

الله

الله الرحمن الرحيم



دانشگاه گیلان

دانشکده شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

شیمی (گرایش معدنی)

عنوان:

سنتز و شناسایی ایلید کتونی پایدار فسفردار جدید و کمپلکس‌های آن با
یون‌های فلزی جیوه(II)، کادمیوم(II)، پالادیوم(II)، روی(II) و نقره(I)

استاد راهنما:

پروفسور سید جواد صابونچی

استاد مشاور:

پروفسور حسن کی‌پور

پژوهشگر:

مرجان حسین‌زاده

شهریور ۸۸

فصل اول: مقدمه و مروری بر تحقیقات انجام شده

- ۱-۱- آشنایی با جیوه، کادمیوم، روی، پالادیوم، نقره و خواص آنها ۲
- ۲-۱- معرفی ایلیدها ۴
- ۳-۱- تاریخچه سنتز ایلیدها ۵
- ۴-۱- تقسیم‌بندی ایلیدها از لحاظ پایداری ۶
- ۵-۱- اهمیت مطالعه ایلیدهای فسفردار ۷
- ۶-۱- خصوصیات ایلیدهای فسفردار ۹
- ۷-۱- واکنش‌دهی ایلیدهای فسفردار ۱۱
- ۸-۱- روش‌های تهیه ایلیدهای فسفردار ۱۴
- ۱-۸-۱- تهیه فسفونیم ایلیدها از واکنش آلکیل هالیدها ۱۴
- ۲-۸-۱- تهیه فسفونیم ایلید با استفاده از کاربین ۱۵
- ۳-۸-۱- تهیه فسفونیم ایلیدها با افزایش به بنزاین ۱۵
- ۴-۸-۱- تهیه فسفونیم ایلیدها به کمک فسفین آزین‌ها ۱۶
- ۵-۸-۱- تهیه فسفونیم ایلیدها از طریق افزایش به اولفین‌ها و آلکین‌ها ۱۶
- ۶-۸-۱- تهیه فسفونیم ایلیدها با استفاده از واکنش تری‌فنیل فسفین، دی‌متیل استیلن
دی‌کربوکسیلات و آمیدها ۱۷
- ۹-۱- آسیل ایلیدها ۱۹
- ۱۰-۱- اهمیت مطالعه کمپلکس‌های آسیل ایلید ۲۱
- ۱۱-۱- روش‌های اتصال ایلیدهای پایدار کربونیلی با فلزهای واسطه ۲۳
- ۱-۱۱-۱- کوئوردینه شدن با فلزات نیکل، مولیبدن و تنگستن ۲۴
- ۲-۱۱-۱- کوئوردینه شدن با فلزات طلا و نقره ۲۵

- ۳-۱۱-۱- کوئوردینه شدن با فلزات رودیوم و روتنیوم ۲۶
- ۴-۱۱-۱- کوئوردینه شدن با فلزات آهن، جیوه و کبالت ۲۷
- ۵-۱۱-۱- کوئوردینه شدن با فلزات پلاتین و پالادیوم ۲۹
- الف) مواردی که پیوند لیگاند به فلز از طریق کربن متین بوده است ۲۹
- ب) مواردی که پیوند لیگاند به فلز از طریق اکسیژن کربونیل بوده است ۳۲
- ج) ارتوفلزدار شدن ۳۶
- ۱۲-۱- سیستم‌های کی‌لیت دهنده ۳۸
- ۱۳-۱- تشکیل کلاستر ۴۱

