

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول- مقدمه و تئوری

- ۱-۱- لیگاندهای حفره ای ۱
- ۱-۱-۱- لیگاندهای حفره ای حلقوی..... ۲
- ۲-۱-۱- لیگاندهای حفره ای با پایه فنولی..... 3
- ۲-۱- کمپلکس‌های دوهسته‌ای 6
- ۱-۲-۱- کمپلکس‌های دوهسته‌ای همسان 7
- ۲-۲-۱- کمپلکس‌های دوهسته‌ای ناهمسان 10
- ۱-۲-۲-۱- کمپلکس‌های دوهسته‌ای ناهمسان عناصر کمیاب خاکی 16
- ۳-۱- خواص فیزیکی کمپلکس‌های دوهسته‌ای ۱۷
- ۴-۱- هدف از تحقیق 20

فصل دوم- بخش تجربی

- ۱-۲- دستگاه‌های مورد استفاده 21
- ۱-۱-۲- دستگاه‌های طیف‌سنجی 21
- ۱-۱-۱-۲- طیف‌سنجی IR 21
- ۲-۱-۱-۲- طیف‌سنجی UV-VIS 22
- ۳-۱-۱-۲- طیف‌سنجی $^1\text{H-NMR}$ 22
- ۲-۱-۲- دستگاه هدایت‌سنج 22
- ۳-۱-۲- دستگاه تجزیهٔ عنصری C.H.N 23
- ۲-۲- مواد شیمیایی 23
- ۳-۲- خالص‌سازی مواد 23
- ۱-۳-۲- خالص‌سازی پروپیلن‌دی‌آمین 23
- ۲-۳-۲- خالص‌سازی اتانل 24
- ۳-۳-۲- خالص‌سازی متانل 24

- ۴-۲- سنتز ترکیبات 24
- ۱-۴-۲- سنتز لیگاند N,N- دی پیریدیل اتیلن دی آمین (ترکیب شماره ۱) 24
- ۲-۴-۲- سنتز لیگاند دی آلدئید L^1 (ترکیب های شماره ۲ و ۳) 25
- ۳-۴-۲- سنتز کمپلکس تک فلزی آلدئیدی $Zn^{II}L^1$ (ترکیب شماره ۴) 27
- ۴-۴-۲- سنتز کمپلکس حلقوی ایمنی تک فلزی $[Zn^{II}L^2(H_2)](ClO_4)_2$ (ترکیب شماره ۵) 28
- ۵-۴-۲- سنتز کمپلکس حلقوی آمینی تک فلزی $[Zn^{II}L^3(H_2)](ClO_4)_2$ (ترکیب شماره ۶) 29
- ۶-۴-۲- سنتز کمپلکس های حلقوی آمینی و ایمنی دوفلزی 31
- ۱-۶-۴-۲- سنتز کمپلکس حلقوی آمینی $[Zn^{II}L^3Cu^{II}](ClO_4)_2$ (ترکیب شماره ۷) 31
- ۲-۶-۴-۲- سنتز کمپلکس حلقوی ایمنی $[Zn^{II}L^2Cu^{II}](ClO_4)_2$ (ترکیب شماره ۸) 32
- ۳-۶-۴-۲- سنتز کمپلکس حلقوی ایمنی $[Zn^{II}L^2Ni^{II}](ClO_4)_2$ (ترکیب شماره ۹) 33

فصل سوم- بحث و نتیجه گیری

- ۱-۳- کمپلکس های درشت حلقه 35
- ۱-۱-۳- لیگاند آلدئیدی (ترکیب های شماره ۲ و ۳) 35
- ۲-۱-۳- کمپلکس های تک هسته ای 36
- ۱-۲-۱-۳- کمپلکس آلدئیدی (ترکیب شماره ۴) 36
- ۲-۲-۱-۳- کمپلکس حلقوی تک هسته ای ایمنی (ترکیب شماره ۵) 39
- ۳-۲-۱-۳- کمپلکس حلقوی تک هسته ای آمینی (ترکیب شماره ۶) 42
- ۳-۱-۳- کمپلکس های دوهسته ای 43
- ۱-۳-۱-۳- کمپلکس حلقوی آمینی دوهسته ای (ترکیب شماره ۷) 43
- ۲-۳-۱-۳- کمپلکس حلقوی ایمنی دوهسته ای (ترکیب شماره ۸) 44
- ۳-۳-۱-۳- کمپلکس حلقوی ایمنی دوهسته ای (ترکیب شماره ۹) 45
- ۲-۳- مطالعه کمپلکس ها 45
- ۱-۲-۳- هدایت مولی کمپلکس ها 45
- ۲-۲-۳- UV-Vis 46
- ۳-۳- نتیجه 46

