

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



## پایان نامه کارشناسی ارشد گرایش معدنی

عنوان:

سنتز و شناسایی کمپلکس های فلزات واسطه با مشتقات تری آزول

اساتید راهنما:

دکتر میترا قاسم زاده

دکتر حسن حسینی منفرد

نگارش:

عفت متفکری

بهمن ماه ۱۳۸۸

با تقدیر و تشکر فراوان از :

- استاد گرانقدر سرکار خانم دکتر قاسم زاده که در انجام پروژه حاضر همواره در کنارم و راهنمایم بودند.

- جناب آقای دکتر حسن حسینی منفرد که در انجام پروژه حاضر با راهنمایی هاشان مرا یاری نمودند.

- جناب آقای دکتر مرنیدی و جناب دکتر مرسلی که داوری این پایان نامه را عهده دار بودند.

- پروفیسور Bernhard Neumuller استاد دانشگاه Marburg (آلمان)، که در تعیین ساختار تک

بلور کمپلکس ها به وسیله کریستالوگرافی پراش اشعه X مرا یاری نمودند.

- از خانم مهندس سمیرا باهمت کارشناس آزمایشگاه، دوستان عزیزم خانم ندا نوروززاده، فاطمه آخوندپور و معصومه قربانی مهر به خاطر کمک هایشان سپاسگزارم.

- از زحمات پدر و مادر عزیزم که همواره در کنارم بودند از همسر مهربانم که همیشه مشوق من بوده نهایت تشکر و قدردانی را دارم.

عفت متفکری

بهمن ۸۸

## چکیده

در این تحقیق دو لیگاند دو بازویه تیون تری آزول  $L^1$  از ترکیب تیو کربو هیدرازید و آدیپیک اسید و  $L^2$  از ترکیب تیو سمی کربازید و آدیپیک اسید به روش ذوبی سنتز و شناسایی شدند. سپس رفتار آن‌ها در مقابل فلزات نقره و مس یک ظرفیتی و پالادیم دو ظرفیتی مورد بررسی قرار گرفت. علاوه بر این، سه کمپلکس جدید از فلز پالادیم و لیگاند 4-آمینو-3-متیل-(H1)-1،2،4-تری آزول-5-(H4)- تیون ( $L^3$ ) به همراه لیگاند کمکی تری فنیل فسفین سنتز و شناسایی شدند. برای تهیه این کمپلکس‌ها، ابتدا لیگاند ( $L^3$ )، ترکیب تری فنیل فسفین و پالادیم کلرید با نسبت مولی 1:1:1 با یکدیگر واکنش داده شد و ترکیب حاصل در دو واکنش جداگانه مورد بررسی جایگزینی هالوژنی قرار گرفت. برای این منظور، کمپلکس حاصل از واکنش اول با ترکیبات سدیم یدید (NaI) و پتاسیم برمید (KBr) واکنش داده شد. هر سه ترکیب سنتز شده پس از شناسایی، با پراش پرتو ایکس نیز بررسی شدند که از این مجموعه ساختار مولکولی دو کمپلکس تعیین شد. شناسایی ترکیبات سنتز شده به وسیله بررسی‌های اسپکتروسکوپی جرمی و رزونانس مغناطیس هسته انجام شده است.

کلید واژه: تیون تری آزول، سنتز، کمپلکس، ساختار، نقره (I)، مس (II)، پالادیم (II)

## فهرست مطالب

### فصل اول: بخش تئوری

- |    |        |                                                           |
|----|--------|-----------------------------------------------------------|
| 1  | -1-1   | ترکیبات ناجور حلقه نیتروژن دار و گوگرددار                 |
| 2  | -2-1   | بررسی ترکیبات آزولی و کمپلکس های آن                       |
| 3  | -3-1   | کاربرد ترکیبات آزولی                                      |
| 6  | -4-1   | ترکیبات تری آزولی و بررسی کمپلکس های آنها                 |
| 8  | -5-1   | حالت های تشکیل پل در ترکیبات ۱،۲،۴- تری آزول              |
| 9  | -1-5-1 | تشکیل پل از طریق اتم های $N_1$ و $N_2$                    |
| 11 | -2-5-1 | تشکیل پل از طریق اتم های $N_2$ و $N_4$                    |
| 12 | -3-5-1 | تشکیل پل از طریق اتم های $N_1$ ، $N_2$ و $N_4$            |
| 13 | -6-1   | تشکیل کمپلکس با ترکیبات تری آزولی استخلاف شده در موقعیت ۴ |
| 15 | -7-1   | مشتقات ترکیب ۱،۲،۴- تری آزول                              |
| 17 | -8-1   | کاربرد ترکیبات ۱،۲،۴- تری آزول                            |
| 18 | -9-1   | ترکیبات بیس تری آزول                                      |
| 22 | -10-1  | آمینوتیوتری آزول ها و کمپلکس های آنها                     |
| 24 | -11-1  | ترکیب ۴-آمینو-۳-متیل-۱،۲،۴- تری آزول-۵-تیون (HAMTT)       |