فصل دوم: کارهای تجربی

- ۱-۲- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها ۴۳
- ۲-۲- سنتز نمک فسفونیوم $[C_2H_5OCOCH_2COCH_2PPh_3]^+Cl^-$ ۴۳
- ۳-۲- سنتز ایلید پایدار کربونیلی (EAPPY) $[C_2H_5OCOCH_2COCHPPh_3]$ ۴۴
- ۴-۲- سنتز کمپلکس‌هایی از جیوه (II) ۴۴
- ۱-۴-۲- سنتز کمپلکس $[EAPPY \cdot HgCl_2]_2$ ۴۴
- ۲-۴-۲- سنتز کمپلکس $[EAPPY \cdot HgBr_2]_2$ ۴۵
- ۳-۴-۲- سنتز کمپلکس $[EAPPY \cdot HgI_2]_2$ ۴۶
- ۵-۴-۲- سنتز کمپلکس $[NBPPY \cdot Hg(NO_3)_2]_n$ ۴۷
- ۵-۲- سنتز کمپلکس $[Ag(EAPPY)_2]^+NO_3^-$ ۴۸
- ۶-۲- سنتز کمپلکس‌هایی از روی (II) ۴۹
- ۱-۶-۲- سنتز کمپلکس $[NBPPY \cdot Zn(NO_3)_2]_n$ ۴۹
- ۲-۶-۲- سنتز کمپلکس $[NBPPY \cdot ZnCl_2]_2$ ۴۹

- ۵۰..... [PPh₃CHCOC₁₀H₇.Cd(NO₃)₂]_n سنتز کمپلکس ۷-۲
- ۵۱..... سنتز کمپلکس‌هایی از پالادیوم ۸-۲
- ۵۱..... [Pd(NBPPY)₂Cl₂] سنتز کمپلکس پالادیوم تک هسته‌ای: ۱-۸-۲
- ۵۲..... [Pd{CHP(C₆H₄)Ph₂COCH₂CO₂C₂H₅}(μ-Cl)]₂ سنتز کمپلکس پالادیوم ۲-۸-۲
- ۵۲..... [Pd{CH{P(C₆H₄)Ph₂}COCH₂CO₂C₂H₅}ClPPh₃}] سنتز کمپلکس ۳-۸-۲

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- ۵۵..... ۱-۳- مقدمه:
- ۵۶..... (A) [(C₂H₅OCOCH₂COCH₂PPh₃)⁺Cl⁻] سنتز نمک فسفونیوم ۲-۳
- ۵۷..... (EAPPY) سنتز لیگاند اتیل استو استات تری فنیل فسفوران: ۳-۳
- ۵۹..... (II) سنتز کمپلکس‌هایی از جیوه ۴-۳
- ۵۹..... (B) [EAPPY. HgCl₂]₂ سنتز کمپلکس ۱-۴-۳
- ۶۲..... (C) [EAPPY. HgBr₂]₂ سنتز کمپلکس ۲-۴-۳
- ۶۷..... (D) [EAPPY. HgI₂]₂ سنتز کمپلکس ۳-۴-۳
- ۷۰..... (E) [NBPPY. Hg(NO₃)₂]_n سنتز کمپلکس ۴-۴-۳
- ۷۳..... (F) [Ag (EAPPY)₂]⁺NO₃⁻ سنتز کمپلکس ۵-۳
- ۷۶..... (II) سنتز کمپلکس‌هایی از روی ۶-۳
- ۷۶..... (G) [NBPPY. Zn(NO₃)₂]_n سنتز کمپلکس ۱-۶-۳
- ۷۹..... (H) [NBPPY. ZnCl₂]₂ سنتز کمپلکس ۲-۶-۳
- ۸۱..... (I) [NBPPY. Cd(NO₃)₂]_n سنتز کمپلکس ۷-۳
- ۸۳..... (II) سنتز کمپلکس‌هایی از پالادیوم ۸-۳
- ۸۳..... (J) [Pd (NBPPY)₂Cl₂] سنتز کمپلکس پالادیوم تک هسته‌ای ۱-۸-۳

۳-۸-۲- سنتز کمپلکس دوهسته‌ای: $[\text{Pd}\{\text{CHP}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\text{COCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\}(\mu\text{-Cl})]_2$ (K) ۸۶

۳-۸-۳- سنتز $[\text{Pd}\{\text{CH}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}\text{COCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\}\text{ClPPh}_3]$ (L) ۸۷.....

