

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه شاهرود

دانشکده: شیمی

گروه: شیمی معدنی

پایان نامه کارشناسی ارشد

سنتز و شناسایی کمپلکس های آلی فلزی فسفر با عناصر واسطه و واکنش های

آن با تری فنیل فسفین و عامل کیلیت ساز

سهیلا شعبانلویی

اساتید راهنما:

دکتر بهرام بهرامیان

دکتر علیرضا دادرس

بهمن ۱۳۹۳

تقدیم به:

خدایی که آفرید

جهان را، انسان را، عقل را، علم را، معرفت را، عشق را

و به کسانی که عشقشان را در وجودم دمید به ویژه پدر و مادر عزیزم

سپاس:

نخستین سپاس و ستایش از آن خداوندی است که بنده کوچکش را در دریای بیکران اندیشه، قطره ای ساخت تا وسعت آن را از دریچه اندیشه های ناب آموزگارانی بزرگ به تماشا نشیند. لذا اکنون که در سایه سار بنده نوازی هایش پایان نامه حاضر به انجام رسیده است، بر خود لازم می دانم تا مراتب سپاس را از بزرگوارانی به جا آورم که اگر دست یاریگرشان نبود، هرگز این پایان نامه به انجام نمی رسید.

ابتدا از اساتید گرانقدرم جناب آقای دکتر بهرام بهرامیان و آقای دکتر علیرضا دادرسی که زحمت راهنمایی این پایان نامه را بر عهده داشتند، کمال سپاس را دارم.

سپاس آخر را به مهربانترین همراهان زندگییم، به پدر، مادر و خانواده و همه دوستان عزیزم تقدیم می کنم که حضورشان در فضای زندگییم مصداق بی ریای سخاوت بوده است.

## تعهد نامه

اینجانب سهیلا شعبانلوئی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه سنتز و شناسایی کمپلکس های آلی فلزی فسفر با عناصر واسطه و واکنش های آن با تری فنیل فسفین و عامل کیلیت ساز تحت راهنمایی دکتر بهرام بهرامیان و دکتر علیرضا دادرسی متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده ( یا بافتی آنها ) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

## تاریخ

## امضای دانشجو

### مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن ( مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است ) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.

استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

※ متن این صفحه نیز باید در ابتدای نسخه های تکثیر شده پایان نامه وجود داشته باشد



## چکیده:

ایلیدهای فسفر واکنشگرهای مهمی در شیمی آلی هستند، به ویژه در سنتز محصولات با فعالیتهای بیولوژیکی و دارویی کاربرد دارند. در این تحقیق از واکنش برمومتیل ۲ - فنیل استات با تری فنیل فسفین لیگاند اتصالی جدید (تری فنیل فسفوران ایلیدن) متیل ۲- فنیل استات، تهیه شد. سپس با استفاده از این لیگاند فسفردار و هالیدهای Hg(II) کمپلکسهای دایمر جدید سنتز شد پس از آن از واکنش این کمپلکسهای دایمر با لیگاند باز شیف (E) ۴ - (۲-هیدروکسی بنزیلیدن) آمینو-۳ - (۳- نیتروفنیل)-۱H - ۱،۲،۴ - تری آزول-۵ (H ۴) - تیون (L)، اتیلن دی آمین، تری فنیل فسفین ترکیبات جدیدی سنتز شد.

ساختار ترکیبات جدید سنتز شده به وسیله داده های IR،  $^1\text{H-NMR}$ ،  $^{31}\text{P-NMR}$  شناسایی و مورد بررسی قرار گرفتند.

**کلمات کلیدی:** باز شیف، ایلید فسفر، کمپلکسهای دایمر ایلید ارگانو فسفر، تری فنیل فسفین





عنوان	صفحه
چکیده فارسی	
<b>فصل اول : مقدمه</b>	
۱-۱: ایلیدها .....	۲
۱-۱-۱: آشنایی با ایلیدها و تاریخچه .....	۲
۱-۱-۲: ایلیدها و آسیل ایلیدها .....	۴
۱-۱-۳: آسیل ایلیدها و شیمی آلی فلزی .....	۶
۱-۱-۴: روش های تهیه ایلیدهای فسفر دار .....	۷
۱-۴-۱: تهیه فسفونیم ایلیدها از واکنش آلکیل هالیدها .....	۸
۱-۴-۲: تهیه فسفونیم ایلیدها با استفاده از کاربن .....	۸
۱-۴-۳: تهیه فسفونیم ایلیدها با افزایش به بنزاین .....	۹
۱-۴-۴: تهیه فسفونیم ایلیدها توسط فسفین آزیدها .....	۹
۱-۴-۵: تهیه فسفونیم ایلیدها از طریق افزایش به اولفین ها و آلکین ها .....	۹
۱-۴-۶: تهیه فسفونیم ایلیدها با استفاده از واکنش تری فنیل فسفین ، دی متیل استیلن دی کربوکسیلات و آمیدها .....	۱۰
۱-۴-۵: اهمیت مطالعه کمپلکس های آسیل ایلید .....	۱۱
۱-۴-۶: روش های اتصال ایلیدهای پایدار کربونیلی با فلز های واسطه .....	۱۳
۱-۶-۱: کوئوردینه شدن با فلزات نیکل ، مولیبدن و تنگستن .....	۱۵
۱-۶-۲: کوئوردینه شدن با فلزات طلا و نقره .....	۱۶

- ۱-۶-۳: کوئوردینه شدن با فلزات رودیم و روتنیم ..... ۱۷
- ۱-۶-۴: کوئوردینه شدن با فلزات آهن ، جیوه و کبالت ..... ۱۹
- ۱-۶-۵: کوئوردینه شدن با فلزات پلاتین و پالادیم ..... ۲۳
- ۱-۷: سیستم های کیلیت دهنده ..... ۲۷
- ۱-۸: تشکیل کلاستر ..... ۳۰
- ۱-۹: واکنش بین کمپلکس های ایلیدی و لیگاندهای باز شیف ..... ۳۰

### فصل دوم : بخش تجربی

- ۱-۲: مواد شیمیایی و دستگاه ها ..... ۳۴
- ۲-۲: سنتز نمک تری فنیل ((۲-فنیل استوکسی) متیل فسفونیوم برمید  
 $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP}^+(\text{ph})_3) \text{Br}^-]$  ..... ۳۴
- ۳-۲: سنتز لیگاند (تری فنیل فسفوران ایلیدن ) متیل ۲- فنیل استات  $[\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3]$   
 ..... ۳۵
- ۴-۲: سنتز کمپلکس های دیمرهاالیدهای جیوه (II) با لیگاند ارگانو فسفر ..... ۳۵
- ۱-۴-۲: سنتز کمپلکس  $[\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3 \cdot \text{HgCl}_2]_2$  ..... ۳۵
- ۲-۴-۲: سنتز کمپلکس  $[\text{PhCH}_2\text{COOCHPPh}_3 \cdot \text{HgBr}_2]_2$  ..... ۳۶
- ۳-۴-۲: سنتز کمپلکس  $[\text{PhCH}_2\text{COOCHPPh}_3 \cdot \text{HgI}_2]_2$  ..... ۳۶
- ۵-۲: سنتز لیگاند باز شیف (E) ۴ - ((۲-هیدروکسی بنزیلیدن) آمینو)-۳-۳- نیتروفنیل)-H-۱  
 ..... ۳۷
- ۶-۲: سنتز کمپلکسهای لیگاند باز شیف (E) ۴ - ((۲-هیدروکسی بنزیلیدن) آمینو)-۳-۳-  
 نیتروفنیل)-H-۱ - ۱،۲،۴ - تری آزول- ۵ (H ۴) - تیون (L) ..... ۳۷
- ۱،۲،۴ - تری آزول- ۵ (H ۴) - تیون ..... ۳۹

- ۱-۶-۲: سنتز کمپلکس  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3)\text{LHgCl}]^+$  از واکنش لیگاند باز شیف (L) با  
 ۳۹.....  $[\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3 \cdot \text{HgCl}_2]_2$
- ۲-۶-۲: سنتز کمپلکس  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3)\text{LHgBr}]^+$  از واکنش لیگاند باز شیف (L) با  
 ۳۹.....  $[\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3 \cdot \text{HgBr}_2]_2$
- ۳-۶-۲: سنتز کمپلکس  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3)\text{LHgI}]^+$  از واکنش لیگاند باز شیف (L) با  
 ۴۰.....  $[\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3 \cdot \text{HgI}_2]_2$
- ۷-۲: سنتز کمپلکس های اتیلن دی آمین ( $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ )  
 ۴۱.....
- ۱-۷-۲: سنتز کمپلکس  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3)\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2\text{HgCl}]$  از واکنش  $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$  با  
 ۴۱.....  $[\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3 \cdot \text{HgCl}_2]_2$
- ۲-۷-۲: سنتز کمپلکس  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3)\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2\text{HgBr}]$  از واکنش  $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$  با  
 ۴۱.....  $[\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3 \cdot \text{HgBr}_2]_2$
- ۳-۷-۲: سنتز کمپلکس  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3)\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2\text{HgI}]$  از واکنش  $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$  با  
 ۴۲.....  $[\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3 \cdot \text{HgI}_2]_2$
- ۸-۲: سنتز کمپلکس های  $\text{P}(\text{Ph})_3$   
 ۴۳.....
- ۱-۸-۲: سنتز کمپلکس  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3)\text{P}(\text{Ph})_3\text{HgCl}]$  از واکنش  $\text{P}(\text{Ph})_3$  با  
 ۴۳.....  $[\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3 \cdot \text{HgCl}_2]_2$
- ۲-۸-۲: سنتز کمپلکس  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3)\text{P}(\text{Ph})_3\text{HgBr}]$  از واکنش  $\text{P}(\text{Ph})_3$  با  
 ۴۳.....  $[\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3 \cdot \text{HgBr}_2]_2$
- ۳-۸-۲: سنتز کمپلکس  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3)\text{P}(\text{Ph})_3\text{HgI}]$  از واکنش  $\text{P}(\text{Ph})_3$  با  
 ۴۴.....  $[\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3 \cdot \text{HgI}_2]_2$

فصل سوم : بحث و نتیجه گیری

- ۳-۱: تفسیر داده های نمک تری فنیل ((۲-فنیل استوکسی) متیل فسفونیوم برمید  
 ۴۶.....  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP}^+(\text{ph})_3)] \text{Br}^-$
- ۳-۲: تفسیر داده های لیگاند (تری فنیل فسفوران ایلیدن ) متیل ۲- فنیل استات  
 ۴۷.....  $[\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3]$
- ۳-۳: تفسیر داده های کمپلکسهای دیمر هالیدهای جیوه (II) با لیگاند ارگانو فسفر  
 ۴۸.....  $[\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3]$
- ۳-۳-۱: تفسیر داده های کمپلکس  $[\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3 \cdot \text{HgCl}_2]_2$   
 ۴۸.....
- ۳-۳-۲: تفسیر داده های کمپلکس  $[\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3 \cdot \text{HgBr}_2]_2$   
 ۵۰.....
- ۳-۳-۳: تفسیر داده های کمپلکس  $[\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3 \cdot \text{HgI}_2]_2$   
 ۵۱.....
- ۳-۴: تفسیر داده های لیگاند باز شیف (E) ۴ - ((۲-هیدروکسی بنزیلیدن آمینو)-۳-۳-  
 نیتروفنیل)-H- ۱- ۱،۲،۴ - تری آزول- ۵ (H ۴) - تیون (L)  
 ۵۳.....
- ۳-۵: تفسیر داده های واکنش لیگاند باز شیف (L) با کمپلکس های دیمر هالیدهای جیوه (II)  
 ۵۴.....
- ۳-۵-۱: تفسیر داده های کمپلکس  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3) \text{LHgCl}]^+$   
 ۵۴.....
- ۳-۵-۲: تفسیر داده های کمپلکس  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3) \text{LHgBr}]^+$   
 ۵۵.....
- ۳-۵-۳: تفسیر داده های  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3) \text{LHgI}]^+$   
 ۵۶.....
- ۳-۶: تفسیر داده های واکنش اتیلن دی آمین ( $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ ) با کمپلکسهای دیمر هالیدهای جیوه  
 ۵۸.....
- ۳-۶-۱: تفسیر داده های کمپلکس  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3) \text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{HgCl}]$   
 ۵۸.....
- ۳-۶-۲: تفسیر داده های کمپلکس  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3) \text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{HgBr}]$   
 ۵۹.....
- ۳-۶-۳: تفسیر داده های کمپلکس  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3) \text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{HgI}]$   
 ۶۱.....
- ۳-۷: تفسیر داده های حاصل از واکنش  $\text{P}(\text{Ph})_3$  با کمپلکسهای دیمر هالیدهای جیوه  
 ۶۱.....
- ۳-۷-۱: تفسیر داده های کمپلکس  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3) \text{P}(\text{Ph})_3\text{HgCl}]$   
 ۶۱.....
- ۳-۷-۲: تفسیر داده های کمپلکس  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3) \text{P}(\text{Ph})_3\text{HgBr}]$   
 ۶۳.....
- ۳-۷-۳: تفسیر داده های کمپلکس  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3) \text{P}(\text{Ph})_3\text{HgI}]$   
 ۶۴.....
- ۳-۸: نتیجه گیری  
 ۶۵.....

## فهرست مطالب

۶۶ ..... ۳-۹: پیشنهادها

۸۹ ..... منابع

چکیده انگلیس

- شکل (۱-۱): شکل های رزونانسی آسیل ایلیدها ..... ۵
- شکل ( ۲-۱): مشارکت ساختارهای یونی آسیل ایلیدها از روی داده های ممان دوقطبی ..... ۶
- شکل (۳-۱): پایداری ساختار به سبب ایجاد حلقه و عامل کیلیت ساز ..... ۷
- شکل(۴-۱): رقابت پیوند یافتن اکسیژن سخت و یا کربن نرم جهت کوئوردیناسیون به مراکز فلزی سخت و نرم و حد واسط کمپلکسهای آسیل ایلید ..... ۱۱
- شکل ( ۵-۱): اتصال از طریق کربن متین ..... ۱۴
- شکل ( ۶-۱): کوئوردینه شدن کربن به همراه ارتو فلز دار شدن ..... ۱۴
- شکل(۷-۱): کوئوردینه شدن کربن به همراه تشکیل پل بین دو هسته فلز ..... ۱۴
- شکل ( ۸-۱): کوئوردینه شدن اکسیژن ایلید به فلز ..... ۱۵
- شکل ( ۹-۱): ساختار کمپلکس های طلا و نقره ..... ۱۷
- شکل ( ۱۰-۱): استفاده از ایلیدهای پایدار کربونیلی به عنوان حد واسط برای تشکیل کمپلکس<sup>۱</sup>  $\eta$  - کتنیل ..... ۲۱
- شکل (۱۱-۱): ساختار پلیمری کمپلکس های ایلیدی هالیدهای جیوه ( II ) بوسیله X-ray ..... ۲۲
- شکل ( ۱۲-۱): تشکیل کیلیت با هالیدهای Pt(II), Pd(II), Hg(II) ایلیدهایی که در آنها فسفر در انتهای مولکول و در کنار آن یک زنجیر آلکیلی وجود دارد ..... ۲۷
- شکل ( ۱۳-۱): شناسایی کمپلکس های تک هسته ای حاصل از واکنش کمپلکس های دو هسته ای ارگانو فسفر جیوه با DMSO توسط X-ray ..... ۳۲
- شکل ( ۱-۳): ساختار ترکیب (A) ..... ۴۷

## فهرست اشکال

- شکل (۳-۳): ساختار احتمالی ترکیب (C) ..... ۵۰
- شکل (۴-۳): ساختار احتمالی ترکیب (D) ..... ۵۱
- شکل (۵-۳): ساختار احتمالی ترکیب (E) ..... ۵۳
- شکل (۶-۳): ساختار احتمالی ترکیب (L) ..... ۵۴
- شکل (۷-۳): ساختار احتمالی ترکیب (G) ..... ۵۴
- شکل (۸-۳): ساختار احتمالی ترکیب (H) ..... ۵۶
- شکل (۹-۳): ساختار احتمالی ترکیب (K) ..... ۵۷
- شکل (۱۰-۳): ساختار احتمالی ترکیب (R) ..... ۵۹
- شکل (۱۱-۳): ساختار احتمالی ترکیب (N) ..... ۶۰
- شکل (۱۲-۳): ساختار احتمالی ترکیب (M) ..... ۶۱
- شکل (۱۳-۳): ساختار احتمالی ترکیب (P) ..... ۶۲
- شکل (۱۴-۳): ساختار احتمالی ترکیب (S) ..... ۶۴
- شکل (۱۵-۳): ساختار احتمالی ترکیب (Z) ..... ۴۱

- جدول (۱-۱): مقایسه فرکانس کششی گروه کربونیل ایلیدها با ترکیبات کربونیل دار متناظر ..... ۵
- جدول (۲-۱): داده های  $^{31}\text{P-NMR}$  دو ایلید پایدار شده و نمک فسفونیم مربوطه ..... ۶
- جدول (۳-۱): عدد موجی  $\text{C=O}$  در ایلید و کمپلکس های آن ..... ۱۸
- جدول (۴-۱): داده های  $^1\text{H-NMR}$  و  $^{31}\text{P-NMR}$  رودیم و روتنیم ..... ۱۸
- جدول (۱-۳): داده های  $^1\text{H-NMR}$  لیگاند در حلال DMSO در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۴۸
- جدول (۲-۳): داده های  $^1\text{H-NMR}$  کمپلکس (C) در حلال DMSO در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۴۹
- جدول (۳-۳): داده های  $^1\text{H-NMR}$  کمپلکس (D) در حلال DMSO در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۵۱
- جدول (۴-۳): داده های  $^1\text{H-NMR}$  کمپلکس (E) در حلال DMSO در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۵۲
- جدول (۵-۳): داده های  $^1\text{H-NMR}$  لیگاند باز شیفت (L) در حلال DMSO در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۵۳
- جدول (۶-۳): داده های  $^1\text{H-NMR}$  کمپلکس (H) در حلال DMSO در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۵۵
- جدول (۷-۳): داده های  $^1\text{H-NMR}$  کمپلکس (K) در حلال DMSO در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۵۷
- جدول (۸-۳): داده های  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب (L) در حلال DMSO در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۵۸
- جدول (۹-۳): داده های  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب (N) در حلال DMSO در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۶۰
- جدول (۱۰-۳): داده های  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب (P) در حلال DMSO در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۶۲
- جدول (۱۱-۳): داده های  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب (S) در حلال DMSO در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۶۳



