

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده شیمی

سنتز کمپلکس‌های اورتوپالادیت با لیگاند فسفر ایلید ۱،۳-دی‌کلرو پروپانول در
دمای محیط و شناسایی آن‌ها به کمک تکنیک‌های طیف‌سنجی FT-IR، NMR و
بلورنگاری اشعه X

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی معدنی

ساراعموزاد

استاد راهنما

دکتر کاظم کرمی

پروردگارم! چگونه سپاست گویم، که چرخش زبان به پاس، خود نیازمند سپاسی دیگر است.
از دوا الهه عشق و مهربانی پدر بزرگوار و مادر فداکارم بی نهایت سپاسگزارم و بردستان پر مهرشان بوسه می زنم.
از بهر اهلان دیروز و امروزم برادر عزیزم رضا و خواهر مهربانم فاطمه که وجودشان گرامش بخش نقطه نقطه‌ی زندگی ام بوده شکر و قدر دانی می کنم.
صداقانه ترین سپاس ها را تقدیم میکنم به استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر کریمی که ساگرودی در مکتب ایشان مایه مباهات من است.
از استاد کراتقدر و بزرگوارم پر وفور ملک پور که قبول زحمت کرد و در امر مشاوره‌ی پایان نامه یاری ام کردند صمیمانه سپاس گزارم.
از استاید گرامی جناب آقای دکتر چینی فروشان و جناب آقای دکتر حدادزاده که زحمت مطالعه و داوری این پایان نامه را به عهده گرفتند محال شکر و قدر دانی را دارم.

بچنین لازم می دانم از حمایت های جناب آقای دکتر بخشی، سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده شکر کنم.
در خاتمه از تمام دوستانم و هم اتایی های عزیزم صمیمانه سپاسگزارم.

سارا آموزاد

زمستان ۱۳۹۰

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات و
نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع این پایان‌نامه (رساله)
متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.

تقدیم به

پدر و مادر عزیزم

که راه و رسم زندگیم آموختند؛
آنان که مظهر صبر، ایمان، عشق و استقامت هستند؛

خواهر و برادر مهربانم

که شوق پیمودن این راه را در من زنده کردند؛

و

هر آن که حتی کلمه‌ای به من آموخت.

فهرست مطالب

| عنوان | صفحه |
|---|------|
| فهرست مطالب..... | هشت |
| چکیده..... | ۱ |
| فصل اول اصول مقدماتی | |
| ۱-۱- پالادیم..... | ۲ |
| ۱-۱-۱- اعداد اکسایش پالادیم..... | ۳ |
| ۱-۱-۲- ایزوتوپ‌های پالادیم..... | ۳ |
| ۱-۱-۳- ترکیبات پالادیم..... | ۳ |
| ۱-۱-۴- کاربرد پالادیم..... | ۴ |
| ۱-۱-۴-الف- کاتالیست..... | ۴ |
| ۱-۱-۴-ب- الکترونیک..... | ۴ |
| ۱-۱-۴-ج- عکس برداری..... | ۴ |
| ۱-۱-۴-د- جواهر سازی..... | ۴ |
| ۱-۲- ایلید..... | ۵ |
| ۱-۲-۱- فسفر ایلید..... | ۵ |
| ۱-۲-۲- روش‌های تهیه فسفر ایلیدها..... | ۵ |
| ۱-۲-۲-الف- پروتون زدایی از نمک فسفونیوم به وسیله یک باز قوی..... | ۵ |
| ۱-۲-۲-ب- افزایش یک کربانیون به نمک وینیلی فسفونیوم..... | ۶ |
| ۱-۲-۲-ج- افزایش کاربن به یک فسفین..... | ۶ |
| ۱-۲-۳- واکنش ویتینگ..... | ۶ |
| ۱-۳-α- فسفر ایلیدهای پایدار شده..... | ۸ |
| ۱-۴- برهمکنش‌های آگوستیک..... | ۸ |
| ۱-۵- کوئوردینه شدن بیس ایلید به فلز..... | ۱۰ |
| ۱-۵-۱-الف- کمپلکس O- کوئوردینه..... | ۱۰ |
| ۱-۵-۱-ب- کمپلکس N- کوئوردینه..... | ۱۲ |
| ۱-۵-۱-ج- کمپلکس کربن کوئوردینه..... | ۱۲ |
| ۱-۶- ارتوفلزدار کردن..... | ۱۴ |
| ۱-۶-۱- ارتوفلزدار کردن فسفر ایلیدها..... | ۱۵ |
| ۱-۶-۱-الف- ارتوفلز دار کردن فسفر ایلید $[Ph_2MeP = CHC(O)Ph]$ | ۱۶ |
| ۱-۶-۱-ب- ارتوپالادیت آمین‌های آلیفاتیک..... | ۱۷ |
| ۱-۷- آنالیز حرارتی..... | ۱۹ |

۸-۱- هدف پروژه ۲۰

فصل دوم بخش تجربی

۱-۱- مواد و دستگاه‌های مورد استفاده ۲۱

۱-۱-۲- مواد و حلال‌ها ۲۱

۱-۲- دستگاه‌ها ۲۲

۲-۲- سنتز لیگاندها و کمپلکس‌ها ۲۲

۱-۲-۲- سنتز نمک فسفونیوم $[CO(CH_2PPh_3)_2] Cl_2(I)$ ۲۲

۲-۲-۲- سنتز کمپلکس $[Cl_2Pd\{C(H)PPh_3\}_2CO]$ از نمک فسفونیوم (I) ۲۳

۳-۲-۲- سنتز نمک فسفونیوم (II) $[CO(PPh_3)CH_2Cl]^+ Cl^-$ ۲۳

۴-۲-۲- سنتز کمپلکس $[Pd\{(CHPP_3)(CO)(CH_2Cl)\}(\mu-Cl)(OAc)]$ از نمک فسفونیوم (II) ۲۴

