تحضير ودراسة بوليمرات تناسقية جديدة للنحاس مع ليكاندات الثايولاكتيك والثايوكلايكولك

أكرم عزيز محمد ، نبيل هادي بطرس ، محمد جاسم عيسى

قسم الكيمياء ، كلية العلوم ، جامعة الموصل ، الموصل ، العراق

(تاريخ الاستلام: ٨ / ٩ / ٢٠٠٩ ، تاريخ القبول: ١٤ / ٢ / ٢٠١٠)

الملخص

تضمن البحث تحضير معقدات تناسقية جديدة لاملاح النحاس (II) ودراستها مع كل من حامضي الثايولاكتيك (L_1) والثايوكلايكولك (L_2). بعد تنقية المعقدات الناتجة وتشخيصها باستخدام القياسات المغناطيسية والاطياف الالكترونية والاشعة تحت الحمراء تم التوصل الى ان المعقدات الناتجة هي بشكل المربع المستوي وتمتلك التراكيب الاتية: $[M(L_1)_2]$ أو $[M(L_2)_2]$ حيث ان M تمثل ايون العنصر الانتقالي. وفي خطوة لاحقة تم تحويل هذه المعقدات الى جزيئات بوليمرية باضافة القاعدتين اثيلين ثنائي امين (en) وثنائي اثلين ثلاثي امين (dien) بنسب مختلفة الى المعقدات حيث حصلنا على معقدات جديدة ذات بنية ثمانية السطوح، وتم التأكد من هذه التراكيب باستخدام طرق التشخيص المذكورة آنفاً. واشارت دراسة الوزن الجزيئي للمركبات المحضرة ومن خلال قياسات اللزوجة الذاتية ان هذه المركبات امتلكت اوزاناً جزيئية اعلى من نظائرها في المعقدات الاولى بعد اضافة القاعدتين(en) و (dien). وتزداد هذه الاوزان الجزيئية مع زيادة نسبة القاعدة المضافة مما يدل على ان مجاميع الامين الوسطية والطرفية تؤدي دوراً مهماً في الترابط مع الجزيئات المجاورة مما يؤدي الى زيادة الوزن الجزيئي للمركب. ودلت دراسة الاستقرارية الحرارية ان المركبات الجديدة تمتلك استقراراً حرارياً اعلى من المعقدات الاولية المكونة لها. ويزداد الثبات الحراري طردياً مع زيادة نسبة القاعدة المضافة.

المقدمة

اوضحت الدراسات الحديثة بان تناسق الليكاندات العضوية ذات المواقع الواهبة المتعددة تؤدي الى تجمعات تناسقية مرتبة بشكل كبير اعتماداً على توجيه آصرة ليكاند–فلز وكذلك الشكل الفراغي الذي يتخذه الايون الفلزي (1). واستناداً الى استراتيجية التحضير اعلاه فقد صمم وطوّر عدد لا بأس به من الجزيئات الكبيرة (2). وبشكل مشابه فان التناسق الذي يحدث من خلال تكوين التراكيب البوليميرية ذات السلاسل الخطية (٣) الاشكال الحلزونية (4) والشبكات الثنائية والثلاثية الابعاد (5) بتفاعل العناصر الانتقالية مع حامضي الثايولاكتيك والثايوكلايكولك مكونة معقدات معها. ويتم بلمرة كثير من هذه المعقدات وتحويلها الى بوليمرات تناسقية، او اضافة هذه الحوامض بشكل مباشر الى اجزاء البوليمرات ذات الاوزان الجزيئية الواطئة (١٠٠٠–١٠٠٠٠) بوجود اوكسيد ثلاثي اوكتيل فوسفين للحصول على بوليمرات مستقطبة واستخدامها في مجال اشباه الموصلات والاجهزة الالكترونية (6).

تمكن Goodman وجماعته (7) من تحضير بوليمرات تناسقية جديدة للنيكل باستخدام الذرات الواهبة في الليكاندات N، S، O وتم من تفاعل ICH_2COONa مع:

N,N`-bis (2-mercaptoethyl)1, 5-diazocyclootane nickel (II)

حيث يتكون المعقد البوليمري :-3)N(3-Thiabutyl)-N`-(3-Thiapentanoate) -1,5-diazocyclooctane [tbtp)-(daco) Ni]I

حيث يكون النيكل بهيئة ثماني السطوح ويرتبط بـ N_2، O_2، S_2 حيث ان احدى ذرات الاوكسجين ترتبط مع ايون النيكل من ايون - (tbtp)] [(daco)Ni] مجاور في وحدة الخلية لتكوين البوليمر.

وتمكن Narayana (8) من تحضير وتشخيص معقدات Tl(I)، Ag(I)، Cu(I)، Pd(II)، Hg(II)، Cd(II) و Zn(II) مع: 4-Amino-5-mercapto-3-(*o*-Tolyloxy methyl) -1,2,4-triazole ولوحظ تكوين نوعين من المعقدات الاول (ML) لايونات Tl(I)، Ag(I) و Cu(I) حيث ان هذه الايونات اظهرت بوليمرات خطية رباعية السطوح. اما النوع الثاني (ML_2) فقد اعطى اشكال رباعي السطوح لـ Hg(II)، Cd(II)، Zn(II) و Pd(II) واظهرت بوليمرات بشكل مربع مستوي.

وتم تحضير المعقد $[Cu(NiL)(NCS)_2]$ من قبل Li وجماعته (9) وذلك من خلال تفاعل الليكاند الحلقي الكبير (L)=(ثنائي مثيل ٥،٦،٧،٨،١٥،١٦–سداسي هيدرو–١٥–مثيل،٦،٧–ثنائي اوكسو ثنائي بنزو–(١١،٨،٤،١) رباعي ازو سايكلو رباعي ديكين–١٣،١٨–ثنائي كاربوكسليت في المعقد NiL، $Cu(ClO_4).6H_2O$ و KSCN، وتمت دراسته بواسطة الاشعة السينية للبلورة الاحادية وبينت بان Ni(II) هو مربع مستوي مشوّه من خلال تناسق ذرات النتروجين الواهبة N_4، اما Cu(II) فله بنية ثمانية السطوح المشوّه من خلال مجموعة O_4N_2، وتبين ان جزيئات المعقد مرتبطة بـ □□□ و C-H···O لتكون جزيئات كبيرة ثنائية البعد.