49 ۳-۳- پیشنهاداتی برای کارهای آینده

پیوست‌ها

51 پیوست ۱- طیف IR ترکیبات

60 پیوست ۲- طیف NMR ترکیبات
پیوست ۳-

69 طیف UV-VIS ترکیبات

74 منابع و مراجع

چکیده

کمپلکس‌های دو فلزی ناهمسان هسته $Zn(II)-Cu(II)$ و $Zn(II)-Ni(II)$ با لیگاند دو جزئی دارای جایگاه شش (N_4O_2) و پنج کئوردینه (N_3O_2) با استفاده از روشی مرحله به مرحله سنتز شده اند. این مراحل شامل سنتز کمپلکس غیر حلقوی تک فلزی $Zn(II)$ و تبدیل آن به کمپلکس درشت حلقه تک فلزی $Zn(II)$ می‌باشد که حفره پنج کئوردینه آن توسط دو پروتون اشغال شده است. در مرحله آخر با معرفی یون فلزی دوم به کمپلکس تک فلزی روی، کمپلکس دو فلزی ناهمسان هسته بدست می‌آید. کمپلکس‌های تک فلزی و دو فلزی سنتز شده توسط تکنیک‌های مانند طیف بینی NMR , IR , $UV-Vis$ و همچنین هدایت سنجی مورد شناسایی قرار گرفتند. مطالعات انجام شده تقارن هندسی مورد انتظار C_2 که در آن یون روی (II) در کمپلکس تک-فلزی 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 دوهسته ای ایمنی $Zn(II)-Cu(II)$ و $Zn(II)-Ni(II)$ حلقه زایی صورت گرفته باشد. نتایج تجزیه عنصری، سنتز ترکیبات را تأیید می‌کند. اظهار نظر قطعی در مورد ترکیب‌های $[Zn^{II}L^3Cu^{II}](ClO_4)_2$ و $[Zn^{II}L^2Cu^{II}](ClO_4)_2$ به دلیل عدم دسترسی به بلور این کمپلکس‌ها و در نتیجه بررسی پراش پرتو X ، با تردید همراه است.

واژه کلیدی :

لیگاند دو حفره‌ای، کمپلکس غیر حلقوی تک‌فلزی، کمپلکس درشت حلقه، کمپلکس روی، کمپلکس دو فلزی ناهمسان هسته.

۱- مقدمه و تئوری

1-1- لیگاندهای حفره‌ای

اصطلاح لیگاندهای حفره‌ای^۱ برای اولین بار در سال ۱۹۷۰ توسط رابسون^۲ معرفی شد. این اصطلاح گروه لیگاندهای کبلیتی چنددندانه را توضیح می‌دهد که قادر به پیوند همزمان با دو یون فلزی می‌باشند [۱]. از آن زمان تا کنون، تعداد بسیار زیادی از چنین لیگاندهایی طراحی شده و ترکیبات کوئوردیناسیونی آنها مورد بحث و بررسی قرار گرفته‌اند به طوری که آن را تبدیلی به یکی از مهم‌ترین موضوعات شیمی کوئوردیناسیون کرده - است. اصطلاح دو حفره بیانگر یک لیگاند حاوی دو محل کوئوردیناسیونی مشابه یا غیر مشابه اما مجاور به هم است. امروزه این کمپلکس‌های درشت حلقوی که دارای گروه‌های اتم‌های دهنده بوده برای مثال، اتم‌های اکسیژن فنوکسی و اتم‌های نیتروژن آمین نقش مهمی را در مدل‌سازی محل‌های زیست‌فلزی و همچنین در تحقیق بر روی سیستم‌های مناسب فعال‌سازی مولکول‌های ساده همچون اکسیژن، کربن مونوکسید و کربن دی‌اکسید و فعال کردن این مولکول‌ها تبدیلی توانایی خاص کوئوردیناسیون آنها با یون‌های فلزی واسطه ایفا می‌کند [۲-۳].

^۱Compartmental ligands

^۲Robson

1-1-1- لیگاندهای حفره‌ای حلقوی

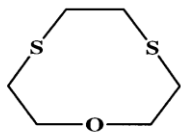
لیگاندهای حلقوی در واقع یک مولکول بزرگ حلقوی با حداقل ۹ اتم می‌باشد که در حلقه آن حداقل سه اتم دهنده وجود داشته باشد. بنابراین یک لیگاند حلقوی می‌تواند با اتم‌های کوئوردینانده شونده خود با یک فلز پیوند

تشکلی دهد [۴]. فتالوسیانین‌ها و کمپلکس‌های فلزی آن که در زمره گونه‌های حلقوی می‌باشند به شدت رنگی بوده و کاربردهای رایجی در رنگها و رنگدانه‌ها دارند.

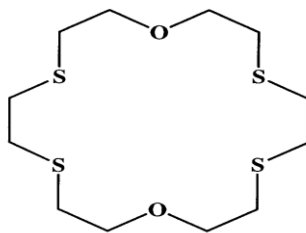
لیگاندهای درشت حلقه بر اساس نوع اتم دهنده دسته بندی می شوند، به عنوان مثال ایت‌های تاجی (اتم دهنده اکسیژن)، ایت‌های نیتروژن‌دار (اتم دهنده نیتروژن) ایت‌ها (اتم دهنده گوگرد).

دو دهه قبل نفی شامل رشد چشمگیری در تحقیق بر روی شیمی کوئوردناسیون لیگاندهای ایت‌های دو دهه قبل نفی شامل رشد چشمگیری در تحقیق بر روی شیمی کوئوردناسیون لیگاندهای ایت‌های درشت حلقوی چون ۱ و ۴ و ۷ تری‌تپس‌یکلوانان (۹S۳) و ۱ و ۴ و ۷ و ۱۰ و ۱۳ و ۱۶ هگزاتپس‌یکلو اکتادکلن (۱۸S۶) بوده است (شکل ۱-۱).

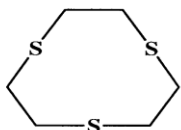
شیمی کوئوردناسیون ایت‌های تاجی که نوع دوم ناجور اتم را در حلقه درشت حلقه ای ادغام کرده به‌شرفت کمتری داشته است. نمونه‌هایی از چرین لیگاندهای تاجی شامل درشت حلقه سه دندان‌ای بوده که دارای یک اتم نیتروژن، یک اتم فسفر و یک سیستم هشت حلقه ای با دو اتم نیتروژن است. این سیستم‌ها اتم‌های دهنده نرم و سخت را در حلقه درشت حلقه ای ادغام کرده بنابراین می‌توانند با هر دو بین‌همان نرم و سخت به صورت همزمان پیوند بزنند. این ساختارها مدل‌هایی برای سیستم‌های بیولوژیک هستند [۵].



