب بنسب وزنية مختلفة من المعقد (4-6-8-10-20-40-60-80)%W.و كبست المتراكبات تحت ضغط ($1ton/cm^2$) وعند درجة حرارة الغرفة والاقطار الناتجة تكون بقطر 1,2cm ويتراوح السمك بين سم(0.12- 0.09). شخص المتراكب بجهاز (FTIR)

تحضير متراكب البولي ستايرين بمعقد انتقال الشحنة: 1-6 ثنائي فثالميد- هكسا-2، 4- داي اين-ايودين (PB) :

Synthesis composite poly styrene by charge transfer 1,6- bis(phthalmide) Hexa 2,4 – diyne- Iodine(PB)

تحضير معقد انتقال الشحنة 1- 6 ثنائي فثالميد-هكسا-2-4 داي اين-ايودين :-

Synthesis charge transfer complex 1,6- bis(phthalmide) Hexa 2,4 – diyne- Iodine

حضر المعقد من اذابة 0.002مول، (0.1مولاري) من اليود في (20 مل) من رباعي كلوريد الكاربون (CCl_4). سخن المحلول واضيف الى محلول ساخن من 1-6 ثنائي فثالميد-هكسا-2-4 داي اين (B) المذاب منه 0.001 مول (0.1مولاري) في (10مل) من رابع كلوريد الكاربون ،وصعد المزيج لمدة 3 ساعات حتى تم الحصول على معقد الذي شخص بوساطة طيف UV-Visible حيث لوحظ حزمة جديدة لا تعود الى أي من المحلولين . وتم تحضير متراكب البولي ستايرين بمعقد انتقال الشحنة المركب (PB) حضر المتراكب وذلك من تحضير محلول للبولي ستايرين عن طريق اذابة (5غم) من الستايرين في (10مل) من البنزين ثم تم اضافته بشكل دفعات الى المعقد المحضر في اعلاه و بنسب وزنية مختلفة من (4، 6، 10، 2، 40، 60، 80) %W من المعقد مع التحريك المستمر بسرعة متوسطة لمدة ساعة، ثم بخر جزء من المذيب بدرجة حرارة الغرفة بعدها صب المتراكب الناتج بقوالب زجاجية معدة لهذا الغرض ثم وضعت المتراكبات الناتجة تحت ضغط P75 ^{o} لتجف في درجة حرارة المختبر. وقد سجل طيف FTIR ،وحضرت اقراص من المتراكب بالنسب المئوية السابقة من

المعقد وكبست المتراكبات تحت ضغط ($1ton/cm^2$) وعند درجة حرارة الغرفة والاقطار الناتجة تكون بقطر 1,2cm ويتراوح السمك بين سم(0.12- 0.09).

تحضيرمتراكب البولي ستايرين بمعقد انتقال الشحنة 1-6 ثنائي (4،5-ثنائي فينل-3-ثايو-1، 2، 4-ترايزول) هكسا 2، 4-داي اين ايودين(PC)

Synthesis composite poly styrene by charge transfer 1,6-bi(4, 5-bi phenyl-3-thio-1, 2, 4-triazol Hexa-2-4 diyne-iodine(PC)

تحضير معقد 1-6 ثنائي (4،5-ثنائي فينل-3-ثايو-1،2، 4-ترايزول) هكسا 2، 4-داي اين ايودين

Synthesis of 1,6-bi(4, 5-bi phenyl-3-thio-1, 2, 4-triazol Hexa-2-4 diyne-iodin:

حضر المعقد من اذابة. 002 .0 مول (0.1 مولاري) من اليود في 20مل من رباعي كلوريد الكاربون سخن المحلول واضيف الى المحلول وهو دافئ من (c) المذاب (0.1 مولاري) 0.001 مول في 10مل من رابع كلوريد الكاربون وصعد المزيج لمدة ثلاث ساعات فتكون معقد الذي شخص بواسطة طيف FTIR. حضر المتراكب(PC) من تحضير محلول للبولي ستايرين عن طريق اذابة (5غم) من الستايرين في 10مل من البنزين ثم أضيف بشكل دفعات الى نسب مئوية وزنية مختلفة من المعقد المحضرة وهي (4 ، 6، 10،0 2، 40، 60، 80) %W مع التحريك المستمر بسرعة متوسطة لمدة ساعة ثم بخر جزء من المذيب بدرجة حرارة الغرفة وتم صب المتراكب الناتج بالنسب المئوية المختلفة في قوالب زجاجية وجففت تحت ضغط مخلخل ثم تم تشخيص المتراكب بوساطة طيف الاشعة FTIR. بعدها كبست المتراكبات تحت ضغط ($1ton/cm^2$) وعند درجة حرارة الغرفة والاقطار الناتجة تكون بقطر 1,2cm ويتراوح السمك بين سم(0.12- 0.09). لغرض قياس التوصيلية الكهربائية.

القياسات الكهربائية Electrical Measurements:

تحسب التوصيلية الكهربائية(Electrical conductivity) (σ) وفق المعادلة الآتية :-

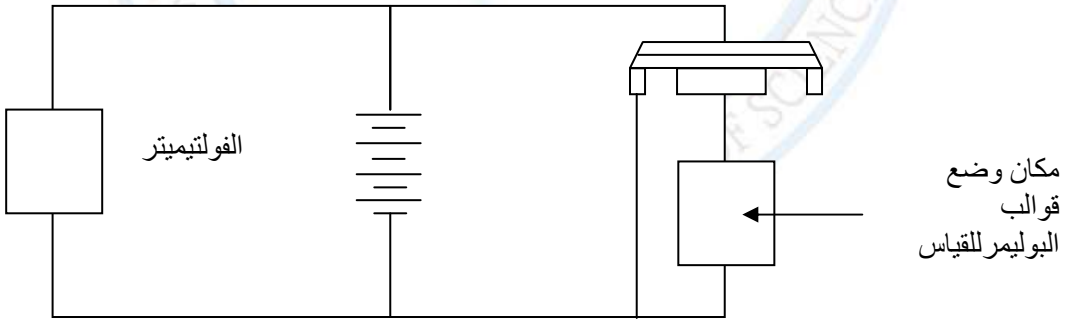
$$\sigma = IL/AV \quad \text{--------(1}$$

A-مساحة المقطع العرضي cm^2 ، v الجهد، L طول النموذج مقاس بالسنتمتر، I: التيار بوحدة الامبير

والتوصيل الكهربائي حسب قانون اوم Ohm's law الموضح بالعلاقة الآتية:

$$V = RI \quad \text{--------(2}$$

V- يمثل الجهد المسلط بالفولت من خلالها . تقاس المقاومة بوحدة اوم R وتعين بواسطة تسليط فولتية معينة عبر المادة وقياس التيار المار خلالها ان معكوس المقاومة R^{-1} يطلق عليه بالتوصيل (Conductance). قيست التوصيليه الكهربائية للنماذج تحت الدراسة باستخدام خلية الفحص المصححة لقياس التوصيليه للمواد الصلبة . ولقد تم قياس التوصيليه الحجمية بواسطة تسليط فولتية مناسبة بين الاقطاب ومن ثم قياس التيار الناتج وكما موضح في الشكل (1) ومن خلال استخدام المعادلة (1) تم حساب قيم التوصيليه الحجمية.

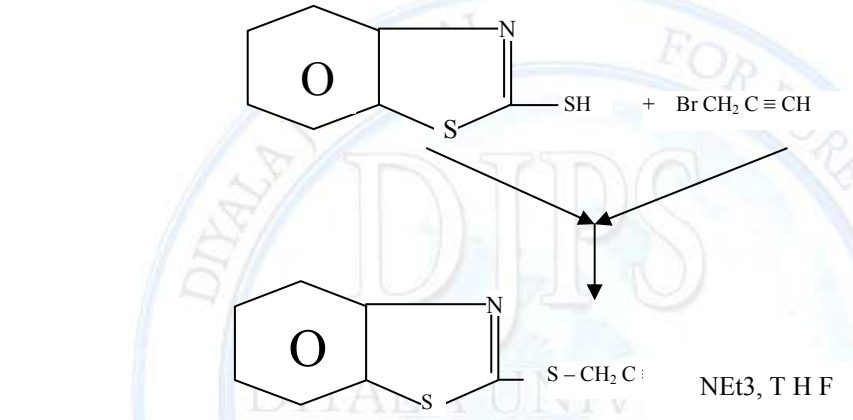


مخطط (1) الدائرة الكهربائية المستخدمة في قياس التوصيليه

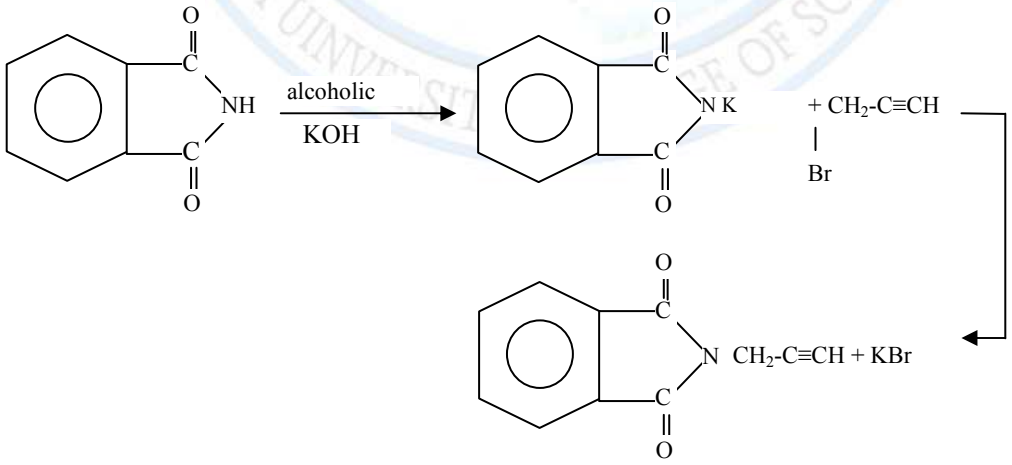
3- النتائج والمناقشةResults & Discussio

تحضير المونيمرات:-Synthesis of monemers

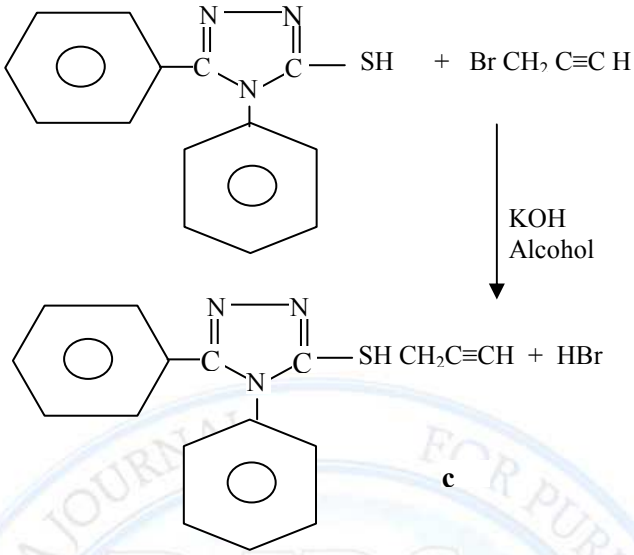
تم تحضير المونومرات الثلاثة في هذا البحث بتفاعل تعويضي نيوكلوفيلي ثنائي الجزيئة SN2 حيث يسلك المركب الأستليني على أنه هاليد الألكيل ألأولي RX غير مشبع ويسلك المركب الآخر كنيوكلوفيل Nu بوجود مذيب قطبي ضعيف ويوضح المخطط رقم (2 ،3 ، 4) تفاعلات التحضير لهذه المونومرات الأستلينية الطرفية .(19 ، 20)