وتركزت بعض الدراسات عام ٢٠٠٨ حول حقل المواد اللاعضوية ذات التراكيب الجزيئية الكبيرة التي تتراوح بين البوليمرات التناسقية الى الترتيبات الكبيرة للمعقدات من خلال وجود الاواصر الهيدروجينية (10) حيث تم ايجاد التراكيب البلورية لمعقدات النيكل والنحاس مع البيبرازين و N،N–تيرفثالويل–بس(٥–امينو كاربوكسليتو). كما تم في نفس العام تحضير بوليمرات عضوية جديدة حاوية على الاواصر الهيدروجنية باستخدام بنزين ١،٣،٥–ثلاثي حامض الكاربوكسيل مع بس (١،٢،٤–ترايازول–٤–يال)–ايثان وفي خطوة لاحقة تمت مفاعلة المركبات الناتجة مع عدد من العناصر الانتقالية (11).

واستكمالاً لدراستنا في مجال البوليمرات التناسقية (12) فقد تم في هذه الدراسة تحضير عدد من معقدات حوامض الثايولاكتيك والثايوكلايكولك مع Cu(II) ثم بلمرة هذه المركبات من خلال روابط اثيلين ثنائي امين (en) وثنائي اثيلين ثلاثي امين (dien) لتكوين بوليمرات تناسقية ذوات اوزان جزيئية عالية واستقرار حراري جيد.

الجزء العملي

المواد المستخدمة:

حامض الثايولاكتيك (L_1) وحامض الثايوكلايكولك (L_2) وكذلك خلات النحاس المائية جهزت من شركة (Fluka).

تحضير المعقدات:

١. **المعقد $[Cu(L_1)_2]$:** يتم اذابة خلات النحاس المائية (٠,٠١ مول–٢,٠٥غم) في ١٠ مل من الايثانول ويضاف اليه حامض الثايولاكتيك (٠,٠٢مول–٢,١٢غم) المذاب في ١٠ مل من الايثانول. يصعد المزيج حرارياً مع التحريك المستمر لمدة ٣ ساعات في دورق زجاجي سعة ١٠٠ مل. يبرد المزيج الى درجة حرارة المختبر ويفصل الراسب ثم يغسل بالايثانول والايثر ويجفف تحت ضغط مخلخل حتى يصل الى وزن ثابت.

٢. **المعقد $[Cu(L_2)_2]$:** يتم اذابة خلات النحاس المائية (٠,٠١مول–٢,٠٥غم) في ١٠ مل من الايثانول ويضاف اليه حامض الثايوكلايكولك (٠,٠٢مول–١,٨٤غم) المذاب في ١٠مل من الايثانول ثم تستكمل الطريقة كما في الفقرة السابقة.

٣. **المعقدات $[Cu(L_1)_2en]$ و $[Cu(L_2)_2en]$:** يضاف الاثيلين ثنائي الامين (en) (٠,٠١مول–٠,٦٠غم) في ١٠ مل من الايثانول الى المعقدات المحضرة $[Cu(L_1)_2]$ (٠,٠١مول–٢,٧٢غم) و $[Cu(L_2)_2]$ (٠,٠١مول–٢,٤٣غم) المذاب في ١٠ مل من الايثانول. يصعد المزيج حرارياً مع التحريك المستمر لمدة ٣ساعات. بعد الانتهاء من التصعيد يترك المحلول ليبرد وتتم عملية الترسيب، ثم يفصل الراسب ويغسل بالايثر عدة مرات ثم يجفف تحت ضغط مخلخل.

٤. **المعقدات $[Cu(L_1)_2(en)_2]$ و $[Cu(L_2)_2(en)_2]$:** يضاف الاثيلين ثنائي الامين (٠,٠٢مول–١,٢٠غم) المذاب في ١٠ مل من الايثانول الى المعقدات $[Cu(L_1)_2]$ (٠,٠١مول–٢,٧٢غم) و $[Cu(L_2)_2]$ (٠,٠١مول–٢,٤٣غم) المذابة في ١٠ مل من الايثانول ويستكمل التحضير كما في الطريقة السابقة.

٥. **المعقدات $[Cu(L_1)_2dien]$ و $[Cu(L_2)_2dien]$:** يضاف ثنائي الاثلين ثلاثي الامين (dien) (٠,٠١مول–١,٠٣غم) المذاب في ١٠ مل من الايثانول الى المعقدات $[Cu(L_1)_2]$ و$[Cu(L_2)_2]$ بنفس كميتها المذكورة في فقرة (٣) وتستكمل العملية كما ذكرت في تلك الفقرة.

٦. **المعقدات $[Cu(L_1)_2(dien)_2]$ و $[Cu(L_2)_2(dien)_2]$:** يضاف ثنائي الاثيلين ثلاثي الامين ٠,٠٢ مول–٢,٠٦غم) المذاب في ١٠مل من الايثانول الى المعقدات $[Cu(L_1)_2]$ و $[Cu(L_2)_2]$ بنفس كمياتها المذكورة في فقرة (4) ثم يستكمل التحضير كما ذكر اعلاه.

القياسات الفيزيائية

اجريت قياسات اطياف الاشعة تحت الحمراء للمعقدات والليكاندات باستخدام جهاز:

Tensor 27Co. Brucker (FT-IR) spectrophotometer في المنطقة المحصورة ما بين (cm^{-1} 4000-250) بدلالة العدد الموجي وباستعمال اقراص (CsI). كما تم قياس الاطياف الالكترونية باستخدام جهاز: UV - Vis - Recording ، UV - 1650 PC- Spectrophotometer، Shimadzu عند تركيز (10^{-3}M) للمعقدات استخدام ثنائي مثيل سلفوكسيد ضمن المدى (200-1100nm). واجريت القياسات المغناطيسية عند درجة حرارة ٢٥ °م باستخدام طريقة فاراداي في الحالة الصلبة باستخدام جهاز Brucker BM.6. واجريت قياسات درجة الانصهار باستخدام جهاز Electro Thermal 9300. وتمت قياسات اللزوجة الذاتية للمعقدات ومركباتها باستخدام مقياس اللزوجة نوع Ubbelhode Viscometer في مذيب DMSO بدرجة حرارة ٣٠ °م. واجريت التحليلات الحرارية الوزنية (DTA) باستخدام جهاز مصنع مختبرياً حسب المصدر(13).