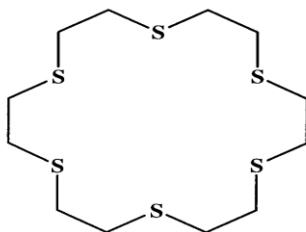
1,4,-dithia-7-oxa-
cyclononane (9S₂O)



1,4,10,13-tetrathia-7,16-dioxa-
cycloctadecane (18S₄O₂)



9S₃



18S₆

شکل ۱-۱: اترهای تاجی با گروه های سخت و نرم

۱-۱-۲- لیگاند حفره‌ای با پایه فنلی

مطالعات زلزلی در جهت تهیه لیگاندهای حفره‌ای انجام گرفته است. در میان انواع مختلف از لیگاندهای

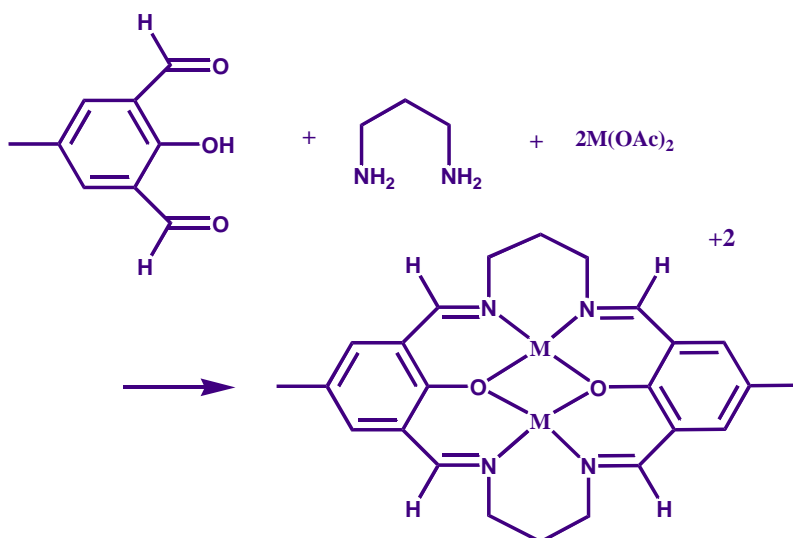
حفره‌ای، لیگاندهای حفره‌ای با پایه فنلی مورد توجه بسیاری از دانشمندان قرار گرفتند [۶]. اولین لیگاند حفره‌ای

با پایه فنلی در اوایل سال ۱۹۷۰ توسط رابسون گزارش شد. او کمپلکس دوهسته‌ای با لیگاند حفره‌ای پایه فنلی را

از واکنش دی آلدئید با دی آمین در حضور نمک استات فلز تهیه کرد. بعدها رابسون لیگاندهای حلقوی و

غیرحلقوی پایه فنلی زیادی را از واکنش ۲ و ۶- دی فرمیل فنل و انواع مختلفی از دی آمین ها تهیه نمود. از آن به

بعد نیز بیشتر تحقیقات بر روی این مورد و سریتم‌های درشت حلقه‌ای مربوط انجام شده است [۷, ۸].



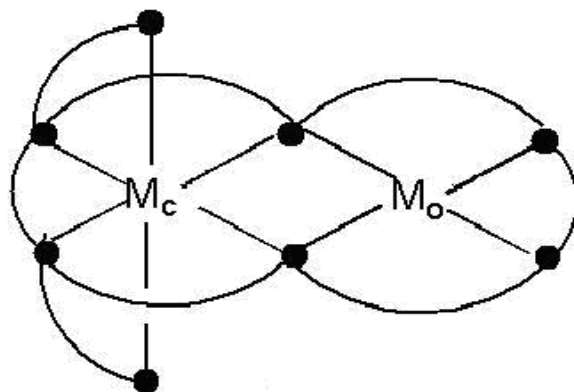
طرح ۱-۱: سنتز کمپلکسهای دوهسته‌ای با لیگاند حفره‌ای با پایه فنلی توسط رابسون

البته لیگاندهای نوع رابسون به علت حلالیت کم و جابه جایی یون‌های فلزی در طول سنتز کمپلکس‌های ناهمسان‌هسته دارای نواقصی می‌باشند بطوریکه بوسرچ^۱ و همکارانش در کارهای اولیه‌ای که بر روی شیمی یون فلزی لیگاندهای درشت حلقوی انجام دادند روش سنتزی رابسون را بهبود بخشیدند و لیگاندهای درشت حلقه با بازوهای آویخته و کمپلکس‌های مربوطه را سنتز کرده و از بازوهای با جایگاه دهنده چند نیتروژنی و چند اکسیژنی جهت بهبود خواص کمپلکس‌ها نسبت به انواع قبلی به لیگاندهای درشت حلقه استفاده کردند [۹-۱۶].

لیگاندهای دو حفره‌ای معرفی شده توسط بوسنیچ که در شکل ۱-۲ نمایش داده شده‌است دو حفره دارند:

یکی حفره بسته^۱ که فلز (M_c) موجود در این حفره به طور کامل به وسیله شش لیگاند کوردینه می‌شود و

دیگری حفره باز^۲ که فلز (M_o) موجود در این حفره می‌تواند بوسیله چهار یا پنج لیگاند کوردینه شود.



شکل ۱-۲: لیگاند حلقوی بزرگ دوهسته‌ای

این لیگاند دارای اتصالاتی است که نوع این اتصالات در تعیین نوع ایزومرهای ممکن و همچنین اندازه

حفره اهمیت خاصی دارد. به اتصال مربوط به قسمت حفره بسته اتصال بسته^۳ و به اتصال مربوط به قسمت حفره

باز اتصال باز^۴ گفته می‌شود.

در سال‌های اخیر لیگاندهای درشت حلقوی نامتقارن به صورت گسترده مورد بررسی قرار گرفته‌اند این

سیستم‌ها با توجه به اندازه حفره، تعداد کوئوردیناسیون یا ماهیت و وجود اتم‌های دهنده کمپلکس‌های دوهسته -

ای ناهمسان را با یون‌های فلزی مناسب تشکیل می‌دهند [۳، ۱۷، ۱۸، ۱۹].

