

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

تقدیم به:

اولین آموزگار انم

در زندگی

پدر بزرگوارم و مادر مهربانم

که همواره در دوران تحصیل مشوق من بوده اند.

خواهرانم پگاه و پرینا

و

برادرانم وحید و سعید

با تشکر و سپاس فراوان از :

استاد ارجمندم

آقای دکتر علی اکبر خاندان

که امر راهنمایی این پروژه را بر عهده داشته اند و در تمام مراحل از محضر علمی و اخلاقی ایشان بهره مند بوده ام.

با تقدیر و تشکر از:

- ✧ استاد محترم آقای دکتر سید ابوالفضل حسینی که امر مشاوره این پایان نامه را بر عهده داشته اند و همواره از همفکریهای علمی ارزشمندشان استفاده کرده ام.
- ✧ اساتید محترم، آقای دکتر مجتبی باقرزاده، آقای دکتر علی مرسلی و آقای دکتر بهروز شعبانی به جهت تقبل امر داوری این پایان نامه.
- ✧ ریاست محترم دانشکده، آقای دکتر حسینی، معاونت محترم آموزشی، آقای دکتر خاندان و معاونت محترم پژوهشی، آقای دکتر نیائی.
- ✧ اساتید و اعضای محترم گروه شیمی معدنی.
- ✧ نماینده تحصیلات تکمیلی در دانشکده شیمی، شورای تحصیلات تکمیلی دانشکده شیمی و تحصیلات تکمیلی دانشگاه تبریز.
- ✧ کارمندان محترم دانشکده در بخش های مختلف انبار، زیراکس، دبیرخانه، کتابخانه، شیشه گری، امور دانشجویی، حسابداری.
- ✧ همکاران محترم هم آزمایشگاهی خانمها سموعی، نیک سیرت و تقوائی و آقایان دکتر زارعی، بختیاری، قدیری، محمودی، اکبری، عارف و شهبازی.
- ✧ خانم کبیری جهت ثبت طیف های $^{13}\text{C NMR}$ و $^1\text{H NMR}$.
- ✧ آقای صفی جهت ثبت طیف های FT-IR.



دانشگاه تبریز
دانشکده شیمی
گروه شیمی معدنی

رساله

برای دریافت درجه دکتری تخصصی (Ph.D) در رشته شیمی معدنی

عنوان

سنتز و مطالعه کمپلکسهای فلزی از لیگاندهای ماکروسیکلی
جدید با دو مکان کئوردیناسیونی متقارن

استاد راهنما

دکتر علی اکبر خاندان

استاد مشاور

دکتر سید ابوالفضل حسینی یزدی

پژوهشگر

مرجان عابدی

شهریور ۱۳۸۹

نام خانوادگی: عابدی	نام: مرجان
عنوان پایان نامه: سنتز و مطالعه کمپلکس های فلزی از لیگاندهای ماکروسیکلی جدید با دو مکان کئوردیناسیونی متقارن	
اساتید راهنما: دکتر علی اکبر خاندان استاد مشاور: دکتر سید ابوالفضل حسینی یزدی	
مقطع تحصیلی: دکتری	رشته: شیمی
گرایش: معدنی	دانشگاه: تبریز
دانشکده: شیمی	تاریخ فارغ التحصیلی: شهریور ۱۳۸۹
تعداد صفحه: ۱۹۶	
واژه های کلیدی: شیف باز، ماکروسیکل، کمپلکس های دو هسته ای مس (I)، کمپلکس های دو هسته - ای کبالت (II)، کمپلکس های دو هسته ای روی، حساسیت پذیری مغناطیسی، ولتامتری چرخه ای، کریستالوگرافی، هدایت سنجی، طیف های الکترونی جذبی	
<p>چکیده:</p> <p>در کار پژوهشی حاضر، کمپلکس های دو هسته ای $Cu_2L^1X_2$ ($X = Cl, Br, I, SCN$) پایدار در برابر اکسایش از واکنش تراکمی $[2+2]$ ۳،۱-بنزن دی کربالدهید و ۳،۱-دی آمینو پروپان در حضور نمک های مس (I) بدست آمدند. همچنین کمپلکس $Cu_2L(SCN)_{1.86}I_{0.14}$ از جابجایی آنیون های یدید در کمپلکس $Cu_2L^1I_2$ بدست آمد. طیف سنجی های FT-IR، 1H NMR، UV-Vis، آنالیز عنصری و پراش پرتو-X جهت بررسی کمپلکس های سنتزی مذکور مورد استفاده قرار گرفت. با توجه به ساختار کریستالی کمپلکس های $Cu_2L^1X_2$ ($X = Cl^-, Br^-, I^-$)، یون های مس در یک محیط کئوردیناسیون چهار وجهی تغییر شکل یافته قرار دارند. در این سیستم های دارای پل های هالیدی با افزایش شعاع کووالانسی هالیدهای پل، فاصله دو اتم مس کاهش می یابد. چنین به نظر می رسد اندازه هالید و بنابراین دافعه $X...X$ و همچنین صلبیت ماکروسیکل نقش مهمی در هندسه واحدهای $[Cu_2(\mu-X)_2]$ و کنترل فاصله $Cu...Cu$ ایفا می کنند. ساختار کریستالی کمپلکس های $Cu_2L(SCN)_2$ و $Cu_2L(SCN)_{1.86}I_{0.14}$ نشان می دهند که یون های مس در یک محیط کئوردیناسیون مثلث مسطح تغییر شکل یافته قرار دارند. در کمپلکس $Cu_2L(SCN)_{1.86}I_{0.14}$ بیشترین جایگزینی یون های یدید با تیوسیانات ۹۳% بوده و ۷% از یون های یدید استخلاف نشده اند. همچنین ماکروسیکل L^2، دارای دو سایت کئوردیناسیون، به روش رقت بالا سنتز شده و به وسیله طیف سنجی های FT-IR،</p>	

