

**THE EFFECT OF CARBONYL AMIDE
SUBSTITUENTS ON THE CONDUCTIVITY
AND THERMAL STABILITY OF
CMC-THIOUREA POLYMER
ELECTROLYTES**

SAIDATUL RADHIAH BINTI GHAZALI

**MASTER OF SCIENCE
UNIVERSITI MALAYSIA TERENGGANU
MALAYSIA
2013**

SAIDATUL RADHIAH BINTI GHAZALI

MASTER OF SCIENCE

2013

**THE EFFECT OF CARBONYL AMIDE
SUBSTITUENTS ON THE CONDUCTIVITY
AND THERMAL STABILITY OF
CMC-THIOUREA POLYMER
ELECTROLYTES**

SAIDATUL RADHIAH BINTI GHAZALI

**MASTER OF SCIENCE
UNIVERSITI MALAYSIA TERENGGANU
MALAYSIA
2013**

**THE EFFECT OF CARBONYL AMIDE
SUBSTITUENTS ON THE CONDUCTIVITY
AND THERMAL STABILITY OF
CMC-THIOUREA POLYMER
ELECTROLYTES**

SAIDATUL RADHIAH BINTI GHAZALI

**Thesis Submitted in Fulfillment of the Requirement
for the Degree of Master of Science in the Faculty of
Science and Technology**

Universiti Malaysia Terengganu

March 2013

Abstract of thesis presented to the Senate of Universiti Malaysia Terengganu in fulfillment of the requirement for the degree of Master of Science.

**THE EFFECT OF CARBONYL AMIDE SUBSTITUENTS ON THE
CONDUCTIVITY AND THERMAL STABILITY OF CMC-THIOUREA
POLYMER ELECTROLYTES**

SAIDATUL RADHIAH BINTI GHAZALI

March 2013

**Main Supervisor : Associate Professor Dr Wan Mohd Khairul Wan Mohamed
Zin, Ph.D.**

**Co-Supervisor : Associate Professor Dr Mohd Ikmar Nizam Mohamad
Isa, Ph.D.**

Faculty : Science and Technology

For the past few decades, thiourea has attracted great attention to be developed in numerous applications. The linear conjugated thiourea system provides wide range of electronic properties as they consist of rigid π -systems on their structures. This study covered two main phases. The first phase is the synthetic work and characterization of alkoxy thiourea derivatives. The second phase is the preparation and characterization of complexes (CMC-thiourea) as polymer electrolytes. In Phase One, four novel thiourea compounds with general formula **A-ArC(O)NHC(S)NHAr-D** were successfully synthesized which **A** is aryl group that acts as the polar head group (acceptor, **A**) while **D** represented as $-\text{OCnH}_{2n+1}$, the alkoxy chain tail acts as donor, **D**. These thiourea derivatives containing variety of head group namely methylbenzene (**3a**), chlorobenzene (**3b**), nitrobenzene (**3c**) and styrene (**3d**) have been characterized by typical spectroscopic techniques such as CHNS Analysis, Infrared Spectroscopy, UV-Visible, ^1H and ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance and Thermogravimetric Analysis. Due to its D- π -A system, alkoxy thioureas are applied as dopant in Carboxymethyl Cellulose (CMC) solution in order to form a conductive thin film. Then, in Phase Two of this study focuses on the preparation and characterization of CMC-thiourea polymer electrolytes as conductive thin film. For this phase, the polymer electrolytes (**4a-4d**) were characterized via X-ray Diffraction and Infra-red to determine the interaction between CMC and alkoxy thiourea in the form of thin films as well as Electrical Impedance Spectroscopy (EIS) for their conductivity behavior. The Gaussian 09 Software was used to determine the relationship between mechanical and theoretical analysis of the CMC-thiourea complexes (**4a-4d**) with conductivity. From the IR results, it shows all major bands of interest. The data for the UV-Vis analysis confirms the presence of C=O and C=S chromophores which represents an electronic transitions of $\pi \rightarrow \pi^*$ and $n \rightarrow \pi^*$ in the molecules. In the ^1H NMR spectra, they exhibit all expected resonances especially for $\delta_{\text{H}}(\text{NH})$. Whilst, in ^{13}C NMR spectra, the signal for thione group (C=S) was observed proved that these compounds indeed are thiourea compounds. Meanwhile, the IR result of polymer electrolytes show that there are slightly different at the intensity of bands for thiourea dopant with the addition of CMC and the intensity decreases of functional groups for thiourea due to the interaction of thiourea

compounds with the CMC to form new polymer electrolytes thin films. The X-ray diffractograms show that the diffraction peak of polymer electrolytes become broader and less intense compared to thiourea itself which indicating its semi crystalline nature. For EIS results, all polymer electrolytes give the potential conductivity values of $1.57 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$, $1.44 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$, $7.26 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ and $9.57 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ which represent **4a**, **4b**, **4c** and **4d** respectively. While, the Gaussian 09 software have calculated the effect of the substituents for thiourea to the conductivity due to its effective charges and themodynamic stabilities in thin film form (CMC-thiourea complex). It is proven that the results of theoretical studies meet a good agreement with the experimental results obtained in this study. Although these novels CMC-thiourea gives low conductivity values, they have great potential to be developed as electrical conductor. Due to these initial results, these molecular wires candidate has opened wide possibilities to be applied in many micro-electronic devices in the near future.

