



کلیه امتیازهای این پایان‌نامه به دانشگاه بوعلی سینا تعلق دارد. در صورت استفاده از تمام یا بخشی از مطالب این پایان‌نامه در مجلات، کنفرانس‌ها و یا سخنرانی‌ها، باید نام دانشگاه بوعلی سینا یا استاد راهنمای پایان‌نامه و نام دانشجو با ذکر مأخذ و ضمن کسب مجوز کتبی از دفتر تحصیلات تکمیلی دانشگاه ثبت شود. در غیر این صورت مورد پیگرد قانونی قرار خواهد گرفت. درج آدرس‌های ذیل در کلیه مقالات خارجی و داخلی مستخرج از تمام یا بخشی از مطالب این پایان‌نامه در مجلات، کنفرانس‌ها و یا سخنرانی‌ها الزامی می‌باشد.

....., Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran.

مقالات خارجی

.....، گروه، دانشکده، دانشگاه بوعلی سینا، همدان.

مقالات داخلی



دانشکده شیمی

گروه شیمی معدنی

پایان نامه ارائه شده به عنوان بخشی از فعالیتهای تحصیلی لازم جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد در رشته
شیمی (گرایش شیمی معدنی)

عنوان :

ستنز و شناسایی تعدادی از کمپلکس های جدید پالادیوم (II) و جیوه (II) با تعدادی از
ایلیدهای فسفردار

استاد راهنمای:

پروفسور سید جواد صابونچی

استاد مشاور:

پروفسور حسن کیپور

پژوهشگر:

اصغر دولتخواه

شهریور ماه ۱۳۹۰



دانشکده شیمی

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی (گرایش معدنی)

عنوان:

سنتر و شناسایی تعدادی از کمپلکس های جدید پالادیوم (II) و جیوه (II) با تعدادی از

ایلیدهای فسفردار

استاد راهنما:

پروفسور سید جواد صابونچی

استاد مشاور:

پروفسور حسن کیپور

پژوهشگر:

اصغر دولتخواه

کمیته ارزیابی پایان نامه:

استاد راهنما: پروفسور سید جواد صابونچی استاد شیمی معدنی

استاد مشاور: پروفسور حسن کیپور استاد شیمی معدنی

استاد مدعو: پروفسور صادق صالحزاده استاد شیمی معدنی

استاد مدعو: پروفسور رامین قربانی واقعی استاد شیمی آلبی



دانشگاه بوعلی سینا

دانشکده شیمی

جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

آقای اصغر دولتخواه در رشته شیمی (گرایش معدنی)

با عنوان:

سنتز و شناسایی تعدادی از کمپلکس های جدید پالادیوم (II) و جیوه (II) با تعدادی از

ایلیدهای فسفردار

به ارزش ۸ واحد در روز پنج شنبه ۱۳۹۰/۶/۳۱ ساعت ۱۰/۵ در سالن آمفی تئاتر ۲ دانشکده
شیمی و با حضور اعضای هیأت داوران زیر برگزار گردید و با نمره و درجه به تصویب
رسید.

هیأت داوران:

استاد راهنما: پروفسور سید جواد سیدزاده صابونچی..... استاد شیمی معدنی

استاد مشاور: پروفسور حسن کیبور استاد شیمی معدنی

استاد مدعو: پروفسور صادق صالحزاده استاد شیمی معدنی

استاد مدعو: پروفسور رامین قربانی واقعی استاد شیمی آلی

تقدیم به:

پدر بزرگوارم که سخن نویسندگان را در سایه بزرگواری و داناییش اسودم وجود پر افتخار ش سایه ایست جاودانه بر فراز

سر بلندی های من

ومادر مهر بانم،

که مفهوم بیدینغ مهر بانی و صداقت است، او که دخوشی های امروز مرامدیون دلواپسی های همیشگی اش

هستم.

با مشکل از

برادران و عمومی عزیزم

به پاس همراهی ها،

پشتیبانی ها،

و دلکرمی هایشان

تقدیر و تشکر

آمدنم را در وادی آگاهی دستی نیرومند هدایتگر شد، هم آمدنم را، هم ماندنم را، هم برخاستنم را، هم رفتنم را، هم او که در لحظه لحظه هاییم جای دارد.

سپاسم را چگونه در آغوشت رها کنم که ذره بودنم در برابر دریا بودنت هویدا نشود. از تو مدد میگیرم تا سپاسم را برتمامی آنانی که گامهای استوارشان و دستهای پر از لطفشان تکیه گاه خستگی راهم بود، پیشکش کنم.

از پدر و مادر بسیار عزیزم، همدمان لحظه های شادی و اندوه و یاوران پاک و بی ریای همیشه هستی ام و برادران مهربانم صمیمانه سپاسگذارم.