$^1\text{H NMR}$ ، $^{13}\text{C NMR}$ و جرمی، شناسایی و مورد تایید قرار گرفت. از واکنش ماکروسیکل L^2 با نمک‌های کبالت (II) و روی (II)، کمپلکس‌های تک هسته‌ای $[\text{Co}(\text{H}_2L^2)\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ ، دو هسته‌ای $[\text{Co}_2L^2\text{I}_2(\text{OCH}_3)]\text{I}$ و $[\text{Co}_2L^2\text{X}_2\text{OH}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) با پل‌های هیدروکسیلی و دو هسته‌ای $[\text{Zn}_2L^2\text{I}_2(\text{OCH}_3)]\text{I}$ و $[\text{Zn}_2L^2\text{X}_2(\text{OCH}_3)]_2 \cdot [\text{ZnX}_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) با پل‌های متوکسی سنتز شدند. به منظور تعیین محیط کوئوردیناسیون این کمپلکس‌ها طیف‌سنجی‌های FT-IR ، UV-Vis ، آنالیز عنصری، بررسی‌های هدایت‌سنجی و پراش پرتو- X مورد استفاده قرار گرفتند. بر اساس این مطالعات محیط کوئوردیناسیون کبالت و روی چهار وجهی می‌باشد و مطالعه رفتار مغناطیسی کمپلکس‌های کبالت نشان‌دهنده برهم کنش آنتی فرومغناطیس در کمپلکس‌های $[\text{Co}_2L^2\text{Br}_2\text{OH}]\text{Br}$ و $[\text{Co}_2L^2\text{I}_2\text{OH}]\text{I}$ می‌باشد. مطالعات الکتروشیمیایی کمپلکس‌های کبالت و روی حاصل از لیگاند ماکروسیکل L^2 نشان می‌دهد که کمپلکس‌های روی فعالیت الکتروشیمیایی نداشته و کمپلکس $[\text{Co}_2L^2\text{I}_2\text{OH}]\text{I}$ ، که دارای یون‌های یدید نرم می‌باشد نسبت به کمپلکس‌های $[\text{Co}(\text{H}_2L^2)\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ و $[\text{Co}_2L^2\text{Br}_2\text{OH}]\text{Br}$ راحت‌تر اکسید می‌شود.

بخش اول

بررسی منابع

۱-۱	مقدمه.....	۱
۲-۱	ماکروسیکل.....	۲
۱-۲-۱	سنتز ماکروسیکل های شیف باز در حضور یون فلزی بعنوان تمپلت.....	۲
۲-۲-۱	مثال هایی از سنتز ماکروسیکل های [۲+۲] به روش استفاده از اثر تمپلت.....	۵
۱-۲-۲-۱	ماکروسیکل های دو هسته ای [۲+۲] متقارن و جور هسته.....	۵
۲-۲-۲-۱	ماکروسیکل های دو هسته ای [۲+۲] نامتقارن و ناجور هسته.....	۹
۳-۲-۱	سنتز ماکروسیکل های شیف باز بدون حضور یون فلزی.....	۱۱
۱-۳-۲-۱	مثال هایی از سنتز ماکروسیکل های [۲+۲] به روش غیر تمپلنتی.....	۱۲
۳-۱	اهمیت بیوشیمیایی ماکروسیکل های دو هسته ای.....	۱۴
۴-۱	خودتجمعی (self-assembly) در ماکروسیکل های دو هسته ای.....	۲۱
۱-۴-۱	خودتجمعی کمپلکس های دو هسته ای ماکروسیکل های پلی آز.....	۲۲
۲-۴-۱	خودتجمعی کمپلکس های دو هسته ای روی ماکروسیکل های دارای پل	
۲۴	فنوکسید با لیگاندهای آلی دو عاملی خطی.....	۲۴
۳-۴-۱	خودتجمعی کمپلکس های دو هسته ای روی ماکروسیکل های دارای پل	
۲۵	فنوکسید با استفاده از لیگاندهای آلی دو عاملی هترو.....	۲۵
۴-۴-۱	خودتجمعی کمپلکس های دو هسته ای روی ماکروسیکل های دارای پل	
۲۷	فنوکسید با لیگاندهای آلی تک عاملی.....	۲۷
۵-۱	هدف از کار تحقیقاتی.....	۲۸

بخش دوم

مواد و روش ها

۱-۲	دستگاه ها، تجهیزات و مواد استفاده شده.....	۳۰
۲-۲	سنتز مواد.....	۳۱

۳-۲	مطالعات حساسیت پذیری مغناطیسی کمپلکس های کبات.....	۳۷
۴-۲	مطالعات ولتامتری چرخه ای.....	۳۷
۵-۲	کریستالوگرافی با اشعه X.....	۳۷

