

الله
الرحمن
الرحيم



دانشگاه زنجان

دانشکده علوم گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد - کریمشیمی معدنی

ستروشناسی کپیکس های مس با لیگاند های متروسیکل دهنده یتروژن

استاد راهنما:

دکتر حسن حسینی منفرد

نقاش:

الهه احدی

شهریور ۱۳۹۱

سپاس و ستایش خالق ہے ہمنایم راکہ :

تمام داشتہ ہایم لطف ہے کران او،

و تمام نداشتہ ہایم حکمت بی انتہا ہے اوست.

حسرت نبرم بہ خواب آن مرداب

کارام درون دشت شب نختہ است

دریایم

و نیست باکم از طوفان

دریا ہسمہ عمر شب خوابش آشفته است...

(شعبی کدکنی)

تقدیم به ...

بهترین های زندگی ام، پدر و مادر عزیزم،

که سایه سار وجود بزرگشان، دلگرمی زندگی من است.

(الهه احدی - شهریور ۱۳۹۱)

باتشکر از

آقای دکتر حسن حسینی منفرد، استاد راهنمای گرانقدرم،

به خاطر همت و آنچه از علم و اخلاق از ایشان آموختم.

...

آقای دکتر هاشم شروس وند و خانم دکتر معصومه قربانلو،

که داورهای این پایان نامه را به عهده داشتند.

چکیده

در این کار تحقیقاتی پنج لیگاندهای هتروسیکل دهنده‌ی اکسیژن و نیتروژن سنتز شده و توسط روش‌های مختلف طیف‌بینی (IR، UV-Vis و NMR) مورد شناسایی قرار گرفتند. لیگاند ۳،۵-بیس(۴-پیریدین)-۴-آمینو-۱،۲،۴-تری‌آزول (L^1) از واکنش ۴-سیانو پیریدین و هیدرازین هیدرات تحت شرایط هیدروترمال تهیه شد. برای سنتز لیگاند ۴'-(۴-پیریدین)-۲،۲':۶'،۶''-تریپیریدین (L^2)، ۲-استیل پیریدین و ۴-پیریدین کربالدهید همراه با پتاسیم هیدروکسید به عنوان باز استفاده شدند. سه لیگاند دهنده‌ی اکسیژن و نیتروژن از دسته لیگاندهای ۱،۳،۴-اکسادی‌آزول استخلاف شده در موقعیت ۲ و ۵، L^3 ، L^4 و L^5 به ترتیب از واکنش حلقه‌زایی بنزوئیک اسید، ۲-پیریدین کربوکسیلیک اسید و ۴-پیریدین کربوکسیلیک اسید با ۴-پیریدین کربوکسیلیک اسید هیدرازید همراه با سیانوریک کلرید به عنوان عامل کوپل کننده‌ی موثر سنتز شدند. همچنین سه کمپلکس جدید مس(II) با نام‌های $Cu-L^6$ (۱)، $Cu-L^4$ (۲) و $Cu-L^7$ (۳) سنتز و با استفاده از روش‌های اسپکتروسکوپی و میکروآنالیز شناسایی شدند. ساختار کمپلکس $Cu-L^7$ (۳) توسط آنالیز پراش پرتو X تعیین شد.

کلید واژه‌ها: سنتز، مس(II)، کمپلکس، هتروسیکل

فصل اول - مقدمه

۲	۱-۱ فلز مس.....
۳	۱-۱-۲ شیمی مس (II).....
۴	۱-۲ لیگاندهای تری آزول.....
۵	۱-۲-۱ کمپلکس لیگاندهای تری آزول.....
۱۰	۱-۳ لیگاندهای ترپیریدین.....
۱۲	۱-۳-۱ کمپلکس لیگاندهای ترپیریدین.....
۱۸	۱-۴ لیگاندهای اکسادی آزول.....
۱۸	۱-۴-۱ کاربرد لیگاندهای ۱،۳،۴-اکسادی آزول.....
۲۱	۱-۴-۲ روش‌های سنتز اکسادی آزول.....
۲۳	۱-۴-۳ کمپلکس لیگاندهای ۱،۳،۴-اکسادی آزول.....
۳۲	۱-۵ اهداف پایان نامه.....

