تحضير ودراسة السلوك البلوري السائل والخواص الكهربائية لأصناف جديدة من توائم قواعد شف ومعقداتها

رسالة مقدمة إلى
مجلس كلية العلوم – جامعة بابل
وهي جزء من متطلبات نيل درجة ماجستير علوم
في علوم الكيمياء

من قبل
علاء خضير هاشم الربيعي

رجب 1426 آب 2005

الآية القرآنية

بسم الله الرحمن الرحيم

﴿ويَسألوُنكْ ِعَنْ الرْوحُ قُل الرْوحُ منْ أمرُ ربْيَ ِومَا أُوتيتْمٌ ِمنْ العلَمِ إلا قلَيلا﴾

صدق الله العلي العظيم

﴿الإسراء-85﴾

إقرار المشرفين

نشهد ونؤيد أن إعداد هذه الرسالة قد جرى تحت إشرافنا في قسم الكيمياء / كلية العلوم / جامعة بابل وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء.

التوقيع
الاسم: د.صالح مهدي حداوي
المرتبة العلمية:أستاذ مساعد
العنوان:كلية العلوم/جامعة كربلاء
التاريخ: / / 2005م

التوقيع:
الاسم: د.عوده مزعل ياسر
المرتبة العلمية:أستاذ مساعد
العنوان:كلية العلوم/جامعة بابل
التاريخ: / / 2005م

توصية رئيس قسم الكيمياء

إشارة إلى التوصية في أعلاه من الأساتذة المشرفين أحيل هذه الرسالة إلى لجنة المناقشة لدراستها وبيان الرأي فيها.

التوقيع:
الاسم: د.قاسم حسن كاظم
العنوان: كلية العلوم/جامعة بابل
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد
التاريخ: / / 2005م

قرار لجنة المناقشة

نحن أعضاء لجنة المناقشة أدناه، نشهد إننا اطلعنا على الرسالة الموسومة (**تحضير ودراسة السلوك البلوري السائل والخواص الكهربائية لأصناف جديدة من توائم قواعد شف ومعقداتها**) والمقدمة من الطالب (**علاء خضير هاشم الربيعي**) وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء، وبعد إجراء المناقشة وجدنا إن الرسالة مستوفيه لمتطلبات الشهادة المذكورة، وعليه نوصي بقبول الرسالة بتقدير ( ).

التوقيع:
رئيس اللجنة: *د. موسى عمران كاظم*
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد
العنوان: كلية التربية للبنات/جامعة الكوفة
التاريخ: / /2005 م

التوقيع:
عضو اللجنة: د. *سعد عزيز*
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد
العنوان: كلية التربية للبنات/جامعة الكوفة
التاريخ: / /2005 م

التوقيع:
عضو اللجنة: د. *كاظم جواد الحمداني*
المرتبة العلمية: مدرس
العنوان: كلية الطب/جامعة بابل
التاريخ: / / 2005 م

التوقيع:
عضو اللجنة (المشرف): د.صالح مهدي حداوي
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد
العنوان: كلية العلوم/جامعة كربلاء
التاريخ: / / 2005 م

التوقيع:
عضو اللجنة (المشرف): د.عوده مزعل ياسر
المرتبة العلمية: أستاذ
العنوان: كلية العلوم/جامعة بابل
التاريخ: / / 2005 م

مصادقة عمادة كلية العلوم – جامعة بابل
أصادق على ما جاء في قرار اللجنة في أعلاه

التوقيع:
ألاسم: د.عوده مزعل ياسر
المرتبة العلمية: أستاذ
العنوان: كلية العلوم/جامعة بابل
التاريخ: / / 2005 م

الإهداء

إلى من دنى فتدلى فكان قاب قوسين أو أدنى دنوا
واقترابا من العلي الأعلى ...
إلى ... مدينة العلم وخاتم الأنبياء والمرسلين ﷺ
(ﷺ) وأهل بيته الطيبين الطاهرين

إلى من سهرت الليالي ورخصتْ لي الغوالي...
إلى من نوّر لي الطريق وكان لي كالرفيق...
إلى النفوس الكريمة التي رددت لي دعوات النجاح والتوفيق الدائم ... ***أمي وأبي***

إلى كلّ من ساندني وعاضدني في مصاعبي ...
أخوتي وأخواتي وجميع أصدقائي

إلى أساتذتي المشرفين ...
أهدي ثمرة جهدي المتواضع...