بخش سوم

نتایج و بحث

۱-۳	سنتز و شناسایی کمپلکس های مس (I) با لیگاند ماکروسیکلی L^1	۴۰
۱-۱-۳	ساختار مولکولی و بلوری کمپلکس های $Cu_2L^1X_2$ ($X = Cl^-, Br^-, I^-$).....	۶۰
۲-۱-۳	ساختار مولکولی و بلوری کمپلکس $[Cu_2L^1(SCN)_2]$	۸۰
۳-۱-۳	ساختار مولکولی و بلوری کمپلکس $[Cu_2L^1(SCN)_{1.86}I_{0.14}]$	۸۶
۲-۳	سنتز و شناسایی لیگاند L^2	۹۴
۱-۲-۳	سنتز و شناسایی کمپلکس $[Co(H_2L^2)Cl_2]Cl_2$ ، نمک $L^2 \cdot 4HCl \cdot 2H_2O$ و.....	
۱۰۷	کمپلکس های $[Co_2L^2X_2OH]X$ ($X = Br, I$).....	
۲-۲-۳	ساختار مولکولی و بلوری نمک $L^2 \cdot 4HCl \cdot 2H_2O$	۱۲۱
۳-۲-۳	ساختار مولکولی و بلوری کمپلکس $[Co(H_2L^2)Cl_2]Cl_2$	۱۲۸
۴-۲-۳	ساختار مولکولی و بلوری کمپلکس $[Co_2L^2I_2OH]$	۱۴۱
۵-۲-۳	حساسیت پذیری مغناطیسی کمپلکس های $[Co(H_2L^2)Cl_2]Cl_2$	
۱۵۲	$[Co_2L^2I_2OH]I$ و $[Co_2L^2Br_2OH]Br$	
۶-۲-۳	سنتز و شناسایی کمپلکس های $[Zn_2L^2X_2(OCH_3)]_2 \cdot [ZnX_4] \cdot 2CH_3OH$ و.....	
۱۵۵	$[Zn_2L^2I_2(OCH_3)]I$ ($X = Cl, Br$).....	
۷-۲-۳	ساختار مولکولی و بلوری کمپلکس.....	
۱۶۱	$[Zn_2L^2Br_2(OCH_3)]_2 \cdot [ZnBr_4] \cdot 2CH_3OH$	
۳-۳	رفتار الکتروشیمیایی کمپلکس ها.....	۱۷۷
۴-۳	نتیجه گیری.....	۱۸۴
۵-۳	پیشنهادات.....	۱۸۸
۶-۳	منابع.....	۱۸۹

بخش اول

بررسی منابع

علاقه به بررسی و طراحی کمپلکس‌های فلزی دو هسته‌ای اولین بار در سال ۱۹۷۰ آغاز شد و اصطلاح لیگاند دو هسته‌ای توسط آقای رابسون^۱ برای لیگاندهای چند دندانه‌ای که توانایی اتصال به دو یون فلزی را در مجاورت هم داشتند به کار گرفته شد به طوری که اگر یون‌های فلزی به کار گرفته شده یکسان بودند عبارت کمپلکس‌های فلزی دو هسته‌ای جور هسته^۲ و اگر یون‌های فلزی متفاوت بودند اصطلاح کمپلکس‌های فلزی دو هسته‌ای ناجور هسته^۳ برای نامیدن کمپلکس‌ها استفاده شد [۴-۱].

تمایل به مطالعه چنین ترکیباتی دلایل زیادی می‌تواند داشته باشد. دو مرکز فلزی نگه داشته شده در فاصله نه چندان دور می‌توانند با هم برهم کنش داشته باشند که این اغلب در خواص مغناطیسی (ممان مغناطیسی یا EPR) یا در خواص الکتروشیمیایی آنها منعکس می‌شود. مطالعه چنین ترکیباتی از دیدگاه بیوشیمی معدنی نیز مهم می‌باشد، چون دو مرکز فلزی نگه داشته شده در یک فاصله معین، امکان اتصال و بنابراین شناسایی یا فعالسازی مولکول سبستریت را دارند. از این نظر آنها می‌توانند به عنوان مدل‌های قابل مقایسه با سیستم‌های متالوبیوسایت (متالوپروتئین‌ها) مانند هموسیانین، سوپراکسید دیسموتاز یا اوره‌آز و برای مطالعه رابطه واکنش‌پذیری و ساختار استفاده شوند. همچنین با شناسایی مراکز دو هسته‌ای با هسته‌های غیر یکسان در اسید فسفاتاز، پروتئین فسفاتاز و کلسینورین، مشابه‌سازی کمپلکس‌های مدل با استفاده از لیگاندهای نامتقارن که می‌توانند دو مرکز فلزی غیریکسان را در فاصله تقریباً نزدیک نگه دارند از موضوع‌های مورد بحث می‌باشد، و از آنجائیکه ماکروسیکل‌ها نسبت به لیگاندهای زنجیر باز صلب‌تر هستند و اجازه ثابت کردن فاصله بین دو مرکز فلزی را می‌دهند اغلب برای این هدف انتخاب می‌شوند [۴ - ۹].

