

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

دانشگاه تهران
پردیس علوم
دانشکده شیمی

سنتز و شناسایی لیگاندهای فسفینی-آمینی و بررسی کمپلکس های آن ها با فلزات واسطه

نگارش:

محمد نظری

استاد راهنما:

دکتر علی نعمتی خراط

استاد مشاور:

دکتر علیرضا عباسی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی معدنی

شهریور ۱۳۸۸

به نام خدا

**تقدیم به پیش گاه حضرت مهدی (عج) صاحب الزمان و به امید
تعمیل در فرج او.**

**تقدیم به مادرم مهربانم، آن تجلی مهر و محبت، آن ستاره شب
بیدار آسمان قلبم، آن نازنینی که هزاران واژه زیبا عاجز از بیان
همه خوبی و فداکاریش است، آن فرشته مهربانی که بهشت خدا
به حق زیر پای اوست.**

**تقدیم به روح پدر بزرگوارم، آن عزیزی که رنج و مشقت را برای
خود و افتخار و سربلندی را برای من خرید، آن عزیز سفر کرده
ای که هرگز الطاف بی دریغش را از یاد نخواهم برد.**

**تقدیم به روح استادان بزرگ و فرزانه ام مهندس مجید واحدی و
دکتر محمدنبی سربلوکی.**

چکیده

امروزه پژوهش های زیادی بر روی لیگاندهای دو دندانه فسفر- نیتروژن با یک سر سخت نیتروژن و یک سر نرم فسفر صورت گرفته است. این دسته از لیگاندها در شیمی کئوردیناسیون و فرایندهای کاتالیزی همگن از اهمیت ویژه ای برخوردار هستند. در این میان لیگاندهای پیریدیل فسفینی مورد توجه واقع شده اند. در سال های اخیر در میان این لیگاندهای پیریدیل فسفینی پژوهش های زیادی بر روی لیگاند ۲- (دی فنیل فسفینو) آمینو پیریدین صورت گرفته است.

۲- (دی فنیل فسفینو) آمینو پیریدین لیگاندی است با اسکلت P- N- C- N که حالت های کئوردیناسیونی مختلفی از جمله کلیت ، تک دندانه نرم (دهندگی فقط از جهت فسفر)، کلیت آنیونی و حالت پل را می تواند به خود بگیرد. مشتق های کالکوژنی اکسیژن، گوگرد و سلنیم این لیگاند نیز تهیه شده است. شیمی کئوردیناسیون آن با فلزات مختلفی از جمله نیکل، پالادیم، پلاتین، طلا، تیتانیوم، رودیوم، روتینوم و لیتیم مورد بررسی قرار گرفته است.

در این پژوهش سعی شد که از طریق آمین کافت پیوند فسفر-کلر ترکیباتی مانند کلرو دی فنیل فسفین با آمین هایی مانند ۲- آمینو پیریدین و ۶-آمینو کینولین چند لیگاند دو دندانه فسفر- نیتروژن تهیه شود. شیمی کئوردیناسیون این لیگاندها با برخی فلزات واسطه مورد بررسی قرار گرفت. جهت آنالیز این ترکیبات طیف سنج زیر قرمز، طیف سنج رزونانس مغناطیسی هسته پرتون و فسفر، طیف سنج جرمی و دستگاه پراش پرتو X تک بلور مورد استفاده قرار گرفت.

تشکر و قدردانی

«من لم یشکر المخلوق لم یشکر الخالق»