^۱Closed-site

^۲Open-site

^۳Closed-link

^۴Open-link

۱-۲- کمپلکس‌های دوهسته‌ای

کمپلکس‌های بدست آمده بوسیله لیگاندهای حفره‌ای دوهسته‌ای به دو دسته کلی تقسیم می‌شوند [۲۴-۲۰]

الف) کمپلکس‌هایی که در آن اتمهای دهنده (کوئوردینه شونده) بین دو فلز مشترک نیستند ب) کمپلکس‌هایی که در آن فلزات حداقل در یک اتم کوئوردینه شونده لیگاند مشترک هستند که این اتمهای دهنده مرکزی یک پل را بین دو فلز بوجود می‌آورند. از طرفی در صورتی که لیگاند پلساز، 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 دوهسته‌ای ناهمسان^۲ می‌نامند.

ثبات و پایداری کمپلکس‌های فلزی درشت حلقوی به تعداد فاکتورهایی بستگی دارد از جمله تعداد ماهیت اتم‌های دهنده موجود در لیگاند و موقعیت های نسبی آنها در چارچوب درشت حلقه، صورت بندی لیگاند، تعداد اندازه حلقه‌های کتلیتی تشکیل شده در کمپلکس، سختی لیگاند و برای یون های فلزی واسطه ویژگی‌هایی چون ماهیت و بزرگی دامنه تاثیرات میدان بلوری نقش بسیار مهمی را ایفا می‌کند.

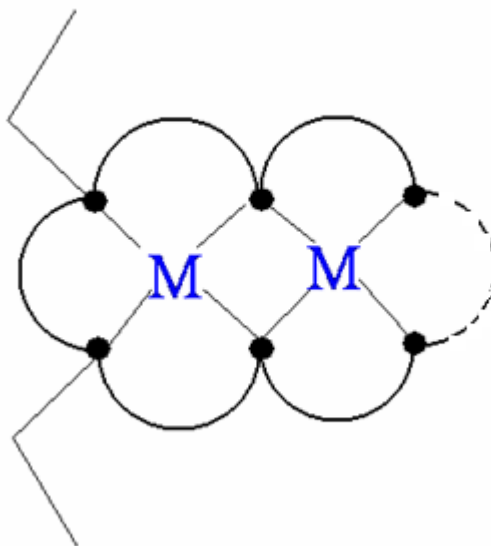
در کمپلکس‌های دوهسته‌ای ناهمسان، بخاطر وجود دو فلز متفاوت در درون حفره های آن، خواص منحصر بفرد و جالبی را می‌توان مشاهده کرد. لیگاندهای حفره‌ای نامتقارن با دو فلز مختلف، بطور گسترده در مدلسازی زیست شیمی معدنی و مطالعات مغناطیسی بکار برده می‌شوند [۲۵].

¹Homo Bimetallic Complex

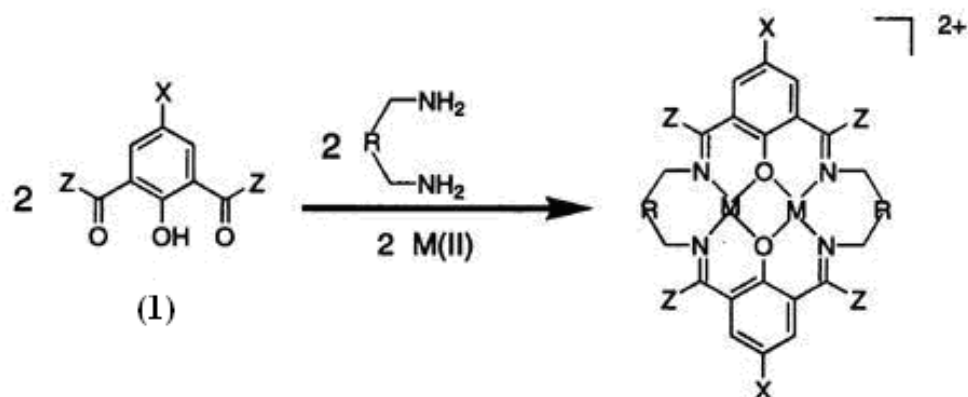
²Hetero Bimetallic Complex

۱-۲-۱- کمپلکس‌های دوهسته‌ای همسان

مطالعات زیادی جهت تهیه کمپلکس‌های دوهسته‌ای همسان مشابه شکل ۱-۳ با لیگاندهای غیرحلقوی متقارن و نامتقارن انجام گرفته است. دسته‌ای از این نوع کمپلکسها توسط روش الگو^۱ [۲۵] بوسیله واکنش یک پلی آمین و نمک فلز با ترکیب مناسبی همچون ۲، ۶-دی فوئیل-۴-متیل فنل (ترکیب ۱) و یا مشتقات آن در حلال الکی [۲۶-۲۹] بوجود می آید. (طرح ۱-۲)



