

به نام خداوند جان و خرد

همه امتیازهای این پایان نامه به دانشگاه بوعلی سینا تعلق دارد. در صورت استفاده از تمام یا بخشی از مطالب پایان نامه در مجلات، کنفرانس ها و یا سخنرانی ها باید نام دانشگاه بوعلی سینا (استاد یا اساتید راهنمای پایان نامه) 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.



دانشگاه تبریز

دانشکده شیمی
پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد
شیمی (گرایش معدنی)

تحت عنوان:

سنتز و شناسایی برخی از کمپلکس های جدید فلزی بلوک **d** و **f** با
تعدادی از ایلید های فسفردار

استاد راهنما:

پروفسور سید جواد صابونچی

پژوهشگر:

فرزانه حجازی

بهمن ۸۸



دانشکده شیمی
پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی (گرایش معدنی)

عنوان :

سنتز و شناسایی برخی از کمپلکس های جدید فلزی بلوک **d** و **f** با
تعدادی از ایلید های فسفردار

استاد راهنما:

پروفسور سید جواد صابونچی

توسط:

فرزانه حجازی

کمیته ارزیابی پایان نامه:

استاد شیمی معدنی

۱- استاد راهنما: پروفسور سید جواد صابونچی (رئیس کمیته)

استاد شیمی معدنی

۲- استاد مدعو: پروفسور حسن کی پور

دانشیار شیمی معدنی

۳- استاد مدعو: دکتر صادق صالحزاده



دانشگاه گیلان

جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد
فرزانه حجازی
در رشته شیمی (گرایش معدنی)

عنوان:

سنتز و شناسایی برخی از کمپلکس های جدید فلزی بلوک d و f با
تعدادی از ایلید های فسفردار

به ارزش ۸ واحد در روز دوشنبه ۸۸/۱۱/۱۹ ساعت ۱۴ در محل آمفی تئاتر ۲ و با
حضور اعضای هیأت داوران زیر برگزار گردید و با نمره درجه به
تصویب رسید.

کمیته ارزیابی پایان نامه:

- | | |
|--|--------------------|
| ۱- استاد راهنما: پروفسور سید جواد صابونچی (رئیس کمیته) | استاد شیمی معدنی |
| ۲- استاد مدعو: پروفسور حسن کی پور | استاد شیمی معدنی |
| ۳- استاد مدعو: دکتر صادق صالحزاده | دانشیار شیمی معدنی |



دانشگاه بوعلی سینا
مشخصات رساله / پایان نامه تحصیلی

عنوان: سنتز و شناسایی برخی از کمپلکس های جدید فلزی بلوک d و f با تعدادی از ایلید های فسفردار

نویسنده: فرزانه حجازی

استاد راهنما: پروفسور سید جواد صابونچی

دانشکده: شیمی

گروه آموزشی: شیمی معدنی

رشته تحصیلی: شیمی

گرایش تحصیلی: شیمی معدنی

مقطع تحصیلی: فوق لیسانس

تاریخ تصویب: ۱۳۸۸/۳/۳۱

تاریخ دفاع: ۱۳۸۸/۱۱/۱۹

تعداد صفحات: ۱۳۲

چکیده

در این پروژه شش ترکیب جدید $[Ar_3PCH_2COR]_2[M_2Cl_{10}]$ ($M = Ti, Zr, Hf$) از واکنش تیتانیم (IV)، زیرکونیوم (IV) و هافنیم (IV) با ۱- (۴- برمو فنیل)-۲- (تری پاراتولیل فسفانیلیدن) اتانول و کربنزیل اکسی متیلن تری پاراتولیل فسفوران سنتز شد و توسط ^{13}C NMR، ^{31}P NMR، 1H NMR و آنالیز عنصری شناسایی گردیدند.