فصل دوم - بخش تجربی

۳۴	۲-۱ مواد شیمیایی.....
۳۴	۲-۲ لوازم و دستگاه‌ها.....

۳-۲ سنتز لیگاندها و کمپلکس‌ها.....	۳۵
۳-۲-۱ سنتز لیگاند ۳،۵-بیس(۴-پیریدین)-۴-آمینو-۱،۲،۴-تری‌آزول (L^1).....	۳۵
۳-۲-۲ سنتز لیگاند ۴'-۴-پیریدین)-۲،۲':۶،۶''-ترپیریدین (L^2).....	۳۵
۳-۲-۳ سنتز لیگاند ۴-۴-فنیل-[۴،۳،۱]اکسادی‌آزول-۲-yl))پیریدین (L^3).....	۳۶
۳-۲-۴ سنتز لیگاند ۲-۲-پیریدین)-۵-۴-پیریدین)-۴،۳،۱-اکسادی‌آزول (L^4).....	۳۶
۳-۲-۵ سنتز لیگاند ۵،۲-بیس(۴-پیریدین)-۴،۳،۱-اکسادی‌آزول (L^5).....	۳۷
۳-۲-۶ سنتز کمپلکس $Cu-L^3$ (۱).....	۳۷
۳-۳-۶-۱ اندازه‌گیری درصد مس در کمپلکس $Cu-L^3$ (۱).....	۳۸
۳-۲-۷ سنتز کمپلکس $Cu-L^4$ (۲).....	۳۹
۳-۲-۷-۱ اندازه‌گیری درصد مس در کمپلکس $Cu-L^4$ (۲).....	۴۰
۳-۲-۸ سنتز کمپلکس $Cu-L^5$ (۳).....	۴۱
۳-۲-۸-۱ اندازه‌گیری درصد مس در کمپلکس $Cu-L^5$ (۳).....	۴۲

فصل سوم- نتایج و بحث

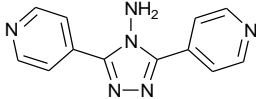
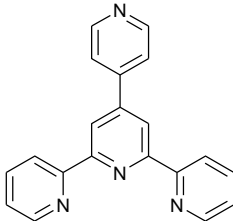
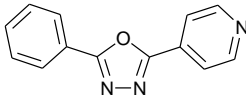
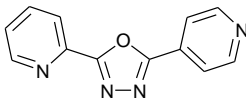
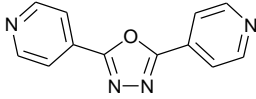
۳-۱ بررسی و تفسیر نتایج سنتز و شناسایی لیگاندها.....	۴۵
۳-۱-۱ سنتز و شناسایی لیگاند ۳،۵-بیس(۴-پیریدین)-۴-آمینو-۱،۲،۴-تری‌آزول (L^1).....	۴۵
۳-۱-۲ سنتز و شناسایی لیگاند ۴'-۴-پیریدین)-۲،۲':۶،۶''-ترپیریدین (L^2).....	۵۲
۳-۱-۳ سنتز و شناسایی لیگاند ۴-۴-فنیل-[۴،۳،۱]اکسادی‌آزول-۲-yl))پیریدین (L^3).....	۶۰

