



دانشکده شیمی

جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

عنوان :

مطالعه اثر تشکیل حلقه‌های پنج‌تایی بر روی موقعیت هندسی کمپلکس‌های دوهسته‌ای
ناهمسان هسته کبالت(III)-نیکل(II) در لیگاندهای دوحفره‌ای

استاد راهنما :

دکتر حمید گلچوبیان

استاد مشاور :

دکتر عباس اسلامی

ارائه دهنده :

پریسا غلام‌نژاد

مکان :

آمفی تئاتر دانشکده شیمی

زمان :

۸۸/۶/۱۶

ساعت ۱۰ صبح

چکیده

کمپلکس دو فلزی ناهمسان هسته Co(III)-Ni(II) با لیگاند دوحفره‌ای دارای جایگاه شش (N_4O_2) و پنج کوردینه (N_3O_2) با استفاده از روش مرحله به مرحله سنتز شد. این مراحل شامل سنتز کمپلکس غیرحلقوی تک-فلزی کبالت(II) و تبدیل آن به کمپلکس درشت‌حلقه تک‌فلزی کبالت(III) می‌باشد که حفره پنج کوردینه آن توسط دو پروتون اشغال شده است. در مرحله آخر با معرفی یون فلزی دوم به کمپلکس تک‌فلزی کبالت(II)، کمپلکس دوفلزی ناهمسان هسته بدست می‌آید. کمپلکس‌های تک‌فلزی و دوفلزی سنتز شده توسط روش‌هایی مانند طیف‌بینی IR و NMR و همچنین طیف جذب الکترونی و ولتامتری چرخه‌ای و هدایت‌سنجی و تجزیه-عنصری مورد شناسایی قرار گرفتند. مطالعات انجام شده تقارن هندسی مورد انتظار C_2 که در آن یون کبالت(III) در کمپلکس تک‌فلزی ایمنی و آمینی در حفره N_4O_2 قرار گرفته و حلقه‌های پیریدینی بصورت ترانس در دو سمت صفحه مولکولی قرار دارند را تأیید نمود. انتظار می‌رود در کمپلکس دوهسته‌ای $Co^{III}-Ni^{II}$ دو حلقه پیریدینی ساختار ترانس خود را حفظ کرده باشند. همچنین یون Ni(II) در جایگاه چهار کوردینه قرار گرفته و ساختاری مسطح مربع داشته و علاوه بر اکسیژن‌های فنولی به نیتروژن‌های آمینی و ایمنی نیز متصل است. نتایج تجزیه‌عنصری، سنتز $[Co^{II}L^2(H_2)](ClO_4)_2$ را تأیید کرد. اما در مورد $[Co^{III}L^3(H_2)](ClO_4)_3$ و $[Co^{III}L^3Ni^{II}](ClO_4)_3$ نتایج تجربی مطابق انتظار ما نبود. اظهار نظر قطعی در مورد ترکیب‌های $[Co^{III}L^2Ni^{II}](ClO_4)_2$ و $[Co^{III}L^3Ni^{II}](ClO_4)_3$ به دلیل عدم دسترسی به بلور این کمپلکس‌ها و در نتیجه بررسی پراش پرتو X، با تردید همراه است.

واژه کلیدی :

لیگاند دوحفره‌ای، کمپلکس غیرحلقوی تک‌فلزی، کمپلکس درشت‌حلقه، کمپلکس کبالت، کمپلکس دوفلزی ناهمسان هسته.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول - مقدمه و تئوری	
۱-۱-۱- ترکیبات درشت حلقه	۱
۱-۲-۱- سنتز کمپلکس های دوهسته ای	۴
۱-۲-۱- کمپلکس های دوهسته ای همسان	۴
۲-۲-۱- کمپلکس های دوهسته ای ناهمسان	۷
۳-۱- خواص فیزیکی کمپلکس های دوهسته ای	۱۴
۴-۱- هدف از تحقیق	۱۵
فصل دوم - بخش تجربی	
۱-۲-۱- دستگاه های مورد استفاده	۱۷
۱-۱-۲- دستگاه های طیف سنجی	۱۷
۱-۱-۱-۲- طیف سنجی IR	۱۷
۲-۱-۱-۲- طیف سنجی UV-VIS	۱۸
۳-۱-۱-۲- طیف سنجی $^1\text{H-NMR}$	۱۸
۲-۱-۲- دستگاه هدایت سنج	۱۸
۳-۱-۲- دستگاه تجزیه عنصری C.H.N	۱۹
۴-۱-۲- دستگاه X-Ray	۱۹
۵-۱-۲- دستگاه ولتامتری چرخه ای	۲۱
۲-۲- مواد شیمیایی	۲۱
۳-۲- خالص سازی مواد	۲۲
۱-۳-۲- خالص سازی اتیلن دی آمین	۲۲
۲-۳-۲- خالص سازی اتانل	۲۲