### فصل دوم: بخش تجربی

- |    |      |                           |
|----|------|---------------------------|
| 27 | 1-2  | مراحل کار تجربی           |
| 27 | -2-2 | مواد شیمیایی مورد استفاده |
| 27 | -3-2 | دستگاه های مورد استفاده   |

- 28 -4-2 تهیه ترکیب تیوکربوهیدرازید (TCH)
- 29 -5-2 تهیه و شناسایی ترکیب ۳ و ۳- (بوتان-۱ و ۴-دی ایل) بیس (۴-آمینو-۱-H<sub>1</sub>-  
 ۱ و ۲-تری آزول-۵-(H<sub>4</sub>)-تیون) L<sup>1</sup>
- 29 -1-5-2 روش تهیه ترکیب L<sup>1</sup>
- 30 -6-2 روش تهیه و شناسایی ترکیب ۳ و ۳- (بوتان-۱ و ۴-دی ایل) بیس (۱-H<sub>1</sub>-  
 ۱ و ۲-تری آزول-۵-(H<sub>4</sub>)-تیون) L<sup>2</sup>
- 30 -1-6-2 روش تهیه ترکیب L<sup>2</sup>
- 31 -7-2 تهیه و شناسایی ترکیب ۴-آمینو-۳-متیل-۱،۲،۴-تری آزول-۵-  
 تیون (L<sup>3</sup>)
- 31 -1-7-2 روش تهیه ترکیب L<sup>3</sup>
- 32 -8-2 تهیه و شناسایی کمپلکس (۱:۲) پالادیم (II) کلرید با لیگاند L<sup>1</sup>
- 32 -9-2 تهیه و شناسایی کمپلکس (۱:۱) نقره (I) نیترات با لیگاند L<sup>1</sup>
- 33 -10-2 تهیه و شناسایی کمپلکس (۱:۱) نقره (I) نیترات با لیگاند L<sup>2</sup>
- 33 -11-2 تهیه و شناسایی کمپلکس پالادیم (II) کلرید با لیگاند L<sup>3</sup> و تری فنیل  
 فسفین
- 34 -12-2 تهیه و شناسایی کمپلکس پالادیم (II) کلرید با لیگاند L<sup>3</sup>، تری فنیل  
 فسفین و سدیم یدید
- 35 -13-2 تهیه و شناسایی کمپلکس پالادیم (II) کلرید با لیگاند L<sup>3</sup>، تری فنیل  
 فسفین و پتاسیم برمید

فصل سوم: بخش بحث و نتیجه گیری

38	تجزیه و تحلیل داده های طیفی ترکیب $L^1$	-1-3
40	تجزیه و تحلیل داده های طیفی ترکیب $L^2$	-2-3
42	تجزیه و تحلیل داده های طیفی کمپلکس (۱:۲) پالادیم(II) کلرید با لیگاند $L^1$ .	-3-3
42	تجزیه و تحلیل داده های طیفی کمپلکس (۱:۱) نقره(I) نیترات با لیگاند $L^1$	-4-3
43	تجزیه و تحلیل داده های طیفی کمپلکس (۱:۱) نقره(I) نیترات با لیگاند $L^2$	-5-3
44	تجزیه و تحلیل داده های طیفی کمپلکس پالادیم(II) کلرید با لیگاند $L^3$ و تری فنیل فسفین	-6-3
44	ساختار بلوری کمپلکس $[Pd(L^3)(PPh_3)Cl]Cl.MeOH$	-1-6-3
46	بررسی داده های کریستالوگرافی تک بلور کمپلکس $[Pd(L^3)(PPh_3)Cl]Cl.MeOH$	-2-6-3
49	تجزیه و تحلیل داده های طیفی کمپلکس پالادیم(II) کلرید با لیگاند $L^3$ ، تری فنیل فسفین و سدیم یدید	-7-3
49	بررسی داده های کریستالوگرافی تک بلور کمپلکس $[Pd(L^3)(PPh_3)I]Cl.0.5H_2O$	-1-7-3
56	تهیه و شناسایی کمپلکس پالادیم(II) کلرید با لیگاند $L^3$ تری فنیل فسفین و پتاسیم برمید	-8-3
57	منابع	
59	پیوست	

## فصل اول: بخش تئوری

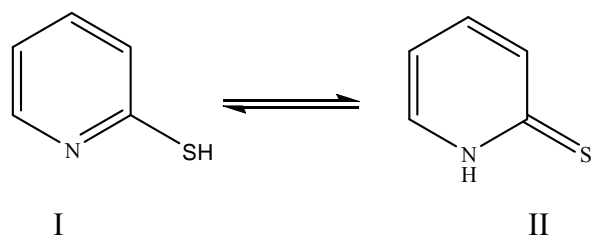
### ترکیبات ناجور حلقه نیتروژن دار و گوگرد دار

ترکیبات ناجور حلقه ترکیباتی هستند که در ساختار حلقوی آن ها، حداقل یک اتم غیر کربن وجود دارد. این اتم غیر کربن می تواند اتم گوگرد، نیتروژن، اکسیژن و یا هر اتم دیگر از جدول تناوبی عناصر باشد. در میان ناجور حلقه ها، بررسی دسته های حاوی اتم های گوگرد، نیتروژن و اکسیژن بیشتر انجام شده است. یکی از دلایل این امر را می توان دسترسی آسانتر به این گونه ترکیبات دانست [۱].

