# دراسة بعض الخواص الفيزيائية لسلاسل آزوبولي استرات محتوية على وحدة ثنائي بنزايليدين أسيتون في السلسة الرئيسية

د. طارق محمد الصنكي*، أ. عبد الباسط محمد القلال، أ. هناء مفتاح أبوراس
قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة مصراتة، ليبيا
*E-mail: t.elsunaki@sci.misuratau.edu.ly **

**الخلاصة ABSTRACT**

**تناول هذا البحث دراسة بعض الخواص الفيزيائية لآزوبولي إسترات تحتوي على وحدة ثنائي بنزايليدين أسيتون في سلاسلها الرئيسية ومن هذه الخواص (الموصلية الكهربائية، معدل امتصاص الماء، الثباتية الحرارية، الخواص البلورية)، حيث أظهرت نتائج الموصلية الكهربائية بأن جميع الآزوبولي إسترات صنفت على أساس أنها مواد شبه موصلة للكهرباء (Semiconductors)، كما تم أيضا قياس معدل امتصاص الماء للآزوبولي إسترات ووجد أنها (4.5 – 11.6%). أظهرت دراسة الثباتية الحرارية أن جميع الآزوبولي إسترات ذات ثباتية حرارية وأن ($Tg_{10}$) (درجة التحول الزجاجي) لها (342 – 390 °C). عند دراسة مخططات حيود الأشعة السينية في المدى ($2\theta = 5 - 80^o$) لعينات من الآزوبولي إسترات لوحظ أن جميعها تعتبر غير منتظمة بلوريا، ومن صور المجهر الإلكتروني الماسح اتضح أن عينة الآزوبولي إستر VI غير منتظمة السطح ووجود تعرجات وثقوب مختلفة الحجم مع ظهور بعض الالتحامات.**

**الكلمات المفتاحية: آزوبولي إسترات، الموصلية الكهربائية، معدل امتصاص الماء، الثباتية الحرارية، الخواص البلورية، الميكروسكوب الإلكتروني الماسح.**

## المقدمة INTRODUCTION

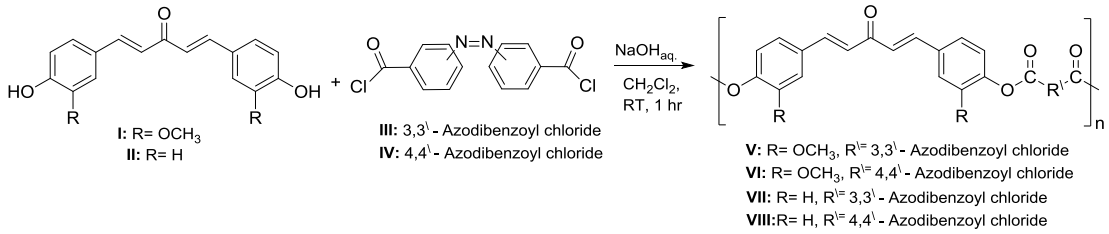
البوليمرات عبارة عن جزيئات كبيرة متكونة من وحدات متكررة (**Repeating units**) بسيطة بواسطة روابط من نفس النوع وتختلف خصائصها بناء على وظائفها. للبوليمرات دورٌ هامٌ في حياة الإنسان منذ بداية الخليقة، فالخشب والنشا والسليلوز: هي مواد بوليمرية طبيعية تزودنا بالطعام والملبس والمسكن، فمثلا استخدم المطاط الطبيعي لطلاء الملابس لمنعها من البلل، واستخدم الصمغ العربي والإسفلت في طلاء القوارب. ترجع أهمية البوليمرات الصناعية إلى خواصها الطبيعية والميكانيكية التي تتيح لها منافسة المواد التقليدية كالخشب والمعادن والزجاج والألياف الطبيعية، ولعل من أهمها البولي إسترات غير المشبعة التي تمتلك مكانةً في ضروريات حياتنا المتنوعة. تمتلك البوليمرات العديد من الاستخدامات والتطبيقات منذ مطلع القرن العشرين، حيث لاقت اهتماماً خاصاً في المجال الصناعي والتجاري نظراً لمميزاتها الممتازة حسب مجال استخدامها. استخدمت أنواع من البوليمرات كمواد طلاء ولتقوية الألياف الزجاجية البلاستيكية كما تم استخدامها كمواد لاصقة للعديد من المواد مثل الورق والبلاستيك والجلود، واستخدمت كدهان ورنيش (**Varnish**)، وقد استخدمت (في المجال الكهربائي) في صناعة بعض أجزاء القذائف الموجهة وقبة هوائي الرادار (**Radome**)[i]. كما استخدمت في صناعات المنتجات المشكلة في القوالب مثل الزوارق، وغطاء الرأس الواقي (**Helmets**)، والرخام الصناعي[ii]. حيث تم تحضير العديد من البولي استرات وتم دراسة خواصها الحرارية والبلورية ووجد أنها ذات تبات حراري وغير منتظمة بلوريا، كما أظهرت دراسة الخواص الكهربائية أن لهذه البولي إسترات تطبيقات جيدة في إمكانية استخدامها كأشباه موصلات جديدة[iii،iv].

## النتائج والمناقشة RESULTS AND DISCUSSION

في البداية تم تحضير أربع سلاسل آزوبولي إستر محل الدراسة باستخدام تقنية بلمرة التكثيف بين السطوح لمونمرات ثنائي الفينول **I**، **II** وثنائي كلوريدات الأحماض المحتوية على مجموعة الآزو **III**

استلمت الورقة بتاريخ 7 أكتوبر 2019، وروجعت بتاريخ 25 نوفمبر 2019، وقبلت للنشر بتاريخ 26 نوفمبر 2019
ونشرت ومتاحة على الانترنت بتاريخ 27 نوفمبر 2019 www.lam.edu.ly

، **IV**، وتم التأكد من بنية هذه السلاسل البوليميرية باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء (**IR**) والتحليل الكمي للعناصر (**CHN**) (**معادلة 1**) [v].