## فهرست پیوست ها

صفحه	عنوان
۷۰	طیف ( ۴- ۱ ): طیف FT- IR(KBr) استر [PhCH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> Br].....
۷۰	طیف (۴-۲): طیف FT-IR(KBr) نمک $[\text{PhCH}_2\text{COOCHP}^+(\text{Ph})_3]\text{Br}^-$ .....
۷۱	طیف (۴-۳ الف): طیف FT-IR(KBr) لیگاند $[\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3]$ .....
۷۱	طیف (۴-۳ ب): طیف $^1\text{H-NMR}(\text{DMSO})$ لیگاند $[\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3]$ در دمای $25^\circ\text{C}$ ... ۲۵
۷۲	طیف (۴-۳ ج): طیف $^{31}\text{P-NMR}(\text{DMSO})$ لیگاند $[\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3]$ در دمای $25^\circ\text{C}$
۷۲	طیف (۴-۴ الف): طیف FT-IR(KBr) کمپلکس $[\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3.\text{HgCl}_2]_2$ .....
۷۳	طیف (۴-۴ ب): طیف $^1\text{H-NMR}(\text{DMSO})$ کمپلکس $[\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3.\text{HgCl}_2]_2$ در دمای $25^\circ\text{C}$ .....
۷۳	طیف (۴-۴ ج): طیف $^{31}\text{P-NMR}(\text{DMSO})$ کمپلکس $[\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3.\text{HgCl}_2]_2$ در دمای $25^\circ\text{C}$ .....
۷۴	طیف (۴-۴ الف): طیف FT-IR(KBr) کمپلکس $[\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3.\text{HgBr}_2]_2$ .....
۷۴	طیف (۴-۴ ب): طیف $^1\text{H-NMR}(\text{DMSO})$ کمپلکس $[\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3.\text{HgBr}_2]_2$ در دمای $25^\circ\text{C}$ .....
۷۴	طیف (۴-۴ ج): طیف $^{31}\text{P-NMR}(\text{DMSO})$ کمپلکس $[\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3.\text{HgBr}_2]_2$ در دمای $25^\circ\text{C}$ .....
۷۵	طیف (۴-۴ الف): طیف FT-IR(KBr) کمپلکس $[\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3.\text{HgI}_2]_2$ .....
۷۵	طیف (۴-۴ ب): طیف $^1\text{H-NMR}(\text{DMSO})$ کمپلکس $[\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3.\text{HgI}_2]_2$ در دمای $25^\circ\text{C}$ .....
۷۶	طیف (۴-۴ ب): طیف $^1\text{H-NMR}(\text{DMSO})$ کمپلکس $[\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3.\text{HgI}_2]_2$ در دمای $25^\circ\text{C}$ .....



## فهرست پیوست ها

- طیف (۴-۴-۳((ج)): طیف  $^{31}\text{P-NMR(DMSO)}$  کمپلکس  $[\text{PhCH}_2\text{COOCHP(Ph)}_3\text{.HgI}_2]_2$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۷۶
- طیف (۴-۵(الف)): طیف FT-IR(KBr) لیگاند باز شیف (E) ۴ - (۲-هیدروکسی بنزیلیدن) آمینو-۳-۳(نیتروفنیل)-H ۱-۲،۴-تری آزول-۵ (H ۴) - تیون. (L) ..... ۷۷
- طیف (۴-۵(ب)): طیف  $^1\text{H-NMR(DMSO)}$  لیگاند (L) در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۷۷
- طیف (۴-۶-۱): طیف FT-IR(KBr) کمپلکس  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP(Ph)}_3)\text{LHgCl}]$  ..... ۷۸
- طیف (۴-۶-۲(الف)): طیف FT-IR(KBr) کمپلکس  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP(Ph)}_3)\text{LHgBr}]$  ..... ۷۸
- طیف (۴-۶-۲(ب)): طیف  $^1\text{H-NMR(DMSO)}$  کمپلکس  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP(Ph)}_3)\text{LHgBr}]$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۷۹
- طیف (۴-۶-۳(الف)): طیف FT-IR(KBr) کمپلکس  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP(Ph)}_3)\text{LHgI}]$  ..... ۷۹
- طیف (۴-۶-۳(ب)): طیف  $^1\text{H-NMR(DMSO)}$  کمپلکس  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP(Ph)}_3)\text{LHgI}]$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۸۰
- طیف (۴-۶-۳(ج)): طیف  $^{31}\text{P-NMR(DMSO)}$  کمپلکس  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP(Ph)}_3)\text{LHgI}]$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۸۰
- طیف (۴-۷): طیف FT-IR(KBr) اتیلن دی آمین  $(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)$  ..... ۸۱
- طیف (۴-۸-۱(الف)): طیف FT-IR(KBr) کمپلکس  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP(Ph)}_3)\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{HgCl}]$  ..... ۸۱
- طیف (۴-۸-۱(ب)): طیف  $^1\text{H-NMR(DMSO)}$  کمپلکس  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP(Ph)}_3)\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{HgCl}]$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۸۲
- طیف (۴-۸-۱(ج)): طیف  $^{31}\text{P-NMR(DMSO)}$  کمپلکس  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP(Ph)}_3)\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{HgCl}]$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۸۲
- طیف (۴-۸-۲(الف)): طیف FT-IR(KBr) کمپلکس  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP(Ph)}_3)\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{HgBr}]$  ..... ۸۳



## فهرست پیوست ها

- طیف (۴-۸-۲)ب): طیف  $^1\text{H-NMR(DMSO)}$  کمپلکس  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP(Ph)}_3 \text{ C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{HgBr}]$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۸۳
- طیف (۴-۸-۳): طیف FT-IR(KBr) کمپلکس  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP(Ph)}_3 \text{ C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{HgI}]$  ..... ۸۴
- طیف (۴-۹): طیف FT-IR(KBr) تری فنیل فسفین ..... ۸۴
- طیف (۴-۱۰-۱الف): طیف FT-IR(KBr) کمپلکس  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP(Ph)}_3 \text{ P(Ph)}_3\text{HgCl}]$  ..... ۸۵
- طیف (۴-۱۰-۱ب): طیف  $^1\text{H-NMR(DMSO)}$  کمپلکس  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP(Ph)}_3 \text{ P(Ph)}_3\text{HgCl}]$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۸۵
- طیف (۴-۱۰-۱ج): طیف  $^{31}\text{P-NMR(DMSO)}$  کمپلکس  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP(Ph)}_3 \text{ P(Ph)}_3\text{HgCl}]$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۸۶
- طیف (۴-۱۰-۲الف): طیف FT-IR(KBr) کمپلکس  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP(Ph)}_3 \text{ P(Ph)}_3\text{HgBr}]$  ..... ۸۶
- طیف (۴-۱۰-۲ب): طیف  $^1\text{H-NMR(DMSO)}$  کمپلکس  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP(Ph)}_3 \text{ P(Ph)}_3\text{HgBr}]$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۸۷
- طیف (۴-۱۰-۳): طیف FT-IR(KBr) کمپلکس  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP(Ph)}_3 \text{ P(Ph)}_3\text{HgI}]$  ..... ۸۷



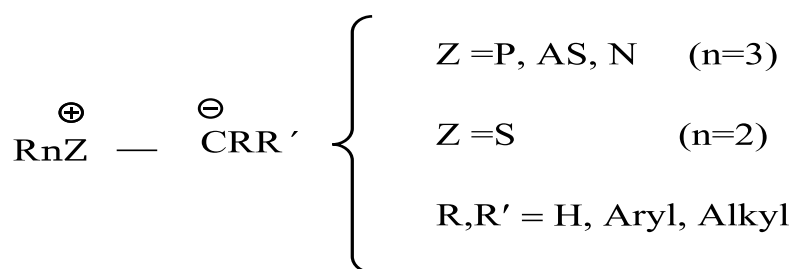
# فصل اول

## مقدمه

## ۱-۱: ایلیدها

## ۱-۱-۱: آشنایی با ایلیدها و تاریخچه:

ایلید به ترکیبی گفته می شود که در آن کربانیون به طور مستقیم به یک هترواتم (به جز کربن وهیدروژن) دارای بار مثبت ، متصل باشد و حداقل در یکی از فرمهای رزونانسی مولکول، بارهای مثبت و منفی به ترتیب به وسیله هترواتم و کربن حمل شود، ضمن اینکه قاعده هشت تایی هر مولکول نیز رعایت شود. اگر Z اتم فسفر، آرسنیک، نیتروژن، و یا گوگرد باشد به ترتیب ایلید فسفر، آرسنیک، نیتروژن و یا گوگرد را خواهیم داشت و از آنجایی که فسفر ایلیدها لیگاندهای برجسته ای می باشند، در زمینه های سنتزی، کاتالیزوری و تئوری شیمی فلزات واسطه مورد توجه اند.



اگرچه مایکل<sup>۱</sup> و گیم بورن<sup>۲</sup> اولین ایلید فسفونیم  $\text{Ph}_3\text{P=CHCOOC}_2\text{H}_5$  را در سال ۱۸۹۴ از واکنش تری فنیل فسفونیوم کلرید با پتاسیم هیدروکسید تهیه کردند، اما آنها ساختار متفاوتی را برای این

---

<sup>1</sup> Michaeils

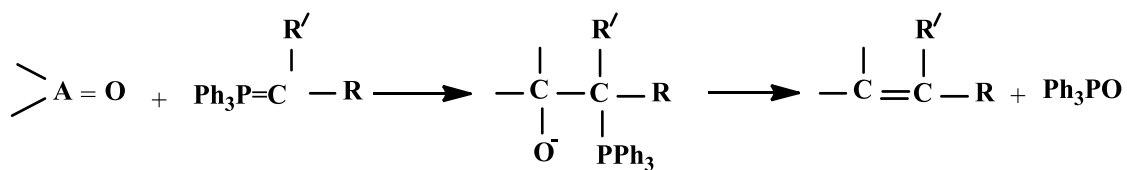
<sup>2</sup> Gimborn



ماده پیشنهاد دادند. تهیه و جداسازی اولین سری ایلیدها و شناسایی آنها به اشتادینگر<sup>۳</sup> در سال ۱۹۱۹ نسبت داده میشود. اصطلاح عمومی ایلید<sup>۴</sup> در سال ۱۹۴۴ توسط ویتینگ<sup>۵</sup> به زبان آلمانی نامگذاری شد که پیشوند ایل مانند آنچه در مورد متیل داریم نشان دهنده ظرفیت خالیست و قسمت انتهایی ید، مانند آنچه در استیلید مشاهده میشود نشان دهنده خصلت آنیونی است. در سال ۱۹۵۳ ویتینگ و شاگردانش واکنش ویتینگ را کشف کردند که این سال میتواند به عنوان شروع شیمی جدید در نظر گرفته شود.

مرحله کلیدی این واکنش حمله هسته دوستی ایلید به کربن کربونیل و تشکیل بتاین<sup>۶</sup> بود که بیشتر بطور همزمان در واکنش حذفی شرکت می کرد و محصول واکنش را بوجود می آورد (واکنش ۱-۱).

[۱]



ایلید

بتاین

تری فنیل فسفین اکسید

۱-۱: واکنش ویتینگ

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

---

<sup>3</sup> Staudinger

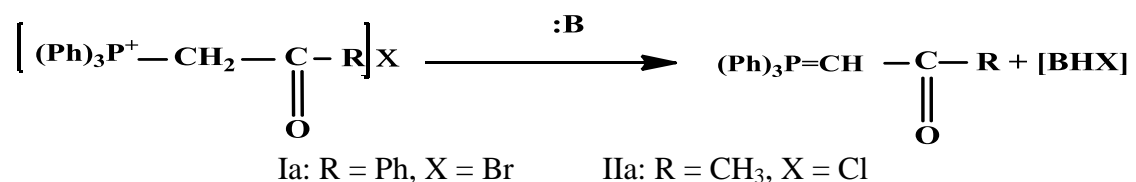
<sup>4</sup> Ylide

<sup>5</sup> Wittig

<sup>6</sup> Betaine

## ۱-۲: ایلیدها و آسیل ایلیدها

با توجه به تعریف ایلید به نظر می رسد که ایلیدها با وجود خنثی بودن، خصلت کربانیونی دارند و این خصلت تقریباً مسئول بیشتر واکنش های مورد مطالعه آنها می باشد. پایداری ایلیدها به پایداری بارهای مثبت و منفی دو نیمه مولکول بستگی دارد و اگرچه 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 طوریکه هرچه ایلید از طریق نامستقر بودن بار منفی پایدارتر شود فعالیت آن کمتر شده، این پدیده در واکنش های آلی به عنوان هسته خواه و در واکنش های آلی - فلزی به عنوان باز لوئیس به چشم می خورد. به عنوان مثال اگرچه  $R_3P=CH_2$  با فلز کربونیلها واکنش میدهد و محصولات جانشینی یا افزایشی را تولید می کند [۲]، اما آسیل ایلیدهای پایدار مانند  $R_3PCHCOR$  چنین واکنشی را انجام نمی دهند [۳]، یکی از راه های پایدار کردن ایلیدها استفاده از گروه کربونیل در مجاورت کربن متیلن است به طوریکه مایکل و کهلر<sup>۷</sup> در سال ۱۸۹۹ توانستند از محلول آبی یک باز بر روی نمک های هالید فسفونیوم زیر آسیل ایلیدهای متناظر را سنتز کنند (واکنش ۱-۲) [۴].



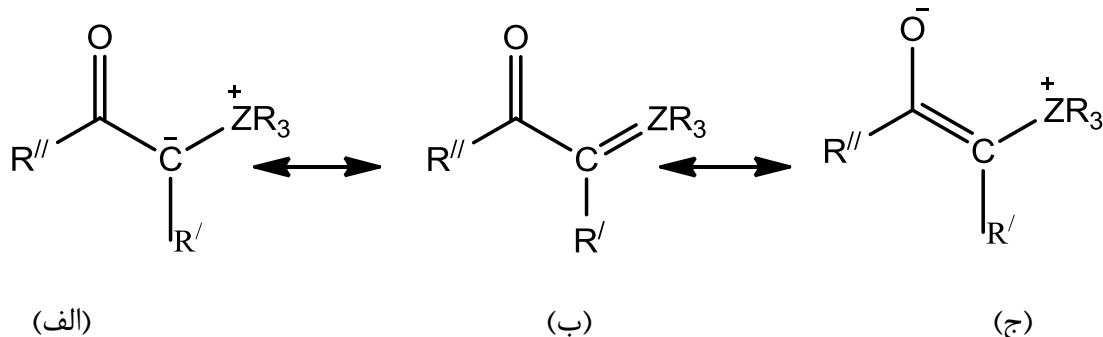
واکنش ۱-۲

اگرچه آنها ایلیدهای فوق را بصورت ترکیب حلقوی با فسفر ۵ ظرفیتی نمایش دادند ولی با کارهای بعدی کرونگ<sup>۸</sup> [۵] و ویتینگ [۶] شیمی ایلیدها آشکارتر و طیف IR آنها با پیشنهاد ساختار مناسب تفسیر شد شکل [۱-۱ (ب)].

<sup>7</sup> kohler

<sup>8</sup> krohnke

در اسیل ایلیدها علاوه بر دو شکل رزونانسی متداول ایلن (الف) و ایلید (ب) شکل رزونانسی سومى به نام بتائینیک (ج) نیز وجود دارد (شکل ۱-۱). [۷، ۸]



شکل ۱-۱

اهمیت شکل رزونانسی سوم (ج) به طرق مختلف آشکار شده است از جمله می توان به فرکانس کششی گروه کربونیل این ایلیدها در مقایسه با گروههای کربونیل متناظر اشاره کرد. جدول ۱-۱ سهم عمده شکل سوم در هیبرید رزونانسی را نشان می دهد [۹].

جدول ۱-۱: مقایسه فرکانس کششی گروه کربونیل ایلیدها با ترکیبات کربونیل دار متناظر

ترکیب	PhCOCH <sub>3</sub>	PhCOCH <sub>2</sub> Br	[PhCOCH <sub>2</sub> PPh <sub>3</sub> <sup>+</sup> ]Br <sup>-</sup>	PhCOCH=PPh <sub>3</sub>
v(CO) <sub>1</sub> cm <sup>-1</sup>	۱۶۸۵	۱۶۸۰	۱۶۶۵	۱۵۳۵

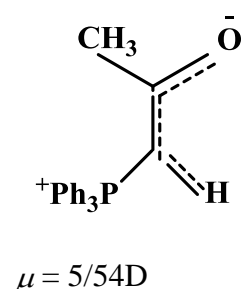
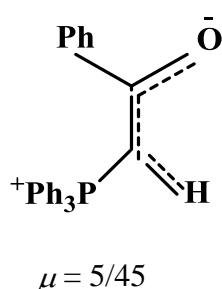
مطالعه طیف <sup>۳۱</sup>P NMR آسیل ایلیدها و نمک های فسفونیم متناظرشان هم نشان می دهد که پیوند کربن - فسفر به میزان زیادی خصلت یگانه دارد و کمتر خصوصیات پیوند دوگانه را از خود نشان می دهد [۱۰] (جدول ۲-۱).