- ۲۲..... ۳-۳-۲- خالص سازی متانل
- ۲۲..... ۴-۲- سنتز ترکیبات
- ۲۲..... ۱-۴-۲- سنتز لیگاند N,N -دی پیریدیل اتیلن دی آمین (ترکیب شماره ۱)
- ۲۳..... ۲-۴-۲- سنتز لیگاند دی آلدئید L^1 (ترکیب های شماره ۲ و ۳)
- ۲۵..... ۳-۴-۲- سنتز کمپلکس تک فلزی آلدئیدی $Co^{II}L^1$ (ترکیب شماره ۴)
- ۲۶..... ۴-۴-۲- سنتز کمپلکس حلقوی ایمنی تک فلزی $[Co^{II}L^2(H_2)](ClO_4)_2$ (ترکیب شماره ۵)
- ۲۸..... ۵-۴-۲- سنتز کمپلکس حلقوی آمینی تک فلزی $[Co^{III}L^3(H_2)](ClO_4)_2$ (ترکیب شماره ۶)
- ۲۹..... ۶-۴-۲- سنتز کمپلکس حلقوی آمینی تک فلزی $[Co^{III}L^3(H_2)](ClO_4)_2PF_6$ (ترکیب ۷)
- ۳۰..... ۷-۴-۲- سنتز کمپلکس حلقوی آمینی تک فلزی $[Co^{III}L^3(H_2)](ClO_4)_3$ (ترکیب ۸)
- ۳۱..... ۸-۴-۲- سنتز کمپلکس های حلقوی ایمنی و آمینی دو فلزی
- ۳۱..... ۱-۸-۴-۲- سنتز کمپلکس حلقوی آمینی $[Co^{III}L^3Ni^{II}](ClO_4)_3$ (ترکیب شماره ۹)
- ۳۲..... ۲-۸-۴-۲- سنتز کمپلکس حلقوی ایمنی $[Co^{II}L^2Ni^{II}](ClO_4)_2$ (ترکیب شماره ۱۰)

فصل سوم- بحث و نتیجه گیری

- ۳۴..... ۱-۳- کمپلکس های درشت حلقه
- ۳۴..... ۱-۱-۳- لیگاند آلدئیدی (ترکیب های شماره ۲ و ۳)
- ۳۵..... ۲-۱-۳- کمپلکس های تک هسته ای
- ۳۵..... ۱-۲-۱-۳- کمپلکس آلدئیدی (ترکیب شماره ۴)
- ۴۳..... ۲-۲-۱-۳- کمپلکس حلقوی تک هسته ای ایمنی (ترکیب شماره ۵)
- ۴۵..... ۳-۲-۱-۳- کمپلکس حلقوی تک هسته ای آمینی (ترکیب شماره ۶)
- ۴۶..... ۴-۲-۱-۳- کمپلکس حلقوی آمینی کبالت (III) (ترکیب شماره ۷ و ۸)
- ۴۸..... ۳-۱-۳- کمپلکس های دو هسته ای
- ۴۸..... ۱-۳-۱-۳- کمپلکس حلقوی آمینی دو هسته ای (ترکیب شماره ۹)
- ۴۹..... ۲-۳-۱-۳- کمپلکس حلقوی ایمنی دو هسته ای (ترکیب شماره ۱۰)

۵۰.....	۲-۳- مطالعه کمپلکس ها
۵۰.....	۳-۲-۱- الکتروشیمی
۵۲.....	۳-۲-۲- UV-Vis
۵۴.....	۳-۳- نتیجه گیری
۵۶.....	۳-۳- پیشنهاداتی برای کارهای آینده

پیوست ها

۵۷.....	۱- پیوست جدول مربوط به طول و زوایای پیوندی
۵۹.....	۲- پیوست طیف IR ترکیبات
۶۸.....	۳- پیوست طیف NMR ترکیبات
۷۱.....	۴- پیوست طیف UV-VIS ترکیبات
۷۶.....	۵- پیوست طیف CV ترکیبات
۸۲.....	منابع و مراجع

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۳.....	شکل ۱-۱- لیگاند حلقوی بزرگ دوهسته‌ای
۴.....	شکل ۲-۱- کمپلکس دوهسته‌ای همسان
۸.....	شکل ۳-۱- کمپلکس دوهسته‌ای ناهمسان
۹.....	شکل ۴-۱- درشت حلقه دو فلزی با پایه فنولی.....
۱۶.....	شکل ۵-۱- کمپلکس درشت حلقه دوهسته‌ای ناهمسان
۲۳.....	شکل ۱-۲- لیگاند N,N -دی پیریدیل اتیلن دی آمین (ترکیب شماره ۱)
۲۵.....	شکل ۲-۲- لیگاند دی آلدئید L^1
۲۶.....	شکل ۳-۲- کمپلکس تک فلزی $Co^{II}L^1$ (ترکیب ۴)
۲۷.....	شکل ۴-۲- کمپلکس ایمنی $Co^{II}L^2(H_2)(ClO_4)_2$ (ترکیب شماره ۵)
۲۹.....	شکل ۵-۲- کمپلکس آمینی تک فلزی $[Co^{II}L^3(H_2)](ClO_4)_2$ (ترکیب شماره ۶)
۳۱.....	شکل ۶-۲- کمپلکس آمینی تک فلزی $[Co^{III}L^3(H_2)](ClO_4)_3$ (ترکیب ۸)
۳۲.....	شکل ۷-۲- کمپلکس آمینی دو فلزی $Co^{III}-Ni^{II}$
۳۷.....	شکل ۱-۳- کمپلکس آلدئیدی ترانس پیریدین، سیس فنولات
۳۷.....	شکل ۲-۳- کمپلکس آلدئیدی سیس پیریدین، ترانس فنولات
۳۸.....	شکل ۳-۳- کمپلکس آلدئیدی سیس پیریدین، سیس فنولات
۴۱.....	شکل ۴-۳- دو نما از ساختار مولکولی کمپلکس تک فلزی آلدئیدی $Co^{II}L^1$ (ترکیب شماره ۴) با احتمال ۵۰٪.....
۴۲.....	شکل ۵-۳- آرایش فشرده سلول واحد ترکیب ۴.....