در شیمی کوئوردیناسیونی، این ترکیبات از آن جهت که می توانند به وسیله جفت الکترون ناجور اتم خود، با در نظر گرفتن سختی یا نرمی، با یون فلزات واسطه اتصال برقرار کنند، بسیار با اهمیت هستند. این اتصال ها، بنا به ساختار و ماهیت ناجور حلقه می تواند به صورت تک دندانه، دو دندانه و ... با یک یون فلزی یا حتی به صورت پل میان دو یا چند مرکز فلزی، برقرار گردد.

از دسته ترکیبات حلقوی حاوی اتم نیتروژن می توان از تiazول ها، کینولین ها، پیریدین ها، پیریمیدین ها، تری آزول ها و ... نام برد. با اضافه کردن یک گروه تیونی بر روی هر یک از ترکیبات مزبور، مشتقات تیونی آن ها بدست می آید که اولین و مهمترین ویژگی آنها، دارا بودن دو ناجور اتم سخت و نرم بر روی یک ترکیب است. چنانچه این دو گروه عاملی در مجاورت یکدیگر باشند، ویژگی دیگری حاصل می شود که تحت عنوان توتومری تیون - نیول معروف است و در شکل ۱، این ویژگی برای ترکیب ۲- تیون- پیریدین نمایش داده شده است.



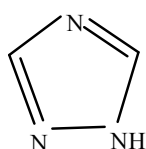


شکل ۱- توتومری بین تیون- تیول در ترکیبات تیون ناجور حلقه

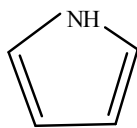
ترکیباتی که دارای ویژگی توتومری تیون - تیول هستند، رفتارهای مختلفی را در محیط های شیمیایی متفاوت از خود نشان می دهند، دلیل این امر اینست که با تغییر pH محیط واکنش، تنها یکی از حالات بالا (I یا II) به صورت غالب وجود دارد که این خود باعث تنوع ساختارهای کمپلکس های این گونه ترکیبات می شود [ ۸- ۲ ] .

#### ۱-۲- بررسی ترکیبات آزولی و کمپلکس های آن ها

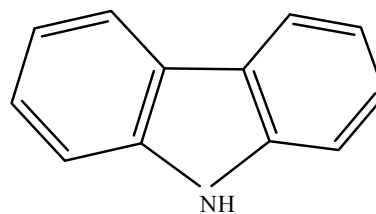
آزول ها متعلق به گروه ترکیبات حلقوی آروماتیک پنج عضوی هستند که حداقل یک اتم نیتروژن در ساختار آن ها شرکت دارد. در ساختار این ترکیبات ناجور اتم های دیگری مانند S ، O ، Se و . . . نیز ممکن است وجود داشته باشد [۹]. در شکل ۲ تعدادی از این ترکیبات مشاهده می شود.