پیوست

منابع

چکیده انگلیسی

صفحه	عنوان
۹	جدول (۱-۱) - معرفی برخی از مهمترین ایلیدهای شناخته شده
۲۰	جدول (۲-۱) - مقایسه فرکانس کششی گروه کربونیل ایلیدها با ترکیبات کربونیل دار متناظر ..
۲۰	جدول (۳-۱) - داده های ^{31}P NMR دو ایلید پایدار شده و نمک فسفونیم مربوطه
۲۶	جدول (۴-۱) - عدد موجی $\text{C}=\text{O}$ در ایلید و کمپلکس های آن
۲۷	جدول (۵-۱) - داده های ^1H NMR و ^{31}P NMR رودیوم و روتنیوم
۵۶	جدول (۱-۳) - داده های ^1H NMR ترکیب A در حلال CDCl_3 در دمای 25°C
۵۷	جدول (۲-۳) - داده های ^1H NMR ترکیب EAPPY در حلال CDCl_3 در دمای 25°C
۵۸	جدول (۳-۳) - داده های ^{13}C NMR ترکیب EAPPY در حلال CDCl_3 در دمای 25°C
۵۹	جدول (۴-۳) - آنالیز عنصری لیگاند EAPPY
۶۰	جدول (۵-۳) - داده های ^1H NMR کمپلکس B در حلال DMSO در دمای 25°C
۶۰	جدول (۶-۳) - داده های ^{13}C NMR ترکیب B در حلال DMSO در دمای 25°C
۶۱	جدول (۷-۳) - آنالیز عنصری کمپلکس B
۶۲	جدول (۸-۳) - داده های ^1H NMR کمپلکس C در حلال DMSO در دمای 25°C
۶۳	جدول (۹-۳) - داده های ^{13}C NMR کمپلکس C در حلال DMSO در دمای 25°C
۶۵	جدول (۱۰-۳) - خلاصه اطلاعات کریستالوگرافی کمپلکس C
۶۶	جدول (۱۱-۳) - طول و زوایای پیوندی کمپلکس C
۶۷	جدول (۱۲-۳) - آنالیز عنصری کمپلکس C
۶۸	جدول (۱۳-۳) - داده های ^1H NMR کمپلکس D در حلال DMSO در دمای 25°C
۶۹	جدول (۱۴-۳) - داده های ^{13}C NMR کمپلکس D در حلال DMSO در دمای 25°C
۷۰	جدول (۱۵-۳) - آنالیز عنصری کمپلکس D
۷۲	جدول (۱۶-۳) - داده های ^1H NMR کمپلکس E در حلال DMSO در دمای 25°C

صفحه	عنوان
۷۲	جدول (۳-۱۷) - داده‌های ^{13}C NMR کمپلکس E در حلال DMSO در دمای 25°C
۷۳	جدول (۳-۱۸) - آنالیز عنصری کمپلکس E
۷۴	جدول (۳-۱۹) - داده‌های ^1H NMR کمپلکس F در حلال CDCl_3 در دمای 25°C
۷۵	جدول (۳-۲۰) - داده‌های ^{13}C NMR کمپلکس F در حلال CDCl_3 در دمای 25°C
۷۶	جدول (۳-۲۱) - آنالیز عنصری کمپلکس F
۷۷	جدول (۳-۲۲) - داده‌های ^1H NMR کمپلکس G در حلال DMSO در دمای 25°C
۷۷	جدول (۳-۲۳) - داده‌های ^{13}C NMR کمپلکس G در حلال DMSO در دمای 25°C
۷۸	جدول (۳-۲۴) - آنالیز عنصری کمپلکس G
۷۹	جدول (۳-۲۵) - داده‌های ^1H NMR کمپلکس H در حلال DMSO در دمای 25°C
۸۰	جدول (۳-۲۶) - داده‌های ^{13}C NMR کمپلکس H در حلال DMSO در دمای 25°C
۸۱	جدول (۳-۲۷) - آنالیز عنصری کمپلکس H
۸۱	جدول (۳-۲۸) - داده‌های ^1H NMR کمپلکس I در حلال DMSO در دمای 25°C
۸۲	جدول (۳-۲۹) - داده‌های ^{13}C NMR کمپلکس I در حلال DMSO در دمای 25°C
۸۳	جدول (۳-۳۰) - آنالیز عنصری کمپلکس I
۸۴	جدول (۳-۳۱) - داده‌های ^{31}P NMR کمپلکس J در حلال DMSO در دمای 25°C
۸۴	جدول (۳-۳۲) - داده‌های ^1H NMR کمپلکس J در حلال DMSO در دمای 25°C
۸۵	جدول (۳-۳۳) - داده‌های ^{13}C NMR کمپلکس J در حلال DMSO در دمای 25°C
۸۵	جدول (۳-۳۴) - آنالیز عنصری کمپلکس J
۸۶	جدول (۳-۳۵) - آنالیز عنصری کمپلکس K
۸۷	جدول (۳-۳۶) - داده‌های ^1H NMR کمپلکس L در حلال CDCl_3 در دمای 25°C
۸۸	جدول (۳-۳۷) - داده‌های ^{13}C NMR کمپلکس L در حلال CDCl_3 در دمای 25°C
۸۹	جدول (۳-۳۸) - آنالیز عنصری کمپلکس L