لیست اصطلاحات به کار رفته

اصطلاحات تخصصی

ϵ	molar absorptivity
IR	infrared
CV	cyclic voltametry
NMR	nuclear magnetic resonance
ppm	part per million
UV	ultraviolet
Vis	visible
s	singlet
d	dublet
m	multiplet

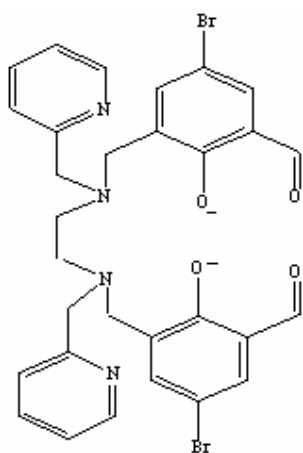
اصطلاحات مربوط به لیگاندها

L^1	aldehydic ligand
L^2	iminic ligand
L^3	aminic ligand
OAc	acetate

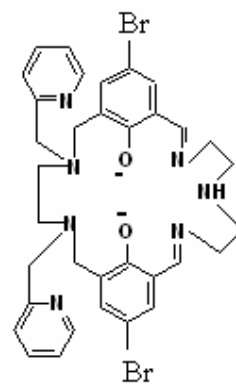
معرفی ترکیبات

لیگاندها و کمپلکسهایی که در این پروژه معرفی می‌شوند دارای ساختار زیر بوده و به ترتیبی که مشاهده

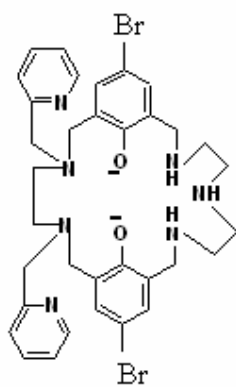
می‌شود نامگذاری می‌گردند.