۳-۱-۴ سنتز و شناسایی لیگاند ۲-(۲-پیریدین)-۵-(۴-پیریدین)-۴,۳,۱-اکسادی آزول (L^4).....	۶۷
۳-۱-۵ سنتز و شناسایی لیگاند ۲,۵-بیس(۴-پیریدین)-۴,۳,۱-اکسادی آزول (L^5).....	۷۴
۳-۲ بررسی و تفسیر نتایج حاصل از سنتز کمپلکس‌ها.....	۸۱
۳-۲-۱ تهیه و شناسایی کمپلکس $Cu-L^6$ (۱).....	۸۱
۳-۲-۱-۱ بررسی خواص طیفی کمپلکس $Cu-L^6$ (۱).....	۸۲
۳-۲-۲ تهیه و شناسایی کمپلکس $Cu-L^4$ (۲).....	۸۷
۳-۲-۲-۱ بررسی خواص طیفی کمپلکس $Cu-L^4$ (۲).....	۸۸
۳-۲-۳ تهیه و شناسایی کمپلکس $Cu-bpy$ (۳).....	۹۲
۳-۲-۳-۱ بررسی خواص طیفی کمپلکس $Cu-bpy$ (۳).....	۹۳
۳-۳ نتیجه‌گیری.....	۹۷
۳-۴ پیشنهادات.....	۹۷

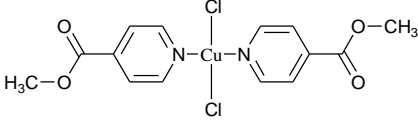
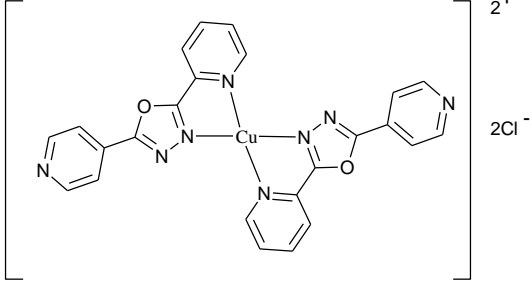
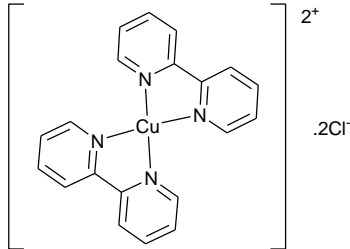
فصل چهارم- منابع و مراجع

منابع و مراجع.....	۹۸
--------------------	----

جدول علایم اختصاری لیگاندها

نام آیوپاک لیگاند	فرمول شیمیایی	علامت اختصاری	ساختار لیگاند
۳،۵-بیس(۴-پیریدین)-۴-آمینو-تری آزول	$C_{12}H_{10}N_6$	L^1	
۴'-۴-پیریدین-۲-ترپیریدین	$C_{20}H_{14}N_4$	L^2	
۴-(۵-فنیل-اکسادی آزول-۲-یل)پیریدین	$C_{12}H_8N_3O$	L^3	
۲-(۲-پیریدین-۵-۴-اکسادی آزول)پیریدین	$C_{12}H_8N_4O$	L^4	
۵،۲-بیس(۴-پیریدین)-۴،۳،۱-اکسادی آزول	$C_{12}H_8N_4O$	L^5	

جدول علايم اختصاري کمپلکس‌ها

ساختر کمپلکس	علامت اختصاري	فرمول شيميائي
	Cu-L ⁶	[Cu(L ⁶) ₂ Cl ₂]
	Cu-L ⁴	[Cu(L ⁴) ₂]Cl ₂
	Cu-bpy	[Cu(bpy) ₂]Cl ₂

فصل اول

۱-۱ فلز مس

مس از سری عناصر واسطه‌ای جدول تناوبی است که در گروه یازده و دوره‌ی چهارم جدول قرار دارد. یونانیان این فلز را با نام cyprium می‌شناختند، بعدها این کلمه به فرم ساده‌تر cuprum و در نهایت نام لاتین این فلز به copper تغییر یافت. قدمت مصنوعات مسی کشف شده به سال ۸۷۰۰ سال قبل از میلاد برمی‌گردد و احتمالاً این فلز قدیمی‌ترین فلز مورد استفاده‌ی انسان بوده است.