همان طور که مشاهده می شود جابه جایی فسفر در ایلید و نمک متناظر تفاوت زیادی ندارد و گویای دانسیته الکترونی نسبتاً مشابه روی فسفر دو ترکیب است.

جدول ۲-۱: داده های  $^{31}\text{P}$  NMR دو ایلید پایدار شده و نمک فسفونیم مربوطه

ترکیب	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCOOEt}$	$\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{COOEt}$	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCOPh}$	$\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{COPh}$
$\delta(\text{ppm})$	۱۹/۱	۱۹/۷	۱۶/۱	۲۱/۶

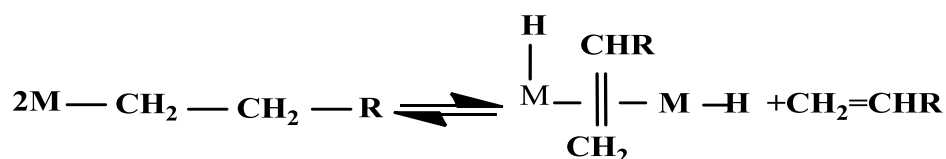
داده های گشتاور دو قطبی آسیل ایلیدها هم مشارکت شکل های یونی را کاملا آشکار می کند (شکل ۲-۱) [۱۱]:



شکل ۲-۱

### ۳-۱-۱: آسیل ایلیدها و شیمی آلی فلزی

پس از شناخت بیشتر ایلیدهای پایدار شده توسط گروه کربونیل دسته دیگری از پیوندهای سیگمای کربن - فلز واسطه پایدار وارد مبحث شیمی آلی فلزی شدند زیرا همان طور که بعدا خواهیم گفت این ایلیدها قادرند از طریق کربن متین هم به مراکز فلزی متصل شوند. معلوم شده است که سستی پیوند سیگمای کربن - فلز واسطه به دلیل ناپایداری آلکیل یا آریل نبوده و ناپایداری از خالی بودن کوئوردیناسیون فلز یا خالی بودن اوربیتالهای ظرفیتی فلز ناشی می شود که سبب مهاجرت اتم H از موقعیت  $\beta$  آلکیل به روی فلز ناشی می شود (شمای ۱-۱) [۱۲].



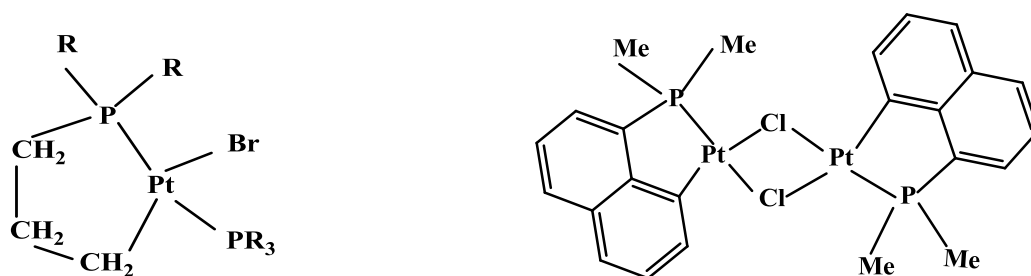
شمای ۱-۱

مواردی که پیوند سیگمای کربن - فلز واسطه در آنها پایدارند عبارتند از:

۱- گروه آلکیل در موقعیت  $\beta$  هیدروژن نداشته باشد مانند  $\text{Ph}-\text{CH}_2^-$  و  $\text{MeSi}-\text{CH}_2^-$  [۱۳].

۲- آلکیل ها و آریل هایی که با داشتن گروههای الکترونکاتیو فلوئور و کلر ایجاد پیوند برگشتی پایدار می کنند نظیر این عوامل  $\text{CF}_3$ ,  $\text{C}_3\text{F}_7$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5$ ,  $\text{C}_6\text{Cl}_5$ .

۳- مواردی که عامل کیلیت ساز و ایجاد حلقه حاوی فلز سبب پایداری می شوند (شکل ۳-۱) [۱۴].



شکل ۳-۱

۴- لیگاندهای  $\pi$  پذیر قوی مثل  $\text{CO}$  و  $\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5$  و... وجود داشته باشد.

در مورد آسیل ایلیدها فقدان اتم هیدروژن موقعیت  $\beta$ ، اثر اتصال گروه اونیوم  $(\text{R}_n\text{Z}^+)$  و ایجاد پیوند برگشتی و در مواردی هم تشکیل حلقه اورتو فلز دار سبب پایداری پیوندهای سیگمای کربن - فلز واسطه می شوند.

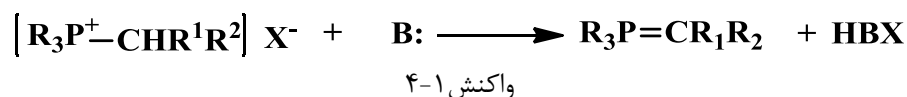
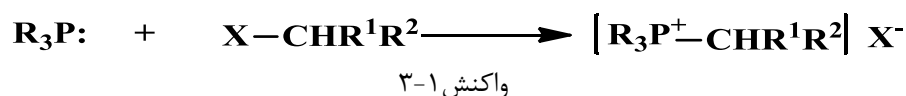
#### ۱-۴: روش های تهیه ایلیدهای فسفر دار

اغلب فسفونیم ایلیدهای شناخته شده تا قبل از سال ۱۹۴۹، تری فنیل فسفونیم ایلید بودند. با توسعه سنتز اولفینی توسط ویتینگ و شولکف<sup>۹</sup> در سال ۱۹۵۴ اهمیت ایلیدها آشکار و سنتز ایلیدهای گوناگون آغاز شد. روش های تهیه ایلیدهای فسفردار [۱۵] عبارت است از:

<sup>9</sup> scholkoph

### ۱-۴-۱-۱: تهیه فسفونیم ایلیدها از واکنش آلکیل هالیدها

تهیه فسفر ایلید از آلکیل هالید شامل فرآیند دو مرحله ای است (واکنش های ۳-۱ و ۴-۱) در مرحله اول نوکلئوفیل  $R_nZ$  به آلکیل هالید حمله کرده و نمک فسفونیم را تولید می کند و سپس هیدروژن اسیدی موقعیت  $\alpha$  به وسیله باز خنثی می شود.

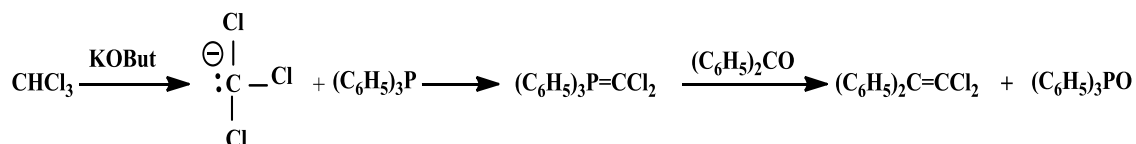


از تفاوت های قابل ذکر ایلیدهای معمولی با آسیل ایلیدها و استر ایلیدها اینست که مرحله خنثی سازی ایلیدهای پایدار راحت تر است به طوری که هرچه ایلید (کربانیون) پایدارتر باشد می توان از باز ضعیف تری استفاده کرد زیرا کربانیون پایدارتر متناظر با باز ضعیفتر و اسید مزدوج اونیوم قویتر است، در حالی که برای تهیه ایلید  $PPh_3 = CH_2$  نیاز به باز سدیم آمید داریم [۱۶]. برای تهیه آسیل ایلیدها محلول آبی  $NaOH$  یا  $Na_2CO_3$  کافیست.

### ۱-۴-۱-۲: تهیه فسفونیم ایلید با استفاده از کاربین

اسپیزال<sup>۱۰</sup> و همکارانش نخستین کسانی بودند که این روش را گزارش دادند، آنها از افزایش کلروفرم به مخلوط سرد تری فنیل فسفین و پتاسیم ترشیو بوتوکسید در هپتان، تعلیق قهوه ای رنگ پدید آوردند که در حضور بنزوفنون ۱،۱-دی کلرو ۲،۲-دی فنیل اتن و تری فنیل فسفین اکسید به دست آمد (شمای ۱-۲).

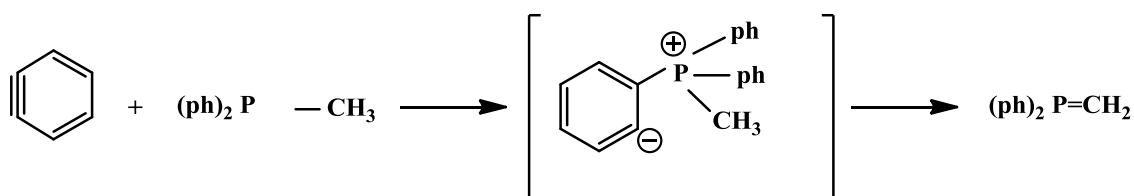
<sup>10</sup> A.j.Spezial



شمای ۱-۲

## ۱-۱-۴-۳: تهیه فسفونیم ایلیدها با افزایش به بنزاین

سی فرث<sup>۱۱</sup> و بورلیچ<sup>۱۲</sup> در سال ۱۹۶۳ گزارش کردند که اورتو برمو فلوئورو بنزن با ملغمه لیتیم یا منیزیم در تترا هیدروفوران و در حضور متیل دی فنیل فسفین با راندمان ۲۱ درصد منجر به تشکیل محصول قرمز رنگ می شود. افزایش سیکلوهگزانون به محلول فوق با راندمان ۱۴ درصد متیلن سیکلوهگزان می دهد (واکنش ۱-۵).



واکنش ۱-۵

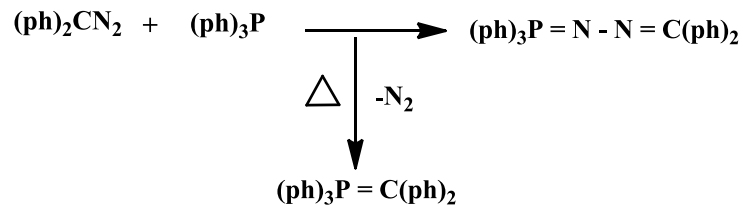
تصور می شود که با افزایش بنزاین به متیلن دی فنیل فسفین زوج یون به دست می آید که با جابه جایی پروتون، به ایلید پایدارتر متیلن دی فنیل فسفوران تبدیل می شود که در مرحله بعد با سیکلوهگزانون واکنش ویتیک انجام می دهد. با این روش وبا کمک آلکیل دی فنیل فسفین های متفاوت می توان فسفونیم ایلیدهای زیادی تهیه کرد.

## ۱-۱-۴-۴: تهیه فسفونیم ایلیدها به کمک فسفین آزین ها

پیرولیز فسفین آزین که منجر به حذف مولکول نیتروژن می شود، از نخستین راه های تهیه فسفونیم ایلیدها می باشد. اولین بار اشتادینگر و مایر<sup>۱۳</sup> تهیه بنزیلیدن تری فنیل فسفوران را از حرارت دادن

<sup>11</sup> D.Seferth<sup>12</sup> J.M.Burliteh<sup>13</sup> J.Meyer

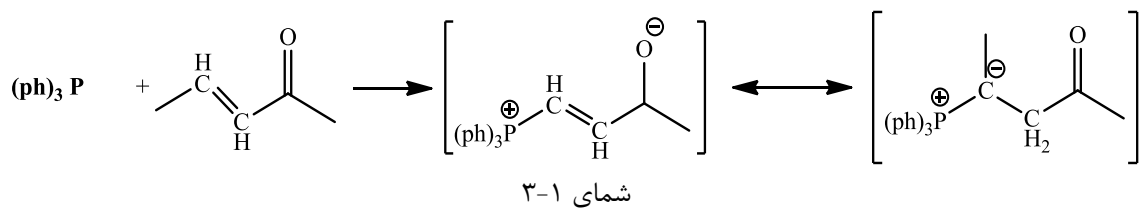
۱۹۵ °C آزید بدست آمده از ترکیب تری فنیل فسفین با دی فنیل دی آزومتان گزارش کردند (واکنش ۱-۶).



واکنش ۱-۶

### ۱-۴-۵: تهیه فسفونیم ایلیدها از طریق افزایش به اولفین ها و آلکین ها

فسفونیم ایلیدها از طریق افزایش تری فنیل فسفین به ترکیب کربونیل دار  $\alpha$  و  $\beta$  - غیر اشباع تهیه شده اند (شمای ۱-۳).



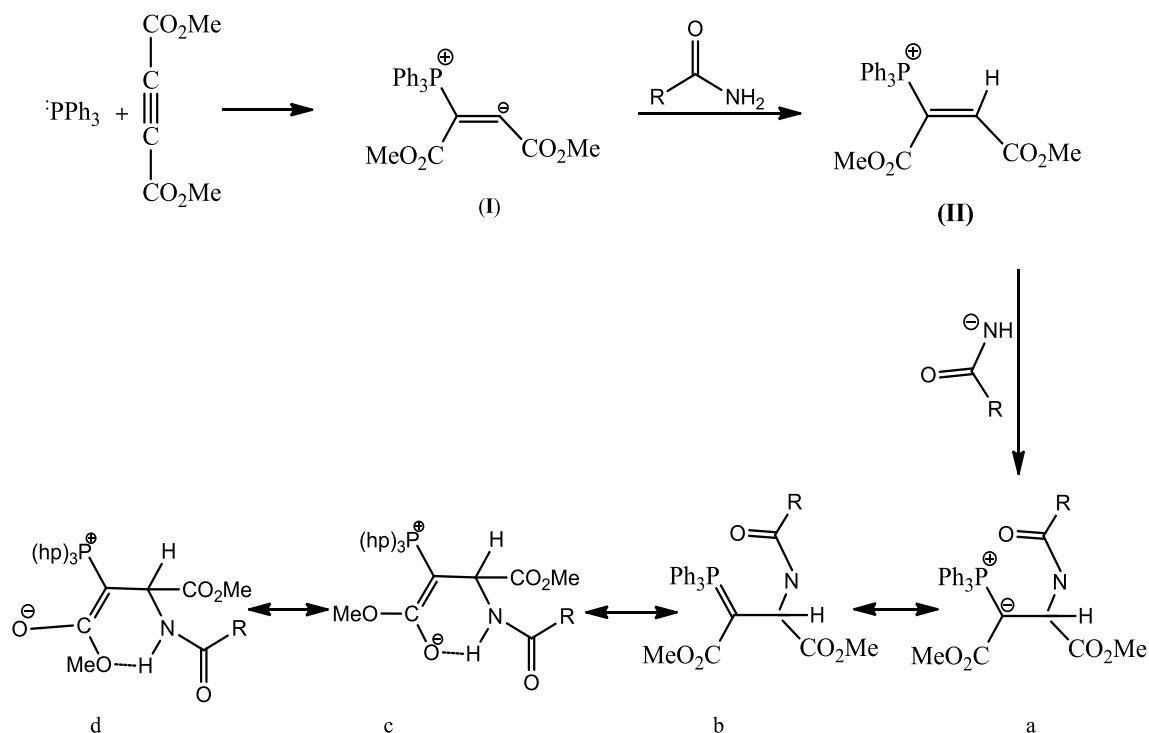
همان طور که مشاهده می شود، ابتدا افزایش به صورت مایکل به گروه اولفین منجر به تولید حد واسط شده و پروتون از کربن  $\alpha$  به کربن  $\beta$  ایلید جابجا می شود.

### ۱-۴-۶: تهیه فسفونیم ایلیدها با استفاده از واکنش تری فنیل فسفین، دی متیل استیلن

#### دی کربوکسیلات و آمیدها

این روش ابتدا  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$  به پیوند سه گانه فعال شده دی متیل استیلن دی کربوکسیلات که نقش الکتروفیلی را دارد، حمله می کند و حد واسط (I) را پدید می آورد، با گرفتن یک پروتون از آمید حد واسط (II) تشکیل می شود. در مرحله بعدی آنیون آمید به صورت مایکل به (II) افزوده شده ایلید را به وجود می آورد که دارای چهار فرم رزونانسی است. فرم های c، d بیشترین سهم را در رزونانس دارند (شمای ۱-۴).

