

به نام یکتای، مستی
بخش



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

سنتز، شناسایی و کاربرد کاتالیستی کمپلکس‌های ارتو پالادیت
۴-نیترو بنزوئیل متیلن تری فنیل فسفوران

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی معدنی

مینا سلیمیان

استاد راهنما

دکتر کاظم کریمی

۱۳۸۹



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی خانم مینا سلیمیان

تحت عنوان

سنتز، شناسایی و کاربرد کاتالیستی کمپلکس‌های ارتوپالادیت

۴- نیترو بنزوئیل متیلن تری فنیل فسفوران

در تاریخ ۱۳۸۹/۱۰/۱۴ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

۱- استاد راهنمای پایان نامه

دکتر کاظم کرمی

۲- استاد مشاور

پروفسور شادپور ملک پور

۳- استاد داور

پروفسور شهرام تنگستانی نژاد

۴- استاد داور

دکتر حسن حدادزاده

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

پروفسور بیژن نجفی

سپاس خدای را بر آنچه از وجود مبارکش به ما شناسانده.

بر دستان پر مهر دو الگوی ایثار و مهربانی، پدر و مادر دلسوز و مهربانم، بوسه می‌زنم که همواره وجودشان چون مشعلی فروزان روشن کننده مسیر زندگیم بوده است و بی شک گذراندن این دوره بدون پشتیبانی، همراهی، تشویق و کمک‌های بی‌شائبه شان امکان پذیر نبود.

از استاد راهنمای بزرگوایم جناب آقای دکتر کرمی که در این مدت نه فقط در حکم یک استاد بلکه همانند پدری دلسوز و مهربان همواره از رهنمودهای ایشان بهره مند بودم، ممنون و سپاسگذارم.

از استاد محترم جناب آقای **پروفسور ملک‌پور** که زحمت مشاوره این پایان نامه را به عهده گرفتند صمیمانه تشکر و قدر دانی می‌کنم.

از اساتید خویم جناب آقای دکتر **حدادزاده** و جناب آقای **پروفسور تتگستانی نژاد** که علاوه بر قبول زحمت مطالعه و داوری این پایان نامه، افتخار شاگردیشان را هم داشتم سپاس فراوان دارم.

از اساتید محترم دانشکده شیمی به خصوص جناب آقای **پروفسور امیر نصر**، جناب آقای دکتر **چینی فروشان**، جناب آقای **پروفسور نجفی** و جناب آقای دکتر **عبدالملکی** که افتخار شاگردیشان را داشتم، سپاسگذاری می‌کنم.

از همراهان دیروز و امروزم، خواهران مهربان و دلسوزم، **راضیه**، **نسیم** و **نیلوفر عزیز** که وجودشان گرمابخش لحظه لحظه زندگی‌ام بوده تشکر و قدردانی می‌کنم. یاد و خاطره دوستی، همفکری و همراهی دوستان خویم خانم‌ها **زهرا دهبانی**، **زهرا جان نثاری**، **آزاده آژنده**، **فرزانه برزوئی** و **مینا محمدی** و آقایان **ناصر رحیمی**، **خداداد ملک** و **مهدی جزستانی** را گرامی داشته، صمیمانه‌ترین سپاس‌ها را تقدیمشان نموده و بهترین‌ها را برایشان آرزومندم.

مینا سلیمیان

دی ماه ۱۳۸۹

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

به پاس محبت‌های بی‌دریغشان که هرگز
فروکش نمی‌کند.

اگر شایسته باشد...

تقدیم به

پدر و مادر عزیزم

و

خاله مهربانم

مهرانگیز

که نفسم با نفس شان گرم

و

قلبم با تپش قلبشان در تپش است

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
هشت	فهرست مطالب
۱	چکیده
	فصل اول: مقدمه و اصول بنیادی
۲	مقدمه
۲	۱-۱- برخی از خصوصیات عناصر واسطه
۳	۲-۱- قاعده‌ی ۱۸ الکترونی
۳	۱-۲-۱- چرا ۱۸ الکترون
۳	۳-۱- کمپلکس‌های مربع مسطح
۴	۱-۳-۱- شرایط تشکیل کمپلکس‌های مربع مسطح
۵	۴-۱- بررسی شیمی گروه VIII B (Pt و Pd، Ni)
۵	۵-۱- مروری بر حالت‌های اکسایش گروه VIII B
۵	۱-۵-۱- عدد اکسایش ۵+ و ۶+ (d^4 و d^5)
۵	۲-۵-۱- عدد اکسایش ۴+ (d^6)
۶	۳-۵-۱- عدد اکسایش ۳+ (d^7)
۶	۴-۵-۱- عدد اکسایش ۲+ (d^8)
۷	۶-۱- شیمی فسفین‌ها
۷	۱-۶-۱- ماهیت اوربیتال الکترون پذیرنده در لیگاند فسفین
۸	۲-۶-۱- پارامتر الکترونی تولمن وزاویه‌ی مخروط
۹	۷-۱- شیمی ایلید
۱۰	۱-۷-۱- ایلید فسفر
۱۰	۲-۷-۱- روش‌های سنتز ایلید فسفر
۱۱	۳-۷-۱- فسفر ایلیدهای پایدار شده
۱۲	۴-۷-۱- دو نمونه از کمپلکس‌هایی با لیگاند ایلید O- کوئوردینه
۱۴	۵-۷-۱- کمپلکس C- کوئوردینه
۱۵	۶-۷-۱- کوئوردینه شدن بیس ایلید پایدار به فلز
۱۶	۸-۱- ایزومری اتصال
۱۶	۱-۸-۱- عوامل فضایی و الکترونی کنترل کننده‌ی ایزومری اتصال