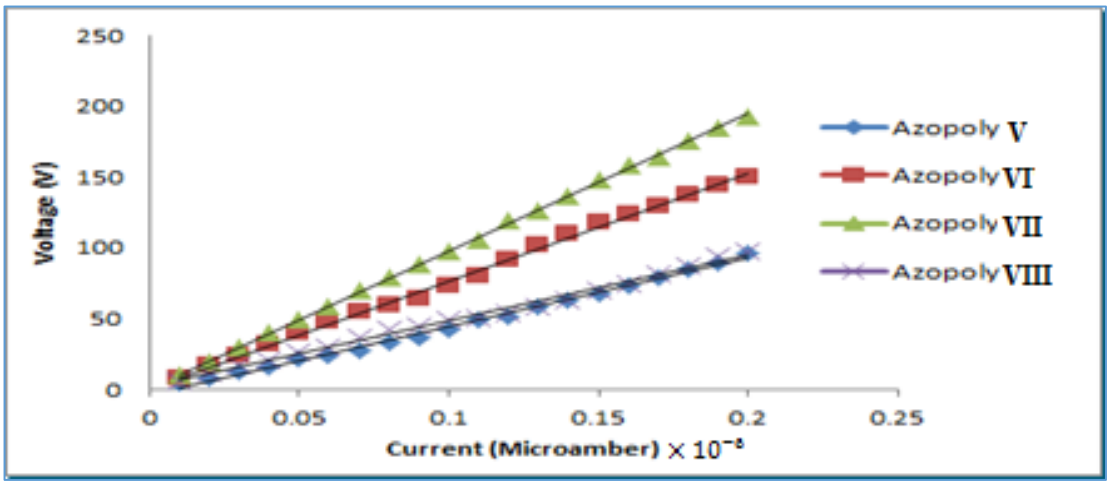

**معادلة 1**

## الموصلية الكهربائية [viii،vii،vi] Electrical Conductivity

تصنف المواد إلى ثلاث فئات وفقا لمقاومتها الكهربائية، فيمكن اعتبار المادة كموصل (**Conductor**) إذا كانت المقاومة الكهربائية في المدى ($10^{-2} - 10^{-6}$ **Ω.cm**) عند درجة حرارة الغرفة، في حين أشباه الموصلات (**Semiconductors**) لديها مقاومات كهربائية تتراوح ما بين ($10^{-2} - 10^{9}$ **Ω.cm**)، وفيها يتم السماح للتيار الكهربائي بالمرور خلالها ولكن ليس بسهولة أو بقدر كونها مواد موصلة، النوع الثالث من المواد هي العوازل (**Insulators**) والتي مقاومتها تتراوح من ($10^{14} - 10^{22}$ **Ω.cm**)، خضعت سلاسل الآزوبولي إسترات المحضرة لدراسة الموصلية الكهربائية من أجل تحديد مقاومتها الكهربائية والذي سيسمح بتصنيفها فيما إذا كانت من الموصلات أو أشباه الموصلات أو من العوازل.

### الموصلية الكهربائية للآزوبولي إسترات VIII-V

تم توصيل قرص مضغوط من عينة الآزوبولي إستر بنصف قطر وسمك معلومين داخـــل دائرة كهربائية، وبزيادة التيـــار الكهربائي وقياس فرق الجهـد المـــار خلال العينة في درجة حرارة الغرفة (**جدول 1**)، تم الحصول على العلاقة بين الجهد والتيار الكهربائي المار خلال العينة وتبين أنها علاقة خطية، (**شكل 1**).




**شكل 1** العلاقة بين فرق الجهد المطبق والتيار المار خلال عينات الآزوبولي إسترات **VIII-V**

في **الجدول 1** فإن المقاومة **R** (**Resistance**) تساوي الميل (**Slope**)، ويمكن تحديد المقاومة الكهربائية (**Resistivity**) للآزوبولي إسترات بسهولة عن طريق التطبيق فالعلاقة التالية:

$$\rho = R\frac{A}{L}$$

حيث **A** المساحة السطحية لقرص العينة والتي تساوي $\pi r^2$ وحيث **r** نصف القطر، بينما **L** السمك.

$$\rho = \frac{A}{L} = \frac{\pi r^2}{L}.$$

ومن المقاومة الكهربائية يتم حساب الموصلية الكهربائية من العلاقة:

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

**جدول 1** يوضح فرق الجهد المطبق مقابل التيار المار خلال عينات الآزوبولي استرات **VIII-V**

| أزوبولي إستر V | | أزوبولي إستر VI | | أزوبولي إستر VII | | أزوبولي إستر VIII | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| فرق الجهد (V) | شدة التيار ($1\times10^{-6}$A) | فرق الجهد (V) | شدة التيار ($10^{-6}$A) (×) | فرق الجهد (V) | شدة التيار ($10^{-6}$A) (×) | فرق الجهد (V) | شدة التيار ($10^{-6}$A) (×) |
| 4.72 | **0.01** | 6 | **0.01** | 10 | **0.01** | 8.5 | **0.01** |
| 8.45 | **0.02** | 11.40 | **0.02** | 19 | **0.02** | 17.5 | **0.02** |
| 12.56 | **0.03** | 17 | **0.03** | 30 | **0.03** | 24 | **0.03** |
| 16 | **0.04** | 21 | **0.04** | 39.40 | **0.04** | 32 | **0.04** |
| 22 | **0.05** | 26 | **0.05** | 49 | **0.05** | 40 | **0.05** |
| 24 | **0.06** | 30 | **0.06** | 58 | **0.06** | 48 | **0.06** |
| 28 | **0.07** | 37 | **0.07** | 70 | **0.07** | 55 | **0.07** |
| 33 | **0.08** | 42 | **0.08** | 79 | **0.08** | 60 | **0.08** |
| 37 | **0.09** | 45 | **0.09** | 88 | **0.09** | 64 | **0.09** |
| 41.90 | 0.10 | 49 | 0.10 | 97 | 0.10 | 73 | 0.10 |
| 49 | **0.11** | 50 | **0.11** | 106 | **0.11** | 80 | **0.11** |
| 51.40 | **0.12** | 54 | **0.12** | 119 | **0.12** | 92 | **0.12** |
| 58 | **0.13** | 59 | **0.13** | 126 | **0.13** | 101.9 | **0.13** |
| 62.90 | **0.14** | 63 | **0.14** | 137 | **0.14** | 110 | **0.14** |
| 68 | **0.15** | 70 | **0.15** | 148 | **0.15** | 118 | **0.15** |
| 73 | **0.16** | 75 | **0.16** | 158 | **0.16** | 124 | **0.16** |
| 79 | **0.17** | 81 | **0.17** | 164 | **0.17** | 130 | **0.17** |
| 85 | **0.18** | 87 | **0.18** | 176 | **0.18** | 138 | **0.18** |
| 89 | 0.19 | 94 | 0.19 | 185 | 0.19 | 145 | 0.19 |
| 96 | 0.20 | 98 | 0.20 | 193 | 0.20 | 150 | 0.20 |