شكر وتقدير

إلهي أذهلني عن إقامة شكرك تتابع طولِك، وأعجزني عن إحصاء ثنائك فيض فضلك، وشغلني عن ذكر محامدك ترادف عوائدك، وأعياني عن نشر عوارفك توالي أياديك ...

فآلاؤك جمةٌ، ضعف لساني عن إحصائها ونعماؤك كثيرة، قصر فهمي عن إدراكِها فضلا عن استقصائها، فكيف لي بتحصيل الشكر، وشكري إياك يفتقر إلى شكر...

وأنا انهي هذه الدراسة، فلا يسعني سوى الشكر والعرفان والتقدير إلى كلّ مَن أضاء مصباح العلم في درب طلبة العلم، إلى الأستاذين الفاضلين الدكتور *صالح مهدي حداوي*-جامعة كربلاء-كلية العلوم-قسم الكيمياء، والدكتور *عودة مزعل ياسر*-جامعة بابل-كلية العلوم-قسم الكيمياء، لاقتراحهما موضوع البحث ومتابعتهما لمجريات البحث وتسهيل الصعوبات التي واجهتني، وسديد توجيهاتهما في اشرافهما على دراستي.

كما أتقدم بشكري الجزيل إلى جامعتي وعمادة كليّتي والى رئاسة قسم الكيمياء، الدكتور *قاسم كاظم حسن* وأساتذتي الأفاضل لما أبدوه لي من مساعدة وتسهيلات لإتمام البحث.

يسعدني أن أتقدم بعظيم امتناني وشكري الجزيل إلى الأخ الأستاذ *ثامر عبد الحمزة محمد* لمساعدته القيمة والمستمرة طيلة مدة الدراسة ولإجرائه التحاليل اللازمة في الأردن.

أتقدم بشكري الجزيل إلى الأخ الدكتور *داخل ناصر طه*- جامعة بابل-كلية العلوم-قسم الكيمياء و الأخ الدكتور *عبد العزيز عبيد موسى*- كلية العلوم- قسم الفيزياء لمساعدتهم القيمة حول البحث.

كما أودّ أن أعبّر عن امتناني وشكري لعمادة كلية التربية ورئاسة قسم الكيمياء في جامعة البصرة لما قدموه من دعم وتسهيلات خلال مدة البحث واخصّ بالذكر الدكتورة *عهود جبار الحمداني* لمساعدتها لي في عملية الفحص المجهري والتقاط الصور الفوتوغرافية للنماذج، كذلك أتقدم بشكري إلى زملائي طلبة الدراسات العليا وموظفي قسم الكيمياء، لما أبدوه لي من تشجيع معنوي لإتمام هذا البحث.

أتقدم بشكري الجزيل إلى الدكتور *يوسف زورا يوسف*-جامعة بغداد-كلية العلوم-قسم الكيمياء، والدكتور *عامر الخفاجي*-جامعة بابل-كلية التربية-قسم اللغة العربية لتنقيحهما العلمي واللغوي للرسالة. كما أتقدم بشكري وامتناني إلى أخي الأستاذ *ماهر* وأختي الأستاذة *إقبال*، لمراجعتهما اللغوية للرسالة.

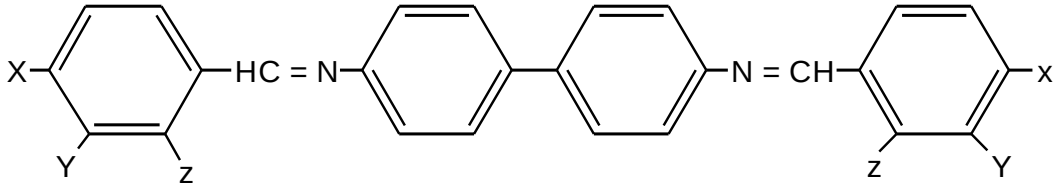
وأخيرا أتقدم بشكري إلى مكتب العين والسين للطباعة والاستنساخ لمساعدتهم لي في طباعة الرسالة. والله الموفق

قائمة مصطلحات المركبات المحضرة

ت	مصطلح المركب	اسم المركب
-1	DBB	Di-Benzylidene Benzidine
-2	2OHBB	Di-2-Hydroxy Benzylidene Bezidine
-3	MeOBB	Di-4-Methoxy Benzylidene Benzidine
-4	NO_2BB	Di-4-Nitro Benzylidene Benzidine
-5	ClBB	Di-4-Chloro Benzylidene Benzidine
-6	DMeOBB	Di-2,3-Di-Methoxy Benzylidene Benzidine
-7	4OHBB	Di-4-Hydroxy Benzylidene Benzidine
-8	Van.BB	Di-3-Methoxy-4-Hydroxy Benzylidene Benzidine
-9	Anth.BB	Di-9-Anthralidene Benzidine
-10	Cinn.BB	Di-Cinnamylidene Benzidine

