





دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه جهت اخذ مدرک

کارشناسی ارشد شیمی معدنی

باموضوع:

سنتز و شناسایی کمپلکسهای جدید $Hg(II)$, $Ag(I)$, $Cd(II)$

با ایلید ۳- نیتروبنزونیل متیلن تری فنیل فسفوران

ارائه دهنده:

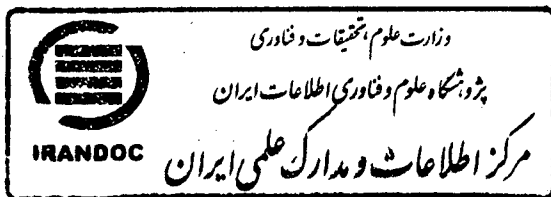
ممدوحه زوارخوش سابقه

استاد راهنما

دکتر علیرضا دادرس

دی ماه ۱۳۸۹

(حق چاپ برای دانشگاه ارومیه محفوظ است)



۱۵۷۵۱۸

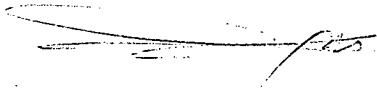


ایان نامه آقای / خانم: ممدوحه زوارخوش سابقه

به تاریخ ۱۳۸۹/۱۰/۱۴

شماره ۲-۱۱۳۰

ورد پذیرش هیات محترم داوران با رتبه عالی و نمره ۱۹۱ (به حروف کورده) راز گرفت.

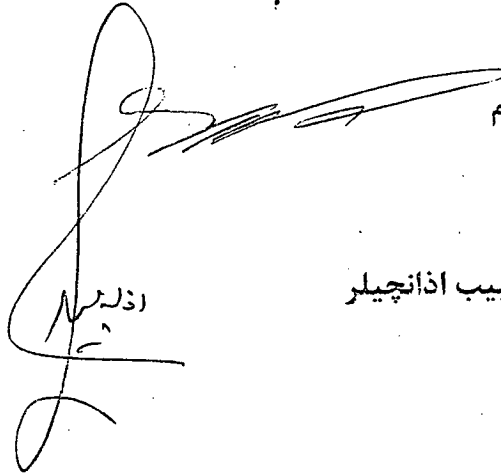


- استاد راهنما و رئیس هیئت داوران: دکتر علیرضا دادرس

- استاد مشاور: -



- داور خارجی: دکتر ولی گلصنملو



- داور داخلی: دکتر پیمان نجفی مقدم

- نماینده تحصیلات تکمیلی: دکتر حبیب اذانچیلر

اذانچیلر

تقدیم به

مادرم و مادر همسرم معانی صبر و فداکاری

و پدران عزیز و بزرگوارم

دوام وجودشان را به دعای خواهیم

یگانه خواهر و برادر مهربانم که همواره در زندگی پشتیبانم بودند

و

صمیمی ترین دوست، مهربانترین همراه و دلسوزترین یاور

آرامش لحظه های پریشانی و مرهم درد های تنهایم

همسر

تقدیر و تشکر

سپاس و ستایش خدای را سزااست که آدمیان را اندیشیدن و تفکر آموخت تا به سرانگشت معرفت اسرار هستی را یک به یک پرده بردارد. خداوندی که هر پرسشی را به پاسخی ختم نمود و ذهن پویای بشر را مشتاق یافتن این پاسخ ها قرار داد.

اینک در آستانه فراغت از یک مقطع تحصیلی جای آن دارد که با واژه هایی هر چند نارسا و بیانی هر چند ساده از تمام عزیزان که در این راه یاریم نمودند تشکر و قدر دانی نمایم:

سپاس فراوان از استاد راهنمایم جناب آقای دکتر دادرس که در کلیه مراحل تحقیق از راهنماییهای ارزنده شان بهره بردم، از خداوند بزرگ برایشان طول عمر باعزت توام با موفقیت آرزو میکنم.

از اساتید محترم آقایان دکتر گلصنملو و دکتر نجفی که زحمت مطالعه پایان نامه و شرکت در جلسه دفاعیه را تقبل فرموده اند و از جناب آقای دکتر اذانچیلر نماینده تحصیلات تکمیلی، کمال تشکر را دارم.

از جناب آقای پروفیسور صابونچی و سرکار خانم دکتر اخلاقی از دانشگاه بوعلی سینای همدان که در مشکلات یاری رسانم بودند بی نهایت سپاسگزارم.

از آقایان قوی دل و عزیزبزی مسئولین IR, NMR که در تهیه طیفها کمال لطف و مساعدت را داشته اند و آقای حبیب مهر مسئول آزمایشگاه معدنی قدردانی و تشکر می کنم.