- سپاس و شکر به درگاه رفیع حضرت حق، خداوند مهربانی که سایه لطف و کرامتش را در تمام مراحل زندگی بر سرم گستراند و بخشید هر آن چه را که لایقش نبودم. افسوس که شکر یک از هزار نعمتش را به جا نیاوردم.
- به مصداق فرمایش حضرت علی (ع): «من علمنی حرفاً قد صیرنی عبداً» وظیفه خود می‌دانم از استاد عزیزم **جناب آقای دکتر علی نعمتی خراط** که همواره با بردباری، در تمام مراحل تحقیق و تدوین این پایان نامه مرا یاری نموده‌اند صمیمانه تشکر و قدردانی نمایم.
- از استاد محترم **جناب آقای دکتر علیرضا عباسی** که مشاوره این پایان نامه را عهده‌دار بوده‌اند، تشکر و سپاس گزاری می‌نمایم.
- از استاد گرامی **جناب آقای دکتر حمیدرضا خواصی** نیز به جهت مطالعه پایان نامه، شرکت در جلسه دفاعیه و قبول زحمت داوری این پایان نامه تشکر می‌نمایم.
- از دوستانم خوبم خانم **ترانه حاجی اشرفی**، آقایان **محمود عزیزپور فرد**، **ابوالقاسم باخدا** و **وحید امانی** به سبب کمک ویژه ایشان در انجام این پایان نامه بسیار سپاس گذارم و امیدوارم بتوانم روزی گوشه ای از الطاف بی دریغ این دوستان را جبران کنم.
- از دوستان خوبم، خانم‌ها سارا زمانیان، سارا طریقی، فرشته رشیدی، بهاره تمدنی، بهاره میرمحمدصادق، بهاره وفاکیش، بهاره صفابخش، نرجس رحیمی، امینه آقابالی، مریم احمدیان کیسمی، مریم السادات مطلبی پور، فاطمه پرتو، فاطمه تعالی، مریم رفیعی فنود، لیلا تقی زاده و آقایان علی رضا اژدری، بهروز نوتاش، حسین اسدالهی طاهری، امیر رضا آریامقدم، دکتر علی اکبر ترلانی، امید فلاح، ضیاءالدین امامی، احمد امامی، علی رضا مقیمی، بهراد شقاقی، محمود حسینی، سید علی رضا حاج سید جوادی، عرفان خسروی، میرسعید نیک زاد، مهرداد شادمهر، سید صمد صفوی، دکتر ارشاد شریعتی، محمد ترابی راد، بهزاد حیدری، اسماعیل ولی لو، علی یثربی، امیرحسین ذوالفقاری و پژمان زرآبادی پور بسیار سپاس گذارم.
- از خواهرانم مهری، فاطمه، مهرانگیز و برادرم مهرداد به خاطر تشویق‌ها و حمایت‌هایشان ممنونم. سلامتی و سربلندی ایشان را در تمام مراحل زندگی از خداوند مهربان خواستارم.
- از مدیر عامل محترم شرکت کیمیاگران امروز **جناب آقای مهندس سید محمدرضا موسوی** و مدیر امور اداری این شرکت **سرکار خانم موسوی** و سایر دوستانم در این شرکت تشکر می‌کنم و برایشان آرزوی موفقیت روزافزون را از خدای تعالی خواستارم.
- از مدیر عامل محترم گروه شیمیایی تصفیه **جناب آقای مهندس خوانساری** و قائم مقام مدیر عامل این شرکت **جناب آقای مهندس علی رضا سید حسینی** و سایر دوستانم در این شرکت تقدیر و تشکر می‌کنم.
- از خانواده محترم مرحوم مغفور مهندس مجید واحدی، آقایان محمدعلی و محمدمهدی واحدی پسران محترم ایشان و سرکار خانم جاوید دوست همسر محترم ایشان به خاطر محبت‌های بی‌پایانی که نسبت به من ابراز داشته‌اند صمیمانه سپاس گذاری می‌کنم و از خداوند بزرگ علو درجات را برای روح استاد بزرگ و فرزانه ام مرحوم مغفور مهندس مجید واحدی که برای من الگویی ارزشمند در طول زندگی‌م بوده و خواهند بود، خواستارم.
- در پایان از تلاش صمیمانه تمام اعضاء هیئت علمی و کادر اداری و خدماتی پردیس علوم دانشگاه تهران و تمامی دوستان و عزیزانی که مرا در طول دوران کارشناسی و کارشناسی ارشد یاری نمودند، تشکر و قدردانی می‌کنم.

فهرست

فصل اول: مبحث نظری

- ۱-۱- سفر..... ۲
- ۲-۱- ترکیبات فسفینی..... ۵
- ۱-۲-۱- اثرات کنترل فضایی بر روی شیمی فسفین ها..... ۵
- ۲-۲-۱- اثرات کنترل الکترونی بر روی شیمی فسفین ها..... ۷
- ۳-۲-۱- خصلت بازی لیگاندهای فسفینی..... ۸
- ۴-۲-۱- اهمیت خصلت کاتالیزوری و سنتزی لیگاندهای فسفینی..... ۹
- ۳-۱- لیگاند های دو دندانہ سفر- نیتروژن..... ۱۰
- ۱-۳-۱- لیگاند های پیریدیل فسفینی..... ۱۱
- ۱-۳-۱-۱-۲- (دی فنیل فسفینو)آمینوپیریدین..... ۱۵
- ۱-۳-۱-۲- مشتقات ۲- (دی فنیل فسفینو)آمینوپیریدین..... ۱۸
- ۱-۳-۱-۲-۱- مشتقات اکسیژن و گوگرد از ۲- (دی فنیل فسفینو)آمینوپیریدین..... ۱۸
- ۱-۳-۱-۲-۲- مشتقات سیلیسیم از ۲- (دی فنیل فسفینو)آمینوپیریدین..... ۱۸
- ۱-۳-۱-۳-۱- شیمی کئوردیناسیون ۲- (دی فنیل فسفینو)آمینوپیریدین..... ۱۹
- ۱-۳-۱-۳-۱- کمپلکس های پلاتین، پالادیم و طلا ۲- (دی فنیل فسفینو)آمینوپیریدین..... ۱۹
- ۱-۳-۱-۳-۲- کمپلکس های تیتانیوم ۲- (دی فنیل فسفینو)آمینوپیریدین..... ۲۹