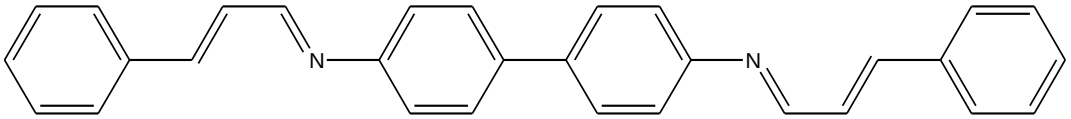
الخلاصة

1-تم تحضير ثلاثة أصناف جديدة من دايمرات قواعد شف متناظرة جزيئيا مشتقة من البنزدين، إضافة إلى ذلك تم تحضير ودراسة السلوك البلوري السائل لثمانية مركبات من السلسلة الأولى ذات الصيغ الآتية:

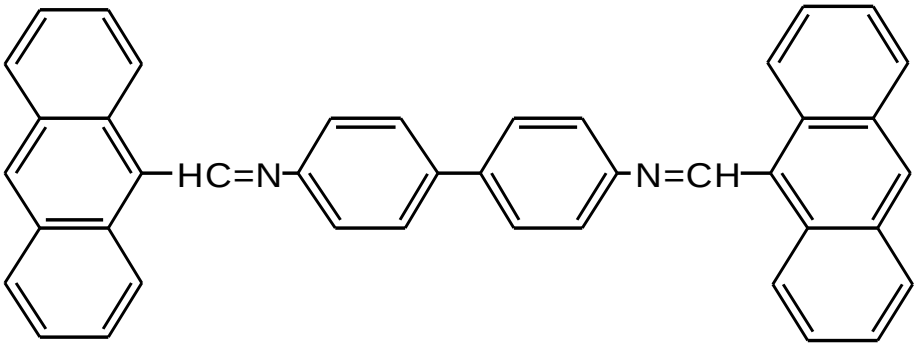


I

المركب	DBB	2OHBB	MeOBB	NO_2BB	ClBB	DMeOBB	4OHBB	VanBB
X	-H	-H	$-OCH_3$	$-NO_2$	-Cl	-H	-OH	-OH
Y	-H	-H	-H	-H	-H	$-OCH_3$	-H	$-OCH_3$
Z	-H	-OH	-H	-H	-H	$-OCH_3$	-H	-H



II



III

شخصت المركبات المحضرة بوساطة طيف الأشعة تحت الحمراء (I.R) وطيف الأشعة فوق البنفسجية (UV) والتحليل العنصري الدقيق (C.H.N) وطيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون (^{1}HNMR-(300) MHz).

شخصت الخواص البلورية السائلة لهذه الدايمرات المتناظرة باستخدام المجهر ذي الضوء المستقطب وجهاز المسح التفاضلي المسعري (DSC) والتحليل الحراري الوزني (TG)، وقد أثبتت الدراسات المجهرية للتراكيب النسيجية ودراسة السلوك الحراري الانتقالي للمركبات المحضرة بأنها تُظهر الحالة البلورية السائلة النيماتية الاينانشوتروبية في حين إن المركبات الثلاثة الآتية: (Anth.BB, 4OHBB, Van.BB) لم تعطي أي خواص بلورية سائلة.

وقد وجد إن المدى الحراري النيماتي التي تظهره المركبات المحضرة الميزوجينية يتبع الترتيب الآتي: $MeO > NO_2 > H > Cl$

إن النتائج الحرارية والثرموديناميكية لجميع المركبات المحضرة مبينة في الجدول (11-2)، كما يوضح الجدول (2-12) المدى الحراري للطور الوسطي النيماتي للمركبات والمعقدات المحضرة.