۶	شکل (۱-۱) - تقسیم بندی ایلیدها
۲۳	شکل (۲-۱) - اتصال از کربن متین
۲۳	شکل (۳-۱) - اتصال از طریق کربن متین به همراه ارتوفلزار شدن
۲۳	شکل (۴-۱) - پیوند از طریق کربن متین به همراه تشکیل پل بین دو هسته فلز
۲۴	شکل (۵-۱) - اتصال فلز به اکسیژن ایلید
۳۳	شکل (۶-۱) - ساختار کریستال $TiCl_4(BPPY-O)(THF)$
۳۸	شکل (۷-۱) - برهم کنش هترو اتم ایلید با هالوژنها
۵۵	شکل (۱-۳) - اشکال رزونانسی لیگاند اتیل استو استات تری فنیل فسفوران
۵۶	شکل (۲-۳) - ساختار احتمالی ترکیب A
۵۸	شکل (۳-۳) - ساختار احتمالی لیگاند EAPPY
۶۱	شکل (۴-۳) - ساختار احتمالی کمپلکس B
۶۴	شکل (۵-۳) - شمای ORTEP ساختار کریستالی کمپلکس C
۶۷	شکل (۶-۳) - ساختار کمپلکس C
۷۰	شکل (۷-۳) - ساختار احتمالی کمپلکس D
۷۱	شکل (۸-۳) - بررسی ^{31}P NMR کمپلکس E در دماهای $25^{\circ}C$ و $55^{\circ}C$
۷۳	شکل (۹-۳) - ساختار احتمالی کمپلکس E
۷۶	شکل (۱۰-۳) - ساختار احتمالی کمپلکس F
۷۸	شکل (۱۱-۳) - ساختار احتمالی کمپلکس G
۸۰	شکل (۱۲-۳) - ساختار احتمالی کمپلکس H
۸۳	شکل (۱۳-۳) - ساختار احتمالی کمپلکس I
۸۵	شکل (۱۴-۳) - ساختار احتمالی کمپلکس J
۸۶	شکل (۱۵-۳) - ساختار احتمالی کمپلکس K