النتائج والمناقشة

١. تحضير معقدات النحاس مع حامضي الثايولاكتيك والثايوكلايكولك:

حضرت هذه المعقدات بتفاعل خلات النحاس المائية مع حامضي الثايولاكيتك والثايوكلايكولك وحسب المعادلات الاتية:

$$Cu(CH_3CO_2)_2.H_2O + 2CH_3.CH(SH)CO_2H \xrightarrow[ethanol]{\Delta\ 2h} [Cu(C_6H_{10}O_4S_2)] + 2CH_3CO_2H + H_2O$$

خلات النحاس المائية — حامض الثايولاكتيك (L_1)

$$Cu(CH_3CO_2)_2.H_2O + 2HS.CH_2.CO_2H \xrightarrow[ethanol]{\Delta\ 3h} [Cu(C_4H_6O_4S_2)] + 2CH_3CO_2H + H_2O$$

حامض الثايوكلايكولك (L_2)

تحضير مركبات (بوليمرات) المعقدات الفلزية:

حضرت بوليمرات المعقدات الفلزية المذكورة آنفاً باضافة القواعد الرابطة اثلين ثنائي الامين (en) وثنائي اثيلين ثلاثي الامين (dien) الى المعقدات المذكورة بنسبتين (1:1) و(2:1) مول (معقد:قاعدة رابطة) ويشير الجدول ١ الى الصيغ الوضعية والنسب المولية للناتج والوان المركبات المحضرة ودرجة تفككها. وتم تحليل تلك المركبات وتشخيصها بوساطة الطرائق المذكورة لاحقاً.

٣. القياسات المغناطيسية:

تحدث الخواص المغناطيسية للمعقدات نتيجة للحركة الاوربتالية والحركة البرمية . واحتسبت قيمة الحساسية المغناطيسي magnetic susceptibility للمعقدات المحضرة عند درجة حرارة ٢٥°م . وتشير المصادر الى ان معقدات النحاس (II) تظهر عزوماً مغناطيسية تتراوح ما بين ١,٧–٢,٢ B.M. فتكون بارامغناطيسية لوجود الكترون واحد كما هو متوقع لايون النحاس (II). وقد اشير في عدد من البحوث الى وجود فرق في قيمة العزم المغناطيسي لمعقدات النحاس (II) رباعية التناسق حيث تعطي المعقدات ذوات بنية المربع المستوي قيماً بحدود ١,٨–١,٩ B.M. ويشير الجدول ١ الى ان معقدات النحاس (II) المرقمة (٣–١٠) تمتلك عزوماً مغناطيسية تتراوح بين ١,٧٣–١,٩٦ B.M. وهذه القيم تتفق مع معقدات النحاس (II) ثمانية السطوح (9). في حين اظهرت معقدات النحاس (II) المرقمة (١و٢) عزوماً مغناطيسية تتراوح ما بين ١,٩١–١,٩٦ B.M. وهذه القيم تشير الى ترتيب المربع المستوي حول النحاس (II) (14).

جدول ١: الصيغ الوضعية والناتج (%) مع بعض الخواص الفيزيائية للمركبات المحضرة مع النحاس

الرقم	الصيغة الوضعية	الحصيلة (%)	اللون	درجة التفكك (°م)	العزم المغناطيسي الفعال (B.M.)	اللزوجة الذاتية (مل.غم$^{-1}$) [□]
1	$[Cu(C_6H_{10}O_4S_2)]$	80	ازرق–مسود	215	1.91	0.168
2	$[Cu(C_4H_6O_4S_2)]$	70	اسود	220	1.96	0.125
3	$[Cu(C_6H_{10}O_4S_2)en]$	80	اسود لماع	>350	1.78	0.225
4	$[Cu(C_6H_{10}O_4S_2)(en)_2]$	83	اسود لماع	>350	1.90	0.481
5	$[Cu(C_4H_6O_4S_2)en]$	84	اسود	>350	1.73	0.200
6	$[Cu(C_4H_6O_4S_2)(en)_2]$	86	اسود	>350	1.96	0.337
7	$[Cu(C_6H_{10}O_4S_2)dien]$	80	اسود	>350	1.83	0.412
8	$[Cu(C_6H_{10}O_4S_2)(dien)_2]$	78	اسود	>350	1.80	0.671
9	$[Cu(C_4H_6O_4S_2)(dien)]$	85	اسود	>350	1.87	0.287
10	$[Cu(C_4H_6O_4S_2)(dien)_2]$	90	اسود	>350	1.96	8860.

٤. الاطياف الالكترونية:

يظهر الطيف الالكتروني لمعقدات النحاس (II) سداسية التناسق ثمانية السطوح حزم امتصاص عريضة بحدود ١٦٠٠٠–٢٠٠٠٠سم$^{-1}$ تعود الى تجمع انتقالين او ثلاثة انتقالات وهي:

$^2B_1g \longrightarrow {}^2A_1g\ (\nu_1)$

$^2B_1g \longrightarrow {}^2B_2g\ (\nu_2)$

$^2B_1g \longrightarrow {}^2Eg\ (\nu_3)$

في حين يظهر الطيف الالكتروني لمعقدات النحاس (II) رباعية التناسق ذوات ترتيب المربع المستوي نوعين من الانتقالات هما:

$^2B_1g \longrightarrow {}^2A_1g\ (\nu_4)$

$^2B_1g \longrightarrow {}^2Eg\ (\nu_5)$

وتظهر حزم هذه الانتقالات في المنطقة المحصورة بين ١٤٠٠٠–١٨٠٠٠سم$^{-1}$ وتعزى الى تجمع الانتقالين الالكترونيين في اعلاه على شكل حزمة واحدة لتقارب موقعيهما (15).