مخطط رقم (2) تحضير المونومر (S- بروباجيل ثايوبنزوثايزول)(a)



مخطط رقم (3)تحضير المونمر (N-بروباجيل فثالميد): (b)



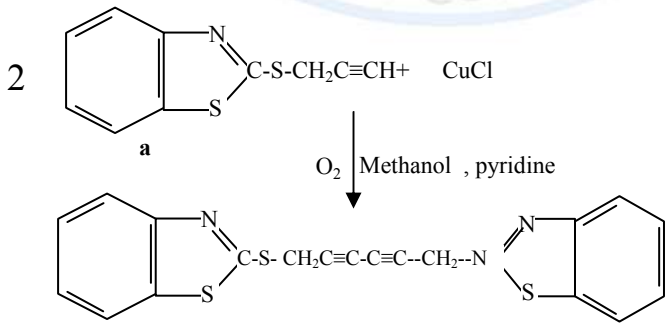
مخطط رقم (4) تحضير المونومر – تحضير 5,4 ثنائي فنيل 3- (2- بروبانيل) ثايو–4,2,1 ترايازول) (c)

تحضير الدايمرات المتماثلة Homo Dimer:

تحضر وتشخيص الدايمر ؛ 6,1 ثنائي (ثايوبنزوثايزول) هكسا 2–4داي اين A))

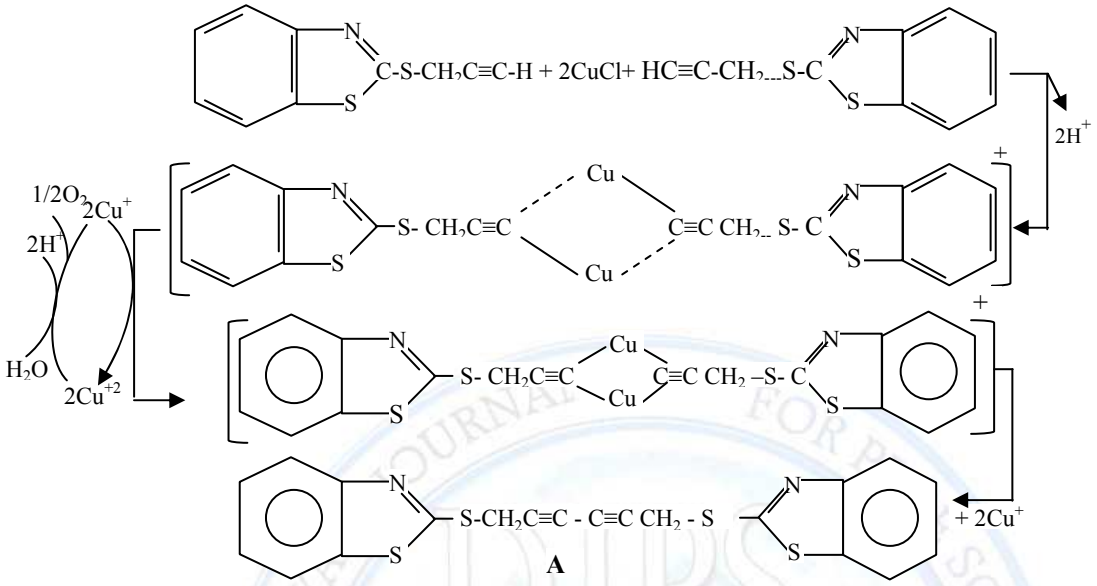
Synthesis and characterization of 1,6-di (thio Benzo thiazol) Hexa 2,4 di(yne) (A

حضر الدايمر من مفاعله (s- برباجيل بنزوثايزول) (a) بوجود كلوريد النحاس كعامل مساعد و بوجود البردين والميثانول وفق المخطط رقم (5)



مخطط (5) اصطناع المركب A

وكان تحضيرهُ يحسب ظروف تفاعل كلايسر للازدواج الاوكسجيني ويجري التفاعل حسب الميكانيكية في مخطط (6)



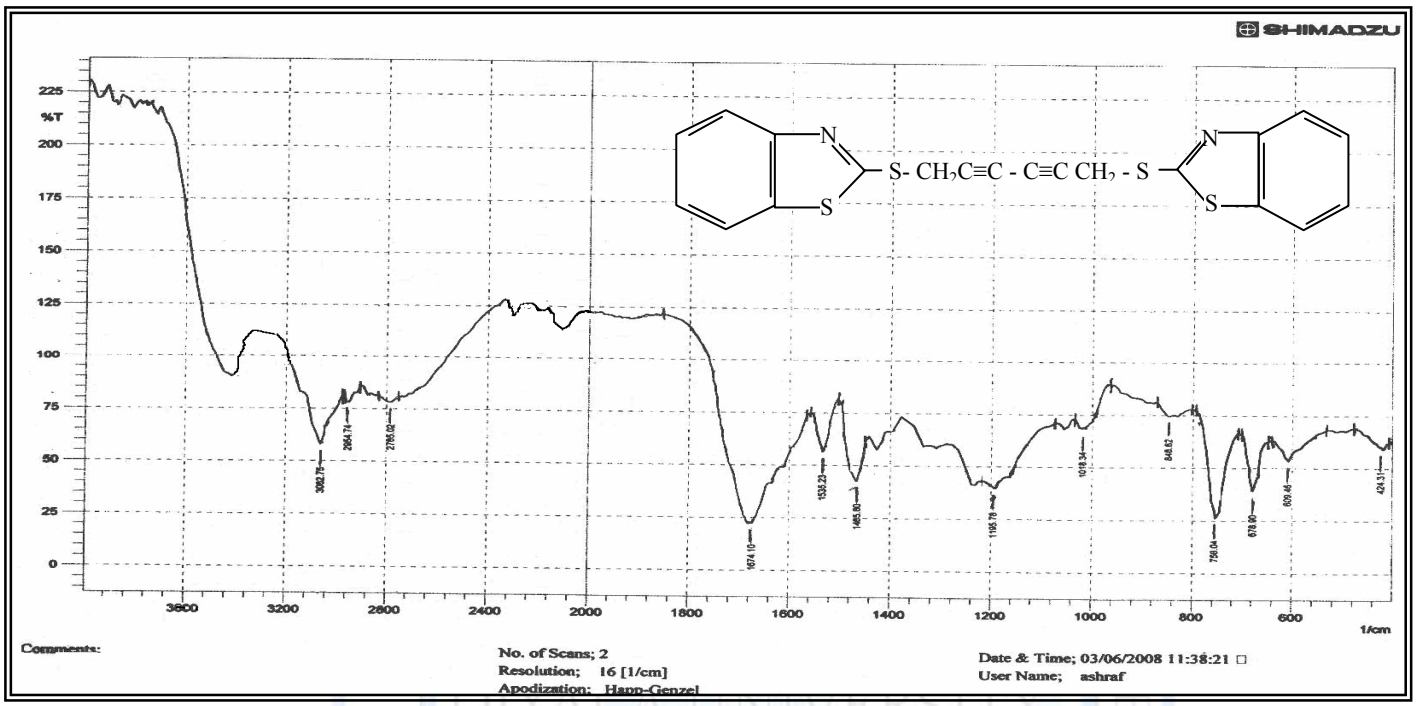
مخطط (6) ميكانيكية تكوين الدايمر (A)

شخص بوساطة درجة الانصهار وطيف FTIR حيث وجد ان له درجة انصهار (220)م°.واظهر طيف الاشعة ما تحت الحمراء (FTIR) حزم الامتصاص التالية : [21]

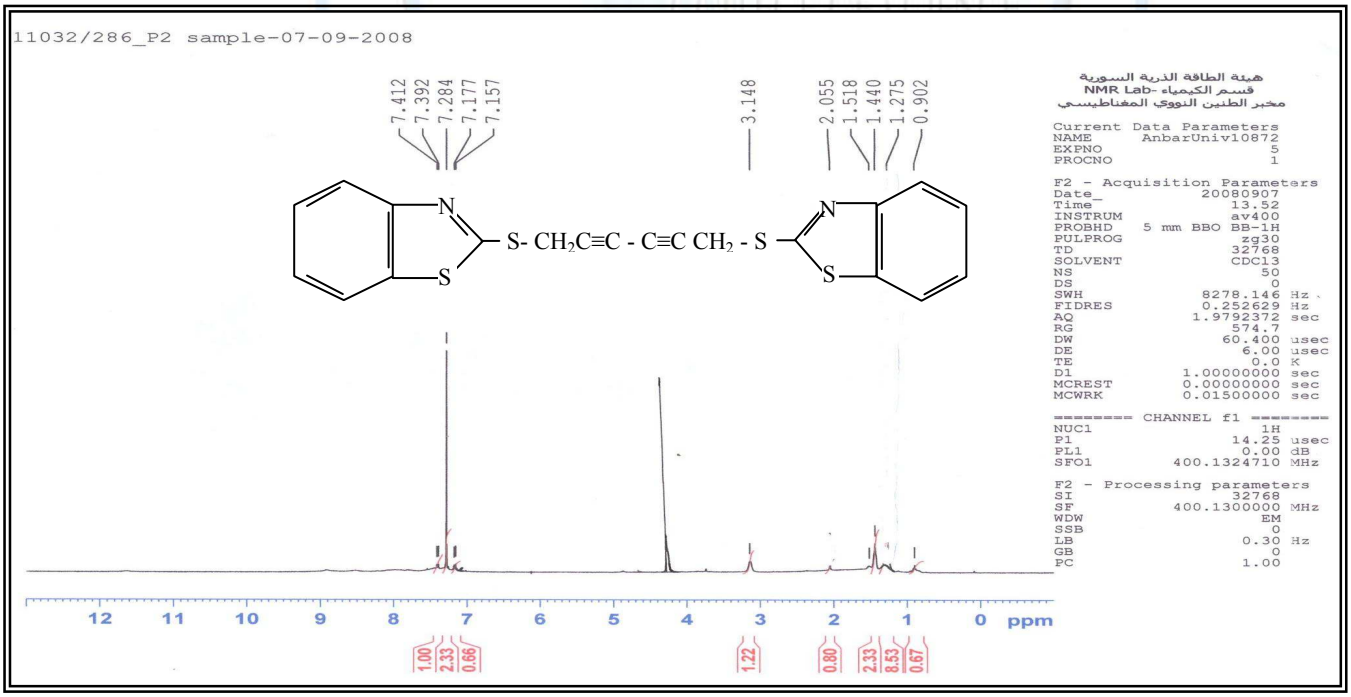
اختفاء حزمة ≡C-H عند $3330cm^{-1}$ و ظهور حزمة ضعيفة (غالباً ما تكون ضعيفة) عند cm^{-1} 2190 وانزياح حزمة C-S الى cm^{-1} 678.90 ا ،حزمة مط اروماتية غند $1535cm^{-1}$,cm^{-1} 1465. كما يظهرهُ الشكل(1). واظهرالتشخيص بطيف الرنين النووي المغناطيسي الاشارات الاتية التي يبينها الشكل(2).