۵-۲-۲- سنتز کمپلکس $[Pd(4-Me py)(CHPP_3)_2 CO](TfO)_2$ ۲۵

۶-۲-۲- سنتز کمپلکس $[Pd(dppe)(CHPP_3)_2 CO](TfO)_2$ ۲۶

۷-۲-۲- سنتز کمپلکس $[Pd(Phen)(CHPP_3)_2 CO](TfO)_2$ ۲۷

۸-۲-۲- سنتز کمپلکس $[Pd(5-NO_2Phen)_2(CH_2)(CH)(PPh_3)COCl](TfO)$ ۲۷

۹-۲-۲- سنتز کمپلکس $[Pd(4-MePhen)(CH_2)(CH)(PPh_3)COCl](TfO)$ ۲۸

۱۰-۲-۲- سنتز کمپلکس $[Pd(Phen)(CH)(CH_2)(PPh_3)COCl](TfO)$ ۲۹

۱۱-۲-۲- سنتز کمپلکس $[Pd(bipy)_2(CH_2)(CH)PPh_3COCl](TfO)$ ۳۰

۳-۲- پروژه (۲) ۳۱

۱-۳-۲- سنتز نمک $[CH_3OCOCH_2PPh_3]^+ TfO^-$ ۳۱

۲-۳-۲- پروتون زدایی ۳۱

۳-۳-۲- سنتز کمپلکس $[Pd\{C_6H_4CH_2NH_2\}ClPPh_3]$ ۳۳

۴-۳-۲- سنتز کمپلکس $[C_6H_4CH_2NH_2Pd\{O-COCH_3CHPPh_3\}]TfO$ ۳۳

فصل سوم بحث و نتیجه‌گیری

۱-۳- مقدمه ۳۵

۲-۳- بررسی ارتعاشی نمک فسفونیوم و کمپلکس‌های سنتز شده در پروژه (I) ۳۶

۱-۲-۳- طیف ارتعاشی نمک فسفونیوم و کمپلکس‌های سنتز شده از آن ۳۷

۳-۳- بررسی طیف‌های ^1H-NMR و $^31P\{^1H\}-NMR$ کمپلکس‌ها و لیگاندهای سنتز شده ۴۰

۱-۳-۳- طیف ^1H-NMR نمک فسفونیوم $[Cl_2[(PPh_3CH_2)_2CO]](I)$ ۴۰

۲-۳-۳- طیف $^{13}C-NMR$ نمک فسفونیوم $[Cl_2[(PPh_3CH_2)_2CO]]$ ۴۰

۳-۳-۳- طیف $^31P\{^1H\}-NMR$ نمک فسفونیوم $[Cl_2(I)[(PPh_3CH_2)_2CO]]$ ۴۰

۴-۳-۳- طیف ^1H-NMR نمک فسفونیوم (II) $[(PPh_3)(CH_2)_2ClCO]^+ Cl^-$ ۴۱

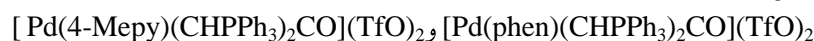
۵-۳-۳- طیف $^{31}P-NMR$ نمک فسفونیوم $[(PPh_3)(CH_2)_2 ClCO]^+ Cl^-$ ۴۱