ويشير الجدول ٢ الى ان الاطياف الالكترونية لمعقدات النحاس (II) المرقمة (3-10) قد اظهرت حزم امتصاص تتراوح بين ١٦١٨٥–١٨٦٦٧سم$^{-1}$ تعود الى امتصاصات (ν_1□) و (ν_2□) وحزم امتصاص تتراوح بين ١٦١٨٥–١٨٦٦٧سم$^{-1}$ تعود الى امتصاصات (ν_1□) و (ν_2□) وحزم امتصاص تتراوح بحدود ٢٦٣١٥–٣٣٨٠٩سم$^{-1}$ تعزى الى حزم انتقال الشحنة وان هذه الحزم تتفق على نحو عام مع معقدات النحاس (II) ثمانية السطوح. اما الطيف الالكتروني لمعقدات النحاس (II) رباعية التناسق (١و٢) فقد أظهرت حزم امتصاص عند الموقع ١٤٩٦٥–١٦٧٧٨سم$^{-1}$ تعزى الى (ν_4□) و (ν_5□) وهي تتفق مع ترتيب معقدات النحاس (II) ذوات بنية المربع المستوي.

جدول ٢: الاطياف الالكترونية لمعقدات النحاس (II) باستعمال DMSO كمذيب (سم$^{-1}$)

رقم المعقد	التناسق	$^2Eg \rightarrow {}^2B_1g$	$A_1g \rightarrow {}^2B_1g$
1	رباعي التناسق	15723	16778
2		14965	16315
		$^2A_1g \rightarrow {}^2B_1g$	حزم انتقال الشحنة (CT)
3	سداسي التناسق	16235	32727
4		17222	32000
5		16185	33809
6		17666	32258
7		18393	32614
8		18667	31823
9		16863	31645
10		16260	26315

٥. أطياف الاشعة تحت الحمراء

يظهر طيف الاشعة تحت الحمراء لحامضي الثايولاكتيك والثايوكلايكولك حزمتي امتصاص عند ٩٤٩ و٩٥٩سم$^{-1}$ على التوالي في حين تظهر اطياف الامتصاص للمعقدات النحاسية مع هذه الليكاندات بين المواقع ٨٧٧–٨٩٩سم$^{-1}$. وتعزى هذه الحزم الى تردد امتطاط الاصرة C-S كما موضح في الجدول ٣ وهذا يدل على ان التآصر يحدث بين ذرة الكبريت والفلز ويتفق مع الادبيات في هذا المجال (16) كما اظهر طيف IR حزماً غير متناظرة عند ١٥٥٧–١٦٧٥سم$^{-1}$ وحزماً متناظرة بين ١٣٨٥–١٤٥٧سم$^{-1}$ وكان الفرق (□□) بين اعلى ترددين اكبر من ١٥٠ سم$^{-1}$ وهذا يدل على ارتباط مجموعة (COO^-) بشكل احادي السن في حين يظهر المعقد (١٠) حزمة عند ١٦٧٠سم$^{-1}$ مما يدل على ان مجموعة (C=O) مشتركة في التآصر مع ايونات فلزية مجاورة.

وتظهر حزم امتصاص مجموعة (M-O) في المنطقة المحصورة بين ٤٥٠– ٥٥٠سم$^{-١}$ بشكل عام. وقد اظهرت اطيافا للمعقدات المحضرة حزم امتصاص بين ٤٦٠–٥٥٠سم$^{-١}$ مما يجعلها متفقة مع الادبيات المنشورة (١٧) . وتظهر حزم امتصاص (M-N) في المنطقة المحصورة بين ٣٦٠–٥٠٠سم$^{-١}$ بشكل عام.

وقد ظهرت اطياف المركبات (٣–١٠) جميعها حزم امتصاص بين ٤٠٠–٤٦٦سم$^{-١}$ تعود الى(M-N) مما يدل على وجود هذا النوع من التآصر.

اما حزم الامتصاص عند ٣٨٠–٣٩٥سم$^{-١}$ فتدل على تناسق الفلز مع الكبريت (M-S) والتي ظهرت في جميع المركبات وهذا يتفق مع الادبيات المنشورة(١٨) . اما حزم امتصاص مجموعة (OH) فتظهر عند الموقع ٣٤١٥–٣٤٤٠سم$^{-١}$ وهي تتفق مع ما ورد من بحوث في هذا المجال(١٩). اما مجموعة (NH_2-) فتظهر حزم امتصاص تتراوح بين ٣٢٦٠–٣٢٨٠ مما يدل على تناسق تلك المجموعة مع الفلز. كما تظهر في بعض الاحيان حزمتي امتصاص مزاحة نحو ترددات اوطأ (٣١٥٠–٣١٧٠سم$^{-١}$) مما يدل على تناسقها مع ايونات فلزات مجاورة وهذا يتفق مع الادبيات في هذا المجال (٢٠).

كما اظهرت حزم امتصاص (CO) قيماً تتراوح بين ١٦٧٠–١٦٩٠سم$^{-١}$ اذ تبين ان حزمة C=O مشتركة في التناسق مع ايونات فلزية مجاورة (٢١) ولم تظهر معقدات النحاس اية امتصاصات تعود لمجموعة (SH) عدا المركب ١٠، مما يدل على عدم تناسق مجموعة (SH) عدا المركب ١٠، مما يدل على عدم تناسق مجموعة (SH) مع الفلز حيث يمكن ان تتناسق مع ايونات فلزية مجاورة (٢٢) .

٦. اشكال المعقدات:

(أ) استناداً الى ما ورد من نتائج يمكن استنتاج اشكال المعقدات المحضرة من تفاعل الليكاندات L_1 و L_2 مع النحاس بالاشكال الاتية وهي:

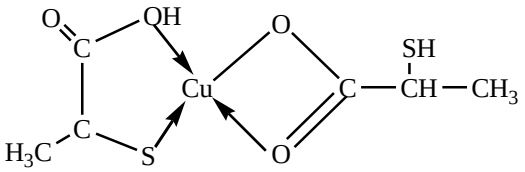
(ب) عند اضافة الليكاند ثنائي السن اثلين ثنائي امين (en) بنسبة (١:١) الى معقدات النحاس (١) و(٢) نحصل على التراكيب (٣) و(٥). وباضافة نفس الليكاند الى المعقدات بنسبة (٢:١) نحصل على التراكيب (٤) و(٦) على التوالي.