و در نهایت از همه دوستان عزیزم و خانم نادیا گندمی کمال تشکر را دارم و از خداوند برایشان شادی و موفقیت روز افزون خواستارم.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	چکیده
	فصل اول. مقدمه
۲	۱-۱- آشنایی با جیوه، نقره، کادمیوم
۴	۱-۲- تاریخچه ایلیدها
۵	۱-۳- ایلیدها و آسیل ایلیدها
۷	۱-۴- آسیل ایلیدها و شیمی آلی فلزی
۸	۱-۵- روش های تهیه ایلیدهای فسفردار
۹	۱-۵-۱- تهیه فسفونیم ایلیدها از واکنش آلکیل هالیدها
۹	۱-۵-۲- تهیه فسفونیم ایلیدها با استفاده از کاربین
۱۰	۱-۵-۳- تهیه فسفونیم ایلیدها با افزایش به بنزاین
۱۰	۱-۵-۴- تهیه فسفونیم ایلیدها به کمک فسفین آزرین
۱۱	۱-۵-۵- تهیه فسفونیم ایلیدها از طریق افزایش به اولفین ها و آلکین ها
۱۱	۱-۵-۶- تهیه فسفونیم ایلیدها با استفاده از واکنش تری فنیل فسفین، دی متیل استیلن
۱۳	۱-۶- اهمیت مطالعه کمپلکس های آسیل ایلید
۱۴	۱-۷- روشهای اتصال ایلیدهای پایدار کربونیلی با فلزهای واسطه
۱۶	۱-۷-۱- کونوردینه شدن با فلزات نیکل، مولیبدن و تنگستن
۱۷	۱-۷-۲- کونوردینه شدن با فلزات طلا و نقره
۱۸	۱-۷-۳- کونوردینه شدن با فلزات آهن، جیوه، کبالت
۱۹	۱-۷-۴- کونوردینه شدن با فلزات پلاتین و پالادیوم
۲۶	۱-۸- سیستم های کی لیت دهنده
۲۹	۱-۹- تشکیل کلاستر
	فصل دوم. نتایج تجربی
۳۰	۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاهها
۳۰	۲-۲- سنتز نمک ۳- نیترو بنزونیل متیلن تری فنیل فسفونیم برمید $[(Ph_3PCH_2COC_6H_4NO_2)^+Br^-]$
۳۱	۲-۳- سنتز لیگاند ۳- نیترو بنزونیل متیلن تری فنیل فسفوران $[Ph_3PCHCOC_6H_4NO_2]$
۳۲	۲-۴- سنتز کمپلکس هایی از هالیدهای جیوه (II)

۳۲	$[\text{Ph}_3\text{PCHCOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2.\text{HgCl}_2]_2$	۱-۴-۲	ستتر کمپلکس
۳۲	$[\text{Ph}_3\text{PCHCOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2.\text{HgBr}_2]_2$	۲-۴-۲	ستتر کمپلکس
۳۳	$[\text{Ph}_3\text{PCHCOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2.\text{HgI}_2]_2$	۳-۴-۲	ستتر کمپلکس
۳۴	$[\text{Ag}(\text{Ph}_3\text{PCHCOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2]^+\text{NO}_3^-$	۵-۲	ستتر کمپلکس
۳۵		۶-۲	ستتر کمپلکس‌هایی از Cd, Hg (II) با ساختار پلیمری
۳۵	$[(\text{Ph}_3\text{PCHCOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2).\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$	۱-۶-۲	ستتر کمپلکس
۳۶	$[(\text{Ph}_3\text{PCHCOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2).\text{Cd}(\text{NO}_3)_2]$	۲-۶-۲	ستتر کمپلکس
۳۷		۷-۲	تلاش‌های ناموفق

فصل سوم. بحث و نتیجه گیری

۳۹	$[(\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)^+\text{Br}^-]$	۲-۳	تفسیر داده های نمک
۴۱	$[\text{Ph}_3\text{PCHCOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]$	۳-۳	تفسیر داده های لیگاند
۴۳		۴-۳	تفسیر داده های کمپلکس‌هایی از هالیدهای جیوه (II)
۴۴	$[\text{Ph}_3\text{PCHCOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2.\text{HgCl}_2]_2$	۱-۴-۳	تفسیر داده های کمپلکس
۴۶	$[\text{Ph}_3\text{PCHCOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2.\text{HgBr}_2]_2$	۲-۴-۳	تفسیر داده های کمپلکس
۴۹	$[\text{Ph}_3\text{PCHCOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2.\text{HgI}_2]_2$	۳-۴-۳	تفسیر داده های کمپلکس
۵۲	$[\text{Ag}(\text{Ph}_3\text{PCHCOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2]^+\text{NO}_3^-$	۵-۳	تفسیر داده های کمپلکس
۵۴		۶-۳	تفسیر داده های کمپلکس‌هایی از Cd, Hg (II) با ساختار پلیمری
۵۵	$[(\text{Ph}_3\text{PCHCOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2).\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$	۱-۶-۳	تفسیر داده های کمپلکس
۵۸	$[(\text{Ph}_3\text{PCHCOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2).\text{Cd}(\text{NO}_3)_2]$	۲-۶-۳	تفسیر داده های کمپلکس
۶۲		۷-۳	بحث و بررسی نتایج