- ۴۱ ۳-۳-۶- طیف $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس $[\text{Pd}(\text{CHPPh}_3)_2\text{COCl}_2]$ از نمک فسفونیوم (I)
- ۴۱ ۳-۳-۷- طیف $^{31}\text{P-NMR}$ کمپلکس $[\text{Pd}(\text{CHPPh}_3)_2\text{COCl}_2]$
- ۴۲ ۳-۳-۸- طیف $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس $[\text{Pd}(\text{Phen})(\text{CHPPh}_3)\text{CO}](\text{TfO})_2$
- ۴۲ ۳-۳-۹- طیف $^{31}\text{P-NMR}$ کمپلکس $[\text{Pd}(\text{Phen})(\text{CHPPh}_3)_2\text{CO}](\text{TfO})_2$
- ۴۲ ۳-۳-۱۰- طیف $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس $[\text{Pd}(4\text{-Mepy})(\text{CHPPh}_3)\text{CO}](\text{TfO})_2$
- ۴۲ ۳-۳-۱۱- طیف $^{13}\text{C-NMR}$ کمپلکس $[\text{Pd}(4\text{-Mepy})(\text{CHPPh}_3)\text{CO}](\text{TfO})_2$
- ۴۳ ۳-۳-۱۲- طیف $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ کمپلکس $[\text{Pd}(4\text{-Mepy})(\text{CHPPh}_3)_2\text{CO}](\text{TfO})_2$
- ۴۳ ۳-۳-۱۳- طیف $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس $[\text{Pd}(\text{dppe})(\text{CHPPh}_3)_2\text{CO}](\text{TfO})_2$
- ۴۳ ۳-۳-۱۴- طیف $^{13}\text{C-NMR}$ کمپلکس $[\text{Pd}(\text{dppe})(\text{CHPPh}_3)_2\text{CO}](\text{TfO})_2$
- ۴۳ ۳-۳-۱۵- طیف $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ کمپلکس $[\text{Pd}(\text{dppe})(\text{CHPPh}_3)_2\text{CO}](\text{TfO})_2$
- ۴۴ ۳-۳-۱۶- طیف $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس $[\text{Pd}(4\text{-MePhen})(\text{CH}_2)(\text{CH})(\text{PPh}_3)\text{COCl}]\text{TfO}$
- ۴۴ ۳-۳-۱۷- طیف $^{13}\text{C-NMR}$ کمپلکس $[\text{Pd}(4\text{-MePhen})(\text{CH}_2)(\text{CH})(\text{PPh}_3)\text{COCl}]\text{TfO}$
- ۴۴ ۳-۳-۱۸- طیف $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ کمپلکس $[\text{Pd}(4\text{-MePhen})(\text{CH}_2)(\text{CH})(\text{PPh}_3)\text{COCl}]\text{TfO}$
- ۴۴ ۳-۳-۱۹- طیف $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس $[\text{Pd}(\text{bipy})_2(\text{CH}_2)(\text{CH})(\text{PPh}_3)\text{COCl}]\text{TfO}$
- ۴۵ ۳-۳-۲۰- طیف $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس $[\text{Pd}(5\text{-NO}_2\text{Phen})_2(\text{CH}_2)(\text{CH})(\text{PPh}_3)\text{COCl}](\text{TfO})$
- ۴۵ ۳-۳-۲۱- طیف $^{13}\text{C-NMR}$ کمپلکس $[\text{Pd}(5\text{-NO}_2\text{Phen})_2(\text{CH}_2)(\text{CH})(\text{PPh}_3)\text{COCl}](\text{TfO})$
- ۴۵ ۳-۳-۲۲- طیف $^{31}\text{P-NMR}$ کمپلکس $[\text{Pd}(5\text{-NO}_2\text{Phen})_2(\text{CH}_2)(\text{CH})(\text{PPh}_3)\text{COCl}](\text{TfO})$
- ۴۵ ۳-۳-۴- بررسی طیف ارتعاشی نمک فسفونیوم، حالت آزاد و کمپلکس سنتز شده در پروژ (II)
- ۴۶ ۳-۳-۱- طیف ارتعاشی لیگاند در حالت آزاد و کوئوردینه شده
- ۴۷ ۳-۳-۵- بررسی طیف های NMR (پروژه II)
- ۴۷ ۳-۳-۱- طیف $^1\text{H-NMR}$ نمک فسفونیوم $[\text{CH}_3\text{OCO-CH}_2\text{-PPh}_3]^+\text{TfO}^-$
- ۴۷ ۳-۳-۲- طیف $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ نمک فسفونیوم $[\text{CH}_3\text{OCO-CH}_2\text{-PPh}_3]^+\text{TfO}^-$
- ۴۷ ۳-۳-۳- طیف $^1\text{H-NMR}$ یلید $[\text{CH}_3\text{OCO-CH=PPh}_3]$
- ۴۸ ۳-۳-۴- طیف $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ یلید $[\text{CH}_3\text{OCO-CH=PPh}_3]$
- ۴۸ ۳-۳-۵- طیف $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس $[\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{Pd}\{\text{OCOCH}_3\}]$
- ۴۸ ۳-۳-۶- طیف $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس $[\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{Pd}\{\text{O-COCH}_3\text{CHPPh}_3\}]\text{TfO}$
- ۴۸ ۳-۳-۷- طیف $^{13}\text{C-NMR}$ کمپلکس $[\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{Pd}\{\text{O-COCH}_3\text{CHPPh}_3\}]\text{TfO}$
- ۴۹ ۳-۳-۸- طیف $^{13}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ کمپلکس $[\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{Pd}\{\text{O-COCH}_3\text{CHPPh}_3\}]\text{TfO}$
- ۴۹ ۳-۳-۶- بررسی آنالیز حرارتی
- ۴۹ ۳-۳-۱- بررسی آنالیز حرارتی کمپلکس های سنتز شده
- ۵۰ ۳-۳-۷- بررسی ساختار بلوری کمپلکس های سنتز شده
- ۵۰ ۳-۳-۱- بررسی ساختار بلوری کمپلکس $[\text{Pd}(\text{Phen})(\text{CH})(\text{CH}_2)(\text{PPh}_3)\text{COCl}]\text{TfO}$

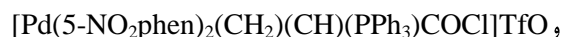
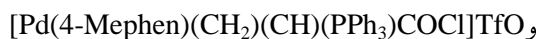
| | | | |
|-----|--|---------------------------|-------|
| ۵۳ | [Pd(4-MePhen)(CH)(CH ₂)(PPh ₃)COCl]TfO | بررسی ساختار بلوری کمپلکس | ۳-۷-۲ |
| ۵۶ | | نتیجه گیری | ۳-۸ |
| ۵۷ | | آینده نگری: | ۳-۹ |
| ۵۸ | | فصل چهارم اطلاعات تکمیلی | |
| ۱۳۷ | | منابع | |
| ۱۴۳ | | چکیده انگلیسی | |

چکیده

در این پایان نامه، نمک‌های فسفونیم (۱) و (۲) از واکنش ۱،۳-دی‌کلروپروپانول (ClCH₂COCH₂Cl) با PPh₃ به نسبت (۲:۱) و (۱:۱) سنتز شد و در ادامه از واکنش این نمک با پالادیم استات (II) کمپلکس تک هسته‌ای [Pd(CHPPh₃)₂COCl] و دو هسته‌ای [CO(CH)PPh₃(CH₂)(μ-Cl)Pd(OAc)]₂ به دست آمد. در واکنش کمپلکس تک هسته‌ای با لیگاندهای دودندانه‌ای فنانترویلین، ۴-متیل پیریدین و ۲،۱-بیس‌دی‌فنیل فسفینواتان کمپلکس‌های:



و در واکنش کمپلکس دو هسته‌ای با لیگاندهای فنانترویلین، ۴-متیل فنانترویلین، ۵-نیترو فنانترویلین و بی‌پیریدین کمپلکس‌های تک هسته‌ای:



سنتز و به کمک طیف سنجی‌های FT-IR، NMR، آنالیز حرارتی TG و بلورنگاری اشعه X شناسایی شدند. طیف FT-IR کمپلکس‌های به دست آمده نشان می‌دهد که فرکانس کششی CO در کمپلکس‌های کوئوردینه شده نسبت به ایلید به سمت فرکانس‌های بیشتر جابه‌جا می‌شود که دال بر C-کوئوردینه بودن ایلید است. یک مورد جالب این است که در واکنش دایمر پالادیم‌دار با لیگاندهای فنانترویلین، ۴-متیل فنانترویلین، ۵-نیترو فنانترویلین و بی‌پیریدین کمپلکس‌های اورتوپالادیت در دمای اتاق سنتز شدند که کربن حلقه فنیلی متصل به فسفر به اتم پالادیم وصل می‌شود. اندازه گیری TG نشان می‌دهد که در محدوده دمایی ۳۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، سه کمپلکس اورتوپالادیت با لیگاندهای بی‌پیریدین، فنانترویلین، ۵-نیترو فنانترویلین تجزیه می‌شوند ولی از دمای متوسط ۶۰۰ به بعد ۶۰ تا ۷۰ درصد کمپلکس باقی می‌ماند. بررسی ساختار بلوری کمپلکس‌های:



وجود یون مخالف را در کمپلکس تایید می‌کند. در پروژه دوم از واکنش لیگاند [CH₃OCO-CH=PPh₃] با مونومر پالادیم‌دار کمپلکس اورتوپالادیت [C₆H₄CH₂NH₂Pd{O-COCH₃CHPPh₃}]TfO سنتز شد که با طیف‌سنجی FT-IR، NMR شناسایی شدند. در طیف FT-IR لیگاند نوار مربوط به CO کششی در ۱۶۱۶cm⁻¹ مشاهده می‌شود و در کمپلکس اورتوپالادیت جذب قوی را در ۱۵۳۸ نشان می‌دهد که این مشخص می‌کند، اتم اکسیژن که دارای بار منفی است در کوئوردیناسیون به پالادیم شرکت می‌کند. طیف ³¹P-NMR کمپلکس اورتوپالادیت نشان می‌دهد که دو ایزومر به صورت Cisoid و Transoid وجود دارد.

کلمات کلیدی: نمک‌های فسفونیم، لیگاندهای دودندانه (bipy, Phen)، کمپلکس‌های اورتوپالادیت

فصل اول

اصول مقدماتی

۱-۱- پالادیم

پالادیم یک فلز نرم سفید نقره‌ای است که در سال ۱۸۰۳ توسط ویلیام هاید ولاستون^۱ کشف شد [۱]. پالادیم همراه با پلاتین، رودیم، روتنیوم، ایریدیم و اسمیم به‌عنوان فلزهای گروه پلاتین شناخته می‌شوند. فلزات گروه پلاتین خواص شیمیایی مشابهی با هم دارند. پالادیم حداقل چگالی و کمترین نقطه ذوب در گروه فلزات پلاتین را دارا است. پالادیم نرم و مفتول‌شدنی است وقتی که حرارت داده می‌شود استحکام و سختی آن زیاد می‌شود. پالادیم به‌سختی در اسید سولفوریک، اسیدنیتریک و اسید هیدروکلریک حل می‌شود [۲]. این فلز همچنین با اکسیژن در دمای معمولی واکنش نمی‌دهد. پالادیم تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد گرم می‌شود و یک لایه از اکسید پالادیم (PdO (II) تولید می‌کند. در اتمسفر مرطوب حاوی سولفور به آهستگی کدر می‌گردد [۳]. این فلز توانایی جذب هیدروژن تا ۹۰۰ برابر ظرفیتش را در دمای اتاق دارد وقتی پالادیم مقدار زیادی از هیدروژن را جذب کرد به آهستگی حجم آن افزایش می‌یابد [۴].

1. William Hyde Wollaston

۱-۱-۱- اعداد اکسایش پالادیم

حالت‌های اکسایش معمول پالادیم ۰، +۱، +۲، +۴ هستند اگر چه پالادیم (III) به‌عنوان یکی از حالت‌های اکسایشی زمانی برای بعضی از ترکیب‌های پالادیم تصور می‌شد اما بعد ها به کمک X-Ray یک دیمراز پالادیم (II) و پالادیم (IV) مشخص گردید. در سال ۲۰۰۲ برای اولین بار پالادیم (VI) گزارش شده‌است [۵، ۶].

۱-۱-۲- ایزوتوپهای پالادیم

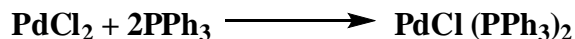
پالادیم شش ایزوتوپ طبیعی پایدار دارد. پایدارترین رادیوایزوتوپ آن ^{107}Pd با نیمه عمر ۶/۵ میلیون سال، ^{103}Pd با نیم عمر ۱۷ روز و ^{100}Pd با نیمه عمر ۳/۶۳ روز است. ۱۸ ایزوتوپ دیگر با وزن اتمی (^{91}Pd) u (۶۴) تا ۹۰/۹۴۹۴۸ (۶۴) تا ^{123}Pd) u (۶۴) شناسایی شدند که بیشتر آنها نیمه عمرشان کمتر از نیم ساعت است.

۱-۱-۳- ترکیبات پالادیم

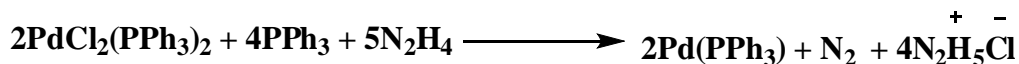
پالادیم عنصری با کلر واکنش می‌دهد و کلرید پالادیم (II) بدست می‌آید که در اسید نیتریک حل می‌شود و با اضافه شدن اسید استیک رسوب پالادیم استات می‌دهد. سه ترکیب کلرید، برمید و استات واکنش پذیر هستند. هیچ کدام از سه ترکیب مونومر نمی‌باشند. ترکیب‌های کلرید و برمید اغلب باید در استونیتریل رفلاکس شوند تا کمپلکس‌های مونومری حاوی استونیتریل به دست آید [۷، ۸].



PdCl_2 یک ماده اصلی آغاز کننده برای تعداد زیادی کاتالیزورهای پالادیم است. معمولاً کاتالیست‌های ناهمگن پالادیم از آن ساخته می‌شوند. برای مثال پالادیم روی بستر سولفات باریم، پالادیم روی بستر کربن و پالادیم کلرید روی بستر کربن [۹] PdCl_2 با تری فنیل فسفین در حلال‌های کوئوردینه شونده واکنش می‌دهد تا (بیس تری فنیل فسفین) کلرید پالادیم (II) تشکیل شود.



کاهش این کمپلکس فسفین با هیدرازین و با فسفین اضافی تتراکیس (تری فنیل فسفین) پالادیم (0) را می‌دهد.