2-تم تحضير وتشخيص أربعة من معقدات قواعد شف مع ايونات النحاس والنيكل ثنائيّي التكافؤ وكانت المعقدات المحضرة:

$(DMeOBB\text{-}Cu^{+2}$, $DMeOBB\text{-}Ni^{+2}$, $NO_2BB\text{-}Cu^{+2}$, $NO_2BB\text{-}Ni^{+2})$

شخصت الخواص البلورية السائلة من خلال مطيافية الأشعة تحت الحمراء، والأشعة فوق البنفسجية، ومطياف الامتصاص الذري اللهبي، وكذلك جهاز المجهر ذي الضوء المستقطب، وجهاز المسح المسعري التفاضلي، وجهاز التحليل الوزني الحراري، حيث أظهرت المعقدات الطور البلوري السائل النيماتي الاينانشوتروبي فقط.

3-تم قياس الخواص الكهربائية للمعقدات البلورية السائلة المحضرة، حيث أظهرت قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية للمادة البلورية السائلة(الدايمرات المتناظرة) المدروسة بان الليكائدات البلورية السائلة الحرة غير موصلة للكهربائية (محاليل غير الكتروليتية)، في حين كان تأثير معقداتها واضحا مع ايونات النحاس والنيكل ثنائيي التكافؤ حيث تحسنت قيم التوصيلية الكهربائية المستمرة لها وأصبحت ضمن المدى(10^{-12}) إلى (10^{-9}) (اوم.سم)$^{-1}$ والتي تقع ضمن مدى توصيلية أشباه الموصلات العضوية.

وكذلك فان توصيلية التيار المتناوب قد ازدادت بفعل التعقيد لتكون ضمن المدى (10^{-11}) إلى (10^{-6}) (اوم.سم)$^{-1}$ ، إن ترتيب قيم التوصيلية المستمرة لها:

$(DMeOBB\text{-}Cu^{+2}) > (DMeOBB\text{-}Ni^{+2}) > (NO_2BB\text{-}Cu^{+2}) > (NO_2BB\text{-}Ni^{+2})$

المحتويات

التسلسل	الموضوع	الصفحة
	الفصل الأول: المقدمة	
1-1	نبذة تاريخية وتعريف البلورات السائلة	1
2-1	كيفية نشوء الأطوار البلورية السائلة	2
3-1	تصنيف البلورات السائلة	6
1-3-1	البلورات السائلة اللايوتروبية	6
2-3-1	البلورات السائلة الثرموتروبية	9
4-1	تصنيف البلورات السائلة الثرموتروبية	10
1-4-1	الطور النيماتي	10
2-4-1	الطور السمكتي	14
5-1	الخواص الكهربائية في المعقدات البلورية السائلة	20
1-5-1	أشباه الموصلات العضوية واللاعضوية	20
2-5-1	الخواص الكهربائية لأشباه الموصلات	21
1-2-5-1	التوصيلية الكهربائية المستمرة (D.C)	22
2-2-5-1	التوصيلية الكهربائية المتناوبة (A.C)	23
6-1	أهمية وتطبيقات البلورات السائلة	24
1-6-1	التطبيقات الصناعية	25
1-1-6-1	تركيب أجهزة العرض البلورية السائلة	25
2-6-1	التطبيقات الطبية	28
1-2-6-1	مرض تصلب الشرايين الحاد	29
7-1	علاقة التركيب الجزيئي بظهور وصفات الأطوار الوسطية للبلورات السائلة	30
8-1	المعقدات البلورية السائلة	36
9-1	المركبات البلورية السائلة الحاوية على مجاميع ثنائية الفنيل أو مجاميع الاسترات الاروماتية كوحدة ميزوجينية	38
10-1	الهدف من الدراسة	41
	الفصل الثاني: تحضير المركبات وتشخيصها	
2	تحضير المركبات وتشخيصها	42
1-2	الأجهزة التحليلية المستخدمة	42
2-2	المواد الكيمياوية	44
3-2	تحضير المركبات	45
1-3-2	تحضير مركبات قواعد شف	45
2-3-2	تحضير معقدات بلورية سائلة مع ايونات النحاس والنيكل ثنائية التكافؤ	48
4-2	تشخيص المركبات المحضرة	49

1-4-2	التحليل الدقيق للعناصر	49
2-4-2	الامتصاص الذري اللهبي	50
3-4-2	أطياف الأشعة فوق البنفسجية	50
4-4-2	أطياف الأشعة تحت الحمراء	55
5-4-2	أطياف الرنين المغناطيسي للبروتون	67
5-2	تحضير نماذج القياسية الكهربائية	80
6-2	المعاينات المجهرية للأشكال النسيجية	81
7-2	الأشكال النسيجية	81
8-2	دراسة السلوك الحراري للمركبات والمعقدات المحضرة	82
9-2	تشخيص الأطوار البلورية السائلة	83
10-2	تعيين صفات أشباه الموصلات للنماذج الميزوجينية	90
1-10-2	قياس التوصيلية الكهربائية المستمرة	90
2-10-2	قياس التوصيلية الكهربائية المتناوبة	91
	الفصل الثالث: المناقشة	
1-3	المناقشة	92
2-3	الاستنتاجات	100
3-3	المقترحات	102
	المصادر	103