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۶	جدول ۱-۱- مقایسه فرکانس کششی گروه کربونیل ایلیدها با ترکیبات کربونیل دار متناظر
۷	جدول ۲-۱- داده های ^{31}P NMR دو ایلید پایدار شده و نمک فسفونیم مربوطه
۳۹	جدول ۱-۳- داده های ^1H NMR کمپلکس A در حلال CDCl_3 در دمای 25°C
۴۰	جدول ۲-۳- داده های ^{13}C NMR کمپلکس A در حلال CDCl_3 در دمای 25°C
۴۱	جدول ۳-۳- داده های ^1H NMR کمپلکس B در حلال CDCl_3 در دمای 25°C
۴۲	جدول ۴-۳- داده های ^{13}C NMR کمپلکس B در حلال CDCl_3 در دمای 25°C
۴۴	جدول ۵-۳- داده های ^1H NMR کمپلکس C در حلال CDCl_3 در دمای 25°C
۴۵	جدول ۶-۳- داده های ^{13}C NMR کمپلکس C در حلال CDCl_3 در دمای 25°C
۴۷	جدول ۷-۳- داده های ^1H NMR کمپلکس D در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C
۴۸	جدول ۸-۳- داده های ^{13}C NMR کمپلکس D در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C
۵۰	جدول ۹-۳- داده های ^1H NMR کمپلکس E در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C
۵۱	جدول ۱۰-۳- داده های ^{13}C NMR کمپلکس E در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C
۵۲	جدول ۱۱-۳- داده های ^1H NMR کمپلکس F در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C
۵۳	جدول ۱۲-۳- داده های ^{13}C NMR کمپلکس F در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C
۵۶	جدول ۱۳-۳- داده های ^1H NMR کمپلکس G در حلال CDCl_3 در دمای 25°C
۵۷	جدول ۱۴-۳- داده های ^{13}C NMR کمپلکس G در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C
۵۹	جدول ۱۵-۳- داده های ^1H NMR ترکیب H در حلال CDCl_3 در دمای 25°C
۶۰	جدول ۱۶-۳- داده های ^{13}C NMR ترکیب H در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C

فهرست اشکال

صفحه	عنوان
۷	شکل (۱-۱) - مشارکت ساختارهای یونی اسپیل ایلیدها از روی داده‌های ممان دو قطبی
۸	شکل (۲-۱) - پایداری ساختار به سبب ایجاد حلقه و عامل کیلیت ساز
۸	شکل (۲-۱) - پایداری ساختار به سبب ایجاد حلقه و عامل کیلیت ساز
۱۵	شکل (۴-۱) - کوئوردینه شدن کربن به همراه ارتو فلزدار شدن
۱۵	شکل (۵-۱) - کوئوردینه شدن کربن به همراه تشکیل پل بین دو هسته فلز
۱۵	شکل (۶-۱) - کوئوردینه شدن اکسیژن ایلید به فلز
۱۷	شکل (۷-۱) - ساختار کمپلکس‌های طلا و نقره
۲۶	شکل (۸-۱) - برهم‌کنش هترواتم ایلید با هالوژن‌ها
۳۸	شکل (۱-۳) - اشکال رزونانسی لیگاند بنزیل استات تری فیل فسفوران
۴۱	شکل (۲-۳) - ساختار ترکیب (A)
۴۳	شکل (۳-۳) - ساختار ترکیب (B)
۴۳	شکل (۴-۳) - ساختار کریستالوگرافی مربوط به مرجع [۵۰]
۴۶	شکل (۵-۳) - ساختار احتمالی کمپلکس (C)
۴۹	شکل (۶-۳) - ساختار احتمالی کمپلکس (D)
۵۲	شکل (۷-۳) - ساختار احتمالی کمپلکس (E)
۵۴	شکل (۸-۳) - ساختار احتمالی کمپلکس (F)
۵۵	شکل (۹-۳) - ساختار کریستالوگرافی مربوط به مرجع [۵۲]
۵۸	شکل (۱۰-۳) - ساختار احتمالی کمپلکس (G)
۶۱	شکل (۱۱-۳) - ساختار احتمالی کمپلکس (H)