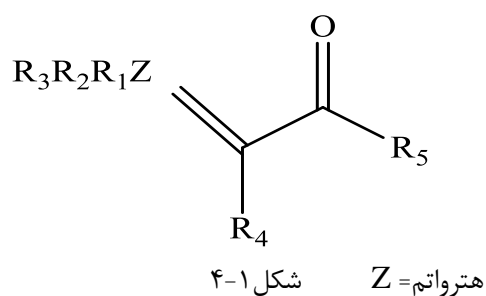




شمای ۴-۱: ساختار رزونانسی ایلید حاصل از واکنش تری فنیل فسفین با دی متیل استیلن دی کربوکسیلات و آمید

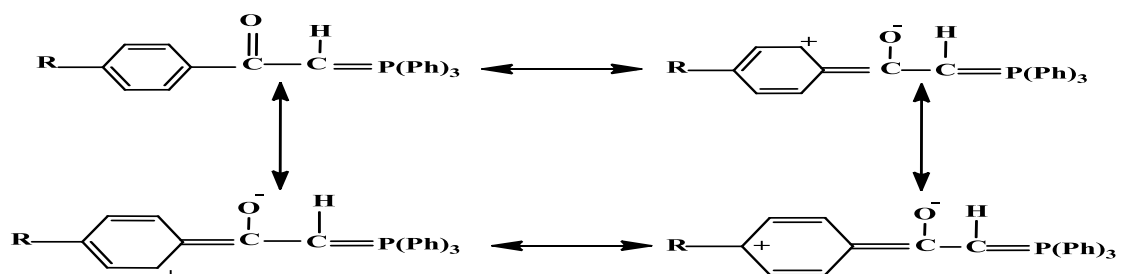
### ۵-۱-۱: اهمیت مطالعه کمپلکسهای آسیل ایلید

کمپلکسهای آسیل ایلید صرفنظر از برخی جنبه های کاتالیتیکی کاربردی [۱۷]، مانند کاربرد به عنوان کاتالیزور پلیمریزاسیون و نیز درمان بیماری ورم مفاصل مربوط به برخی کمپلکس های طلا [۱۸]، بیشتر به خاطر جنبه های نظری و محض و به خصوص امکان مطالعه مدون روی رقابت پیوند یافتن اکسیژن سخت و یا کربن نرم جهت کوئوردیناسیون به مراکز فلزی سخت و نرم و حد واسط حائز اهمیت هستند. مطالعه مدون این کمپلکس ها از این جهت اهمیت دارد که در ساختار این ترکیبات امکان تغییر دلخواه گروههای  $\text{R}_1$  تا  $\text{R}_5$  وجود دارد (شکل ۴-۱) [۱۹]:



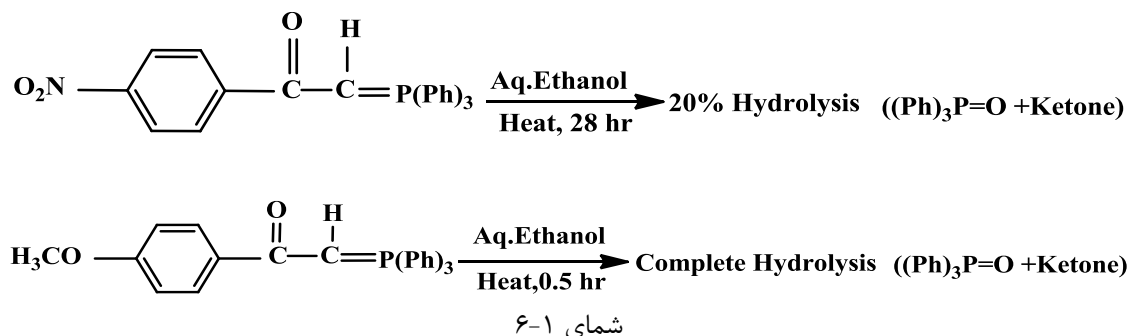
شکل ۴-۱  $\text{Z}$  = هترواتم

در اینجا یادآوری می شود که به یون های فلزی مانند فلزات قلیایی و قلیایی خاکی و فلزات واسطه سبک با عدد اکسیداسیون بالا مثل  $Ti^{+4}$ ،  $Co^{+2}$ ،  $Fe^{+3}$  و نیز یون  $H^+$  که کوچک و قطبش ناپذیرند اسیدهای سخت می گویند و اینها به لیگاندهای بازی سخت حاوی اتم های دهنده اکسیژن و نیتروژن و ... بهتر پیوند می شوند که در این حالت برهم کنش الکتروستاتیک حائز اهمیت است، اما یونهای فلزی نظیر  $Pt^{+2}$ ،  $Pd^{+2}$ ،  $Au^{+1}$ ،  $Ag^{+1}$ ،  $Hg^{+2}$  که بزرگ و قطبش پذیرند اسیدهای نرم گفته می شود و اینها به لیگاندهای نرم که حاوی اتم های دهنده مثل کربن، فسفر، ید و... هستند بهتر کوئوردینه می شوند. سایر فلزات نیز به همین ترتیب طبقه بندی شده اند و پاره ای مثل  $Co^{+2}$ ،  $Ni^{+2}$  و  $Cu^{+2}$  هم اسیدهای حدواسط تلقی می شوند. البته مطالب فوق با اثر همزیستی اصلاح می شوند و طبق این اثر اگر چند باز نرم به فلزی متصل شوند آن را اسید نرم می نمایند و اگر چند باز سخت به همان مرکز فلزی متصل شوند آنرا سخت می کنند [۲۰] ( $BH_3$  اسید نرم و  $Bf_3$  اسید سخت است). اما آسیل ایلیدها لیگاندهای انعطاف پذیر دوسر دندانه هستند و امکان کنترل نحوه پیوند (حداقل به طور تئوری) وجود دارد که البته این مطلب فقط فاکتور الکترونی بوده و عامل تعیین کننده دیگر عامل فضایی و گشتاورهای فضایی است که باید در نظر گرفته شود. به هر حال این انعطاف پذیری تا حدودی با مشاهده شکل های رزونانسی فرعی مرتبط با شکل های رزونانسی اصلی مشخص می شود. به عنوان مثال برای شکل ایلن می توان چهار شکل رزونانسی فرعی را به صورت زیر نوشت: (شما ۱-۵).



شما ۱-۵

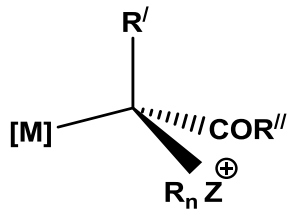
برای شکل ایلیدی نیز رزونانس حلقه های فنیل متصل به فسفر مثبت را می توان در نظر گرفت. یکی از راه های بررسی این تاثیرات استفاده از جانشینی روی حلقه فنیل گروه فناسیل است. به عنوان مثال مشاهده شده که گروه های الکترون کشنده در موقعیت پارا در حلقه فناسیل، هیدرولیز ایلید را خیلی کند می نمایند در حالیکه گروه های الکترون دهنده آن را تسریع می نمایند [۲۱] (شمای ۶-۱).



#### ۶-۱-۱: روش های اتصال ایلیدهای پایدار کربونیلی به فلزهای واسطه

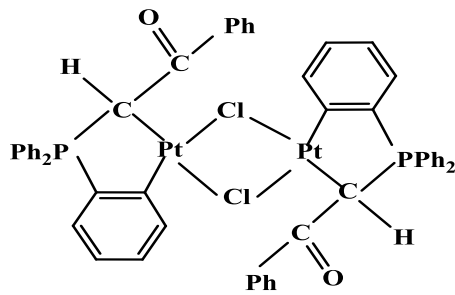
با توجه به سه شکل رزونانسی ایلیدها که در بخش قبل ارائه شد و مطالعاتی که روی آنها انجام شده است [۲۲] معلوم می شود که این ترکیبات قادر هستند هم از راه کربن متین و هم از راه اکسیژن گروه کربونیل به عنوان هسته خواه (باز لوئیس) عمل کرده و با الکتروفیل (اسید لوئیس) واکنش دهند. با توجه به مقاله های منتشر شده می توان تقسیم بندی زیر را برای انواع پیوند فلزات واسطه با ایلیدهای پایدار کربونیلی ارائه داد.

۱- اتصال از طریق کربن متین



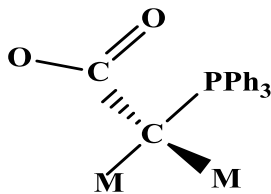
شکل ۵-۱

۲- اتصال از طریق کربن متین به همراه ارتو فلز دار شدن



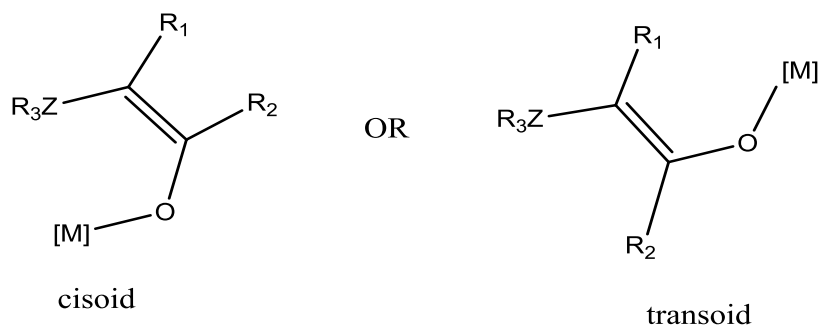
شکل ۶-۱

۳- پیوند از طریق کربن متین به همراه تشکیل (پل بین دو هسته فلز)



شکل ۷-۱

۴- اتصال فلز به اکسیژن ایلید که ترکیباتی به صورت سیس یا ترانس به وجود می آورد.

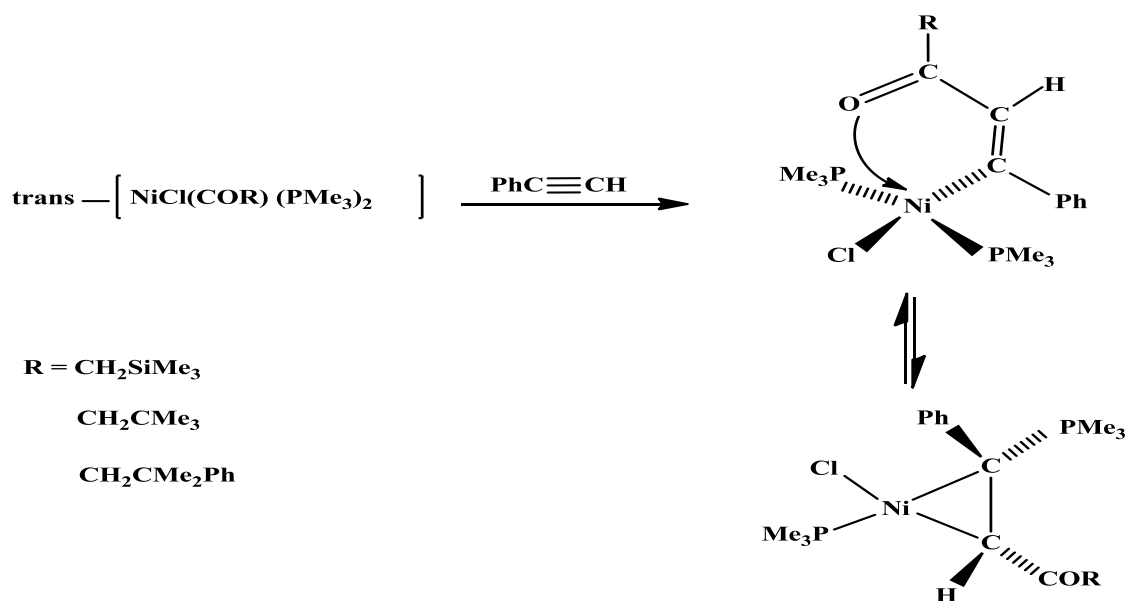


شکل ۸-۱

### ۱-۶-۱-۱: کوئوردینه شدن با فلزات نیکل، مولیبدن و تنگستن

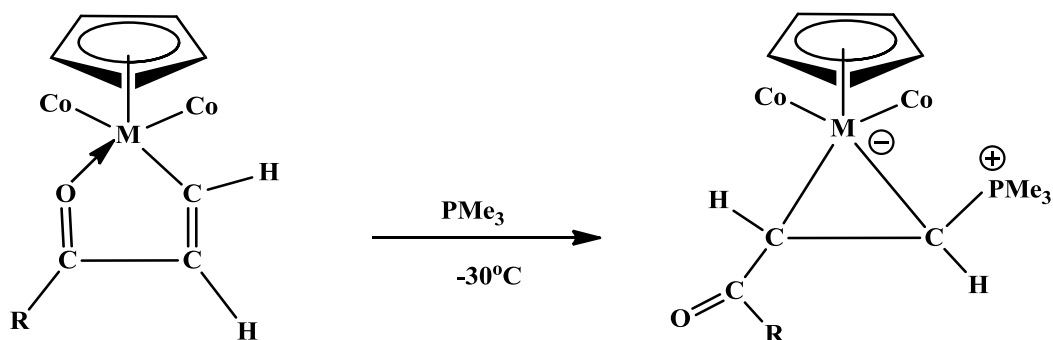
فلزات دیگری به غیر از پلاتین و پالادیم نیز می توانند با ایلیدها واکنش دهند. از جمله آنها تشکیل

کمپلکس نیکل سیکلوپروپان می باشد (شما ۷-۱).



شما ۷-۱

مشتقات فلزدار سیکلوپروپان<sup>۱۴</sup> به وسیله افزایش  $\text{PMe}_3$  به کمپلکس های پنج عضوی سیکلو فلز وینیل کتون<sup>۱۵</sup> از نوع  $[\text{CpM}(\text{CO})_2(\text{HC}=\text{CH}-\text{COR})]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) تهیه می شود (شمای ۸-۱).



$\text{M}=\text{Mo}, \text{W}; \text{R}=\text{Me}, \text{Et}, \text{n-Bu}$

شمای ۸-۱

#### ۱-۶-۲: کوئوردینه شدن با فلزات طلا و نقره

مطالعات زیادی بر روی واکنش ایلیدهایی از نوع  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHC}(\text{O})\text{NMe}_2$  با  $[\text{AuCl}(\text{tht})]$  انجام شده است [۲۴]. واکنش در حلال دی کلرو متان و به نسبت ۱:۱ انجام می شود و محصول  $[\text{AuCl}_3\{\text{CH}(\text{PPh}_3)\text{C}(\text{O})\text{NMe}_2\}]$  را تولید می کند. می توان آن را با  $\text{NaClO}_4$  واکنش داده و  $[\text{Au}\{\text{CH}(\text{PPh}_3)\text{C}(\text{O})\text{NMe}_2\}_2][\text{ClO}_4]$  را تهیه کرد [۲۵]. کمپلکسهای نقره از این نوع گزارش شده است [۲۶].

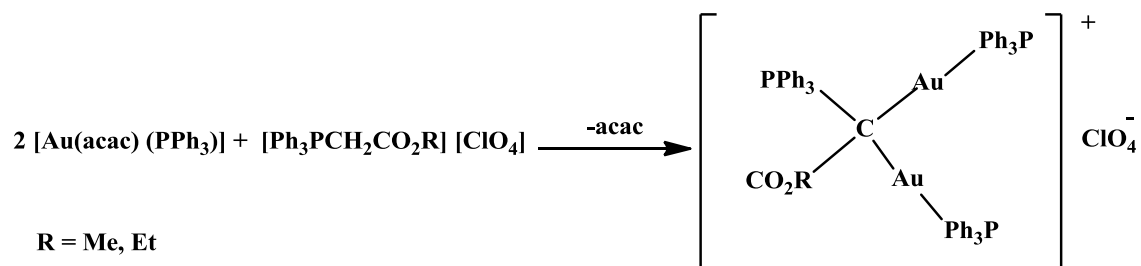
نمک های فسفونیم از نوع  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{NMe}_2][\text{ClO}_4]$  نیز با  $[\text{Au}(\text{acac})(\text{PPh}_3)]$  یا  $[\text{Au}\{\text{CH}(\text{PPh}_3)\text{C}(\text{O})\text{NMe}_2\}(\text{PPh}_3)][\text{ClO}_4]$  واکنش داده و  $[(\text{AuPPh}_3)_2\{-\text{C}(\text{PPh}_3)\text{C}(\text{O})\text{NMe}_2\}][\text{ClO}_4]$  را تولید می کند.

<sup>14</sup> Metallacyclopropane

<sup>15</sup> Five-membered metallacyclic vinylketone

در تعیین ساختار این ماده به وسیله X-ray مشخص شد که طبق واکنش (۷-۱) یک کمپلکس دو هسته ای تهیه می شود [۲۷].

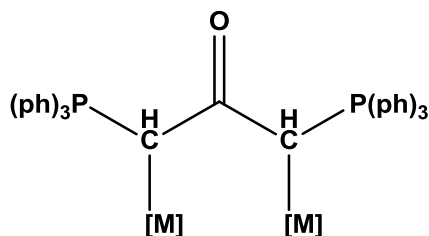
ساختار X-ray اتصال Au.....Au (۲/۸۹۲ °A) و اتصال Au-C (ایلید) (۸۶/۳ °A) را تعیین کرد.



واکنش ۷-۱

با گسترش این نوع واکنش ها می توان کمپلکس های جور هسته وناجورهسته را تهیه کرد (شکل ۱-۹)

[۲۸]. (۹)



M = Ag, Au

شکل (۹-۱)

### ۱-۶-۳: کوئوردینه شدن با فلزات رودیم و روتنیم

دکتر صابونچی<sup>۱۶</sup> و همکارانش در سالهای اخیر کمپلکس هایی را گزارش کردند که از واکنش BPPY=PhCOCHPPh<sub>3</sub> و BBuPY =CH(p-n-Bu<sub>3</sub>) COPh در محلول متانول با رودیم (III) و

<sup>16</sup> Sabounchei

روتینیم (III) به دست می آید [۲۴]. این کمپلکس ها شامل (۱)  $[(BPPY-H)_3Rh]$  و (۲)  $[(BPPY)_2Ru(MeOH)_2(H_2O)_2]C$  و (۳)  $[Ru(BBuPy)Cl_2S_2]$  می باشند. همانطور که در جدول (۳-۱) دیده می شود، در طیف زیر قرمز (IR) عدد موجی  $C=O$  نسبت به ایلید آزاد به سمت طول موج های بالاتر حرکت می کند.

جدول (۳-۱): عدد موجی  $C=O$  در ایلید و کمپلکس های آن

ترکیب	$\nu(CO) \text{ cm}^{-1}$
APPY	۱۵۳۰
BPPY	۱۵۲۵
APPY-RhCl <sub>3</sub>	۱۶۲۵
BPPY-RhCl <sub>3</sub>	۱۶۲۰

در طیف  $^1H$  NMR پروتون CH، نسبت به ایلید آزاد به طرف میدان های پایین تر جابجا میشود. همچنین مقدار  $J_{(H-P)}$  که ثابت جفت شدن بین پروتون متین و اتم فسفر می باشد، کم می شود که تغییر هیبرید اتم کربن از  $SP^2$  به  $SP^3$  را تایید می کند. در طیف  $^{31}P$  NMR نیز طیف فسفر نسبت به ایلید آزاد به سمت میدان های پایین تر حرکت می کند (جدول ۴-۱). با توجه به موارد بالا، در این کمپلکس ها ثابت شده است که کوئوردینه شدن از طریق کربن ایلید انجام می گیرد.