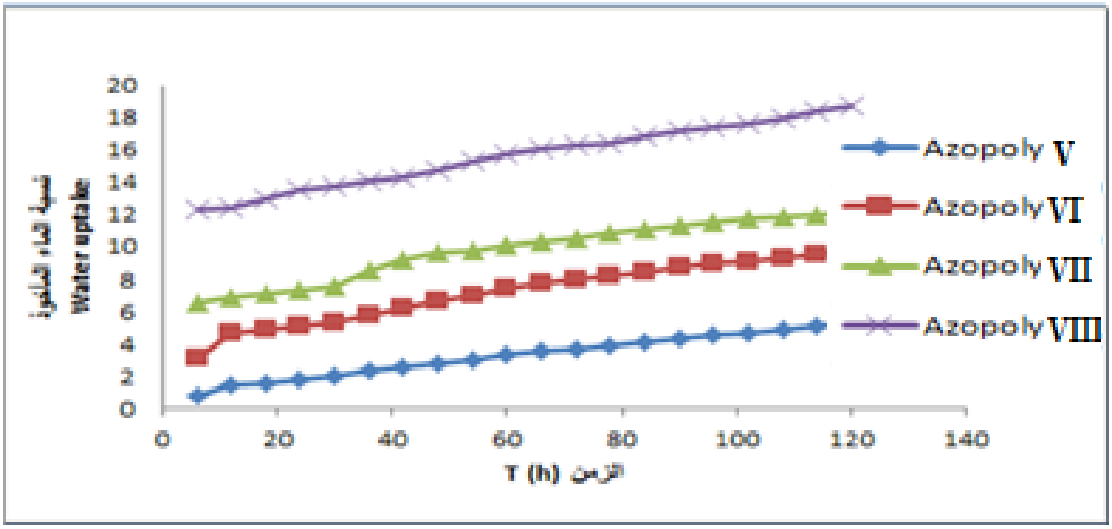
وفقا للنتائج المتحصل عليها للمقاومة الكهربائية في **الجدول 2**، يتم تصنيف جميع الآزوبولي إسترات المحضرة ضمن المواد شبه الموصلة للكهرباء لأن مقاومتها الكهربائية تقع ضمن نطاق أشباه الموصلات ($10^{-2} - 10^{9}$ Ω.cm).

| أزوبولي استر | المقاومة $R\times 10^{7}(\Omega)$ | المقاومة الكهربائية $\rho$ $\times 10^{8}\ (\Omega.cm)$ | الموصلية الكهربائية $\sigma$ $\times 10^{-8}\ (\Omega^{-1}cm^{-1})$ |
|---|---|---|---|
| V | 4.72 | 4.079 | 0.245 |
| VI | 4.66 | 6.182 | 0.162 |
| VII | 9.8 | 1.420 | 0.704 |
| VIII | 7.5 | 9.215 | 0.109 |

**جدول 2** يوضح نتائج المقاومة الكهربائية والموصلية الكهربائية لعينات الآزوبولي استرات **VIII-V**

**معدل امتصاص الماء[ix] Rate of Water Absorption**

قابلية امتصاص الماء من قبل سلاسل الآزوبولي إسترات المحضرة من الخصائص المهمة، وهي لها علاقة بالشكل الهندسي للآزوبولي إسترات، حيث تم القياس عنـد (65%) رطوبة و في فترة زمنية قدرها (120 ساعة) قسمت على عشرين فترة، ولوحظ تراوح قيم معدل الإمتصاص بالنسبة لسلاسل الآزوبولي إسترات من (4.5 – 11.6%)، وعند مقارنة النتائج المتحصل عليها نجد أن: الآزوبولي إسترات **VI** ، **VIII** الناتجة من كلوريدات الأحماض المحتوية على مجموعة الآزو في الموقع (**4**،4/) أقل معدل امتصاص من الآزوبولي إسترات **V** ، **VII** الناتجة من كلوريدات الأحماض المحتوية على مجموعة الآزو في الموقع (**3**،3/)، بسبب الاختلاف في التنظيم الهندسي، أي أن سلاسل الآزوبولي إسترات **V**، **VII** أقل اصطفافاً وبالتالي تزيد فرصة امتصاصها للماء. كما أن الآزوبولي إسترات **V** ، **VI** المحتوية على مجموعة الميثوكسي ($OCH_3$) سجلت أعلى معدل امتصاص من الآزوبولي إسترات **VII** ، **VIII** التي لاتحتوي على مجموعة الميثوكسي، ويرجع السبب إلى ان مجموعة الميثوكسي تزيد من قطبيتها وبالتالي تزيد من معدل امتصاصها للماء **(شكل 2)**.