فهرست پیوست

صفحه	عنوان
۶۳	طیف (1) - طیف ^{31}P NMR لیگاند خالص تری فنیل فسفین در حلال CDCl_3 در دمای 25°C
۶۴	طیف (2) - طیف ^{31}P NMR ترکیب (A) در حلال CDCl_3 در دمای 25°C
۶۵	طیف (3) - طیف ^1H NMR ترکیب (A) در حلال CDCl_3 در دمای 25°C
۶۶	طیف (4) - طیف ^{13}C NMR ترکیب (B) در حلال CDCl_3 در دمای 25°C
۶۷	طیف (5) - طیف FT-IR ترکیب (A) در قرص KBr.....
۶۸	طیف (6) - طیف ^{31}P NMR ترکیب (B) در حلال CDCl_3 در دمای 25°C
۶۹	طیف (7) - طیف ^1H NMR ترکیب (B) در حلال CDCl_3 در دمای 25°C
۷۰	طیف (8) - طیف ^{13}C NMR ترکیب (B) در حلال CDCl_3 در دمای 25°C
۷۱	طیف (9) - طیف FT-IR ترکیب (B) در قرص KBr.....
۷۲	طیف (10) - طیف ^{31}P NMR ترکیب (C) در حلال CDCl_3 در دمای 25°C
۷۳	طیف (11) - طیف ^1H NMR ترکیب (C) در حلال CDCl_3 در دمای 25°C
۷۴	طیف (12) - طیف ^{13}C NMR ترکیب (C) در حلال CDCl_3 در دمای 25°C
۷۵	طیف (13) - طیف FT-IR ترکیب (C) در قرص KBr.....
۷۶	طیف (14) - طیف ^{31}P NMR ترکیب (D) در حلال CDCl_3 در دمای 25°C
۷۷	طیف (15) - طیف ^1H NMR ترکیب (D) در حلال $\text{DMSO}-d_6$ در دمای 25°C
۷۸	طیف (16) - طیف ^{13}C NMR ترکیب (D) در حلال $\text{DMSO}-d_6$ در دمای 25°C
۷۹	طیف (17) - طیف FT-IR ترکیب (D) در قرص KB.....
۸۰	طیف (18) - طیف ^{31}P NMR ترکیب (E) در حلال CDCl_3 در دمای 25°C
۸۱	طیف (19) - طیف ^1H NMR ترکیب (E) در حلال $\text{DMSO}-d_6$ در دمای 25°C
۸۲	طیف (20) - طیف ^{13}C NMR ترکیب (E) در حلال $\text{DMSO}-d_6$ در دمای 25°C
۸۳	طیف (21) - طیف FT-IR ترکیب (E) در قرص KBr.....

- طیف (22) - ^{31}P NMR ترکیب (F) در حلال CDCl_3 در دمای 25°C ۸۵
- طیف (23) - ^1H NMR ترکیب (F) در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C ۸۶
- طیف (24) - ^{13}C NMR ترکیب (F) در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C ۸۶
- طیف (25) - طیف FT-IR ترکیب (F) در قرص KBr ۸۷
- طیف (26) - ^{31}P NMR ترکیب (G) در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C ۸۸
- طیف (27) - ^1H NMR ترکیب (G) در حلال CDCl_3 در دمای 25°C ۸۹
- طیف (28) - ^{13}C NMR ترکیب (G) در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C ۹۰
- طیف (29) - طیف FT-IR ترکیب (G) در قرص KBr ۹۱
- طیف (30) - ^{31}P NMR ترکیب (H) در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C ۹۲
- طیف (31) - ^1H NMR ترکیب (H) در حلال CDCl_3 در دمای 25°C ۹۳
- طیف (32) - ^{13}C NMR ترکیب (H) در حلال CDCl_3 در دمای 25°C ۹۴
- طیف (33) - طیف FT-IR ترکیب (H) در قرص KBr ۹۵

چکیده

ایلیدهای فسفر واکنشگرهای مهمی در شیمی آلی هستند، به ویژه در سنتز محصولاتی با فعالیتهای بیولوژیکی و دارویی کاربرد دارند. در این تحقیق برای سنتز لیگند اتصالی جدید ۳-نیتروبنزوئیل متیلن تری فنیل فسفوران، ماده اولیه ۲-برمو-۳-نیترواستوفنون با لیگند تری فنیل فسفین واکنش داده و HBr همراه، توسط سود خشی شد. در مرحله بعد با استفاده از این لیگند فسفردار و یونهای فلزی Cd(II) , Ag (I) , Hg (II) کمپلکسهای جدید سنتز شد. در نهایت تمامی محصولات با تکنیکهای طیف سنجی، FT-IR, $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$ و $^{31}\text{P NMR}$ شناسایی شده است.

نمک فسفونیوم، لیگند و کمپلکسهای مربوطه به صورت زیر می باشند:

- 1) $[(\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)^+\text{Br}^-]$
- 2) $[\text{Ph}_3\text{PCHCOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]$
- 3) $[\text{Ph}_3\text{PCHCOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2.\text{HgCl}_2]_2$
- 4) $[\text{Ph}_3\text{PCHCOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2.\text{HgBr}_2]_2$
- 5) $[\text{Ph}_3\text{PCHCOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2.\text{HgI}_2]_2$
- 6) $[\text{Ag}(\text{Ph}_3\text{PCHCOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2]^+\text{NO}_3^-$
- 7) $[(\text{Ph}_3\text{PCHCOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2).\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$
- 8) $[(\text{Ph}_3\text{PCHCOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2).\text{Cd}(\text{NO}_3)_2]$

فصل اول

مقدمه

۱-۱- آشنایی با جیوه، نقره، کادمیوم و خواص آنها

جیوه عنصری از گروه روی و کادمیم با پیکربندی الکترونی $5d^{10} 6s^2$ است. این عنصر عمدتاً دارای حالات اکسایش I و II می‌باشد. البته در بعضی ترکیبات حالات اکسایش III نیز دیده می‌شود [۱].

عنصری با عدد اتمی ۸۰، جرم اتمی 200.59 g/mol ، دمای ذوب 278.84°C ، دمای جوش 356.76°C ، چگالی 13579.04 Kg/m^3 و در دمای اتاق مایع و سمی می‌باشد. این عنصر واسطه نقره‌ای رنگ دارای هدایت گرمایی نسبتاً ضعیف است ولی هدایت الکتریکی بالایی دارد و نسبت به عناصر هم‌گروه خود، روی و کادمیم دارای واکنش‌پذیری کمتری است.