- ۲-۵- سنتز لیگاند ۶- (دی فنیل فسفینو) آمینو کینولین..... ۴۵
- ۲-۶- واکنش گوگرد دار کردن لیگاند ۲- (دی فنیل فسفینو) آمینو پیریدین و تهیه P,P-دی فنیل-N- (پیریدین-۲-ایل) فسفینوتیونیک آمید..... ۴۶
- ۲-۷- روش کلی برای سنتز کمپلکس های ۲- (دی فنیل فسفینو) آمینو پیریدین و ۶- (دی فنیل فسفینو) آمینو کینولین..... ۴۷

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- ۳-۱- سنتز لیگاند های ۲- (دی فنیل فسفینو) آمینو پیریدین و ۶- (دی فنیل فسفینو) آمینو کینولین..... ۴۹
- ۳-۲- کمپلکس مس (II) با ۲- (دی فنیل فسفینو) آمینو پیریدین..... ۵۳
- ۳-۳- کمپلکس نیکل (II) با ۲- (دی فنیل فسفینو) آمینو پیریدین..... ۵۷
- ۳-۴- واکنش گوگرد دار کردن لیگاند ۲- (دی فنیل فسفینو) آمینو پیریدین و تهیه P,P-دی فنیل-N- (پیریدین-۲-ایل) فسفینوتیونیک آمید..... ۶۵

فصل چهارم: منابع و ماخذ

- منابع و ماخذ..... ۷۲

فصل پنجم: پیوست

پیوست..... ۷۸

فصل اول

مبحث نظری

۱-۱-فسفر

فسفر در سال ۱۶۶۹ میلادی، بوسیله هینگ براند^۱ کشف شد [۱]. این عنصر با عدد اتمی $Z=15$ و آرایش الکترونی ($1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^2$) در تناوب سوم و گروه پنجم زیر نیتروژن در جدول تناوبی قرار گرفته است. در آخرین مدار فسفر، پنج الکترون وجود دارد و شیمی مشتقات آلی آن به شیمی ترکیبات نیتروژن شباهت دارد اما بر خلاف عنصر هم خانواده خود یعنی نیتروژن، در جو یافت نمی شود و در طبیعت نیز به حالت آزاد وجود ندارد. ولی اکسیدهای مختلف این عنصر در همه جای کره زمین، در خاک ها و اقیانوس ها، در همه سلول های زنده و در بیشتر غذاها یافت می شود. آپاتیت از مهمترین ترکیبات اکسی فسفر است که به فراوانی در زمین یافت می شود. چون این عنصر در دمای اتاق در هوا بر افروخته می شود آن را فسفر فروزان نام دادند.

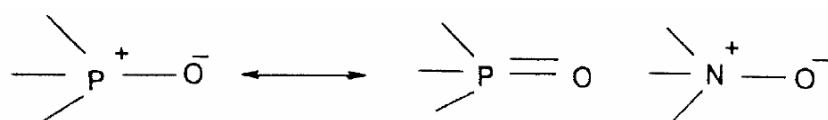
زوج الکترون غیر پیوندی در فسفر سه ظرفیتی عامل ایجاد هسته دوستی در این عنصر می شود. در مقایسه با اتم نیتروژن، اتم فسفر بزرگ تر است و الکترون های غیرپیوندی، آن را قطبش پذیرتر و هسته دوست تر می سازند. فسفر سه ظرفیتی عنصری الکتروپوزیتیو است و برخلاف نیتروژن، به دلیل داشتن اربیتال خالی d می تواند به عنوان الکترون دوست نیز عمل کند. برخی از ترکیبات فسفر سه ظرفیتی خاصیت دی ان دوستی^۲ از خود نشان می دهند [۲]، در چنین حالاتی عوامل الکترونی تاثیر چندانی روی واکنش ندارند، زیرا افزایش خصلت هسته دوستی از کاهش خصلت الکترون دوستی سرچشمه می گیرد.

امروزه کاربردهای معمول زیادی برای ترکیبات آلی فسفر وجود دارد و از این ترکیبات به عنوان واکنشگرهای ارزشمند در سنتز ترکیبات آلی گوناگونی استفاده می شود. شیمی ترکیبات آلی فسفر از قرن ۱۹ میلادی آغاز شده است و سنتزهایی بوسیله تنارد^۳ و خصوصاً هافمن^۴ انجام شده است.