ظهور اشارات بروتونات حلقتي الفنيل بشكل متراكم يتعذر تميزه عند δ(7.154)(m) (m) δ(7.412) ظهور اشارة مفردة

تعود الى بروتين مجموعة $C\equiv C\text{-}CH_2$ عند δ(4.01) (s)



شكل رقم (1) طيف FT-IR للدايمر المتماثل (A) (ثايوبنزوثايزول) هكسا 2-4 داي (اين)

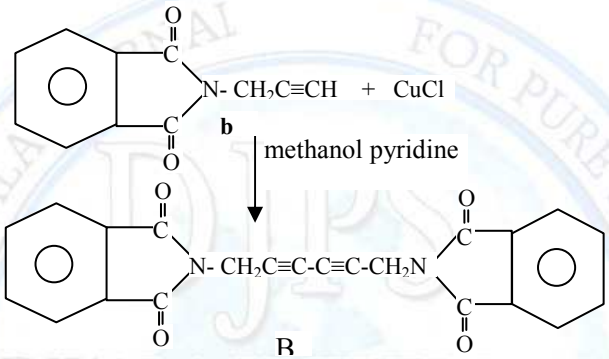


شكل رقم (2) طيف HNMR للدايمر (A) (ثايوبنزوثايزول) هكسا 2-4 داي (اين)

تحضير وتشخيص الدايمر : 1، 6-ثنائي فثالميد، هكسا- 2، 4 داي اين (B):

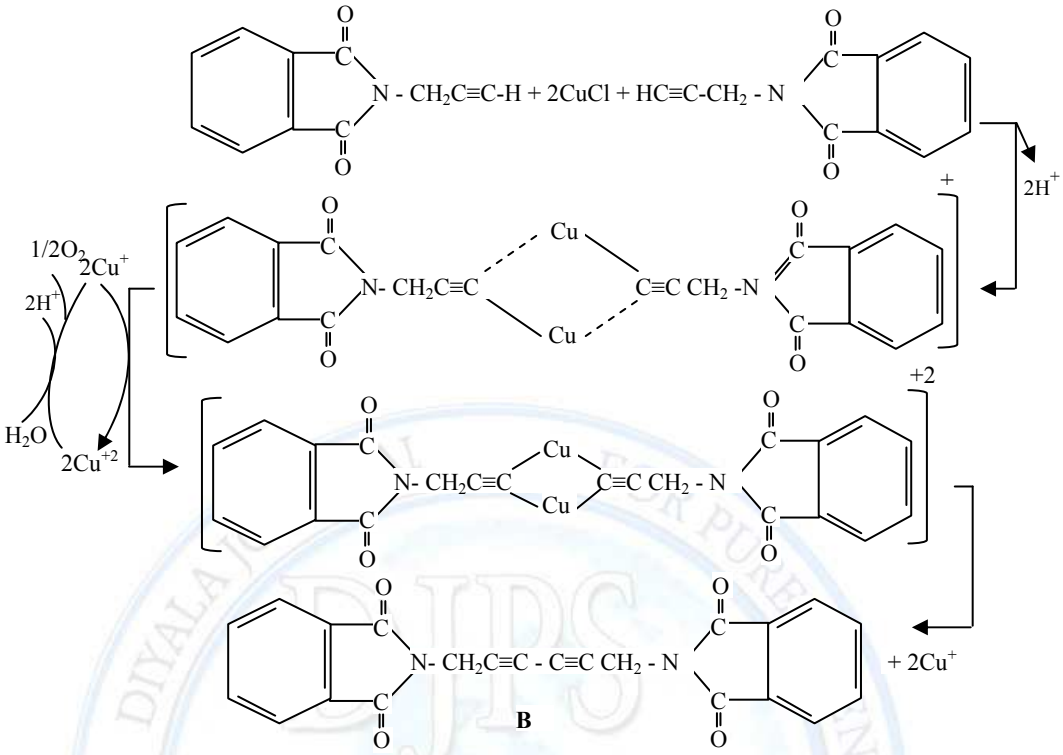
Synthesis and characyrization of Dimer 1,6-di(phthalmide)Hexa2,4-diyne (B):

حضر الدايمر من مفاعلة (N-بروباجيل فثاليميد) (b) بوجود كلوريد النحاسوز كعامل مساعد وبوجود البردين والميثانول.



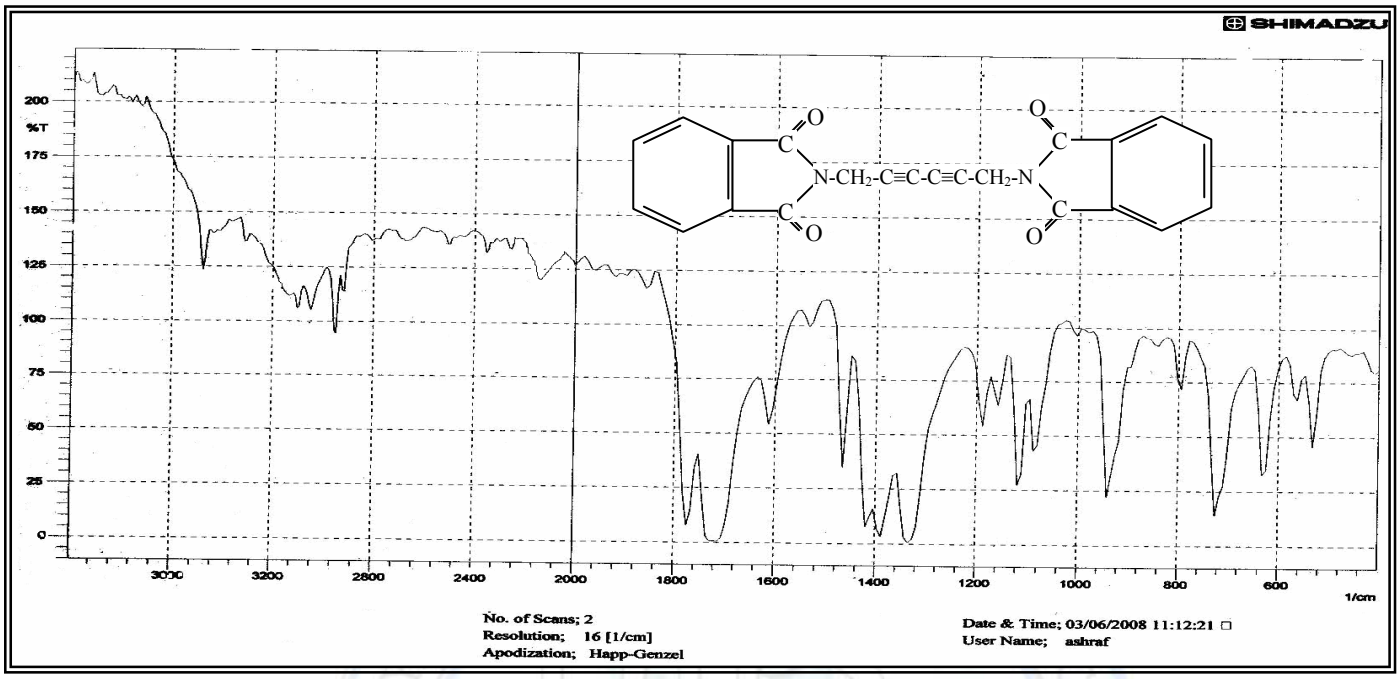
مخطط (7) تحضير المركب B

وكان تحضيرهُ بحسب ظروف تفاعل كلايسر واجري بالميكانيكية الاتي

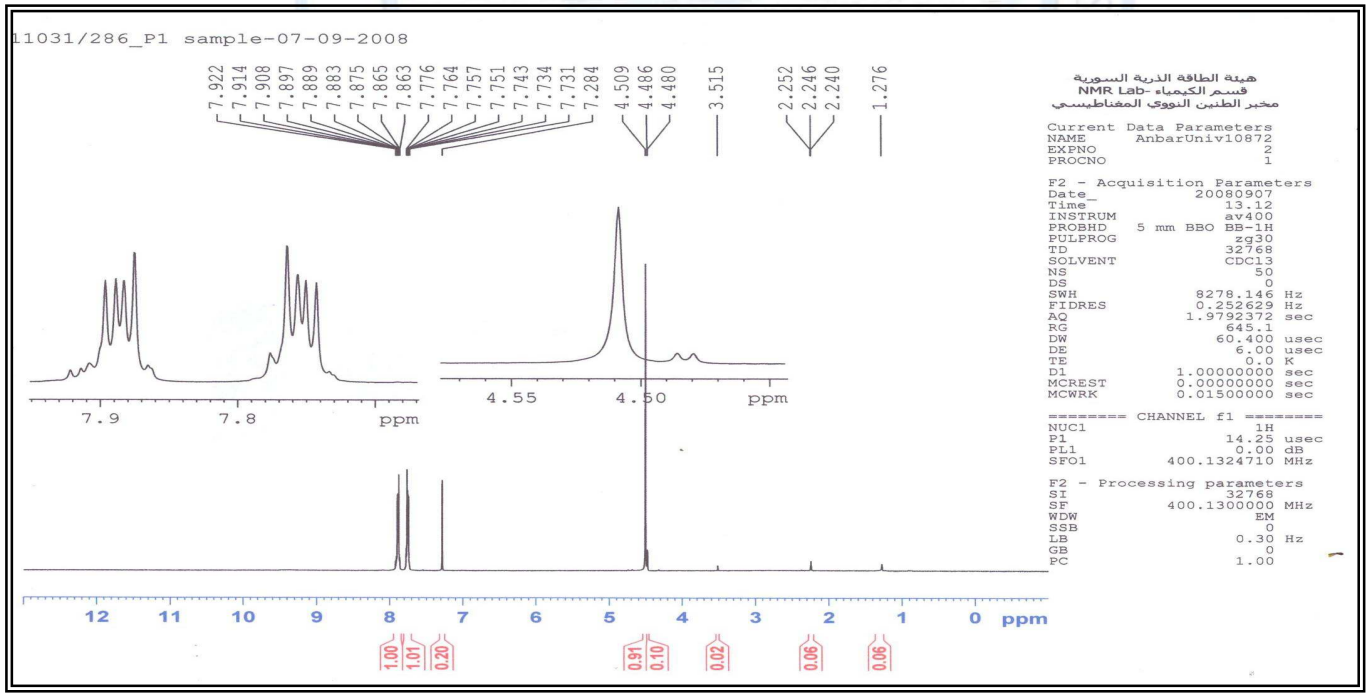


مخطط (8) ميكانيكية تكوين الدايمر (B)