ترکیبات معدنی جیوه مانند کلرید جیوه (II)، فلومینات جیوه (II) و سولفید جیوه (II) کاربرد زیادی دارند. بیشترین کاربرد جیوه در صنایع شیمیایی و کاربردهای الکتریکی و الکترونی است و نیز به طور کلی در وسایل اندازه‌گیری آزمایشگاهی ترمومتر، بارومتر و پمپ‌های نفوذی استفاده می‌شود. از بخارات جیوه نیز در لامپ‌های جیوه و تابلوهای آگهی استفاده می‌شود.

نقره، عنصری از گروه مس و طلا با پیکربندی الکترونی $4d^{10} 5s^1$ ، دارای حالات اکسایش (I) و (II) است [۱]. عنصری با عدد اتمی ۴۷، جرم اتمی 107.87 g/mol ، دمای ذوب 961.9°C ، دمای جوش 2212°C و چگالی $10000/5 \text{ kg/m}^3$ می‌باشد.

نقره خالص فلزی سفیدرنگ و درخشان است و دارای هدایت الکتریکی و گرمایی بالا در بین همه فلزات است، در حالیکه دارای کمترین مقاومت تماسی می‌باشد. از ترکیبات مهم نقره می‌توان به فلومینات نقره، یدید نقره، نیترات نقره و کلرید نقره اشاره کرد. فلومینات نقره که در طی فرایند نقره‌ای شدن به دست می‌آید، به عنوان یک ماده منفجر

شونده قوی مورد استفاده قرار می‌گیرد. از یدید نقره در باردار کردن ابرها برای تولید باران، از کلرید نقره برای مقاوم کردن شیشه‌ها و از نیترات نقره در فتوگرافی استفاده می‌شود. از کاربردهای فلز نقره، می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱. مهم‌ترین کاربرد نقره در جواهر سازی و ساخت ظروف نقره است.

۲. از نقره در فتوگرافی استفاده زیادی می‌شود، به طوری که در آمریکا حدود ۳۰ درصد مصرف سالیانه نقره به این امر اختصاص دارد.

۳. در آینه‌سازی، نقش بر روی لیوان، وسایل شیشه‌ای و یا سایر فلزات با روش‌های شیمیایی، الکترودی و یا تبخیر از این فلز استفاده می‌شود.

۴. در ساخت لحیم، آلیاژ برنج، باتری‌های کادمیم-نقره و روی-نقره با ظرفیت بالا از این فلز استفاده می‌شود. کادمیوم عنصری از گروه روی و جیوه با پیکربندی $4d^{10}5s^2$ است. دارای حالت اکسایش II بوده ولی در ترکیباتی حالت اکسایش I نیز مشاهده شده است [۲].

عنصری با عدد اتمی ۴۸، جرم اتمی $112/40 \text{ g/mol}$ ، دمای ذوب $321/07^\circ\text{C}$ ، دمای جوش 767°C و چگالی $8000/56 \text{ Kg/m}^3$ است. کادمیوم نرم، چکش خوار، شکل پذیر، سمی، مایل به آبی-سفید و فلزی دو ظرفیتی است. بسیار شبیه روی بوده اما در واکنشهای بیشتری برای ایجاد ترکیبات کمپلکسی شرکت می‌کند. کادمیوم در باتری سازی (مخصوصا باتریهای Cd-Ni) و در اغلب آزمایشگاهها در مواد رنگسازی کاربرد دارد. روکش دار کردن، آبکاری و تثبیت کردن انواع پلاستیکها از کاربرد های این فلز در صنعت است. از دیگر کاربردهای کادمیوم می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱. بعنوان پایین آورنده دمای ذوب فلزات

۲. در کاهش ضریب اصطکاک و در برابر خوردگی و فشار مقاوم است.

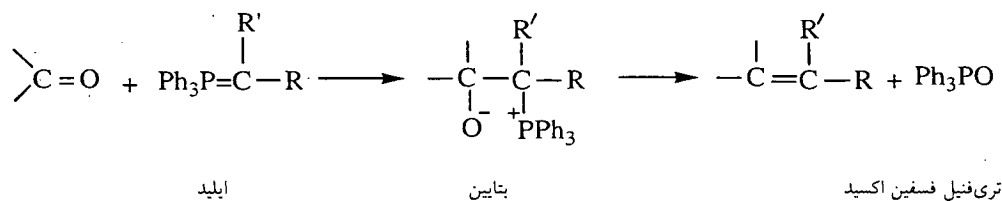
۳. بعنوان سد در شکافهای هسته ای

۴. ترکیبات شامل کادمیوم در تلویزیونهای سیاه و سفید و البته در ایجاد رنگ سبز و آبی در تلویزیونهای رنگی به کار می‌رود.