۱۷	۲-۸-۱- اثر همزیستی و ضد همزیستی
۱۸	۹-۱- ارتو متالیشن جهت دار شده (DOM)
۱۹	۱۰-۱- روش های ایجاد پیوند کربن-فلز واسطه
۲۱	۱۱-۱- فعال سازی پیوند C-H
۲۱	۱۲-۱- سیکلو متالیشن
۲۲	۱-۱۲-۱- روش های جداسازی پیوند C-H
۲۴	۲-۱۲-۱- سیکلو متالیشن کمپلکس های پالادیم (II)
۲۴	۳-۱۲-۱- مکانیسم سیکلو پالادیشن با استفاده از N,N-دی متیل بنزید آمین استخلاف دار
۲۵	۱۳-۱- سیکلو پالادیشن یک فرایند مکان گزین است
۲۶	۱-۱۳-۱- مقایسه ی کمپلکس اندو و اگزو با استفاده از محاسبات تئوری
۲۸	۲-۱۳-۱- اثرات حلال و دما بر روی جهت گیری ارتو پالادیشن
۲۹	۱۴-۱- ایلید پایدار شده به عنوان یک نوکلئوفیل
۳۱	۱۵-۱- کاتالیست
۳۱	۱-۱۵-۱- کمپلکس های فلزات واسطه به عنوان کاتالیست
۳۱	۲-۱۵-۱- واکنش کوپل سوزوکی
۳۲	۳-۱۵-۱- مکانیسم واکنش سوزوکی
۳۳	۱۶-۱- هدف پروژه

فصل دوم: بخش تجربی

۳۴	۱-۲- مواد و دستگاه های مورد استفاده
۳۵	۲-۲- سنتز لیگاند ها و کمپلکس ها
۳۵	۱-۲-۲- سنتز لیگاند ۴-نیترو بنزوئیل متیلن تری فیل فسفوران [NO ₂ BPPY]
۳۵	۱-۲-۲- الف- تشکیل نمک فسفونیوم
۳۵	۲-۲-۲- ب- پروتون زدایی
۳۶	۲-۲-۲- سنتز کمپلکس [Pd(NO ₂ BPPY)(μ-Cl) ₂]
۳۷	۳-۲-۲- سنتز کمپلکس [Pd(NO ₂ BPPY)(μ-Br) ₂]
۳۸	۴-۲-۲- سنتز کمپلکس [Pd(NO ₂ BPPY)(μ-I) ₂]
۳۸	۵-۲-۲- سنتز کمپلکس [Pd(Cl)(PPh ₃)(NO ₂ BPPY)]
۳۹	۶-۲-۲- سنتز کمپلکس [Pd(Br)(PPh ₃)(NO ₂ BPPY)]
۴۰	۷-۲-۲- سنتز کمپلکس [Pd(Cl)(NO ₂ BPPY)(2,4,6-Me ₃ Py)]
۴۱	۸-۲-۲- سنتز کمپلکس [Pd(Br)(NO ₂ BPPY)(2,4,6-Me ₃ Py)]
۴۲	۹-۲-۲- سنتز کمپلکس [Pd(OAc)(PPh ₃)(NO ₂ BPPY)]
۴۲	۱۰-۲-۲- سنتز کمپلکس [Pd(Br)(NO ₂ BPPY)(4-MePy)]
۴۳	۱۱-۲-۲- سنتز لیگاند ۴-فیل بنزوئیل متیلن تری فیل فسفوران [PhBPPY]
۴۳	۱۱-۲-۲- الف- تشکیل نمک فسفونیوم

۴۴ ۲-۲-۱۱-ب- پروتون زدایی
۴۴ [Pd(COD)Cl ₂] سنتز کمپلکس
۴۵ [PdCl ₂ {C ₈ H ₁₂ {CH(PPh ₃)COC ₆ H ₄ -Ph-4}}}] سنتز کمپلکس
۴۶ ۳-۲-واکنش کوپل سوزوکی