^۱ Hing Brand
^۲ Dienophile
^۳ Thenard
^۴ Hoffmann

کارهای آزمایشگاهی زیادی نیز در دانشگاه رستوک^۱ آلمان از سال ۱۸۷۴ تا ۱۹۱۶ بوسیله کارل آرنولد آگوست میکائیلیس^۲ انجام شده است که منجر به کشف و شناسایی بعضی از ترکیبات آلی با گروه های عاملی ارزشمند گردیده است که امروزه در سنتز از آن ها استفاده می کنیم [۱]. در سال های اخیر نیز مطالعه سنتز ترکیبات فسفر افزایش یافته است که دلیل آن تشکیل پیوند بین اتم کربن و اتم فسفر به طور مستقیم است. این پدیده نکته ارزشمندی در سنتز این دسته از ترکیبات و کاربرد آن ها در مصارف صنعتی بیولوژیکی و سنتز ترکیبات آلی جدید می باشد [۳-۵].

در این نوع واکنش ها اثرهای دافعه فضایی بیش از اثرهای الکترونی اهمیت پیدا می کنند. فسفر در ترکیبات پنج ظرفیتی خود خاصیت الکترون دوستی از خود نشان می دهد. تمام ترکیبات پنج ظرفیتی به شکل دو هرمی با پیوندهای نسبتاً ضعیف هستند. ترکیبات سه ظرفیتی فسفر سریعاً اکسید می شوند و پیوند بسیار قوی P=O فسفوریل را تشکیل می دهند. تشکیل پیوند P=O مبنای بسیاری از واکنش های فسفر و نوآرایی در آن ها شده است. انرژی تفکیک پیوند P=O برابر ۵۲۳ KJ/mol است در حالی که انرژی تفکیک N-O برابر ۲۱۰ KJ/mol است. فسفر نسبت به N و As پیوند قوی تری با اکسیژن می دهد. این پیوند قوی نتیجه بسط لایه والانس و دهندگی زوج الکترون آزاد اکسیژن به اوربیتال های خالی d فسفر می باشد، به طوریکه پیوند ۲p-۳d فسفوریل به صورت هیبریدی از یک شکل یونی و یک ساختار پنج پیوندی است، در صورتی که N فاقد چنین فرمی است (شکل ۱-۱).



شکل ۱-۱. مقایسه پیوند فسفر-اکسیژن و نیتروژن-اکسیژن.

ترکیبات فسفر موارد استفاده دیگری نیز دارند که در زیر به برخی از آن ها اشاره می شود:

^۱ Rostock
^۲ Karl Arnold Agust Michaelis

- ۱- سیستم های کاتالیزوری بر پایه فسفرهای نوع سوم کئوردینه شده با فلز قابل استفاده برای بسیاری از فرایندهای صنعتی.
- ۲- ترکیبات دارویی شامل ضد سرطان ها، ضد ویروس ها، ضد باکتری ها و عواملی برای درمان بیماری های استخوان.
- ۳- شیمی کشاورزی شامل حشره کش ها، علف کش ها و تنظیم کننده های رشد گیاه.
- ۴- بالا بردن نقطه اشتعال در پارچه ها و پلاستیک ها.
- ۵- استخراج انتخابی نمک های فلزی از سنگ معدن حاوی اورانیوم.
- ۶- عوامل نرم کننده و پایدار کننده در صنعت پلاستیک.
- ۷- بازدارنده های خوردگی.

حالت های اکسایش ترکیبات فسفر: ترکیبات آلی فسفر با حالت های اکسایش متفاوت، برای فسفر شناخته شده اند. فسفر ردیف سوم جدول تناوبی قرار دارد و پنج اوربیتال d خالی دارد که می تواند برای تشکیل پیوند p-d مشابه پیوند p-p(π) مورد استفاده قرار گیرد. از این طریق فسفر می تواند توسط سه الکترون دیگر یک لایه والانس هشت تایی را مانند آرگون ایجاد کند (شکل ۱-۲).

-3	-1	0	+1	+3	+5
PH_3 phosphine R_3P trialkyl phosphines $\text{R}-\overset{\oplus}{\text{P}}(\text{R})_3$ tetraalkyl phosphonium	$\text{R}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{P}}}=\text{O}$ phosphine oxides	P elemental	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}}{\text{P}}}-\text{OH}$ phosphenic acids	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{P}}}-\text{OH}$ phosphonic acids $\text{RO}-\overset{\text{OR}}{\underset{\text{OR}}{\text{P}}}$ phosphite esters	P_2O_5 $\text{R}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\text{P}}(\text{O}-\text{R})_2$ phosphate esters

شکل ۱-۲. حالات اکسایش ترکیبات فسفر.

۲-۱- ترکیبات فسفینی

فسفین ها مانند اغلب ترکیبات سه ظرفیتی فسفر، ترکیباتی فعال هستند. از این رو برای اکسایش کاملاً آمادگی دارند. آلکیل فسفین های نوع اول، دوم و سوم آن چنان سریع با اکسیژن واکنش می دهند که معمولاً در اثر برخورد با هوا آتش می گیرند. در بین ترکیبات ارگانوفسفین، آریل فسفین ها به ویژه تری آریل فسفین ها بسیار پایدارند و برای انجام واکنش در شرایط ملایم به کار برده می شوند.