۲-۱- تاریخچه ایلیدها

اگرچه مایکل^۱ و گیم بورن^۲ اولین ایلید فسفونیوم $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ را در سال ۱۸۹۴ از واکنش تری فنیل فسفونیوم کلرید با محلول پتاسیم هیدروکسید تهیه کردند، اما آنها ساختار متفاوتی را برای این ماده پیشنهاد دادند. تهیه و جداسازی اولین سری ایلیدها و شناسایی آنها به اشتادینگر^۳ در سال ۱۹۱۹ نسبت داده می‌شود. بعد از گذشت چندین سال در سال ۱۹۵۳، ویتگ^۴ و شاگردانش واکنش ویتگ را کشف کردند که این سال می‌تواند به عنوان شروع شیمی جدید در نظر گرفته شود.

مرحله کلیدی این سنتز، حمله هسته‌دوستی یک ایلید به کربن کربونیل و تشکیل یک بتاین^۵ بود که بیشتر به طور همزمان در واکنش حذفی شرکت می‌کرد و فرآورده را به وجود می‌آورد (واکنش ۱-۱) [۳].

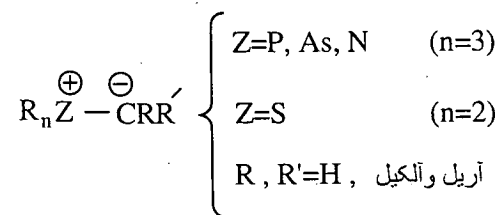


واکنش ویتگ (۱-۱)

در سال ۱۹۷۹ به منظور قدردانی از کارهای چشمگیر جورج ویتگ در زمینه شیمی آلی جایزه نوبل به وی اهدا شد.

اصطلاح عمومی ایلید^۶ در سال ۱۹۴۴ به زبان آلمانی توسط ویتگ نامگذاری شد که پیشوند ایل مانند آنچه در مورد متیل داریم نشان‌دهنده ظرفیت خالی و قسمت انتهایی ید مانند آنچه در مورد استیلید مشاهده می‌شود نشان‌دهنده خصلت آنیونی است. ایلید به ترکیبی گفته می‌شود که در آن کربانیون به طور مستقیم به یک هترواتم (به‌جز کربن و هیدروژن) دارای بار مثبت، متصل باشد و حداقل در یکی از شکل‌های رزونانسی مولکول، بارهای مثبت و منفی به ترتیب به وسیله هترواتم و کربن حمل شود، ضمن اینکه قاعده هشت‌تایی هر اتم نیز کامل باشد.

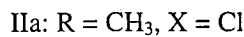
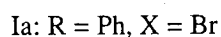
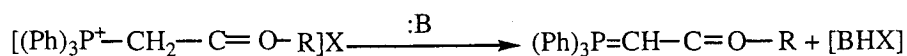
^۱ Michaelis
^۲ Gimborn
^۳ Staudinger
^۴ Wittig
^۵ Betaine
^۶ ylide



اگر Z اتم فسفر، آرسنیک، نیتروژن و یا گوگرد باشد، به ترتیب ایلیدهای فسفر، آرسنیک، نیتروژن و یا گوگرد را خواهیم داشت و از آنجایی که فسفر ایلیدها لیگاندهای برجسته‌ای می‌باشند، در زمینه‌های سنتزی، کاتالیکی و تئوری شیمی فلزات واسطه مورد توجه‌اند.

۳-۱- ایلیدها و آسیل ایلیدها

با توجه به تعریف ایلید به نظر می‌رسد که ایلیدها با وجود ختنی بودن خصلت کربانیونی دارند و این خصلت تقریباً مسئول بیشتر واکنش‌های مورد مطالعه آنها می‌باشد. پایداری ایلیدها به پایداری بارهای مثبت و منفی دو نیمه مولکول بستگی دارد و اگر چه پایداری بار مثبت حائز اهمیت است اما به طور عمده پایداری بار منفی در آن نقش دارد. از طرف دیگر، فعالیت ایلیدها با پایداری آنیون نسبت معکوس دارد به طوریکه هر چه ایلید از طریق نامستقر بودن بار منفی پایدارتر شود فعالیت آن کمتر شده، این پدیده در واکنش‌های آلی به عنوان هسته‌خواه و در واکنش‌های آلی-فلزی به عنوان باز لوئیس به چشم می‌خورد. به عنوان مثال اگر چه $R_3P=CH_2$ با فلز کربونیلها واکنش می‌دهد و محصولات جانشینی یا افزایشی را تولید می‌کند [۴]، اما آسیل ایلیدهای پایدار مانند $R_3PCHCOR$ چنین واکنشی را انجام نمی‌دهند [۵]. یکی از راه‌های پایدار کردن ایلیدها استفاده از گروه کربونیل در مجاورت کربن متیلن است به-طوریکه مایکل و کهلر^۱ در سال ۱۸۹۹ توانستند از محلول آبی یک باز بر روی نمک‌های هالید فسفونیوم زیر آسیل ایلیدهای متناظر را سنتز کنند (واکنش ۲-۱) [۶].