از استاد راهنمای مهربانم جناب آقای پروفسور صابونچی به خاطر تمام محبت ها و راهنمایی های ارزنده شان و همچنین به خاطر اینکه در طول این مدت از کلاس های درسشن بهره ها بردم بی نهایت سپاسگذارم و همیشه به شاگردیشان افتخار می کنم.

از استاد مشاور بزرگوارم، جناب آقای پروفسور کی پور به خاطر راهنمایی ها و دلگرمی های بی دریغشان که حضور در کلاس های درسشن برایم سعادتی بود کمال تشکر را دارم.

از استاد عزیزم جناب آقای پروفسور قربانی به پاس تمام مساعدت هایشان واژ اینکه زحمت قرائت و داوری این پایان نامه را پذیرفتند صمیمانه سپاسگذارم.

از جناب آقای دکتر هاشمی، نماینده تحصیلات تکمیلی به خاطر حضورشان در جلسه دفاع تشکر میکنم و همچنین از آقای زبرجدیان و خانم رنجبران به خاطر ثبت طیف های NMR و IR سپاسگذارم. تشکر ویژه ای دارم از خانم اخلاقی به تمام مهربانی ها و کمک های بی دریغشان.

از دوستان عزیزم آقایان شیخ، پناهی مهر، سرلکی فر و کلیه دوستانم در آزمایشگاه های شیمی که در طول این مدت لحظات به یاد ماندنی را در کنارشان سپری کردم بسیار سپاسگذارم.

اصغر دولتخواه

شهریور ۹۰



دانشگاه بوعلی سینا

دانشگاه بوعلی سینا

مشخصات رساله/پایان نامه تحصیلی

عنوان:

سنتر و شناسایی تعدادی از کمپلکس های جدید پالادیوم (II) و جیوه (II) با تعدادی از ایلیدهای فسفر دار

نام نویسنده: اصغر دولتخواه

نام استاد/ استادی راهنمای: پروفسور سید جواد سید زاده صابونچی

نام استاد/ استادی مشاور: پروفسور حسن کی پور

دانشکده: شیمی

رشته تحصیلی: شیمی

تاریخ تصویب: ۸۹/۶/۷

تعداد صفحات: ۱۱۲

گروه آموزشی: شیمی معدنی	مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	گرایش تحصیلی: شیمی معدنی
-------------------------	----------------------------	--------------------------

چکیده:

در این پژوهه تعدادی کمپلکس جدید پالادیوم (II) با ایلید های فسفر سنتر و شناسایی گردید. کمپلکس های اوپرالادیت $Pd\{CH\{P(C_6H_4)Ph_2\}COC_6H_4CH_3\}\{\mu-Cl\}_2$ و $[Pd\{CH\{P(C_6H_4)Ph_2\}COC_6H_4Br\}\{\mu-Cl\}]_2$ سنتر گردید. سپس بقیه کمپلکس ها از واکنش لیگاندهای Py ، $C_3H_7C_6H_4COCHPPh_3$ با کمپلکس های اورتوپالادیت $Pd\{CH\{P(C_6H_4)Ph_2\}COC_6H_4CH_3\}\{\mu-Cl\}_2$ و $[Pd\{CH\{P(C_6H_4)Ph_2\}COC_6H_4Br\}\{\mu-Cl\}]_2$ شدند. در این کمپلکس ها پل کلر به راحتی شکسته می شود و با لیگاندهای تک دندانه و دو دندانه جایگزین میگردد و مشتقانی با یک حلقه پنج عضوی تشکیل می دهد. در ادامه لیگاند جدید دوسر دندانه $C_3H_7C_6H_4COCHPPh_3$ از واکنش برومومیزوپروپیل استوفنون با لیگاند خالص تری فنیل فسفین سنتر شد. در مرحله بعدی از این لیگاند فسفر دار کمپلکس های ^{31}P با یون فلزی جیوه (II) در حلal متانول به دست آمد. کلیه ترکیبات به دست آمده از طریق تکنیک های اسپکتروسکوپی ^{13}C NMR، 1H NMR، IR و آنالیز عنصری مورد شناسایی قرار گرفتند. همچنین ساختار کریستالی کمپلکس های ۳ و ۴ توسط داده های پراش X تعیین گردید که نشان دهنده وجود حلقه پنج عضوی در این کمپلکس ها است. لیگاند و کمپلکس های حاصل عبارتند از:

- | | |
|--|---------------------------------|
| 1) $[PdCl_2(ClC_6H_4COCHPPh_3)_2]$ | 8) $[C_3H_7C_6H_4COCHPPh_3]$ |
| 2) $[PdCl_2(NO_2C_6H_4COCHPPh_3)_2]$ | 9) $[C_{29}H_{27}OP.HgCl_2]_2$ |
| 3) $[Pd\{C,C-[C_6H_4(PPh_2CHC(O)C_6H_4(Me-4))-2]\}\{dppe-P,P'\}](ClO_4)$ | 10) $[C_{29}H_{27}OP.HgBr_2]_2$ |
| 4) $[Pd\{C,C-[C_6H_4(PPh_2CHC(O)C_6H_4(Me-4)-2]\}\{dppm-P,P'\}](ClO_4)$ | |
| 5) $[Pd\{C,C-[C_6H_4(PPh_2CHC(O)C_6H_4(Br-4))-2]\}\{dppe-P,P'\}](ClO_4)$ | |
| 6) $[Pd\{C,C-[C_6H_4(PPh_2CHC(O)C_6H_4(Br-4)-2]\}\{dppm-P,P'\}](ClO_4)$ | |
| 7) $[PdCl\{C,C-[C_6H_4(PPh_2CHC(O)C_6H_4(Me-4)-2]\}\}(py)$ | |

واژه های کلیدی: اورتوپالادیت، تری فنیل فسفین، جیوه (II)، پالادیوم (II)، ساختار اشعه X

۱-۱-۱- ایلیدها	۲
۱-۱-۲- آسیل ایلیدها	۳
۱-۱-۳- کتو فسفرایلیدها	۴
۱-۱-۴- فسفرایلیدها	۵
۱-۱-۵- روش‌های تهیه ایلیدهای فسفردار	۶
۱-۱-۱-۵- تهیه فسفونیوم ایلیدها از واکنش آلکیل هالیدها	۶
۱-۱-۲-۵- تهیه فسفونیوم ایلید با استفاده از کاربین	۷
۱-۱-۳-۵- تهیه فسفونیوم ایلیدها با افزایش به بنزائین	۸
۱-۱-۴-۵- تهیه فسفونیوم ایلیدها به کمک فسفین آزین‌ها	۸
۱-۱-۵-۵- تهیه فسفونیوم ایلیدها از طریق افزایش به اولفین‌ها و آلکین‌ها	۹
۱-۱-۶-۵- تهیه فسفونیوم ایلیدها با استفاده از واکنش تریفنیل فسفین، دی‌متیل استیلن دی‌کربوکسیلات و آمیدها	۹
۱-۱-۶- روش‌های اتصال ایلیدهای پایدار کربونیلی با فلزهای واسطه	۱۰
۱-۱-۷- اتصال از طریق کربن متین	۱۲
۱-۱-۸- اتصال از طریق اکسیژن کربونیل	۱۶
۱-۱-۹- آشنایی با جیوه، پالادیوم و خواص آنها	۱۸
۱-۱-۱۰- اهمیت مطالعه کمپلکس‌های اورتومتالات و مروری بر واکنشهای آنها	۲۰
۱-۱-۱۱- روش‌های کوردینه شدن ایلیدهای فسفر با فلزات پلاتین و پالادیوم	۲۱
۱-۱-۱۱-۱- اتصال از طریق کربن ایلید	۲۱
۱-۱-۱۱-۲- تشکیل کی لیت	۲۲
۱-۱-۱۱-۳- اورتو فلزدار شدن	۲۳
۱-۱-۲- مواد شیمیایی	۳۷
۱-۱-۲-۲- وسایل و تجهیزات	۳۷
۱-۱-۳- سنتز لیگاندها	۳۷
۱-۱-۳-۲- سنتز لیگاند ۱- (۴- برموفنیل)-۲- (تری فنیل فسفانیلیدن) اتانون (Y ₁)	۳۷