تغییر در ساختار شیمیایی لیگاندهای فسفینی به شدت بر روی فعالیت شیمیایی آن ها در فلز مرکزی کمپلکس تأثیر می گذارد.

اثرات الکترونی و فضایی لیگاندهای فسفینی می تواند تأثیر زیادی روی فعالیت کاتالیزوری کمپلکس بگذارد و از این رو به شدت مورد توجه قرار دارد. بیشتر پژوهش های صورت گرفته معطوف به بهینه سازی خواص فضایی کمپلکس های فسفینی بوده است اما بهبود خواص الکترونی این دسته از لیگاندها و اثر آنها بر روی فعالیت کاتالیزگری کمتر مورد توجه قرار گرفته است.

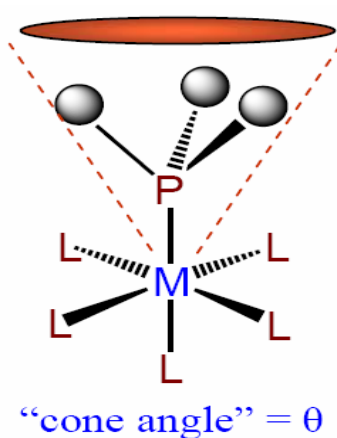
۱-۲-۱- اثرات کنترل فضایی بر روی شیمی فسفین ها

همان طور که گفته شد، ایجاد تغییر در ساختار شیمیایی لیگاندهای فسفینی نقش مهمی در فعالیت فلز کمپلکس ایفا می کند. اثرات فضایی لیگاندها شامل آرایش و آرایش بندی لیگاندها نسبت به هم و نیز نسبت به فلز مرکزی و اثرات الکترونی شامل توانایی الکترون دادن و الکترون گرفتن لیگاندها است. دو پارامتر اساسی برای اندازه گیری این اثرها مورد استفاده قرار می گیرد. اثرات فضایی با زاویه θ مورد اندازه گیری قرار می گیرد. زاویه θ زاویه مخروطی فسفین نامیده می شود (شکل ۱-۳).

اثرات الکترونی هم با پارامتر کششی گروه کربونیل (v) در کمپلکس های فسفینی دارای گروه کربونیل تخمین زده می شود. تولمن^۱ در پژوهشی بنیادی نشان داد که می توان اثرات فضایی

^۱ Tolman

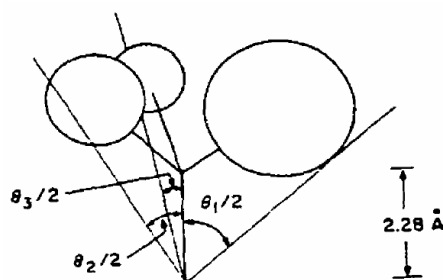
و الکترونی را از هم تفکیک کرد و تفکیک این دو پارامتر می تواند سودمند باشد [۶-۷]. با تغییر توانایی الکترون دهنده گی لیگاند فسفینی در کمپلکس دارای گروه کربونیل، فرکانس کششی CO نیز تغییر می کند. همچنین با تغییر اندازه نسبی فسفین (زاویه مخروطی فسفین)، کئوردیناسیون در اطراف مرکز فلزی تغییر می کند. تولمن نشان داد که بسته به سامانه مورد نظر، یکی از آثار فضایی یا الکترونی بر دیگری برتری پیدا می کند و کنترل شیمی کئوردیناسیون مرکز فلزی را به دست می گیرد.



شکل ۱-۳. زاویه مخروطی فسفین.

خواص فضایی لیگاندهای فسفینی مربوط به اندازه لیگاند و شرایط فضایی محیط کئوردیناسیون است. زاویه مخروطی برای لیگاندهای متقارن، زاویه رأس مخروطی است که در فاصله $2/28 \text{ \AA}$ از مرکز اتم فسفر واقع شده است (شکل ۱-۳). زاویه مخروطی برای فسفین های نامتقارن را می توان با استفاده از مدل کمینه کردن مجموع نیم زاویا محاسبه کرد که معادله زیر آن را نشان می دهد:

$$\theta = \left(\frac{2}{3}\right) \sum_{i=1}^3 \frac{\theta_i}{2} \quad (1-1)$$



شکل ۱-۴. روش اندازه گیری زوایای مخروطی برای لیگاندهای نامتقارن.