شخص بوساطة درجة الانصهار وكانت (212م°). وطيف الاشعة تحت الحمراء FTIR الذي أظهر حزم الامتصاص التالية: اختفاء حزمة ≡C-H عند $3295cm^{-1}$ التي تمثل ذبذبات مط استلنية وظهور حزمة (C≡C) العائدة لمجموعة الأستيلين عند $2167cm^{-1}$. وبذبذبات C=O عند $1774\ cm^{-1}$وذبذبات مط ا ميدو عند $1720\ cm^{-1}$ كما يظهرهُ الشكل (3). واظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي الاشارات الاتية: التي يبينها الشكل (4). ظهور اشارات بشكل متعدد تعود الى بروتونات حلقات الفينل عند δ(7.28)(m) - δ(7.98)(m) وظهور اشارة تعود الى بروتين مجموعة المثيلين -C≡C CH_2 عند δ(4.48)(s) .



شكل رقم (3) طيف امتصاص FTIR للدايمر المتماثل(B) 1، 6-ثنائي فثالميد، هكسا 2، 4 داي اين،

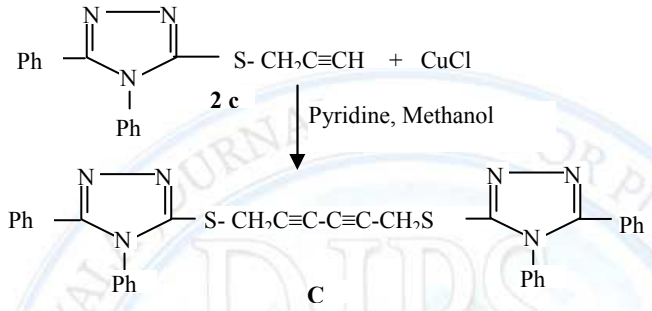


شكل رقم (4) طيف HNMR للدايمر المتماثل B ، 1 -6-ثنائي فثالميد، هكسا 2، 4 داي اين

تحضير وتشخيص الدايمر المتماثل 1، 6–ثنائي (4،5 ثنائي فنيل3–ثايو 1، 2، 4 ترايزول) هكسا 2،4 – داي اين(C) :

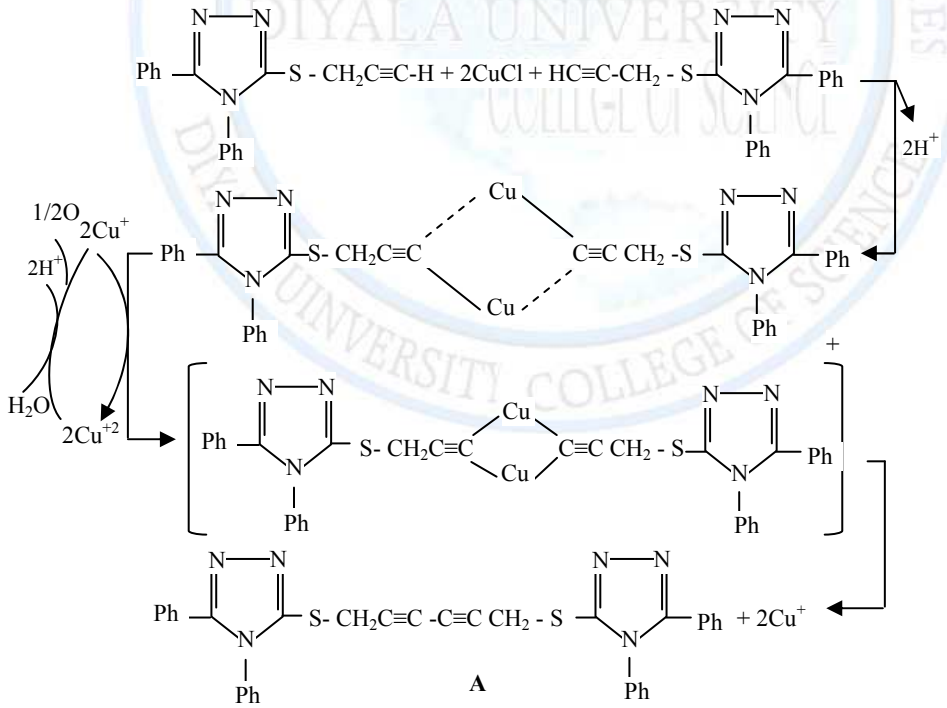
Synthesis and Characterization 1,6- bis (4-5- di phenyl 3-thio 1, 2, 4- triazol) Hexa 2, 4-diyne (C)

حضر الدايمر (C) بوجود CuCl وبوسط البردين والميثانول. من تفاعل المونومر c بطريقة كلايسر :



مخطط (9) إصطناع الدايمر C

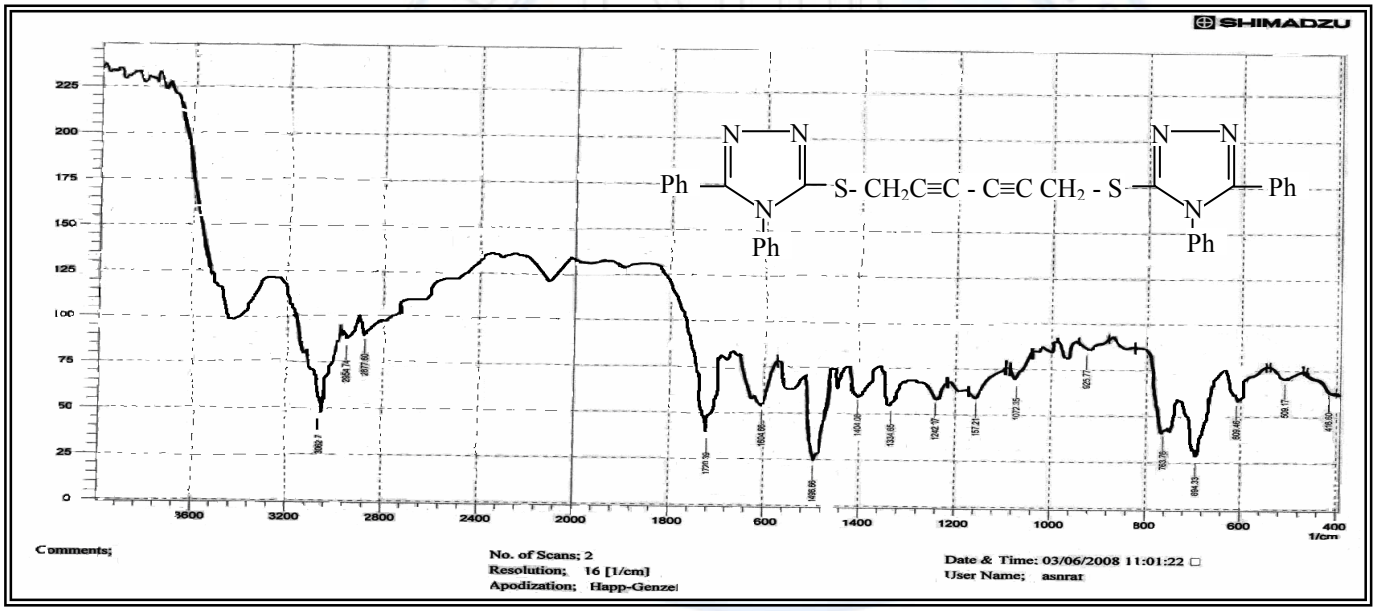
ويجري التفاعل حسب الميكانيكية الاتية:



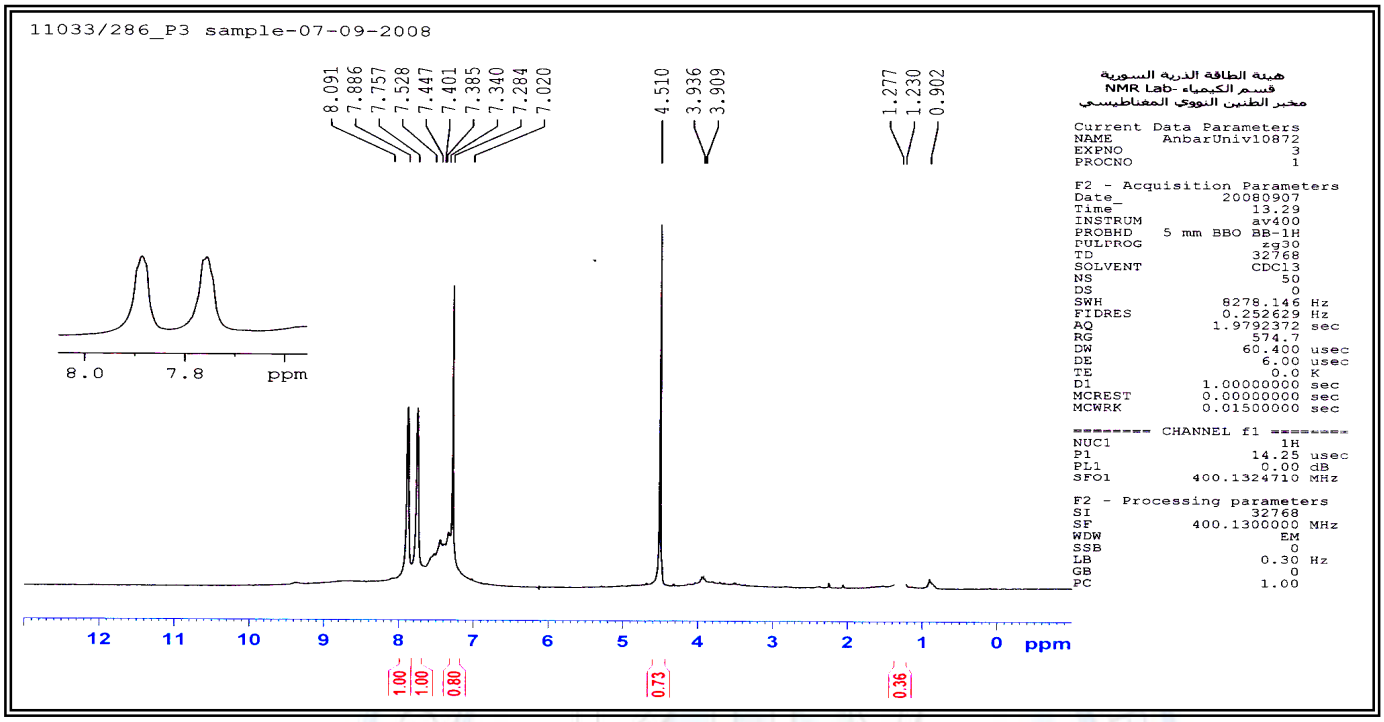
مخطط(10) ميكانيكية تكوين الدايمر (C)

شخص الدايمر بوساطة درجة الانصهار ومقدارها (147م°). وطيف الاشعة تحت الحمراء FTIR اظهر حزم الامتصاص التالية: اختفاء حزمة مط ≡CH عند $3310cm^{-1}$ و ظهور حزمة ضعيفة (غالباً ما تكون ضعيفة) عند cm^{-1} 2190 حيث نلاحظ انزياحها عند 2290 cm^{-1} وهي حزمة عائدة لمط مجموعة الأستيلين (C≡C) وذبذبات مط C-S-C عند cm^{-1} 694.33 . وحزم امتصاص مجموعة(C==C) الاروماتية عند cm^{-1} (1604) ، cm^{-1} (1496) كما يظهرهُ FT-IR. شكل (5)

واظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي الاشارات الاتية: التي يبينها الشكل (6).ظهور اشارات بشكل متعدد تعود الى بروتونات حلقات الفينل عند δ(7.02)(m) - δ(8.091)(m) . ظهور اشارة مفردة تعود الى بروتين مجموعة $C\equiv C\text{-}CH_2$ عند δ(4.510) (s). (22).



شكل رقم (5)طيف FT-IR للدايمر المتماثل((C 1- 6-ثنائي (4،5 ثنائي فنيل3-ثايو 1، 2، 4 ترايزول)هكسا2، 4-داي اين



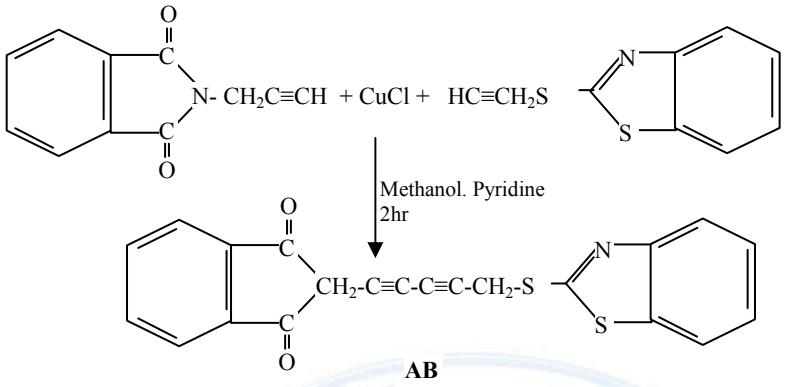
شكل رقم (6) طيف HNMR للدايمر المتماثل C ،1- 6-ثنائي (4،5 ثنائي فنيل3-ثايو 1، 2، 4 ترايزول)هكسا2، 4-دايى اين

تحضير الدايمرات غير المتماثلة: Snthesis hetro Dimers

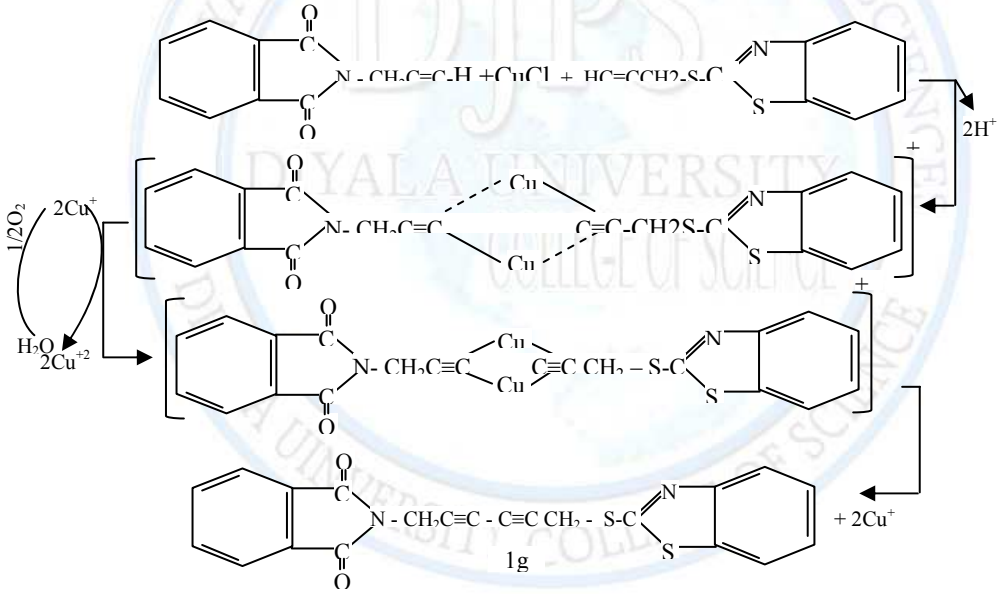
تحضر وتشخيص 1-فثالميد-6-ثايوبنزوثايزول-هكسا 2، 4 داي اين (AB) :

Synthesis and characterization of 1-phthalmide-6-thio benzothiazol hexa 2,4 di-yne (AB):

حضر الدايمر (AB) بتفاعل الازدواج الأوكسجيني بين المونومر a مع المونومر b . بحسب ميكانيكية كلايسر للازدواج الاوكسجيني والتفاعل يعطي ناتج دايمر غير متماثل هو AB



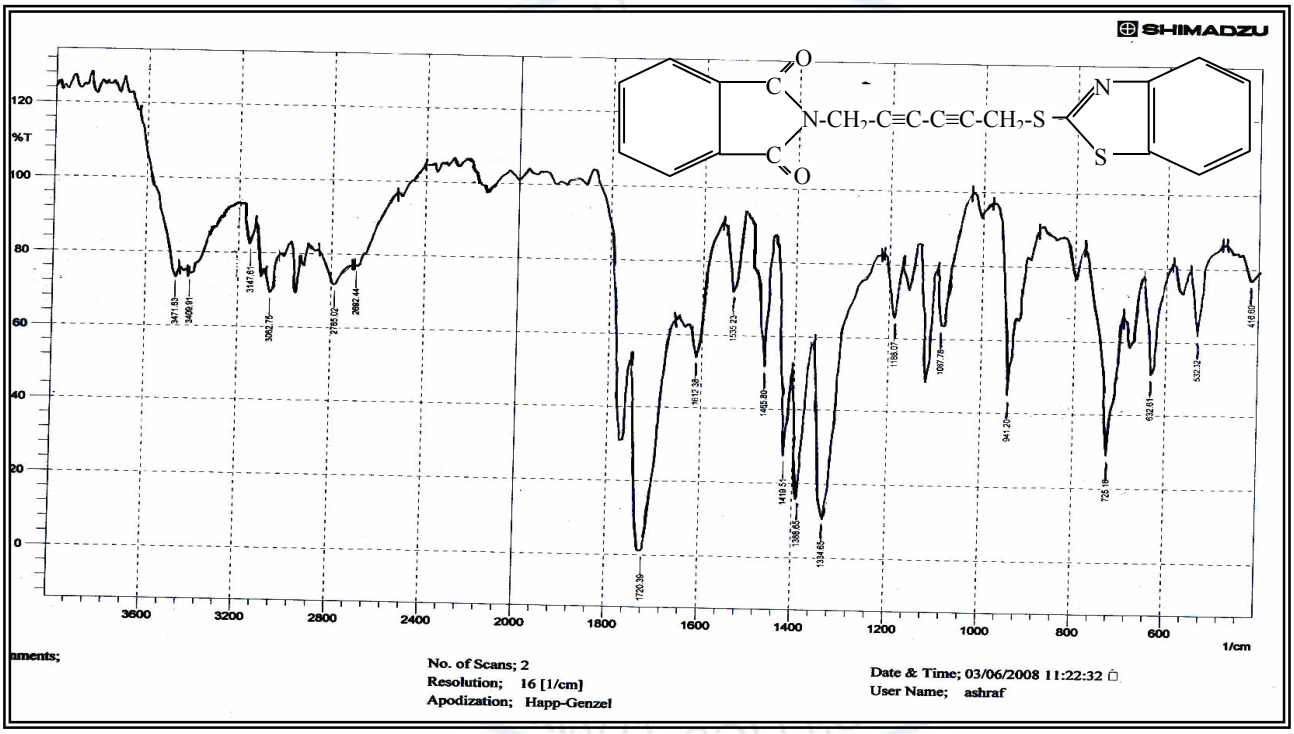
خطط رقم (11) تحضير الدايمر غير المتماثل AB



مخطط رقم (12) ميكانيكية تحضير الدايمر AB غير المتماثل

شخص المركب بوساطة قياس درجة الانصهار فكان لهُ درجة انصهار (270م°).