(ج) وعند اضافة الليكاند الثلاثي السن ثنائي اثلين ثلاثي امين (dien) الى المعقدات بنسبة (١:١) نحصل على التراكيب (٧) و(٩). اما عند اضافتها بنسبة (١:٢) فسوف نحصل على التراكيب (٨) و(١٠).

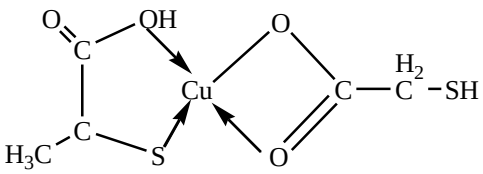
جدول ٣: قيم الترددات للحزم الفعالة في طيف الاشعة تحت الحمراء للمركبات المحضرة (سم$^{-١}$)

رقم المعقد	(COO)□		□□	(C-S)□	(M-O)□	(M-N)□	(M-S)□	(OH)□	(NH_2)□	(CO)□	(SH)□
	asym.	sym.									
1	1569(s)	1399(s)	170	877(m)	520(m)	-	390(m)	3430(m)	-	1685(m)	-
2	1559(s)	1383(s)	176	885(m)	518(m)	-	380(m)	3420(w)	-	1685(m)	-
3	1557(s)	1385(s)	172	896(s)	462(m)	410(m)	385(m)	3440(w)	3260(m)	1670(m)	-
4	1560(s)	1385(s)	175	899(s)	460(m)	400(s)	380(s)	3435(w)	3265(m) 3350(m)	1690(m)	-
5	1625(s)	1440(s)	185	895(m)	482(m)	412(s)	387(s)	3440(w)	3266(w)	1690(m)	-
6	1640(s)	1457(s)	183	899(w)	490(m)	440(s)	388(s)	3425(s)	3260(w) 3385(w)	1685(m)	-
7	1576(s)	1385(s)	181	895(m)	540(s)	466(s)	380(m)	3415(s)	3270(w)	1670(m)	-
8	1620(s)	1408(s)	212	890(m)	550(s)	430(s)	385(m)	3170(m) 3425(m)	3265(w) 3380(m)	1685(m)	-
9	1586(s)	1402(s)	184	887(w)	544(s)	400(s)	395(s)	3440(w)	3270(m)	1675(m)	-
10	1675(s)	-	-	-	510(s)	466(s)	-	-	3275(s)	1670(W)	2580(s)

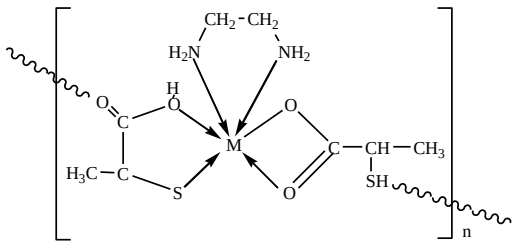
(s)=حزمة قوية، (m)=حزمة متوسطة، (w)=حزمة ضعيفة



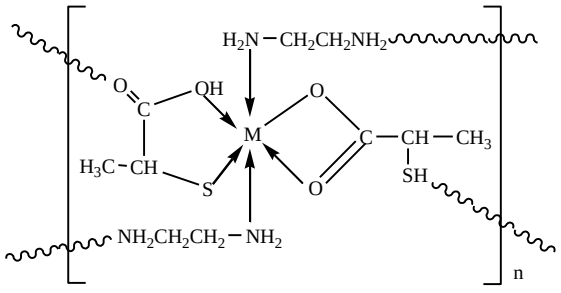
المركب (١) معقد النحاس مع الثايولاكتيك



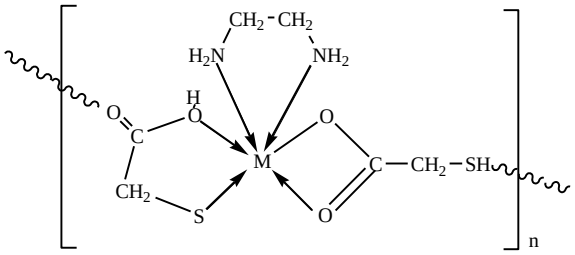
المركب (٢) معقد النحاس مع الثايوكلايكولك



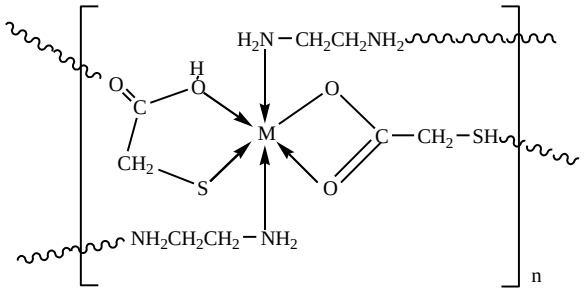
المركب (٣)



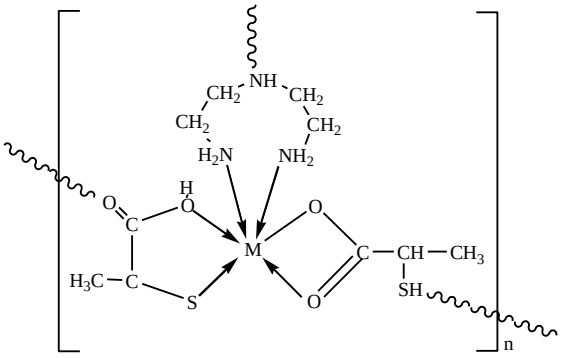
المركب (٤)



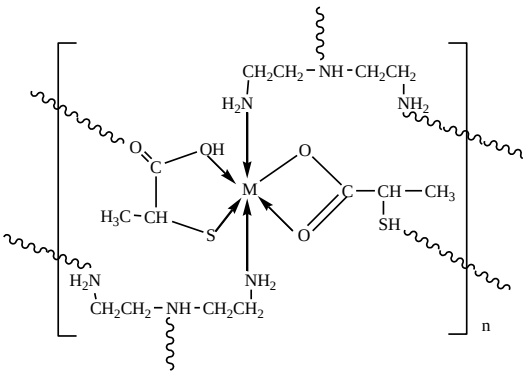
المركب (٥)