۴-۱-۱-۴- کاربرد پالادیم

۴-۱-۱-۴- الف - کاتالیست

پالادیم کاتالیست چندکاره و تطبیق‌پذیری را تشکیل می‌دهد و سرعت واکنش‌های هیدروژناسیون و دهیدروژناسیون را بالا می‌برد و به‌علاوه وقتی پالادیم روی مواد رسانا پراکنده می‌شود یک الکتروکاتالیست عالی را به‌وجود می‌آورد [۱۰]. در سال ۲۰۰۸ مطالعات نشان داده که پالادیم یک اثر کاتالیستی برای پیوندهای کربن - فلئورید دارد [۱۱]. پالادیم به-عنوان کاتالیست لیندلار شناخته شده است که به آن پالادیم لیندلار نیز می‌گویند.

۴-۱-۱-۴- ب - الکترونیک

دومین کاربرد مهم پالادیم در الکترونیک در ساخت خازن‌های سرامیکی چند لایه است. پالادیم به‌عنوان الکتروود نیز به‌کار می‌رود. پالادیم (ترکیب شده با Ni) به‌عنوان روکش در وسایل الکترونیکی استفاده می‌شود [۱۲، ۱۳].

۴-۱-۱-۴- ج - عکسبرداری

با فرآیند چاپ به‌وسیله املاح پلاتین، عکاسان عکس‌های هنری سیاه و سفید را چاپ می‌کنند که از نمک‌های پالادیم و پلاتین استفاده شده‌است.

۴-۱-۱-۴- د - جواهرسازی

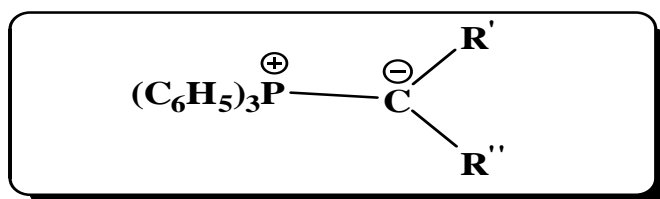
پالادیم به‌عنوان فلز گرانبها در جواهر سازی از سال ۱۹۳۹ استفاده می‌شود مانند پلاتین که برای ساخت طلای سفید به‌کار می‌رود.

۱-۲-۲-۱-۲-۱-۲-۱

ایلید یک مولکول دوقطبی خنثی است که شامل یک اتم با بار منفی (معمولاً یک کربانیون) که به طور مستقیم به یک هترواتم با بار مثبت (به طور معمول نیتروژن، سولفور، فسفر) وصل شده است. ایلیدها در شیمی آلی به عنوان واکنشگر یا حدواسط‌های واکنش پذیر ظاهر می‌شوند [۱۴].

۱-۲-۲-۱-۲-۱-۲-۱-۲-۱

فسفرایلیدها حاوی کربانیونی هستند که با یک اتم فسفردارای بار مثبت پایدار می‌شوند، در اکثر فسفرایلیدها، استخلاف روی فسفر، گروه‌های الکترون کشنده فنیل است.

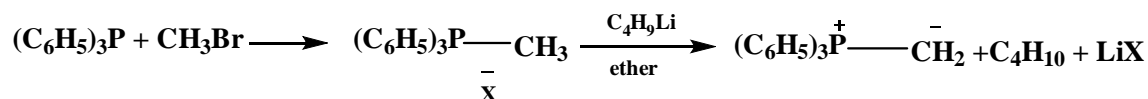


شکل (۱-۱): ساختار مولکولی فسفر ایلیدها

۱-۲-۲-۲-۱-۲-۲-۱-۲-۲-۱

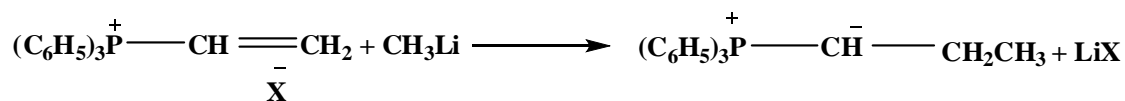
روش‌های تهیه ایلیدهای فسفر به صورت‌های مختلف است که در زیر به برخی از آنها اشاره شده است.

۱-۲-۲-۲-۱-۲-۲-۱-۲-۲-۱-۲-۲-۱

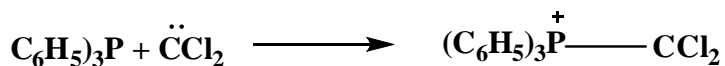


^۱.phosphorus ylide

۱-۲-۲-ب - افزایش یک کربانیون به نمک وینیلی فسفونیوم

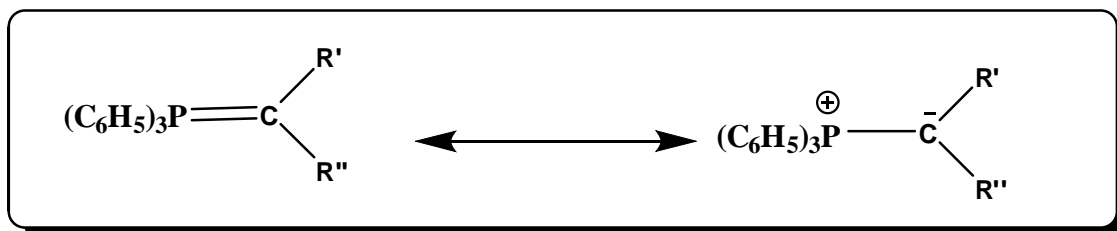


۱-۲-۲-ج - افزایش کاربن به یک فسین



ایلیدهای فسفر را می‌توان به صورت هیبریدی از دو ساختار رزونانسی که در زیر نمایش داده شده نشان داد. شکل (۱) -

(۲) [۱۵].