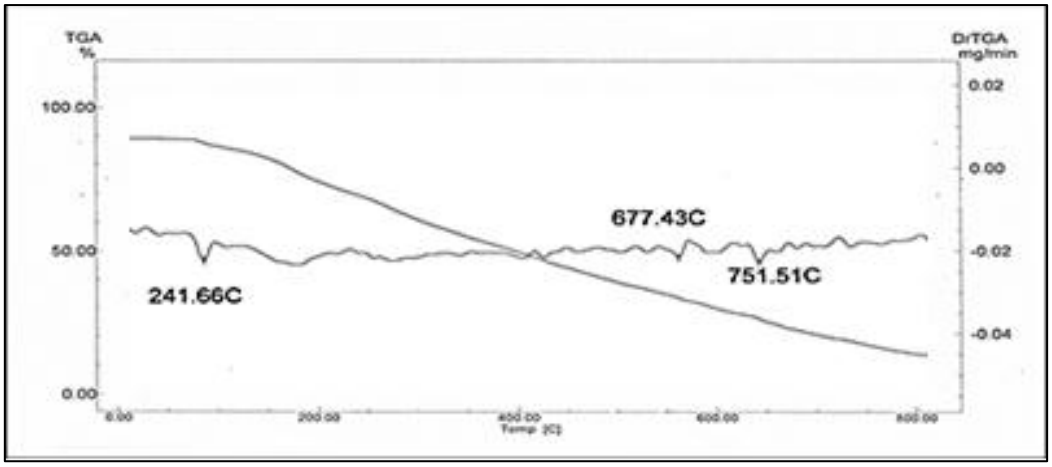

**شكل 2** معدل امتصاص الماء الآزوبولي إسترات **VIII-V**

## الثباتية الحرارية [xii،xi،x] Thermal Stability

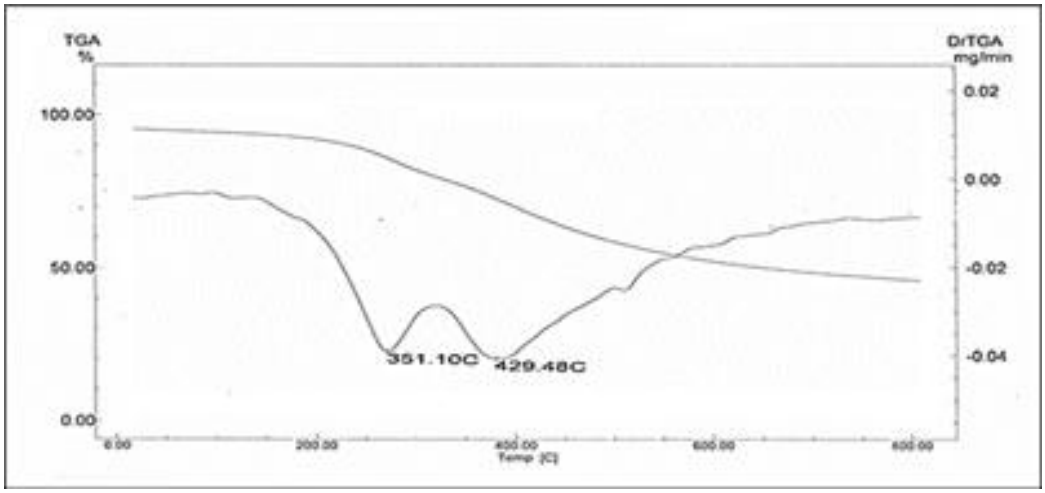
عند دراسة التحليل الحراري الوزني (**TGA**) لمعرفة السلوك الحراري والثباتية الحرارية لجميع الآزوبولي إسترات المحضرة والأخذ في الاعتبار أن نسبة (10%) نقص فـــي الوزن تعتبر درجة تحلل الآزوبولـــي إسترات، وعند تحليل منحنيات التحـــلل الحـــراري (**الأشكال 3 – 6**) والمدونة نتائجها في **الجدول 3**، لوحظ فقدان بسيط في الوزن (0.45 – 2.63%) من الوزن الابتدائي. عند مقارنة النقص في الوزن ابتداء من (10 - 50%) نجد أن: الآزوبولي إسترات **VI**، **VIII** الناتجة من كلوريدات الأحماض المحتوية مجموعة الآزو في الموقع (**4،4**/) أكثر ثباتا من الآزوبولي إسترات **V**، **VII** الناتجة من كلوريدات الأحماض المحتوية مجموعة الآزو في الموقع (**3،3**/)، والذي قد يعزى الى الاختلاف في التنظيم الهندسي. علاوة على ذلك فإن الآزوبولي إسترات **V**، **VI** المحتوية على مجموعة الميثوكسي (**$OCH_3$**) أقل ثباتية حرارية من الآزوبولي إسترات **VII**، **VIII** التي لا تحتوي على مجموعة الميثوكسي، ويرجع السبب إلى ان مجموعة الميثوكسي تقلل من الصلابة في السلسلة الرئيسية مما يعطي مرونة أكبر وبالتالي فإن هذه المرونة تقلل من الثباتية.

| نسب التحلل | درجة الحرارة (°C) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | آزوبولي إسترV | آزوبولي إسترVI | آزوبولي إسترVII | آزوبولي إسترVIII |
| **%10** | 342 | 348 | 366 | 390 |
| **%20** | 448 | 408 | 456 | 483 |
| **%30** | 522 | 460 | 539 | 593 |
| **%40** | 613 | 534 | 780 | 678 |
| **%50** | 688 | 780 | 706 | 767 |

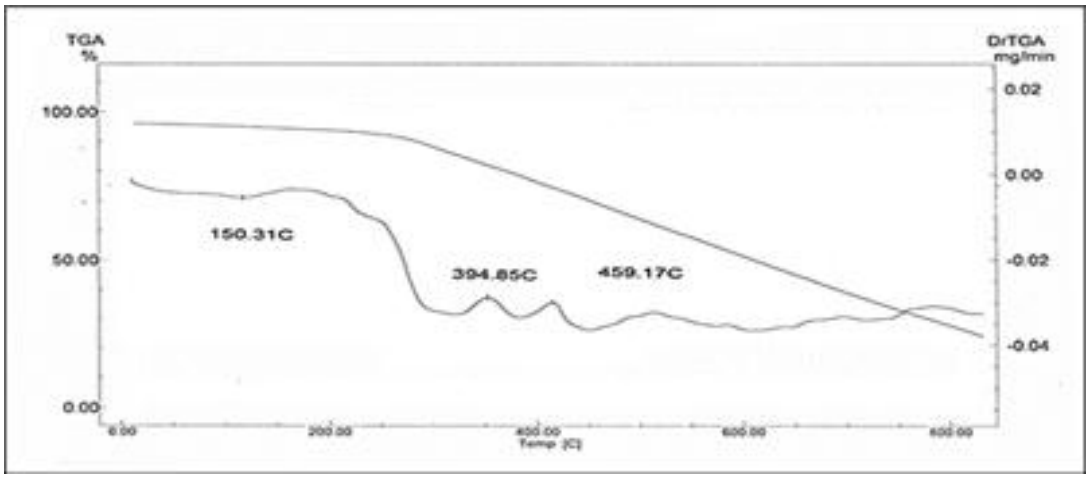
**جدول 3** يوضح الخواص الحرارية للآزوبولي إسترات **VIII-V**



