

به نام یزدان پاک

۲۰۲۶۱۸



پایان نامه کارشناسی ارشد در رشته شیمی (معدنی)

سنتز ، شناسایی و مطالعه سینتیکی کمپلکس های آریل پلاتین
حاوی لیگاند ۲- (دی فنیل فسفینو آمینو) پیریدین

توسط

نیلوفر کشاورز

استاد راهنما:

دکتر سید مسعود نبوی زاده

کتابخانه مرکزی
شهر شاهرود

۱۳۸۷ / ۱۷ / ۱۵

دی ماه ۱۳۸۶

۷۱۷۶۷

به نام خدا

سنن، شناسائی و مطالعات سینتیکی کمپلکس های آریل پلاتین حاوی لیگاند
۲- (دی فنیل فسفینوآمینو) پیریدین

بوسیله ی

نیلوفر کشاورز

پایان نامه

ارائه شده به معاونت تحصیلات تکمیلی به عنوان بخشی از
فعالیت‌های تحصیلی لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته

شیمی معدنی

از دانشگاه شیراز

شیراز

جمهوری اسلامی ایران

ارزیابی شده توسط کمیته پایان نامه با درجه: عالی

.....دکتر سید مسعود نبوی زاده ، استادیار بخش شیمی (رئیس کمیته و استاد راهنما).

.....دکتر مهدی رشیدی ، استاد بخش شیمی

.....دکتر داریوش مهاجر ، استاد بخش شیمی

.....دکتر احمدرضا اسماعیل بیگ ، استادیار بخش شیمی

دی ماه ۱۳۸۶

سپاسگزاری

از خدای مهربانم تشکر می‌کنم به خاطر بودنش، لطفش و حکمتش. به خاطر آنچه به من ارزانی داشته و آنچه از من دریغ کرده است.

از پدر اندیشمند و مادر صبورم سپاسگزارم چرا که آنچه امروز هستم حاصل سعی، صبر و حمایت آنها است. از استادان گرامیم آقایان دکتر سید مسعود نبوی زاده، دکتر مهدی رشیدی، دکتر داریوش مهاجر و دکتر احمد رضا اسماعیل بیگ تشکر می‌کنم که محضر علمشان کانون آموزش اندیشه‌های زیبا و ماندگار بوده است.

از بهترین رفیق زندگیم، همسرم به خاطر حمایت‌های عاشقانه اش و انتقادهای سازنده اش ممنون و سپاسگزارم.

از دوست عزیزم مریم زندی به خاطر محبت‌هایش سپاسگزارم.

از دوستان خوبم آقایان حمیدرضا سمویی، سید جعفر حسینی، مهدی قمشلویی، حمید شهبواری، مسعود نامدار و خانمها بیتا شفاعتیان، الهام سادات تابعی و زینب ماندگانی تشکر می‌کنم.

چکیده

سنتز ، شناسایی و مطالعه سینتیکی کمپلکس های آریل پلاتین حاوی لیگاند ۲- (دی فنیل فسفینوآمینو) پیریدین

توسط:

نیلوفر کشاورز

۲- (دی فنیل فسفینوآمینو) پیریدین ، $dppap$ [Ph₂PNHpy] ، و دو کمپلکس جدید پلاتینی ، $[Pt(p-MeC_6H_4)_2(dppap)]$ و $[PtMeI(p-MeC_6H_4)_2(dppap)]$ تهیه شده اند . سینتیک واکنش بین $[Pt(p-MeC_6H_4)_2(dppap)]$ و MeI در حلال استون در دماهای مختلف با استفاده از طیف سنجی ماوراء- مرئی مطالعه شد .

واکنش به عنوان یک واکنش مرتبه دو با رابطه سرعتی به صورت $Rate = k_2 [MeI]$ و $[Pt(p-MeC_6H_4)_2(dppap)]$ شناسایی شد . بدست آمدن مقدار بسیار منفی برای ΔS^\ddagger مکانیزم S_N۲ را برای واکنش پیشنهاد می کند . سرعت واکنش افزایش اکسایشی ترکیب MeI به $[Pt(p-MeC_6H_4)_2(dppap)]$ نشان داد که کمپلکس های دارای لیگاندهای کی لیت شونده PN ، سرعت بالاتری نسبت به نمونه های کی لیت شونده PP و سرعت کمتری ، نسبت به نمونه های کی لیتی NN دارند . تمام کمپلکس های پلاتین سنتز شده توسط طیف سنجی (NMR ¹H) ، ³¹P و ¹³C) و آنالیز عنصری به طور کامل شناسایی شده اند .

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۲	فصل اول: مروری بر گذشته
۲	۱-۱ شیمی آلی فلزی
۲	۱-۱-۱. دلایل علاقه مندی به ترکیبات آلی فلزی
۳	۱-۱-۲. خواص پیوند فلز - کربن
۴	۲-۱. لیگاندها
۴	۱-۲-۱. اثر کی لیت
۴	۲-۲-۱. لیگاندهای نیتروژن دهنده
۴	۱-۲-۲-۱. آمین ها - ایمین ها ، آگزازولین ها و لیگاندهای مربوطه
۶	۲-۲-۲-۱. لیگاندهای دهنده نیتروژنی دو دندانه ای
۶	۳-۲-۱. لیگاندهای فسفینی
۷	۱-۳-۲-۱. فسفین ها و فسفیت ها : اثرات الکترونی
۸	۴-۲-۱. مفهوم لیگاندهای Hemilabile
۹	۵-۲-۱. لیگاندهای دهنده فسفر - نیتروژن
۹	۶-۲-۱. لیگاندهای فسفینی - پیریدینی و لیگاندهای وابسته به آنها
۱۰	۱-۶-۲-۱. نگاهی دقیقتر بر لیگاندهای فسفینو پیریدین
۱۱	۲-۶-۲-۱. فسفینو- و (فسفینوآمینو) پیریدین ها
۱۲	۳-۶-۲-۱. خواص کئوردیناسیونی (فسفینو آمینو) پیریدین ها
۱۳	۷-۲-۱. کمپلکس های تک هسته ای
۱۴	۳-۱. پلاتین در شیمی آلی فلزی
۱۴	۱-۳-۱. چرا پلاتین ؟
۱۴	۲-۳-۱. برخی از کاربردهای کمپلکس های پلاتین
۱۴	۳-۳-۱. حالت های اکسایش پلاتین
۱۵	۴-۳-۱. نگاه ساختاری به کمپلکس های پلاتین
۱۵	۴-۱. افزایش اکسایشی