شکل ۱-۳: کمپلکس دوهسته‌ای همسان



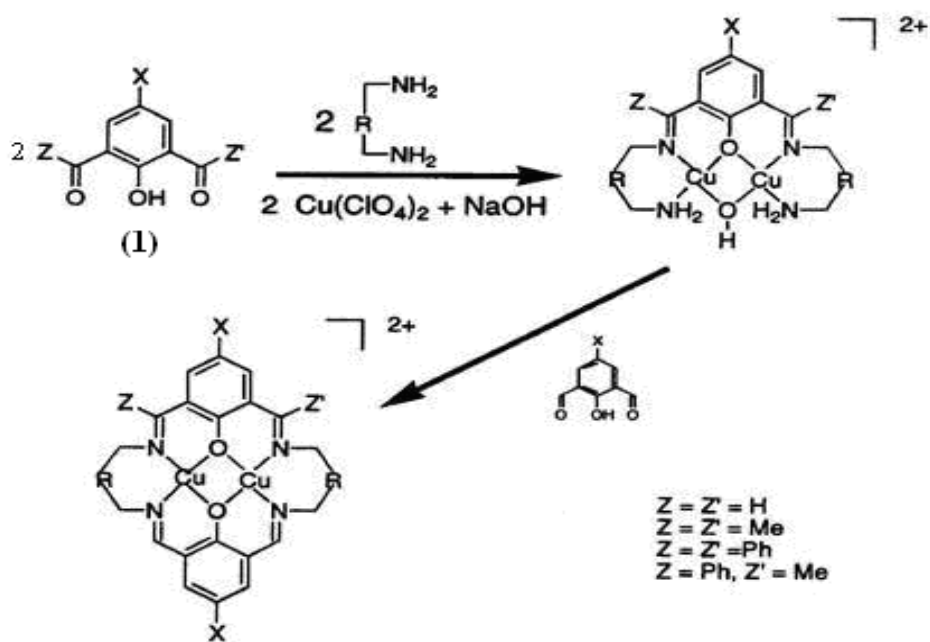
طرح ۱-۲: سنتز الگو کمپلکس‌های دوهسته‌ای همسان

با این روش یک دسته از کمپلکس‌های دو هسته‌ای مس (II) بوسیله واکنش ترکیب ۱ در حضور نمک

مس (II) پرکلرات، دی‌آمین و NaOH در محلول متانل تهیه شد [۳۰-۳۱]. همانطوریکه ملاحظه می‌گردد در

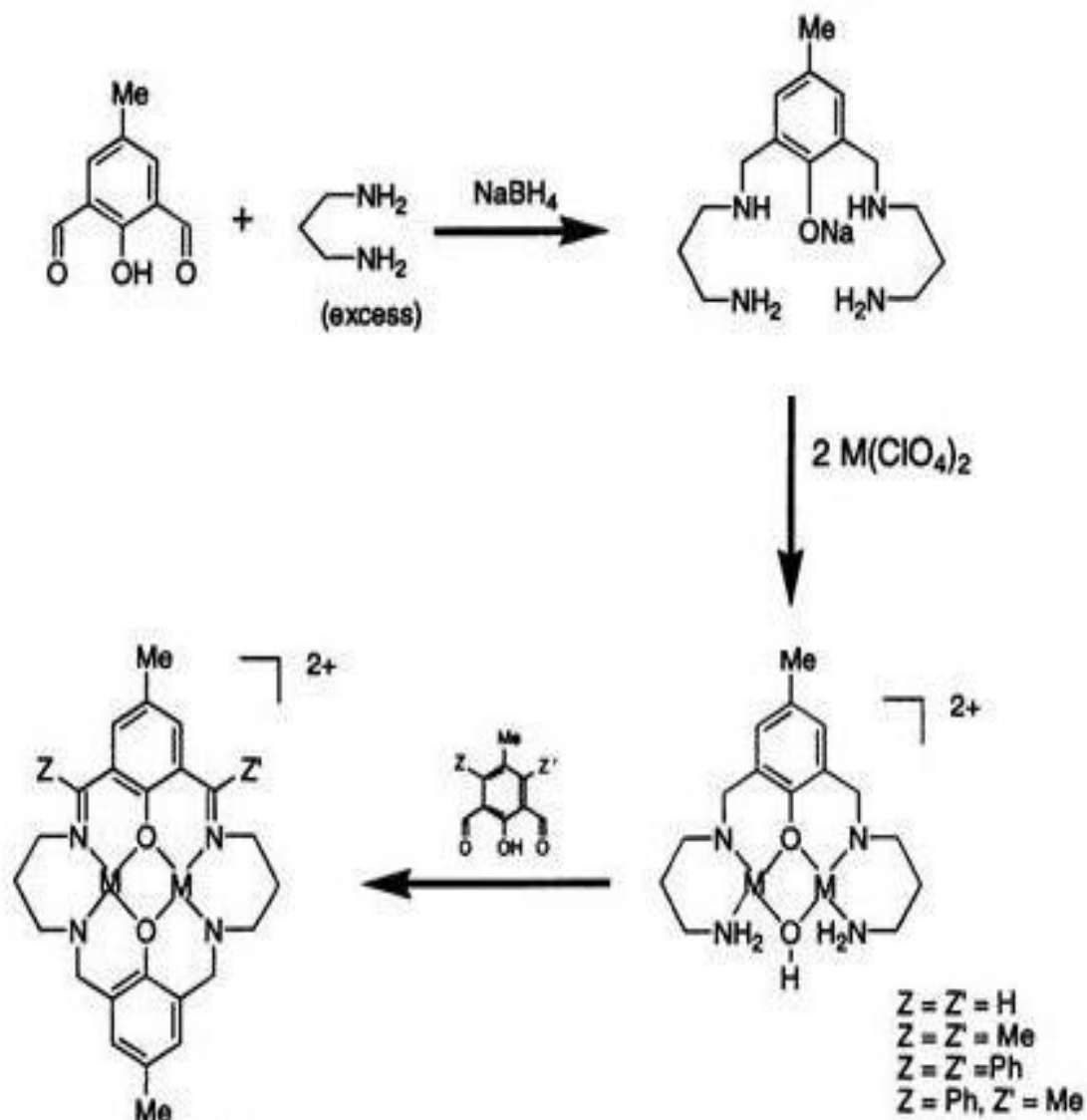
این واکنش فقط یک انتهای دی‌آمین به هر یک از کربونیل‌ها متصل می‌شود و همچنین در کمپلکس دوهسته‌ای

تشکیل شده اتمهای مس بوسیله گروه‌های پل ساز اکسیژن به یکدیگر متصل می‌شوند. (طرح ۱-۳)



طرح ۱-۳: 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 [۳۱-۳۲] یا ۱ و ۳-دی آمینو پروپان [۳۲] 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 ۱-۴ بست می آیند.