-
- طیف (۱) - ^{31}P NMR تری فنیل فسفین در حلال CDCl_3 در دمای 25°C ۹۱
- طیف (۲) - ^{31}P NMR ترکیب (A) در حلال CDCl_3 در دمای 25°C ۹۱
- طیف (۳) - ^1H NMR ترکیب (A) در حلال CDCl_3 در دمای 25°C ۹۲
- طیف (۴) - FT-IR ترکیب (A) ۹۲
- طیف (۵) - ^{31}P NMR ایلید EAPPY در حلال CDCl_3 در دمای 25°C ۹۳
- طیف (۶) - ^1H NMR ایلید EAPPY در حلال CDCl_3 در دمای 25°C ۹۳
- طیف (۷) - ^{13}C NMR ایلید EAPPY در حلال CDCl_3 در دمای 25°C ۹۴
- طیف (۸) - FT-IR ایلید EAPPY ۹۴
- طیف (۹) - ^{31}P NMR ترکیب (B) در حلال DMSO در دمای 25°C ۹۵
- طیف (۱۰) - ^1H NMR ترکیب (B) در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C ۹۵
- طیف (۱۱) - ^{13}C NMR ترکیب (B) در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C ۹۶
- طیف (۱۲) - FT-IR ترکیب (B) ۹۶
- طیف (۱۳) - ^{31}P NMR ترکیب (C) در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C ۹۷
- طیف (۱۴) - ^1H NMR ترکیب (C) در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C ۹۷
- طیف (۱۵) - ^{13}C NMR ترکیب (C) در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C ۹۸
- طیف (۱۶) - FT-IR ترکیب (C) ۹۸
- طیف (۱۷) - ^{31}P NMR ترکیب (D) در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C ۹۹
- طیف (۱۸) - ^1H NMR ترکیب (D) در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C ۹۹
- طیف (۱۹) - ^{13}C NMR ترکیب (D) در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C ۱۰۰
- طیف (۲۰) - FT-IR ترکیب (D) ۱۰۰
- طیف (۲۱) - ^{31}P NMR ترکیب (E) در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C ۱۰۱
- طیف (۲۲) - ^1H NMR ترکیب (E) در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C ۱۰۱

-
- طیف (۲۳) - ^{13}C NMR ترکیب (E) در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C ۱۰۲
- طیف (۲۴) - FT-IR ترکیب (E) ۱۰۲
- طیف (۲۵) - ^{31}P NMR ترکیب (F) در حلال CDCl_3 در دمای 25°C ۱۰۳
- طیف (۲۶) - ^1H NMR ترکیب (F) در حلال CDCl_3 در دمای 25°C ۱۰۳
- طیف (۲۷) - ^{13}C NMR ترکیب (F) در حلال CDCl_3 در دمای 25°C ۱۰۴
- طیف (۲۸) - FT-IR ترکیب (F) ۱۰۴
- طیف (۲۹) - ^{31}P NMR ترکیب (G) در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C ۱۰۵
- طیف (۳۰) - ^1H NMR ترکیب (G) در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C ۱۰۵
- طیف (۳۱) - ^{13}C NMR ترکیب (G) در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C ۱۰۶
- طیف (۳۲) - FT-IR ترکیب (G) ۱۰۶
- طیف (۳۳) - ^{31}P NMR ترکیب (H) در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C ۱۰۷
- طیف (۳۴) - ^1H NMR ترکیب (H) در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C ۱۰۷
- طیف (۳۵) - ^{13}C NMR ترکیب (H) در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C ۱۰۸
- طیف (۳۶) - FT-IR ترکیب (H) ۱۰۸
- طیف (۳۷) - ^{31}P NMR ترکیب (I) در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C ۱۰۹
- طیف (۳۸) - ^1H NMR ترکیب (I) در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C ۱۰۹
- طیف (۳۹) - ^{13}C NMR ترکیب (I) در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C ۱۱۰
- طیف (۴۰) - FT-IR ترکیب (I) ۱۱۰
- طیف (۴۱) - ^{31}P NMR ترکیب (J) در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C ۱۱۱
- طیف (۴۲) - ^1H NMR ترکیب (J) در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C ۱۱۱
- طیف (۴۳) - ^{13}C NMR ترکیب (J) در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C ۱۱۲
- طیف (۴۴) - FT-IR ترکیب (J) ۱۱۲

۱۱۳	طیف (۴۵) - FT-IR ترکیب (K)
۱۱۳	طیف (۴۶) - ^{31}P NMR ترکیب (L) در حلال CDCl_3 در دمای 25°C
۱۱۴	طیف (۴۷) - ^1H NMR ترکیب (L) در حلال CDCl_3 در دمای 25°C
۱۱۴	طیف (۴۸) - ^{13}C NMR ترکیب (L) در حلال CDCl_3 در دمای 25°C
۱۱۵	طیف (۴۹) - FT-IR ترکیب (L)