همچنین هفت کمپلکس جدید دیگر با یونهای فلزی جیوه (II)، کادمیوم (II)، نقره (I) و پالادیوم (II) با تعدادی از ایلیدهای فسفردار تهیه و از طریق تکنیکهای اسپکتروسکوپی ^{13}C ، 1H NMR، ^{31}P NMR و IR، آنالیز عنصری مورد شناسایی قرار گرفتند. کمپلکسهای حاصل عبارتند از:

- | | |
|--|---|
| 1) $[C_{29}H_{27}BrOP]_2[Zr_2Cl_{10}]$ | 8) $[C_{27}H_{23}OP.Hg(NO_3)_2]_n$ |
| 2) $[C_{29}H_{27}BrOP]_2[Ti_2Cl_{10}]$ | 9) $[C_{27}H_{23}OP.CdCl_2]_2$ |
| 3) $[C_{29}H_{27}BrOP]_2[Hf_2Cl_{10}]$ | 10) $[C_{27}H_{23}OP.Cd(NO_3)_2]_n$ |
| 4) $[C_{30}H_{30}O_2P]_2[Zr_2Cl_{10}]$ | 11) $[Ag(C_{27}H_{23}OP)_2]^+NO_3^-$ |
| 5) $[C_{30}H_{30}O_2P]_2[Ti_2Cl_{10}]$ | 12) $[Ag(C_{26}H_{20}NO_3P)_2]^+NO_3^-$ |
| 6) $[C_{30}H_{30}O_2P]_2[Hf_2Cl_{10}]$ | 13) $[C_{26}H_{20}NO_3P.PdCl_2]_2$ |
| 7) $[C_{27}H_{23}OP.HgI_2]_2$ | |

واژه های کلیدی: زیرکونیوم، تیتانیم، هافنیم، جیوه، کادمیوم، نقره، پالادیوم، تری فنیل فسفین، تری پاراتولیل فسفین.

فصل اول: مقدمه و مروری بر تحقیقات انجام شده

- ۱-۱- آشنایی با جیوه، کادمیم، پالادیم، نقره و خواص آنها ۲
- ۲-۱- ایلید ۴
- ۳-۱- آسیل ایلیدها ۵
- ۴-۱- تقسیم‌بندی ایلیدها از لحاظ پایداری ۷
- ۵-۱- اهمیت مطالعه ایلیدهای فسفردار ۸
- ۶-۱- خصوصیات ایلیدهای فسفردار ۸
- ۷-۱- روش‌های تهیه ایلیدهای فسفردار ۱۰
- ۱-۷-۱- تهیه فسفونیم ایلیدها از واکنش آلکیل هالیدها ۱۰
- ۲-۷-۱- تهیه فسفونیم ایلید با استفاده از کاربین ۱۱
- ۳-۷-۱- تهیه فسفونیم ایلیدها با افزایش به بنزاین ۱۱
- ۴-۷-۱- تهیه فسفونیم ایلیدها به کمک فسفین آزین‌ها ۱۲
- ۵-۷-۱- تهیه فسفونیم ایلیدها از طریق افزایش به اولفین‌ها و آلکین‌ها ۱۲
- ۶-۷-۱- تهیه فسفونیم ایلیدها با استفاده از واکنش تری‌فنیل فسفین، دی‌متیل استیلن
دی‌کربوکسیلات و آمیدها ۱۳
- ۸-۱- اهمیت مطالعه کمپلکس‌های آسیل ایلید ۱۵
- ۹-۱- روش‌های اتصال ایلیدهای پایدار کربونیلی با فلزهای واسطه ۱۶
- ۱-۹-۱- اتصال از طریق کربن متین: ۱۸
- ۱-۱-۹-۱- کوئوردینه شدن با فلزات نیکل، مولیبدن و تنگستن ۱۸
- ۲-۱-۹-۱- کوئوردینه شدن با فلزات طلا و نقره ۱۹
- ۳-۱-۹-۱- کوئوردینه شدن با فلزات رودیم و روتینم ۲۰