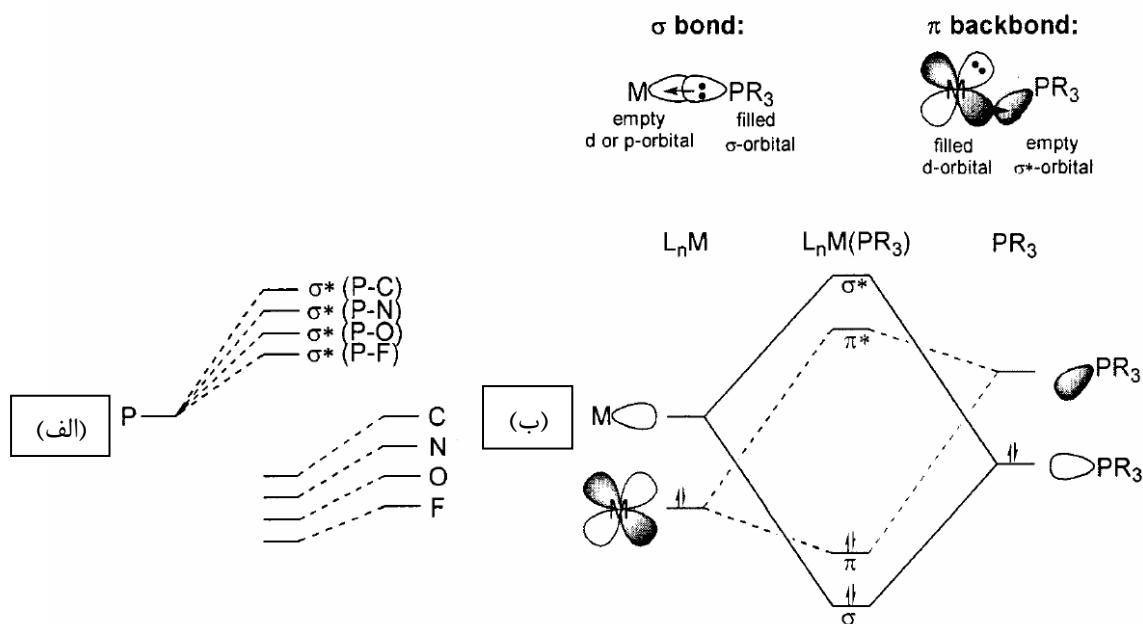
این روش تبدیل به پارامتری استاندارد در مورد اندازه لیگاند شده است. به هر حال، زاویه مخروط بر اساس مدل های مولکولی ایده آل شده است و تغییرات زوایای مخروط با صورت بندی لیگاند را در نظر نمی گیرد.

۱-۲-۲- اثرات کنترل الکترونی بر روی شیمی فسفین ها

در کمپلکس های فلزات واسطه، لیگاندها گونه هایی هستند که به فلز واسطه متصل می شوند و این کئوردیناسیون دارای دو جزء مهم است. اولین جزء خصلت دهندگی σ جفت الکترون های تنهای فسفین به اربیتال های خالی p یا d روی اتم فلز است. خواص الکترونی گروه های متصل به فسفر نه تنها بر روی توانایی ایجاد پیوند σ بلکه بر روی خصلت اسیدی π لیگاند مؤثر است [۸]. وقتی گروه های الکترون کشنده به اتم فسفر متصل باشند، خاصیت دهندگی σ لیگاند فسفینی کاهش یافته و تمایل به تشکیل پیوند برگشتی افزایش می یابد. این تغییر رفتار سبب می شود که بتوانیم از لیگاندهای فسفینی متفاوت با خصلت های دهندگی σ و پذیرندگی π مختلف استفاده کنیم.

پارامتر الکترونی می تواند با اندازه و الکترونگاتیوی استخلاف های روی لیگاند تغییر کند. اثرات فضایی در نتیجه نیروهای الکترون های غیر پیوندی بین قسمت های مختلف مولکول است. افزایش زاویه بین استخلاف ها درصد خصلت s در الکترون های غیر پیوندی فسفر را کاهش می دهد. زاویا و فواصل پیوندی با تغییر الکترونگاتیوی گروه ها تغییر می کند.

نمودار اربیتال مولکولی فسفین ها در شکل زیر نمایش داده شده است:



شکل ۱-۶. نمودار اربیتال مولکولی فسفین ها: (الف) نسبت های الکترونی (Electronic Attributes) [۹] (ب) پیوندها [۱۰] در لیگاندهای فسفینی.