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

۴۷ ۱-۳-مقدمه
۴۷ ۲-۳-بررسی مشاهدات فیزیکی
۴۸ ۳-۳-بررسی طیف ارتعاشی لیگاندها و کمپلکس های سنتز شده
۴۹ ۱-۳-۳- طیف ارتعاشی لیگاند [NO ₂ BPPY] در حالت آزاد و کوئوردینه شده
۵۰ ۲-۳-۳- طیف ارتعاشی لیگاند [PhBPPY] در حالت آزاد و کوئوردینه شده
۵۰ ۴-۳-بررسی طیف های ¹ H NMR و ³¹ P [¹ H] NMR کمپلکس ها و لیگاندهای سنتز شده
۵۰ ۱-۴-۳- طیف ¹ H NMR ایلید [NO ₂ BPPY]
۵۱ ۲-۴-۳- طیف ³¹ P [¹ H] NMR ایلید [NO ₂ BPPY]
۵۱ ۳-۴-۳- طیف ¹ H NMR ایلید [PhBPPY]
۵۲ ۴-۴-۳- طیف ³¹ P [¹ H] NMR ایلید [PhBPPY]
۵۳ ۵-۴-۳- طیف ¹ H NMR کمپلکس [Pd(μ-Cl)(NO ₂ BPPY)] ₂
۵۳ ۶-۴-۳- طیف ³¹ P [¹ H] NMR کمپلکس [Pd(NO ₂ BPPY)(μ-Cl)] ₂
۵۳ ۷-۴-۳- طیف ¹ H NMR کمپلکس [Pd(μ-Br)(NO ₂ BPPY)] ₂
۵۳ ۸-۴-۳- طیف ³¹ P [¹ H] NMR کمپلکس [Pd(μ-Br)(NO ₂ BPPY)] ₂
۵۴ ۹-۴-۳- طیف ¹ H NMR کمپلکس [Pd(NO ₂ BPPY)(μ-I)] ₂
۵۴ ۱۰-۴-۳- طیف ³¹ P [¹ H] NMR کمپلکس [Pd(μ-I)(NO ₂ BPPY)] ₂
۵۴ ۱۱-۴-۳- طیف ¹ H NMR کمپلکس [Pd(Cl)(NO ₂ BPPY)(2,4,6-Me ₃ Py)]
۵۵ ۱۲-۴-۳- طیف ³¹ P [¹ H] NMR کمپلکس [Pd(Cl)(NO ₂ BPPY)(2,4,6-Me ₃ Py)]
۵۵ ۱۳-۴-۳- طیف ¹ H NMR کمپلکس [Pd(Br)(PPh ₃)(NO ₂ BPPY)]
۵۵ ۱۴-۴-۳- طیف ³¹ P [¹ H] NMR کمپلکس [Pd(Br)(PPh ₃)(NO ₂ BPPY)]
۵۶ ۱۵-۴-۳- طیف ¹ H NMR کمپلکس [Pd(Br)(NO ₂ BPPY)(2,4,6-Me ₃ Py)]
۵۶ ۱۶-۴-۳- طیف ³¹ P [¹ H] NMR کمپلکس [Pd(Br)(NO ₂ BPPY)(2,4,6-Me ₃ Py)]
۵۶ ۱۷-۴-۳- طیف ¹ H NMR کمپلکس [Pd(Cl)(PPh ₃)(NO ₂ BPPY)]
۵۶ ۱۸-۴-۳- طیف ³¹ P [¹ H] NMR کمپلکس [Pd(Cl)(PPh ₃)(NO ₂ BPPY)]
۵۷ ۱۹-۴-۳- طیف ¹ H NMR کمپلکس [Pd(OAc)(PPh ₃)(NO ₂ BPPY)]
۵۷ ۲۰-۴-۳- طیف ³¹ P [¹ H] NMR کمپلکس [Pd(OAc)(PPh ₃)(NO ₂ BPPY)]
۵۷ ۲۱-۴-۳- طیف ¹ H NMR کمپلکس [Pd(Br)(NO ₂ BPPY)(4-MePy)]
۵۸ ۲۲-۴-۳- طیف ³¹ P [¹ H] NMR کمپلکس [Pd(Br)(NO ₂ BPPY)(4-MePy)]
۵۸ ۲۳-۴-۳- طیف ³¹ P [¹ H] NMR و ¹ H NMR کمپلکس [PdCl ₂ {C ₈ H ₁₂ {CH(PPh ₃)COC ₆ H ₄ -Ph-4}}}]

۶۰	۳-۵- بررسی طیف الکترونی
۶۰	۳-۵-۱- طیف الکترونی لیگاند [NO ₂ BPPY]
۶۱	۳-۵-۲- طیف الکترونی کمپلکس [Pd(μ-I)(NO ₂ BPPY)] ₂
۶۲	۳-۵-۳- طیف الکترونی کمپلکس [Pd(Cl)(PPh ₃)(NO ₂ BPPY)]
۶۲	۳-۵-۴- طیف الکترونی کمپلکس [Pd(Br)(NO ₂ BPPY)(2,4,6-Me ₃ Py)]
۶۳	۳-۶- بررسی ساختار بلوری کمپلکس های سنتز شده
۶۳	۳-۶-۱- بررسی ساختار بلوری کمپلکس [Pd(Br)(NO ₂ BPPY)(4-MePy)]
۶۸	۳-۶-۲- بررسی ساختار بلوری کمپلکس [Pd(Br)(NO ₂ BPPY)(2,4,6-Me ₃ Py)]
۷۲	۳-۷- بررسی فعالیت کاتالیستی برخی از کمپلکس های سنتز شده در واکنش سوزوکی
۷۹	نتیجه گیری
۷۹	آینده نگری
۸۰	ضمیمه
۱۵۹	مراجع
۱۶۶	چکیده ی انگلیسی

چکیده:

در این پایان نامه، ایلید ۴- نیترو بنزوئیل متیلن تری فنیل فسفوران [NO₂BPPY] طی دو مرحله‌ی تشکیل نمک فسفونیوم و پروتون زدایی سنتز شد و در ادامه کمپلکس‌های ارتو متالیشن [Pd(μ-R)(NO₂BPPY)]₂ (R = Cl, Br, I) از واکنش Pd(OAc)₂ و ایلید نیترو همراه با رفلاکس در دی کلرو متان و سپس اضافه کردن نمک NaX (X = Cl, Br, I) بدست آمدند. از واکنش این کمپلکس‌های دو هسته‌ای سنتز شده با نوکلئوفیل‌های PPh₃, 4-picoline و 2,4,6-symcollidine کمپلکس‌های مونومری سیکلوپالادیشن سنتز و به کمک طیف سنجی-های FT-IR، NMR، UV-Vis و کریستالوگرافی اشعه‌ی X، شناسایی شدند و در نهایت کاربرد کاتالیستی بعضی از کمپلکس‌های سنتز شده در واکنش سوزوکی مورد بررسی قرار گرفتند. در بخش دیگری از کار، یک نمونه حمله‌ی نوکلئوفیلی توسط ایلید [PhBPPY] به اولفین ۵،۱-سیکلو اکتادی ان، نیز انجام شد طیف FT-IR کمپلکس‌های بدست آمده نشان می‌دهد که فرکانس کششی C=O در ایلیدهای کوئوردینه شده نسبت به ایلید آزاد به سمت فرکانس‌های بیشتر جابجا شده که نشانگر C-کوئوردینه بودن ایلید است و فرکانس کششی پیوند P-C بدلیل کاهش دانسیته بار به سمت فرکانس‌های کمتر جابجا شده است. هم چنین با بررسی طیف ¹H NMR تمامی کمپلکس‌های سنتز شده، جابجایی شیمیایی هیدروژن مربوط به CH ایلیدی بدلیل کوئوردینه شدن ایلید از طریق اتم کربن به فلز پالادیم و در نتیجه، کشیده شدن بار به سمت یون فلزی و کاهش دانسیته‌ی الکترونی روی حلقه‌های آروماتیک به سمت میدان پایین تر جابجا می‌شود. در طیف [¹H] P³¹ NMR این مونومرها نیز مشاهده‌ی یک دسته پیک، وجود یک ایزومری برای این کمپلکس‌ها را تایید می‌کند. در طیف [¹H] P³¹ NMR مونومرهای دارای لیگاند تری فنیل فسفین یک جابه‌جایی ۲ ppm به سمت میدان‌های پایین در پیک مربوط به فسفر حلقه‌ی ارتو پالادیت نسبت به ایلید آزاد مشاهده می‌گردد که به دلیل آروماتیسیتی جزئی حاصل از رزونانس اوربیتال‌های پر پالادیم و پیوندهای C=C و P=C است که در حلقه‌ی ارتو پالادیت ایجاد شده است. طیف ¹H NMR کمپلکس حاصل از حمله‌ی نوکلئوفیلی با ساختار [PdCl₂{C₈H₁₂{CH(PPh₃)C(O)C₆H₄-4-Ph}}] یک پیک در ناحیه‌ی ۲/۷۷ ppm نشان می‌دهد که مربوط به هیدروژن متصل به کربن لیگاند C₈H₁₂ متصل شده به فلز است که نسبت به سایر هیدروژن‌های این لیگاند در میدان پایین تری قرار گرفته است و این امر به خوبی اتصال به فلز و اثر القائی حاصل از آن را اثبات می‌کند. طیف UV-Vis ایلید [NO₂BPPY] وجود سه پیک را در ناحیه‌ی UV نشان می‌دهد که همگی مربوط به انتقالات درون لیگاندی هستند. در حالی که در طیف UV-Vis کمپلکس‌های سنتز شده تنها دو انتقال مشاهده می‌گردد که دلیل این امر به اتصال کربن ایلیدی به فلز و تبدیل پیوند P=C از دوگانه به یک گانه است. نتایج حاصل از بلور نگاری اشعه‌ی X نیز تشکیل کمپلکس‌های مربع مسطح انحراف یافته را به خوبی اثبات می‌کند. کاربرد کاتالیستی پنج مورد از کمپلکس‌ها نیز در واکنش سوزوکی مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور از سه آریل برمید برموزن، ۲-برمو بنزالدهید و ۴-برمو آنیسول استفاده گردید که راندمان بالاتر محصولات حاصل از بکاربردن آریل برمید ۲-برمو بنزالدهید تاثیر گروه الکترون کشنده بر فعالیت آریل برمید را آشکار می‌سازد. علاوه بر این، راندمان بالای محصولات در کلیه‌ی این واکنش‌ها گواه بر خاصیت کاتالیستی ویژه‌ی این کمپلکس‌ها است.

کلمات کلیدی: سیکلو پالادیشن، حلقه‌ی ارتو پالادیت، حمله‌ی نوکلئوفیلی، سیکلو اکتادی ان، فسفر ایلید، کوپل سوزوکی.

فصل اول

مقدمه و مباحث بنیادی

مقدمه:

تهیه و شناخت ترکیبات آلی فلزی، همواره توجه پژوهشگران شیمی معدنی را به خود معطوف داشته است. اهمیت مطالعه این ترکیبات به علت نقش برجسته‌ی آنها در زمینه‌های مختلف علمی از جمله شیمی تجزیه، سنتز ترکیبات آلی، فرایندهای کاتالیزوری در صنعت و نیز در فرایندهای زیستی است. شیمی کمپلکس‌های فلزات واسطه با لیگاندهایی نظیر ایلیدها، بواسطه‌ی کاربردشان به‌عنوان کاتالیست، امروزه از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. علاوه بر این، این دسته از لیگاندها در سنتز محصولات‌ی که از نظر بیولوژیکی و دارویی فعال هستند نیز به‌کار می‌روند [۴-۱]. در فصل اول این پایان‌نامه، ابتدا بحث مختصری در مورد برخی از خصوصیات عناصر واسطه و قاعده‌ی ۱۸ الکترونی می‌شود و سپس به بررسی اعداد اکسایش فلزات گروه VIII B، ایلیدها، شیمی فسفین‌ها و ارتو متالیشن ترکیبات آلی پرداخته می‌شود. در فصل دوم و سوم به ترتیب شرح مراحل تجربی و بحث و نتیجه‌گیری خواهد آمد.

۱-۱- برخی از خصوصیات عناصر واسطه:

تفاوت در ساختار الکترونی عناصر فلزات واسطه سبب بروز برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی بخصوص در این عناصر شده است. برخی از این خواص در زیر آمده است.