۲۱	۴-۱-۹-۱- کوئوردینه شدن با فلزات آهن، جیوه و کبالت
۲۳	۵-۱-۹-۱- کوئوردینه شدن با فلزات پلاتین و پالادیم
۲۳	الف) اتصال از طریق کربن ایلید
۲۵	ب) ارتوفلزار شدن
۲۸	ج) سیستم‌های کی‌لیت دهنده
۳۱	۲-۹-۱- اتصال از طریق اکسیژن کربونیل
۳۵	۳-۹-۱- اتصال یونی بین نمک‌های فسفونیم حاصل از ایلیدها و نمک‌های فلزی
۳۶	۱۰-۱- مروری بر واکنش‌های تیتانیم، زیرکونیم و هافنیم
۳۸	۱۱-۱- تشکیل کلاستر

فصل دوم: کارهای تجربی

۴۰	۱-۲- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها
۴۰	۲-۲- خشک کردن حلال‌ها
۴۰	۱-۲-۲- خشک کردن کلروفرم
۴۰	۲-۲-۲- خشک کردن دی‌اتیل‌اتر
۴۱	۳-۲-۲- خشک کردن دی‌کلرومتان
۴۱	۴-۲-۲- خشک کردن THF
۴۱	۵-۲-۲- خشک کردن استونیتریل
۴۱	۳-۲- سنتز لیگاندها
۴۱	۱-۳-۲- سنتز لیگاند ۱- (۴- برموفنیل)-۲- (تری‌پاراتولیل فسفانیلیدن) اتانول
۴۲	۲-۳-۲- سنتز لیگاند کربنزیل اکسی متیلن تری‌پارا تولیل فسفوران
۴۳	۳-۳-۲- سنتز لیگاند ۱- (۴- متیل فنیل)-۲- (تری فنیل فسفانیلیدن) اتانول

- ۴۳ سنتر لیگاندها ۱- (۴-نیترو فنیل)-۲- (تری فنیل فسفانیلیدن) اتانول ۴۳
- ۴۴ سنتر کمپلکس های ۱- (۴- برمو فنیل)-۲- (تری پاراتولیل فسفانیلیدن) اتانول ۴۴
- ۴۴ سنتر کمپلکس $[C_{29}H_{27}BrOP]_2[Zr_2Cl_{10}]$ ۴۴
- ۴۵ سنتر کمپلکس $[C_{29}H_{27}BrOP]_2[Ti_2Cl_{10}]$ ۴۵
- ۴۵ سنتر کمپلکس $[C_{29}H_{27}BrOP]_2[Hf_2Cl_{10}]$ ۴۵
- ۴۶ سنتر کمپلکس های کربنزیل اکسی متیلن تری پاراتولیل فسفوران ۴۶
- ۴۶ سنتر کمپلکس $[C_{30}H_{30}O_2P]_2[Zr_2Cl_{10}]$ ۴۶
- ۴۷ سنتر کمپلکس $[C_{30}H_{30}O_2P]_2[Ti_2Cl_{10}]$ ۴۷
- ۴۸ سنتر کمپلکس $[C_{30}H_{30}O_2P]_2[Hf_2Cl_{10}]$ ۴۸
- ۴۸ سنتر کمپلکس هایی از جیوه (II) ۴۸
- ۴۸ سنتر کمپلکس $[CH_3C_6H_4COCHPh_3.HgI_2]_2$ ۴۸
- ۴۹ سنتر کمپلکس $[PPh_3CHCOC_7H_7.Hg(NO_3)_2]_n$ ۴۹
- ۵۰ سنتر کمپلکس هایی از نقره (I) ۵۰
- ۵۰ سنتر کمپلکس $[Ag(CH_3C_6H_4COCHPh_3)_2]^+NO_3^-$ ۵۰
- ۵۱ سنتر کمپلکس $[Ag(NO_2C_6H_4COCHPh_3)_2]^+NO_3^-$ ۵۱
- ۵۱ سنتر کمپلکس هایی از کادمیوم ۵۱
- ۵۱ سنتر کمپلکس $[CH_3C_6H_4COCHPh_3.CdCl_2]_2$ ۵۱
- ۵۲ سنتر کمپلکس $[PPh_3CHCOC_7H_7.Cd(NO_3)_2]_n$ ۵۲
- ۵۳ سنتر کمپلکس پالادیوم دو هسته ای $[NO_2C_6H_4COCHPh_3.PdCl_2]_2$ ۵۳