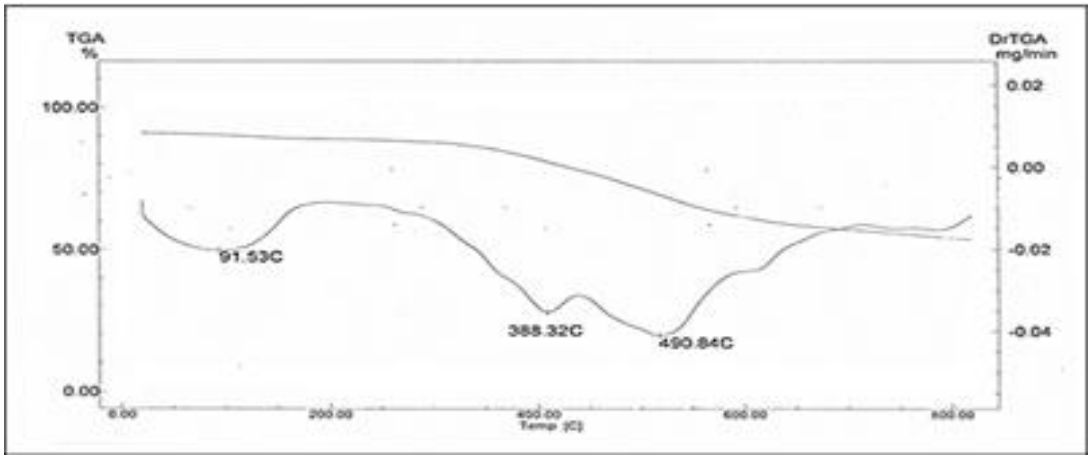

**شكل 3** منحنى التحلل الحراري الوزني للآزوبولي إستر **V**




**شكل 4** منحنى التحلل الحراري الوزني للآزوبولي إستر **VI**



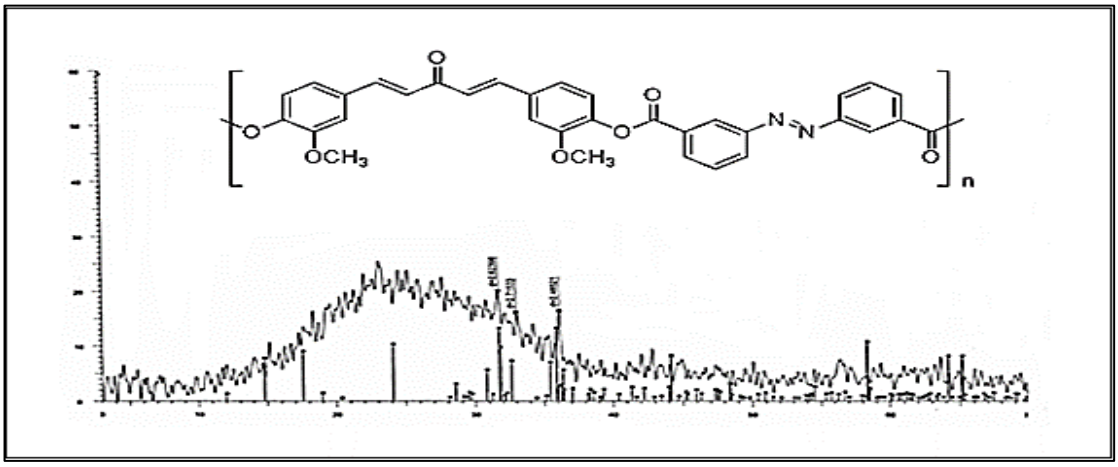

**شكل 5** منحنى التحلل الحراري الوزني للآزوبولي إستر **VII**



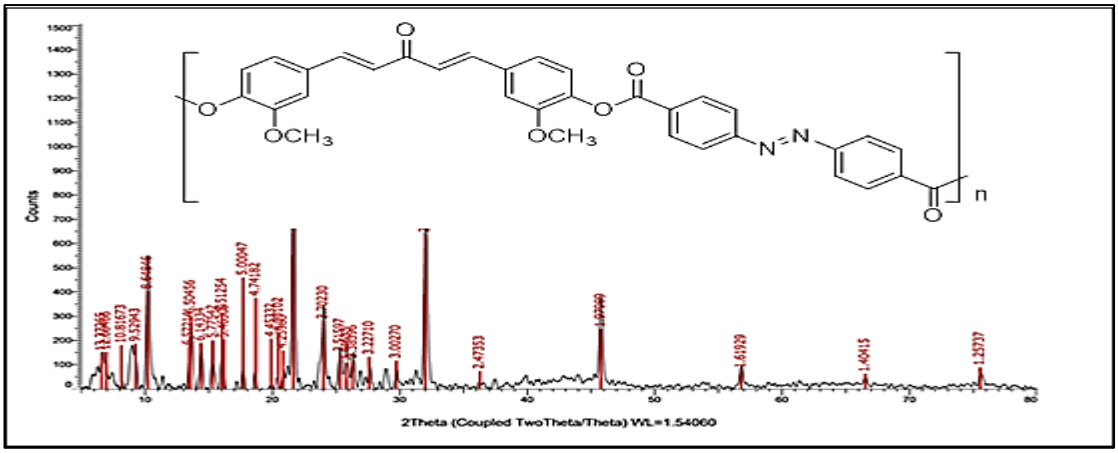

**شكل 6** منحنى التحلل الحراري الوزني للآزوبولي إستر **VIII**

**درجة التبلر** [10،11،12] **Crystallinty**

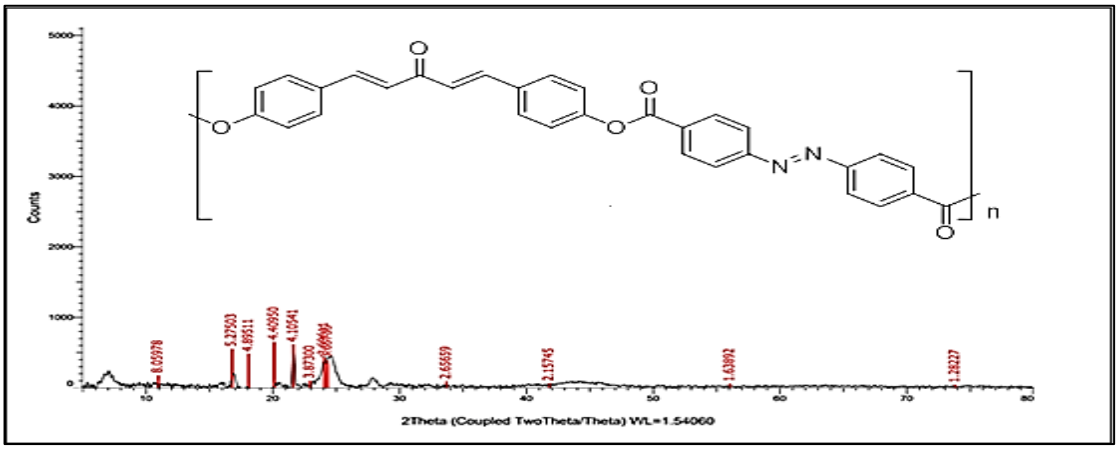
عند دراسة مخططات حيود الأشعة السينية في المدى ($2\theta$ = 5 - 80°) للآزوبولي إسترات (**V**، **VI**، **VIII**)، والموضحة في (**الأشكال 7 - 9**) لغرض معرفة الحالة البلورية التي تتواجد عليها البوليمرات المحضرة، لوحظ أن جميعها غير منتظمة بلوريا. وعند مقارنة النتائج المتحصل للآزوبولي إسترات نجد أن البولي إستر **V** أقل بلورية من البولي إستر **VI** وذلك لإمكانية الإصطفاف لسلاسل الإزوبولي إستر **VI**، والآزوبولي إستر **VI** أعلى بلورية من الآزوبولي إستر **VIII** وذلك بسبب وجود مجموعة الميثوكسي في سلسلة الآزوبولي إستر **VI** التي بدورها تزيد من مرونة السلسلة.