۱-۲-۳- خصلت بازی لیگاندهای فسفینی

رفتار لیگاندهای فسفینی را می توان بر اساس خصلت الکترون دهنده گی یا الکترون گیرندگی آن ها توضیح داد. خصلت بازی لوویس لیگاندهای PX_3 به طور قابل توجهی تغییر پیدا می کند [۶] و به سختی قابل پیش بینی است [۱۱]. گروه های روی اتم فسفر می توانند میزان الکترون دهنده گی پیوند π برگشتی از فلزات واسطه و الکترون گیرندگی پیوند σ از جفت الکترون آزاد روی اتم فسفر را تغییر دهند. تولمن خواص الکترون دهنده گی فسفین های سه تایی را با استفاده از فرکانس های کششی CO در مولکول $[Ni(CO)_2(PR_3)_2]$ مورد مطالعه قرار داد [۱۲]. بر اساس تحلیل مد A_1 کششی کربونیل $[Ni(CO)_3L]$ و استفاده از فرکانس تری t-بوتیل فسفین (بازی ترین لیگاند در این سری) به عنوان نقطه مرجع، او توانست خصلت بازی (χ) فسفین مورد نظر را به صورت کمی در بیاورد. معادله او برای خصلت بازی به شرح زیر است:

$$\nu(CO) = (2056 \cdot 1) + \sum_{i=1}^3 \chi_i \text{ cm}^{-1} \quad (۴-۱)$$

در این معادله $2056/1 \text{ cm}^{-1}$ فرکانس کششی کمپلکس نیکل کربونیل تری-ت-بوتیل فسفین است. از آنجا که کار کردن با کمپلکس های کربونیلی نیکل چندان مطلوب نیست، پو^۱ و همکارانش [۱۳] سینتیک واکنش تفکیک CO از $[\text{Ru}(\text{CO})_4\text{L}]$ (L= لیگاند الکترون دهنده حاوی اتم دهنده P, As یا Sb) را مورد مطالعه قرار دادند. آن ها متوجه شدند که مقادیر ثابت سرعت به دست آمده می تواند برای اندازه گیری اثرات الکترونی و فضایی مورد استفاده قرار گیرد. در این مورد، طیف زیر قرمز $[\text{Ru}(\text{CO})_4\text{L}]$ سه نوار در ناحیه CO می دهد که با تقارن C_{3v} این مولکول سازگار است. چون $[\text{Ru}(\text{CO})_4\text{L}]$ یک دو هرمی مثلثی است که در موقعیت محوری خود دارای استخلاف L است. قوی ترین نوار ها شامل سه نوار است که قابل مقایسه با نوار های کمپلکس روتنیم کربونیل تری-ت-بوتیل فسفین است.

۱-۲-۴- اهمیت خصلت کاتالیزوری و سنتزی لیگاندهای فسفینی

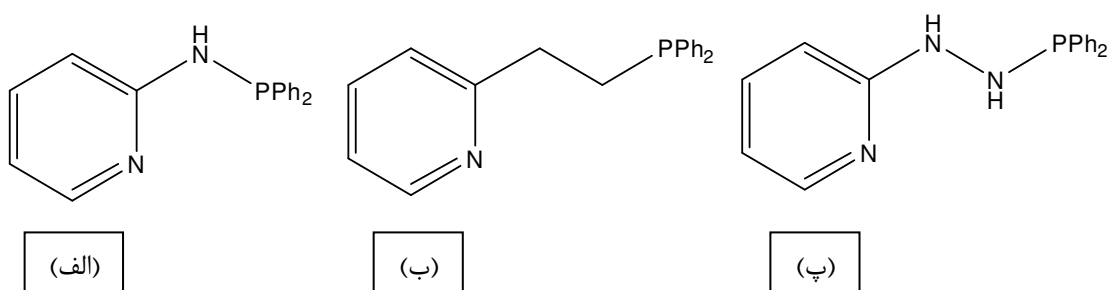
فسفین های سه تایی، PR_3 (R= آلکیل یا آریل) دسته بسیار مهمی از لیگاندهای تک دندانه در شیمی کئوردیناسیون فلزات واسطه محسوب می شوند. فسفین ها مانند اغلب ترکیبات سه ظرفیتی فسفر، ترکیبات فعال هستند. از این رو برای اکسایش کاملاً آمادگی دارند. آلکیل فسفین های نوع اول، دوم و سوم آن چنان سریع با اکسیژن واکنش می دهند که معمولاً در اثر برخورد با هوا آتش می گیرند. در بین ترکیبات فسفینی، آریل فسفین ها به ویژه تری آریل فسفین ها بسیار پایدارند و برای انجام واکنش در شرایط ملایم به کار برده می شوند. لیگاندهای PR_3 از لحاظ توانایی پایدار کردن کمپلکس فلزی در حالات اکسایش بالا و پایین بسیار معروفند و این به واسطه آن است که این لیگاندها دهنده های σ و پذیرنده های π خوبی هستند. همچنین مثال های زیادی از کمپلکس های فسفینی سه تایی وجود دارد که به عنوان کاتالیزگر همگن از آن ها استفاده شده است. دو مثال معروف از این گروه یکی کاتالیزگر ویلکینسون $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ است که در کاهش همگن آلکن ها، آلکین ها و دیگر مواد غیر اشباع در دمای 25°C و فشار یک اتمسفر

استفاده می شود [۱۴]. مثال دیگر کاتالیزگر هیدروفرمیل دار کردن پروپیلن یعنی $[RhH(CO)(PPh_3)_2]$ است [۱۵].