طرح ۴-۱: سنتز کمپلکسهای دو هسته‌ای همسان با لیگاندهای حلقوی بزرگ با قابلیت انعطاف پذیری بیشتر

۲-۲-۱- کمپلکس‌های دو هسته‌ای ناهمسان

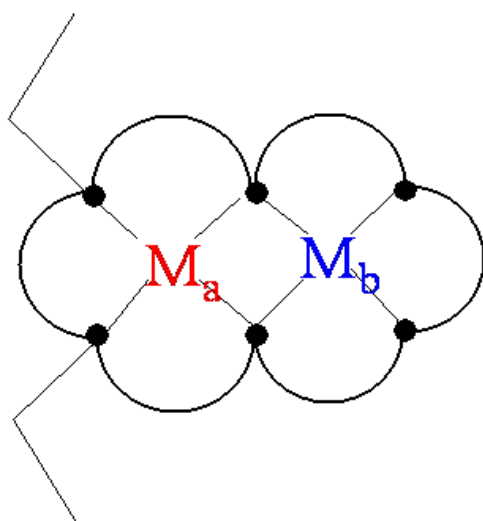
کمپلکس‌های دو هسته‌ای ناهمسان مشابه شکل ۴-۱ بدلیل خواص فیزیکوشیمیایی ناشی از اندرکنش‌های

فلزی [۳۳-۳۸] و همچنین توانایی ذاتی جهت شرکت در واکنش‌های اکسید و احیایی بعنوان منبع الکترون بسیار

مورد توجه می‌باشند [۳۹-۴۰]. به ویژه تشخیص حضور حفره‌های دوفلزی ناهمسان در جایگاه‌های فعال اسید

فسفاتاز (Fe, Zn) [۴۱] و فسفات‌های پروتئینی انسانی (Fe, Mn) [۴۲] انگیزه بسیاری جهت مطالعه کارایی

حفرات کمپلکس‌های فلزی ایجاد نموده‌است. درشت حلقه‌هایی با جایگاه‌های کوردیناسیون نابرابر جهت مطالعه کمپلکس‌های فلزی ناهمسان بسیار مفید است. زیرا چنین کمپلکس‌های درشت حلقه‌ای 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 درشت حلقه گویند^۱ [۴۳].

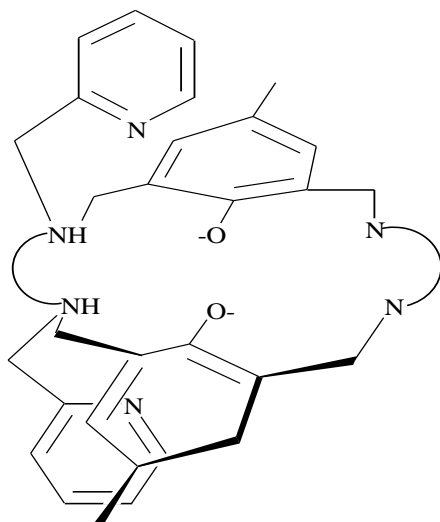


شکل ۱-۴: کمپلکس دوهسته‌ای ناهمسان

درشت حلقه‌های دو فلزی با پایه فنولی اغلب جهت مطالعه کمپلکس‌های دو فلزی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۴۴-۶۱]. درشت حلقه‌های مشابه شکل ۱-۵ که دارای دو جایگاه فلزی متفاوت به دلیل محیط‌های کوئوردیناسیونی ناهمسان می‌باشند بوسیله بوسنیچ، بوش^۱ و گلچوبیان^۲ مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. این لیگاند درشت حلقه دارای دو جزء شامل یک جایگاه بسته شش کوردینه و حفره باز چهار کوردینه در مجاورت آن می‌باشد. عامل محدودکننده روش سنتزی بوسنیچ [۶۲، ۱۶] در تهیه این لیگاند تعداد مراحل زیاد و همچنین راندمان

¹Macrocyclic effect

کم می‌باشد [۶۳]. در سال ۱۹۹۸ گلچوبیان روش سنتزی بوسنیچ را بهبود بخشیده بطوریکه این ترکیب با مراحل کمتر و راندمان بالا تهیه شد [۶۴-۶۵].



شکل ۱-۵: درشت حلقه دو فلزی 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

^۱Busch

^۲Golchoubian

درمورد کمپلکس‌های دو هسته‌ای ناهمسان باید سنتز مرحله به مرحله صورت گیرد. یعنی ابتدا فلز اول به لیگاند دو هسته‌ای 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

^۱Gagne

^۲Okawa

شده است [۶۶-۶۷] در این روش که شمای کلی آن در طرح ۱-۵ نشان داده شده است دو حفره همسان هستند اما

کمپلکس دو هسته‌ای ناهمسان می‌باشد. در این روش در ابتدا $M_A^{II}L$ (لیگاند غیر حلقوی میباشد) تهیه می -