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- ۵۵ ۱-۳- مقدمه: ۵۵

۵۷	۲-۳- سنتز کمپلکس های ۱- (۴- برموفنیل)-۲- (تری پاراتولیل فسفانیلیدن) اتانون	۵۷
۵۷	۱-۲-۳- سنتز کمپلکس (A) $[C_{29}H_{27}BrOP]_2 [Zr_2Cl_{10}]$	۵۷
۵۹	۲-۲-۳- سنتز کمپلکس (B) $[C_{29}H_{27}BrOP]_2 [Ti_2Cl_{10}]$	۵۹
۶۲	۳-۲-۳- سنتز کمپلکس (C) $[C_{29}H_{27}BrOP]_2 [Hf_2Cl_{10}]$	۶۲
۶۴	۳-۳- سنتز کمپلکس های کربنزیل اکسی متیلن تری پاراتولیل فسفوران	۶۴
۶۴	۱-۳-۳- سنتز کمپلکس (D) $[C_{30}H_{30}O_2P]_2 [Zr_2Cl_{10}]$	۶۴
۶۷	۲-۳-۳- سنتز کمپلکس (E) $[C_{30}H_{30}O_2P]_2 [Ti_2Cl_{10}]$	۶۷
۷۰	۳-۳-۳- سنتز کمپلکس (F) $[C_{30}H_{30}O_2P]_2 [Hf_2Cl_{10}]$	۷۰
۷۳	۴-۳- سنتز کمپلکس هایی از جیوه (II)	۷۳
۷۳	۱-۴-۳- سنتز کمپلکس (G) $[CH_3C_6H_4COCHPPH_3.HgI_2]_2$	۷۳
۷۶	۲-۴-۳- سنتز کمپلکس (H) $[PPh_3CHCOC_7H_7.Hg(NO_3)_2]_n$	۷۶
۸۰	۵-۳- سنتز کمپلکس هایی از نقره (I)	۸۰
۸۰	۱-۵-۳- سنتز کمپلکس (I) $[Ag(CH_3C_6H_4COCHPPH_3)_2]^+ NO_3^-$	۸۰
۸۳	۲-۵-۳- سنتز کمپلکس (J) $[Ag(NO_2C_6H_4COCHPPH_3)_2]^+ NO_3^-$	۸۳
۸۶	۶-۳- سنتز کمپلکس هایی از کادمیوم	۸۶
۸۶	۱-۶-۳- سنتز کمپلکس (K) $[CH_3C_6H_4COCHPPH_3.CdCl_2]_2$	۸۶
۹۰	۲-۶-۳- سنتز کمپلکس (L) $[PPh_3CHCOC_7H_7.Cd(NO_3)_2]_n$	۹۰
۹۳	۷-۳- سنتز کمپلکس پالادیوم دو هسته ای (M) $[NO_2C_6H_4COCHPPH_3.PdCl_2]_2$	۹۳
۹۶	۸-۳- بحث و بررسی نتایج	۹۶
۹۸	پیوست	۹۸
۱۲۵	منابع	۱۲۵