**شكل 7** مخطط حيود الأشعة السينية للآزوبولي إستر**V**



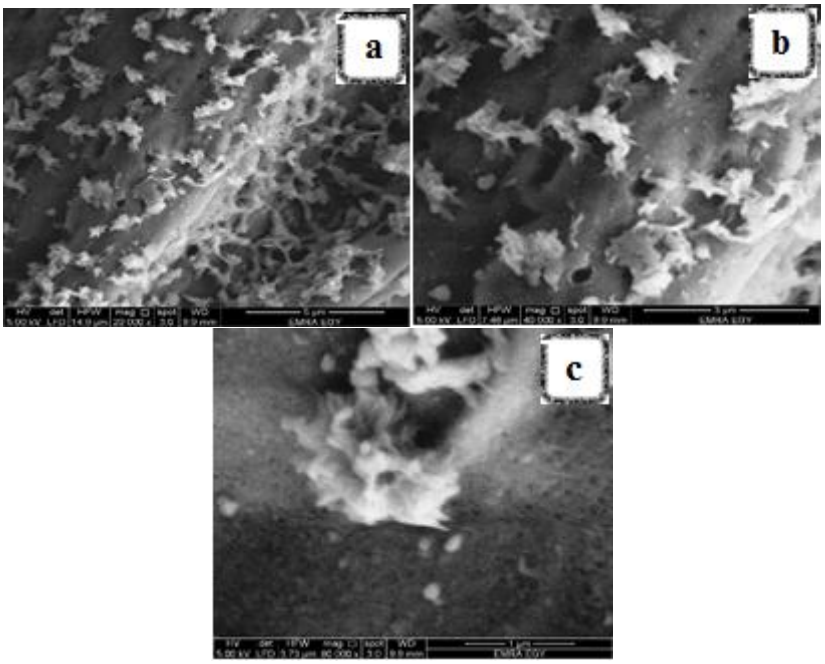

**شكل 8** مخطط حيود الأشعة السينية للآزوبولي إستر**VI**




**شكل 9** مخطط حيود الأشعة السينية للآزوبولي إستر**VIII**

**الميكروسكوب الإلكتروني الماسح** [xiii] **Scanning Electron Microscopy**

تم دراسة السطح الخارجي باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح (**SEM**) لعينة الآزوبولي إستر **V** وذلك بأخذ صور إلكترونية ذات تكبيرات مختلفة لغرض وصف المظهر الخارجي لعينة الأزوبولي إستر **V** حيث أوضحت الصورة **A** بقوة تكبير (20000) أن السطح الخارجي للعينة غير منتظم، وبزيادة قوة التكبير (40000) كما في الصورة **B** يظهر السطح بشكل غير منتظم أيضا مع وجود ثقوب مختلفة الحجم، وبقوة تكبير (80000) كما في الصورة **C** يظهر السطح بوضوح غير منتظم ووجود تعرجات والعديد من الثقوب مختلفة الحجم مع ظـهور إلتحامـات في منـاطق مختلفة من عينة الآزوبولي إستـر، **(شكل 10)**.




**شكل 10** صورة الماسح الإلكتروني الضوئي للآزوبولي **إستر V**

## الإستنتاجات CONCLUSIONS

بمفاعلة مشتقات ثنائـي البنزايليدين مع ثنائي كلوريدات الأحماض الأروماتية المختلفة وباستخدام تقنية التكثيف بين السطوح تم الحصول على سلاسل الآزوبولي إستر بنسب ناتج ممتازة (**87 – 91%**)، صنفت جميع سلاسل الآزوبولي إستر المحضرة على أنها مواد شبه موصلة للكهرباء (**Semiconductor**) بناء على نتائج الموصلية الكهربائية، كما لوحظ أن معدل امتصاص الماء للآزوبولـي إسترات المحضرة يتراوح مابين (4.5 – 11.6%). الآزوبولي إسترات الناتجة من كلوريدات الأحماض المحتوية على مجموعة الآزو في الموقع (**4**،4′) أكثر ثباتية حرارية من الآزوبولي إسترات الناتجة من كلوريدات الأحماض المحتوية على مجموعة الآزو في الموقع (**3**،3′)، ولـوحظ أن ($Tg_{10}$) (درجة التحول الزجاجي) لسلاسل الآزوبولـي إسترات المحضرة تتراوح مابين (342 – 390 $^{o}$**C**). أوضحت الدراسة أيضا أن جميع الآزوبولي إسترات المحضرة تعتبر غير منتظمة بلوريا، وأن صور المجهر الإلكتروني الماسح توضح أن عينة الآزوبولي إستر **V** غير منتظمة السطح ووجود تعرجات وثقوب مختلفة الحجم مع ظهور بعض الالتحامات.

## الجزء العملي EXPERIMENTAL PART

### المواد Materials

جميع المواد الكيميائية المستخدمة في هذه الدراسة على درجة عالية من النقاوة وتم استخدامـها بدون أي تنقية، مـاعدا كلوريـد الثـايونيل **Thionyl Chloride)** $SOCl_2$ والذي تم تنقيته بواسطة التقطير البسيط بخلطه مع الكوينولين (**Quinoline**) بنسبة (1:5) على التوالي ومن ثم جمعه عند درجة غليان (77 $^{o}$**C**) وحفظه في زجاجة معتمة ومغلقة جيدا.[5]

**الطريقة العامة (A) لتحضير مشتقات ثنائي البنزيليدين I، II** [5]

إلى خليط مكون من (**0.02 mol**) 4- هيدروكسي بنزالدهيد **(4-hydroxy benzaldedhyde)** أو 4-هيدروكسي-3- ميثوكسي بنزالدهيد **(4-hydroxy-3-methoxy benzaldedhyde)** مذاب في الكحول الإيثيلي (**30 ml**)، و(**0.01 mol**) من الأسيتون أضيفت بضع قطرات من حامض الهيدروكلوريك المركز كعامل حفاز للتفاعل مع التقليب الجيد عند درجة حرارة (**75 $^{o}$C**) ولمدة أربع ساعات، بعد الانتهاء من زمن التفاعل أضيف الماء المقطر للناتج فتكون راسب بني، رشح الراسب المتكون وغسل بالماء عدة مرات للتخلص من آثار الحامض، وجفف الراسب، ثم أعيدت بلورته باستخدام خليط من الماء والميثانول بنسبة (3:1).