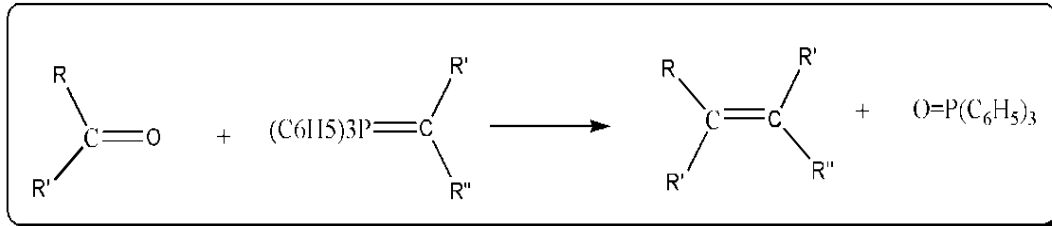
شکل (۱-۲): فرم‌های رزونانسی ایلید فسفر [۱۵].

۱-۲-۳- واکنش ویتیک

یکی از واکنش‌های ایلیدهای فسفر، واکنش ویتیک است. واکنش ویتیک^۱ در سال ۱۹۵۴ توسط جرج ویتیک کشف شد که برای همین جایزه نوبل شیمی در سال ۱۹۷۹ به او اعطا گردید که از آن استفاده‌های زیادی در سنتزهای آلی برای

۱. Wittig reaction

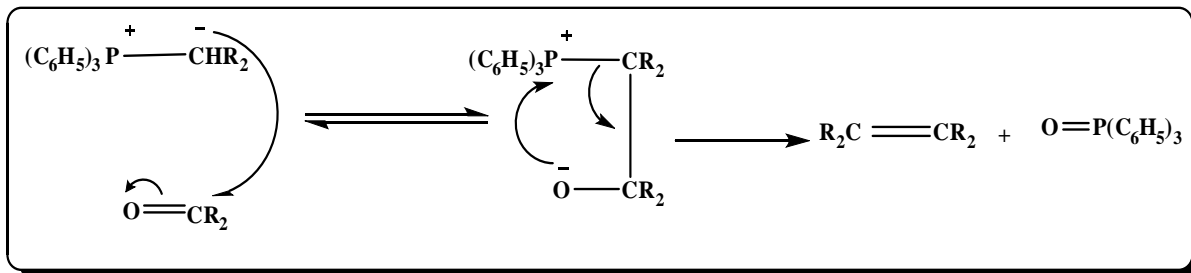
تهیه آلکنها می‌شود [۱۶-۱۸] واکنش ویتینگ یک واکنش شیمیایی از یک آلدهید یا کتون با ایلید تری فنیل فسفونیوم است که یک آلکن و تری فنیل فسفین اکسید می‌دهد شکل (۳-۱).



واکنش (۳-۱): واکنش ویتینگ

۱-۲-۳ الف- مکانیسم

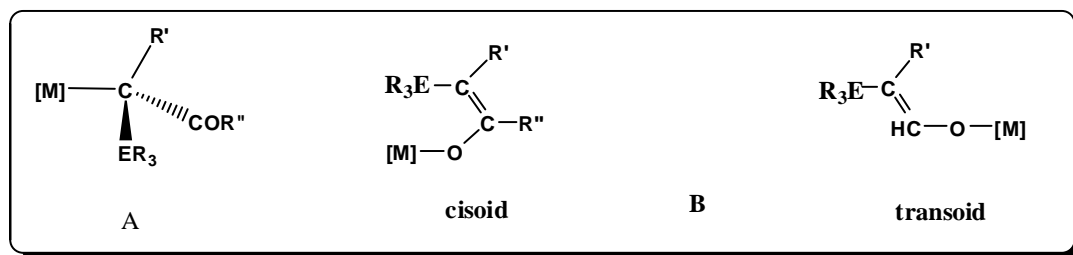
کربانیون متصل به فسفر در ایلید یک نوکلئوفیل است و می‌تواند به کربن الکتروفیلی در گروه قطبی کربونیل حمله کند. الکترون‌های پیوند π در گروه کربونیل به اتم اکسیژن منتقل می‌شوند. سپس یک حلقه چهار عضوی ناپایدار (شامل فسفر و اکسیژن) به نام اکسافسفاتان به دست می‌آید که خودبه‌خود یک تری فنیل فسفین اکسید از دست می‌دهد تا به آلکن تبدیل گردد (شکل ۱-۴). نیروی پیش‌برنده واکنش ویتینگ تشکیل پیوند بسیار قوی فسفر اکسیژن ($\Delta H=130\text{Kcalmol}^{-1}$) در تری فنیل فسفین اکسید است. در حالی که ممکن است سنتزهای ویتینگ پیچیده به نظر برسند انجام آن‌ها در عمل آسان است. بیشتر مراحل را می‌توان در یک ظرف واکنش انجام داد و کل واکنش طی چند ساعت انجام می‌شود [۱۹].



شکل (۱-۴): مکانیسم واکنش ویتینگ

۱-۳-α- فسفرایلیدهای پایدار شده

α- فسفرایلیدهای پایدار شده^۱ دسته خاصی از ایلیدها هستند که در آنها یک گروه عاملی که به طور معمول گروه کتو، سیانو یا ایزوسیانو است، قادر به غیر مستقر کردن چگالی بار متمرکز شده روی اتم کربن ایلید می‌باشد [۲۰]. عدم استقرار بار در فسفرایلیدها باعث افزایش قابل توجهی در پایداری می‌شود به طوری که محصولات می‌توانند جدا شوند، در هوا پایدار باشند و هم چنین می‌توانند انبار شوند. علاوه بر این، اتم کربن دارای قدرت نوکلئوفیلی کم است و این فاکتور کمک فراوانی به فسفرایلید می‌کند. حضور چگالی الکترونی بر روی هترواتم (O,N) امکان کوئوردینه شدن این اتم را فراهم می‌کند و به این دلیل فسفر ایلید را لیگاندهای دوسر دندانه^۲ می‌نامیم. این عملکرد در (شکل ۱-۵) مشخص شده است. شکل های (A) و (B) یک کتو ایلید^۳ پایدار را نشان می‌دهد. [۲۱].