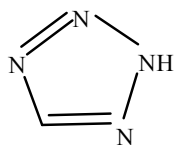
1,2,4 Triazole



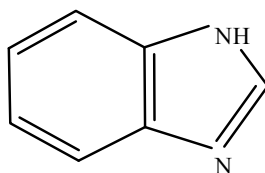
Pyrrole



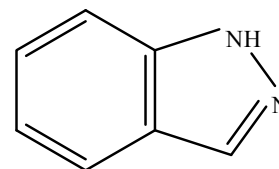
Dibenzopyrrole



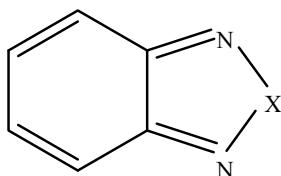
Tetrazole



Benzimidazole

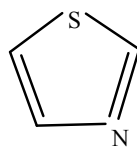


Indazole

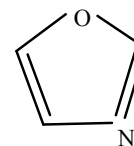


1,2,3 Benzochalcogenadiazole

X= O,S,Se



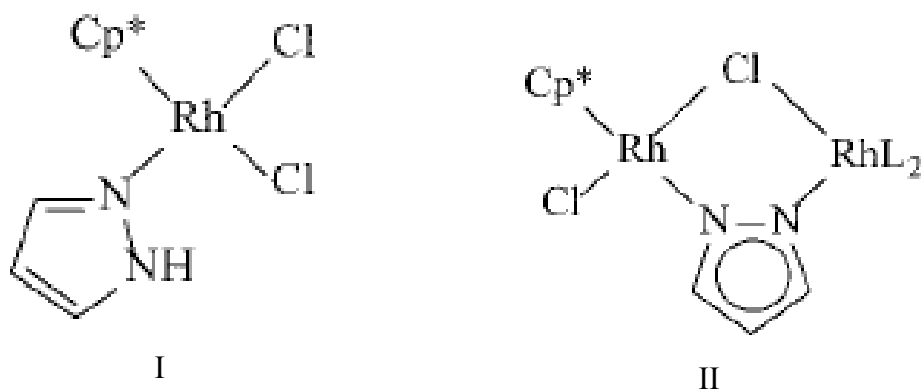
Thiazole



Oxazole

شکل ۲- ترکیبات آزولی با ناجور اتم های O،S،N و Se

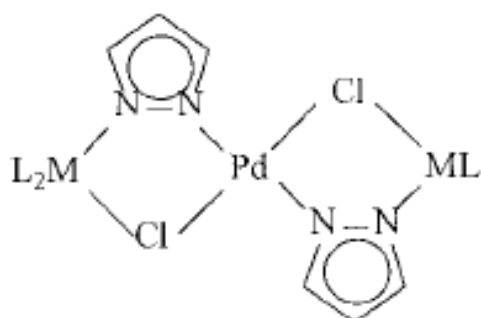
ترکیبات آزولی می توانند از طریق اتم نیتروژن خود با مراکز فلزی اتصال برقرار کنند. ترکیباتی که بیشتر از یک اتم نیتروژن دارند، بنا به جایگاه اتم نیتروژن دوم و عدم ممانعت فضایی می توانند به صورت ترکیب پل ساز عمل کرده و دو یا چند یون فلزی را به یکدیگر متصل کنند. بیشترین بررسی ها بر روی کمپلکس های پیرازول ها، ایمیدازول ها و ۴،۲،۱ - تری آزول ها به عنوان لیگاند انجام شده است. علاوه بر این، تحقیقات بر روی مشتقات گوگرد دار و اکسیژن دار نیز بسط داده شده است. نمونه ای از اتصال تک دندان و دو دندان پل ساز ترکیب پیرازول که در کمپلکس رودیم مشاهده شده در شکل ۳ دیده می شود [۹].



شکل ۳- نحوه اتصال لیگاند پیرازول به یون فلز رودیم

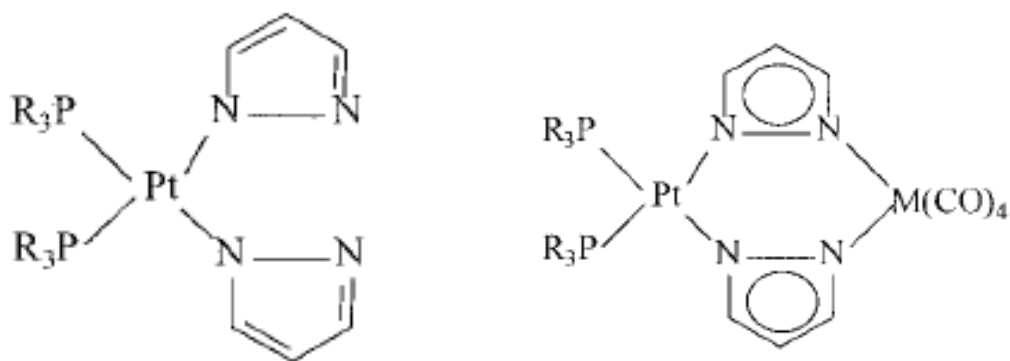
در کمپلکس I ترکیب پیرازول به صورت تک دندانه به یون فلزی Rh متصل شده است. در اثر تغییر pH محیط (بازی نمودن محیط واکنش)، ترکیب پیرازول با از دست دادن یک پروتون به صورت آنیونی در آمده و می تواند بین دو یون Rh به صورت پل قرار بگیرد و به این ترتیب یک کمپلکس دو هسته ای از Rh را به وجود آورد [۹].

شکل ۴ موردی را نشان می دهد که در آن یک کمپلکس ناجور هسته از پالادیم- ایریدیم یا پالادیم- رودیم مشاهده می شود که ناجور هسته ها به وسیله پل پیرازولی به یکدیگر متصل شدند.



شکل ۴- اتصال لیگاند پیرازول به صورت پل بین دو مرکز فلزی (M= Ir,Rh)

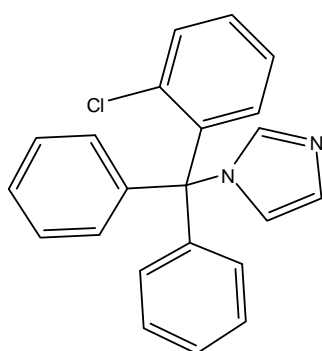
نمونه هایی دیگر از این روش اتصال در شکل ۵ آورده شده اند که در آن ها کمپلکس های دو هسته ای پلاتین- کروم (یا مولیبدن و یا تنگستن) با پل پیرازولی مشاهده می شوند [۹].