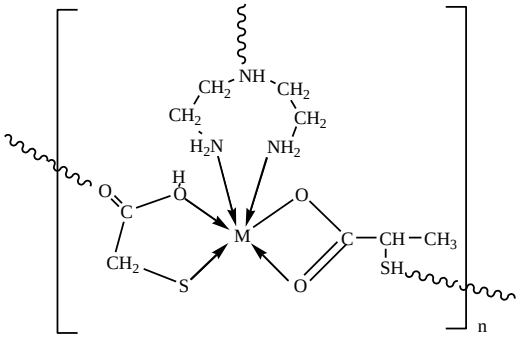
المركب (٦)



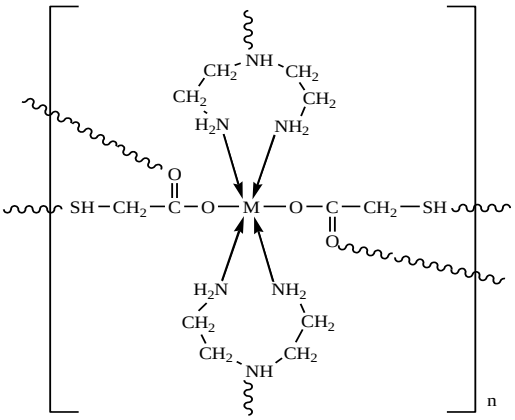
المركب (٧)



المركب (٨)



المركب (٩)



المركب (١٠)

قياسات اللزوجة:

تم اعتماد قيم اللزوجة الذاتية [□] كمعيار للوزن الجزيئي للبوليمرات المحضرة حيث تتناسب قيمها طردياً مع الوزن الجزيئي حسب معادلة مارك–هوينك–ساكورادا (٢٣) حسب المعادلة الاتية:

$[\eta] = K(\overline{M}_v)^a$ حيث ان $\overline{M}_v$ = معدل الوزن الجزيئي (مقاساً بطريقة اللزوجة)

K, a = ثوابت تجريبية تعتمد على النظام المستخدم (حرارة، بوليمر، مذيب).

ولايجاد قيم [□] للمركبات المختلفة فقد تم رسم العلاقة بين قيم اللزوجة المختزلة (η_{sp}/C□) تجاه التركيز (C) وتم استخلاص قيم [□] من تقاطع المنحني المرسوم مع محور اللزوجة المختزلة حيث ادرجت تلك القيم لجميع المعقدات والمركبات المحضرة في جدول ١. وتشير قيم [□] للمعقدات الاولية ١ و ٢ الى قيم واطئة مقارنة بقيمها للمركبات ٣–٨. ان قيم [□] المتدنية للمعقدات الاولية تدل على اوزان جزيئية واطئة نسبياً، ويمكن ان تعزى هذه النتيجة الى الاعاقة الفراغية العالية للمونومرات الفلزية مما يحول دون الوصول الى درجة بلمرة عالية. وتتفق هذه النتيجة مع نتائج باحثين آخرين حصلوا على اوزان جزيئية واطئة عند تحضيرهم لبوليمرات تناسقية من النحاس مع مادة رباعي اسيتيل اثلين. وقد علل ذلك بسبب عملية الانتهاء الضمني للسلسلة بانتقال الكترون السلسلة من ايون الفلز المتناسق للمونومر الى الجذر الحر للسلسلة (انتقال السلسلة الى المونومر) وتحول الفلز الى الحالة المؤكسدة (٢٤) . الم وقد ذكر كلوبر ولويس ان السبب الرئيس لدرجة البلمرة الواطئة لبوليمرات الفلزات ثنائية المخلب هو عدم قابلية الاذابة لاجزاء البوليمر مما يمنعه من الوصول الى حجم اكبر(٢٥) . وباستقراء قيم [□] للمركبات المختلفة يلاحظ ان اضافة ليكاندات (en) و (dien) الى المعقدات يؤدي الى زيادة ملحوظة في قيم [□]. وتدل هذه الملاحظة على تكون تراكيب عالية الوزن الجزيئي للمركبات المختلفة مقارنة بالمركبات الاصلية من خلال ارتباط المجاميع الطرفية الفعالة (مجاميع $-NH_2$) او المجاميع الوسطية (-NH-) مع مجاميع الكاربونيل او اية مجموعة اخرى في الجزيئات المجاورة لها القابلية على تكوين ارتباطات هيدروجينية معها تؤدي الى زيادة الاوزان الجزيئية. وبتعبير آخر فان المركبات المرتبطة مع جزيئتي اثلين ثنائي امين $_2$(en) تمتلك لزوجة ذاتية اعلى من نظيراتها الحاوية على جزيئة (en) واحدة. وينطبق الشيء نفسه على المركبات المرتبكة بجزيئتي ثنائي اثلين ثلاثي امين $_2$(dien)

واحدة. وتلاحظ نفس الملاحظات حينما نقارن الجزيئات المتناظرة التي ترتبط بجزيئات (en) و (dien) حيث يلاحظ ان قيم [□] للمركبات $(en)_2 < (dien)_2$, $(en) < (dien)$.

وهناك ملاحظة جديرة بالاهتمام وهي ان الاختلاف في طول سلسلة الليكاند المستعمل يؤثر على الوزن الجزيئي للمركب، لذا تكون قيم [□] عالية نسبياً عند استعمال الليكاند L_1 (حامض الثايولاكتيك) اكثر من الليكاند L_2 (حامض الثايوكلايكولك) عند استعمال نسبة مركب الاضافة نفسها.