- ۳۸ ۲-۳-۲ سنتز لیگاند ۱-۴-متیل فنیل)-۲-(تری فنیل فسفانیلیدن) اتانون (Y₂)
- ۳۹ ۳-۳-۲ سنتز لیگاند ۱-۴-کلرو فنیل)-۲-(تری فنیل فسفانیلیدن) اتانون (Y₃)
- ۳۹ ۴-۳-۲ سنتز لیگاند ۱-۴-نیترو فنیل)-۲-(تری فنیل فسفانیلیدن) اتانون (Y₄)
- ۴۰ ۴-۲ سنتز کمپلکس های پالادیوم (II)
- ۴۰ ۱-۴-۲ سنتز کمپلکس دو هسته ای [Pd{CH{P(C₆H₄)Ph₂}COC₆H₄CH₃}](μ-Cl)]₂
- ۴۰ ۲-۴-۲ سنتز کمپلکس دو هسته ای [Pd{CH{P(C₆H₄)Ph₂}COC₆H₄Br}](μ-Cl)]₂
- ۴۱ ۳-۴-۲ سنتز کمپلکس تک هسته ای [PdCl₂(Y₃)₂]
- ۴۱ ۴-۴-۲ سنتز کمپلکس تک هسته ای [PdCl₂(Y₄)₂]
- ۴۲ ۵-۵-۲ سنتز مشتقات کمپلکس های اورتوپالادیت
- ۴۲ .. ۱-۵-۲ سنتز کمپلکس [Pd{C,C-[C₆H₄(PPh₂CHC(O)C₆H₄(Me-4))-2]}(dppe-P,P')] (ClO₄)
- ۴۳ .. ۲-۵-۲ سنتز کمپلکس [Pd{C,C-[C₆H₄(PPh₂CHC(O)C₆H₄(Me-4)-2]}(dppm-P,P')] (ClO₄)
- ۴۴ .. ۳-۵-۲ سنتز کمپلکس [Pd{C,C-[C₆H₄(PPh₂CHC(O)C₆H₄(Br-4)-2]}(dppm-P,P')] (ClO₄)
- ۴۵ .. ۴-۵-۲ سنتز کمپلکس [Pd{C,C-[C₆H₄(PPh₂CHC(O)C₆H₄(Br-4)-2]}(dppm-P,P')] (ClO₄)
- ۴۶ ۵-۵-۲ سنتز کمپلکس [PdCl{C,C-[C₆H₄(PPh₂CHC(O)C₆H₄(Me-4)-2]}(py)]
- ۶-۲ سنتز پارا ایزوپروپیل فنیل بنزوئیل متیلن تری فنیل فسفونیوم برمید
- ۴۷ [(C₃H₇C₆H₄COCH₂PPh₃)⁺Br⁻]
- ۴۸ (Y₅) ۷-۲ سنتز لیگاند پارا ایزوپروپیل فنیل بنزوئیل متیلن تری فنیل فسفوران [C₃H₇C₆H₄COCHPPh₃]₂
- ۴۸ ۸-۲ سنتز کمپلکس های جیوه (II)
- ۴۸ ۱-۸-۲ سنتز کمپلکس [C₂₉H₂₇OP.HgCl₂]₂
- ۴۹ ۲-۸-۲ سنتز کمپلکس [C₂₉H₂₇OP.HgBr₂]₂
- ۵۰ ۱-۳ مقدمه:
- ۵۱ ۲-۳ بررسی سنتز کمپلکس تک هسته ای (A) [PdCl₂(Y₃)₂]
- ۵۱ ۱-۲-۳ بررسی طیف ³¹P NMR کمپلکس (A)

۵۱	۲-۲-۳- بررسی طیف ^1H NMR کمپلکس (A)
۵۱	۲-۲-۳- بررسی طیف IR کمپلکس (A)
۵۲	۴-۲-۳- بررسی نتایج میکروآنالیز کمپلکس (A)
۵۲	۳-۳- بررسی سنتز کمپلکس تک هسته ای [B) $[\text{PdCl}_2(\text{Y}_4)_2]$
۵۲	۳-۳-۱- بررسی طیف ^{31}P NMR کمپلکس (B)
۵۳	۳-۳-۲- بررسی طیف ^1H NMR کمپلکس (B)
۵۳	۳-۳-۳- بررسی طیف IR کمپلکس (B)
۵۳	۳-۳-۴- بررسی نتایج میکروآنالیز کمپلکس (B)
۵۴	۴-۳- سنتز کمپلکس [Pd{C,C-[C ₆ H ₄ (PPh ₂ CHC(O)C ₆ H ₄ (Me-4))-2]}(dppe-P,P')](ClO ₄)
۵۴	۴-۳-۱- بررسی طیف ^{31}P NMR کمپلکس (C)
۵۵	۴-۳-۲- بررسی طیف ^1H NMR کمپلکس (C)
۵۵	۴-۳-۳- بررسی طیف ^{13}C NMR کمپلکس (C)
۵۶	۴-۴-۳- بررسی ساختار X-ray کمپلکس (C)
۵۸	۴-۴-۵- بررسی طیف IR کمپلکس (C)
۵۸	۴-۴-۶- بررسی نتایج میکروآنالیز کمپلکس (C)
۵۹	۵-۳- سنتز کمپلکس [Pd{C,C-[C ₆ H ₄ (PPh ₂ CHC(O)C ₆ H ₄ (Me-4))-2]}(dppm-P,P')(ClO ₄) (D)]
۵۹	۵-۳-۱- بررسی طیف ^{31}P NMR کمپلکس (D)
۶۰	۵-۳-۲- بررسی طیف ^1H NMR کمپلکس (D)
۶۰	۵-۳-۳- بررسی طیف ^{13}C NMR کمپلکس (D)
۶۱	۴-۵-۴- بررسی ساختار X-ray کمپلکس (D)
۶۴	۵-۵-۴- بررسی طیف IR کمپلکس (D)