۱۵ ۱-۴-۱. مکانیزم های افزایش اکسایشی
۱۶ ۲-۴-۱. افزایش اکسایشی دومولکولی (از نوع S_N2)
۱۶ ۵-۱. شناسایی ترکیبات آلی فلزی
۲۰ فصل دوم: آزمایشها
۲۰ ۱-۲. نکات کلی
۲۰ ۲-۲. منابع مواد شیمیایی
۲۰ ۳-۲. تکنیک ها و روشها
۲۰ ۱-۳-۲. حلال ها و واکنشگر ها
۲۱ ۲-۳-۲. طیف سنجی رزنانس مغناطیس هسته
۲۱ ۱-۲-۳-۲. طیف سنجی ^1H-NMR
۲۱ ۲-۲-۳-۲. طیف سنجی $^{13}C \{^1H\} NMR$
۲۱ ۳-۲-۳-۲. طیف سنجی $^{31}P \{^1H\} NMR$
۲۱ ۳-۳-۲. تجزیه عنصری
۲۱ ۴-۳-۲. طیف سنجی UV - مرئی
۲۱ ۵-۳-۲. بازیابی پلاتین از ضایعات آزمایشگاهی
۲۲ ۴-۲. بخش سنتز
۲۲ ۱-۴-۲. تهیه $[PtCl_2(SMe_2)_2]$ از K_2PtCl_6
۲۲ ۲-۴-۲. تهیه محلول پارا - تولیل لیتیم
۲۳ ۳-۴-۲. تهیه سیس- $[Pt(p-MeC_6H_4)_2(SMe_2)_2]$
۲۳ ۴-۴-۲. تهیه Ph_2PNHpy
۲۳ ۵-۴-۲. تهیه $[Pt(p-MeC_6H_4)_2(dppap)]$
۲۳ ۶-۴-۲. تهیه $[PtMeI(p-MeC_6H_4)_2(dppap)]$
۲۴ ۵-۲. اندازه گیری سینتیکی توسط طیف سنجی UV - مرئی
۲۷ فصل سوم: بحث و نتیجه گیری
۲۷ ۱-۳. مباحث عمومی
۲۹ ۲-۳. سنتز و شناسایی مواد شروع کننده
۲۹ ۱-۲-۳. $[PtCl_2(SMe_2)_2]$
۳۰ ۲-۲-۳. $[Pt(p-MeC_6H_4)_2(SMe_2)_2]$
۳۰ ۲-۳-۲-۳. (دی فنیل فسفینوآمینو) پیریدین (dppap)

۳-۳	سنتز کمپلکس های حاوی لیگاند dppap	۳۱
۱-۳-۳	[Pt(<i>p</i> -MeC ₆ H ₄) ₂ (dppap)]	۳۱
۲-۳-۳	[PtMe I (<i>p</i> - MeC ₆ H ₄) ₂ (dppap)]	۳۲
۴-۳	شناسایی توسط تجزیه عنصری	۵۰
۵-۳	مطالعه سینتیکی واکنش اکسیداسیون افزایشی MeI به ترکیب	
	[Pt(<i>p</i> -MeC ₆ H ₄) ₂ (dppap)]	۵۰
۱-۵-۳	مباحث عمومی	۵۰
۲-۵-۳	واکنش شبه درجه اول	۵۰
۳-۵-۳	تعیین پارامترهای فعالسازی	۵۲
۴-۵-۳	مطالعه سینتیکی واکنش بین [Pt(<i>p</i> -MeC ₆ H ₄) ₂ (dppap)] و MeI	
	در حلال استون	۵۲
۶-۳	نتیجه گیری	۵۷
	منابع و ماخذ	۵۸