التحليل الحراري الوزني:

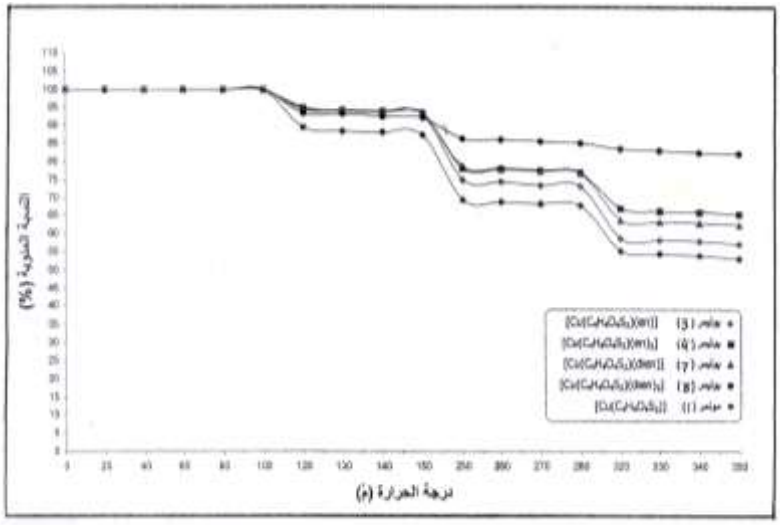
درست الاستقرارية الحرارية للمعقدات الفلزية والمركبات المحضرة منها باستعمال تقنية التحليل الحراري الوزني (TGA) كما مبين في الاشكال (١و٢). وباستقراء هذه المنحنيات يمكن ملاحظة ما يلي:

١. يلاحظ بالنسبة لكافة المركبات احتواء معظم المنحنيات على ثلاثة نقاط تغير في الوزن اولها بحدود ١٠٠–١٢٠ °م التي تمثل فقدان جزيئات الماء الخارجية او الرطوبة. اما التغير الثاني المحصور بين ١٥٠–٢٨٠ °م فيمثل فقدان الجزء العضوي الاول (الامينات) المتصل بالايون الفلزي. اما الجزء الثالث ما بعد ٣٢٠ °م فيمثل عملية تحول الجزء العضوي (الكاربوكسيلات والكبريت) الى غازات CO_2، H_2S و H_2O وهذا يتطابق مع ما ورد في الادبيات (٢٦) .

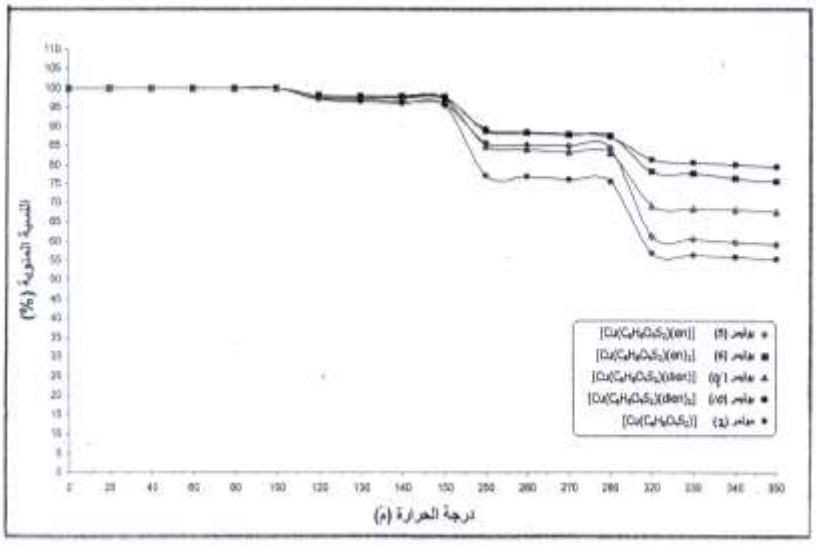
٢. المعقدات الفلزية مع حامض الثايولاكتيك تمتلك استقرارية حرارية اعلى من نظائرها مع حامض الثايوكلايكولك. نعتقد ان سبب هذا التصرف هو الاختلاف في الوزن الجزيئي حيث ان الحامض الاول اكبر من الثاني كما ان وجود مجموعة SH– في معقدات الثايوكلايكولك تكون طرفية بينما في معقدات الثايولاكتيك تكون جانبية وقريبة من ذرات الاوكسجين مما يقوي من تآصرها هيدروجينياً معه.

٣. تؤدي اضافة القواعد النتروجينية (en) و (dien) الى زيادة الاستقرار الحراري للمعقدات المضافة اليها بسبب دخول مجاميع NH_2– ضمن التناسق للايونات الفلزية التي تؤدي الى تحويل بنية المعقد من رباعي الى سداسي التناسق الاكثر ثباتاً.

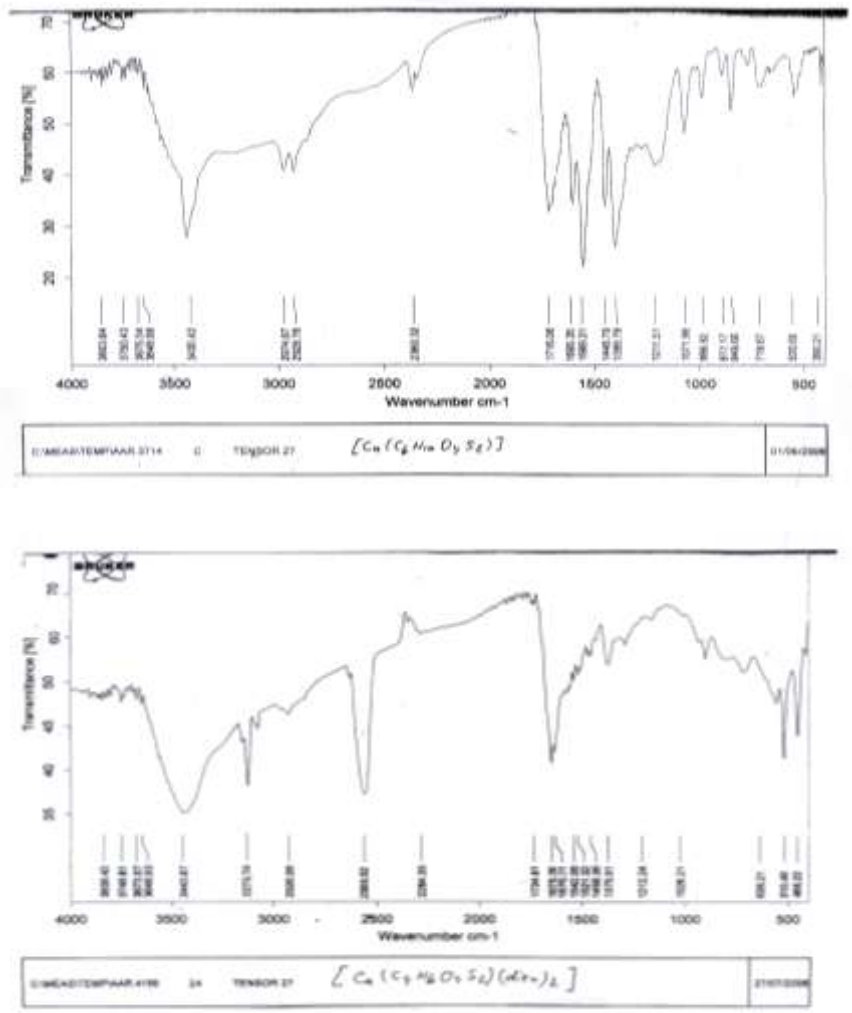
٤. المعقدات المرتبطة بـ (dien) تكون اكثر استقراراً من تلك المرتبطة بـ (en) وقد يعزى ذلك الى وجود مجاميع -NH– الحرة التي يؤدي دوراً اضافياً في التناسق مع ايونات مجاورة.