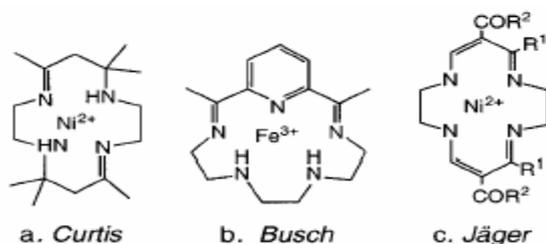
1 -Robson
2-homodiniclear
3 -heterodiniclear

۲-۱ ماکروسیکل

یک ماکروسیکل به صورت یک مولکول حلقوی که دارای سه یا تعداد بیشتری اتم‌های دهنده در یک حلقه حداقل نه اتمی می‌باشد تعریف می‌شود. تا سال ۱۹۶۰ فقط فتالوسیانین‌ها، سیکلام (۱،۴،۸-تتراآزاتراسیکلودکان) و پلی‌اترها، شناخته شده بودند. سپس گستره وسیعی از لیگاندهای ماکروسیکلی توسط روش‌های تمپل‌تی و غیر تمپل‌تی ساخته شد و منجر به مطالعه سیستماتیک ماکروسیکل‌ها و کمپلکس‌های فلزی آنها شد.

۱-۲-۱ سنتز ماکروسیکل‌های شیف باز در حضور یون فلزی بعنوان تمپل

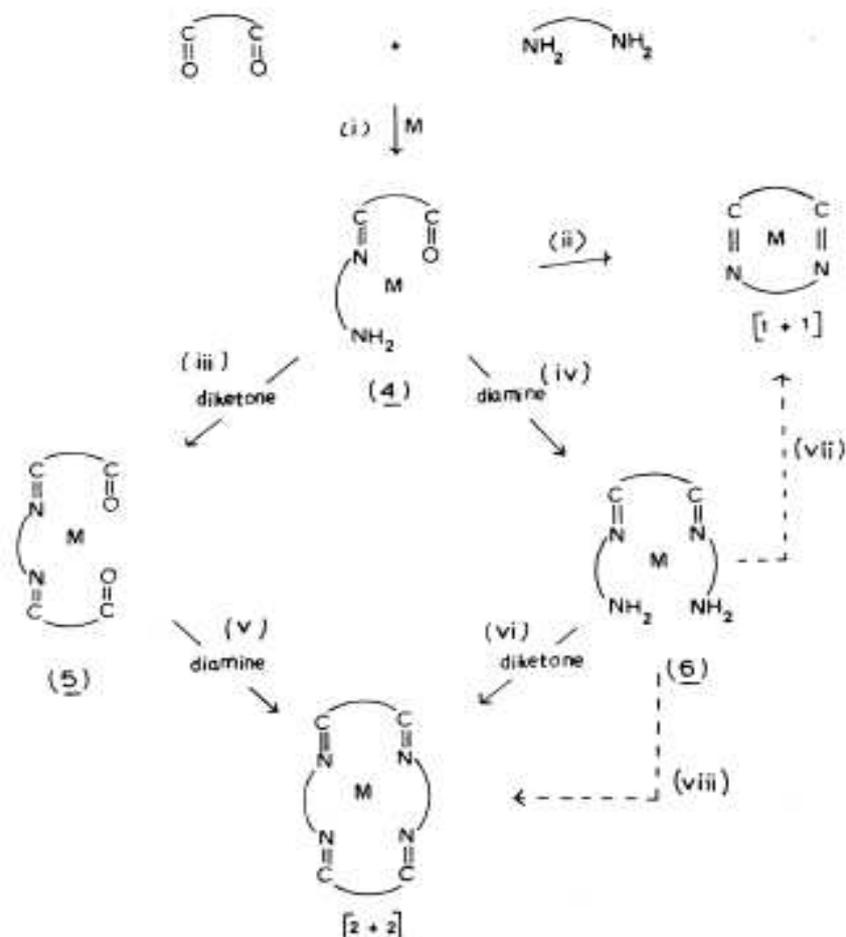
ماکروسیکل‌ها در توسعه شیمی کئوردیناسیون مدرن، نقش مهمی را بازی کرده‌اند و درک شیمی کمپلکس‌های این لیگاندها، کاربردهای مهمی را در مطالعات شیمیایی و بیوشیمیایی به همراه دارد. اولین مثال از ماکروسیکل‌های شامل اتصالات شیف باز از کارهای کرتیس^۱ بود و از تراکم استن با کمپلکس-های نیکل (II) اتیلن دی‌آمین بدست آمد. در سال ۱۹۶۴ کوری^۲ و بوش^۳ از تراکم ۲ و ۶-دی‌استیل پیریدین با تری اتیلن تتراآمین به روش تمپل‌تی برای تهیه کمپلکس‌های آهن (III)، یک ماکروسیکل پنتا آزا دی‌ایمینو گزارش کردند و جگر^۴ نشان داد که واکنش کمپلکس‌های β -کتو ایمیناتو با ۲،۱-دی‌ایمینواتان منجر به تهیه کمپلکس‌های فلزی یک ماکروسیکل تتراآزا دی‌ایمینو می‌شود (شکل ۱-۱) [۱۰].