لیست شکل ها

صفحه	عنوان
۳۳.....	شکل ۳-۱: طیف ^1H NMR (۲۵۰ MHz) ترکیب CDCl_3 در <i>cis-trans</i> $[\text{PtCl}_2(\text{SMe}_2)_2]$
۳۴.....	شکل ۳-۲: طیف ^1H NMR (۲۵۰ MHz) ترکیب CDCl_3 در <i>cis-</i> $[\text{Pt}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2(\text{SMe}_2)_2]$
۳۵.....	شکل ۳-۳: طیف ^1H NMR (۲۵۰ MHz) ترکیب CDCl_3 در 2-(diphenylphosphinoamino)pyridine
۳۶.....	شکل ۳-۴: بسط ناحیه ۸/۵- ۴/۵ ppm طیف ^1H NMR (۲۵۰ MHz) ترکیب CDCl_3 در 2-(diphenylphosphinoamino)pyridine
۳۷.....	شکل ۳-۵: طیف ^1H NMR (۲۵۰ MHz) ترکیب CDCl_3 در $[\text{Pt}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2(\text{dppap})]$
۳۸.....	شکل ۳-۶: بسط ناحیه ۱ ppm - ۲/۵ ppm طیف ^1H NMR (۲۵۰ MHz) ترکیب CDCl_3 در 2-(diphenylphosphinoamino)pyridine
۳۹.....	شکل ۳-۷: بسط ناحیه ۵/۹ - ۸/۵ ppm طیف ^1H NMR (۲۵۰ MHz) ترکیب CDCl_3 در $[\text{Pt}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2(\text{dppap})]$
۴۰.....	شکل ۳-۸: طیف $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (۲۰۲ MHz) ترکیب CDCl_3 در $[\text{Pt}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2(\text{dppap})]$
۴۱.....	شکل ۳-۹: بسط ناحیه ۶۴ - ۷۰ ppm طیف $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (۲۰۲ MHz) ترکیب CDCl_3 در $[\text{Pt}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2(\text{dppap})]$
۴۲.....	شکل ۳-۱۰: طیف $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (۶۲/۹ MHz) ترکیب CDCl_3 در $[\text{Pt}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2(\text{dppap})]$
۴۳.....	شکل ۳-۱۱: بسط ناحیه ۱۰۰ - ۱۲۰ ppm طیف $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (۶۲/۹ MHz) ترکیب CDCl_3 در $[\text{Pt}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2(\text{dppap})]$
۴۴.....	شکل ۳-۱۲: بسط ناحیه ۱۲۰ - ۱۴۰ ppm طیف $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (۶۲/۹ MHz) ترکیب CDCl_3 در $[\text{Pt}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2(\text{dppap})]$

- شکل ۳-۱۳: طیف ^1H NMR (۲۵۰ MHz) ترکیب ۴۵
 $[\text{PtMeI}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2(\text{dppap})]$ در CDCl_3
- شکل ۳-۱۴: بسط ناحیه ۱/۰ - ۲/۴ ppm طیف ^1H NMR (۲۵۰ MHz) ترکیب ۴۶
 $[\text{PtMeI}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2(\text{dppap})]$ در CDCl_3
- شکل ۳-۱۵: بسط ناحیه ۶/۰ - ۸/۵ ppm طیف ^1H NMR (۲۵۰ MHz) ترکیب ۴۷
 $[\text{PtMe I}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2(\text{dppap})]$ در CDCl_3
- شکل ۳-۱۶: طیف $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (۲۰۲ MHz) ترکیب ۴۸
 $[\text{PtMeI}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2(\text{dppap})]$ در CDCl_3
- شکل ۳-۱۷: بسط ناحیه ۲۰ - ۵۵ ppm طیف $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (۲۰۲ MHz) ۴۹
 ترکیب $[\text{PtMeI}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2(\text{dppap})]$ در CDCl_3

فصل اول

مروری بر گذشته

فصل اول

مروری بر گذشته

۱-۱ شیمی آلی فلزی

تاریخچه شیمی آلی فلزی به عنوان یکی از کشفیات غیر قابل انتظار شناخته میشود. در تاریخ شیمی آلی فلزی اولین ترکیب توسط یک شیمیدان دانمارکی بنام دبلیو. سی. زایس در سال ۱۸۲۷ از واکنش اتانول با مخلوطی از $PtCl_2$ و $PtCl_4$ در حضور KCl تهیه شده است که فرمول آن به صورت $PtCl_2(C_2H_5)KCl.H_2O$ معرفی شد. ترکیبی که در آن بین اتم پلاتین و پیوند دوگانه اتیلن پیوندی تشکیل شده است که امروزه بنام پیوند π شناخته میشود که این پیوند نقش کلیدی در تبدیل های کاتالیتیکی اولفینها که توسط کاتالیزورهای فلزات واسطه انجام میشود بازی می کند. شیمی آلی فلزی واسطه به ترکیباتی مربوط میشود که یک گروه آلی از طریق یک پیوند مستقیم فلز-کربن به فلز واسطه وصل میشود، خواه این پیوند فلز-کربن σ یا π باشد. این مسأله ترکیبات شیمیایی زیادی به همراه واکنشهای مربوط به آنها را در بر می گیرد: ترکیباتی که حاوی هر دو پیوند σ و π بین اتمهای فلزی و کربن هستند، بسیاری از ترکیبات کلاستر، مولکولهایی با انواع ساختارهای غیرمعمول و شناخته شده در شیمی آلی، و واکنشهایی که در مواردی شباهتهایی به واکنشهای آلی دارند و در دیگر موارد کاملاً متفاوت می باشند.

۱-۱-۱. دلایل علاقه مندی به ترکیبات آلی فلزی

زمینه آلی فلزی یک سری از دیدگاههای مفهومی، ساختارهای جالب توجه و کاتالیزورهای مفیدی، هم در فرایند صنعتی و هم در سنتزهای آلی فراهم کرده است. بسیاری از کاتالیزورها توانایی بسیار بالایی در تشکیل یک آنانتیومر خاص از یک محصول کایرال را دارا هستند. موضوع و زمینه آلی فلزی با بیوشیمی همراه با کشف آنزیمها- که فرایندهای آلی فلزی را انجام میدهند (مثل استیل CoA synthase) ارتباط پیدا کرده است. ایده های برآمده از شیمی آلی فلزی به تفسیر شیمی سطوح فلز و فلزاکسید، کمک بسیاری کرده است، سطوحی که عوامل کلیدی در عملکرد کاتالیزورهای ناهمگن هستند. زمینه آلی فلزی همچنین ارتباطاتی بین شیمی مواد ایجاد کرده است زیرا ترکیبات آلی فلزی و فلز-آلی به طرز فزاینده ای به عنوان پیش ماده هایی برای نشان دادن مواد روی ترکیبات گوناگون از طریق تجزیه