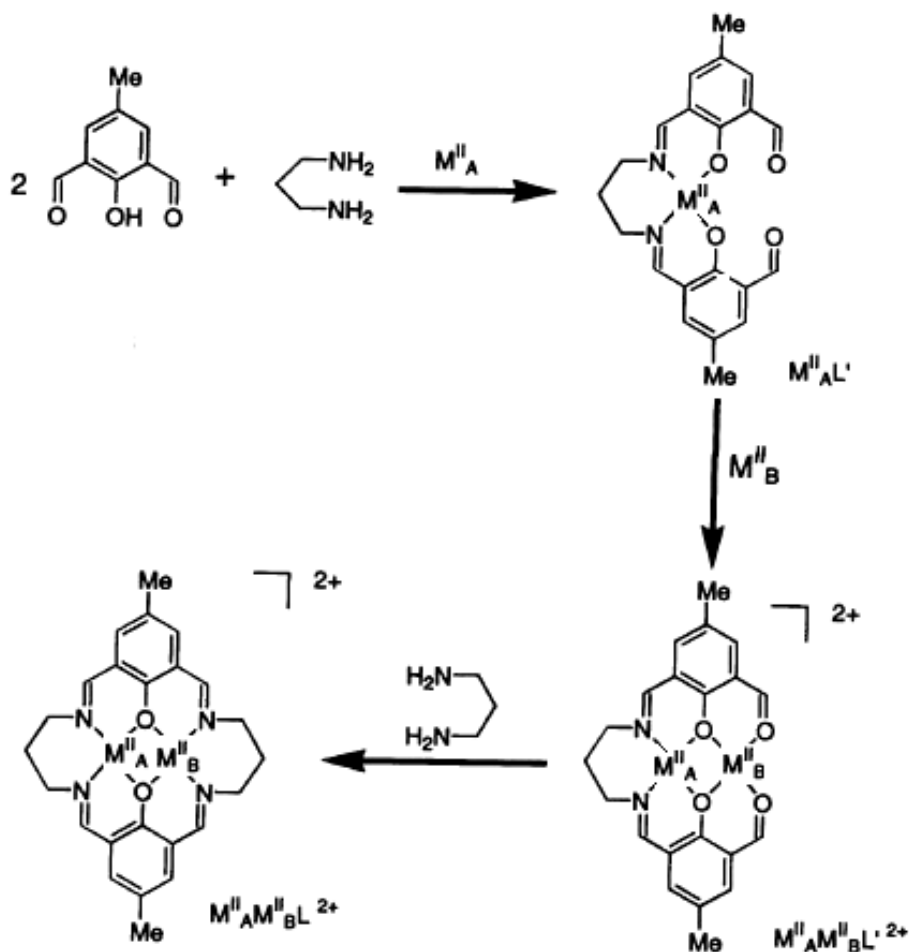
شود. آنها متوجه شدند که فلز ترجیحاً به حفره N_2O_2 متصل شده سپس نمک فلز دوم ($M^{II}B$) به سوسپانسیونی

از $M_A^{II}L$ در متانل اضافه می‌شود که سریعاً فلز دوم به حفره O_4 متصل می‌گردد. آنها همچنین دریافتند که

تحت این شرایط جابجایی فلزها^۱ حداقل می‌باشد. سرانجام افزایش یک اکی‌والان از یک دی‌آمین مانند ۱ و ۳ -

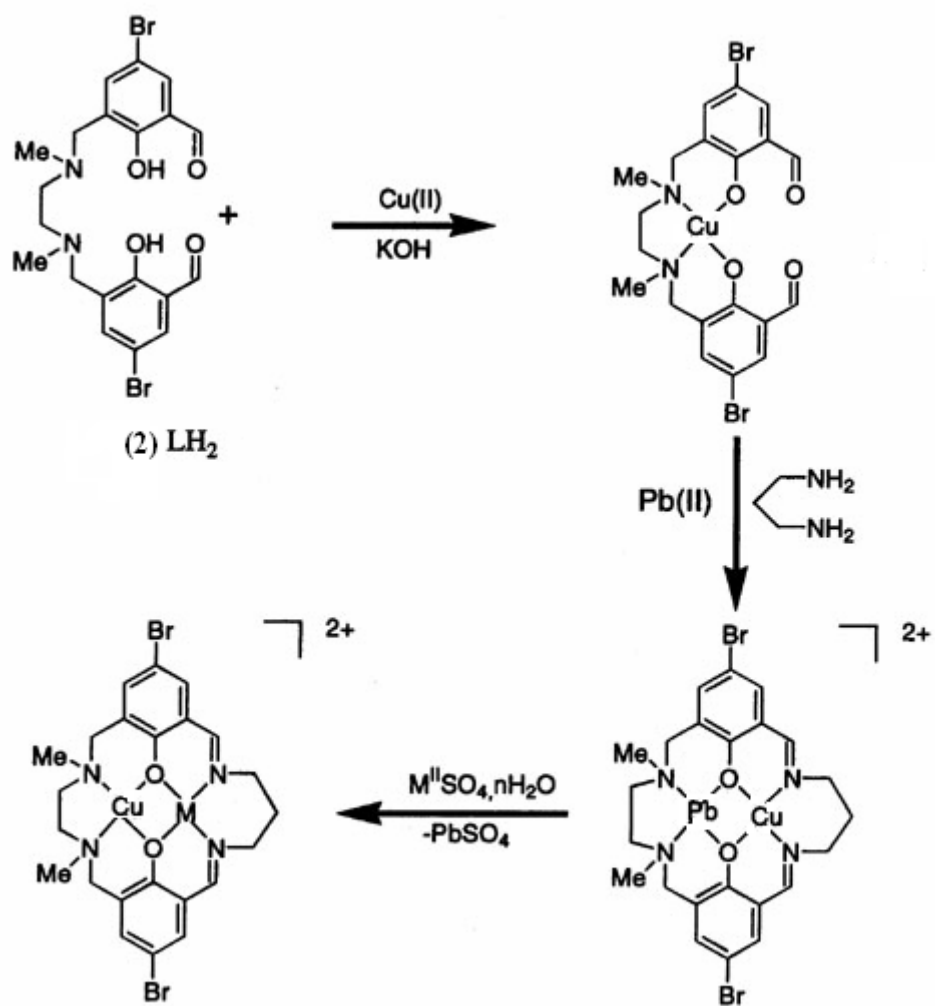
دی‌آمینوپروپان به محلولی از $M_A^{II}M_B^{II}L^{-2+}$ باعث تشکیل کمپلکس $M_A^{II}M_B^{II}L^{2+}$ (L نشان دهنده لیگاند