**1،3-ثنائي (4-هيدروكسي-3- ميثوكسي بنزايليدين) أسيتون I**

باتباع الطريقة العامة (**A**) تم الحصول على مشتق ثنائي الفينول باستخدام 4-هيدروكسي-3- ميثوكسي بنزالدهيد **(4-hydroxy-3-methoxy benzaldehyde)** حيت أعطي بلورات بنية اللون وبنسبة ناتج **70%**.

**mp = 102 – 104 $^{o}$C, 99 – 100 $^{o}$C.[5] IR: (ATR, cm$^{-1}$) 3395, 1640, 1616, 1165. $^{1}$H NMR (100 MHz; DMSO-d6) δH 3.8 (6H, s, OC*H*$_3$), 6.7 – 7.1 (6H, m, Ar-*H*; C*H*=C*H*), 7.6 – 7.8 (4H, m, Ar-*H*), 9.8 (2H, s, O*H*).[5]**

**1،3-ثنائي (4-هيدروكسي بنزايليدين) أسيتون II**

باتباع الطريقة العامة (**A**) تم الحصول عليه باستخدام 4-هيدروكسي بنزالدهيد **4-hydroxy-3-methoxy benzaldehyde)** حيت أعطي بلورات بنية اللون وبنسبة ناتج **75%**.

**mp = 243 – 246 $^{o}$C, 243 – 246 $^{o}$C.[5] IR: (ATR, cm$^{-1}$) 3504, 1646, 1614, 1165. $^{1}$H NMR (100 MHz; DMSO-d6) δH 6.7 – 7.1 (8H, m, Ar-*H*), 7.5 – 7.8 (4H, m, C*H*=C*H*), 10.1 (2H, s, O*H*).**

**الطريقة العامة (B) لتحضير ثنائي كلوريدات الأحماض**[5]

أذيب (**0.078 mol**) حامض 3-نيتروبنزويك (**3-Nitrobenzoic acid**) أو **4**-نيتروبنزويك **(4-Nitro benzoic acid)** في محلول هيدروكسيد الصوديوم(**1.25 mol : 50 gm**، مذابة في **225 ml** ماء) ثم سخن المخلوط حتى درجة(**50 $^{o}$C**)علي حمام مائي، ثم أضيف محلول الجلوكوز( **0.555 mol : 100 gm**، مذابة في **150 ml** ماء) قطرة قطرة وببطء مع التقليب المستمر حتى تكون راسب لحمي والذي تحول إلى لون بني غامق، برد المحلول لدرجة حرارة الغرفة، بعد ذلك تم إمرار الهواء على المحلول لمدة خمس ساعات، ثم حمض الناتج بحامض الخليك المخفف (**PH = 6**)، رشح هذا الراسب وغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم جفف الراسب المتكون حيث تكون راسب لحمي ( **Buff ppt**) من ثنائي الأحماض الكربوكسيلية المقابلة: حامض أزو بنزين-**3،3**/–ثنائي الكربوكسيلك **(Azo benzene-3,3\-dicarboxylic acid)** أو حامض آزو بنزين-**4،4**/–ثنائي الكربوكسيلك **(Azo benzene-4,4\-dicarboxylic acid)**، ثم سخن (**0.01 mol**) من ثنائي الحامض الكربوكسيلي مع زيادة من كلوريد الثيونيل (**40 ml**) في وجود بضع قطرات من البيريدين كعامل حفاز على حمام مائي في وضع غليان **(reflux)** لمدة 24 ساعة، وترك المخلوط ليبرد ثم أضيف الإيثر البترولي (**60 – 80 $^{o}$C**)، ورشح الراسب، و اعيدت بلورته بإستخدم الإيثر البترولي (**60 – 80 $^{o}$C**) حيث تحصل على بلورات من ثنائي كلوريدات الأحماض المقابلة **III، IV**.

**3,3/-آزو ثنائي بنزويل كلوريد III**

بالتباع الطريقة العـامة **(B)** تم الحصول على كلوريـد الحـامض باستخدام حامض أزو بنزين-**3**،**3/**–ثنـائـي الكربوكسيلك **(Azo benzene - 3,3\- dicarboxylic acid)** كراسب برتقالي وبنسبة ناتج **90%**.

**mp = 98 – 100 °C, 100 – 101 °C.[5] IR: (ATR, cm$^{-1}$) 3093, 1747, 1696, 1584, 1472.**

**4,4/-آزو ثنائي بنزويل كلوريد IV**

باتبـاع الطريقة العـامة **(B)** تم الحصول على كلوريـد الحـامض باستخدام حامض أزو بنزين-**4**،**4/**-ثنـائـي الكربوكسيلك **(Azo benzene-4,4\-dicarboxylic acid)** كراسب برتقالي وبنسبة ناتج **88%**.

**mp = 164 – 165 °C, 164 – 165 °C.[5] IR: (ATR, cm$^{-1}$) 3099, 1770, 1696, 1575,1473.**

**الطريقة العامة (D) لتحضير الآزوبولي إسترات V - VIII**

تتم عملية تحضير البولي إسترات باستخدام جهاز بسيط يتكون من دورق ثنائي العنق مزود بمحرك ميكانيكي، والفتحة الأخرى لإضافة مخلوط (**0.001 mol**) من مشتـقات ثنائـي الفينـول **II**,**I**(**0.002 mol**) من هيدروكسيد الصوديوم مذاب في (**50 ml**) ماء مقطر و (**25 ml**) كلوريد الميثيلين وبعد التحريك الجيد تمت إضافة كلوريد الحامض المناسب (**0.001 mol** مذاباً في **25 ml** كلوريد الميثيلين) لمخلوط التفاعل خلال دقيقتين، عند درجة حرارة (**25 °C**)، حُرك المخلوط بشدة بعد الإضافة الكلية لكلوريد الحامض لمدة ساعة أخرى، حيث أعطى ناتج منتفج (**Lumpy**) تم ترشيحه تحت ضغط مخلخل وغسله بالماء المقطر عدة مرات ثم بالكحول الايثيلي وجفف عند (**100 °C**) لمدة يومين.