شکل ۱-۱

- 1 - Curtis
- 2 - Curry
- 3 - Busch
- 4 - Jager

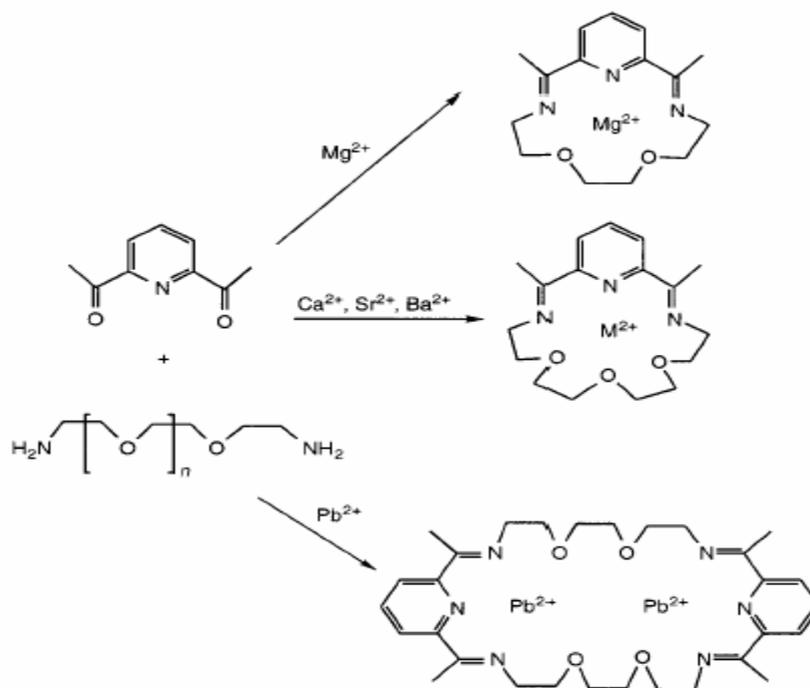
در همهٔ این مثال‌ها، محصول به صورت کمپلکس فلزی بدست می‌آید و کنوردینه شدن اتم‌های دهنده به یون فلزی باعث می‌شود، مراکز واکنش‌پذیر جزء اول در کنفورماسیون صحیح و مناسبی برای واکنش با جزء دوم نگه داشته شوند. همانطوری که در شمای ۱-۱ آورده شده است وقتی که اتم‌های دهنده، از طریق کیلیت، به مرکز فلزی متصل می‌شوند، محل‌های واکنش‌پذیر در فضا کنار هم جمع شده و حلقه بسته می‌شود [۱۱].



شمای ۱-۱

تقریباً از دهه ۱۹۶۰ به بعد سنتز ماکروسیکل‌های شیف باز توجه خاصی را بخود جلب نموده و گستره وسیعی از ماکروسیکل‌های شیف باز از واکنش‌های $[1+1]$ و $[2+2]$ ، که شامل تراکم یک

دی کربونیل با یک دی آمین و دو دی کربونیل با دو دی آمین می باشند ساخته شده اند. ماکروسیکل هایی که دارای گروه های آروماتیک با دهنده های اکسیژنی و یا نیتروژنی می باشند، اساساً با استفاده از اثر تمپلت سنتز می شوند. در این روش اندازه یون فلزی و نرمی و سختی یون های فلزی بکار رفته بعنوان تمپلت، باید متناسب با حفره ماکروسیکل مورد نظر باشد. ناهماهنگی بین اندازه یون فلزی و حفره کوئوردیناسیون سبب می شود واکنش تمپلت انجام نشود و یا ماکروسیکل با اندازه حلقه متفاوت از آنچه مورد انتظار است تشکیل شود. همانطور که در شمای ۱-۲ ملاحظه می شود، کاتیون های فلزی مناسب، تشکیل تراکم های ۱:۱ یا ۲:۲ را ممکن می سازند بطوریکه کاتیون های بزرگتر Ca^{2+} ، Sr^{2+} و Ba^{2+} کمپلکس های لیگاند شش دندانه ای مشتق از ۱۱،۱-دی ایمینو -۳،۶،۹-تری اکسادکان را تشکیل می دهند اما کاتیون کوچکتر Mg^{2+} منجر به تشکیل کمپلکس از لیگاند پنج دندانه ای مشتق از ۸،۱-دی آمینو -۳،۶-دی اکساکتان می شود و در حضور Pb^{2+} به عنوان تمپلت کمپلکس دو هسته ای تراکمی [2+2] حاصل می شود. بنابراین با تغییر دی کربونیل، ۱،n-دی آمین و تمپلت یون فلزی، گستره وسیعی از شیف بازهای تتراایمینی دو هسته ای می توانند تهیه شوند [۱۲-۱۵].