حرارتی ترکیبات فلزی استفاده می شوند. علم نانو و نانو فناوری همچنین از بکار بردن چنین موادی به عنوان پیش ماده های رایج برای تهیه نانو ذرات سود می برند. این ذرات کوچک فلز یا آلیاژ، با خواصی کاملاً بر خلاف توده ماده، کاربردهای مفیدتری در الکترونیک، مغناطیس، یا ابزارهای اپتیکی و یا در حسگرها پیدا می کنند^۱.

۱-۲. خواص پیوند فلز - کربن

پیوندهای فلز - کربن در ترکیبات آلی فلزی واسطه، نسبت به فلزات گروه اصلی عموماً بیشتر کووالانت می باشند. با این وجود باورها بر این است که ترکیبات آلی فلزی ناپایدار هستند، زیرا پیوندهای σ بین فلزات واسطه و کربن به طور ذاتی ناپایدارند. در حال حاضر روشن است که انرژی های تفکیک پیوندهای فلزات واسطه - کربن واقعاً پائین نیستند و قابل مقایسه با انرژی پیوندهای فلزات اصلی - کربن می باشند. ناپایداری ظاهری معمولاً از مسیرهای دارای انرژی پائین برای ترکیب از مسیر حذف هیدروژن بتا، حذف کاهشی، اکسیداسیون، هیدرولیز و غیره بوجود می آید. تفکیک پیوند فلز گروه اصلی - کربن عموماً در یک گروه مشابه جدول تناوبی از بالا به پائین کاهش می یابد. اگر چه فقط داده های محدودی از افزایش پیوندهای فلز واسطه - آلکیل موجود می باشد، در هر دو مورد آنتالپی تفکیک پیوند با انرژی تفکیک پیوند به موازات یکدیگر هستند. تشکیل پیوندهای چندگانه ناپایدار فلز - کربن نیز نکته مورد توجه شیمی آلی فلزی فلزات واسطه می باشد. ترکیباتی که پیوندهای دوگانه و سه گانه دارند به ترتیب کمپلکس کاربین و کاربن نامیده میشوند. این گونه های فعال که توسط فلز پایدار شده اند حد واسطه هایی در واکنشهای گوناگون کاتالیتیکی هستند.

چون خصلت الکترونگاتیویته فلزات واسطه و کربن نسبتاً به یکدیگر نزدیک می باشد، این پیوندها را نسبت به پیوندهای فلز آلکیل های گروه اصلی بیشتر کووالانت در نظر می گیرند. کمپلکس های آلکیلی عموماً به عنوان ساده ترین حد واسطه ها در بسیاری از مسیرهای کاتالیتیکی انجام شده توسط فلزات واسطه و در بسیاری از واکنشهای آلی، در نظر گرفته می شوند. کمپلکس های کاربینی مشتقات پایدار شده ای از کاربن های آزاد در نظر گرفته می شوند که واکنش پذیری شیمیایی بسیار جالب توجه ای نشان می دهند و همچنین به عنوان حد واسطه های فعال در اولفین متاسیز و شاید پلیمره شدن شناخته می شوند. کمپلکس های کاربن می توانند به عنوان آنالوگ هایی از گونه های آلی فلزی سطحی در کاتالیزورهای نا همگن در نظر گرفته شوند. جالب توجه است که این لیگاندهای آلی روی فلز واسطه بایستی شرایطی غیر طبیعی را فراهم کنند، زیرا گزینش پذیری و فعالیت واکنشها می توانند با طراحی خواص الکترونی و فضایی لیگاندها کنترل شوند. علاوه بر این پیوندها، پیوندهای

کتوردیناسیونی، پیوند برگشتی π ، پیوند با کمبود الکترون و غیره نیز نقش مهمی در شیمی آلی فلزی بازی می کنند. پیوند کتوردیناسیونی نه تنها شامل دادن الکترون از بازهای لوئیزی مانند آمینها و فسفین ها می باشند، بلکه شامل آن دسته از ترکیباتی که دارای پیوند دوگانه $C=C$ ، حلقه آروماتیک، سیکلوپنتادی انیل، η^3 -آلیل و حتی پیوند یگانه $C-H$ (بر همکنش آگوستیک) یا هیدروژن (H_2) باشند هم می شود به شرط آنکه اوربیتال های مناسب که با اوربیتال های فلز واسطه همپوشانی کند داشته باشند. پیوند π برگشتی از اوربیتال پر فلز به اوربیتال خالی π^* یا σ^* لیگاند این پیوندها را قویتر خواهد کرد، ولی پیوند موجود در لیگاندها را تضعیف می کند. دهنده σ از یک لیگاند به یک فلز و دهنده π برگشتی از یک فلز به لیگاند، پیوند فلز - لیگاند را قوی می کند و خصلت شیمیایی لیگاندها را مشخص میکند.^۲

۲-۱. لیگاندها

۱-۲-۱. اثر کی لیت

لیگاندهای کی لیت شونده همواره نقش مهمی در زمینه دارویی، کاتالیزوری، آنالیز شیمیایی و زمین شناسی بازی کرده اند. این لیگاندها زوج های الکترون تنها از اتم های دهنده را به فلز می دهند تا یک ترکیب حلقه ای بدهند که به آنها کی لیت اطلاق می شوند، کلمه ای که از یک لغت یونانی به معنی «چنگال جانوران» گرفته شده است. خواص لیگاندهای کی لیت شونده از توانایی لیگاند در تفکیک کردن فلزات گوناگون ناشی می شود، که این ویژگی از طبیعت نرمی و سختی دو (یا بیشتر) اتم دهنده نشات می گیرد. واژه «اثر کی لیت» به این مطلب اشاره می کند که لیگاندهای کی لیتی کمپلکس های پایدارتری نسبت به لیگاندهای مشابه تک دندان تشکیل می دهند.