جدول (۱-۱) - مقایسه فرکانس کششی گروه کربونیل ایلیدها با ترکیبات کربونیل دار متناظر	۶
جدول (۲-۱) - داده های ^{31}P NMR دو ایلید پایدار شده و نمک فسفونیم مربوطه	۶
جدول (۳-۱) - عدد موجی $\text{C}=\text{O}$ در ایلید و کمپلکس های رودیم آن.....	۲۰
جدول (۴-۱) - داده های ^1H NMR و ^{31}P NMR رودیم و روتنیم.....	۲۱
جدول (۱-۳) - آنالیز عنصری ترکیب A.....	۵۷
جدول (۲-۳) - داده های ^1H NMR ترکیب A در حلال DMSO در دمای اتاق	۵۸
جدول (۳-۳) - داده های ^{13}C NMR ترکیب A در حلال DMSO در دمای اتاق.....	۵۹
جدول (۴-۳) - آنالیز عنصری ترکیب B.....	۶۰
جدول (۵-۳) - داده های ^1H NMR ترکیب B در حلال DMSO در دمای اتاق	۶۰
جدول (۶-۳) - داده های ^{13}C NMR ترکیب B در حلال DMSO در دمای اتاق	۶۱
جدول (۷-۳) - آنالیز عنصری ترکیب C.....	۶۲
جدول (۸-۳) - داده های ^1H NMR ترکیب C در حلال DMSO در دمای اتاق	۶۳
جدول (۹-۳) - داده های ^{13}C NMR ترکیب C در حلال DMSO در دمای اتاق	۶۴
جدول (۱۰-۳) - آنالیز عنصری ترکیب D.....	۶۵
جدول (۱۱-۳) - داده های ^1H NMR ترکیب D در حلال DMSO در دمای اتاق	۶۶
جدول (۱۲-۳) - داده های ^{13}C NMR ترکیب D در حلال DMSO در دمای اتاق	۶۷
جدول (۱۳-۳) - آنالیز عنصری ترکیب E.....	۶۸
جدول (۱۴-۳) - داده های ^1H NMR ترکیب E در حلال DMSO در دمای اتاق	۶۸
جدول (۱۵-۳) - داده های ^{13}C NMR ترکیب E در حلال DMSO در دمای اتاق	۶۹
جدول (۱۶-۳) - آنالیز عنصری ترکیب F.....	۷۰
جدول (۱۷-۳) - داده های ^1H NMR ترکیب F در حلال DMSO در دمای اتاق	۷۱

جدول (۳-۱۸) - داده‌های ^{13}C NMR ترکیب F در حلال DMSO در دمای اتاق	۷۲
جدول (۳-۱۹) - کمپلکس‌های $[\text{Salt}]_2[\text{M}_2\text{Cl}_{10}]$ سنتز شده	۷۳
جدول (۳-۲۰) - آنالیز عنصری ترکیب G	۷۴
جدول (۳-۲۱) - داده‌های ^1H NMR ترکیب G در حلال DMSO در دمای اتاق	۷۴
جدول (۳-۲۲) - داده‌های ^{13}C NMR ترکیب G در حلال DMSO در دمای اتاق	۷۵
جدول (۳-۲۳) - کمپلکس‌های $[\text{L.HgI}_2]_2$ سنتز شده	۷۶
جدول (۳-۲۴) - آنالیز عنصری ترکیب H	۷۷
جدول (۳-۲۵) - داده‌های ^1H NMR ترکیب H در حلال DMSO در دمای اتاق	۷۸
جدول (۳-۲۶) - داده‌های ^{13}C NMR ترکیب H در حلال DMSO در دمای اتاق	۷۹
جدول (۳-۲۷) - کمپلکس‌های $[\text{L.Hg}(\text{NO}_3)_2]_n$ سنتز شده	۸۰
جدول (۳-۲۸) - آنالیز عنصری ترکیب I	۸۱
جدول (۳-۲۹) - داده‌های ^1H NMR ترکیب I در حلال CDCl_3 در دمای اتاق	۸۱
جدول (۳-۳۰) - داده‌های ^{13}C NMR ترکیب I در حلال CDCl_3 در دمای اتاق	۸۲
جدول (۳-۳۱) - آنالیز عنصری ترکیب J	۸۳
جدول (۳-۳۲) - داده‌های ^1H NMR ترکیب J در حلال CDCl_3 در دمای اتاق	۸۴
جدول (۳-۳۳) - داده‌های ^{13}C NMR ترکیب J در حلال CDCl_3 در دمای اتاق	۸۵
جدول (۳-۳۴) - کمپلکس‌های $[\text{Ag}(\text{L})_2]\text{NO}_3$ سنتز شده	۸۶
جدول (۳-۳۵) - آنالیز عنصری ترکیب K	۸۷
جدول (۳-۳۶) - داده‌های ^1H NMR ترکیب K در حلال DMSO در دمای اتاق	۸۸
جدول (۳-۳۷) - داده‌های ^{13}C NMR ترکیب K در حلال DMSO در دمای اتاق	۸۹
جدول (۳-۳۸) - کمپلکس‌های $[\text{L.CdCl}_2]_2$ سنتز شده	۹۰