فلز مس با علامت اختصاری Cu، دارای آرایش الکترونی $[Ar] 3d^{10} 4s^1$ ، عدد اتمی ۲۹ و وزن اتمی $63/546 \text{ g/mol}$ می‌باشد. برای این فلز دانسیته $8/96 \text{ g/cm}^3$ ، دمای ذوب $1084/62 \text{ } ^\circ\text{C}$ ، دمای جوش $^\circ\text{C}$ 2562 ، گرمای نهان ذوب $13/26 \text{ kJ/mol}$ ، گرمای تبخیر $300/4 \text{ kJ/mol}$ و ظرفیت گرمایی (در دمای $^\circ\text{C}$ 25) $24/440 \text{ J/mol.K}$ گزارش شده است. از لحاظ خواص فیزیکی، مس عنصری جامد و غیر قابل احتراق است که معمولاً در کانی‌هایی مانند آزوریت، مالکالیت، بورنیت و کالکوپریت یافت می‌شود. مس خالص در طبیعت به رنگ مایل به قرمز بوده و دارای جلای فلزی است. این فلز، خاصیت هدایت الکتریکی و حرارتی بالایی دارد و در بین فلزات خالص، تنها هدایت الکتریکی نقره در دمای اتاق از مس بیشتر است و مس دومین عنصر رسانا بعد از نقره می‌باشد.

این عنصر با توجه به قابلیت مفتول شدن و چکش‌خوار بودن آن، دارای کاربردهای زیادی از جمله در سیم‌ها و لوله‌های مسی و در آهن‌رباهای الکتریکی می‌باشد. همچنین مس عنصری سودمند از لحاظ تجاری در صنعت ساخت آلیاژها، صنعت کشاورزی و... محسوب می‌شود که توانایی بازیافت ۱۰۰٪ بدون از دست دادن کیفیت اولیه را دارد [۱].

حالت‌های اکسایش متدوال مس در ترکیبات مختلف آن، دو حالت اکسایش +۱ و +۲ است که به ترتیب کوپرو و کوپریک نامیده می‌شوند. اگر چه کمپلکس‌هایی با عدد اکسایش +۳ نیز برای مس شناخته شده است. حالت اکسایش +۳ بیشتر در اکسیدهای مس مانند مس کوپرات، KCuO_2 دیده شده است. بهترین مطالعات انجام شده بر روی ترکیبات مس (III) در ابررساناها می‌باشد.

۱-۱-۱ شیمی مس (II)

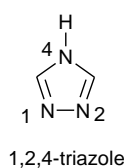
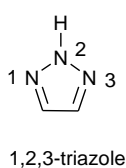
اکثر ترکیبات مس (I) به آسانی به مس (II) اکسید می‌شوند ولی اکسایش بیشتر به مس (III) مشکل است و به ندرت مشاهده می‌شود. مس (II) با آرایش الکترونی d^9 و به علت داشتن اثر یان تله، اغلب دارای هندسه‌ی هشت‌وجهی واپیچیده با واپیچش تتراگونالی است. در واپیچش تتراگونالی پیوندهایی که در امتداد محور مختصات Z هستند کشیده (z-out) یا فشرده (z-in) می‌شوند. در حالت (z-out) که به دلایل فضایی متداول‌تر است، تقارن کمپلکس هشت‌وجهی از O_h به D_{4h} تغییر می‌کند. برای کمپلکس‌های مس (II)، کوئوردیناسیون مسطح مربع و چهاروجهی نیز دیده می‌شود. در بیشتر موارد کوئوردیناسیون هشت‌وجهی با واپیچیدگی تتراگونالی و کوئوردیناسیون مسطح مربعی را نمی‌توان به درستی از هم تفکیک کرد [۲].