لیگاندهای چند دندان فسفینی جهت تهیه کمپلکس های جدیدی از فلزات واسطه نیز، اهمیت خاصی دارند. لیگاندهای چند دندان فسفینی نسبت به لیگاندهای تک دندان فسفینی دارای مزایایی هستند. این مزایا شامل افزایش میل هسته دوستی و خصلت بازی مرکز فلزی کمپلکس، کنترل بهتر عدد کئوردیناسیون و شیمی فضایی کمپلکس، واکنش های تبدالی آرام و کنترل شده درون مولکولی و بین مولکولی [۱۶] و از همه مهم تر، اطلاعات ساختاری و پیوندی زیادی که می توان از ثابت های جفت شدن فسفر-فسفر و فلز-فسفر در طیف NMR به دست آورد [۱۷].

۱-۳- لیگاندهای دو دندان فسفر- نیتروژن

امروزه پژوهش های بسیاری بر روی لیگاندهای شبه فعال^۱ فسفر- نیتروژن صورت گرفته است. این لیگاندها شامل یک اتم دهنده سخت (نیتروژن) و یک اتم دهنده نرم (فسفر) بر روی یک اسکلت کربنی هستند. یک جنبه از این طبیعت شبه فعال بودن این لیگاندها به واسطه حضور اتم یا اتم های فاصله دهنده بین اتم های دهنده فسفر و نیتروژن است که بر روی خواص الکترونی و انعطاف پذیری لیگاند مؤثر است. به عنوان مثال در مورد سیستم های پیریدینی گروههای عاملی (شکل ۷-۱) NH (الف) [۲۰-۱۸]، CH_2CH_2 (ب) [۲۴-۲۱]، $NHNH$ (پ) [۲۷-۲۵] به عنوان گروه های ایجاد کننده فاصله بین فسفر و نیتروژن استفاده شده اند.



شکل ۷-۱. پیریدیل فسفین های دارای گروه های ایجاد کننده فاصله بین فسفر و نیتروژن.

لیگاندهای هیبریدی حاوی اتم های دهنده فسفر و نیتروژن در حسگرهای بر پایه مولکولی [۲۸-۲۹] و نیز به عنوان پیش ماده ای خوب در فرایند های کاتالیزوری استفاده می شود [۳۰-۳۱].

لیگاندهای دو دندانه حاوی اتم های دهنده فسفر و نیتروژن در شیمی کئوردیناسیون و کاتالیزگرهای همگن دارای اهمیت ویژه ای هستند [۳۲-۳۴]. در حقیقت در برخی از فرایندها وجود این گونه لیگاندها در ساختار کمپلکس سبب می شود که این مواد کاتالیزگر مناسبی برای این فرایندها باشند. مثال های مهم از این قبیل فرایندهای کاتالیزوری شامل کربونیل دار کردن آلکین ها [۳۵-۳۶]، هیدروژن دار کردن نامتقارن آلکن های پر استخلاف [۳۷]، آلکیل دار کردن آلیلی نامتقارن [۳۸-۴۲]، هیدروبوور دار کردن نامتقارن [۴۳-۴۴]، جفت شدن استیل^۱ [۴۵] و واکنش های حلقه زایی کاتالیز شده توسط نیکل [۴۶] هستند.

۱-۳-۱- لیگاند های پیریدیل فسفینی

شیمی کئوردیناسیون لیگاند های پیریدیل فسفینی به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است [۳۴]، [۴۷-۴۸]. ولی بیشتر پژوهش ها بر روی شیمی ۲- (دی فنیل فسفینو) پیریدین (Ph_2Ppy) متمرکز شده است (شکل ۱-۸) و این به دلیل عملکرد ۲- (دی فنیل فسفینو) پیریدین به صورت یک لیگاند دو دندانه شامل اتم دهنده سخت (نیتروژن) و اتم دهنده نرم (فسفر) است. کمپلکس های کلیت ساده Ph_2Ppy ناپایدار هستند چون کشش حلقه شدید است ولی زمانی که به عنوان یک لیگاند پل عمل می کند پایداری بیشتری دارد. به همین جهت از این لیگاند برای سنتز کمپلکس های دو هسته ای همسان و یا نا همسان دارای پیوند فلز - فلز استفاده شده است. این کمپلکس ها دارای فعالیت غیر معمول هستند. لیگاندهای دیگری نیز هستند که به لحاظ اتم های دهنده مشابه Ph_2Ppy هستند ولی در این لیگاند ها چند گروه آلی به عنوان فاصله انداز بین اتم فسفر و اتم نیتروژن پیریدیل واقع شده اند. این لیگاند ها شامل $\text{Ph}_2\text{PCH(R)py}$ که در

^۱ Stille