شکل (۱-۵): فرم‌های ممکن برای ایلید کتو [۱۲]

۱-۴- برهم کنش های آگوستیک^۴

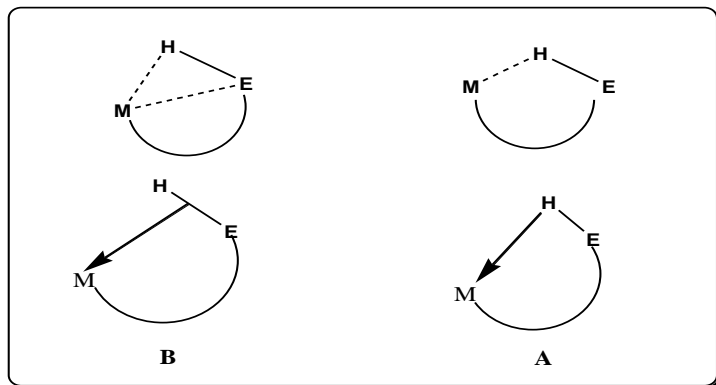
در کمپلکس‌های عناصر واسطه که در لایه ظرفیت خود کمتر از ۱۸ الکترون داشته و اتم فلز به اندازه کافی الکترون دوست باشد، ممکن است برهم کنش‌های ثانوی بین فلز و پیوندهای C-H، Si-H و N-H (به طور کلی E-H) وجود داشته باشد. این برهم کنش می‌تواند در نتیجه تماس M...H به صورتی که در شکل (۱-۶-A) نشان داده شده (که در آنها طول پیوند کمتر از مجموع شعاع‌های کووالانسی است) و یا به صورتی که در شکل (۱-۶-B) نشان داده شده، (که در آنها طول پیوند کوتاه‌تر از پیوند سه مرکزی بین فلز، اتم هیدروژن و اتم E است) نیز به وجود آید. این نوع برهم کنش‌ها را برهم کنش‌های آگوستیک می‌نامند. از سال ۱۹۸۰ تاکنون گزارش‌های زیادی درباره برهم کنش‌های آگوستیک به چاپ رسیده است. در برهم کنش آگوستیک پیوند C-H به سطح اتم فلز نزدیک می‌شود.

^۱.Stabilized phosphorus ylide

^۲.Ambidentate

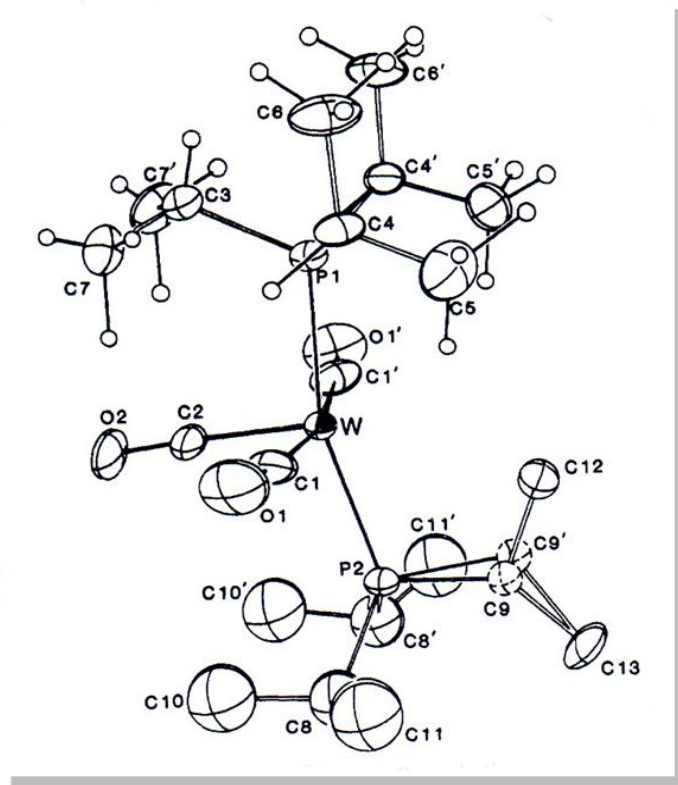
^۳.Keto-stabilized ylide

^۴.Agostic



شکل (۱-۶): A- برهم کنش آگوستیک باز B- برهم کنش آگوستیک بسته

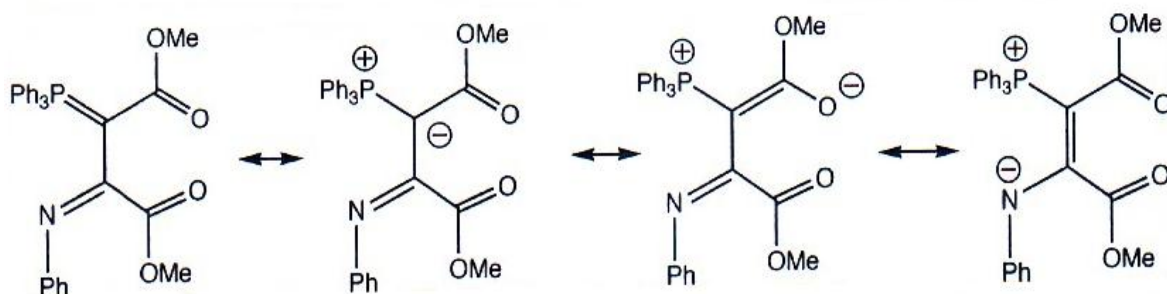
نمونه ای از این برهم کنش را می توان در ساختار $W(CO)_3(P-i-Pr)_3$ نمایش داد شکل (۱-۷) [۲۲]. که در آن اتم کربن (۹)، 0.48 \AA از صفحه انحراف یافته است. که این انحراف باعث می شود پیوند C-H به فلز W نزدیک شده و یک پیوند سه مرکزی بین فلز، هیدروژن و کربن به وجود بیاید. بنابراین تعداد الکترون اتم فلز از ۱۶ به ۱۸ می رسد.