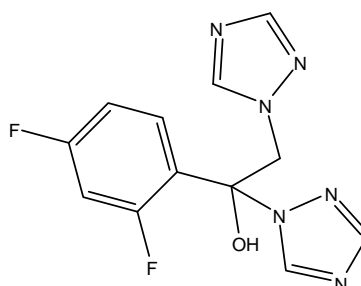
شکل ۵- کمپلکس های تک هسته ای و دو هسته ای پلاتین (M = Cr, Mo, W)

### ۳-۱- کاربرد ترکیبات آزولی

ترکیبات آزولی و مشتقات آنها کاربرد های گسترده ای دارند. از آنها برای حفاظت فلزات در برابر خوردگی استفاده می شود [۱۰]. تحقیقات نشان می دهد که آن دسته از ترکیبات آلی که همزمان حاوی ناجوراتم های نیتروژن، اکسیژن و گوگرد و پیوند  $\pi$  هستند به عنوان محافظ فلزات در برابر خوردگی عمل می کنند [۱۱ و ۱۲]. در شکل ۶ دو نمونه از این ترکیبات مشاهده می شود که می توان برای حفاظت فلز آلومینیم در محیط اسیدی از آنها استفاده کرد. فلز آلومینیم کاربردهای مهمی به ویژه در صنایع هوا- فضا و صنعت لوازم خانگی دارد، بنابراین حفاظت آن در برابر خوردگی از اهمیت بالایی برخوردار است.



Clotrimazole ( CTM )

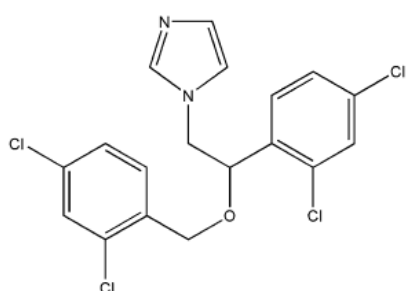


Fluconazole ( FLC )

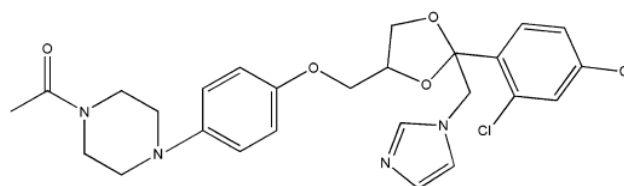
شکل ۶- دو نمونه از ترکیبات آزولی که برای محافظت فلزات در برابر خوردگی استفاده می شود.

از ویژگی های دیگر این دو ترکیب این است که هر دو به عنوان ترکیبات غیر سمی و سازگار با محیط زیست بوده و به راحتی قابل دسترس هستند. هم چنین به دلیل بزرگی مولکول، این ترکیبات قادرند سطح بیشتری از فلز را بپوشانند [۱۲].

از دیگر کاربردهای ترکیبات آزولی استفاده آن ها در درمان عفونت های قارچی است [۱۳]. در شکل ۷ دو نمونه از این ترکیبات را مشاهده می کنید .



Miconazole



Ketoconazol

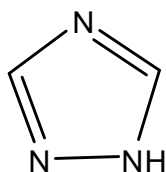
شکل ۷- دو نمونه از ترکیبات آزولی که به عنوان ضد قارچ استفاده می شوند.

#### ۱-۴- ترکیبات تری آزولی و بررسی کمپلکس های آن ها

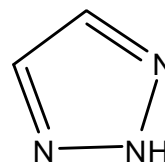
گروه دیگری از خانواده بزرگ آزول ها، تری آزول ها هستند. همانگونه که از نام آنها مشخص است، ترکیبات پنج عضوی حلقوی هستند که دارای سه اتم نیتروژن می باشند.

جایگیری سه اتم نیتروژن در داخل حلقه به دو صورت ۱،۲،۴- تری آزول و ۱،۲،۳- تری آزول

امکانپذیر است که در شکل ۸ نمایش داده شده اند [۱۴].