۱-۲-۲. لیگاندهای نیتروژن دهنده

۱-۲-۲-۱. آمین ها - ایمین ها، اگزازولین ها و لیگاندهای مربوطه

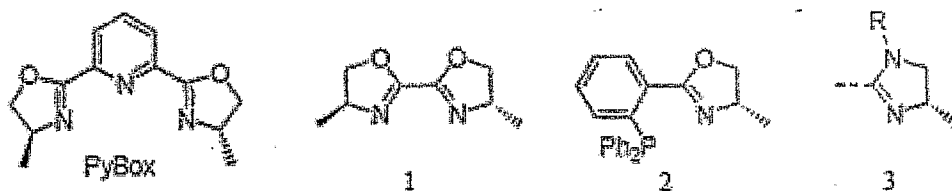
لیگاندهای نیتروژنی از مهم ترین عوامل دهنده در آنزیمها که قدیمی ترین کاتالیزورهای همگن هستند، می باشند. در این مبحث نیتروژن در ساختار لیگاندهایی مثل ایمیدازول ها و پورفیرینهایی که به فلزاتی مثل مس و آهن متصل می شوند، وجود دارند و آنها بسیاری از واکنشهای اکسیداسیون را شامل می شوند. بسیاری از ترکیبات مشابه با این کمپلکس ها در سیستم های کاتالیزوری همگن مثل، اکسیداسیون پیوندهای $C-H$ یا اکسیداسیون واکنشهای کوپل شونده ی فنول ها استفاده می شوند.

آمین ها و پیریدین ها موضوع مطالعات قدیمی تری در شیمی کئوردیناسیون و کاتالیز کردن هستند. پیریدین ها سابقاً در « کاتالیزورهای ساخت بشر » و در کاتالیزورهای هیدروژنه کردن که اساس مس دارند، یک یا دو دهه قبل از فسفین ها (در کمپلکس های پلاتین) مورد استفاده قرار گرفتند. آمین های حاوی نیتروژن دارای هیبرید sp^3 ، مشابه فسفین ها هستند. آنها نسبت به فسفین ها σ -دهنده های قوی و سختی هستند و کمپلکس های فلزی با والانس بالا مانند پلاتین و پالادیم چهار والانسی را پایدار می کنند.

لیگاندهای نیتروژنی، خصوصاً لیگاندهای پیریدین و ایمیدازول از فسفین ها پایدارتر می باشند. پیریدین ها مثل فسفین ها به اکسیداسیون متمایل نیستند. آنها همچنین به مسیرهای تجزیه ای که فسفین ها انجام می دهند مثل شکست پیوند فسفر-کربن، تشکیل فسفیدو، یا هیدرولیز فسفیت ها تمایلی ندارند. بنابراین لیگاندهای نیتروژنی نسبت به انواع فسفین ها در کاتالیزورهای اکسیداسیون بیشتر ترجیح داده می شود. خاصیت پیوند شدن پیریدین (و دیگر لیگاندهای نیتروژن با هیبرید sp^3) و لیگاندهای دهنده فسفر خیلی متفاوت هستند. لیگاندهای پیریدینی دهنده σ خوب و پذیرنده π ضعیف هستند ولی نه به اندازه ای که آمین ها می باشند. مانند آمین ها، آنها حالت های والانس های بالاتر کمپلکس های فلزی را نسبت به حالت های پائین بیشتر پایدار می کنند. به عنوان مثال در یک کاتالیزور فلزی دو والانسی از پالادیوم یا نیکل، رفتار آنها بسیار شبیه است، ولی در واکنش های کاتالیتیکی که شامل حذف های کاهشی هستند و منجر به کمپلکس های والانس صفر می شوند، عملکرد متفاوت است. در مثال ذکر شده در بالا فسفر لیگاندی است که ترجیح داده می شود.

اگزازولین ها مزیت دیگری که در مقایسه با لیگاندهای با پایه ایمین - نیتروژن دارند این است که مشتقات نامتقارن آنها به راحتی در دسترس هستند. گروه لیگاندهای PyBox (شکل ۱-۱) یک مثال از استفاده از اگزازولین های کایرال را به نمایش می گذارد. دسته جدید و مهم دیگری از کاتالیزورهای نامتقارن بیس-اگزازولین-ها ۱ و دیگر ساختارهای مربوطه در شکل ۱-۱ نمایش داده شده اند.