شکل (۱-۷): ساختار بلوری $W(CO)_3(P-i-Pr)_2$ [۲۲]

۵-۱- کوئوردینه شدن بیس ایلید به فلز

شیمی کمپلکس‌های فلزی با ایلیدها یک موضوع جالب در حال حاضر است [۲۳]. α -فسفرایلیدهای پایدار شده $[\text{Ph}_3\text{C}(\text{H})\text{R}]$ [$\text{R}=\text{CN}, \text{C}(\text{O}); \text{R}'=\text{Me}, \text{Ph}, \text{OMe}, \text{NMe}_2$] که به‌عنوان لیگاندهای چند بعدی نسبت به فلزات واسطه آزمایش شده‌اند به دلیل حضور گروه‌های مفید متفاوت در ساختمان مولکولی شان [۲۴، ۲۵]. این تنوع اجازه می‌دهد که ایلیدهای کوئوردینه شده به شیوه‌های متفاوت پیوند برقرار کنند به‌عنوان مثال C-, O-bonded, N-bonded coordinated یک حقیقت جالب این است که در حضور چندین اتم دهنده روی ایلیدهای مشابه، آن‌ها همیشه به‌عنوان لیگاندهای دوسر دندانه رفتار می‌کنند. فیلولو^۱ و همکارانش واکنش‌پذیری $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}(=\text{NPh})\text{CO}_2\text{Me}]$ را با Pd(II) و Pt(II) مطالعه کردند. در این ایلید سه گروه عاملی مشاهده می‌شود که در مجموع شش اتم دهنده دارند. با وجود چند دندانه بودن این لیگاند (L1)، کمپلکس O,N کی‌لیت به صورت گزینش‌پذیر ایجاد شده و کمپلکس C- کوئوردینه مشاهده نشده است. شکل (۸-۱)



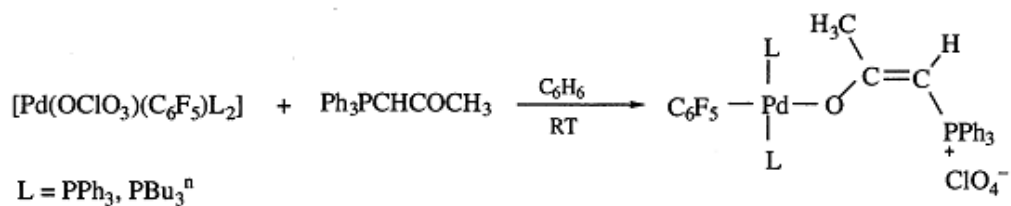
شکل (۸-۱): فرم‌های رزونانسی ایلید $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}(=\text{NPh})\text{CO}_2\text{Me}]$ [۲۳]

۵-۱-۱- الف - کمپلکس O- کوئوردینه

کمپلکس‌های دارای ایلیدهای O- کوئوردینه بیشتر شامل فلزات سخت اکسیژن دوست مانند قلع [۲۶]. و سرب [۲۶]. در حالت اکسایش +۴ و کمپلکس‌های $[\text{L}=\text{Yild}], \text{W}(\text{O})[\text{W}(\text{CO})_5 \text{L}]$ [۲۷] است. اما در سال ۱۹۸۵ نخستین فسفرایلید O کوئوردینه با مرکز پالادیم نرم توسط اسون^۲ و همکاران گزارش شد شکل (۹-۱) [۲۱].

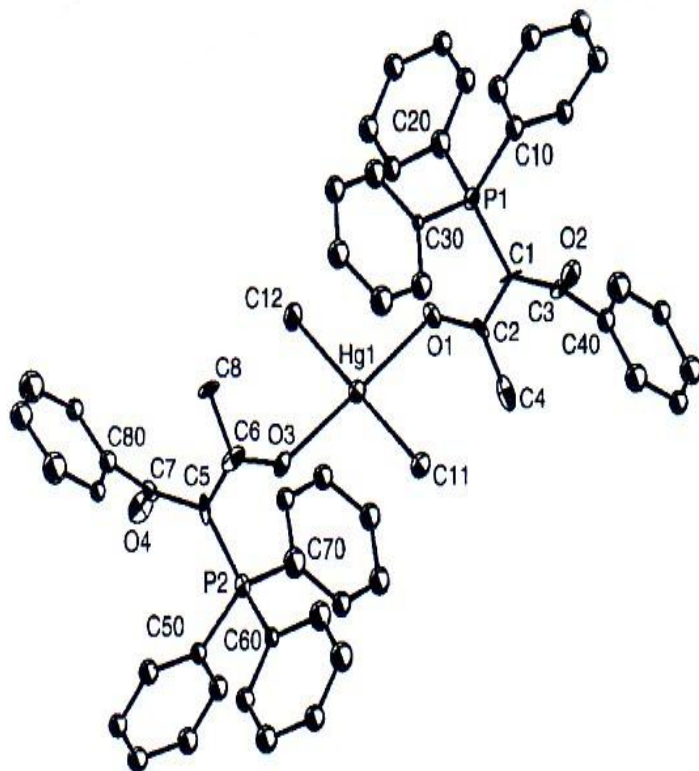
^۱.Falvello

^۲.Uson



شکل (۹-۱): فسفر ایلید O-کوئوردینه [۲۱]

واکنش هالیدهای جیوه Hg_x ($x = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) با $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}[\text{C}(\text{O})\text{Me}][\text{C}(\text{O})\text{-Ph}](\text{ABPPy})$ کمپلکس‌های تک هسته‌ای و دو هسته‌ای را می‌دهد که ایلید به مرکز فلز از سمت اکسیژن استیل وصل می‌شود [۲۸، ۲۹]. طیف $^{31}\text{P-NMR}$ شامل یک سیگنال تنها حدود 17δ برای ایلید و تمام کمپلکس‌ها می‌باشد که حضور یک ایزومر در تمام کمپلکس‌ها با اکسیژن پیوند شده با فلز را پیشنهاد می‌کند.



شکل (۱۰-۱): ساختار بلوری $\text{HgCl}_2(\text{ABPPy})_2$ ؛ اتصال فسفر ایلید O-کوئوردینه با مرکز فلز جیوه [۲۸]