وطيف تحت الحمراء FTIR فأظهر الحزم الامتصاص الاتية: اختفاء ذبذبات المط أستلين ≡C-H التي كانت تظهر عنداكبرمن cm^{-1} 3000. وظهور ذبذبات المط الأستلينية C≡C عند cm^{-1} 2167 بشكل حزمة ضعيفة وذبذبات مط اميدو عند1720 cm^{-1} . وذبذبات مط C=O عند cm^{-1} 1766 . وذبذبات مط C-S-C عند cm^{-1} 632 ، ذبذبات مط C-H اروماتي عند cm^{-1} 3032 ذبذبات مط اروماتي عند cm^{-} 1612و cm^{-} 1535 كما يوضحهُ طيف الاشعة تحت الحمراء FT-IR الشكل (7)

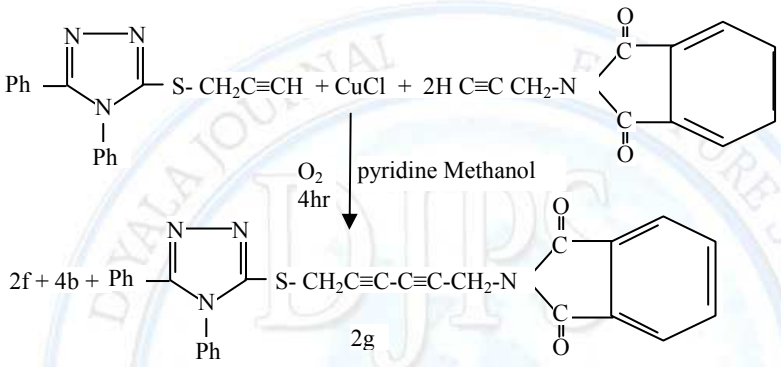


مخطط(7)طيف امتصاص FT-IRللدايمر (AB) 1 –فثالميد 6– ثايوبنزوثايزول هكسا 2,4 داي اين

تحضير وتشخيص 1-فثالميد-6-[4، 5 ثنائي فنيل 3- ثايو 1،2، -ترايزول] هكسا2،4-داي اين(BC):

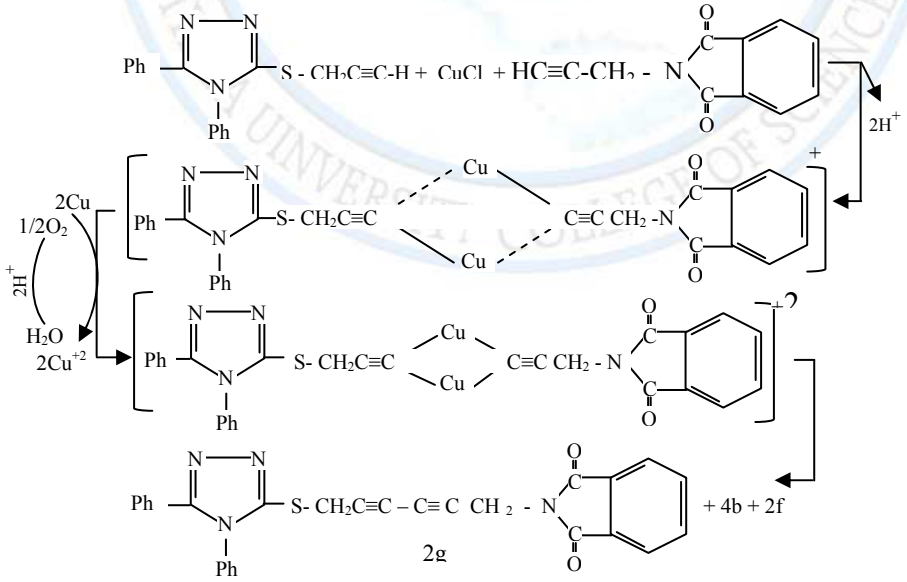
Synthesis and Characterization of 1-phthalmide-6-[4,5-di phenyl-3-thio 1,2,4 triazol]hexa 2,4 diyne (BC):

حضر الدايمر بوساطة مفاعلة (b) مع (c) بحضور CuCl والميثانول والبردين وجرى بتفاعل كلايسرللازدواج الاؤكسجيني (23).



مخطط رقم (13) إصطناع الدايمر (BC)

افتراض ميكانيكية التفاعل لتحضير الدايمر غير المتماثل تكون بالشكل الآتي ؛

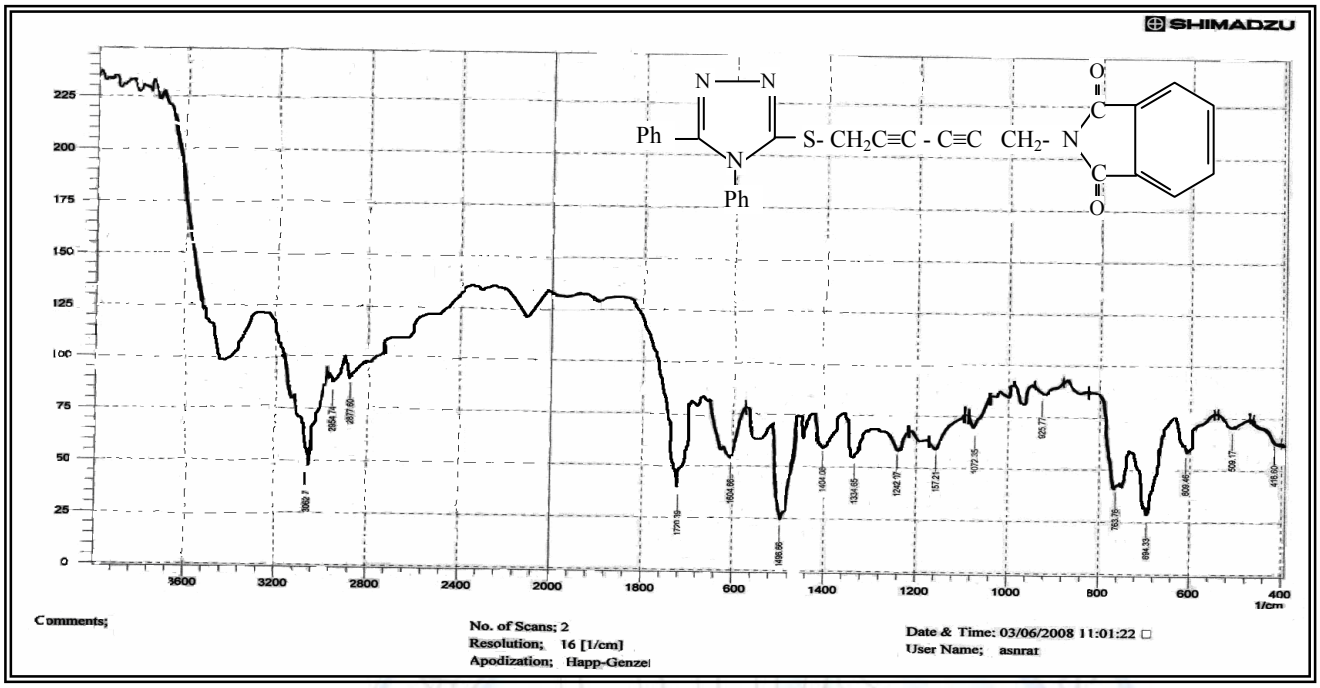


مخطط رقم (14) ميكانيكية تكوين الدايمر (BC)

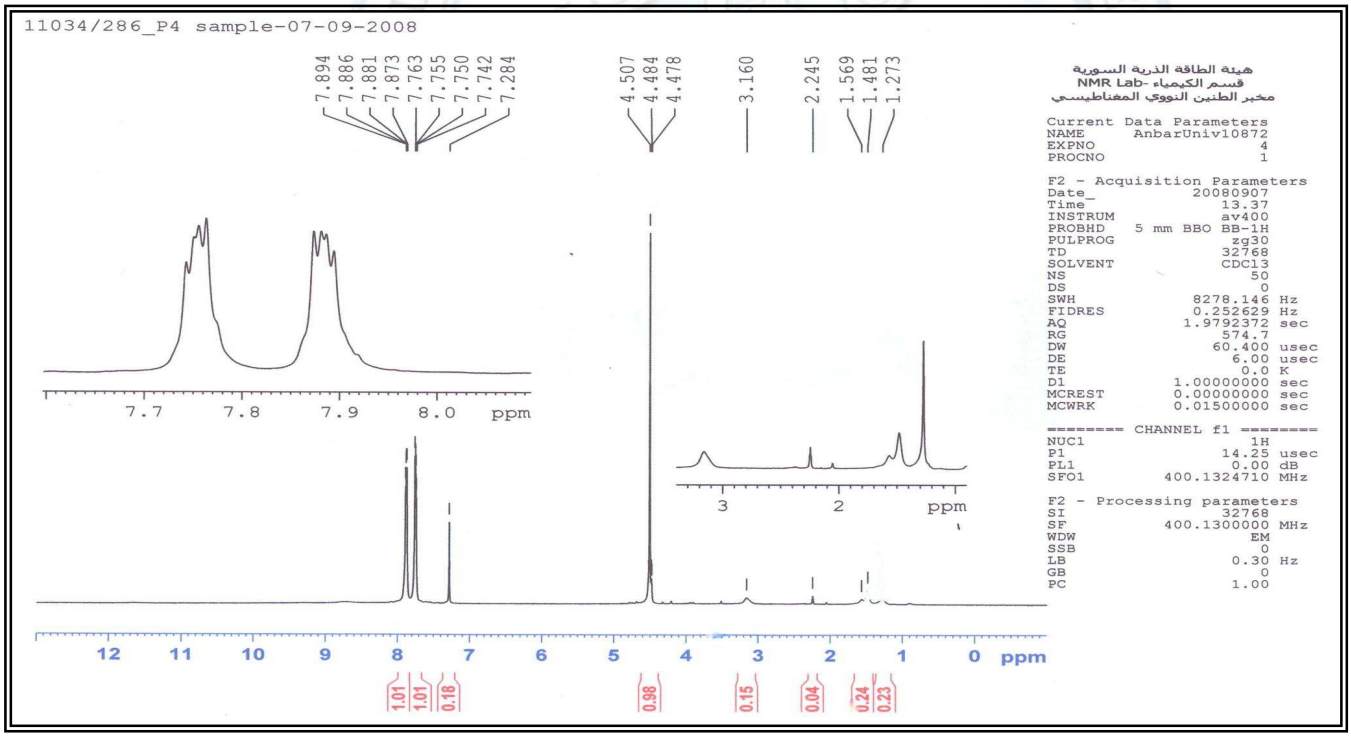
وقد اعطى ناتج التفاعل دايمر متجانس c , b وناتج رئيسي لدايمر غير المتماثل (BC) والذي تم تشخيصة بوساطة درجة الأنصهار فكانت (210م°) وطيف الأشعة تحت الحمراء FTIR حيث سجلت لهُ الامتصاصات الاتية في طيف: اختفاء حزمة مط ≡C-H. وظهور حزمة مط C≡C المعادة لمجموعة الأستيلين عند 2190 cm^{-1} وهي عبارة عن حزمة ضعيفة. وحزمة امتصاص C=O عند 1766 cm^{-1} .