۶۴	۳-۵-۶- بررسی نتایج میکروآنالیز کمپلکس (D)
۶۶	۳-۶- سنتز کمپلکس [Pd{C,C-[C ₆ H ₄ (PPh ₂ CHC(O)C ₆ H ₄ (Br-4))-2]}(dppe-P,P')(ClO ₄)]
۶۶	۳-۶-۱- بررسی طیف ³¹ P NMR کمپلکس (E)
۶۶	۳-۶-۲- بررسی طیف ¹ H NMR کمپلکس (E)
۶۷	۳-۶-۳- بررسی طیف ¹³ C NMR کمپلکس (E)
۶۷	۳-۶-۴- بررسی طیف IR کمپلکس (E)
۶۸	۳-۶-۵- بررسی نتایج میکروآنالیز کمپلکس (E)
۶۹	۳-۷- سنتز کمپلکس [Pd{C,C-[C ₆ H ₄ (PPh ₂ CHC(O)C ₆ H ₄ (Br-4)-2]}(dppm-P,P')(ClO ₄)]
۶۹	۳-۷-۱- بررسی طیف ³¹ P NMR کمپلکس (F)
۶۹	۳-۷-۲- بررسی طیف ¹ H NMR کمپلکس (F)
۷۰	۳-۷-۳- بررسی طیف ¹³ C NMR کمپلکس (F)
۷۰	۳-۷-۴- بررسی طیف IR کمپلکس (F)
۷۰	۳-۷-۵- بررسی نتایج میکروآنالیز کمپلکس (F)
۷۱	۳-۸- بررسی سنتز کمپلکس [PdCl{C,C-[C ₆ H ₄ (PPh ₂ CHC(O)C ₆ H ₄ (Me-4)-2]}(py)] (G)
۷۱	۳-۸-۱- بررسی طیف ³¹ P NMR کمپلکس (G)
۷۱	۳-۸-۲- بررسی طیف ¹ H NMR کمپلکس (G)
۷۲	۳-۸-۳- بررسی طیف ¹³ C NMR کمپلکس (G)
۷۳	۳-۸-۴- بررسی طیف IR کمپلکس (G)
۷۳	۳-۸-۵- بررسی نتایج میکروآنالیز کمپلکس (G)
۷۴	۳-۹- بررسی سنتز پارا ایزوپروپیل فنیل بنزوئیل متیلن تری فنیل فسفونیوم برمید
۷۴	۳-۹-۱- بررسی طیف ³¹ P NMR ترکیب (H)

۷۴	- بررسی طیف ^1H NMR ترکیب (H) ۲-۹-۳
۷۵	- بررسی طیف IR ترکیب (H) ۴-۹-۳
- بررسی سنتر لیگاند پارا ایزوپروپیل فنیل بنزوئیل متیلن تری فنیل فسغوران ۱۰-۳	
۷۶	(I) $[\text{C}_3\text{H}_7\text{C}_6\text{H}_4\text{COCHPPPh}_3]$
۷۶	- بررسی طیف ^{31}P NMR لیگاند (I) ۱-۱۰-۳
۷۶	- بررسی طیف ^1H NMR لیگاند (I) ۲-۱۰-۳
۷۷	- بررسی طیف ^{13}C NMR لیگاند (I) ۳-۱۰-۳
۷۷	- بررسی طیف IR لیگاند (I) ۴-۱۰-۳
۷۸	- بررسی سنتر کمپلکس (J) $[\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{OP}.\text{HgCl}_2]$ ۱۱-۳
۷۸	- بررسی طیف ^{31}P NMR کمپلکس (J) ۱-۱۱-۳
۷۸	- بررسی طیف ^1H NMR کمپلکس (J) ۲-۱۱-۳
۷۹	- بررسی طیف ^{13}C NMR کمپلکس (J) ۳-۱۱-۳
۷۹	- بررسی طیف IR کمپلکس (J) ۴-۱۱-۳
۸۰	- بررسی نتایج میکروآنالیز کمپلکس (J) ۵-۱۱-۳
۸۰	- بررسی سنتر کمپلکس (K) $[\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{OP}.\text{HgBr}_2]$ ۱۲-۳
۸۰	- بررسی طیف ^{31}P NMR کمپلکس (K) ۱-۱۲-۳
۸۱	- بررسی طیف ^1H NMR کمپلکس (K) ۲-۱۲-۳
۸۱	- بررسی طیف ^{13}C NMR کمپلکس (K) ۳-۱۲-۳
۸۲	- بررسی طیف IR کمپلکس (K) ۴-۱۲-۳
۸۲	- بررسی نتایج میکروآنالیز کمپلکس (K) ۵-۱۲-۳
۱۱۶	منابع