بعض الرموز العلمية الواردة في الرسالة

ت	الرمز	المعنى العلمي للرمز
1	C	الطور الصلب
2	N	الطور النيماتي
3	S	الطور السمكتي
4	Ch	الطور الكولستيري
5	$\vec{n}$	الموجّه
6	s	معامل الترتيب التوجيهي
7	T_{red}	مدى درجة حرارة الطور النيماتي
8	TI	درجة حرارة التحول إلى الطور الايزوتروبي
9	d	سمك الطبقة
10	L	طول الجزيئة
11	θ	زاوية الميل
12	σ	التوصيلية الكهربائية
13	J	كثافة التيار الكهربائي

14	E	المجال الكهربائي
15	σ_O	التوصيلية المعدنية
16	μ_n	تحركية الإلكترون
17	μ_p	تحركية الفجوة
18	E_a	طاقة التنشيط الحراري للتوصيلية الكهربائية
19	K_β	ثابت بولتزمان
20	ω	التردد الزاوي
21	I	الطور الايزوتروبي
22	PDA	ثابت العزل الكهربائي موجب التباين
23	NDA	ثابت العزل الكهربائي سالب التباين
24	$\varepsilon_\perp$	ثابت العزل الكهربائي بالاتجاه العمودي
25	$\varepsilon_\parallel$	ثابت العزل الكهربائي بالاتجاه الموازي

قائمة الأشكال

ت	الأشكال	الصفحة
شكل (1-1)	يبين استجابة الجزيئة إلى المجال الكهربائي الخارجي	2
شكل (1-2)	يبين الحالة الجزيئية للمواد	4
شكل (1-3)	يبين الحالة الجزيئية للطور السمكتي	4
شكل (1-4)	يبين الحالة الجزيئية (شكل قضبان) للطور النيماتي البسيط	5
شكل (1-5)	يمثل تخطيط مبسط للبلّورة السائلة اللايوتروبية	6
شكل (1-6)	يبين بعض تراكيب الطور السائل اللايوتروبي الشائعة	8
شكل (1-7)	رسم تخطيطي لترتيب الجزيئات في الطور النيماتي	10
شكل (1-8)	يبين تركيب الطور الكولستيري (النيماتي المظفور)	11
شكل(1-9)	يوضح العلاقة بين معامل الانتظام ومدى حرارة الطور النيماتي	13
شكل (1-10)	يبين الطور السمكتي	14
شكل (1-11)	يبين رسما تخطيطيا للطور السمكتي العمودي والمائل	15
شكل (1-12)	يبين التنظيم الجزيئي للطور السمكتي S_A	16
شكل(1-13)	يوضح العلاقة بين سمك الطبقة وطول الجزيئة	16
شكل (1-14)	يبين الطورين السمكتيين S_A , S_B	17
شكل (1-15)	التنظيم الجزيئي للطورين السمكتيين S_A ، S_C.	19
شكل (1-16)	التنظيم الجزيئي للطور السمكتيين S_B ، S_{C^*}	19
شكل (1-17)	تخطيط لحزم الطاقة في أشباه الموصلات النقية عند درجة الصفر المطلق	22
شكل (1-18)	يبين استقامة جزيئات البلورات السائلة	26
شكل (1-19)	يبين تأثير المجال الكهربائي على شدة العرض البلوري السائل	27