برای مس (II) ترکیبات گوناگونی وجود دارد که بیشتر این ترکیبات رنگی هستند [۳]. از نمک‌های معمول مس (II) می‌توان به مس استات، مس نیترات و مس کلرات اشاره کرد. مس استات ترکیبی با فرمول $Cu(OAc)_2$ است که در آن OAc^- یون استات با فرمول $(CH_3CO_2)^-$ می‌باشد. نمک $Cu(OAc)_2$ جامدی کریستالی با رنگ سبز تیره است، اما مشتقات هیدراته این نمک که شامل یک مولکول آب برای هر اتم مس است، بیشتر به رنگ سبز متمایل به آبی دیده می‌شوند. مس نیترات با فرمول شیمیایی $Cu(NO_3)_2$ ، دارای ساختار هندسی رومبوهدرال بوده و به صورت کریستال‌های آبی پررنگ وجود دارد. مشتقات این نمک که بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرند فرم‌های بدون آب و دو فرم هیدراته‌ی سه‌آبه و شش‌آبه آن می‌باشند.

ویژگی‌های زیستی مس (II) [۴] و نقش کمک‌کننده‌ی آن با داروها در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه بوده است [۵]. به عنوان مثال فعالیت تعدادی از کمپلکس‌های مس (II) بر روی چندین قارچ و باکتری بیماری‌زا مورد بررسی قرار گرفته است [۶]. به نظر می‌رسد کمپلکس‌های مس با داروها در حضور لیگاندهای هتروسیکل دهنده‌ی نیتروژن بسیار فعال‌تر عمل می‌کنند [۷].

۱-۲ لیگاندهای تری آزول

حضور سه اتم نیتروژن در یک حلقه‌ی آروماتیک پنج عضوی، به عنوان گروهی از ترکیبات به نام تری آزول‌ها طبقه بندی می‌شوند. برحسب مکان هترواتم‌های نیتروژن روی حلقه، این ترکیبات به صورت دو ایزومر ۱،۲،۳-تری آزول و ۱،۲،۴-تری آزول شناخته می‌شوند (شکل ۱-۱). عنوان تری آزول برای اولین بار توسط بلادین^۱ در سال ۱۸۸۵ به سیستم حلقوی با ترکیب $C_2N_3H_3$ داده شد [۸].



شکل ۱-۱ ایزومرهای لیگاند تری آزول

این لیگاند پایداری ساختاری بالایی دارد که یک ویژگی ذاتی مربوط به ماهیت آروماتیک آن است. چهار الکترون پیوندهای پای و دو الکترون آزاد روی نیتروژن، یک سیستم شش الکترونی آروماتیک را تشکیل می‌دهند که با رزونانس پایدار می‌شود. همچنین، با توجه به حضور گروه N-H، برای ترکیب ۱،۲،۴-تری آزول دو فرم تاتومری 1-H و 4-H قابل پیش‌بینی است. تاتومرها ایزومرهای ساختاری هم هستند که با واکنش تاتومریزاسیون و طی انتقال یک هیدروژن و پیوند دوگانه می‌توانند به هم تبدیل شوند. در حالت معمول واکنش تاتومریزاسیون به قدری سریع رخ می‌دهد، که معمولاً تاتومرها را یک ترکیب در نظر می‌گیرند، اما مشاهده شده است که آرایش غالب در حالت صلب فرم ایزومری 1-H می‌باشد که در آن هیدروژن روی نیتروژن شماره‌ی یک مستقر است [۹].

تاکنون روش‌های بسیاری برای سنتز این دسته از لیگاندها گزارش شده است که سنتز در شرایط هیدروترمال جز روش‌های جدید و کارآمد برای سنتز تری‌آزول‌ها محسوب می‌شود. در حال حاضر ۱ و ۲-تری‌آزول‌ها و ترکیبات مختلف آن به طور گسترده در صنایع شیمیایی، داروسازی و به عنوان مواد شیمیایی کشاورزی به طور گسترده استفاده می‌شوند [۱۰، ۱۱، ۱۲]. به ویژه استفاده از لیگاندهای ۳ و ۵-(n-پیریدین)-۴-آمینو-۴،۲،۱-تری‌آزول (n-PAT) در صنعت کشتی‌سازی به عنوان مواد بازدارنده زنگ‌زدگی و خوردگی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۳، ۱۴].