وحزمة امتصاص اميدو عند 1720 cm^{-1} . وذبذبات مط اروماتية عند 3335 cm^{-1} كما يظهر الشكل(8) الحزم المذكورة. واظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي الاشارات الاتية: التي يبينها الشكل (9) ظهور اشارات بشكل متعدد تعود الى بروتونات حلقات الفينل عند δ(7.28)(m) - δ(7.99)(m) ظهور اشارة مفردة تعود الى بروتين مجموعة $C\equiv C-CH_2$ عند δ(4.484)(s)واشارة تعود لمجموعة مثيلين اخرى

عند(3.16)δ وان الاختلاف في الازاحة الكيميائية بين بروتونات مجموعتي المثيلين المجاورتين للاصرة الثلاثية والذي مقداره(1.3) δيعزى الى الاختلاف في البيئة الالكترونية حول ذرتي كاربون مجموعة المثيلين نتيجة ارتباطها بجموعة محتلفة تماما حيث ان إرتباط احد الذرتين بنتروجين الايميد يقلل من الكثافة الالكترونية حول بروتون المثيلين مؤديا الى زيادة في قيمة δ في حين ان بروتون المثيلين المجاورة للكبريت محاطة بكثافة الكترونية اعلى وعليه فان قيمة δ تبقى صغيرة



شكل رقم (8) طيف FT-IR للدايمر غر المتماثل BC



شكل رقم (9) طيف HMNR للدايمر غير المتماثل BC

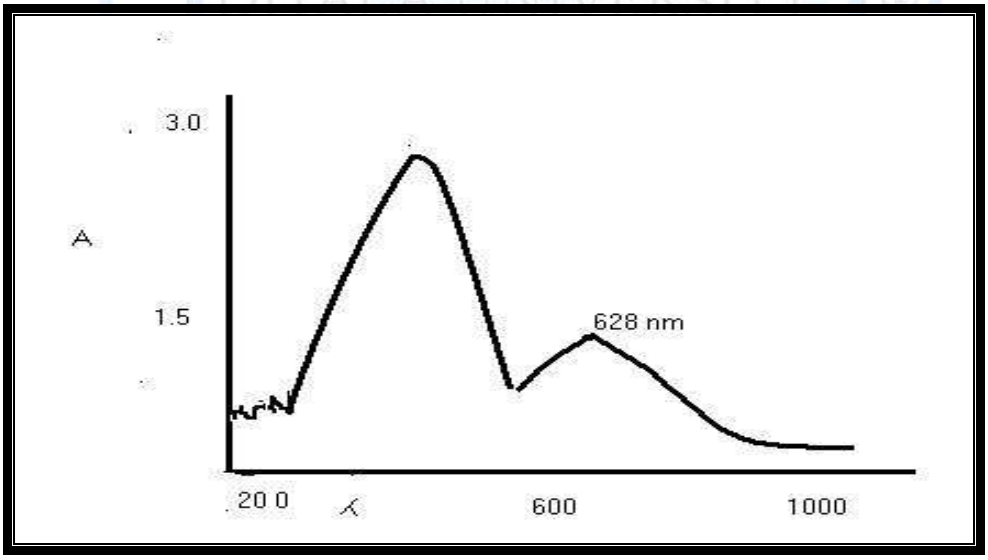
تحضير وتشخيص متراكب البولي ستايرين بمعقد انتقال الشحنة 1-6 ثنائي فثاليمد هكسا 2،4- داي اين-ايودين: (PB):

Synthesis and characterization composite poly styrene by charge transfer complex 1-6 bis phthalmide hexa 2,4di(yne)iodine(PB)

تحضير وتشخيص معقد 1-6-ثنائي فثاليمد- هكسا- 2،4- داي اين- ايودين:

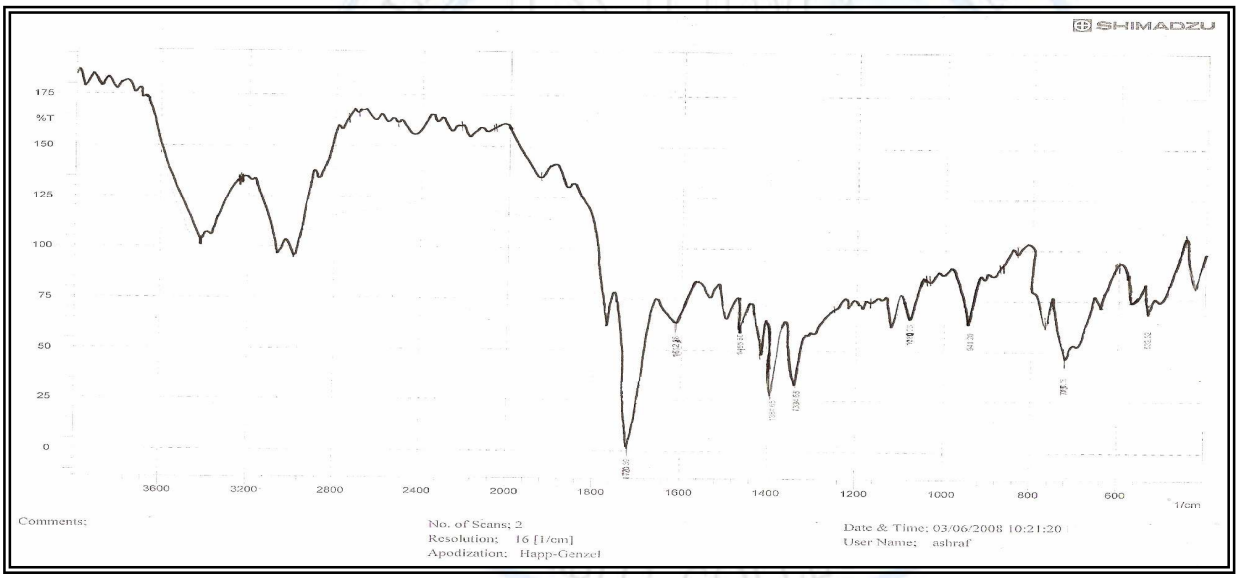
Synthesis and characterization of 1-6 bis phthalmide hexa 2,4di(yne)iodine(PB)

حضر المعقد بمزج محلولين احدهما لليود والاخر للمركب 1-6 ثنائي(فثاليمد)- هكسا 2، 4-داي اين (B) بوجود المذيب رابع كلوريد الكاربون CCL4 وتم تشخيص المعقد الناتج بواسطة طيف الاشعة UV-Visible حيث لاحظ في اثناء التشخيص بالاشعة UV-Visible ظهور حزمةثانية للمعقد عند الطول الموجي 628nm كما يوضحها شكل (10).

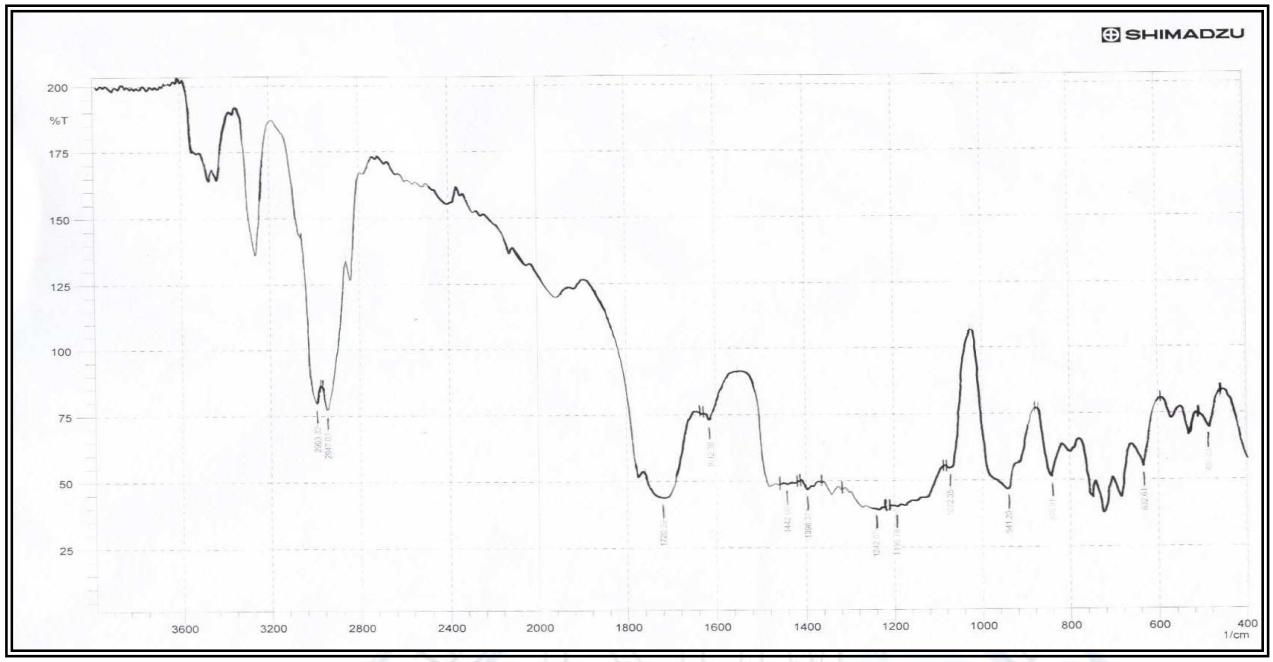


شكل (10) طيف الاشعة البنفسجية1للمعقد 1-6 ثنائي(فثاليمد) هكسا 2، 4-داي اين-ايودين

وتم تشخيص المعقد بطيافية FT-IR وأظهرت الحزم الآتية : حزمة مط عائدة لمجموعة (=C-H)الاروماتية عند cm^{-1} 3341 و حزمة مط عائدة لمجموعة (C=O) عند $1770cm^{-1}$ وأخرى حزمة مط اميدو عند cm^{-1} 1720 حزمة انحناء عائدة لمجموعةC=C الاروماتية عند cm^{-1} 1465 والشكل رقم (11) يوضح ذلك . وتم اصطناع المتراكب PB بمزج المعقد1-6 ثنائي(فثاللميد) هكسا 2، 4-داي اين-ايودين المذاب على شكل محلول مع محلول البولي ستايرين بوجود رابع كلوريد الكاربون CCL4 كمذيب وتم تشخيص المتراكب الناتج مع المعقد بوساطة طيف الاشعة تحت الحمراء حيث اظهرت حزم الامتصاص الاتية:- حزمة مط عائدة لمجموعة (C=O) عند $1720cm^{-1}$ وحزمة مط عائدة لمجموعة (C=C) الاروماتية عند $1612.3cm^{-1}$ حزمة مط عائدة لمجموعة (S-C) عند cm^{-1} 692 والشكل رقم (12) وهو كنموذج من أطياف المتراكبات التي سجلت في هذا البحث