مونواگزازولین های حاوی گروه های فسفینی به عنوان دومین اتم دهنده، ۲، کاربرد گسترده ای یافته اند. هنگامی که اتم اکسیژن اگزازولین با یک اتم نیتروژن استخلاف دار شده جایگزین می شود، ایمیدازولین، ۳، به دست می آید، که همچنان دارای اتم کربن نامتقارن می باشد، ولی علاوه بر آن احتمال تغییر الکترونی از طریق جانشینی روی اتم نیتروژن آمینی را پیشنهاد می کند. این جانشینی اخیر ممکن است مورد استفاده قرار بگیرد تا اتصال کووالانت را بی حرکت کند.^۳



شکل ۱-۱: بیس اگزازولین - فسفینواگزازولین و ایمیدازولین

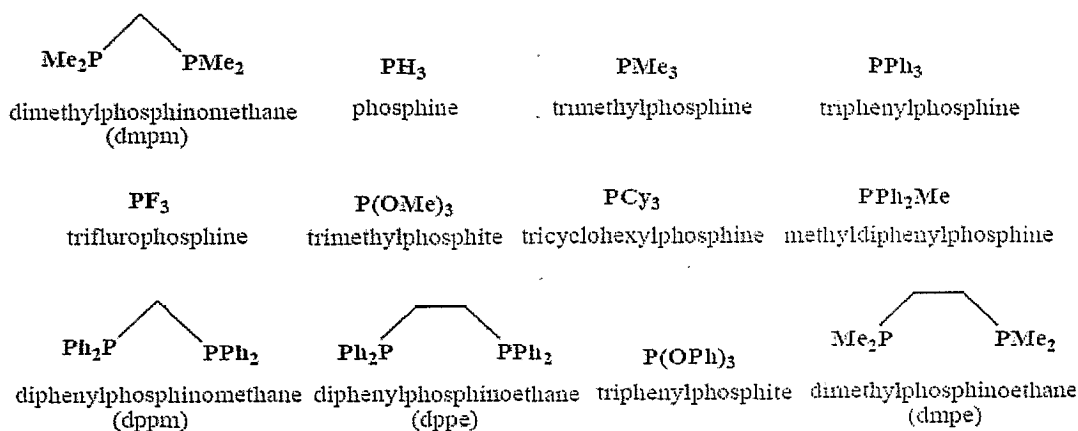
۱-۲-۲-۲. لیگاندهای دهنده نیتروژنی دو دندان ای

مطالعه سیستم های معدنی و آلی فلزی که مرکز فلزی شان را مخصوصاً در یک محیط آلی مدل بندی شده کپسوله می کنند ، مانند دهنده های آلی نیتروژن ، نقطه تمرکز بسیاری از گروه های تحقیقاتی است . طیف لیگاندهای دهنده نیتروژنی بسیار وسیع تر از هر اتم دیگری است . یک دسته بندی از دهنده های نیتروژنی می تواند بر اساس هیبریداسیون این اتم باشد ؛ sp^3 ، sp^2 و sp . لیگاندهای حاوی اتمهای نیتروژن با هیبرید sp^2 خصوصاً زمانی که اتم N قسمتی از یک سیستم آروماتیک می باشد ، مثل پیریدین ، بی پیریدین و فنانترولین ، شیمی کئوردیناسیون وسیعی دارند . برای دهنده هایی از این نوع شیمی کئوردیناسیون مفیدتر و وسیع تری امکان پذیر است هنگامی که آنها لیگاندهای دو یا سه دندان می باشند^۴ . اخیراً شیمی کئوردیناسیون لیگاندهای بالقوه دو دندان (N و N)^۵ و سه دندان (N و N و N)^(۶-۹) در ترکیبات وسیعی از پلاتین مورد تحقیق قرار گرفته اند .

۱-۲-۳. لیگاندهای فسفینی

اهمیت لیگاندهای فسفینی به اواسط دهه ۱۹۶۵ با کشف کاتالیزور $[RhCl(PPh_3)_3]$ و کاربرد آن برای هیدروژنه کردن اولفینها بر می گردد . از آن زمان گام های بزرگی در کاتالیزورهای فلز واسطه که حاوی فسفین هستند مثل توسعه لیگاندهای دی فسفین کایرال برای استفاده در کاتالیز کردن نا متقارن برداشته شده است . لیگاندهای فسفینی دارای فرمول عمومی PR_3 هستند که در آن R = آلکیل، آریل، H ، هالید و غیره است . نزدیکترین دسته به فسفینها ، لیگاندهای فسفیتی هستند که فرمول عمومی $P(OR)_3$ را دارا می باشند . هر دو گروه فسفین و فسفیت دهنده های خنثی و دو الکترونی هستند که به فلز واسطه از طریق زوج تنهای خودشان متصل می شوند . مثالهای زیادی از لیگاندهای فسفین چند دندان وجود دارد . چند مثال رایج از آن در شکل ۱-۲ نشان داده شده است . علاوه بر آن ، کمپلکس های فلز واسطه فسفینی کایرال سنتز شده اند ؛ این کمپلکس های فسفین - فلز استرئوژنیک هستند که می توانند به عنوان کاتالیزورهای فضا ویژه عمل کنند. تعدادی از لیگاندهای فسفینی معمول در شکل ۱-۲ نشان داده میشود .

در حالیکه لیگاندهای فسفینی در شیمی فلز واسطه همیشه حاضر هستند و کاتالیزورهای هموزنی متفاوت و بسیار واکنش پذیری را ایجاد می کنند ، فرآیندی به نام دگرادیان کردن فسفین ها (phosphine degradation) وجود دارد که تمایل به محدود کردن کاربرد صنعتی آنها دارد . دگرادیان کردن فسفین ها نوعاً شامل یک اکسیداسیون افزایشی از لیگاند فسفینی است که مرکز فلزی را نسبت به کاتالیز کردن های اضافی غیر فعال می کند^۱ .