۱،۲،۴- تری آزول



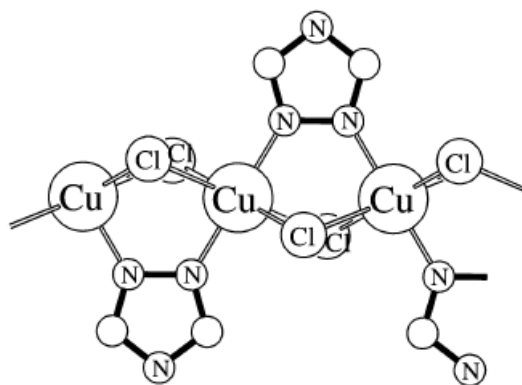
۱،۲،۳- تری آزول

شکل ۸- نحوه جایگیری سه اتم نیتروژن در داخل حلقه

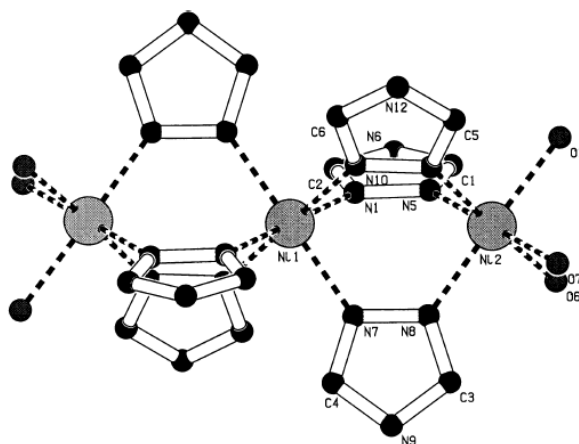
در اینجا توضیحاتی در مورد ۴،۲،۱- تری آزول و کمپلکس های آن داده می شود. استفاده از ۴،۲،۱- تری آزول ها و مشتقات آن ها به عنوان لیگاند برای تشکیل کمپلکس های کوئوردینانسی با فلزات واسطه در چند دهه اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. مقایسه این ترکیبات با دو ترکیب پیرازول و ایمیدازول نشان می دهد که ساختار آن ها هیبریدی از ساختار دو ترکیب مزبور با سه اتم نیتروژن دهنده است [۱۵ و ۱۶]. این ترکیبات با توجه به موقعیت اتم های دهنده در حلقه پنج عضوی و در صورت عدم ممانعت فضایی می توانند به عنوان لیگاند پل دهنده بین مراکز فلزی عمل کنند. در این حالت ساختارهای کوئوردینانسی متنوعی از خود نشان می دهند، به ویژه هنگامی که با گروه های دهنده استخلاف شده باشند. علاوه بر این بر همکنش های فلز- لیگاند، حلقه تری آزولی، خنثی یا آنیونی باشد و پیوندهای هیدروژنی نقش مهمی در ساختار کمپلکس های کوئوردینانسی این ترکیبات دارد. همه این ویژگی ها باعث شده تا برای طراحی کمپلکس های فلزی جدید با خصوصیات جالب توجه از ترکیبات ۴،۲،۱- تری آزول استفاده شود [۱۵].

ترکیبات کوئوردینانسی ۴،۲،۱- تری آزول بیشتر از یک قرن است که شناخته شده اند اما مطالعات اصولی بر روی آنها از سال ۱۹۷۰ آغاز شده است.

بعد از انتشار اولین ساختار چند هسته ای  $\text{CuCl}_2(\text{Htrz})$  در سال ۱۹۶۱ و ساختار سه هسته ای  $[\text{Ni}_3(\text{Htrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  در سال ۱۹۶۸، شیمی کمپلکس های تری آزول و دانش ساختارها و خواص آن ها به سرعت افزایش پیدا کرد [۱۵]. ساختار این دو کمپلکس در شکل ۹ و ۱۰ مشاهده می شود.



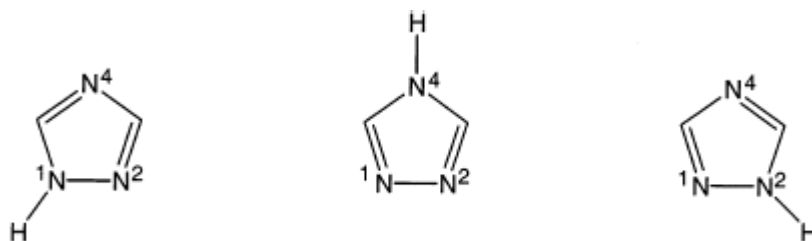
شکل ۹- ساختار کمپلکس  $\text{Cu(Htrz)Cl}_2$  ، Htrz= 1,2,4-triazole



شکل ۱۰- ساختار کاتیون کمپلکس  $[\text{Ni}_3(\text{Htrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_6$  ، Htrz=1,2,4-triazole

اگرچه خود ترکیب ۴،۲،۱- تری آزول ساختار ساده ای دارد و ماده شیمیایی گرانی نیست، اما تا سال ۱۹۹۸ فقط ۱۸ ساختار مولکولی از کمپلکس های آن توسط پراش پرتو ایکس تعیین شده بود. شاید به دلیل اینکه این ترکیب با یونهای فلزات واسطه رسوب تشکیل می دهد [۱۵].

هیدروژن متصل به نیتروژن ( N-H ) در حلقه ۴،۲،۱- تری آزول استخلاف نشده می تواند با انتقال به هر یک از سه اتم نیتروژن، سه توتومر تشکیل دهد که در شکل ۹ مشاهده می شود .



I

II

III

شکل ۱۱- تشکیل سه توتومر در ترکیب ۴،۲،۱- تری آزول

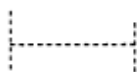
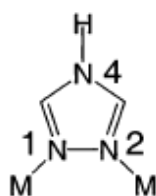
در حالت جامد مولکول های ۴،۲،۱- تری آزول آرایش نامتقارنی دارند و به صورت توتومر I وجود دارند. در حالتی که  $N_1$  و  $N_2$  به یون های فلزی متصل شوند توتومر II پایدار خواهد بود. علاوه بر این تشکیل توتومر I و II به pH محیط هم بستگی دارد. به عنوان مثال در کمپلکس  $Ni(Htrz)_2(NCS)_2$  ،  $Htrz=1,2,4-triazole$  در  $pH \sim 7$  و در  $pH < 4$  ، لیگاند ۴،۲،۱- تری آزول به ترتیب به صورت شکل II و I است [۱۵].