۱-۲-۱ کمپلکس‌های لیگاند ۴،۲،۱-تری‌آزول

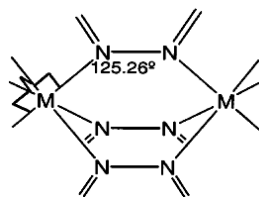
چند ویژگی لیگاندهای ۴،۲،۱-تری‌آزول و مشتقات آن، باعث شده که این ترکیبات به عنوان لیگاند برای فلزات واسطه توجه زیادی را به سمت خود جلب کنند [۱۵]:

(۱) ۴،۲،۱-تری‌آزول‌ها هندسه‌ی کوئوردیناسیون هر دو گروه پیرول‌ها و ایمیدازول‌ها را با هم دارند. پیرول‌ها ترکیبات حلقوی پنج‌عضوی با دو نیتروژن مجاور و ایمیدازول‌ها ترکیبات حلقوی پنج‌عضوی با دو نیتروژن غیر مجاور هستند.

(۲) به علت ویژگی پل شونده‌ی مناسب، این لیگاندها می‌توانند به صورت دودندانه و سه‌دندانه بین یون‌های فلزی کوئوردینه شده و کمپلکس‌های چند هسته‌ای را تشکیل دهند. نحوه‌ی پل شدن تری‌آزول‌ها می‌تواند با توجه به نوع یون فلزی و همچنین سایرگروه‌های استخلاف شده‌ی روی حلقه‌ی تری‌آزول متفاوت باشد.

برای پل‌های دودندانه از تری‌آزول دو شیوه‌ی پل شدن از طریق نیتروژن‌های مجاور N_1, N_2 و پل شدن توسط نیتروژن‌های غیر مجاور N_2, N_4 ممکن است. شیوه‌ی پل شونده‌ی N_1, N_2 ، یک روش معمول برای تری‌آزول‌هایی که موقعیت N_4 آن‌ها استخلاف‌دار شده باشد [۱۴۶]. هندسه‌ای که برای اغلب کمپلکس‌هایی با این شیوه‌ی پل شونده‌ی مشاهده می‌شود، پل سه‌تایی از تری‌آزول‌های دودندانه بین دو مرکز فلزی است.

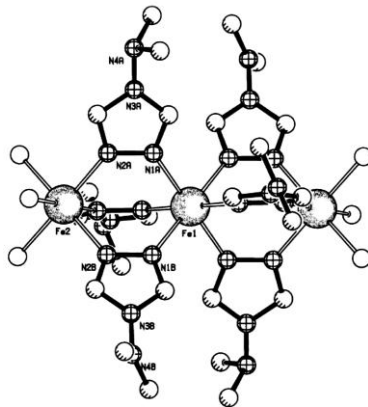
در واقع وقتی سه پل از تری‌آزول‌های دودندانه بین دو یون فلزی کوئوردینه می‌شوند، هر کدام از پیوندهای فلز-نیتروژن روی یکی از محورهای x، y و z قرار می‌گیرند. بنابراین زاویه‌ی N-M-N، 90° و زاویه‌ی M-N-N، $125/26^{\circ}$ خواهد بود، که زاویه‌ی $125/26^{\circ}$ ، به زاویه‌ی 126° که زاویه‌ی بین جفت الکترون‌های تنهای روی نیتروژن قبل از پل شدن می‌باشد، بسیار نزدیک است و بنابراین پل سه‌تایی از تری‌آزول‌های دودندانه می‌تواند بدون کشش قابل توجهی شکل بگیرد و پایدار باشد (شکل ۱-۲) [۱۶].



شکل ۱-۲ پل سه‌گانه از تری‌آزول دودندانه بین دو مرکز فلزی

شکل ۱-۳، کوئوردینه شدن لیگاند ۴-دی‌متیل‌آمینو-۱،۲،۴-تری‌آزول را به صورت دو دندانه و تشکیل پل سه‌تایی بین دو یون آهن (II) را در کمپلکس $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Ntrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_6$ نشان می‌دهد. در این کمپلکس، به دلیل اینکه موقعیت N_4 لیگاند تری‌آزول با گروه دی‌متیل اشغال شده است، پل شدن از طریق نیتروژن‌های مجاور N_1, N_2 صورت گرفته است [۱۷].