شکل ۱-۲: چند فسفین متداول

۱-۳-۲-۱. فسفین ها و فسفیت ها : اثرات الکترونی

لیگاندهای با پایه فسفینی کاربرد گسترده ای نه تنها در شیمی آلی فلزی بلکه در کاربردهای صنعتی کاتالیزورهای همگن پیدا کرده اند . آلکیل فسفین ها بازهای قوی حتی در برابر پروتونها هستند و همانطور که انتظار می رود لیگاندهای دهنده σ خوبی می باشند . اورگانوفسفیت ها پذیرنده های π قوی هستند و با فلزات واسطه غنی از الکترون کمپلکس های پایداری تشکیل می دهند . احتمالاً آنها همچنین دهنده های σ خوبی می باشند زیرا کمپلکس های پایداری هم با فلزات والانس بالا تشکیل می دهند . پیوند شدن فلز به فسفر مشابه آنچه است که در مورد فلز به اتیلن و فلز به کربن مونوکسید می باشد . دهنده گی σ که از زوج تنها استفاده می کند نیاز به معرفی بیشتری ندارد . متصل شدن قوی فسفیت ها به فلزات خصوصاً والانس پائین پیشنهاد می کند که پیوند π برگشتی ممکن است در این کمپلکس ها کنترل کننده باشد . این سؤال ایجاد می شود که کدام اربیتال ها روی فسفر مسوول دهنده گی برگشتی π هستند . دیدگاه جدید این است که اربیتال های ضد پیوندی σ^* فسفر به کربن (در مثال فسفین) یا به اکسیژن (در مثال فسفیت) نقش اربیتال پذیرنده π روی فسفر را بازی می کند^۳ .

۴-۲-۱. مفهوم لیگاندهای Hemilabile

یک دسته جدید از لیگاندهای کی لیت شونده اخیراً مورد توجه قرار گرفته اند. این علاقه به دلیل توانایی آنها در قرار دادن دو یا بیشتر، اتم دهنده با خواص الکترونی متفاوت و در عین حال نزدیک به اتم فلز است. این نوع لیگاند، دارای نوع متفاوتی از گروه های پیوندی (Y و X) است که گروه (Y) استخلاف شونده می تواند از مرکز فلزی جدا شود، اگر چه برای کئوردینه شدن مجدد در دسترس باقی می ماند. در صورتیکه یک کمپلکس که به لحاظ ترمودینامیکی پایدار باشد داشته باشیم، اگر گروه لیگانندی inert استخلاف شونده (X) باز نرمی باشد، X به فلزات نرم متصل می شود (مانند لیگاندهای hemilabile فسفری) و اگر X باز سختی باشد (مانند لیگاندهای دارای اکسیژن و فلوئور) به فلزات سخت متصل می شود.



X = گروه inert استخلاف شونده

Y = گروه labile استخلاف شونده

Z = لیگاند یا حلال

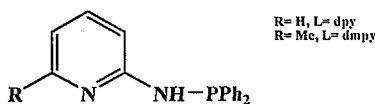
واژه hemilabile اولین بار توسط راج فاس به لیگاندهایی اطلاق شد که دارای ترکیبی از اتم های دهنده نرم و سخت هستند. این واژه در اصل برای لیگاندهای فسفین - آمین و فسفین - اتری بکار برده می شود که « این لیگاندها طوری متصل می شوند که جدا شدن آن از فلز امکانپذیر می باشد یعنی به سادگی انتهای سخت ترکیب را رها می کند تا یک مکان خالی برای اتصال سوبسترا تولید کند ». از آن زمان، علاقه روز افزونی به سنتز و استفاده از این نوع لیگاند وجود داشته است زیرا خصوصیات متفاوت مربوط به هر اتم دهنده، واکنش پذیری منحصر به فردی به کمپلکس های فلزی شان اعطا می کنند.

یک ویژگی مهم این لیگاندهای بالقوه چند دندان، این است که آنها می توانند یونهای فلزی را در حالت های اکسایش و ژئومتری های گوناگون پایدار کنند. علاوه بر این، انتهای سخت به مراکز فلزی نرم، خیلی سست کئوردینه می شوند و می توانند در محلول به راحتی جدا شوند و هر گاه که لازم باشد یک سایت خالی فراهم کنند. در صورتیکه اثر کی لیتی آنها به پیش ماده کاتالیستی در غیاب سوبسترا پایداری می بخشد^{۱۱}.

۱-۲-۵. لیگاندهای دهنده فسفر - نیتروژن

یک خانواده شناخته شده از لیگاندهای hemilabile آن است که شامل ترکیبی از اتم های فسفر و نیتروژن است. این لیگاندها می توانند حالت‌های کاملاً متفاوت کئوردینه شدن را نسبت به لیگاندهای P-P یا N-N نشان دهند. خصلت پذیرندگی π لیگاند فسفری می تواند مرکز فلزی را در حالت اکسایش پائین پایدار کند در حالیکه توانایی دهندهگی σ نیتروژن فلز را برای واکنشهای افزایش اکسایشی مستعد می کند. این مساله می تواند به پایدار شدن حالت اکسایش و ژئومتری حدواسط ها در طی چرخه کاتالیتیکی کمک کند.