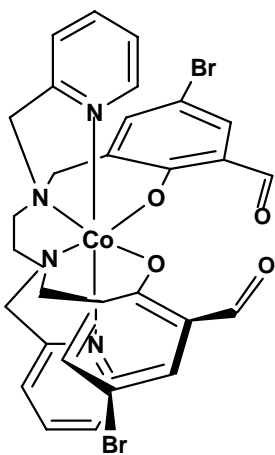
L¹



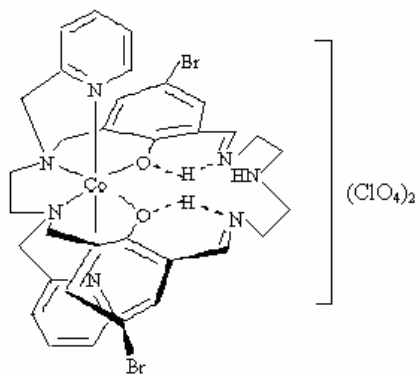
L²



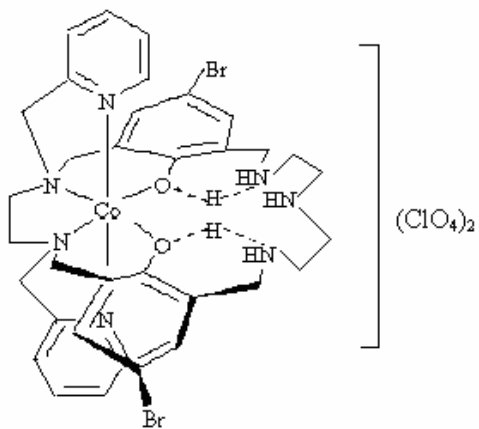
L³



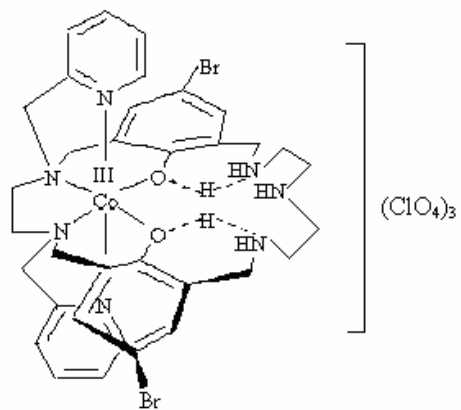
$\text{Co}^{\text{II}}\text{L}^1$



$[\text{Co}^{\text{II}}\text{L}^2(\text{H}_2)](\text{ClO}_4)_2$



$[\text{Co}^{\text{II}}\text{L}^3(\text{H}_2)](\text{ClO}_4)_2$



$[\text{Co}^{\text{III}}\text{L}^3(\text{H}_2)](\text{ClO}_4)_3$

فهرست طرح‌ها

عنوان	صفحه
طرح ۱-۱- سنتز الگو کمپلکس‌های دوهسته‌ای همسان	۵
طرح ۱-۲- سنتز کمپلکس‌های حلقوی بزرگ دوهسته‌ای همسان با مس (II)	۶
طرح ۱-۳- سنتز کمپلکس‌های دوهسته‌ای همسان با لیگاند‌های حلقوی بزرگ با قابلیت انعطاف پذیری	۷
طرح ۱-۴- روش گگنه و اکاوا جهت سنتز کمپلکس‌های دوهسته‌ای ناهمسان	۱۱
طرح ۱-۵- روش اکاوا برای سنتز کمپلکس‌های دوهسته‌ای ناهمسان با اتصال‌های متفاوت N ₂ O ₂	۱۲
طرح ۱-۶- روش بوسنیچ برای تهیه کمپلکس‌های دوهسته‌ای ناهمسان با دو حفره ۴ و ۶ کئوردینه	۱۳
طرح ۳-۱- تهیه لیگاند دی‌آلدئید (ترکیب‌های شماره ۲ و ۳)	۳۵
طرح ۳-۲- تهیه کمپلکس آلدئیدی Co ^{II} L ¹ (ترکیب شماره ۴)	۳۶
طرح ۳-۳- سنتز کمپلکس ایمینی (ترکیب شماره ۵) از کمپلکس آلدئیدی (ترکیب شماره ۴)	۴۴
طرح ۳-۴- سنتز ایزومر دیگر کمپلکس ایمینی (ترکیب شماره ۵) از کمپلکس آلدئیدی	۴۴
طرح ۳-۵- سنتز کمپلکس تک‌هسته‌ای آمینی (ترکیب شماره ۶) از کمپلکس تک‌هسته‌ای ایمینی (ترکیب شماره ۵)	۴۶
طرح ۳-۶- سنتز کمپلکس تک‌هسته‌ای آمینی [Co ^{III} L ³ (H ₂)](ClO ₄) ₂ PF ₆ (ترکیب شماره ۷)	۴۷
طرح ۳-۷- سنتز کمپلکس تک‌هسته‌ای آمینی [Co ^{III} L ³ (H ₂)](ClO ₄) ₃ (ترکیب شماره ۸)	۴۸
طرح ۳-۸- سنتز کمپلکس دوفلزی Co(III)-Ni(II) (ترکیب شماره ۹)	۴۹
طرح ۳-۹- سنتز کمپلکس دوفلزی Co(II)-Ni(II) (ترکیب شماره ۱۰) از کمپلکس تک‌هسته‌ای ایمینی (ترکیب شماره ۵)	۵۰

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۲- داده‌های بلورشناسی مربوط به کمپلکس ۴	۱۹
جدول ۱-۳- مقادیر برخی طول پیوندها و زوایای انتخاب‌شده ترکیب شماره ۴	۴۳
جدول ۲-۳- پتانسیل‌های کاهش ترکیبات ۵ و ۶ و ۹	۵۱
جدول ۳-۳- مقادیر λ_{\max} و ϵ_{\max} کمپلکس ایمینی (ترکیب شماره ۵)	۵۲
جدول ۴-۳- مقادیر λ_{\max} و ϵ_{\max} کمپلکس آمینی (ترکیب شماره ۶)	۵۲
جدول ۵-۳- مقادیر λ_{\max} و ϵ_{\max} کمپلکس آمینی (ترکیب شماره ۸)	۵۳
جدول ۶-۳- مقادیر λ_{\max} و ϵ_{\max} کمپلکس $\text{Co}^{\text{III}}-\text{Ni}^{\text{II}}$ (ترکیب شماره ۹)	۵۳
جدول ۷-۳- مقادیر λ_{\max} و ϵ_{\max} کمپلکس $\text{Co}^{\text{II}}-\text{Ni}^{\text{II}}$ (ترکیب شماره ۱۰)	۵۳

۱- مقدمه و تئوری

۱-۱- ترکیبات درشت حلقه^۱

یک درشت حلقه در واقع یک مولکول بزرگ حلقوی با بیش از ۹ اتم می باشد که در حلقه آن حداقل سه اتم دهنده (کوردینه شونده) وجود داشته باشد [۱]. ترکیبات درشت حلقه بخصوص در سالهای اخیر بدلیل نقش مهمی که در فهم فرایندهای مولکولی در سیستمهای بیولوژیکی، علم مواد، کاتالیزورها، فعال سازی، پدیدههای انتقال و جداسازی و هیدرومتالوژی و غیره ایفا می کنند، بسیار مورد توجه قرار گرفته اند [۹-۲]. لیگندهای بسیاری جهت شبیه سازی عملکرد حامل های طبیعی در تشخیص و انتقال یون های فلزی خاص، یونها و یا مولکول های خنثی و همچنین فهم و شبیه سازی فعالیت کاتالیزگری آنزیم های فلزی و پروتئین ها طراحی شده- اند [۱۲-۵]. در این مطالعات ترکیبات شیف باز^۲ جهت اثبات نقش اتم های دهنده گوناگون، جایگاه نسبی آنها، تعداد و اندازه حلقه های کی لیت و انعطاف پذیری بطور گسترده ای مورد استفاده قرار گرفته اند [۱۲-۱۰].

¹ Macrocyclic

² Schiff base

تکامل تدریجی ترکیبات باز- شیف و تراکم باز- شیف حلقه‌ای [۱۳] منجر به معرفی درشت حلقه‌های دو حلقه‌ای حاصل از تراکم چندگانه تک مرحله‌ای [۹-۲] و همچنین افزایش تولید سیستم‌های کوردیناسیونی گردید [۱۴]. علاوه بر کاربرد چنین سیستم‌هایی در زمینه شناسایی مولکولی، کاتالیزورها، استفاده از این قفس- های مولکولی جهت تثبیت گونه‌های خاص محتمل است.