- ۱- تنوع در حالت اکسایش عناصر واسطه: که دلیل این امر به وجود اوربیتال‌های (s, p, d) با انرژی متفاوت برمی‌گردد.
- ۲- ایجاد کمپلکس: به علت اندازه‌ی کوچک و بالا بودن بار هسته و یا بار یونی عناصر واسطه، قادر به بر همکنش الکترواستاتیک قوی با مولکول‌ها یا یون‌های دارای زوج الکترون تنها هستند.
- ۳- رنگی بودن کمپلکس‌ها با این عناصر: به دلیل اینکه شکافتگی اوربیتال‌های d در کمپلکس‌های عناصر واسطه به گونه‌ای است که اختلاف انرژی بین سطوح در محدوده‌ی نور مرئی است لذا با جذب این انرژی ترکیبات رنگی دیده می‌شوند.
- ۴- خواص مغناطیسی: حرکت اوربیتالی و حرکت اسپینی الکترون باعث ایجاد ممان مغناطیسی شده که البته ممان مغناطیسی اتم در نهایت ناشی از ممان مغناطیسی الکترون‌های جفت نشده لایه‌والانس خود است.
- ۵- دارا بودن خواص کاتالیستی [۵].

۱-۲- قاعده ۱۸ الکترونی:

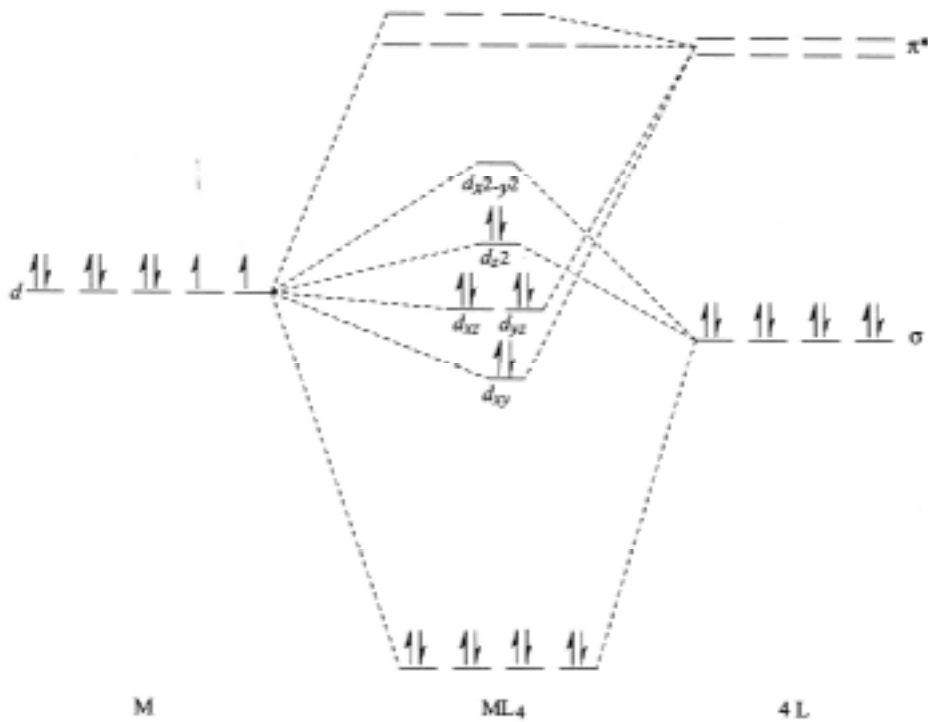
در شیمی آلی فلزی ساختار الکترونی بسیاری از ترکیبات عناصر واسطه بر اساس مجموع ۱۸ الکترون در روی فلز اتم مرکزی می‌باشد. قابل ذکر است که ترکیبات آلی فلزی بسیاری با وجود پایداری، از این قاعده پیروی نمی‌کنند. با این اوصاف، این قاعده خطوط راهنمای بسیار مفیدی را برای شیمی کمپلکس‌های آلی فلزی ارائه می‌دهد.

۱-۲-۱- چرا ۱۸ الکترون:

با یک استدلال ساده می‌توان دلیل وجود قاعده ۱۸ الکترونی را توضیح داد. همانطور که قاعده ۸ تایی، نماینده آرایش الکترونی کامل در لایه ظرفیتی (s^2p^6) است، بطور مشابه تعداد ۱۸- الکترون را می‌توان مطابق با پر شدن لایه‌ی ظرفیتی در فلزات واسطه $(s^2p^6d^{10})$ در نظر گرفت. لازم به ذکر است با اینکه این تشابه، روش مفیدی برای ارتباط دادن آرایش‌های الکترونی به نظریه الکترون‌های لایه ظرفیتی برای اتم‌ها می‌باشد، لیکن هیچ گونه توضیحی برای اینکه چرا کمپلکس‌های بسیاری از این قاعده پیروی نمی‌کنند، ارائه نمی‌دهد. بویژه آن که (EAN) نمی‌تواند بین انواع لیگاند (دهنده‌ی سیگما، پذیرنده پای و دهنده‌ی پای) تمایز قائل شود. متداولترین استثنا، شکل هندسی مربع مسطح است که در آن آرایش ۱۶- الکترونی پایدارتر است [۶].

۱-۳- کمپلکس‌های مربع مسطح:

کمپلکس‌های مربع مسطح به دلیل داشتن خاصیت کاتالیستی از اهمیت فوق العاده‌ای برخوردارند. برای اینکه بدانیم چرا کمپلکس‌های مربع مسطح ۱۶- الکترونی از پایداری ویژه‌ای برخوردارند بررسی اوربیتال مولکولی چنین کمپلکس‌هایی مفید است. برای نمونه نمودار اوربیتال مولکولی یک کمپلکس مربع مسطح به فرمول ML_4 (لیگاند دهنده سیگما و پذیرنده پای است) نشان داده شده است (شکل (۱-۱)). از متداولترین گونه‌های مربع مسطح ۱۶- الکترونی، فلزات با آرایش الکترونی لایه‌ی ظرفیت d^8 هستند. فلزاتی با حالت اکسایش +۲ (مانند: Ni^{2+} , Pt^{2+} و Pd^{2+}) و حالت اکسایش +۱ (مانند: Ir^{1+} و Rh^{1+}) کمپلکس‌های مربع مسطح، با بسیاری از لیگاندها دارند.