قائمة المخططات

ت	عناوين المخططات	الصفحة
مخطط (2-1)	يمثل طيف الأشعة فوق البنفسجية للمركب (NO_2BB)	51
مخطط (2-2)	يبين طيف الأشعة فوق البنفسجية لمركب (ClBB)	51
مخطط (2-3)	يبين طيف الأشعة فوق البنفسجية لمركب (4OHBB)	52
مخطط (2-4)	يبين طيف الأشعة فوق البنفسجية لمركب (2OHBB)	52
مخطط (2-5)	يبين طيف الأشعة فوق البنفسجية لمركب (DMeOBB)	53
مخطط (2-6)	يبين طيف الأشعة فوق البنفسجية لمركب (Cinn-BB)	53
مخطط (2-7)	يبين طيف الأشعة فوق البنفسجية لمركب (MeOBB)	54
مخطط (2-8)	طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (NO_2BB)	56
مخطط (2-9)	طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (ClBB)	57
مخطط (2-10)	طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (DBB)	58
مخطط (2-11)	طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (DMeOBB)	59
مخطط (2-12)	طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (Anth.BB)	60
مخطط (2-13)	طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (Cinn.BB)	61
مخطط (2-14)	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد ($DMeOBB\text{-}Ni^{+2}$)	62
مخطط (2-15)	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد ($DMeOBB\text{-}Cu^{+2}$)	63
مخطط (2-16)	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد ($NO_2BB\text{-}Cu^{+2}$)	64
مخطط (2-17)	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد ($NO_2BB\text{-}Ni^{+2}$)	65
مخطط (2-18)	طيف (^1HNMR) للمركب (NO_2BB)	69
مخطط (2-19)	طيف (^1HNMR) للمركب (MeOBB)	71
مخطط (2-20)	طيف (^1HNMR) للمركب (DMeOBB)	73
مخطط (2-21)	طيف (^1HNMR) للمركب (ClBB)	75
مخطط (2-22)	طيف (^1HNMR) للمركب (Cinn.BB)	77
مخطط (2-23)	المسح التفاضلي المسعري للمركبين (ClBB)، (NO_2BB)	84
مخطط (2-24)	المسح المسعري التفاضلي للمركبين (2OHBB)، (DBB)	85
مخطط (2-25)	المسح المسعري التفاضلي للمركبين (MeOBB)، (Cinn.BB)	85
مخطط (2-26)	المسح المسعري التفاضلي للمعقد ($NO_2BB\text{-}Cu^{+2}$) والمركب (DMeOBB)	86
مخطط (2-27)	المسح المسعري التفاضلي للمعقدين($DMeoBB\text{-}Cu^{+2}$)($DMeOBB\text{-}Ni^{+2}$)	86

قائمة الجداول

ت	عناوين الجداول	الصفحة
جدول (2-1)	يمثل أسماء المواد الكيماوية المستخدمة في البحث والشركات المجهزة لها.	44
جدول(2-2)	الصيغ التركيبية المحضرة ودرجات الانصهار(انتقال من صلب إلى طور وسطي)	47
جدول (2-3)	يبين الرموز ودرجات الانصهار للمعقدات المحضرة.	48
جدول (2-4)	تحليل العناصر الدقيق (C H N) للمركبات المحضرة	49
جدول (2-5)	يبين النسب المئوية النظرية والعملية للايونات الفلزية للمعقدات المحضرة	50
جدول (2-6)	يبين قيم الامتصاصية ومعامل الامتصاص المولاري للمركبات المحضرة	54
جدول (2-7)	يبين قيم الامتصاصية ومعامل الامتصاص المولاري للمعقدات المحضرة	54
جدول (2-8)	أهم حزم الامتصاص (cm^{-1}) لطيف الأشعة تحت الحمراء للمركبات المحضرة	66
جدول (2-9)	أهم حزم الامتصاص (cm^{-1}) لطيف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات المحضرة	66
جدول (2-10)	يبين قيم حزم الازاحات الكيميائية للمركبات المحضرة بوحدات ppm	79
جدول (2-11)	درجات الانتقال الحراري (درجة مئوية) للأطوار البلورية السائلة في المركبات والمعقدات المحضرة	87
جدول (2-12)	قيم الانثالبي والانتروبي للأطوار البلورية السائلة لمركبات قواعد شف المحضرة	87
جدول (2-13)	قيم التوصيلية المستمرة($\sigma_{d.c}$) عند درجة حرارة (373^0 K).	90
جدول (2-14)	قيم التوصيلية المتناوبة للمعقدات الميزوجينية المحضرة عند تردد 2KHz	91

الفصل الأول

المقدمة

الفصل الثانـي

تحضير وتشخيص دايمرات قواعد شف المتناظرة
البلورية السائلة ومعقداتها مع ايونات النحاس
والنيكل ثنائيا التكافؤ ونماذج القياسات الكهربائية

Synthesis and Identification of Symmetric Dimmers of Liquid Crystal Schiff's Bases and its Complexes with Ions of Copper & Nickel (II) and Samples for Electrical Measurements.

الفصل الثالث

المناقشة

و

الاستنتاجات والمقترحات

Discussion
&
Conclusions and Suggestions