شكل 1 : منحنيات TGA لمركبات النحاس مع حامض الثايوغلايكوليك



شكل 2 : منحنيات TGA لمركبات النحاس مع حامض الثايولاكتيك



نماذج من اشكال (IR) لبعض المعقدات المستخدمة

المصادر

1- Janiak C, Engineering Coordination Polymers towards applications, Dalton Trans (2003) 2781-2804

2- Kuroda-Sowa J ," Advances in Inorganic Chemistry", Academic Press, New York (1999) .

3- Kholbystov A.N, Blake A.J, Champness N.R, D.A.. Lemenovski N.R, Majonga A.G. and. Schroder Z.M , Coord. Chem. Rev., (2001) 222, 137-158.

4- Kim H.J , Zin W.C and Lee M , J. Am. Chem. Soc., (2004) 126, 7009-7014.

5-. Barnett S.A , Blake A.J., Champness N.R, Nicolson J.E and C. J.E Wilson J.E, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (2001) 567

6- Potapova I, Mruk R, Prechi S and Zentel R,J. Am. Chem. Soc., (2003)125, 320-321.

7- Goodmann D.C, Farmer P.J, Daronsboury M.Y and Reibenspies J.H, Inorg. Chem., (1996) 35(17) 4989-4994.

8- Narayana B and Gajendrangad M, Turkish J. Chem., (1997) 21, 71-76

9- Li X.Z, He J.H and. Liao D.Z, Acta Chim. Slov. (2005), 52, 332-335

10- Habib H.A, Sanchiz J and Janiak C, Dalton Trans, (2008), 1734-1740.

11-. Habib H.A and Janiak C, Acta Cryst., (2008), E64, 1199-1206.

12- Mohamed A.A, Buttrus N.H and Salih K.M, Mutah Lil-Buhuth Wad-Dirasat, (2003) V5, No.2, 123-137.

13- McCaffery E.L, Laboratory Preparation for macromolecu-lar Chemistry, McGraw-Hill Inc., USA (1970).

14- Siddiqi K.S, Khan S,. Nami A.A and El-ajaily, Spectrochimica Acta, (2007) 67, 995-1002

15- Lever A.B," Inorganic Electronic Spectroscopy", Elsevier, New York (1968).

16- Morshedi M, Amirnasri M, Slawin M.Z, Wodins J.D and Khalaji A.D, Polyhedron , (2009) 28, 167-171

17- Muttu S, Yip K.H and Vittal J.J, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (2001) 3577-3584

18- Buttrus N.H, Al-Ramadane O.M and Jassim Z.U, National J. Chem., (2006) 23, 344-351

19- Nakamoto K, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", John Wiley and Sons, New York (1978).

20-. Datta A, Karan K.N, Marta S and Rosair G, Z. Naturafursch., (2002) 57, b, 999-1002.

21- Szoresk A, Nagy L, Pelleritol L, Yamaguchi T, Yoshida K, J. Radioanaly. Nucl. Chem., (2003) 256(1), 3-10.
22- Tarafdev Y.Z, Li J.R, Gao S, Kou H.Z, Sun H.L and Wang Z.M, Inorg, Chem. Commun., (2002) 5, 28-31.
23- Allcock H.R, Lampe F.W and Mark J.E, "Contemporary Polymer Chemistry", Pearson Education Inc., New Jersey (2003).
24- Carraher Jr.C, Sheats C and Piltman Jr, "Organometallic Polymers", Academic Press, New York (1978).
25- Kluiber R and Lewis J, J. Am. Chem. Soc., (1960) 82, No. 22, 5777.
26- Bajpai U, Rai S and. Bajpai A, J. Appl. Polym. Sci., (1993) 48, 1241.

Synthesis and Study of new coordination polymers for Cupper with thiolactic and thioglycolic ligands

Akram Aziz Mohamad , Nabil Hadi Butrus , Mohamad Jasim Essa
Department of Chemistry , College of Science , Mosul University , Mosul ,Iraq

Abstract

This work involves the preparation and investigation of new coordination complexes of Cu(II) with the ligands thiolactic acid (L_1) and thioglycolic acid (L_2). The analysis of the purified products with IR, UV and magnetic measurements shows square-planer environment of the complexes having the following formula: $[M(L_1)_2]$ and $[M(L_2)_2]$, where M is the transition metal (Cu). The prepared complexes where converted to macromolecules through the addition of ethylene diamine (en) and diethylene triamine (dien). The new products show the hexa-coordination configuration when investigated by using the prementioned techniques. The limiting viscosity measurements show that the new products possesses high molecular weights when compared with the original complexes. This observation reveals that the terminal and intermediate amine groups are playing an important role in connecting neighbour molecules or ions and converting them to macromolecules. Thermal stability thermograms show the high stability of the new complexes if compared with the original once. Also, the stability increased directly with the amount of the amine added.