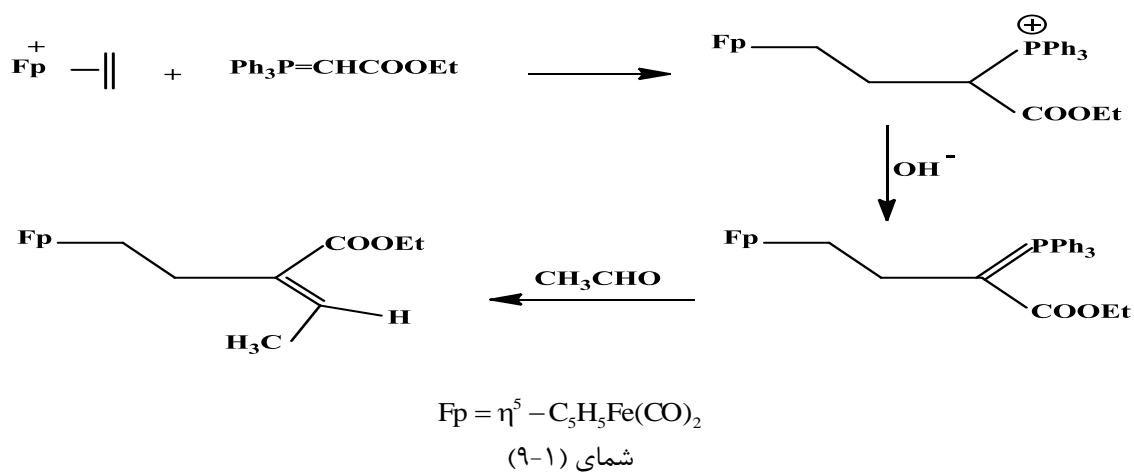
جدول (۴-۱): داده های  $^1H$  NMR و  $^{31}P$  NMR روتینیم و رودیم

ترکیب	$\delta(CH)$	$J_{(P-H)}$	$\delta(PPh_3)$	$\delta(CH_2)$	$\delta(CH_3)$	$\delta(^{31}P)$
BPPY	-۴/۶۳ (d) ۴/۳۵	۲۴/۶	-۷/۹۹(m) ۷/۳۳	-	-	۱۸/۱
BbuPY	۴/۲ br	-	۷/۲-۷/۹ (m)	۱/۳۷ br	۰/۸۰ br	۲۰/۹
کمپلکس (۱)	۶/۳۳-۶/۲ (d)	۱۲/۱	۷/۳-۸/۱(m)	-	-	۲۱/۸
کمپلکس (۲)	۴/۱ br	-	۷/۵۶ (m)	-	-	۳۰/۴
کمپلکس (۳)	۴/۱۵ br	-	۷/۶ (m)	۱/۴۷ br	۰/۸۷ br	۳۱/۴

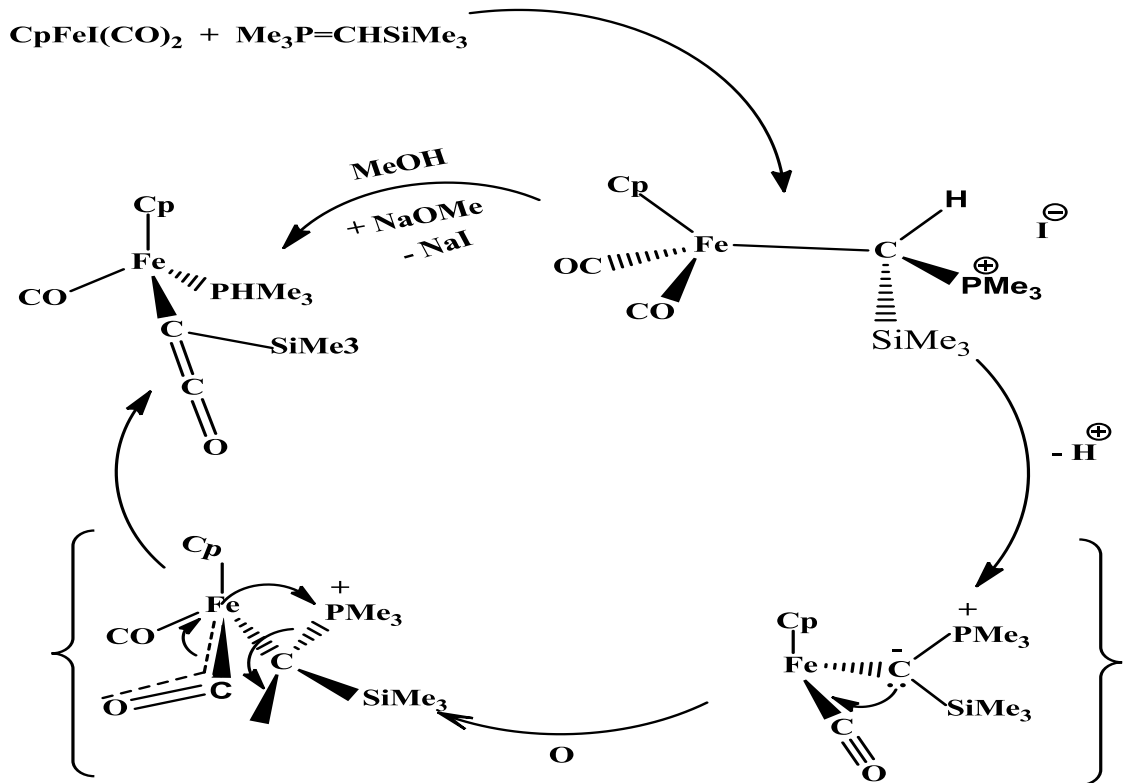


## ۱-۶-۴: کوئوردینه شدن با فلزات آهن، جیوه و کبالت

ایلیدهای پایدار کربونیلی می توانند به عنوان یک نوکائوفیل با فلز آهن کوئوردینه شوند [۲۵]. ترکیب به دست آمده می تواند به عنوان یک حد واسط مورد استفاده قرار گیرد. برای مثال سیستم های آهن - ایلید که در شمای (۹-۱) نشان داده شده است می توانند با آلدهیدها در واکنش ویتینگ واکنش داده و محصولات جدید آلی فلزی تولید کنند.

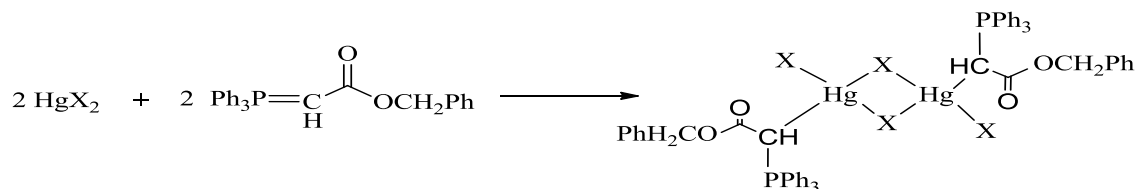


همچنین این ترکیبات می توانند به عنوان حدواسط برای تشکیل کمپلکس  $\eta^1$ -کتیل استفاده شوند (شماي ۱-۱۰).

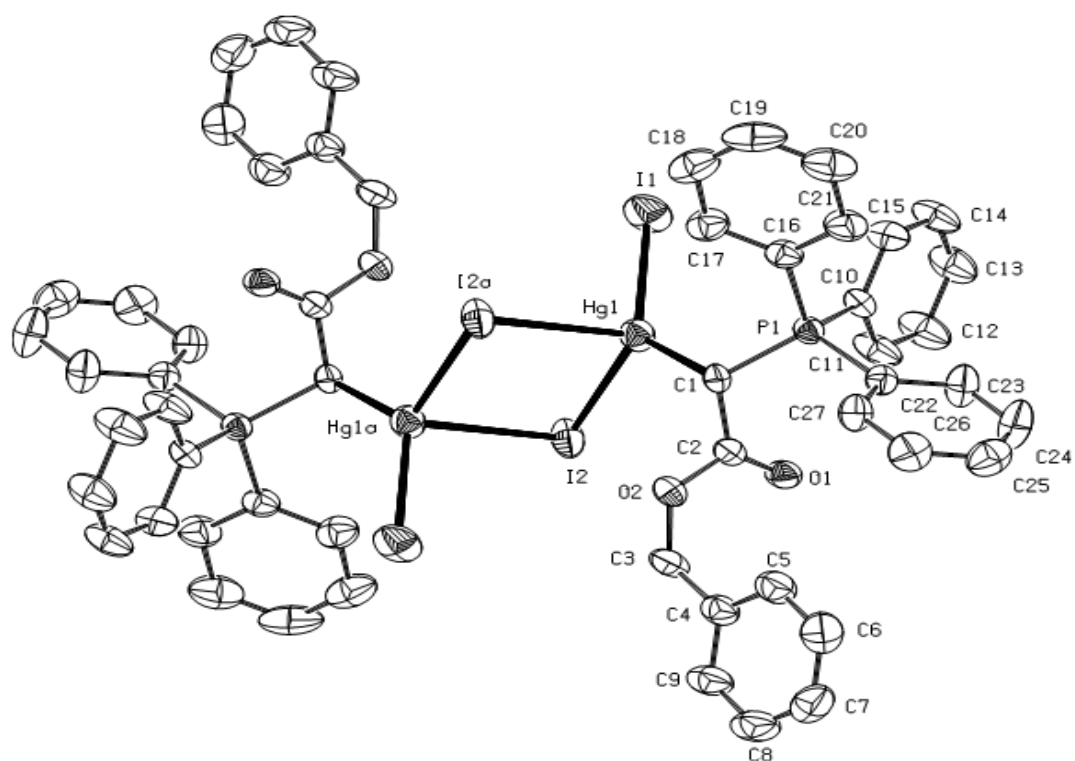


شماي ۱-۱۰

از واکنش ۱:۱ BPPY با  $[HgX_2](X = Cl, Br, I)$  در حلال متانول، در دمای اتاق، کمپلکس هایی با ساختار  $[Ph_3PCHCOOCH_2Ph.HgX_2]_2$  به دست آمد (واکنش ۱-۸) که ساختار این کمپلکس ها به وسیله X-ray مشخص شد [۲۶].

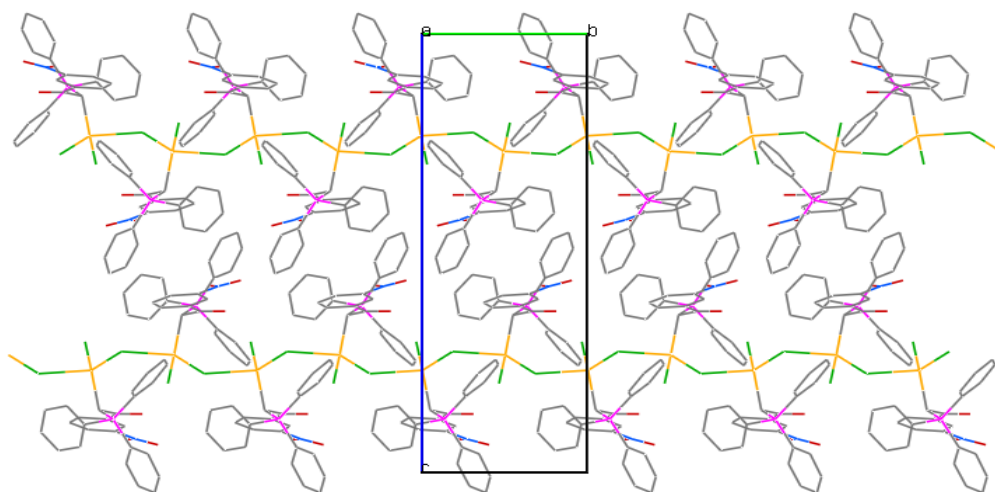
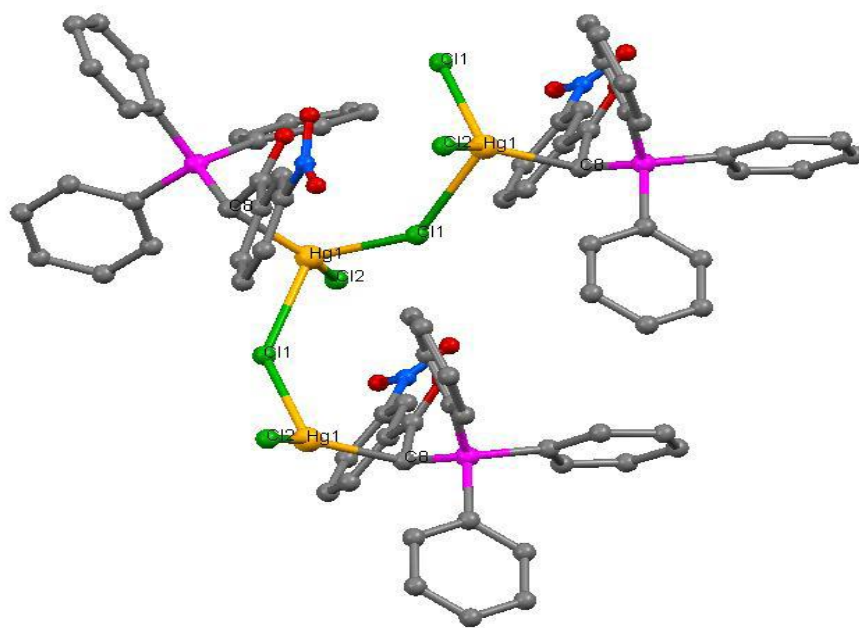


واکنش ۱-۸



شکل (۱-۱۰)

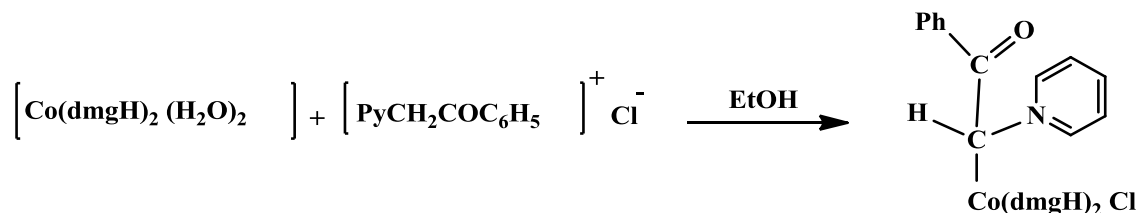
در اکثر مطالعات انجام گرفته بر روی کمپلکس های ایلیدی هالیدهای جیوه ساختار دایمر برای آن به ثبت رسیده است اما در برخی موارد که به صورت غیر عادی و به ندرت گزارش شده ساختار پلیمری می باشد. برای مثال در سال ۲۰۱۲ دکتر دادرس و شاگردانش ساختار پلیمری (شکل ۱-۱۱) را برای  $[\text{Ph}_3\text{PCHCOC}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{HgX}_2]_n$  به وسیله X-ray مشخص کردند. [۲۷].



شکل (۱-۱)

سرانجام سنتز کمپلکس Co(III) به وسیله واکنش  $[C_5H_4NCH_2COPh]^+Cl^-$  و  $[Co(dmgH)_2(H_2O)_2]$  (dmgH=dimethylglyoxime monoanion) گزارش شد (واکنش ۱-۹).

ساختار این کمپلکس به وسیله X-ray مشخص شد. این ساختار نشان داد که ایلید از طریق کربن به Co وصل شده و در آن طول پیوند Co-C (۲/۰۷° A) می باشد.



واکنش ۹-۱

### ۱-۱-۶-۵: کوئوردینه شدن با فلزات پلاتین و پالادیم

الف) مواردی که پیوند لیگاند به فلز از طریق کربن متین بوده است.

در بیشتر واکنش های کمپلکسهای فلزات واسطه با ایلیدهای پایدار کربونیلی در ابتدا از فلزات Pd(II) و Pt(II) به عنوان فلز مرکزی استفاده شده است. در نخستین گزارش، سنتز کمپلکس بیس (ایلیدها) به وسیله واکنش لیگاند BPPY با ترکیبات  $\text{PtCl}_2$  و  $\text{PdCl}_2$  شرح داده شده است (واکنش ۱-۱۰).



M = Pd ; x = Cl ; R' = COPh, COMe, COOMe

M = Pt, Pd ; x = Cl, SCN ; R' = COPh, COMe, COOMe, COOEt, COCN

واکنش ۱۰-۱

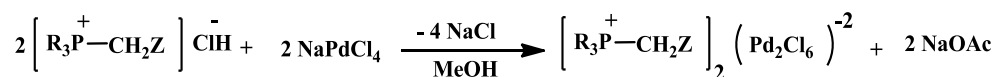
داده های اسپکتروسکوپی در همه این کمپلکس ها، کوئوردینه شدن از طریق کربن ایلید را تایید می کند. طیف زیر قرمز (IR) در حالت نمک پایدار، عدد موجی  $\text{C} = \text{O}$  را در محدوده  $1672 - 1627 \text{ cm}^{-1}$  نشان می دهد که این عدد موجی نسبت به ایلید آزاد BPPY بالاتر می باشد (عدد موجی  $\text{C} = \text{O}$  در ایلید آزاد  $1513 \text{ cm}^{-1}$ ). در طیف  $^1\text{H NMR}$  پروتون CH کمپلکس در مقایسه

با ایلید آزاد (BPPY= ۴/۴۱ppm) به میدان پایین جابجایی داشته که ناشی از اثر القایی فلز مرکزی است. همچنین مقادیر ثابت های کوپلاژ (H-P)  $J^2$  بین پروتون CH (متین) و اتم فسفر در کمپلکس های ایلید کمتر از ۵ HZ است. در حالی که همین ثابت ها در ایلید آزاد (BPPY = ۲۳/۲ ppm) است. این مطلب نشان دهنده تغییر هیبرید از  $SP^2$  به  $SP^3$  کربن ایلیدی است که به فلز کوئوردینه شده است.