.شكل رقم (11) طيف امتصاص FTIR لمعقد 1-6-ثنائي فثالميد هكسا 2،4- داي اين- ايودين



شكل رقم (12) طيف امتصاص FT-IR لمتراكب بولي ستايرين (PB)

قياسات التوصيلة الكهربائية:

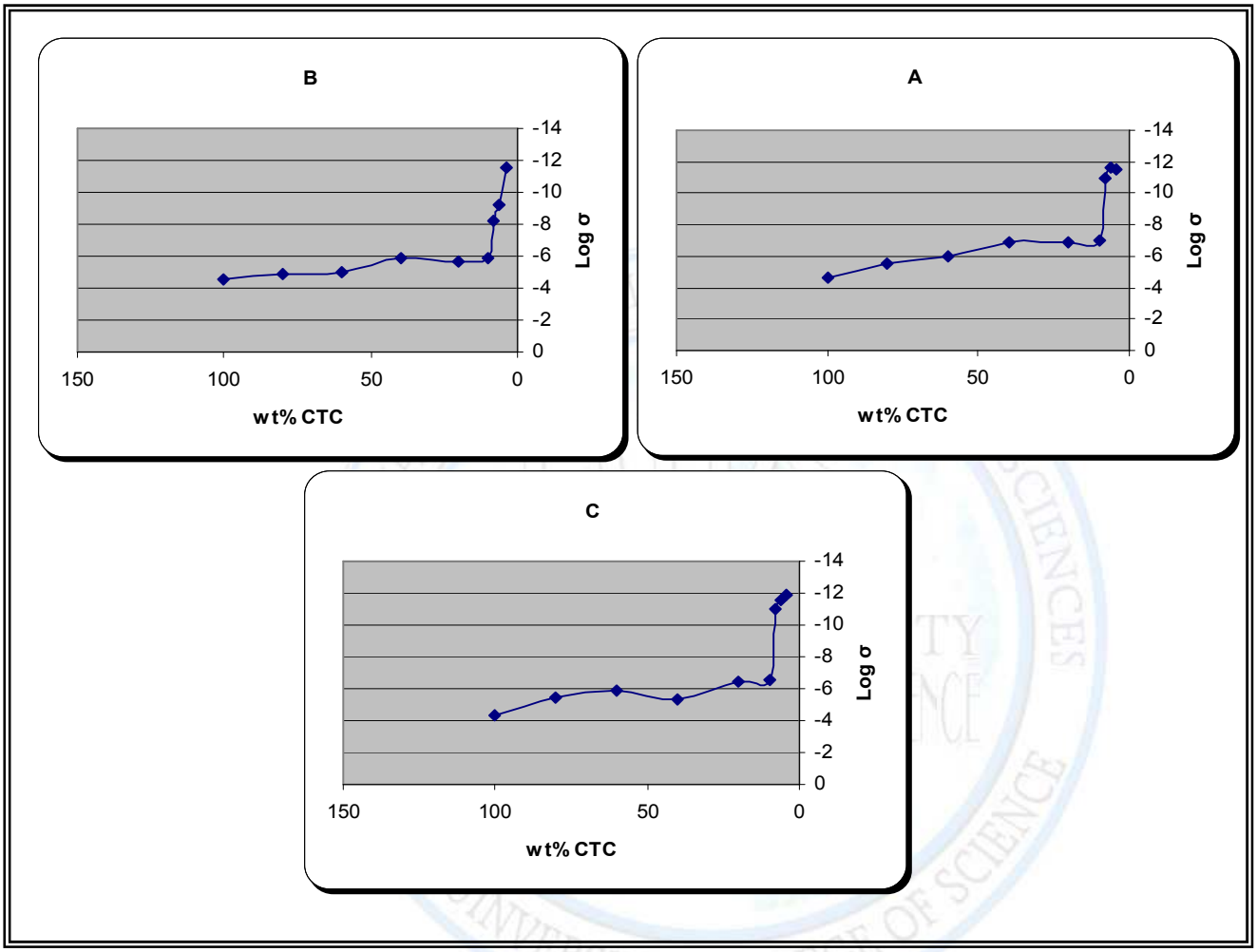
تم حساب التوصلية الكهربائية للمتراكبات البوليمرية (PC, PB, PA) المحضرة من ثنائيات الاستيلين المتماثلة بالنسب الوزنية (4، 6، 8، 10، 20، 40، 60، 80) W% واعطيت القيم التي يوضحها جدول (2).

جدول (2) يبين قيم التوصيلية الكهربائية لمتراكبات (PC, PB, PA)

النسبة الوزنية للمعقد W% CTC	التوصيلية الكهربائية σ scm^{-1}		
	PA	PB	PC
100	1.14×10^{-5}	0.87×10^{-4}	1.7×10^{-5}
80	2.67×10^{-6}	1.56×10^{-5}	2.90×10^{-6}
60	1.34×10^{-6}	1.06×10^{-5}	1.46×10^{-6}
40	$1\times28\times10^{-7}$	9.73×10^{-6}	4.40×10^{-6}
20	1.38×10^{-7}	2.43×10^{-6}	3.57×10^{-7}
10	1.045×10^{-7}	$1\times15\times10^{-6}$	2.71×10^{-7}
8	1.05×10^{-11}	5.58×10^{-9}	1.06×10^{-11}
6	2.61×10^{-12}	6.73×10^{-10}	2.80×10^{-12}
4	3.44×10^{-12}	2.49×10^{-12}	1.77×10^{-12}
CTC = معقد انتقال الشحنة للدايمر،			

وقد حسبت التوصيلية الكهربائية للبولي ستايرين المحضر فاعطى القيمة. كما هو ملاحظ ان قيمة التوصيلية 1. scm^{-1} 2×10^{-17} الكهربائية للبولي ستايرين تكون واطئة مما يعني ان قيمة طاقة التنشيط تكون عالية لان العلاقة بينهما عكسية. وبذلك تكون قيمة طاقة التنشيط اقل بكثير من الطاقة اللازمة لحدوث انتقال الكتروني بين حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل من خلال قيم التوصيل الكهربائي للمتراكبات نجد ان المتراكب PB يمتلك اعلى قيم للتوصيل الكهربائي مقارنة مع المتراكبات (PA, PC). حيث ان مرونة السلاسل وامتداد التعاقب يلعبان دوراً كبيراً في التاثير على قيم التوصيلية الكهربائية، وعند رسم العلاقة للمتراكبات (PC, PB, PA) المحضرة بين $\log\sigma$ والنسبة المئوية الوزنيةللمعقدات CTC التي يوضحها شكل (13). نجد ان التوصيلية

الكهربائية تزداد كلما زادت النسبة المئوية للمعقد حيث تبلغ اعلى توصيلية للمتراكب ويكون سلوكهُ شبه موصل عند نسبة مئوية وزنية قدرها W%80.



شكل (13) يبين العلاقة بين logσ والنسبة المئوية الوزنيةة للمعقدات CTC.

A- متراكب بولي ستايرين 1، 6-ثنائي(ثايو بنزوثايزول) هكسا 2، 4-داي اين أيودين.

B- متراكب بولي ستايرين 1، 6-ثنائي فثاليمد 2، 4-داي اين-أيودين.

C- متراكب بولي ستايرين 1، 6-ثنائي(4، 5-ثنائي فينل-3-ثايو-1، 2، 4-ترايزول) هكسا 2، 4-داي اين-أيودين.

References:-

1- Garcia, C. and Walsh. P.J; org. Chem. P: 6841-6844 (2002).

2- Rutiedge, T.F; IN "Acetylenic Compounds: Preparation and Substitution Reactions" inhold Boo, corporation, New Yor,, Amsterdam, London, (1968).

3 - S,otheim. J. A., elsem baumer. R.L. and Reynolds, J. R., "handboo, of conducting olymer" 1stEd, Marcel De,,er, New Yor,, (1998)

4-Hamada J, Ye and Shannon. S, J. Am. Chem. Soc. (2008).

5-Gibtner. T, Hamped. F, Gisselbrecht, J. P and Hirsch, A. Chem. Eur, J. 68th Ed, P: 408-432, (2002).

6 – Bryce, M,R. Deonport.W. Moore.J Angew.chem.int.Engl.33,1761, (1994).

7 – Constantin Cze,elins, organometalic, 27 , 6202 , (2008) .

8 -Heeger A. Shira,awa J, Angew. Chem. Int, Ed, 40, P: 2591-2611, (2001

9 – D. manns. Journal of natural product . vol.55.no.1. pp.32. (1992).

10- Ley, S. V., and Thomas, A.W, Angew. Chem. Int., 1st ed, 42, P: 5400-5499 (2003).

11-Shalemon, M. G. Ph.D.; "thesis Al-Nehrain University", (2008).

12 - Hay, A.S., Bolon, D.A. and Leimer, ,.R.J; "Polym" Soc. Part AI, 8, 1022, (1970) .

13- Sonogashira. ,, Tohda, Y, and Houghton, N.l Tetrahedron Lett, P:4467 (1975).

14-Amabilino D.B., and Stoddart J.F. Chem. 45, P: 2725-2828 (1995) .

15-Bas,ar. G, Landfester. , and Autoniett, M. Macromolecules, 33, P: 25, (2000).

16 −Wei. C, Mague J. T. and Li C. J; PNAS Vol. (109) No. (16) P: 5749-5759<

17 - Othman Sh. S, Ph.D. Thesis, Mosoul University (2004).

18-Gupta, R. , and Singh R. A Jornal of Applied Scince, 5(1), P: 28-35, (2005).

19 -Lai, C; Soderquist, J.A. org. Lett., 7, P: 799-802 (2005) .

20 – Son, H,J , Han, W,S , ,im , ,O, Jole, Organometalic, 25, 766, (2006) .

21 – Lee, J,H ,:Par,. Y . T . Ball ,ovean , chem.. Soc. 25 , 889 , (2005) .

22– Ji HO ,im and Young Tae Par,, Bull . ,orean ,Chem, Soc,.vol.27, NO, 6, (2006) .

23 – Jac,y W, Y . Lam , Yuping Dong & ,evin le,L , Macromolecules, 35 , 1224 - 1240 ,(2002) .

24 - Constantin Cze,elins, organometalic, 29 , 6202 , (2009) .