**آزوبولي استر V**

باتباع الطريقة العامة (**D**) تم الحصول عليه بواسطة البلمرة من المونمر 3،1-ثنائي (4-هيدروكسي-3-ميثوكسي بنزيليدين) اسيتون **I** وكلوريد الحامض **3,3/**-آزو ثنائي بنزويل كلوريد **III** كراسب برتقالي منتفخ وبنسبة ناتج **90%**.

**IR: (ATR, cm$^{-1}$) 1742, 1652, 1591, 1149. Found C, 70.19%; H, 4.48%; N, 5.22%.**

**Calc. for ($C_{33}H_{24}N_2O_7$): C, 70.71%; H, 4.32% N, 5.00%.**

**آزوبولي استر VI**

باتباع الطريقة العامة (**D**) تم الحصول عليه بواسطة البلمرة من المونمر 3،1-ثنائي (4-هيدروكسي-3-ميثوكسي بنزيليدين) اسيتون **I** وكلوريد الحامض **4,4/**-آزو ثنائي بنزويل كلوريد **IV** كراسب برتقالي منتفخ وبنسبة ناتج **89%**.

**5.10%. ،IR: (ATR, cm$^{-1}$) 1736, 1652, 1619, 1140. Found C, 70.10%; H, 4.46%; N**

**Calc. for ($C_{33}H_{24}N_2O_7$): C, 70.71%; H, 4.32% N, 5.00%.**

**آزوبولي استر VII**

باتباع الطريقة العامة **(D)** تم الحصول عليه بواسطة البلمرة من المونمر 3،1-ثنائي (4-هيدروكسي بنزيليدين) اسيتون **II** وكلوريد الحامض **3,3/**-آزو ثنائي بنزويل كلوريد **III** كمسحوق برتقالي وبنسبة ناتج **91%**.

**5.39%. ،IR: (ATR, $cm^{-1}$) 1732, 1653, 1621, 1165. Found C, 73.83%; H, 4.30%; N**

**5.60%.،Calc. for ($C_{31}H_{20}N_2O_5$): C, 74.39%; H, 4.03% N**

**آزوبولي استر VIII**

باتباع الطريقة العامة **(D)** تم الحصول عليه بواسطة البلمرة من المونمر 3،1-ثنائي (4-هيدروكسي بنزيليدين) اسيتون **II** وكلوريد الحامض **4,4/**-آزو ثنائي بنزويل كلوريد **IV** كراسب منتفخ برتقالي وبنسبة ناتج **87%**.

**73.69%; H, 4.28%; N, 5.43%. ،IR: (ATR, $cm^{-1}$) 1731, 1650, 1620, 1170. Found C**

**Calc. for ($C_{31}H_{20}N_2O_5$): C, 74.39%; H, 4.03% N, 5.60%.**

**الموصلية الكهربائية [8,7,6] Electrical Conductivity**

تم قياس الموصلية الكهربائية للآزوبولي إسترات المحضرة بوضع العينة بين قرصين من النحاس يبلغ نصف قطره **(mm** 3)، ويتم توصيل نهاية القرص النحاسي الأول بمصدر طاقة وتوصيل القرص النحاسي الآخر بمقياس للتيار الكهربائي لقياس التيار المار بوحدة المايكروأمبير.

**معدل امتصاص الماء [9] Rate of Water Absorption**

قياس الرطوبة تم بوضع عينات الآزوبولي إسترات في جو من الرطوبة مقداره (65%) ويتم ذلك بأخذ (**mg** 200) من العينة ووضعها في مجفف به محلول فوق مشبع من **$NaNO_2$** في درجة حرارة (20 **$^oC$**).

## REFERENCES المراجع

[i] Ben Saleh, A. B, Elsunaki T. M, and Abd-Alla, M. A. Preparation and Characterization of New Thermally Stable Polyesters of 3,3\-Dihydroxy Dibenzylideneacetone; *International Science and Technology Journal*, **2017**, 12, 1- 14.

[ii] Ben Saleh, A. B.; Elsunaki T. M. and Abd-Alla, M. A. Preparation and Stady of Some Liner Polyesters Based on Divanillylideneacetone Moity; *Science Journal*, **2017**, **7**. 28-32.

[iii] Alkskas, I. A.; El-gnidi, B. A. Ghalieo, K. M. and Azam, F. Synthesis and Characterization of Polyesters Based on Diethylketone Moiety; *Chinese Journal of Polymer. Science*, **2014**, 32. 1450-1459.32, 1450-1459.

[iv] Alkskas, I. A. El-gnidi, B. A. and Azam, F. Synthesis and characterization of new unsaturated polyesters containing cyclopentapyrazoline moiety in the main chain; *J. Appl. Polym. Sci.*, **2010**, 115, 3727-3736.

[v] Tareg M. E, Ghaith S. A, Hana M. A. Synthesis of New Unsaturated Azo Polyesters Containing Diaryllideneacetone Moiety in the Main Chain; *ARPN Journal of Science and Technology*, **2017**, **7**, 47-50.

[vi] Bawa, R. Electric conductivity study of *o*-substituted phenoxo iron (III) Complexes; *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, **2010**, 4, 54-58.

[vii] Bawa, R. Preparation and study of some arylamino iron (III) complexes; *Journal of Materials Science and Engineering*, **2009**, 3, 51-53.

[viii] Bawa, R. Structure determination and electric conductivity of phenolic iron (III) complexes; *Alsatil*, **2009**, 3, 61-69.

[ix] Vogel, A. I. Text Book of Practical Organic Chemistry, 4th Ed., Longman, London and New York, **1984**, 610-613.

[x] Elsunaki, T. M., Arafat, S. A. and Abd-Alla, M. A. Synthesis and Characterization of New Polyesters Based on Diaryllidene-1-methyl-4-piperidone; *Alsatil*, **2013**, 7, 39-49.

[xi] Alkskas, I. A. and Esbata, A. A. J. Synthesis and Characterization of New Unsaturated Polyesters Containing 4-Phenylcyclohexane Moiety in the Main Chain; *Macromole. Sci. Part A*., **2008**, 45, 1-7.

[xii] Ben Saleh, A. B.; Elsunaki T. M. and Abd-Alla, M. A. Synthesis and Characterization of New Unsaturated Polyesters Based on 4,4\-Dihydroxy Dibenzylideneacetone; *International Science and Technology Journal*, **2017**, 9. 405-419.

[xiii] Tandel, R. C., Gohil J. and Patel N. K. Synthesis and Study of Main Chain Chalcone Polymers; Exhibiting Nematic Phases; *Research Journal of Recent Sciences*, **2012**, 1, 122-127.