شکل (۱-۱): تقسیم‌بندی ایلیدها ۳
شکل (۲-۱): اتصال ایلید از طریق کربن متین ۱۱
شکل (۱-۳): اتصال از طریق کربن متین به همراه ارتو فلزدار شدن ۱۱
شکل (۱-۴): اتصال فلز به اکسیژن ایلید ۱۱
شکل (۱-۵): اتصال یونی بین نمک‌های فسفونیوم حاصل از ایلیدها و نمک‌های فلزی ۱۲
شکل (۱-۶): پیوند از طریق کربن متین به همراه تشکیل پل بین دو هسته فلز ۱۲
شکل (۷-۱): ساختار کریستال $TiCl_4(BPPY-O)(THF)$ ۱۸
شکل (۸-۱): کمپلکس‌های پالادیوم و پلاتین کی لیتی تهیه شده توسط اسبوواتا و همکارانش ۲۳
شکل (۹-۱): شمای کلی ترکیبات کوردیناسیونی درون مولکولی ۲۳
شکل (۱۰-۱): کمپلکس‌های پالادیوم سنتز شده توسط ویسن特 ۲۵
شکل (۱۱-۱): مشتقات کمپلکس اورتوپالادیت سنتز شده توسط ویسن特 ۲۶
شکل (۱۲-۱): موقعیت‌های <i>Exo</i> و <i>Endo</i> در فسفر ایلیدها ۲۷
شکل (۱۳-۱): ساختار کریستالی کمپلکس (۳) ۳۰
شکل (۱۴-۱): ساختار کمپلکس‌های سنتز شده توسط رشیدی و همکارانش ۳۱
شکل (۱۵-۱): ساختار ساختار کریستالی کمپلکس سنتز شده توسط ویسن特 و همکارانش ۳۳
شکل (۱۶-۱): ساختار کریستالی کمپلکس $[Pd\{CH\{P(C_7H_6)(p-tolyl)_2\}COCH_3\}Cl\{P(p-tolyl)_3\}]$ ۳۴
شکل (۱-۳): اشکال رزونانسی لیگاند پارا ایزوپروپیل متیلن تری فنیل فسفوران ۵۰
شکل (۲-۳): ساختار پیشنهادی ترکیب A ۵۲
شکل (۳-۳): ساختار پیشنهادی ترکیب B ۵۴
شکل (۴-۳): ساختار بلوری اشعه X ترکیب (C) (اتمهای هیدروژن برای وضوح بیشتر ساختار حذف شده‌اند) ۵۷
شکل (۵-۳): ساختار پیشنهادی ترکیب C ۵۹
شکل (۶-۳): ساختار بلوری اشعه X ترکیب (D) (اتمهای هیدروژن برای وضوح بیشتر ساختار حذف شده‌اند) ۶۲
شکل (۷-۳): ساختار پیشنهادی ترکیب D ۶۵
شکل (۸-۳): ساختار پیشنهادی ترکیب E ۶۸
شکل (۹-۳): ساختار پیشنهادی ترکیب F ۷۱
شکل (۱۰-۳): ایزومرهای پیشنهادی برای ترکیب G ۷۴

۷۶ شکل (۱۱-۳): ساختار پیشنهادی ترکیب H
۷۸ شکل (۱۲-۳): ساختار پیشنهادی ترکیب I
۸۰ شکل (۱۳-۳): ساختار پیشنهادی ترکیب J
۸۳ شکل (۱۴-۳): ساختار پیشنهادی ترکیب K

جدول (۱-۱): مقایسه فرکانس کششی گروه کربونیل ایلیدها با ترکیبات کربونیلدار متناظر ۴
جدول (۲-۱): معرفی برخی از مهمترین α -کتو فسفرایلیدهای شناخته شده ۵
جدول (۳-۱): فرکانس کششی $C=O$ در ایلید و کمپلکس‌های آن ۱۵
جدول (۴-۱): داده‌های 1H NMR و ^{31}P NMR رودیوم و روتنیوم ۱۶
جدول (۵-۱): داده‌های 1H NMR, IR, ^{31}P NMR و δ (ppm), J (Hz) ایلید و کمپلکس‌های مربوطه ۲۹
جدول (۳-۲): داده‌های 1H NMR کمپلکس A در حلal $CDCl_3$ در دمای اتاق ۵۱
جدول (۳-۳): نتایج میکروآنالیز کمپلکس (A) ۵۲
جدول (۳-۴): داده‌های 1H NMR کمپلکس B در حلal $CDCl_3$ در دمای اتاق ۵۳
جدول (۳-۵): نتایج میکروآنالیز کمپلکس (B) ۵۳
جدول (۳-۶): داده‌های 1H NMR کمپلکس C در حلal $CDCl_3$ در دمای اتاق ۵۵
جدول (۳-۷): داده‌های ^{13}C NMR ترکیب C در حلal $CDCl_3$ در دمای اتاق ۵۶
جدول (۳-۸): داده‌های ساختاری کمپلکس (C) ۵۷
جدول (۳-۹): طولها و زوایای پیوندی انتخابی در کمپلکس (C) ۵۸
جدول (۳-۱۰): نتایج میکروآنالیز کمپلکس (C) ۵۹
جدول (۳-۱۱): داده‌های 1H NMR کمپلکس D در حلal $CDCl_3$ در دمای اتاق ۶۰
جدول (۳-۱۲): داده‌های ^{13}C NMR ترکیب D در حلal $CDCl_3$ در دمای اتاق ۶۱
جدول (۳-۱۳): داده‌های ساختاری کمپلکس (D) ۶۲
جدول (۳-۱۴): طولها و زوایای پیوندی انتخابی در کمپلکس (D) ۶۴
جدول (۳-۱۵): نتایج میکروآنالیز کمپلکس (D) ۶۵
جدول (۳-۱۶): داده‌های 1H NMR کمپلکس E در حلal $CDCl_3$ در دمای اتاق ۶۷
جدول (۳-۱۷): داده‌های ^{13}C NMR ترکیب E در حلal $CDCl_3$ در دمای اتاق ۶۷
جدول (۳-۱۸): نتایج میکروآنالیز کمپلکس (E) ۶۸
جدول (۳-۱۹): داده‌های 1H NMR کمپلکس F در حلal $CDCl_3$ در دمای اتاق ۶۹
جدول (۳-۲۰): داده‌های ^{13}C NMR ترکیب F در حلal $CDCl_3$ در دمای اتاق ۷۰
جدول (۳-۲۱): نتایج میکروآنالیز کمپلکس (F) ۷۱
جدول (۳-۲۲): داده‌های 1H NMR کمپلکس G در حلal $CDCl_3$ در دمای اتاق ۷۲