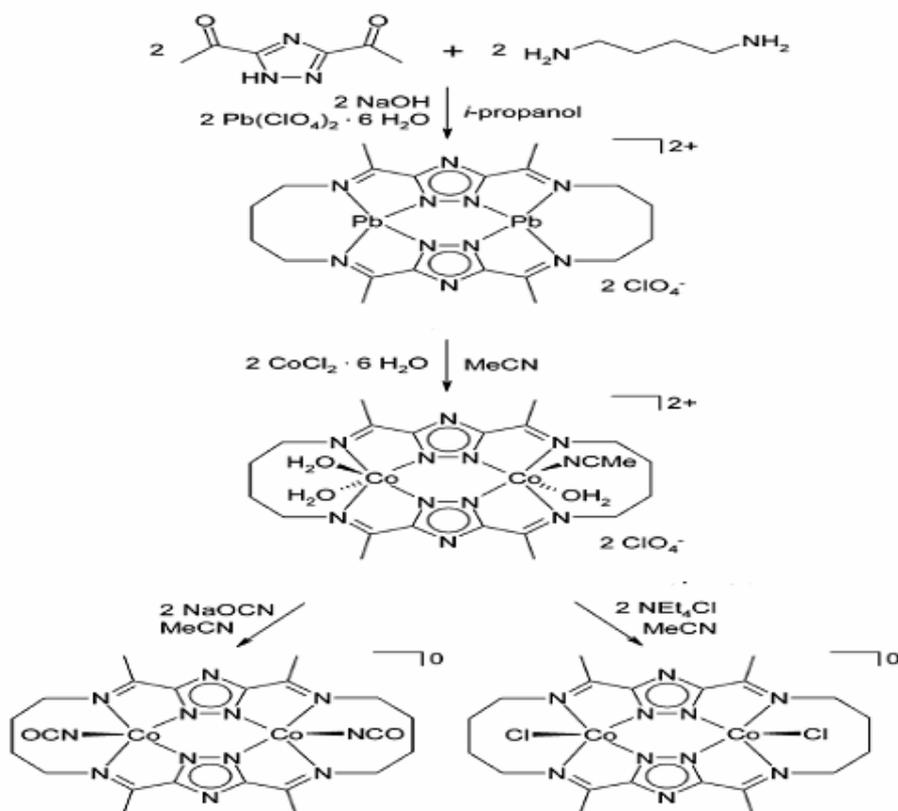


شمای ۱-۲

۲-۲-۱ مثال‌هایی از سنتز ماکروسیکل‌های [۲+۲] به روش استفاده از اثر تمپلت

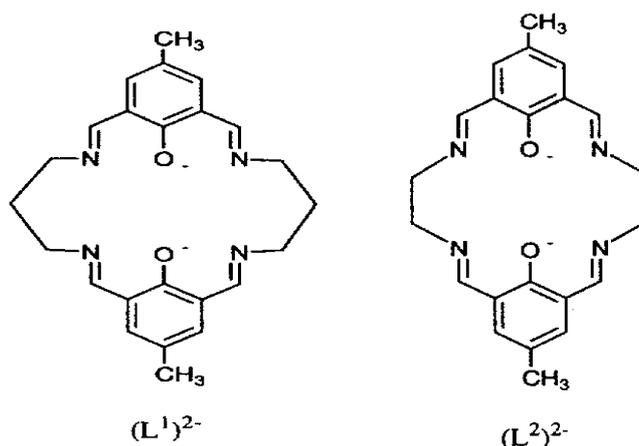
۱-۲-۲-۱ ماکروسیکل‌های دو هسته‌ای [2+2] متقارن و جور هسته

واکنش ۵،۳- دی استیل -۱-۲،۴-تری آزول با دی آمین‌های مختلف در حضور Pb^{2+} شیف بازهای حلقوی [۲+۲] را با بازده بالا به دست می‌دهد. در شمای ۱-۳، واکنش ۵،۳- دی استیل -۱-۲،۴-تری آزول با ۴،۱- دی آمینو بوتان آورده شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود جابجایی یون فلز Pb^{2+} منجر به تشکیل کمپلکس‌های دی کبالت می‌شود. در این کمپلکس‌های دی کبالت، فاصله یون‌های کبالت بین ۴/۳۸-۴/۱۹ Å بوده و مقادیر J -۲- کوچک نشانگر کوپل آنتی فرومغناطیس ضعیف بین دو مرکز فلزی می‌باشد [۱۶].



شمای ۱-۳

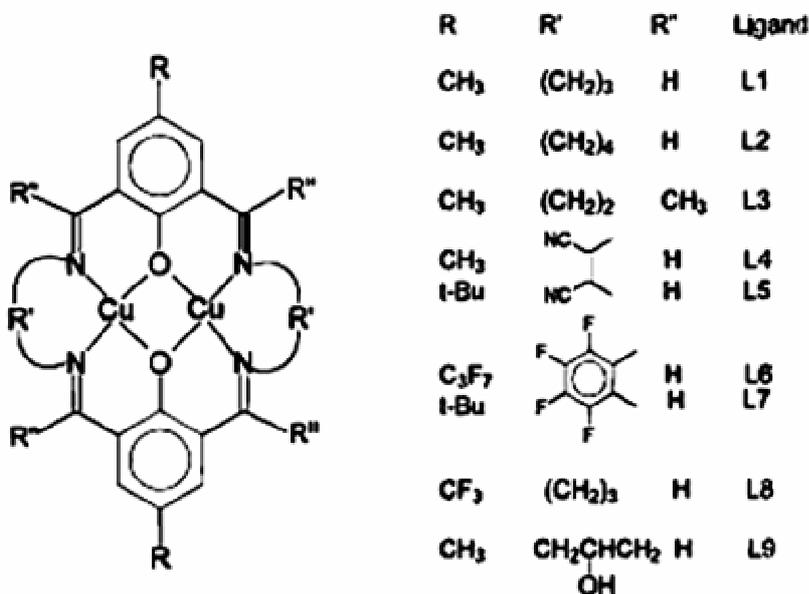
همچنین سنتز ماکروسیکل‌های دو هسته‌ای دارای پل فنوکسید از واکنش ۶،۲-دی فرمیل -۴-متیل فنل با ۳،۱-دی‌آمینو پروپان و یون فلزی توسط پیلکینگتون^۱ و رابسون^۲ برای اولین بار در سال ۱۹۷۰ انجام شد. و برای تهیه گستره وسیعی از کمپلکس‌های دو هسته‌ای از $(L^1)^{2-}$ (شکل ۱-۲) و ماکروسیکل‌های متقارن مشابه مورد استفاده قرار گرفت. حفره N_2O_2 لیگاند $(L^1)^{2-}$ دارای اندازه مناسبی برای جای دادن گستره وسیعی از یون‌های فلزی می‌باشد. ماکروسیکل مشابه $(L^2)^{2-}$ (شکل ۱-۲) کوچکترین عضو این خانواده از ماکروسیکل‌های متقارن می‌باشد و می‌تواند یون‌های کوچک $Cu(II)$ و $Ni(II)$ را در خود جای دهد [۱].