مقدمه

شیمی آلی فلزی ایلیدهای فسفردار (آلکیل، آریل، $R, R', R'' = H$) در $R_3P=CR'R''$ سال‌های اخیر به طور گسترده‌ای در حال رشد است که کاربردهای عمده آن‌ها در زمینه‌های سنتزی، کاتالیزی و بیولوژیکی می‌باشد. به طور کلی ایلیدهای فسفوری α -کتو پایدار $R_3P=C(R')COR''$ ویژگی‌های قابل توجهی نظیر پایداری بالا (که امکان قرار گرفتن در معرض هوا را ممکن می‌کند) و قابلیت استفاده از آن‌ها به عنوان لیگاند دوسردنده‌ای (که هم از سمت اکسیژن و هم کربن قابلیت اتصال به فلز دارد) را نشان می‌دهند. در ترکیبات گزارش شده تا کنون، رفتار شیمیایی فسفونیوم ایلیدها معمولاً کوئوردیناسیون از طریق اتم کربن را نشان می‌دهد و نمونه‌های کمی از نوع کوئوردیناسیون از طریق اتم اکسیژن ملاحظه گردیده است.

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 بزر این‌ها ماهیت گروه‌های جانشین شده روی اتم کربن و وجود سایر لیگاندهای کوئوردینه شده در کمپلکس نقش عمده‌ای در پایداری پیوند (M-C) ایفا می‌کند.

در این پروژه هدف تهیه لیگاند جدید دودندانه فسفردار، اتیل استو استات تری فنیل فسفوران و کمپلکس‌های آن با فلزات واسطه جیوه (II)، کادمیوم (II)، روی (II)، پالادیوم (II) و نقره (I) می‌باشد. لیگاند مذکور طی دو مرحله از یک الکیل هالید سنتز شد و در نهایت با استفاده از هالیدهای جیوه، نیترات جیوه، نیترات کادمیوم، نیترات وکلرید روی، کلرید پالادیوم و نیترات نقره

کمپلکس های نهایی سنتز شدند. برای بررسی واکنش های انجام شده از تکنیک طیفسنجی IR، NMR و میکروآنالیز استفاده گردید.

این پایان نامه از سه فصل تشکیل شده است:

فصل اول، در مورد خصوصیات فلزات واسطه جیوه، کادمیوم، روی، پالادیوم و نقره، معرفی ایلیدها و آسیل ایلیدها، فعالیت و واکنش دهی آسیل ایلیدها و نوع اتصال آنها به فلزات واسطه، معرفی ایلیدهای فسفردار، و مروری بر تحقیقات انجام شده در زمینه پروژه بحث شده است.

فصل دوم، در رابطه با کارهای تجربی شامل سنتز لیگاند و کمپلکس ها بحث شده است.

فصل سوم، شامل بررسی طیف های ^{13}C NMR، ^1H NMR، ^{31}P NMR و FT-IR و میکروآنالیز به دست آمده از ترکیبات سنتز شده و نتیجه گیری از این اطلاعات می باشد.

فصل ۱

مقدمه و مروری

بر تحقیقات انجام شده

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

عناصر روی، کادمیوم و جیوه در حالت اتمی دارای آرایش الکترونی $6s^2 5d^1$ هستند و به همین دلیل بعضی از شیمیدان‌ها عنصرهای این گروه یعنی IIB را جزء عنصرهای اصلی طبقه بندی می‌کنند. نظر به اینکه استعداد این عنصرها برای تشکیل کمپلکس‌های متفاوت به عنصرهای واسطه نزدیک‌اند، به طور معمول با عنصرهای واسطه‌ی دسته d مطالعه می‌شوند و عمدتاً دارای حالات اکسایش I و II می‌باشند. البته در بعضی ترکیبات جیوه حالات اکسایش III نیز دیده می‌شود.

خصلت کووالانسی ترکیبات Hg^{2+} نسبت به ترکیبات Cd^{2+} و Zn^{2+} بیشتر است، زیرا وجود اوربیتال‌های 4f در آرایش الکترونی Hg^{2+} موجب افزایش بار مؤثر هسته روی الکترون‌های مدار خارجی یون Hg^{2+} نسبت به یون‌های Cd^{2+} و Zn^{2+} می‌شود. کمپلکس‌های روی، کادمیوم و جیوه به طور معمول اعداد کوئوردیناسیون چهار، پنج و شش دارند، به ویژه عدد کوئوردیناسیون پنج برای روی متداول است [۱].