جدول (۲۲-۳): داده‌های ^{13}C NMR ترکیب G در حلal CDCl_3 در دمای اتاق	73
جدول (۲۳-۳) نتایج میکروآنالیز کمپلکس (G)	73
جدول (۲۴-۳): داده‌های ^1H NMR کمپلکس H در حلal CDCl_3 در دمای اتاق	75
جدول (۲۵-۳): داده‌های ^{13}C NMR ترکیب H در حلal CDCl_3 در دمای اتاق	75
جدول (۲۶-۳): داده‌های ^1H NMR کمپلکس I در حلal CDCl_3 در دمای اتاق	77
جدول (۲۷-۳): داده‌های ^{13}C NMR ترکیب I در حلal CDCl_3 در دمای اتاق	77
جدول (۲۸-۳): داده‌های ^1H NMR کمپلکس J در حلal CDCl_3 در دمای اتاق	79
جدول (۲۹-۳): داده‌های ^{13}C NMR ترکیب J در حلal CDCl_3 در دمای اتاق	79
جدول (۳۰-۳) نتایج میکروآنالیز کمپلکس (J)	80
جدول (۳۱-۳): داده‌های ^1H NMR کمپلکس K در حلal CDCl_3 در دمای اتاق	81
جدول (۳۲-۳): داده‌های ^{13}C NMR ترکیب K در حلal CDCl_3 در دمای اتاق	82
جدول (۳۳-۳) نتایج میکروآنالیز کمپلکس (K)	82

..... طیف (۱): طیف IR ترکیب (A) در KBr	84
..... طیف (۲): طیف ^{31}P NMR ترکیب (A) در CDCl_3 در دمای اتاق	84
..... طیف (۳): طیف ^1H NMR ترکیب (A) در CDCl_3 در دمای اتاق	85
..... طیف (۴): طیف IR ترکیب (B) در KBr	85
..... طیف (۵): طیف ^{31}P NMR ترکیب (B) در CDCl_3 در دمای اتاق	85
..... طیف (۶): طیف ^1H NMR ترکیب (B) در CDCl_3 در دمای اتاق	86
..... طیف (۷): طیف IR ترکیب (C) در KBr	86
..... طیف (۸): طیف ^{31}P NMR ترکیب (C) در CDCl_3 در دمای اتاق	87
..... طیف (۹): طیف ^1H NMR ترکیب (C) در CDCl_3 در دمای اتاق	87
..... طیف (۱۰): طیف ^{13}C NMR ترکیب (C) در CDCl_3 در دمای اتاق	88
..... طیف (۱۱): طیف IR ترکیب (D) در KBr	88
..... طیف (۱۲): طیف ^{31}P NMR ترکیب (D) در CDCl_3 در دمای اتاق	89
..... طیف (۱۳): طیف ^1H NMR ترکیب (D) در CDCl_3 در دمای اتاق	89
..... طیف (۱۴): طیف ^{13}C NMR ترکیب (D) در CDCl_3 در دمای اتاق	90
..... طیف (۱۵): طیف IR ترکیب (E) در KBr	90
..... طیف (۱۶): طیف ^{31}P NMR ترکیب (E) در CDCl_3 در دمای اتاق	91
..... طیف (۱۷): طیف ^1H NMR ترکیب (E) در CDCl_3 در دمای اتاق	91
..... طیف (۱۸): طیف ^{13}C NMR ترکیب (E) در CDCl_3 در دمای اتاق	92
..... طیف (۱۹): طیف IR ترکیب (F) در KBr	92
..... طیف (۲۰): طیف ^{31}P NMR ترکیب (F) در CDCl_3 در دمای اتاق	93
..... طیف (۲۱): طیف ^1H NMR ترکیب (F) در CDCl_3 در دمای اتاق	93
..... طیف (۲۲): طیف ^{13}C NMR ترکیب (F) در CDCl_3 در دمای اتاق	94
..... طیف (۲۳): طیف IR ترکیب (F) در KBr	94
..... طیف (۲۴): طیف ^{31}P NMR ترکیب (G) در CDCl_3 در دمای اتاق	95
..... طیف (۲۵): طیف ^1H NMR ترکیب (G) در CDCl_3 در دمای اتاق	95
..... طیف (۲۶): طیف ^{13}C NMR ترکیب (G) در CDCl_3 در دمای اتاق	96
..... طیف (۲۷): طیف IR ترکیب (G) در KBr	96