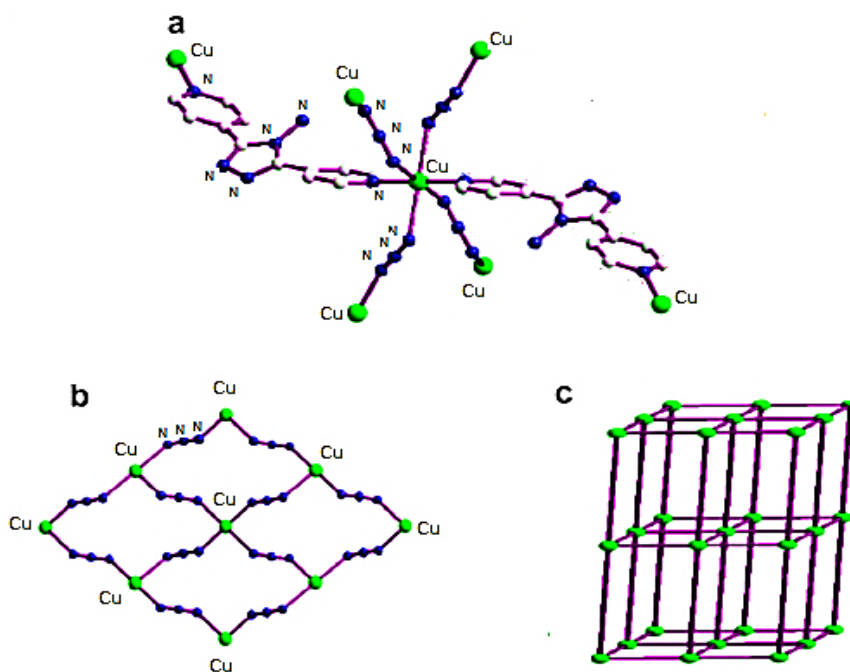
برای تری‌آزول‌هایی که کربن‌های موقعیت ۳ و ۵ حلقه استخلاف‌دار شده باشد، به شرط اینکه ممانعت فضایی وجود نداشته باشد، اغلب همین شیوه‌ی پل‌شوندگی و هندسه‌ی پل سه‌تایی دیده می‌شود. اما اگر ممانعت فضایی وجود داشته باشد، ممکن است یک یا دو پل از پل‌های سه‌تایی، توسط آنیون‌های پل-شونده‌ی کوچک دیگر جایگزین شوند [۱۸، ۱۹، ۲۰].



شکل ۱-۳ پل‌های تری‌آزول دودندانه در کمپلکس $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Ntrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_6$

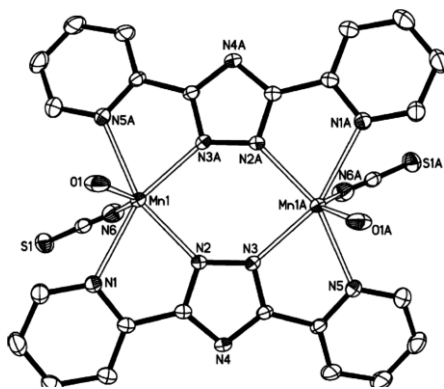
وجود استخلاف‌های کی‌لیت شونده در موقعیت ۳ و ۵ حلقه‌ی تری‌آزول، منجر به هندسه‌ی کوئوردینانسی متنوع در کمپلکس‌های این گروه از لیگاندها می‌شود [۲۱]. لیگاندهای ۳و۵-(n-پیریدین)-۴،۲،۱-تری‌آزول بیشتر از سایر لیگاندهای این گروه مطالعه و بررسی شده‌اند و برای آن‌ها کوئوردینه شدن توسط نیتروژن‌های حلقه‌ی تری‌آزول و نیز گروه‌های پیریدین متصل به حلقه مشاهده شده است.