طبیعت و حالت اتم‌های دهنده در قفس ثابت ممکن است پایداری جایگاه اکسایش در یون فلزی کوردینه را افزایش داده و از گونه فعال محافظت کند. در نتیجه ترکیبی از این خواص سبب می‌شود که واکنش- های حساس به رطوبت در دمای اتاق و در معرض هوا انجام گیرد.

لیگاندهای درشت حلقه با بازوهای آویخته و کمپلکس‌های مربوطه نیز مورد توجه بسیار قرار گرفتند [۱۸-۱۵]. بازوهای با جایگاه دهنده چندنیتروزنی و چنداکسیژنی جهت بهبود خواص کمپلکس‌ها نسبت به انواع قبلی به لیگاندهای درشت حلقه اضافه شدند [۲۱-۱۹].

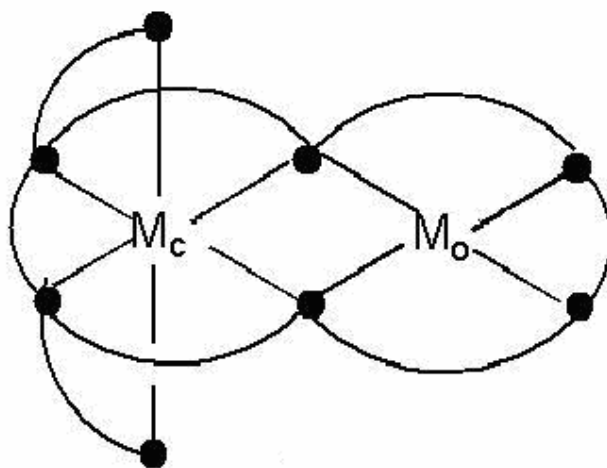
بنابراین یک لیگاند حلقوی بزرگ می‌تواند با اتمهای کوردینه‌شونده خود با یک فلز پیوند تشکیل دهد. کمپلکسهای حلقوی بزرگ نسبت به کمپلکسهای غیر حلقوی پایداری ترمودینامیکی و سینتیکی بیشتری دارند و این پایداری موجب شده تا از کمپلکسهای حلقوی بزرگ بعنوان مدلهایی برای فلز- پروتئین‌ها و در گستره‌ی وسیعی در کاربردهای صنعتی استفاده شود. در واقع اصطلاح لیگاند دوهسته‌ای در سال ۱۹۷۰ برای یک دسته از لیگاندهایی که توانایی نگهداشتن دو فلز را با هم داشته‌باشند، بکار برده شد [۲۳-۲۲]. هدف از تهیه این لیگاندهای دوهسته‌ای و کمپلکسهای فلزی دوهسته‌ای مربوطه، اتصال آنها به مولکولهای کوچکی همچون اکسیژن، کربن مونواکسید و کربن دی اکسید و فعال کردن این مولکولها برای اهداف مورد نظر می‌باشد [۲۴].

در سال ۱۹۷۰ افزایش قابل ملاحظه‌ای در سنتز لیگاندهای دوهسته‌ای و کمپلکسهای مربوطه صورت گرفت. کمپلکسهای بدست آمده بوسیله این لیگاندهای دوهسته‌ای به دو دسته کلی تقسیم می‌شوند [۲۹-۲۵].

الف) کمپلکسهایی که در آن اتمهای دهنده (کوردینه شونده) بین دو فلز مشترک نیستند ب) کمپلکسهایی که در آن فلزات حداقل در یک اتم کوردینه شونده لیگاند مشترک هستند که این اتمهای دهنده مرکزی یک پل را بین دو فلز بوجود می آورند. از طرفی در صورتیکه لیگاند پل ساز، دو فلز یکسان را به یکدیگر مرتبط سازد کمپلکس حاصل را کمپلکس دوهسته ای همسان^۱ و در صورت متفاوت بودن دو فلز، کمپلکس حاصل را کمپلکس دو هسته ای ناهمسان^۲ می نامند.

از جمله لیگاندهای حلقوی بزرگ که اخیراً مورد توجه زیادی قرار گرفته است لیگاندهای دو هسته ای

شکل ۱-۱ می باشد [۳۰].



شکل ۱-۱: لیگاند حلقوی بزرگ دوهسته ای

چنین لیگاندهایی دو قسمت دارند: یکی حفره بسته^۳ که فلز (M_c) موجود در این حفره به طور کامل به

وسیله شش لیگاند کوردینه می شود و دیگری حفره باز^۴ که فلز (M_o) موجود در این حفره می تواند بوسیله چهار

¹ Homo Bimetallic Complex

² Hetero Bimetallic Complex

³ Closed-site

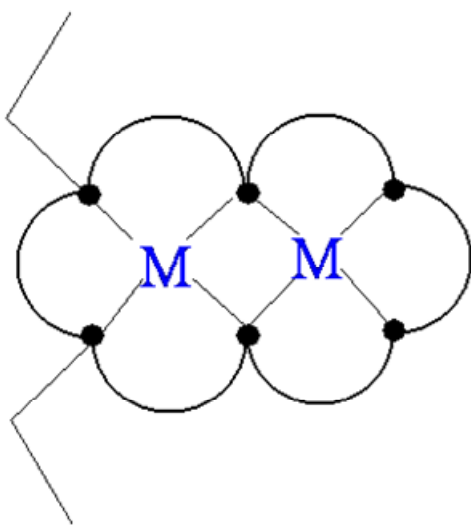
⁴ open-site

یا پنج لیگاند کوردینه شود. همچنین این لیگاند دارای اتصالاتی است که نوع این اتصالات در تعیین نوع ایزومرهای ممکن و همچنین اندازه حفره اهمیت خاصی دارد [۳۲، ۳۱، ۲۴]. به اتصال مربوط به قسمت حفره بسته اتصال بسته^۱ و به اتصال مربوط به قسمت حفره باز اتصال باز^۲ گفته می شود.