شکل (۱-۱): دیاگرام اوربیتال مولکولی یک کمپلکس مربع مسطح [۶].

۱-۳-۱- شرایط تشکیل کمپلکس های مربع مسطح :

الف- حجم لیگاندها: هر چه لیگاندهایی که در تشکیل کمپلکس شرکت دارند حجیم تر باشند و دافعه الکترواستاتیکی و واندروالس بین آنها بیشتر باشد، تمایل دارند که برای کاهش ممانعت فضایی و پایدار شدن سیستم در فاصله دورتری نسبت بهم قرار گیرند و از آنجایی که زاویه ی لیگاند-فلز-لیگاند در آرایش مربع مسطح ۹۰ درجه و در چهاروجهی ۱۰۹/۵ درجه است برای کاهش اثر ممانعت فضایی، کمپلکس چهاروجهی تشکیل می شود.

ب- فلز مرکزی: هر چقدر فلز بزرگتر و سنگین تر باشد بعلت ممانعت فضایی کمتر، با هالیدها نیز کمپلکس مربع مسطح تشکیل می دهد. برای نمونه کمپلکس $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ چهار وجهی و کمپلکس $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ مربع مسطح می-باشند.

ج- قدرت بازی لیگاند و بار موثر هسته اتم مرکزی: هر چقدر قدرت بازی لیگاند و بار موثر هسته ی اتم مرکزی بیشتر باشد، تمایل زیادتری برای تشکیل کمپلکس مربع مسطح دارد. برای مثال، آنیون Cl^- که باز ضعیفی است با کاتیون Pd^{2+} که بار موثر هسته زیادی دارد، کمپلکس مربعی ایجاد می کند و با Co^{2+} که بار موثر کمتری دارد، کمپلکس چهاروجهی تشکیل می دهد [۶ و ۷].

۴-۱- بررسی شیمی گروه VIII B (Pt, Pd, Ni):

برخی از خصوصیات فیزیکی این ۳ عنصر در جدول (۱-۱) نشان داده شده است.

جدول ۱-۱- برخی از خصوصیات فیزیکی سه عنصر نیکل، پالادیم و پلاتین [۶].

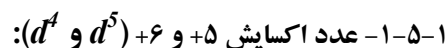
	Ni	Pd	Pt
d دانسیته (g/cm ³)	۸/۹	۱۲/۰۲	۲۱/۴۵
نقطه ذوب (°C)	۱۴۵۳	۱۵۵۲	۱۷۶۹
نقطه جوش (°C)	۲۷۳۲	۲۹۲۷	۳۸۰۰
شعاع کووالانسی (nm)	۰/۱۱۵	۰/۱۲۸	۰/۱۲۹
شعاع یونی (nm) M ²⁺	۰/۰۷۳	۰/۰۸۵	۰/۰۹۶

نیکل که تقریباً ۰/۱ درصد از عناصر پوسته‌ی زمین را تشکیل می‌دهد، معمولاً با سولفور و آرسنیک ترکیب شده و به همین دلیل معمولاً بصورت سولفید وجود دارد که پس از استخراج با حرارت کافی به اکسید نیکل تبدیل می‌شود و سپس بوسیله کربن کاهش داده می‌شود و نیکل فلزی به دست می‌آید.

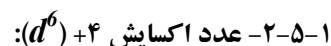
پالادیم با آرایش الکترونی (۴d¹⁰) و پلاتین با آرایش الکترونی (۵d⁹ ۶s¹) نیز بسیار کمیاب اند اما هر سه عنصر این گروه کاتالیست‌های بسیار موثری هستند. این فلزات نسبتاً غیر فعال اند و در برابر خوردگی هوا مقاوم اند که در مورد نیکل این مقاومت ناشی از تشکیل لایه‌ی اکسید شده‌ی آن می‌باشد [۶].

۵-۱- مروری بر حالت‌های اکسایش گروه VIII B

عدم تمایل فلزات آخر سری عناصر واسطه برای داشتن عدد اکسایش بالا و پایدار تر بودن حالت‌های اکسایش پایین تر در فلزات Pd و Pt هم دیده می‌شود.

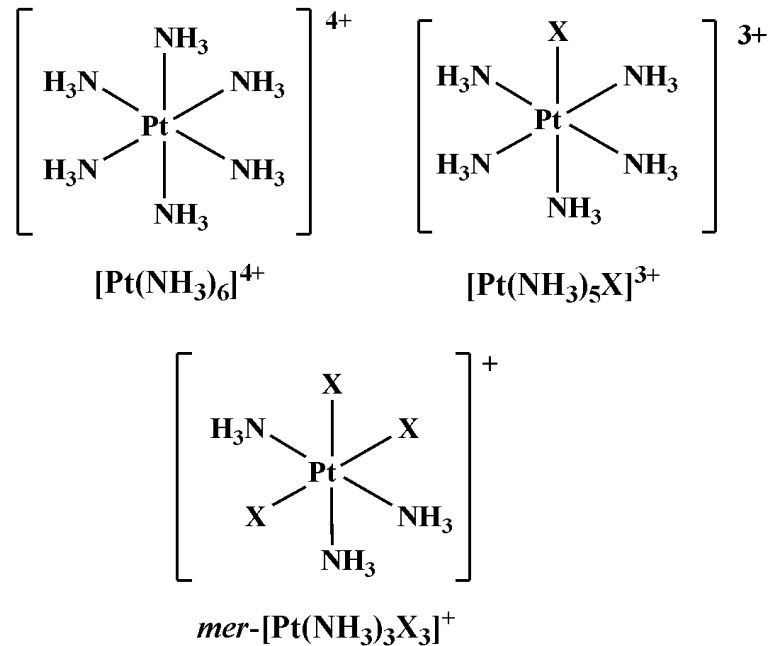


در این حالت اکسایش تنها دو نمونه‌ی کاملاً شناخته شده وجود دارد که عبارتند از PtF₅ و PtF₆.