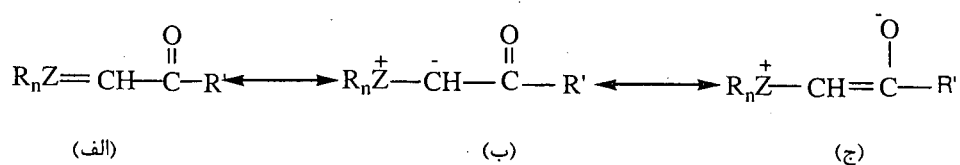
واکنش (۲-۱)

^۱ Kohler

اگر چه آنها ایلدهای فوق را به صورت ترکیب حلقوی با فسفر ۵ ظرفیتی نمایش دادند ولی در اثر کارهای بعدی

کرونک^۱ [۷] و ویتگ [۸] شیمی ایلدها آشکارتر و طیف IR آنها با پیشنهاد ساختار مناسب تفسیر شد [شکل ۱-۱ (ب)].

در آسیل ایلدها علاوه بر دو شکل رزونانسی متداول ایلن (الف) و ایلید (ب) شکل رزونانسی سومی به نام بتائینیک (ج) نیز وجود دارد (طرح ۱-۱) [۹، ۱۰].



طرح (۱-۱)

اهمیت شکل رزونانسی سوم (ج) به طرق مختلف آشکار شده است. از جمله می توان به فرکانس کششی گروه کربونیل این ایلدها در مقایسه با گروه های کربونیل متناظر اشاره کرد. جدول ۱-۱ سهم عمده شکل سوم در هیبرید رزونانسی را نشان می دهد [۱۱].

جدول ۱-۱: مقایسه فرکانس کششی گروه کربونیل ایلدها با ترکیبات کربونیل دار متناظر

ترکیب	PhCOCH ₃	PhCOCH ₂ Br	[PhCOCH ₂ PPh ₃ ⁺]Br ⁻	PhCOCH=PPh ₃
$\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$	۱۶۸۵	۱۶۸۰	۱۶۶۵	۱۵۳۵

مطالعه طیف ^{۳۱}P NMR آسیل ایلدها و نمک های فسفونیم متناظرشان هم نشان می دهد که پیوند کربن- فسفر به

میزان زیادی خصلت یگانه دارد و کمتر خصوصیات پیوند دوگانه را از خود نشان می دهد [۱۲] (جدول ۲-۱).

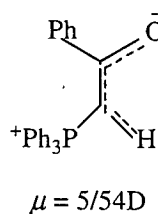
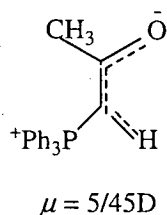
^۱ Krohnke

جدول ۱-۲: داده های ^{31}P NMR دو ایلید پایدار شده و نمک فسفونیم مربوطه

ترکیب	$\text{PPh}_3=\text{CHCOOEt}$	$\text{PPh}_3^+\text{CH}_2\text{COOEt}$	$\text{PPh}_3=\text{CHCOPh}$	$\text{PPh}_3^+\text{CH}_2\text{COPh}$
$(\text{PPm}) \delta$	۱۹/۱	۱۹/۷	۱۶/۱	۲۱/۶

همانطور که مشاهده می شود جابه جایی فسفر در ایلید و نمک متناظر تفاوت زیادی ندارد و گویای دانسیته الکترونی نسبتاً مشابه روی فسفر دو ترکیب است.

داده های گشتاور دو قطبی آسیل ایلیدها هم مشارکت شکل های یونی را کاملاً آشکار می کند شکل (۱-۱) [۱۳]:



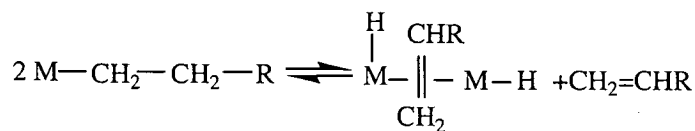
شکل (۱-۱)

۱-۴- آسیل ایلیدها و شیمی آلی فلزی

پس از شناخت بیشتر ایلیدهای پایدار شده توسط گروه کربونیل دسته دیگری از پیوندهای سیگمای کربن-فلز واسطه پایدار وارد مبحث شیمی آلی فلزی شدند زیرا همانطور که بعداً خواهیم گفت این ایلیدها قادرند از طریق کربن متین هم به مراکز فلزی متصل شوند.

معلوم شده است که سستی پیوند سیگمای کربن-فلز واسطه به دلیل ناپایداری آلکیل یا آریل نبوده و ناپایداری از خالی بودن کونوردیناسیون فلز یا خالی بودن اوربیتالهای ظرفیتی فلز ناشی می شود که سبب مهاجرت اتم H از

موقعیت β آلکیل به روی فلز ناشی می شود (واکنش (۳-۱) [۱۴].