جدول (۳-۳۹) - آنالیز عنصری ترکیب L	۹۱
جدول (۳-۴۰) - داده‌های $^1\text{H NMR}$ ترکیب L در حلال DMSO در دمای اتاق	۹۱
جدول (۳-۴۱) - داده‌های $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب L در حلال DMSO در دمای اتاق	۹۲
جدول (۳-۴۲) - کمپلکس‌های $[\text{L.Cd}(\text{NO}_3)_2]_n$ سنتز شده	۹۳
جدول (۳-۴۳) - آنالیز عنصری ترکیب M	۹۴
جدول (۳-۴۴) - داده‌های $^1\text{H NMR}$ ترکیب M در حلال CDCl_3 در دمای اتاق	۹۴
جدول (۳-۴۵) - داده‌های $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب M در حلال DMSO در دمای اتاق	۹۵
جدول (۳-۴۶) - کمپلکس‌های $[\text{L.PdCl}_2]_2$ سنتز شده	۹۵

- شکل (۱-۱) - مشارکت ساختارهای یونی آسیل ایلیدها از روی داده‌های گشتاور دوقطبی ۷
- شکل (۲-۱) - تقسیم‌بندی ایلیدها از لحاظ پایداری ۸
- شکل (۳-۱) - کئوردینه شدن کربن ایلید به فلز ۱۶
- شکل (۴-۱) - کئوردینه شدن کربن به همراه ارتو فلزدار شدن ۱۷
- شکل (۵-۱) - کئوردینه شدن اکسیژن ایلید به فلز ۱۷
- شکل (۶-۱) - اتصال یونی بین نمک‌های فسفونیم و نمک‌های فلزی ۱۷
- شکل (۷-۱) - کئوردینه شدن کربن به همراه تشکیل پل بین دو هسته فلز ۱۷
- شکل (۸-۱) - ساختار کمپلکس‌های طلا و نقره ۱۹
- شکل (۹-۱) - برهم کنش هترو اتم ایلید با هالوژن‌ها ۲۸
- شکل (۱۰-۱) - ساختار کریستال $TiCl_4(BPPY-O)(THF)$ ۳۳
- شکل (۱۱-۱) - ساختار کریستال زیرکونیم و هافنیم با دی متیل سولفو کسید ۳۷
- شکل (۱-۳) - شمای کلی واکنش ۵۶
- شکل (۲-۳) - ساختار پیشنهادی ترکیب A ۵۷
- شکل (۳-۳) - ساختار پیشنهادی ترکیب B ۶۰
- شکل (۴-۳) - ساختار پیشنهادی ترکیب C ۶۲
- شکل (۵-۳) - ساختار پیشنهادی ترکیب D ۶۵
- شکل (۶-۳) - ساختار پیشنهادی ترکیب E ۶۸
- شکل (۷-۳) - ساختار پیشنهادی ترکیب F ۷۰
- شکل (۸-۳) - ساختار پیشنهادی ترکیب G ۷۳
- شکل (۹-۳) - ساختار پیشنهادی ترکیب H ۷۷
- شکل (۱۰-۳) - بررسی ^{31}P NMR کمپلکس E در دماهای $25^{\circ}C$ و $55^{\circ}C$ ۷۸
- شکل (۱۱-۳) - ساختار پیشنهادی ترکیب I ۸۱
- شکل (۱۲-۳) - ساختار پیشنهادی ترکیب J ۸۳

شکل (۳-۱۳) - ساختار پیشنهادی ترکیب K	۸۷
شکل (۳-۱۴) - ساختار پیشنهادی ترکیب L	۹۰
شکل (۳-۱۵) - ساختار پیشنهادی ترکیب M	۹۳