شکل ۱-۴ کوئوردینه شدن لیگاند ۳و۵-(۴-پیریدین)-۴-آمینو-۱،۲،۴-تری‌آزول را از طریق نیتروژن حلقه‌ی پیریدین در پلیمر سه بعدی $[\text{Cu}(4\text{-abpt})(\text{N}_3)_2]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ نشان می‌دهد. مشاهده شده است در این ترکیب لیگاندهای آزید (N_3) می‌توانند یون‌های Cu^{II} را به شیوه‌ی انتها به انتها به هم متصل کرده و لایه‌های دوبعدی مربعی را ایجاد کنند، که با گسترده شدن شبکه‌ی اتصالات توسط پل شدن لیگاندهای خمیده‌ی ۳و۵-(۴-پیریدین)-۱،۲،۴-تری‌آزول پلیمر سه بعدی $[\text{Cu}(4\text{-abpt})(\text{N}_3)_2]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ حاصل می‌شود [۲۲].



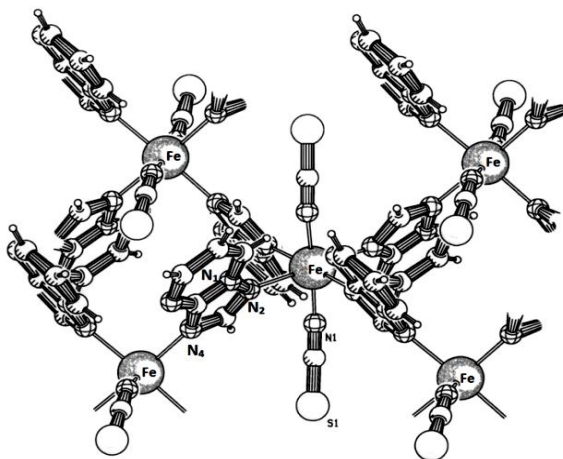
شکل ۴-۱ (a) هندسه‌ی کوئوردیناسیون اطراف یون Cu^{II} در پلیمر $[\text{Cu}(4\text{-abpt})(\text{N}_3)_2]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (b) ساختار مسطح مربعی یون‌های مس (II) (c) گسترده شدن شبکه‌ی اتصالات و ساختار سه بعدی پلیمر حاصل

هندسه‌ی غالب برای کمپلکس لیگاندهای $3\text{-}5$ و 2 -پیریدین- $1,2,4$ -تری‌آزول تشکیل پل دوتایی مسطح از تری‌آزول‌های دودندانه بین دو مرکز فلزی خواهد بود. در شکل ۴-۱، کمپلکس دو هسته‌ای از منگنز (II) و لیگاند $3\text{-}5$ و 2 -پیریدین- $1,2,4$ -تری‌آزول و پل دوتایی مسطح حاصل نشان داده شده است [۲۳].



شکل ۱-۵ پل دوتایی مسطح از لیگاندهای تری آزول دودندانه در کمپلکس $[\text{Mn}_2(\text{bpt})_2(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

پل شوندهای تری آزولها از طریق نیتروژنهای N_2, N_4 که به پل شوندهای دور نیز معروف است، منجر به ایجاد کمپلکسهای دوبعدی ورقه‌ای می‌شود. مثالی از این شیوهی پل شوندهای توسط لیگاند $[\alpha\text{-}5,1]$ تری آزول پیریمیدین در کمپلکس $[\text{Fe}(\text{tp})_2(\text{NCS})_2]$ که در شکل ۱-۶ نشان داده شده است، مشاهده می‌شود [۲۴].



شکل ۱-۶ پل شدن تری آزول توسط نیتروژنهای غیرمجاور در کمپلکس دوبعدی ورقه‌ای $[\text{Fe}(\text{tp})_2(\text{NCS})_2]$