۲-۱- سنتز کمپلکسهای دوهسته‌ای

۱-۲-۱- کمپلکس‌های دو هسته‌ای همسان

مطالعات زیادی جهت تهیه کمپلکسهای دوهسته‌ای همسان مشابه شکل ۲-۱ با لیگاندهای غیرحلقوی متقارن و نامتقارن انجام گرفته است. دسته‌ای از این نوع کمپلکسها بوسیله روش الگو^۳ [۳۳] بوسیله واکنش یک پلی آمین و نمک فلز با ترکیب مناسبی همچون ۲، ۶-دی فرمیل-۴-متیل فنل (ترکیب ۱) و یا مشتقات آن در حلال الکلی [۳۴-۳۶] بوجود می آیند. (طرح ۱-۱)

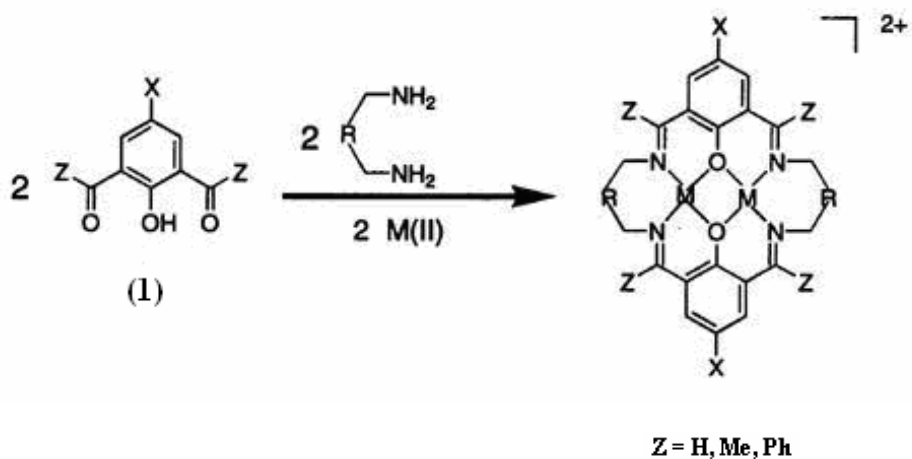


شکل ۲-۱: کمپلکس دوهسته‌ای همسان

^۱ Closed-link

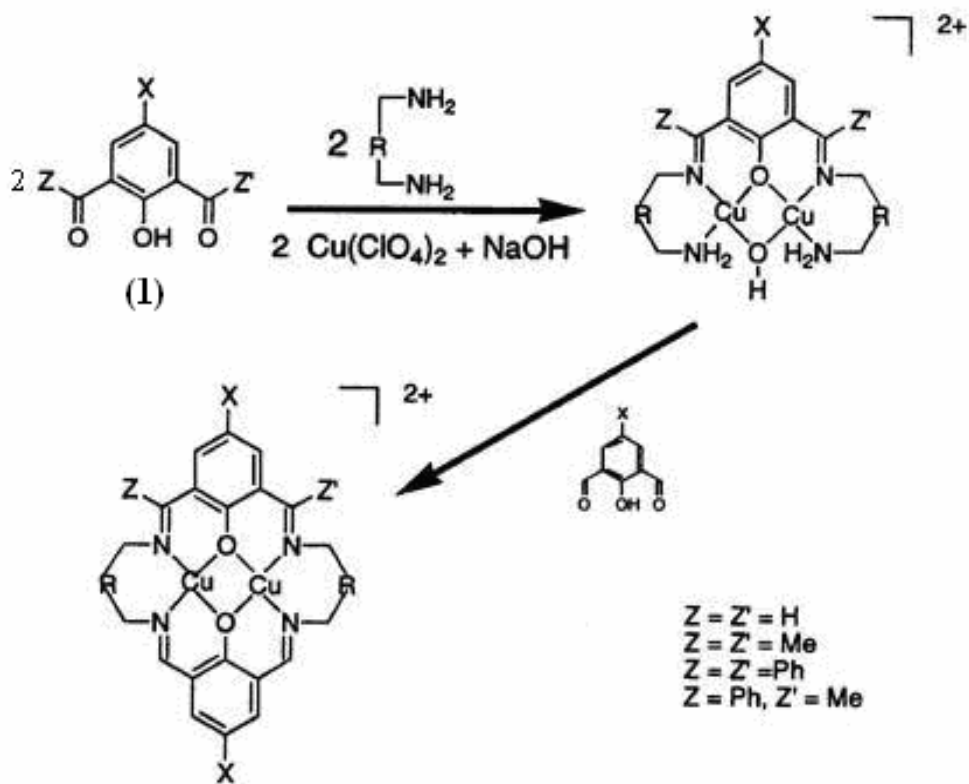
^۲ open-link

^۳ Template



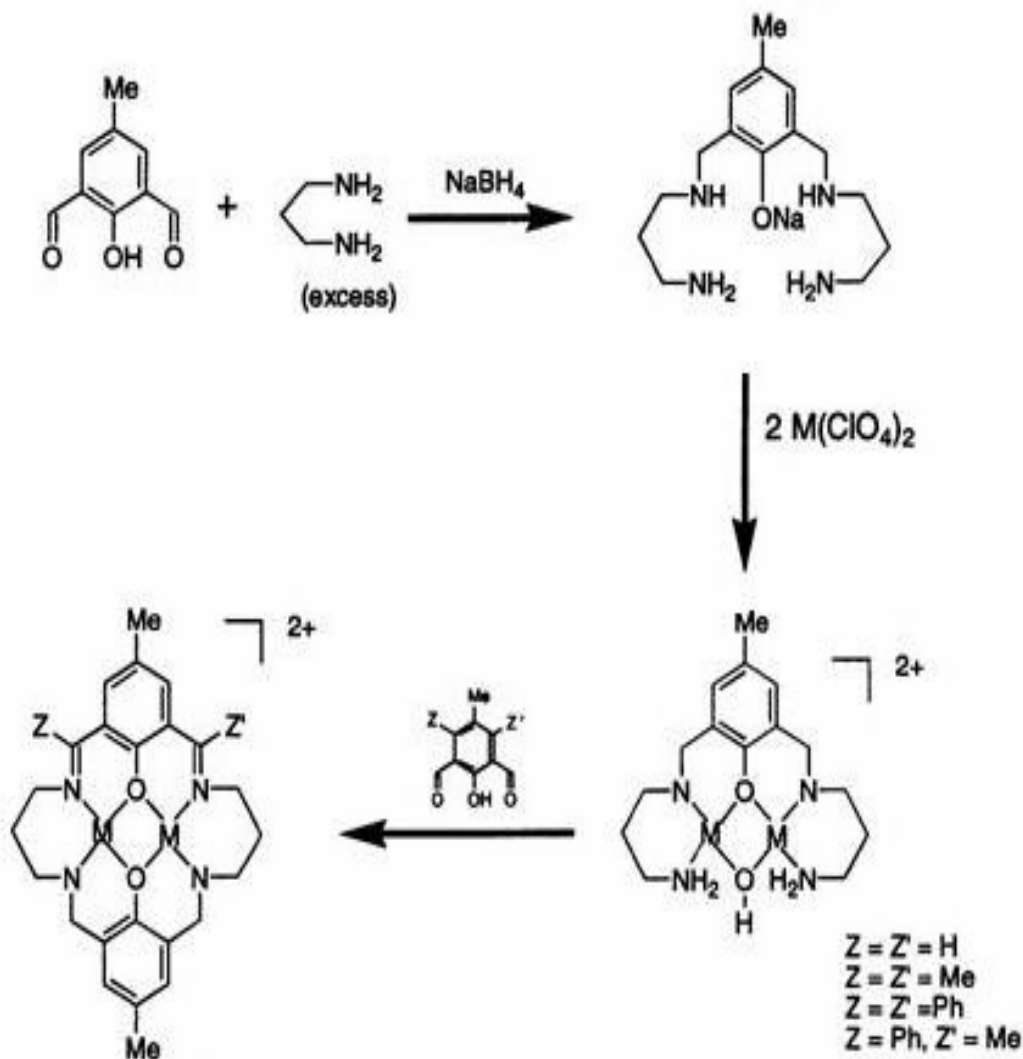
طرح ۱-۱: سنتز الگو کمپلکس‌های دوهسته‌ای همسان