طیف  $^{13}C$  NMR نشان می دهد که اتم کربن متین در مقایسه با ایلید آزاد (BPPY= ۵۰/۴ppm) جابجایی به سمت میدان بالا ( $ppm < 40$ ) داشته، در حالی که کربن کربونیل مجاور (BPPY= ۱۸۴/۹ ppm) جابجایی شدیدی به سمت میدان پایین در خود نشان می دهد ( $ppm > 200$ ).

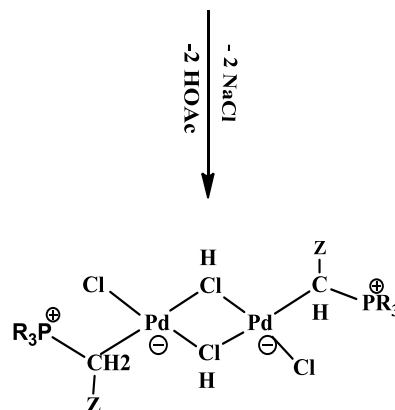
ایلیدهای پایدار کتوآرسنیک و کتوآرسنیک از نوع:  $Ph_3P = CHCOR$ ،  $Ph_3As = CHCOR$  و ایلیدهای پیریدینیوم  $N_5H_5C - CH(OR)$  جانشینی نسبتاً ضعیف با لیگاندهای کوئوردینه شده (استیرن یا نیتروبنزن) بر روی ترکیبات Pd(II) دارند و تشکیل کمپلکس هایی با فرمول عمومی  $[PdCl_2(ylide)_2]$  را نشان می دهند [۲۸، ۲۹]. این کمپلکس ها در حالت جامد دارای ساختار هندسی مربع مسطح ترانس و در حالت محلول به صورت مخلوطی از ایزومر های سیس و ترانس هستند.

روش دیگر سنتز کمپلکس های پایدار Pd(II) از فسفر ایلیدها، استفاده از گروه های استخلافی کشنده الکترون نظیر گروه های سیانو، کربونیل، اتوکسی کربونیل و آسیل می باشد. در این روش در ابتدا نمک فسفونیم با سدیم پالادات کمپلکس های بیس (فسفونیم) هگزا کلرو دی - پالادات را تولید می کند و در اثر واکنش با سدیم استات در پایان، محصول دایمر با اتم های کلر به صورت پل، تولید می شود (شمای ۱-۱۱). [۳۰].



PR<sub>3</sub> = PPhMe<sub>2</sub>; Z=COPh

PR<sub>3</sub> = PPh<sub>3</sub>; Z=COMe, COOEt, CONH<sub>2</sub>, CN

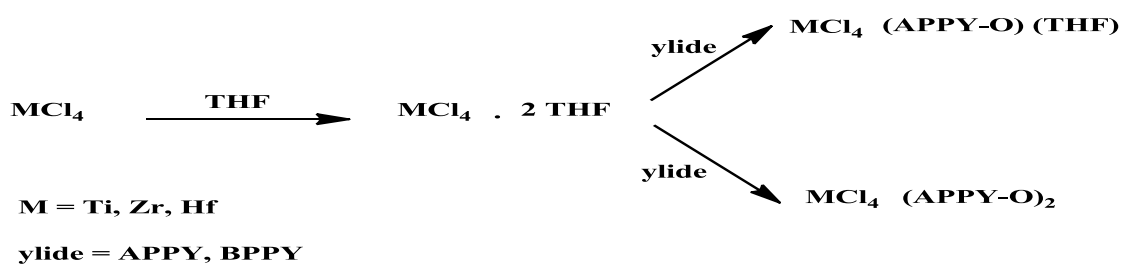


شمای ۱-۱۱

(ب) مواردی که پیوند لیگاند به فلز از طریق اکسیژن کربونیل بوده است.

تعداد بسیار کمی از کمپلکس‌هایی که در آنها ایلید از طریق اکسیژن کوئوردینه می‌شود، تا به حال شناخته شده است. اولین کمپلکس با لیگاند  $\text{APPY} = \text{CH}_3\text{COCHPPh}_3$  که به طریق اکسیژن<sup>۱۷</sup> (ایلید) کوئوردینه شده بود، با فلز مرکزی که خیلی اکسیژن دوست است، نظیر قلع (IV) به دست آمد. [۳۱].

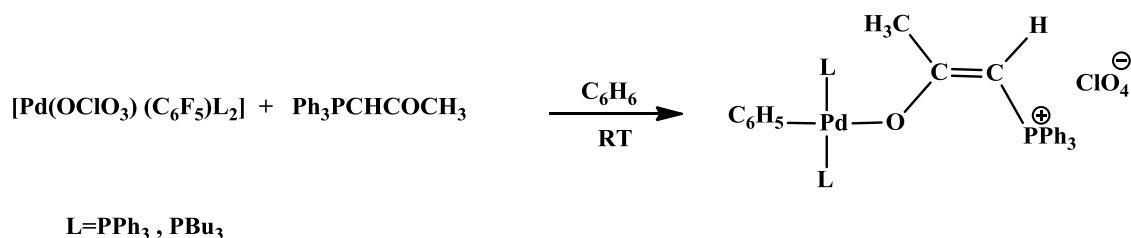
در گزارش دیگری از واکنش  $\text{APPY}$  و  $\text{BPPY}$  با  $\text{MCl}_4$  (M=Ti, Zr, Hf) کمپلکس‌هایی به دست آمد که ساختمان آنها به وسیله X-ray مشخص شد. در این کمپلکس‌ها ایلید از طریق اکسیژن کوئوردینه شده است و ساختار سیس را در حالت جامد نشان می‌دهد (شمای ۱-۱۲). [۳۲].



شمای ۱-۱۲

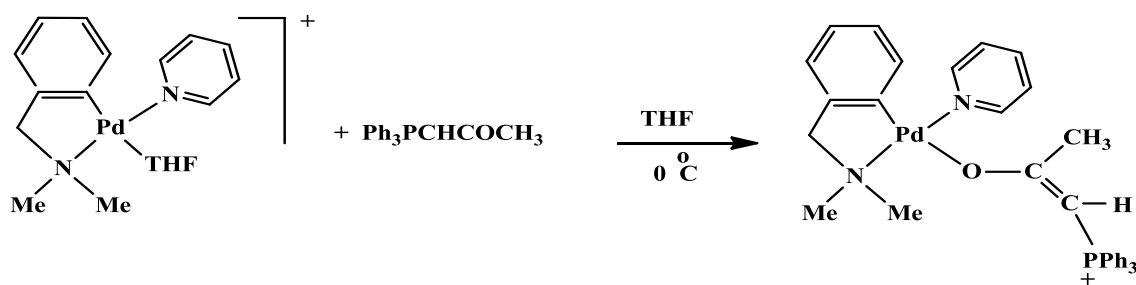
<sup>17</sup> Oxophilic

اولین دسته کمپلکس های Pd(II) که از طریق اکسیژن ایلید کوئوردینه شده بود، بوسیله یوسون<sup>۱۸</sup> و همکارانش گزارش شد. [۷] این کمپلکس ها از واکنش لیگاند APPY با کمپلکس های پرکلرات پالادیم به دست آمد (واکنش ۱-۱۱).



واکنش ۱-۱۱

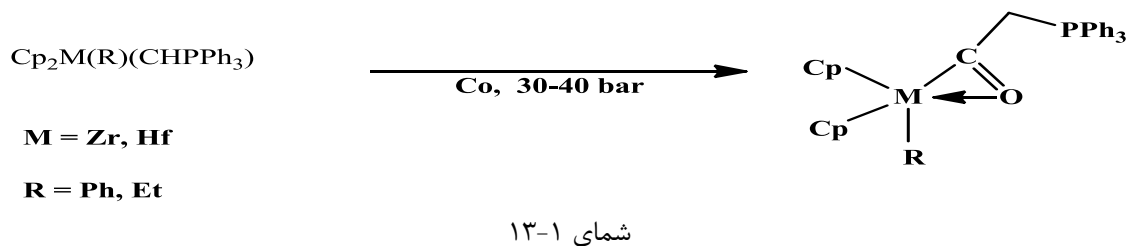
موضوعی که قابل توجه است، این است که ماهیت کمپلکس  $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{Cl})(\text{tht})\text{APPY}]$  به دست آمده از واکنش لیگاند APPY با کمپلکس دو هسته ای  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{tht})_2]$  نشان دهنده اتصال APPY از طریق کربن ایلید است [۷]. در سالهای اخیر ساختمان X-ray کمپلکس های Pd(II) که از طریق اکسیژن کوئوردینه می شود، تعیین شده است [۳۳]. کمپلکس  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{PY})(\text{APPY}-\text{O})][\text{ClO}_4]$  طبق واکنش (واکنش ۱-۱۲) تهیه می شود.



واکنش ۱-۱۲

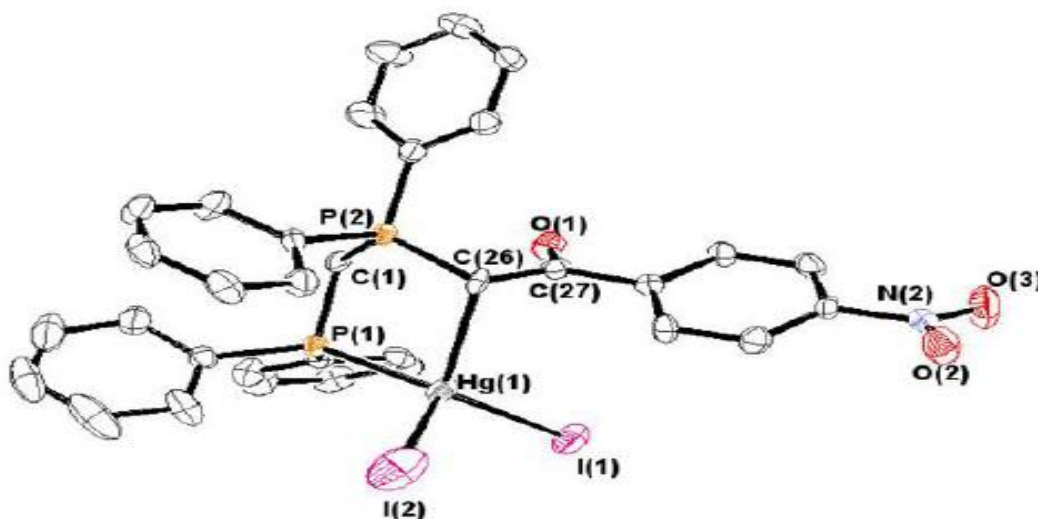


کمپلکس های دیگر از نوع  $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{C}_2\text{H}_5) \{\eta^2\text{-C}(\text{CHPh}_3)=\text{O}\}]$  ( $\text{M}=\text{Zr, Hf}$   $\text{R}=\text{Ph, Et}$ ) می توانند به وسیله اضافه شدن اکسیژن گروه کربونیل به پیوند فلز - کربن (ایلید) تهیه شوند. طول پیوند  $\text{Zr-O}$  و  $\text{Hf-O}$  نیز به وسیله ساختار  $\text{X-ray}$  مشخص شده است (شمای ۱-۱۳). [۳۴].

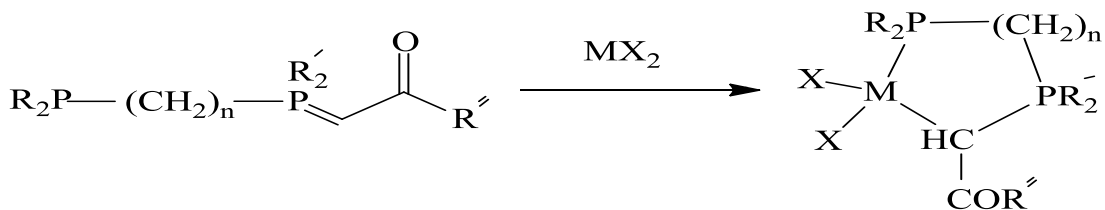


### ۷-۱-۱: سیستم های کیلیت دهنده

ایلیدهایی که در آنها فسفر در انتهای مولکول و در کنار آن یک زنجیر الکیلی وجود دارد، می توانند با هالیدهای  $\text{Hg(II)}$  (شکل ۱-۱۲) [۳۴].  $\text{Pd(II)}$  و  $\text{Pt(II)}$  تشکیل کیلیت دهند (واکنش ۱-۱۳) [۳۵].



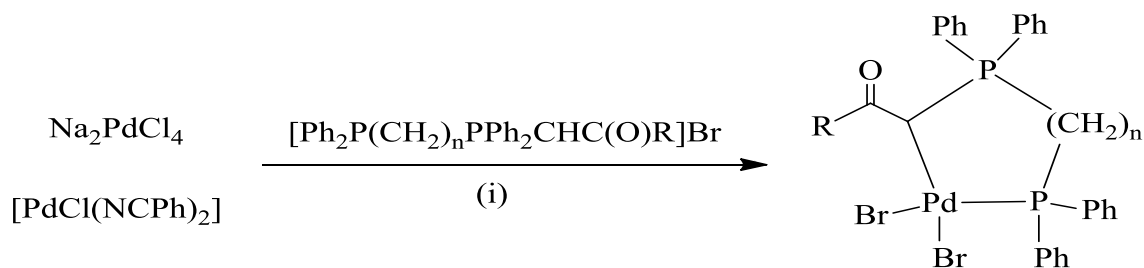
شکل (۱-۱۲)



$n=1$ ;  $M=Pd, Pt$ ;  $X=Cl, Br, I, SCN$ ;  $R=\bar{R}=Ph$ ;  $R''=Ph, Me, OMe, OEt$

واکنش ۱۳-۱

در گزارش دیگری لین<sup>۱۹</sup> و همکارانش طبق واکنش زیر کمپلکس های کیلیت را تهیه کردند (واکنش ۱۴-۱) [۳۶].

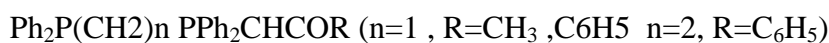


$n=1, 2$ ;  $R=Me, Ph, OEt$

(i)  $NaBr$  or  $OH^-$ , 18-crown-6(1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane)

واکنش ۱۴-۱

یوسون و همکارانش در مقاله ای گزارش کردند که ایلیدهایی از نوع



می توانند به صورت یک دندان عمل کرده و از طریق فسفر کوئوردینه شوند و یا دودندان باشند از

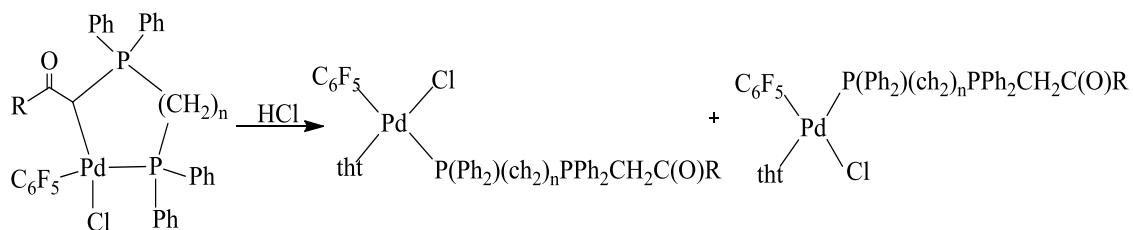
طریق فسفر و کربن با  $Pd(II)$  تولید کمپلکس نمایند [۳۶]. همانطور که گفته شد لیگاندهایی که با

$Pd(II)$  کیلیت تولید می کنند، از طریق اتم کربن و اتم فسفر انتهایی پیوند برقرار می کنند. داده های

$^{31}P$  NMR نشان می دهد که در این کمپلکس ها امکان تشکیل دو ایزومر وجود دارد. واکنش با  $HCl$

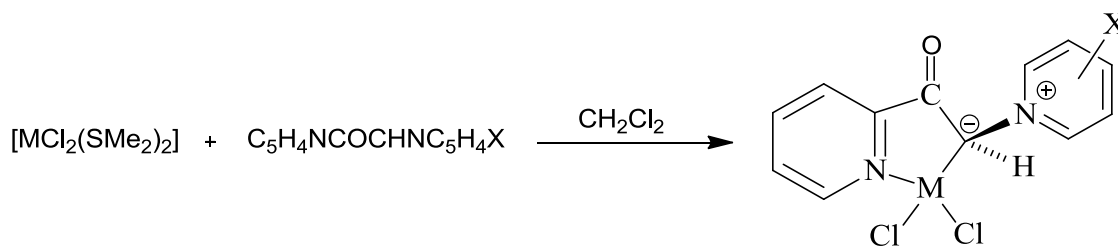
<sup>19</sup> Lin

کربن ایلید را پروتونه کرده و تشکیل کمپلکس هایی می دهد که فقط از طریق اتم فسفر کوئوردینه شده اند (شمای ۱-۱۴).