۹۷ طیف (۲۷): ^{31}P NMR تری فنیل فسفین در حلال CDCl_3 در دمای اتاق
۹۷ طیف (۲۸): ^{31}P NMR ترکیب (H) در حلال CDCl_3 در دمای اتاق
۹۸ طیف (۲۹): ^1H NMR ترکیب (H) در حلال CDCl_3 در دمای اتاق
۹۸ طیف (۳۰): ^{13}C NMR ترکیب (H) در حلال CDCl_3 در دمای اتاق
۹۹ طیف (۳۱): طیف IR ترکیب (H) در KBr
۹۹ طیف (۳۲): ^{31}P NMR ترکیب (I) در حلال CDCl_3 در دمای اتاق
۱۰۰ طیف (۳۳): ^1H NMR ترکیب (I) در حلال CDCl_3 در دمای اتاق
۱۰۰ طیف (۳۴): ^{13}C NMR ترکیب (I) در حلال CDCl_3 در دمای اتاق
۱۰۱ طیف (۳۵): طیف IR ترکیب (I) در KBr
۱۰۱ طیف (۳۶): ^{31}P NMR ترکیب (J) در حلال CDCl_3 در دمای اتاق
۱۰۲ طیف (۳۷): ^1H NMR ترکیب (J) در حلال CDCl_3 در دمای اتاق
۱۰۲ طیف (۳۸): ^{13}C NMR ترکیب (J) در حلال CDCl_3 در دمای اتاق
۱۰۳ طیف (۳۹): طیف IR ترکیب (J) در KBr
۱۰۳ طیف (۴۰): ^{31}P NMR ترکیب (K) در حلال CDCl_3 در دمای اتاق
۱۰۴ طیف (۴۱): ^1H NMR ترکیب (K) در حلال CDCl_3 در دمای اتاق
۱۰۴ طیف (۴۲): ^{13}C NMR ترکیب (K) در حلال CDCl_3 در دمای اتاق
۱۰۵ طیف (۴۳): طیف IR ترکیب (K) در KBr

مقدمه

ایلیدهای فسفردار، حاوی کربانیون‌های پایداری هستند که در آنها گروه فسفونیوم به طور مستقیم به کربن آنیونی وصل شده است و به صورت ($\text{R}_3\text{P}=\text{CR}'\text{R}''$) ($\text{R}, \text{R}', \text{R}'' = \text{H}$, آریل، آلکیل، آریل، آریل) می‌باشد. هرقدر ایلید از طریق کربانیون پایدارتر شود، فعالیت آن کمتر خواهد شد. فسفونیوم ایلیدها اغلب رنگین هستند. از طرفی رفتار انحلال پذیری آنها مشابه ترکیبات کووالان می‌باشد. با توجه به تعریف ایلید به نظر می‌رسد که ایلیدها با وجود خنثی 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 اگرچه 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 طوری که هرچه 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. ایلیدها معمولاً در حللاهای آلی مانند اتر، بنزن و کلروفرم محلول بوده ولی در آب نامحلول می‌باشند.

یکی از مشخصات عمومی و مهم کمپلکس‌های فلزات واسطه با ایلیدها، پایداری پیوند سیگمای کربن ایلیدی آنها با فلز است که این پیوند از پیوند عادی سیگمای آلکیل-فلز پایدارتر است. علت این پایداری، نبودن اتم هیدروژن در موقعیت β ایلید برای حذف شدن، اثر القایی گروه فسفونیوم و افزایش خصلت پیوند برگشتی π است. افزون بر این‌ها ماهیت گروه‌های جانشین شده روی اتم کربن و وجود سایر لیگاندهای کوئوردینه شده در کمپلکس نقش عمدahای در پایداری پیوند (M-C) ایفا می‌کند.

در این پژوهه هدف تهیه کمپلکس‌های پالادیوم(II) و همچنین کمپلکس‌های جیوه(II) با ایلید جدید فسفردار می‌باشد. کمپلکس‌های اورتومتالات امروزه به خاطر فعالیت کاتالیزوری در سنتز محصولات مختلف مانند مواد دارویی و پلیمر‌های خاص بسیار مورد توجه هستند. پالادیوم به عنوان