با این روش یک‌دسته از کمپلکس‌های دو هسته‌ای مس (II) بوسیله واکنش ترکیب ۱ در حضور نمک مس (II) پرکلرات، دی‌آمین و NaOH در محلول متانل تهیه شد [۳۷-۳۸]. همانطوریکه ملاحظه می‌گردد در این واکنش فقط یک انتهای دی‌آمین به هر یک از کربونیل‌ها متصل می‌شود و همچنین در کمپلکس دوهسته‌ای تشکیل شده اتمهای مس بوسیله گروه‌های پل‌ساز اکسیژن به یکدیگر متصل می‌شوند. (طرح ۱-۲)



طرح ۱-۲: سنتز کمپلکسهای حلقوی بزرگ و دوهسته ای همسان با مس (II)

یک دسته دیگر از لیگاندها با قابلیت انعطاف پذیری بیشتر بوسیله واکنش ۲،۶-دی فرمیل-۴-متیل فنل با مقدار اضافی از اتیلن دی آمین [۳۸-۳۹] یا ۱ و ۳-دی آمینو پروپان [۳۹] در دمای جوش متانل تهیه شدند و برای احیاء محصول تولید شده از NaBH_4 استفاده شده است. با بکاربردن این لیگاندها کمپلکس های مس (II) طبق طرح ۱-۳ بدست می آیند.