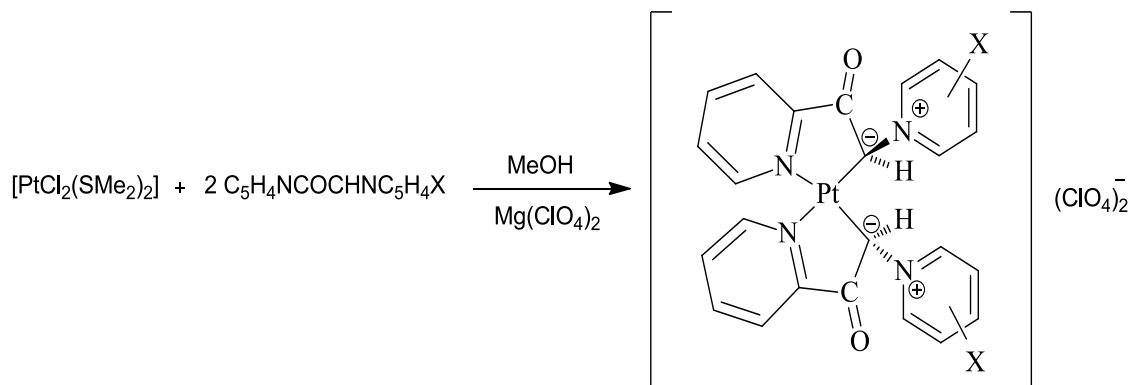


شمای ۱-۱۴: ساختار ایزومر های کمپلکس های کیلیت

در بعضی از موارد ایلیدهایی از نوع  $C_5H_4NC(O)CHZ$  ( $Z=4\text{-Picoline}, 3,5\text{-lutidine}$ ) می توانند از طریق کربن ایلید و اتم نیتروژن پیروژن پیریدین با فلزات  $Pd(II)$  و  $Pt(II)$  کوئوردینه شده و تولید کمپلکس نمایند (واکنش ۱-۱۵ و ۱-۱۶).



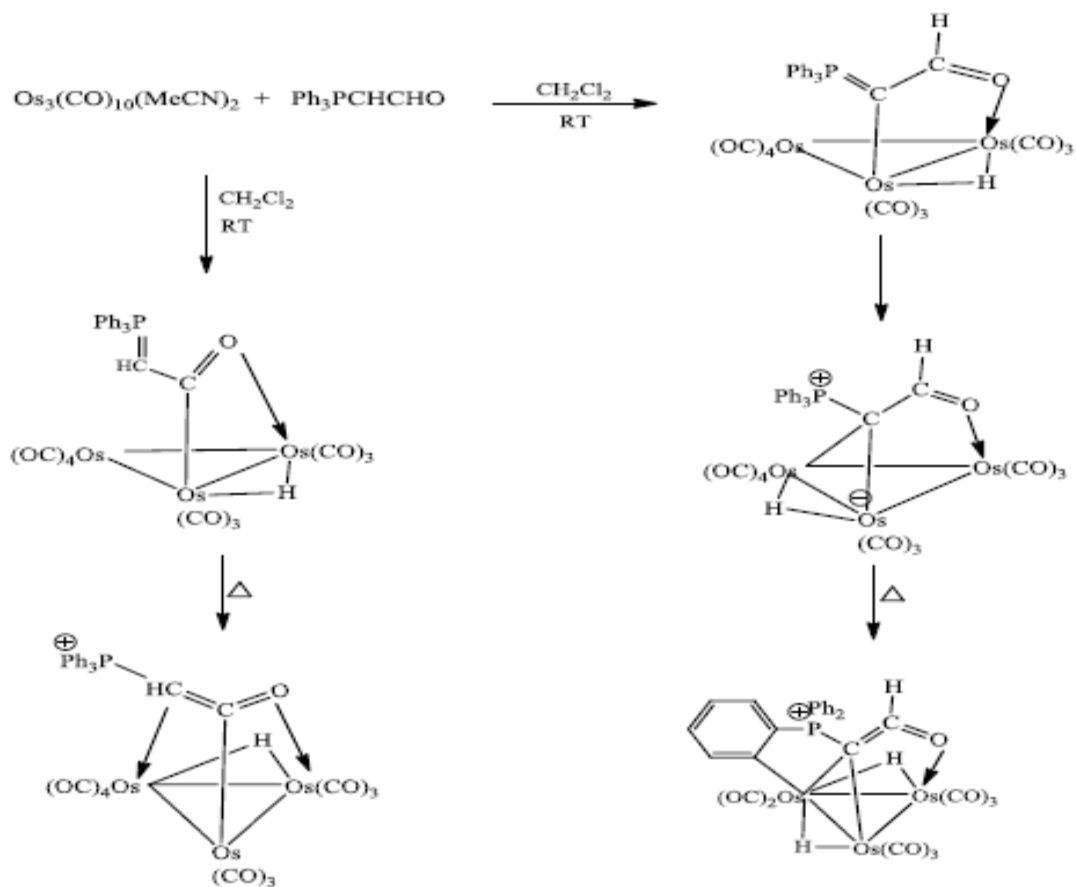
واکنش ۱-۱۵



واکنش ۱-۱۶

### ۸-۱-۱: تشکیل کلاستر

تنها کلاستری که از ایلیدها گزارش شده است، از واکنش  $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{MeCN})_2$  با  $\text{PPh}_3\text{PCHCHO}$  تهیه می شود [۳۸]. طبق شکل زیر کلاسترها می توانند دارای ایزومرهای متفاوتی باشند. ساختار X- ray آنها نشان می دهد که  $\text{Ph}_3\text{PCHCHO}$  از طریق اکسیژن و کربن به صورت پل بین دو فلز قرار می گیرد (شمای ۱-۱۵).

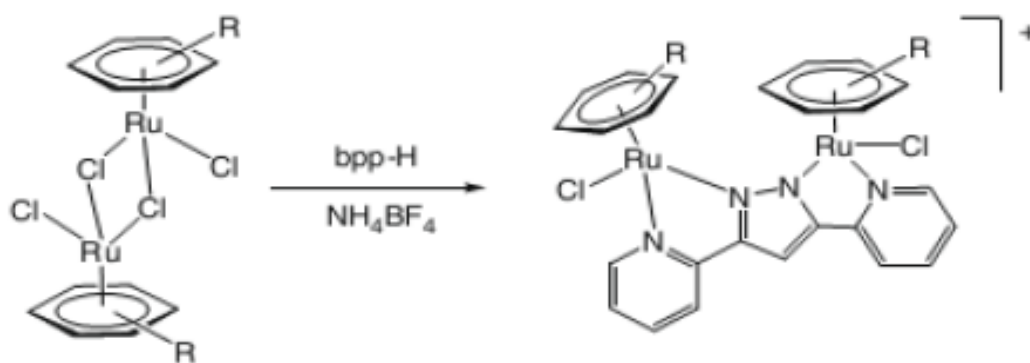
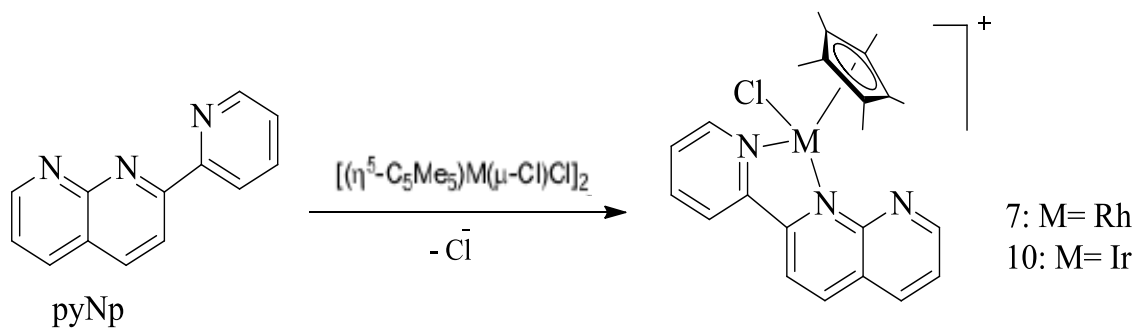


شمای ۱-۱۵

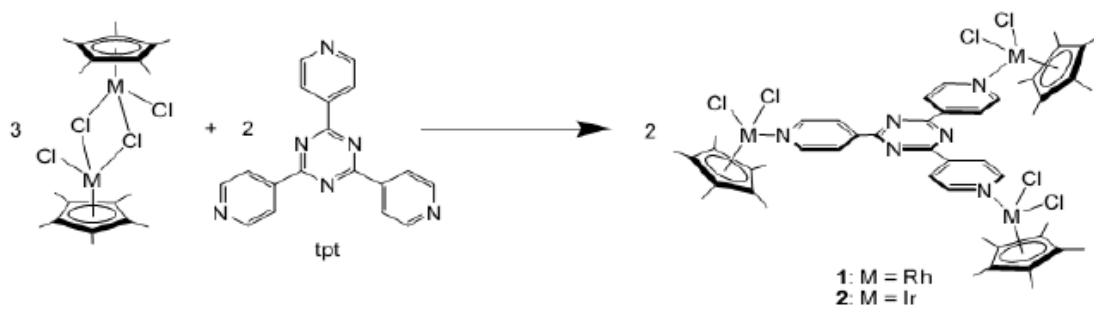
### ۹-۱-۱: واکنش بین کمپلکس های ایلیدی و لیگاندهای باز شیف

معمولا کمپلکس هایی که در ساختار آنها فلزات از طریق پل های هالوژنی ضعیف به یکدیگر متصل شده اند در اثر واکنش با یک لیگاند قوی تر، می توانند به کمپلکس های جدید تبدیل شوند. این شکسته شدن از طریق پل های هالوژنی صورت می گیرد. این روش یکی از راههای تهیه کمپلکس

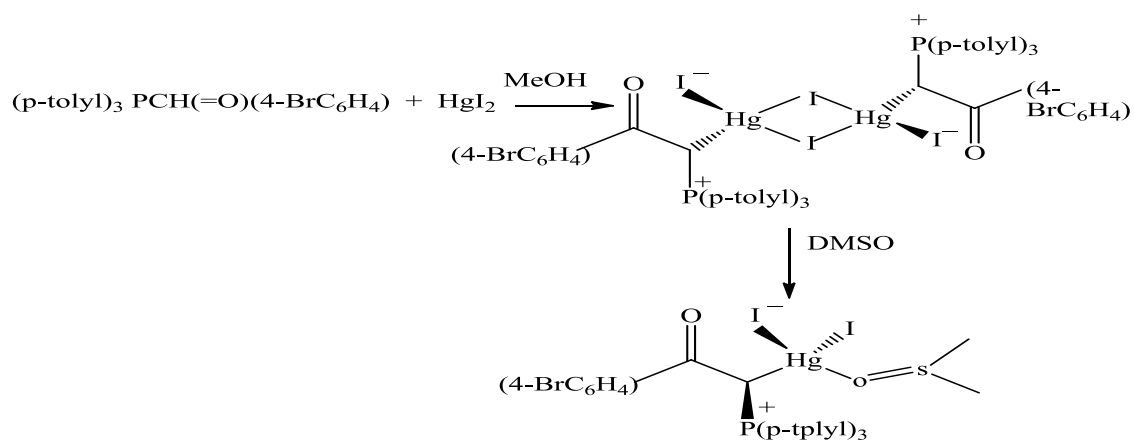
های تک هسته ای وحتى دو و چند هسته ای جدیدتر می باشد. در سال های اخیر درین<sup>۲۰</sup> و همکاران تحقیقات گسترده ای در زمینه واکنش شیف بازها با کمپلکس های دوهسته ای ساندویچی Os,Ru,Rh,Ir انجام داده اند و موفق به سنتز انواع متنوعی از کمپلکس های جدیدی شدند که در آنها لیگاند باز شیفت با شکستن پل هالوژنی و ورود به کره کئوردیناسیونی به فلز متصل شده است (واکنش های ۱۷-۱، ۱۸-۱، ۱۹-۱) [۳۹-۴۵]. همچنین در سال های اخیر صابونچی و همکارانش از واکنش کمپلکس های دو هسته ای اورگانو فسفر جیوه با DMSO کمپلکس های تک هسته ای مربوطه را تهیه کرده اند (واکنش ۲۰-۱) [۴۶-۴۸] در شکل (۱-۱۳) تعدادی از این ترکیبات که توسط تکنیک پراش اشعه ایکس مورد شناسایی قرار گرفته اند نمایش داده شده است.



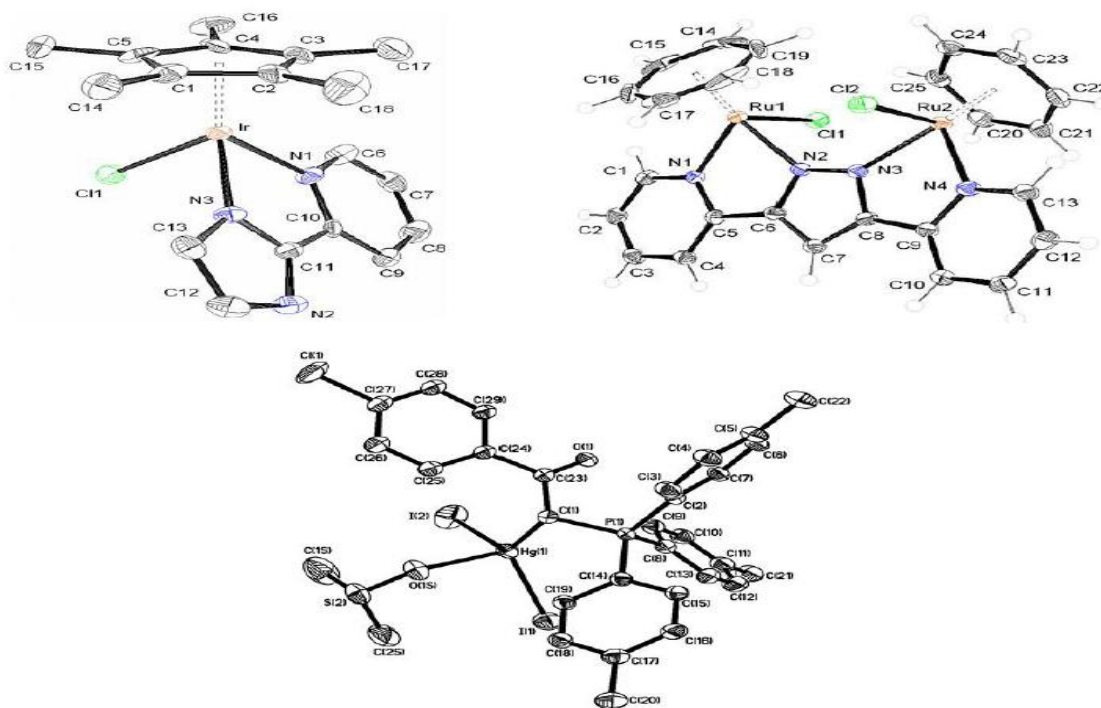
<sup>20</sup> Bruno Therrien



واکنش ۱-۱۹



واکنش ۱-۲۰



شکل ۱-۱۳

## فصل دوم

### بخش تجربی

## بخش تجربی

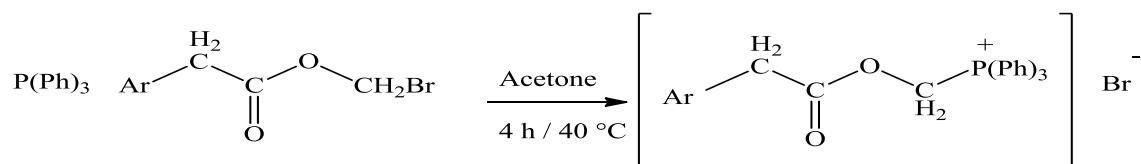
### ۱-۲: مواد شیمیایی و دستگاههای مورد استفاده

کلیه طیف های IR به صورت قرص KBr توسط اسپکتروفتومتر FT-IR نکسوس ۶۷۰<sup>۱</sup> ساخت شرکت ترمونیکلت<sup>۲</sup> ثبت شده است. طیف های <sup>۳۱</sup>P NMR، <sup>۱</sup>H NMR در حلال DMSO با استفاده از استاندارد داخلی تترا متیل سیلان توسط دستگاه NMR بروکر<sup>۳</sup> ثبت شده اند ( HNMR at: 300.132 MHz, <sup>۳۱</sup>P NMR at: 121.495 MHz ) نقاط ذوب در لوله های موئین سرباز با دستگاه Barnsted Electrothermal اندازه گیری شده اند. مواد و حلال های مورد استفاده از شرکت های مرک<sup>۴</sup> و سیگما آلدریج<sup>۵</sup> تهیه و مورد استفاده قرار گرفته اند.

### ۲-۲: سنتز نمک تری فنیل ((۲- فنیل استوکسی) متیل فسفونیوم برمید



۰/۲۲۹ گرم (۱ میلی مول) برمومتیل ۲- فنیل استات در استون (۱۸ ml) حل شد. سپس ۰/۲۶۲ گرم (۱ میلی مول) تری فنیل فسفین به محلول اضافه گردید (۱:۱) و به مدت ۴ ساعت هم زده شد (واکنش ۱-۲). بعد از ۲۴ ساعت و خارج شدن حلال محصول ژله ای بی رنگ در درون بشر باقی ماند [۵۰] که بوسیله ی طیف IR شناسایی گردید (طیف ۲-۴). (بازده ۰/۹۶).