علاقه روز افزونی به لیگاندهایی که شامل هر دو سایت دهنده نیتروژن و فسفر باشد وجود دارد. چنین لیگاندهایی ممکن است در دو نوع ساختاری اساسی باشند: (الف) ترکیبات حاوی اتصال P-N که در آنها اتم های فسفر و نیتروژن بطور مستقیم به یکدیگر متصل می شوند مثل تریس (دی متیل آمینو) فسفین، تریس (آزیریدیل) فسفین، فسفینو هیدرازین ها. (ب) ترکیبات حاوی اتصال P-[C]_n-N که در آنها اتم های کربن بین اتم های فسفر و نیتروژن قرار می گیرند، مثل سیانو فسفین ها، اورتو - دی متیل فسفینو - N-N - دی متیل آنیلین. لیگاندهای حاوی اتصال P-N-C-N که هر دوی این نکته را در یک ساختار بکار می گیرند کمتر رایج هستند. اینها فسفینوآمینوپیریدین ها هستند که کمپلکس هایی با فلزات واسطه دووالانسی، خصوصاً متصل شدن از طریق نیتروژن پیریدین و اتم های فسفر در یک حالت دو دندان را تشکیل می دهند.^{۱۲}



۱-۲-۶. لیگاندهای فسفینی - پیریدینی و لیگاندهای وابسته به آنها

اخیراً توجهات بر روی لیگاندهای P-N کایرال متمرکز شده است: این لیگاندها بطور موفقیت آمیزی در واکنشهای کاتالیتیکی نا متقارن مثل جانشینی آلیلی، هیدروسیلاسیون، هیدروبوور دار شدن اولفینها و انتقال هیدروژن روی کتونها بکار گرفته شده اند. عملکرد خوب آنها به دو علت است: عوامل فضایی و همچنین نا متقارنی الکترونی (electronic asymmetry) القا شده ناشی از حضور اتم های بسیار متفاوت بر روی فلز (که این مورد آخر *electronic differentiation* نامیده می شود)^{۱۱}. تفاوت الکترونی (*electronic differentiation*) مربوط به دهنده های سخت نیتروژنی و نرم فسفری در لیگاندهای hemilabile است که واکنش پذیری و رفتار کئوردیناسیونی آنها را هدایت می کند و می تواند خواص کاتالیتیکی جالبی به کمپلکس های آنها ببخشد. به عنوان مثال فعالسازی پیوندهای C-

Cl و Si-Cl و واکنشهای تبادل C-Cl/Si-H با استفاده از کمپلکس های پلاتین (II) که شامل تعدادی لیگاند دهنده فسفر - نیتروژن باشند ممکن شده اند ، این در حالی است که کمپلکس های مشابه بیس (فسفین) قادر به کاتالیز کردن واکنش ها نیستند .

از طرف دیگر ، لیگاندهای چند دندانه که هر دو دهنده سخت و نرم را دارا می باشند نامزدهای فوق العاده ای برای تهیه ترکیبات هتروبوای متالیک که شامل مراکز فلزی سخت و نرم باشند هستند . ترکیبات شامل بیش از یک مرکز فلزی ممکن است خواص متفاوتی در مقایسه با گونه های تک فلزی که آنها را می سازند نشان دهند¹¹.

از زمانی که آقای بالش و همکارانش شیمی لیگاند ۲- دی فنیل فسفینو پیریدین (PN)، PPh₂py را در اوایل دهه ۱۹۸۰ معرفی کردند کمپلکس دو هسته ای و چند هسته ای بسیاری از فلزات واسطه که حاوی این لیگاند PN بوده اند و با حالت پل زننده عمل کرده است سنتز شده است و خواص کاتالیتیکی چند تا از آنها نیز مورد تحقیق قرار گرفته است . هر چند صلب بودن دندانه PCN به طور معمول این لیگاند را مجبور می کند تا جدایی های کوتاه فلز - فلز را مطلوب کند ، و این در مقایسه با انعطاف پذیری معمول مشاهده شده برای دهنده-هایی مثل dppm [بیس (دی فنیل فسفینو)-متان] ، باعث محدود شدن طیف ترکیباتی می شود که می توانند تشکیل شوند. کمپلکس های حاوی کئوردیناسیون ساده تک دندانه از این لیگاند PN از طریق اتم فسفر شناخته شده هستند و همچنین گزارشهایی مبنی بر کی لیت شدن به فلز یکسان از طریق اتم نیتروژن نیز وجود دارد .

۱-۶-۲-۱. نگاهی دقیقتر بر لیگاندهای فسفینو پیریدین

در واقع تعدادی فرایند وجود دارد که در آنها کمپلکس های لیگاندهای PN دو دندانه گزینه های انتخابی به عنوان کاتالیزور هستند . دهنده های فسفر - نیتروژن به خصوص در فرایندهای کاتالیتیکی مفید هستند زیرا یک نیمه از لیگاند قادر به جدا شدن از کمپلکس کی لیتی پایدار است که به سوبسترای آلی اجازه کئوردینه شدن به فلز را می دهد تا بتواند متحمل تعدادی از تبدیلات شیمیایی شود . در موارد دیگر کمپلکس کی لیتی پایداری وجود ندارد ولی کئوردینه شدن گذرای دهنده نیتروژنی اجازه تشکیل گونه هایی کئوردیناسیونی دیگری را میدهد که چنانچه لیگاند تک دندانه استفاده شود بوجود نمی آیند . بنابراین ۲-PPh₂py و Ph₃P خواص مشابه الکترونی و فضایی را به اشتراک می گذارند در حالیکه (۲-PPh₂py)₂Pt الکترونی تنها گونه پلاتین صفر والانس شناسایی شده در زمانی که اضافی ۲-PPh₂py در محیط موجود است می باشد . در عوض ، (Ph₃P)₂Pt کمپلکس پلاتین تشکیل شده است اگر مقدار اضافی از Ph₃P موجود باشد . یک نکته مفید دیگر از لیگاندهای شامل دهنده ای P و N نا متقارن بودن الکترونی است که توسط لیگاندها ایجاد می شود . این مسأله واکنشهای