طرح ۳-۱ : سنتز کمپلکسهای دوهسته ای همسان با لیگاندهای حلقوی بزرگ با قابلیت انعطاف پذیری بیشتر

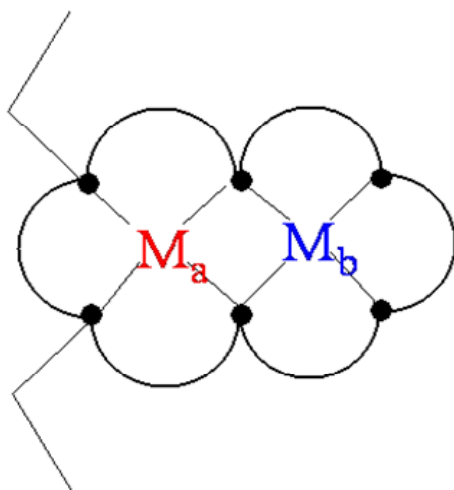
۲-۲-۱- کمپلکس های دوهسته ای ناهمسان

کمپلکس های دوهسته ای ناهمسان مشابه شکل ۳-۱ بدلیل خواص فیزیکوشیمیایی ناشی از اندرکنش های

فلزی [۴۰-۴۵] و همچنین توانایی ذاتی جهت شرکت در واکنش های اکسید و احیایی بعنوان منبع الکترون بسیار

مورد توجه می باشد [۴۶-۴۷]. به ویژه تشخیص حضور حفره های دوفلزی ناهمسان در جایگاه های فعال اسید

فسفاتاز [۴۸] (Fe, Zn) و فسفات‌های پروتئینی انسانی [۴۹] (Fe, Mn) انگیزه بسیاری جهت مطالعه کارایی حفرات کمپلکس‌های فلزی ایجاد نموده‌است. درشت‌حلقه‌هایی با جایگاه‌های کوردیناسیون نابرابر جهت مطالعه کمپلکس‌های فلزی ناهمسان بسیار مفید است. زیرا چنین کمپلکس‌های درشت‌حلقه‌ای از لحاظ ترمودینامیکی پایدار بوده و از نظر سینتیکی در مقابل تفکیک فلزی و یا جابجایی مربوط به کمپلکس‌های مشابه با لیگاند غیرحلقوی مقاومند که به این خاصیت اثر درشت‌حلقه گویند^۱ [۵۰].



شکل ۱-۳: کمپلکس دوهسته‌ای ناهمسان

درشت‌حلقه‌های دو فلزی با پایه فنولی اغلب جهت مطالعه کمپلکس‌های دو فلزی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۶۸-۵۱]. درشت‌حلقه‌های مشابه شکل ۱-۴ که دارای دو جایگاه فلزی متفاوت به دلیل محیط‌های کوردیناسیونی ناهمسان می‌باشند بوسیله بوسنیچ^۲ [۳۱ و ۶۹] و بوش^۳ [۵۱] و همکارانشان مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. این لیگاند درشت‌حلقه دارای دو جزء شامل یک جایگاه بسته شش کوردینه و حفره باز چهار کوردینه در مجاورت آن می‌باشد. عامل محدودکننده روش سنتزی بوسنیچ و بوش در تهیه این لیگاند تعداد مراحل زیاد و

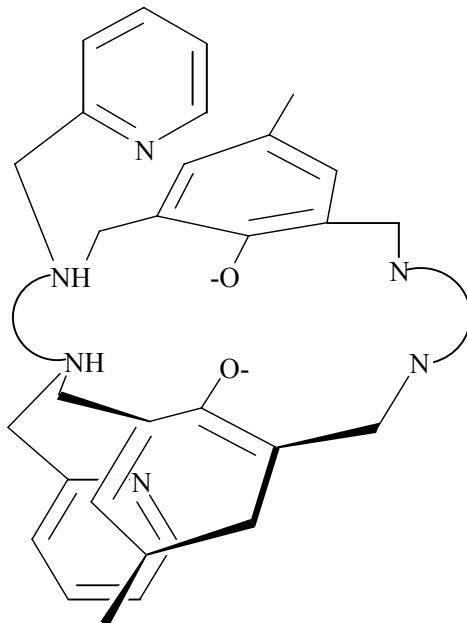
¹ Macrocyclic Effect

² Bosnich

³ Busch

همچنین راندمان کم می‌باشد [۷۱]. در سال ۱۹۹۸ گلچویان روش سنتزی بوسنیچ را بهبود بخشیده بطوریکه این

ترکیب با مراحل کمتر و راندمان بالا تهیه شد [۷۲-۷۳].



شکل ۱-۴: درشت حلقه دو حفره‌ای با پایه فنولی

سنتز کمپلکس‌های دو هسته‌ای ناهمسان مشکل‌تر از کمپلکس‌های دو هسته‌ای همسان می‌باشد زیرا در سنتز کمپلکس‌های دو هسته‌ای همسان دو فلز طی یک مرحله به لیگاند مورد نظر اضافه می‌گردد در صورتی که در مورد کمپلکس‌های دو هسته‌ای ناهمسان باید سنتز مرحله به مرحله صورت گیرد. یعنی ابتدا فلز اول به لیگاند دو حفره‌ای مورد نظر اضافه می‌گردد تا کمپلکس تک هسته‌ای تشکیل شود سپس فلز دوم به کمپلکس تک هسته‌ای حاصل اضافه می‌گردد تا کمپلکس دو هسته‌ای مورد نظر تشکیل شده و به این ترتیب از تشکیل کمپلکس‌های دو هسته‌ای همسان جلوگیری شود. یک دسته از کمپلکس‌های دو هسته‌ای ناهمسان بوسیله گگنه^۱ و اکاوا^۲ سنتز شده‌است [۷۴-۷۵] در این روش که شمای کلی آن در طرح ۱-۴ نشان داده شده‌است دو حفره همسان

^۱Gagne
^۲Okawa