شکل ۱-۲

کمپلکس‌های مس این نوع لیگاندها که از تراکم دی‌فرمیل فنل‌ها و دی‌آمین‌های متفاوت در حضور یون مس تشکیل می‌شوند، در شکل ۱-۳ آورده شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود این کمپلکس‌ها دارای دو اتم اکسیژن هستند که پل بین دو مرکز مس بوده و سیستم‌های مناسبی برای امتحان جفت شدن از طریق اکسیژن فنوکسید می‌باشند [۱۷].

1 - Pilkington
2 - Robson

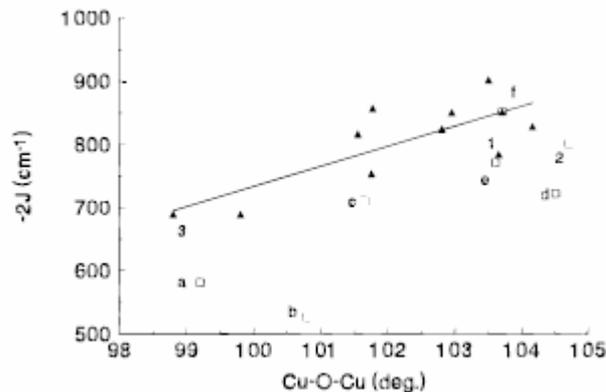


شکل ۱-۳

ممان مغناطیسی در دمای اتاق برای کمپلکس‌های لیگاندهای L₁، L₂ و L₃ به ترتیب $\mu_{eF} = 0.51$ ، $\mu_{eF} = 0.5$ و $\mu_{eF} = 0.67$ می‌باشد، که نشانگر کوپلاژ آنتی فرومغناطیس قوی در این کمپلکس‌ها می‌باشد. برای کمپلکس‌های لیگاندهای L₄ و L₅ ممان‌های مغناطیس بیشتر بوده (1.05 و $\mu_{eF} = 0.99$) و مقادیر $-2J$ برای این کمپلکس‌ها از مقادیر مشاهده شده برای کمپلکس‌های لیگاندهای L₁، L₂ و L₃ کوچکتر است، اما هنوز کوپلاژ آنتی فرومغناطیس نشان می‌دهند.

در همه این موارد زوایای Cu-O-Cu در گستره $90^\circ - 100^\circ - 98^\circ$ بوده و مولکول‌ها تقریباً مسطح هستند، و کاهش در مقدار $-2J$ برای کمپلکس‌های L₄ و L₅ نسبت به L₃ مربوط به ساختار نبوده و ناشی از اختلال الکترونی ایجاد شده توسط گروه‌های سیانو الکترون کشنده می‌باشد.

منحنی داده‌های ساختاری و مغناطیسی برای این کمپلکس‌های دو هسته‌ای تقریباً مسطح با زنجیرهای دو، سه و چهار اتمی بین مراکز دهنده نیتروژن آزومتین که فاقد اختلالات الکترونی ایجاد شده توسط گروه‌های الکترون کشنده هستند در شکل ۱-۴ آورده شده است. از آنجائیکه هیچ اختلال ساختاری یا الکترونی که انتظار می‌رود روی جفت شدن کمپلکس‌ها اثر بگذارد وجود ندارد، زاویه پل فنوکسید فاکتور عمده‌ای برای کنترل جفت شدن اسپین می‌باشد.



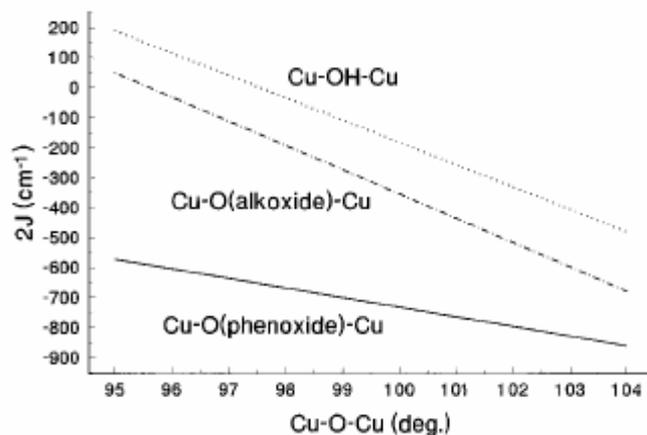
شکل ۱-۴

با استفاده از این ارتباط خطی بین $-2j$ و زاویه Cu-O-Cu معادله زیر بدست می‌آید

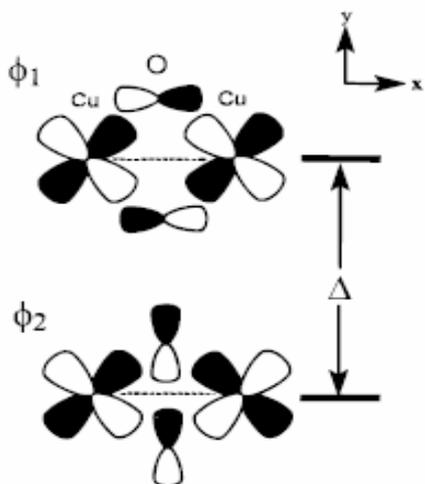
$$-2j = 31.95\alpha - 2462\text{cm}^{-1}$$

که α : زاویه Cu-O-Cu می‌باشد.