طیف (۱) - طیف FT-IR ترکیب (A).....	۹۸
طیف (۲) - طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب (A) در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق.....	۹۸
طیف (۳) - طیف $^{31}\text{P NMR}$ ترکیب (A) در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق.....	۹۹
طیف (۴) - طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب (A) در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق.....	۹۹
طیف (۵) - طیف FT-IR ترکیب (B).....	۱۰۰
طیف (۶) - طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب (B) در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق.....	۱۰۰
طیف (۷) - طیف $^{31}\text{P NMR}$ ترکیب (B) در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق.....	۱۰۱
طیف (۸) - طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب (B) در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق.....	۱۰۱
طیف (۹) - طیف FT-IR ترکیب (C).....	۱۰۲
طیف (۱۰) - طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب (C) در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق.....	۱۰۲
طیف (۱۱) - طیف $^{31}\text{P NMR}$ ترکیب (C) در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق.....	۱۰۳
طیف (۱۲) - طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب (C) در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق.....	۱۰۳
طیف (۱۳) - طیف FT-IR ترکیب (D).....	۱۰۴
طیف (۱۴) - طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب (D) در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق.....	۱۰۴
طیف (۱۵) - طیف $^{31}\text{P NMR}$ ترکیب (D) در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق.....	۱۰۵
طیف (۱۶) - طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب (D) در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق.....	۱۰۵
طیف (۱۷) - طیف FT-IR ترکیب (E).....	۱۰۶
طیف (۱۸) - طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب (E) در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق.....	۱۰۶
طیف (۱۹) - طیف $^{31}\text{P NMR}$ ترکیب (E) در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق.....	۱۰۷
طیف (۲۰) - طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب (E) در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق.....	۱۰۷
طیف (۲۱) - طیف FT-IR ترکیب (F).....	۱۰۸
طیف (۲۲) - طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب (F) در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق.....	۱۰۸

طیف (۲۳) - طیف ^{31}P NMR ترکیب (F) در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق	۱۰۹
طیف (۲۴) - طیف ^{13}C NMR ترکیب (F) در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق	۱۰۹
طیف (۲۵) - طیف FT-IR ترکیب (G)	۱۱۰
طیف (۲۶) - طیف ^1H NMR ترکیب (G) در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق	۱۱۰
طیف (۲۷) - طیف ^{31}P NMR ترکیب (G) در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق	۱۱۱
طیف (۲۸) - طیف ^{13}C NMR ترکیب (G) در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق	۱۱۱
طیف (۲۹) - طیف FT-IR ترکیب (H)	۱۱۲
طیف (۳۰) - طیف ^1H NMR ترکیب (H) در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق	۱۱۲
طیف (۳۱) - طیف ^{31}P NMR ترکیب (H) در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق	۱۱۳
طیف (۳۲) - طیف ^{13}C NMR ترکیب (H) در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق	۱۱۳
طیف (۳۳) - طیف FT-IR ترکیب (I)	۱۱۴
طیف (۳۴) - طیف ^1H NMR ترکیب (I) در حلال CDCl_3 در دمای اتاق	۱۱۴
طیف (۳۵) - طیف ^{31}P NMR ترکیب (I) در حلال CDCl_3 در دمای اتاق	۱۱۵
طیف (۳۶) - طیف ^{13}C NMR ترکیب (I) در حلال CDCl_3 در دمای اتاق	۱۱۵
طیف (۳۷) - طیف FT-IR ترکیب (J)	۱۱۶
طیف (۳۸) - طیف ^1H NMR ترکیب (J) در حلال CDCl_3 در دمای اتاق	۱۱۶
طیف (۳۹) - طیف ^{31}P NMR ترکیب (J) در حلال CDCl_3 در دمای اتاق	۱۱۷
طیف (۴۰) - طیف ^{13}C NMR ترکیب (J) در حلال CDCl_3 در دمای اتاق	۱۱۷
طیف (۴۱) - طیف FT-IR ترکیب (K)	۱۱۸
طیف (۴۲) - طیف ^1H NMR ترکیب (K) در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق	۱۱۸
طیف (۴۳) - طیف ^{31}P NMR ترکیب (K) در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق	۱۱۹
طیف (۴۴) - طیف ^{13}C NMR ترکیب (K) در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق	۱۱۹