همه‌ی ترکیبات در این عدد اکسایش دیامگنایس و هشت وجهی اند و از این رو کم اسپین^۱ اند. ترکیباتی از پالادیم با این عدد اکسایش به اکسید‌های هیدراته، سولفیدها و تعداد کمی از کمپلکس‌های هالید مانند [PdCl₆]²⁻ محدود می‌شوند. در مورد نیکل تعداد اندکی از کمپلکس‌های نیکل (IV) همانند K₂NiF₆ گزارش شده است. در

مورد پلاتین کمپلکس‌های زیادی با این عدد اکسایش وجود دارد که از نظر پایداری با کمپلکس‌های پلاتین (II) مشابه اند. کمپلکس‌های آمین و هالید پلاتین فراوان ترند. مانند: $[Pt(am)_6]^{4+}$ ، $[Pt(am)_5X]^{3+}$ و ... $[Pt(am)_5X]^{3+}$. اگر X برابر با کلر باشد، این کمپلکس‌ها پایداری قابل ملاحظه ای دارند. ساختار تعدادی از این کمپلکس‌ها در شکل (۲-۱) نشان داده شده است.



شکل (۲-۱): ساختار تعدادی از کمپلکس‌های Pt (IV) با لیگاندهای NH_3 و X [۸]

۱-۵-۳- عدد اکسایش $+3 (d^7)$:

تنها برای نیکل موارد محدودی از کمپلکس‌های با عدد اکسایش اتم مرکزی برابر با $+3$ گزارش شده است که از جمله این موارد K_3NiF_6 است. در مورد پالادیم ترکیبات خاصی که زمانی تصور می‌شد شامل پالادیم (III) باشند، بعد ها مشخص شد که شامل پالادیم (VI) و (II) هستند. بعنوان مثال، ماده‌ی بلورین سیاه رنگ $[\text{PdF}_6]^{2-}$ از این جمله است.

۱-۵-۴- عدد اکسایش $+2 (d^8)$:

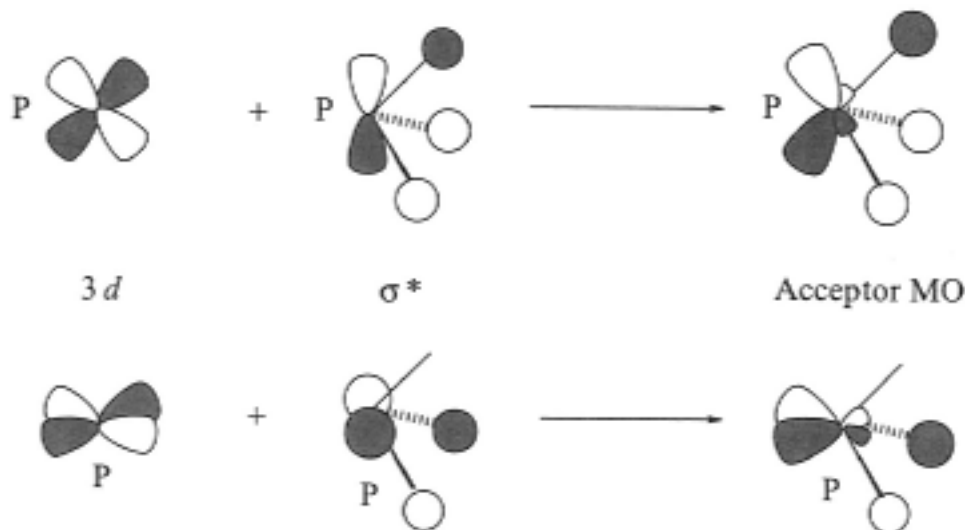
این تنها حالت اکسایشی است که برای هر سه عنصر مذکور پایدار است. Ni(II) با بسیاری از آنیون‌های رایج نمک‌های ساده‌ای تشکیل می‌دهد. بعنوان مثال، محلول‌های آبی نیکل که شامل یون‌های سبز رنگ هیدراته $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ است. همانطور که انتظار می‌رود، پایداری کمپلکس‌ها در این عدد اکسایش از بالا به پایین گروه افزایش می‌یابد. و دویون Pt(II) و Pd(II) بطور قابل ملاحظه ای تمایل به تشکیل کمپلکس‌های مربع مسطح دارند. این کمپلکس‌ها اغلب دیامغناطیس هستند [۸].

۱-۶- شیمی فسفین ها:

فسفین ها (PR_3) از جمله لیگاند های پر اهمیت به شمار می روند. زیرا که از معدود لیگاندهایی هستند که در آنها خواص فضایی و الکترونی لیگاند می تواند با تغییر ماهیت R، در یک روند سیستماتیک و قابل پیش بینی تغییر کند. همانند لیگاند NH_3 ، لیگاند فسفین نیز دارای زوج الکترون تنها بر روی اتم مرکزی است که می تواند آنرا به فلز بدهد. فسفین ها از جمله لیگاندهای دهنده سیگما و پذیرنده پای به شمار می روند، و ماهیت گروه R عامل تعیین کننده در دهنده یا پذیرنده بودن لیگاند فسفین است. در مورد لیگاند $P(CH_3)_3$ بواسطه ی گروه های الکترون دهنده ی متیل، یک لیگاند سیگما دهنده ی قوی و پای پذیر ضعیف به شمار می آید، از سوی دیگر لیگاند PF_3 به دلیل وجود اتم های الکترون گاتیو F یک لیگاند پای پذیر قوی به شمار می آید.