جیوه عنصر واسطه سفیدرنگ بوده و دارای هدایت گرمایی نسبتاً ضعیف است ولی از هدایت الکتریکی بالایی برخوردار است و نسبت به عناصر هم‌گروه خود واکنش‌پذیری کمتری دارد. ترکیبات معدنی جیوه مانند کلرید جیوه (II)، فلومینات جیوه (II) و سولفید جیوه (II) کاربرد زیادی دارند. از دیگر ترکیبات این فلز متیل مرکوری می‌باشد که یک ترکیب خطرناک و سمی است که به عنوان یک عامل آلوده‌کننده آب شناخته شده است. 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 [۲].

کادمیوم فلزی با رنگ جزئی آبی است. این فلز با روی قرابت زیادی دارد و با هم در طبیعت وجود دارند. کادمیوم تنها فلزی است که به حالت اکسایش +۲ محدود است و Hg^{2+} ، Pd^{2+} و Pt^{2+} نیز سایر گونه‌های مهم دو مثبت هستند [۲].

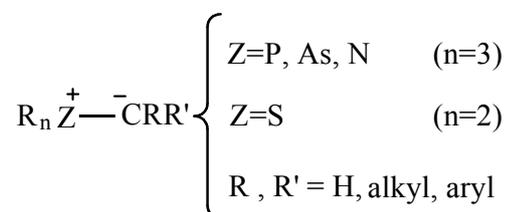
روی عنصری با پیکربندی الکترونی $4s^2 3d^1$ است و در دمای اتاق دارای ساختار کریستالی شش گوشه است [۲،۱]. این عنصر با رنگ خاکستری کم‌رنگ مایل به آبی است که عمدتاً دارای حالات اکسایش II می‌باشد. روی، بیست و سومین عنصر در پوسته زمین از نظر فراوانی می‌باشد. از کاربردهای این فلز می‌توان به استفاده آن در آبکاری فولاد اشاره کرد. با اکسیژن و دیگر غیر فلزات ترکیب شده، با اسید رقیق واکنش نشان داده، گاز هیدروژن آزاد می‌کند. چهارمین فلز متداول و مورد استفاده بوده و پس از آهن، آلومینیوم و مس بیشترین فلز تولیدی می‌باشد.

پالادیوم عنصری از گروه نیکل و پلاتین با پیکربندی $4d^10 5s^1$ است. ترکیبات کوئوردیناسیون پالادیوم دارای حالت اکسایش I، II، III و IV بوده که اصلی‌ترین حالت‌های اکسایش آن یعنی II و IV بیشتر مورد مطالعه می‌باشند. پالادیوم و عنصر هم‌گروهش پلاتین، در بسیاری از ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی شبیه هم هستند. شیمی این دو عنصر در زمینه تحقیقاتی بسیار فعال بوده و روند رو به رشدی دارد، به طوری که سالانه صدها مقاله از ترکیبات پالادیوم به چاپ می‌رسد [۱،۳]. سنتز کمپلکس‌های پالادیوم تبدیل به یک علم بین رشته‌ای در زمینه‌های سنتزهای آلی، کاتالیزورها، علم مواد و شیمی درمانی شد. پالادیوم به عنوان کاتالیزگر در شیمی آلی کاربردهای فراوانی دارد، از جمله در واکنش هک، واکنش سوزوکی، واکنش هیدروژن دار کردن، ایزومری کردن اولفین‌های انتهایی و تعویض گروه آلکوکسی در وینیل‌اترها به کار می‌رود.

نقره خالص فلزی است سفید، براق، نرم و چکش‌خوار (نقطه ذوب 961°C) و دارای بالاترین هدایت الکتریکی و حرارتی در بین همه فلزات است. این عنصر اغلب از کانی‌های مس و سرب به دست می‌آید و عمدتاً دارای حالت اکسایش I و II می‌باشد. از ترکیبات مهم نقره می‌توان به فلومینات نقره، یدید نقره، نیترات نقره و کلرید نقره اشاره کرد. نقره غیر سمی، در حالیکه نمک‌های نقره سمی و مضر می‌باشند. مهم‌ترین کاربردهای نقره در فتوگرافی، ساخت لحیم، آلیاژ برنج، تماس الکترونی، باتری‌های کادمیوم-نقره و روی-نقره با ظرفیت بالا از این فلز استفاده می‌شود.