طیف (۴۵) - طیف FT-IR ترکیب (L)	۱۲۰
طیف (۴۶) - طیف ^1H NMR ترکیب (L) در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق	۱۲۰
طیف (۴۷) - طیف ^{31}P NMR ترکیب (L) در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق	۱۲۱
طیف (۴۸) - طیف ^{13}C NMR ترکیب (L) در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق	۱۲۱
طیف (۴۹) - طیف FT-IR ترکیب (M)	۱۲۲
طیف (۵۰) - طیف ^1H NMR ترکیب (M) در حلال CDCl_3 در دمای اتاق	۱۲۲
طیف (۵۱) - طیف ^{31}P NMR ترکیب (M) در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق	۱۲۳
طیف (۵۲) - طیف ^{13}C NMR ترکیب (M) در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق	۱۲۳

مقدمه

ایلیدهای فسفردار، کربانیون‌های پایدار هستند که در آنها گروه فسفونیم به طور مستقیم به کربن آنیونی وصل شده است و به صورت (آلکیل، آریل، $R, R', R'' = H$) $R_3P=CR'R''$ می‌باشند. هر قدر ایلید از طریق کربانیون پایدارتر شود، فعالیت آن کمتر خواهد شد. فسفونیم ایلیدها اغلب رنگین هستند و گشتاور دو قطبی برخی از آنها دلیل بر دو قطبی بودن آنهاست. 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. از طرفی رفتار انحلال پذیری آنها مشابه ترکیبات کووالان می‌باشد. 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 اگر چه 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 هر چه ایلید از طریق نامستقر بودن بار منفی پایدارتر شود فعالیت آن کم‌تر شده، این پدیده در واکنش‌های آلی به عنوان هسته-خواه و در واکنش‌های آلی-فلزی به عنوان باز لوئیس به چشم می‌خورد. ایلیدها معمولاً در حلال‌های 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 فسفونیم 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 عمده‌ای در پایداری پیوند (M-C) ایفا می‌کند.

در این پروژه هدف تهیه کمپلکس‌های جدید تیتانیوم (IV)، زیرکونیوم (IV)، هافنیم (IV)، پالادیم (II)، کادمیوم (II)، جیوه (II) و نقره (I) با تعدادی از ایلیدهای فسفردار می‌باشد. ایلیدهای فسفردار طی دو مرحله از الکیل هالید سنتز شدند و در نهایت با استفاده از هالیدهای جیوه، نیترات نقره و کلریدهای پالادیم، کادمیوم، تیتانیوم، زیرکونیوم و هافنیوم کمپلکس‌های نهایی سنتز شدند. برای بررسی واکنش‌های 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 پالادیم، کادمیوم، جیوه، نقره، معرفی ایلیدها و آسیل ایلیدها، فعالیت و واکنش‌دهی آسیل ایلیدها و نوع اتصال آنها به فلزات واسطه، معرفی ایلیدهای فسفردار، تقسیم بندی ایلیدها از لحاظ پایداری، اهمیت مطالعه ایلیدهای فسفردار، و مروری بر تحقیقات انجام شده در زمینه پروژه، واکنش‌های تیتانیوم (IV)، زیرکونیوم (IV) و هافنیم (IV) بحث شده است.

فصل دوم، در مورد کارهای تجربی شامل خشک کردن حلال‌ها، سنتز کمپلکس‌ها و لیگاندها، بحث شده است.

فصل سوم، شامل بررسی طیف‌های ^{31}P NMR، ^1H NMR، ^{13}C NMR، FT-IR و میکروآنالیز به دست آمده از ترکیبات سنتز شده و نتیجه‌گیری از این اطلاعات می‌باشد.