واکنش (۳-۱)

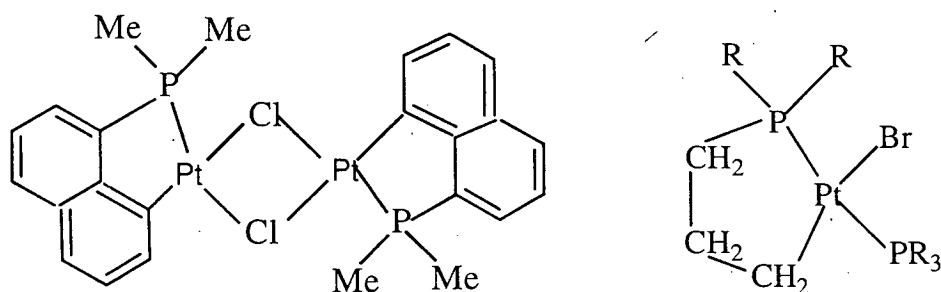
مواردی که پیوند سیگمای کربن-فلز واسطه در آنها پایدارند عبارتند از:

۱- گروه آلکیل در موقعیت β هیدروژن نداشته باشد مانند Ph-CH_2^- و $[\text{Me}_3\text{Si-CH}_2^-]$ [۱۵].

۲- آلکیلهای و آریلهایی که با حمل گروههای الکترونگاتیو فلورور و کلر ایجاد پیوند برگشتی پایدار می‌کنند نظیر این

عوامل: $\text{CF}_3, \text{C}_3\text{F}_7, \text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_6\text{Cl}_5$.

۳- مواردی که عامل کیلیت‌ساز و ایجاد حلقه حاوی فلز سبب پایداری شوند شکل (۲-۹) [۱۶].



شکل (۲-۱)

۴- لیگندهای π پذیر قوی مثل CO و $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ و ... وجود داشته باشد.

در مورد آسیل ایلیدها فقدان اتم هیدروژن موقعیت β ، اثر اتصال گروه اونیوم (R_nZ^+) و ایجاد پیوند برگشتی و در

مواردی هم تشکیل حلقه اورتو فلزدار سبب پایداری پیوندهای سیگمای کربن-فلز واسطه می‌شوند.

۵-۱- روش‌های تهیه ایلیدهای فسفردار

اغلب فسفونیم ایلیدهای شناخته شده تا قبل از سال ۱۹۴۹، تری فنیل فسفونیم ایلید بودند. با توسعه سنتز

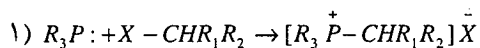
اولفینی توسط ویتگ و شولکف^۱ در سال ۱۹۵۴ اهمیت ایلیدها آشکار و سنتز ایلیدهای گوناگون آغاز شد. روش‌های

تهیه ایلیدهای فسفردار [۱۷] عبارت است از:

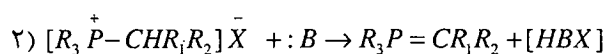
^۱ Schollkopf

۱-۵-۱- تهیه فسفونیم ایلیدها از واکنش آلکیل هالیدها

تهیه فسفرایلید از آلکیل هالید شامل فرآیند دو مرحله‌ای است (واکنش‌های ۱-۴ و ۱-۵). در مرحله اول نوکلئوفیل R_nZ به آلکیل هالید حمله کرده و نمک فسفونیم را تولید می‌کند و سپس هیدروژن اسیدی موقعیت α به وسیله باز خشی می‌شود.



واکنش (۱-۴)

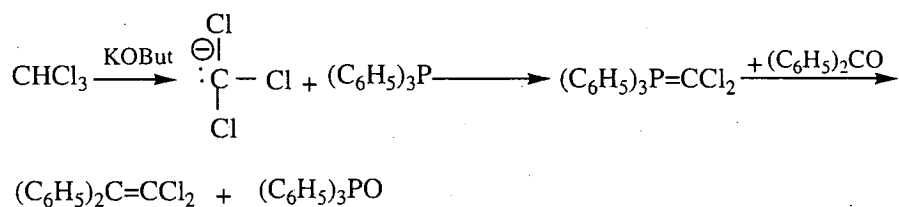


واکنش (۱-۵)

از تفاوت‌های قابل ذکر ایلیدهای معمولی با آسیل ایلیدها و استر ایلیدها اینست که مرحله خشی‌سازی ایلیدهای پایدار راحت‌تر است به طوری که هرچه ایلید (کربانیون) پایدارتر باشد می‌توان از باز ضعیف‌تری استفاده کرد زیرا کربانیون پایدارتر متناظر با باز ضعیف‌تر و اسید مزدوج اونیوم قویتر است، در حالی که برای تهیه ایلید $PPh_3=CH_2$ نیاز به باز سدیم آمید دریم [۱۸]. برای تهیه آسیل ایلیدها محلول آبی $NaOH$ یا Na_2CO_3 کافیت.

۱-۵-۲- تهیه فسفونیم ایلیدها با استفاده از کاربن

اسپیزیال^۱ و همکارانش نخستین کسانی بودند که این روش را شرح دادند، آنها از افزایش کلروفرم به مخلوط سرد تری‌فنیل فسفین و پتاسیم ترشباری بوتوکسید در هپتان، تعلیق قهوه‌ای رنگ پدید آوردند که در حضور بنزوفنون ۱،۱-دی کلرو ۲،۲-دی‌فنیل اتن و تری‌فنیل فسفین اکسید به دست آمد (طرح ۱-۲).



طرح (۱-۲)

^۱. A. J. Spezial