۱-۲- معرفی ایلیدها

اصطلاح ایلید نخستین بار توسط ویتیگ در سال ۱۹۴۴ در متون آلمانی به کار برده 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 (به جز 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.

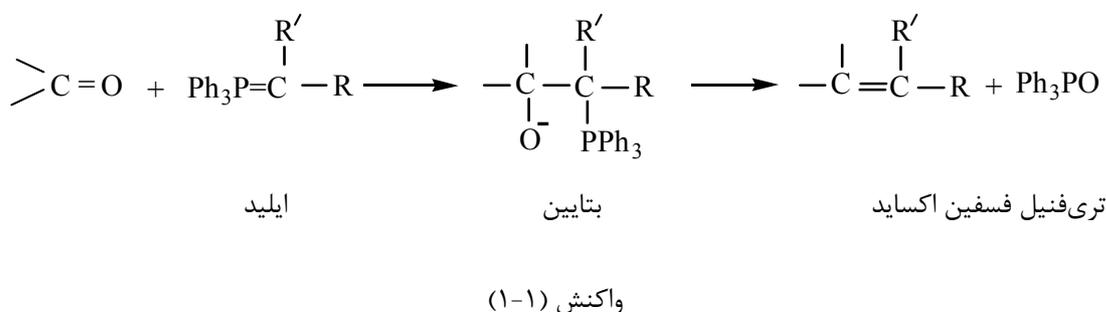


اگر Z اتم فسفر، آرسنیک، نیتروژن و یا گوگرد باشد، به ترتیب ایلیدهای فسفر، آرسنیک، نیتروژن و یا گوگرد را خواهیم داشت و به واسطه کاربردهای قابل توجه ایلیدهای فسفری به عنوان واکنشگرهای آلی-فلزی یا حدواسط در واکنش‌های سنتزی مورد توجه‌اند.

از لحاظ پایداری نیز پایدارترین نوع، ایلیدهای فسفر هستند و ناپایدارترین ایلیدها، ایلیدهای نیتروژن هستند و دلایل آن نیز چنین مطرح می‌شود که نیتروژن فاقد اوربیتال d است در نتیجه تنها یک فرم رزونانسی دارد، در ضمن گوگرد دارای زوج الکترون غیر پیوندی است در نتیجه بین زوج الکترون‌های S و الکترون‌های پیوندی پای دافعه وجود دارد و این مطلب باعث پایداری کمتر می‌گردد ولی فسفر فاقد الکترون غیر پیوندی در ساختار ایلید است، در ضمن اوربیتال d هم دارد. ایلید سلنیم نیز نسبت به ایلید گوگرد ناپایدارتر است، زیرا ۲p کربن با ۴d سلنیم سطوح انرژی متفاوت دارند در حالیکه ۳d گوگرد با ۲p کربن، سطوح انرژی نزدیک‌تری دارند.

۱-۳- تاریخچه سنتز ایلیدها

مطالعه فسفونیوم ایلیدها از سال ۱۸۸۰ آغاز شده است، اما تا سال ۱۹۵۰ شیمی این ترکیبات هنوز ناشناخته مانده بود. 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. ادامه این فعالیت‌ها منجر به گسترش سنتز ویتیک شد [۴]، تا این که در سال ۱۹۵۴ جورج ویتیک^۴ در دانشگاه توپینگن برای سنتز آلکن‌ها از ترکیب‌های کربونیل‌دار، روشی را گزارش کرد که در نهایت موجب جانشین شدن اکسیژن گروه کربونیل $=\text{O}$ با گروه $=\text{CRR}'$ می‌شد. 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) [۵].



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

¹ Michaelis
² Gimborn
³ Staudinger
⁴ G. Wittig
⁵ Betaine