### ۱-۵- حالت های تشکیل پل در ترکیبات ۴،۲،۱- تری آزول

همانطور که قبلا اشاره شد ترکیبات ۴،۲،۱- تری آزول می توانند به عنوان لیگاند پل دهنده عمل کنند و یون های فلزی را به هم پیوند دهند. این ترکیبات می توانند به سه طریق به عنوان لیگاند پل دهنده عمل کنند.

#### ۱-۵-۱- تشکیل پل از طریق اتم های $N_1$ و $N_2$

ترکیباتی از ۴،۲،۱- تری آزول که در موقعیت ۴ استخلاف داشته باشند، در واکنش با یون های فلزی بیشتر از طریق  $N_1$  و  $N_2$  پل تشکیل می دهند. در این حالت فاصله دو یون فلزی از یکدیگر در محدوده ۳۴۰ تا ۴۱۰ پیکومتر است [۱۵ و ۱۷].

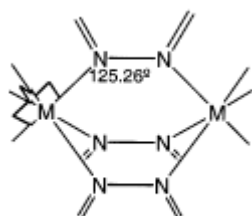


340 - 410 pm



شکل ۱۲- فاصله دو یون فلزی در حالت تشکیل پل از طریق اتم های  $N_1$  و  $N_2$

اگر حلقه ۴،۲،۱- تری آزول در موقعیت ۳ و ۵ ممانعت فضایی نداشته باشد، دومین و سومین لیگاند تری آزول هم می تواند به دو یون فلزی کوئوردینه شود و مجموعاً تعداد سه پل تشکیل دهد. در این حالت یون های فلزی روی محور تری گونال قرار گرفته و زاویه N-M-N ، ۹۰ درجه است و هم چنین زاویه M-N-N ، ۲۶ / ۱۲۵ درجه خواهد بود، این زاویه به اندازه زاویه خارجی جفت الکترون های یک حلقه پنج عضوی نزدیک است (۱۲۶ درجه). در نتیجه سه پل می توانند بدون فشار محسوسی تشکیل می شود [۱۵].

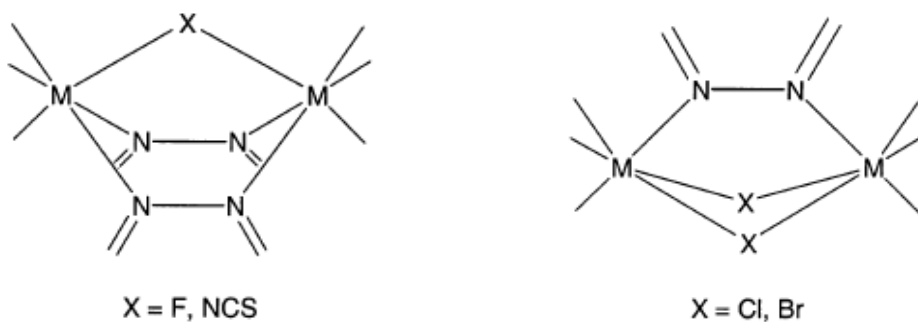


شکل ۱۳- تشکیل سه پل آزولی از طریق اتم های  $N_1$  و  $N_2$

نمونه ای از تشکیل کمپلکس از طریق (  $N_1$  و  $N_2$  ) با سه پل در شکل ۱۰ نمایش داده شده است. در این ترکیب همانطور که دیده می شود موقعیت ۳ و ۵ استخلافی ندارند. در صورتیکه ترکیبات تری آزول در موقعیت ۳ و ۵ استخلاف های حجیم داشته باشد، آنیون های کوچک پل دهنده مانند یون فلوئورید و یا یون تیوسیانات موجود در محیط واکنش پل سوم را تشکیل می دهد. اگر خود آنیون ها بزرگ باشند، دو آنیون جایگزین دو لیگاند تری آزول خواهند شد. در شکل

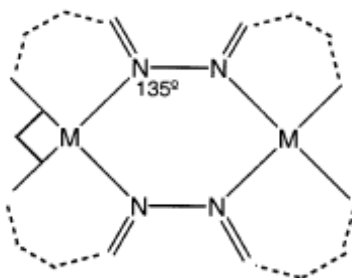
۱۴ این دو حالت

آورده شده است [۱۵].