۱-۶-۱- ماهیت اوربیتال الکترون پذیرنده در لیگاند فسفین :

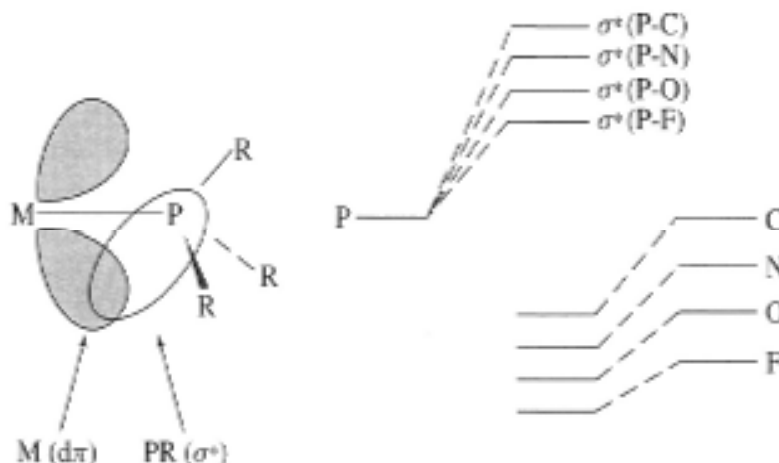
اوربیتال الکترون پذیر لیگاند فسفین تنها اوربیتال خالص $3d$ نیست، دو دیدگاه برای این موضوع وجود دارد. در دیدگاه اول اوربیتال پذیرنده الکترون، مخلوطی از اوربیتال $3d$ با اوربیتال سیگمای ضد پیوندی (σ^*) پیوند P-R است. که این اوربیتال پذیرنده الکترون از دو لپ تشکیل شده است که همانند اوربیتال $3d$ است ولی نسبت به پیوند P-R ضد پیوندی است (شکل (۱-۳)).



شکل (۱-۳): اوربیتال مولکولی پذیرنده الکترون در فسفین ها [۶].

در دیدگاه دوم اوربیتال سیگمای ضد پیوندی (σ^*) P-R به تنهایی نقش پذیرنده الکترون را ایفا می کند. در شکل (۱-۴) تصویر اوربیتال مولکولی فسفین ها نشان داده شده است، هر چقدر گروه R الکترون گاتیوتر شود، اوربیتالی که اتم R در پیوند با فسفر استفاده می کند، پایدارتر می شود. این ایجاب می کند که اوربیتال ضد پیوندی (σ^*) P-R هم پایدارتر شود و در همان موقع مشارکت (سهام) فسفر در اوربیتال ضد پیوندی (σ^*) افزایش می یابد و در نتیجه،

اندازه‌ی لپ (σ^*) که به سوی فلز است، افزایش می‌یابد. هر دوی این فاکتورها سبب می‌شود که اوربیتال (σ^*) برای پای برگشتی قابل دسترس‌تر شود و در نتیجه، ترتیب افزایش قدرت π برگشتی در لیگاند فسفین به صورت زیر افزایش می‌یابد:



شکل (۴-۱): مقایسه‌ی انرژی اوربیتال مولکولی فسفین با R های مختلف [۹].

۱-۶-۲- پارامتر الکترونی تولمن و زاویه‌ی مخروط:

اثر الکترونی لیگاند PR_3 با تعویض گروه R می‌تواند نشان داده شود. این اثر توسط تولمن به صورت کمی در آمد. تولمن در طی تحقیقاتش، فرکانس‌های ν کششی یک سری از کمپلکس‌ها از نوع $NiL(CO)_3$ که L شامل لیگاند‌های PR_3 مختلف است، را بررسی کرد. هر چه لیگاند فسفین دهنده‌ی (σ) قوی‌تری باشد، دانسیته‌ی الکترون را روی Ni افزایش می‌دهد و فلز این چگالی الکترون را بوسیله‌ی پیوند π برگشتی جبران می‌کند و در نتیجه، فرکانس کششی پیوند (CO) کم می‌شود. در شکل (۵-۱) این اثرات الکترونی نشان داده شده است. همانطور که در شکل (۵-۱) هم نمایان است اگر $L = PF_3$ باشد، فرکانس کششی پیوند CO بالاترین مقدار را دارد. جنبه‌ی مهم دیگر لیگاند PR_3 اندازه‌ی فضایی متنوع آن است که با تغییر R می‌تواند تغییر کند. تولمن برای کمی کردن این اثر زاویه‌ی مخروط را تعریف کرده است. این فاکتور در سینتیک واکنش‌ها بسیار مهم است و برای نمونه سرعت واکنش تفکیک لیگاند فسفین از فلز، به فضای اشغال شده بوسیله فسفین و ازدحام فضایی اطراف فلز بستگی دارد. برای توضیح این اثرات فضایی فسفین‌ها و سایر لیگاند‌ها، تولمن زاویه مخروطی θ را تعریف می‌کند (شکل (۶-۱)). برای نمونه هر چه که زاویه‌ی مخروط لیگاند بزرگتر باشد، تفکیک لیگاند سریع‌تر صورت می‌گیرد. در واقع قسمت مهم شیمی آلی فلزی شامل تغییرماهیت الکترونی و فضایی محیط لیگاند یک کمپلکس است که بوسیله‌ی آن خواص مورد نظر ایجاد می‌شوند. از جمله‌ی این خواص افزایش فعالیت یا گزینش پذیری در کاتالیزورهای هموزن، پیوند قابل برگشت به لیگاند و پایداری بالا است [۹، ۶].