حلقوی است) می‌شود



طرح ۱-۵: روش گگنه و اکاوا جهت سنتز کمپلکس‌های دوهسته‌ای ناهمسان

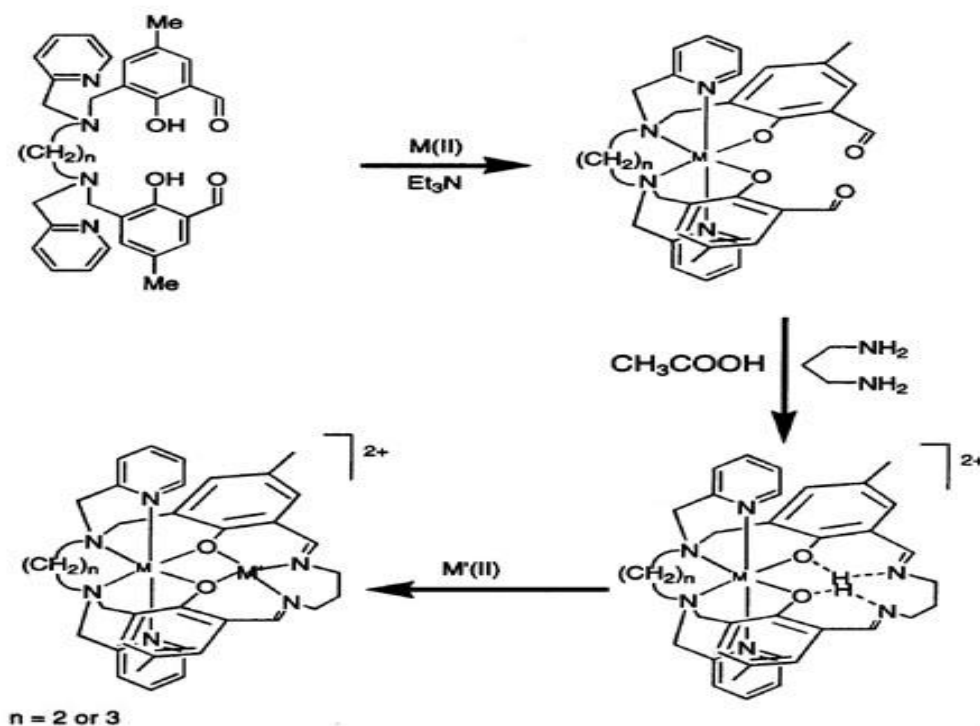
روش دیگری برای تهیه کمپلکس‌های دوهسته‌ای ناهمسان بوسیله اکاوا توسعه یافت [۶۸]. شمای کلی آن در طرح ۱-۶ نشان داده شده است. در این روش سنتزی از یک لیگاند دوهسته‌ای و غیرحلقوی که دو نوع حفره N_2O_2 دارد، استفاده گردید (ترکیب ۲). این لیگاند دو اکسیژن فرولی یکسان داشته ولی خصلت اتم‌های دهنده نیتروژن در شکل ایمینی و آمینی در این ترکیب معادل نمی باشد. یک کمپلکس تک هسته‌ای غیرحلقوی از مس (II) بوسیله واکنش لیگاند غیرحلقوی ۲ با مس (II) تشکیل می شود که مس (II) به حفره $N(amine)_2O_2$ متصل می گردد، سپس واکنش کمپلکس غیرحلقوی تشکیل شده با ۱ و ۳- دی آمینوپروپان در حضور سرب (II) باعث تشکیل کمپلکس دوهسته‌ای $Cu^{II}-Pb^{II}$ می شود که در آن یون Cu^{II} در حفره $N(imine)_2O_2$ و یون Pb^{II} در حفره $N(amine)_2O_2$ قرار می گیرد.



طرح ۱-۶: روش اکاوا برای سنتز کمپلکس‌های دو هسته‌ای ناهمسان با اتصال‌های متفاوت N_2O_2

آنها دریافتند که این کمپلکس‌ها ماده اولیه خوبی برای تهیه کمپلکس‌های دوهسته‌ای از نوع $Cu^{II} - M^{II}L$ معروف لیگاند دوهسته‌ای از نوع ۲ می‌باشد) بوده و جابجایی و انتقال یون Pb^{II} با فلز واسطه M^{II} توسط واکنش کمپلکس دوهسته‌ای $Cu^{II} - Pb^{II}$ با $M^{II}SO_4$ در استونیتریل انجام می‌شود.

روش دیگری برای تهیه کمپلکس‌های دوهسته‌ای ناهمسان توسط بوسنیچ و همکارانش ارائه شده است [۶۲-۶۳، ۶۹-۷۲]. این کمپلکس‌ها دارای دو حفره چهار و شش کوردینه می‌باشند که طرز تهیه آنها در طرح ۷-۱ نشان داده شده است. در این روش ابتدا یک کمپلکس تک هسته‌ای که دارای دو عامل آلدهیدی می‌باشد تشکیل می‌شود، سپس کمپلکس تک هسته‌ای حاصل در محیط اسیدی با یک دی‌آمین واکنش داده و کمپلکس نوع $[M(ligand)(H^+)_2]^{n+}$ را بوجود می‌آورد، که حفره چهار کوردینه بوسیله دو پروتون اشغال می‌شود. سپس کمپلکس دوهسته‌ای ناهمسان بوسیله وارد کردن فلز دوم در حفره چهار کوردینه تشکیل می‌شود.



طرح ۷-۱: روش بوسنیچ برای تهیه کمپلکس‌های دوهسته‌ای ناهمسان با دو حفره ۴ و ۶ کوردینه