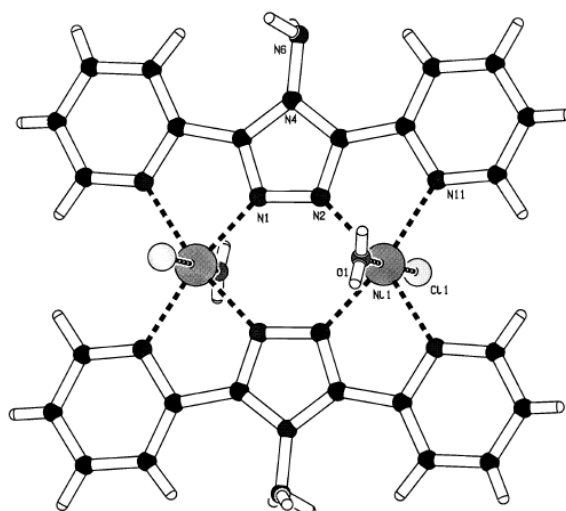
شکل ۱۴- تشکیل یک و دو پل آنیونی

در شکل ۹ نمونه ای از تشکیل کمپلکس با یک پل تری آزولی و دو پل آنیونی دیده می شود. ترکیبات تری آزول که در موقعیت های ۳ و ۵ استخلاف های کی لیت دهنده داشته باشند، احتمال تشکیل ساختار مسطح با دو پل را دارند. در چنین ساختاری دو لیگاند تری آزول و اتم های فلزی روی یک صفحه قرار دارند و زاویه اورتوگونالی ۱۳۵ درجه را نشان می دهد، این زاویه با زاویه جفت الکترون ذکر شده متفاوت است. در نتیجه در پیوندهای پل، کشش محسوسی خواهیم داشت، به طوری که زاویه N-M-N به ۹۲ درجه و زاویه M-N-N به ۱۳۲ درجه تغییر پیدا می کند، این تنش با اثر کی لیت جبران می شود.



شکل ۱۵- تشکیل دو پل تری آزولی با استخلاف های کی لیت دهنده.

نمونه ای از این حالت در شکل ۱۶ نمایش داده شده است. در این کمپلکس دو لیگاند تری آزولی با استخلاف های کی لیت دهنده در موقعیت های ۳ و ۵ از طریق  $N_1$  و  $N_2$  بین دو یون فلزی پل تشکیل داده اند [۱۵].

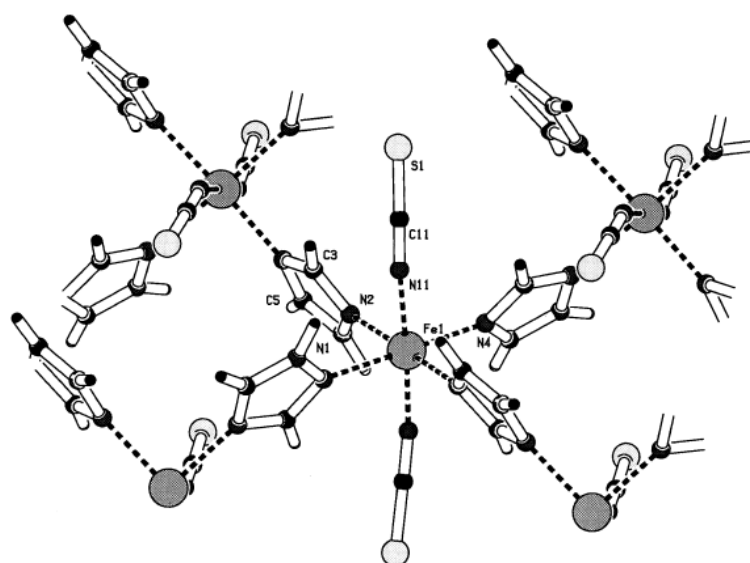


شکل ۱۶ - ساختار کمپلکس  $[\text{Ni}_2(35\text{Py}24\text{atrz})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

$35\text{Py}4\text{atrz} = 4\text{-amino-3,5-bis(pyridine-2'-yl)-1,2,4-triazole}$

### ۱-۵-۲- تشکیل پل از طریق اتم های $\text{N}_4$ و $\text{N}_2$

در حالتی که ترکیبات ۴،۲،۱- تری آزول از طریق اتم های  $\text{N}_4$  و  $\text{N}_2$  به یون های فلزی متصل می شوند، یون های فلزی به فاصله ۶۵۰ پیکومتر از هم قرار دارند به عنوان مثال کمپلکس هایی با فرمول  $[\text{M}(\text{Htrz})_2(\text{NCS})_2]$  ،  $\text{M} = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$  ، از طریق پل ( $\text{N}_4$  و  $\text{N}_2$ ) ساختارهای دوبعدی و مسطح تشکیل می دهند. شکل ۱۵ نمونه ای از تشکیل این نوع پل را برای فلز آهن نشان می دهد [۱۵].



شکل ۱۷- ساختار کمپلکس  $[Fe(Htrz)_2(NCS)_7]$

### ۱-۵-۳- تشکیل پل از طریق اتم های $N_1$ و $N_2$ و $N_4$

ترکیبات تری آزولی که از طریق  $N_1$  و  $N_2$  و  $N_4$  به یون های فلزی متصل می شوند به صورت لیگاند سه دندان عمل می کنند. در این حالت ترکیب تری آزول با از دست دادن یک پروتون به آنیون تری آزولات تبدیل می شود. این آرایش در کمپلکس هایی با فلز مرکزی  $Cu$ ،  $Rh$ ،  $Ir$ ،  $Pd$  و  $Au$  مشاهده شده است.