همچنین شکل ۱-۵ منحنی تغییرات $-2j$ (انتگرال تبادلی) در مقابل زاویه Cu-O-Cu را برای سه کمپلکس دو هسته‌ای شامل پل‌های متفاوت نشان می‌دهد همانطور که ملاحظه می‌شود مقدار $-2j$ برای کمپلکس شامل پل فنوکسید از مقادیر $-2j$ برای کمپلکس‌های شامل پل‌های هیدروکسید و الکوکسید بسیار بزرگتر است. این مشاهده مربوط به جایگزین شدن هیدروژن هیدروکسید با گروه الکترون‌گاتیوتر در کمپلکس شامل پل فنوکسید می‌باشد. با جایگزین کردن گروه الکترون‌گاتیوتر دانسیته الکترونی روی اکسیژن پل کاهش یافته، سبب می‌شود اوربیتال مولکولی $3d_{xy}/2p_y$ کمتر ضد پیوندی شود، و شکاف انرژی بین دو اوربیتال مولکولی (ϕ_1 و ϕ_2) افزایش یابد که محاسبات نیمه کمی نیز چنین اثری را نشان می‌دهند (شکل ۱-۶).



شکل ۵-۱

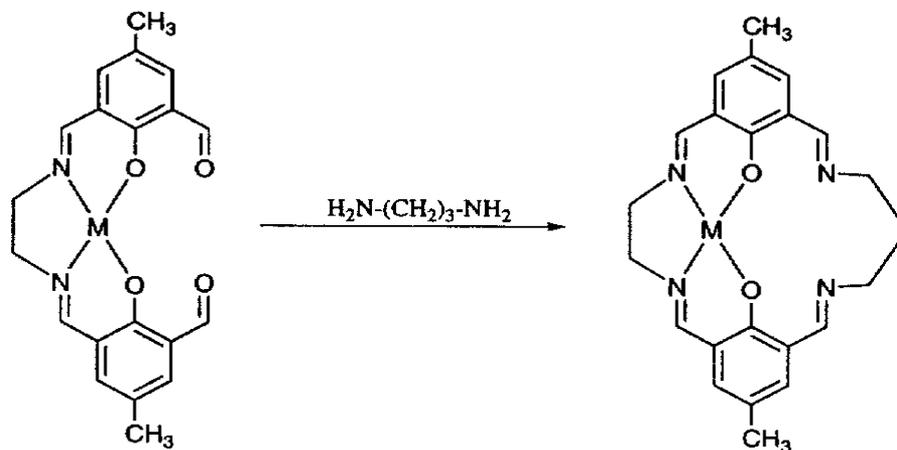


شکل ۶-۱

۱-۲-۲-۲-۲ ماکروسیکل‌های دو هسته‌ای [2+2] نامتقارن و ناجور هسته

در تهیه اولین سری کمپلکس‌های دو هسته‌ای با هسته‌های غیریکسان از یک روش سنتز عمومی استفاده شد، به این صورت که، ابتدا کمپلکس تک هسته‌ای (M=Cu(II), Ni(II)) [ML] از واکنش کمپلکس نیکل یا مس (N و -N اتیلن دی (۳- فرمیل -۵- میتل سالیسیلیدین آمینات) سنتز شده با مقدار هم مولار از ۳،۱-دی‌آمینوپروپان بدست آمد. این کمپلکس تک هسته‌ای با گرفتن یون فلزی دوم منجر به تشکیل کمپلکس دو هسته‌ای با هسته‌های غیریکسان شد. همچنین در این واکنش مرحله‌ای، یک یون فلز واسطه در مرحله دوم حلقه‌زایی می‌تواند به کار برده شود (شما ۱-۴)، که یون فلزی دوم به

سایت O_4 اتصال می‌یابد تا با دی‌آمین حلقه‌زایی انجام شود. این روش توسط گاگن^۱ و همکارانش برای تهیه کمپلکس‌های دو هسته‌ای هترو $[Cu(II)M(II)]$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni$) انجام شده است [۱].



شمای ۴-۱

همچنین برای انجام این واکنش تمپلت از فلز $Pb(II)$ در مرحله دوم حلقه‌زایی استفاده شده است که جایگزینی $Pb(II)$ با یک فلز واسطه $M(II)$ منجر به تشکیل کمپلکس‌های دو هسته‌ای هترو می‌شود. این روش برای بدست آوردن ماکروسیکل‌های نامتقارن به صورتی که در شمای ۵-۱ نشان داده شده به کار می‌رود [۱۸ و ۱۹].



شمای ۵-۱

1 - Gagne