Abstrak tesis yang dikemukakan kepada Senat Universiti Malaysia Terengganu sebagai memenuhi keperluan untuk Ijazah Sarjana Sains.

KESAN GANTIAN KARBONIL AMIDA TERHADAP KONDUKTIVITI DAN KESTABILAN TERMA PADA POLIMER ELEKTROLIT CMC-TIOUREA

SAIDATUL RADHIAH BINTI GHAZALI

Mac 2013

Penyelia Utama : Profesor Madya Dr Wan Mohd Khairul Wan Mohamed Zin, Ph.D.

Penyelia Bersama : Profesor Madya Dr Mohd Ikmar Nizam Mohamad Isa, Ph.D.

Fakulti : Sains dan Teknologi

Semenjak beberapa dekad yang lalu, tiourea telah menarik banyak perhatian untuk dimajukan di dalam pelbagai aplikasi. Sistem tiourea terkonjugasi lurus menyediakan penggunaan yang meluas dalam ciri-ciri elektronik di mana ia mempunyai sistem π -tuh pada strukturnya. Kajian ini merangkumi dua fasa, Fasa Pertama adalah kerja sintesis dan pencirian bagi terbitan tiourea alkoksi. Fasa Kedua adalah penyediaan dan pencirian kompleks tiourea-CMC sebagai elektrolit polimer. Dalam Fasa Pertama, empat sebatian baru tiourea dengan formula **A-ArC(O)NHC(S)NHAr-D** telah berjaya disintesis dengan **A** adalah kumpulan aril yang bertindak sebagai kumpulan kepala polar (penerima, **A**) manakala **D** mewakili $-\text{OCnH}_{2n+1}$ iaitu kepelbagaian panjang ekor rantai alkoksi yang bertindak sebagai penderma, **D**. Sebatian-sebatian terbitan tiourea ini mempunyai kepelbagaian kumpulan kepala iaitu metilbenzena (**3a**), klorobenzena (**3b**), nitrobenzena (**3c**) dan stirena (**3d**) telah menjalani pencirian dengan analisis CHNS, analisis spektroskopi sinar merah, UV-vis, ^1H dan ^{13}C Resonan Magnetik Nukleus dan analisis termagravimetri. Berdasarkan kepada sistem **D- π -A** pada sebatian, tiourea alkoksi diaplikasikan sebagai dopan dalam larutan selulosa karboksimetil untuk membentuk pepejal konduktif filem-filem nipis. Seterusnya, dalam Fasa Kedua, kajian ini memfokuskan tentang penyediaan dan pencirian elektrolit polimer CMC-tiourea sebagai pepejal konduktif filem-filem nipis. Bagi Fasa ini, elektrolit polimer (**4a-4d**) telah menjalani pencirian melalui analisis pembelauan Sinar-X (XRD) dan analisis sinar merah (IR) untuk menentukan interaksi antara CMC dan tiourea alkoksi dalam bentuk filem nipis, serta spektroskopi impedansi elektrik untuk mengukur sifat konduktiviti kompleks tersebut. Perisian Gaussian 09 digunakan untuk menentukan hubungan analisis mekanikal dan teori kompleks CMC-tiourea (**4a-4d**) dengan konduktiviti. Berdasarkan keputusan sinar merah, kesemua regangan dijumpai. Data bagi analisis sinar UV mengesahkan kewujudan kromofor C=O dan C=S yang mewakili peralihan elektronik bagi $\pi \rightarrow \pi^*$ dan $n \rightarrow \pi^*$ di dalam molekul. Dalam spektra ^1H NMR, menunjukkan kesemua resonan yang dijangka terutamanya $\delta_{\text{H}}(\text{NH})$ yang hadir. Sementara itu, dalam spektra ^{13}C NMR, isyarat bagi kumpulan thion (C=S) hadir mengesahkan bahawa kesemua sebatian adalah sebatian tiourea. Manakala, keputusan analisis bagi elektrolit polimer menunjukkan sedikit perbezaan pada keamatan regangan dopan tiourea dengan penambahan CMC dan pengurangan

pada keamatan untuk kumpulan berfungsi bagi tiourea berikutan interaksi antara sebatian tiourea dengan CMC untuk membentuk filem-filem nipis elektrolit polimer. Difraktogram sinar-X menunjukkan puncak belauan bagi elektrolit polimer menjadi semakin lebar dan kurang keamatannya berbanding tiourea semata, membuktikan sifat separa hablur. Bagi keputusan EIS, kesemua elektrolit polimer memberikan nilai potensi konduktivitinya iaitu $1.57 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$, $1.44 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$, $7.26 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ dan $9.57 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ yang diwakili **4a**, **4b**, **4c** dan **4d** masing-masing. Selain itu, perisian Gaussian 09 telah digunakan untuk mengira pengaruh kumpulan-kumpulan pengganti bagi tiourea terhadap konduktiviti berdasarkan cas efektif dan kestabilan termodinamik dalam bentuk filem nipis (kompleks CMC-tiourea). Ini membuktikan bahawa keputusan teori adalah sangat bertepatan dengan keputusan eksperimen di dalam kajian ini. Walaupun kompleks-kompleks CMC-tiourea ini memberikan nilai konduktiviti yang rendah, tetapi mereka mempunyai potensi yang besar untuk dikembangkan sebagai konduktor elektrik. Berdasarkan keputusan awal ini, molekul-molekul wayar ini telah membuka peluang yang luas untuk diaplikasikan dalam pelbagai peralatan elektronik mikro di masa hadapan.