Ar = Ph

واکنش (۱-۲): واکنش پیشنهادی برای سنتز نمک تری فنیل ((۲- فنیل استوکسی) متیل فسفونیوم برمید



<sup>1</sup> Nexus 670

<sup>2</sup> Termo Nicolet

<sup>3</sup> Bruker

<sup>4</sup> Merck

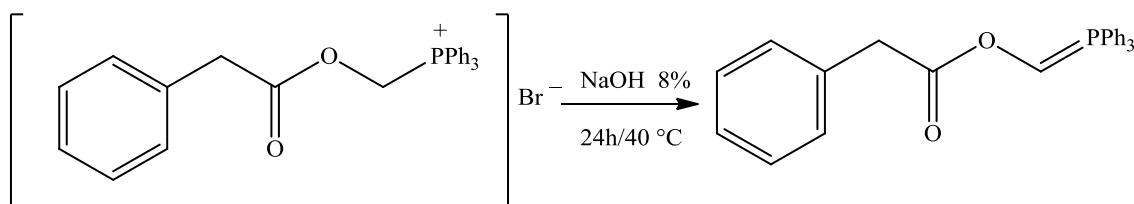
<sup>5</sup> Aldrich



۳-۲: سنتز لیگاند (تری فنیل فسفوران ایلیدن) متیل ۲- فنیل استات



۰/۹۸۲۷ گرم (۲ میلی مول) نمک تری فنیل ((۲-فنیل استوکسی) متیل فسفونیوم برمید  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP}^+(\text{Ph})_3) \text{Br}^-]$  را در حدود ۵۰ میلی لیتر سود ۰/۸٪ حل کرده و محلول در دمای  $40^\circ\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد (واکنش ۲-۲). رسوب سفید رنگی به دست آمد که صاف شده و PH آن بوسیله ی آب مقطر به ۷ رسانده شد. سپس در دمای اتاق خشک و توزین گردید. [۱۶]. (بازده ۰/۷۴٪ و نقطه ذوب  $102-104^\circ\text{C}$ ). از نمونه طیف های  $^1\text{H NMR}$  و  $^{31}\text{P NMR}$  و IR گرفته شد. (طیف های ۳-۴ الف. ب. ج).



واکنش (۲-۲): واکنش پیشنهادی برای سنتز لیگاند ارگانو فسفر

۴-۲: سنتز کمپلکس های دایمر هالیدهای جیوه (II) با لیگاند ارگانو فسفر



ابتدا در یک بالن ۲۵ میلی لیتری ته گرد، ۰/۰۲۷۱ گرم (۰/۱ میلی مول) از کلرید جیوه در ۵ میلی لیتر متانول حل شد. سپس به محلول به دست آمده ۰/۰۴۱۰ گرم (۰/۱ میلی مول) از ایلیدن  $[\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3]$  که قبلا در (۱۰ ml) متانول حل شده بود، اضافه گردید (۱:۱). بعد از هم زدن به مدت ۲۴ ساعت در دمای  $40^\circ\text{C}$  محتویات بالن به درون ظرف تبخیر منتقل شد (واکنش ۲-۳). پس از تبخیر حلال رسوب سفید رنگ به جای مانده خشک و توزین گردید. [۲۶].

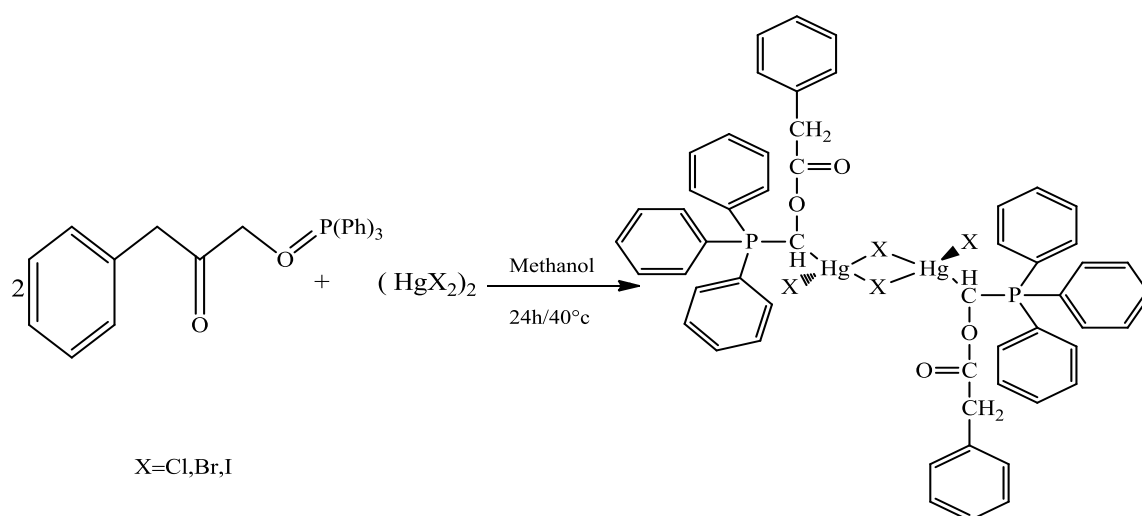
(نقطه ذوب  $155^{\circ}\text{C} - 151$  و بازده  $60\%$ ). از نمونه طیف های  $^1\text{H-NMR}$  و  $^{31}\text{P-NMR}$  و IR گرفته شد. (طیف های ۴-۴-۱ الف. ب. ج).

#### ۲-۴-۲: سنتز کمپلکس $[\text{PhCH}_2\text{COOCHPh}_3\cdot\text{HgBr}_2]_2$

ابتدا در یک بالن ۲۵ میلی لیتری ته گرد،  $0.360\text{g}$  ( $0.1\text{ mmol}$ ) از برمید جیوه در ۵ میلی لیتر متانول حل شد. سپس به محلول به دست آمده  $0.410\text{g}$  ( $0.1\text{ mmol}$ ) از ایلید  $[\text{PhCH}_2\text{COOCHPh}_3]$  که قبلا در (۱۰ ml) متانول حل شده بود، اضافه گردید (۱:۱). بعد از هم زدن به مدت ۲۴ ساعت در دمای  $40^{\circ}\text{C}$  محتویات بالن به درون ظرف تبخیر منتقل شد (واکنش ۲-۳). پس از تبخیر حلال رسوب سفید رنگ به جای مانده خشک و توزین گردید. [۲۶]. (نقطه ذوب  $144^{\circ}\text{C} - 140$  و بازده  $60\%$ ). از نمونه طیف های  $^1\text{H-NMR}$  و  $^{31}\text{P-NMR}$  و IR گرفته شد (طیف های ۴-۴-۲ الف. ب. ج).

#### ۳-۴-۲: سنتز کمپلکس $[\text{PhCH}_2\text{COOCHPh}_3\cdot\text{HgI}_2]_2$

ابتدا در یک بالن ۲۵ میلی لیتری ته گرد،  $0.454\text{g}$  ( $0.1\text{ mmol}$ ) از یدید جیوه در ۵ میلی لیتر متانول حل شد. سپس به محلول به دست آمده  $0.410\text{g}$  ( $0.1\text{ mmol}$ ) از ایلید  $[\text{PhCH}_2\text{COOCHPh}_3]$  که قبلا در (۱۰ ml) متانول حل شده بود، اضافه گردید. بعد از هم زدن به مدت ۲۴ ساعت در دمای  $40^{\circ}\text{C}$  محتویات بالن به درون ظرف تبخیر منتقل شد (واکنش ۲-۳). پس از تبخیر حلال رسوب سفید رنگ به جای مانده خشک و توزین گردید. [۲۶]. (نقطه ذوب  $186^{\circ}\text{C} - 182$  و بازده  $60\%$ ). از نمونه طیف های  $^1\text{H-NMR}$  و  $^{31}\text{P-NMR}$  و IR گرفته شد (طیف های ۴-۴-۳ الف. ب. ج).



(واکنش ۲-۳): واکنش پیشنهادی برای سنتز کمپلکس های دایمر هالیدهای جیوه (II) با لیگاند ارگانو فسفر

۵-۲: سنتز لیگاند باز شیف (E) ۴ - (۲-هیدروکسی بنزیلیدن آمینو) - ۳ - (۳)

نیتروفنیل) - H-۱، ۲، ۴ - تری آزول - ۵ (H ۴) - تیون. (L). [۴۹].

این مرحله خود شامل چهار بخش زیر است:

الف): سنتز ۳- نیتروبنزوئیدرازید

برای سنتز ۳- نیتروبنزوئیدرازید بر روی ترکیب متیل ۳- نیتروبنزوات ۱ مول، هیدرازین هیدرات ۸۰

درصد ۱/۵ مول در حلال اتانول

اضافه شد و مخلوط واکنش در حلال اتانول به مدت ۶ ساعت رفلکس شد. سپس رسوب تشکیل شده

صاف و با اتانول نوبلور گردید.

ب): سنتز پتاسیم ۲ - (۳- نیتروبنزوئیل) هیدرازین کربو دی تیو آت

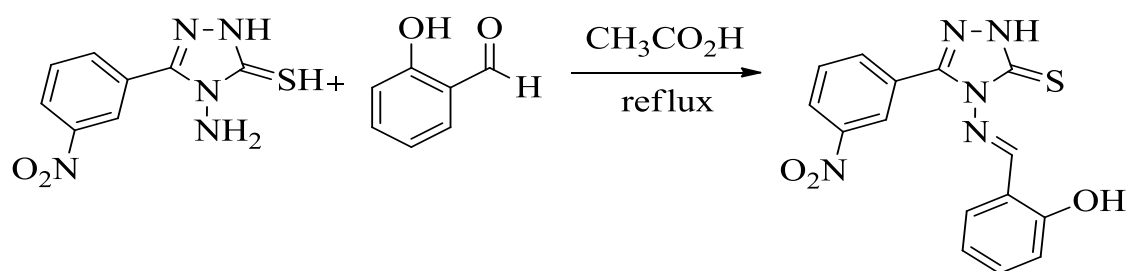
ابتدا ۳- نیتروبنزوئیل هیدرازید ( ۱ مول) را در اتانول مطلق حل کرده و سپس به محلول کربن دی سولفید ۱/۵ مول اضافه شد. بعد از چند دقیقه پتاسیم هیدروکسید ( ۱ مول) حل شده در اتانول به محلول واکنش اضافه شد که با تغییر رنگ همراه بود. واکنش به مدت ۱۱ ساعت در دمای اتاق به هم زده شد. بعد از آن رسوب حاصل صاف شده و با دی اتیل اتر شستشو داده شد. رسوب به دست آمده نیاز به نوبلوری ندارد.

ج): سنتز ۴-آمینو-۳- (۳-نیتروفنیل)-H ۱-۲،۴-تری آزول-۵ (۴H) - تیون

ابتدا نمک پتاسیم ۱ مول را در آب مقطر حل کرده و سپس به آن هیدرازین هیدرات ۱/۵ مول اضافه گردید و مخلوط واکنش به مدت ۲ ساعت رفلاکس شد. مخلوط واکنش تحت رفلاکس با تغییر رنگ به سبز همراه بوده و دی هیدروژن سولفید را آزاد می کند که نتیجه آن ایجاد محلول همگن می باشد. در ادامه مخلوط واکنش را به بشر حاوی آب مقطر سرد اضافه کرده و اسید هیدروکلریک غلیظ قطره قطره به بشر حاوی محلول اضافه شد. رسوب به دست آمده بعد از صاف شدن و شستشو با آب مقطر در اتانول نوبلور شد.

د): سنتز باز شیف (E) ۴ - ((۲-هیدروکسی بنزیلیدن) آمینو)-۳- (۳- نیتروفنیل)-H ۱-۲،۴-تری آزول-۵ (۴ H) - تیون

ابتدا ۲- هیدروکسی بنزآلدهید ( ۱ مول) در حلال استیک اسید گلاسیال حل شده و به آن ۴-آمینو-۳- (۳-نیتروفنیل)-H ۱-۲،۴-تری آزول-۵ (۴H) - تیون ( ۱ مول) اضافه شد. محتویات بالن به مدت ۲ ساعت رفلاکس شد (واکنش ۲-۴). بعد از سرد شدن رسوب حاصله صاف و در اتانول نوبلور گردید. [ ۴۹ ]. ( نقطه ذوب ۱۸۸-۱۸۷). محصول توسط طیف IR و <sup>1</sup>H-NMR شناسایی گردید (طیف های ۴-۵ الف. ب).



واکنش (۲-۴): واکنش پیشنهادی برای سنتز لیگاند باز شیف (L).

۲-۶: سنتز کمپلکسهای لیگاند باز شیف (E) ۴ - ((۲- هیدروکسی بنزیلیدن آمینو) - ۳ -

(۳-نیتروفنیل) - ۱ H - ۱,۲,۴ - تری آزول - ۵ (۴ H) - تیون (L).

۲-۶-۱: سنتز کمپلکس  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3)\text{LHgCl}]$  از واکنش لیگاند باز

شیف (L) با  $[\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3 \cdot \text{HgCl}_2]_2$

ابتدا در یک بشر ۳۰ میلی لیتری، ۰/۰۰۳۴۱ گرم (۰/۰۰۲۵ میلی مول) از کمپلکس  $[\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3 \cdot \text{HgCl}_2]_2$  در (۷ ml) دی کلرومتان حل شد. به محلول به دست آمده ۰/۰۰۳۴۱ گرم (۰/۰۱ میلی مول) از لیگاند باز شیف (L) که قبلاً در (۱۰ ml) متانول حل شده بود، اضافه گردید (۱:۴). بعد از هم زدن به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق محتویات بالن به درون ظرف تبخیر منتقل شد و پس از تبخیر حلال ها و خشک شدن رسوب زردرنگی بدست آمد. [۳۹-۴۵]. از آن طیف IR گرفته شد. (طیف ۴-۶-۱). (نقطه ذوب ۱۰۳-۱۰۴).

۲-۶-۲: سنتز کمپلکس  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3)\text{LHgBr}]$  از واکنش لیگاند باز

شیف (L) با  $[\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3 \cdot \text{HgBr}_2]_2$

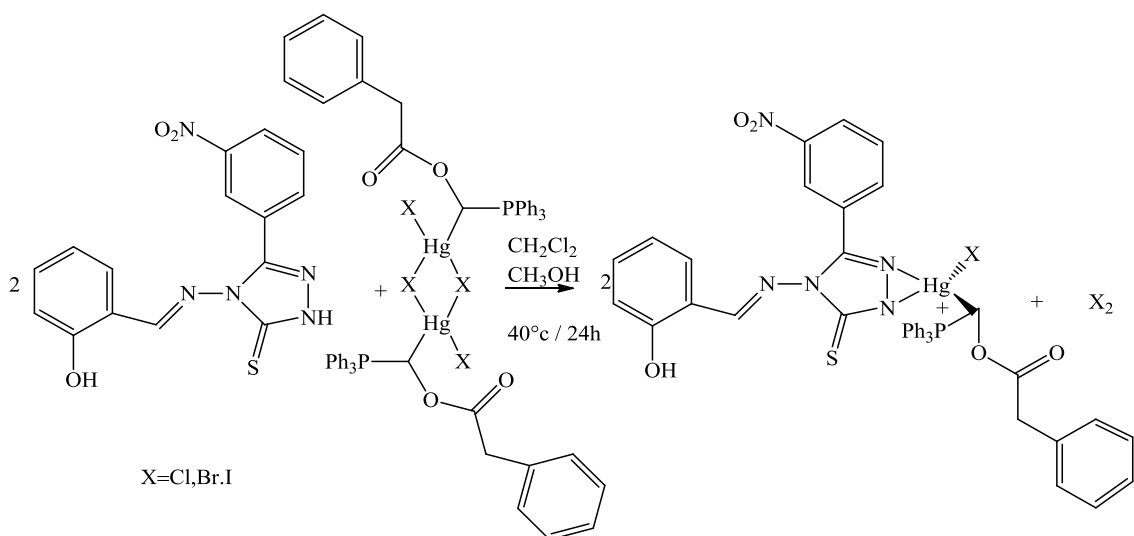
ابتدا در یک بشر ۳۰ میلی لیتری، ۰/۰۰۳۸۵ گرم (۰/۰۰۲۵ میلی مول) از کمپلکس  $[\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3 \cdot \text{HgBr}_2]_2$  در (۷ ml) دی کلرومتان حل شد. به محلول به دست آمده ۰/۰۰۳۴۱ گرم (۰/۰۱ میلی مول) از لیگاند باز شیف (L) که قبلاً در (۱۰ ml) متانول حل شده

بود، اضافه گردید (۱:۴). بعد از هم زدن به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق محتویات بالن به درون ظرف تبخیر منتقل شد (واکنش ۲-۶). پس از تبخیر حلال ها و خشک شدن رسوب زرد رنگی بدست آمد [۳۹-۴۵]. از آن طیف های IR، <sup>1</sup>H-NMR، گرفته شد. (طیف های ۴-۶-۲ الف.ب). (نقطه ذوب ۹۹-۱۰۰).

۳-۶-۲: سنتز کمپلکس [(PhCH<sub>2</sub>COOCHP(Ph)<sub>3</sub>)LHgI] از واکنش لیگاند باز شیف

(L) با [PhCH<sub>2</sub>COOCHP(Ph)<sub>3</sub>.HgI<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

ابتدا در یک بشر ۳۰ میلی لیتری، ۰/۰۰۴۳۳ گرم (۰/۰۰۲۵ میلی مول) از کمپلکس [PhCH<sub>2</sub>COOCHP(Ph)<sub>3</sub>.HgI<sub>2</sub>]<sub>2</sub> در (۷ ml) دی کلرومتان حل شد. به محلول به دست آمده ۰/۰۰۳۴۱ گرم (۰/۰۱ میلی مول) از لیگاند باز شیف (L) که قبلا در (۱۰ml) متانول حل شده بود، اضافه گردید (۱:۴). بعد از هم زدن به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق محتویات بالن به درون ظرف تبخیر منتقل شد (واکنش ۲-۶). پس از تبخیر حلال ها و خشک شدن رسوب زرد رنگی بدست آمد. [۳۹-۴۵]. از آن طیف های IR، <sup>1</sup>H-NMR، <sup>31</sup>P-NMR، گرفته شد (طیف های ۴-۶-۳ الف.ب.ج). (نقطه ذوب ۸۵-۸۸).



واکنش (۲-۶): واکنش پیشنهادی برای سنتز کمپلکسهای لیگاند باز شیف (L)

۷-۲: سنتز کمپلکس های اتیلن دی آمین ( $C_2H_8N_2$ )

۱-۷-۲: سنتز کمپلکس [ $PhCH_2COOCHP(Ph)_3$ ]  $C_2H_8N_2HgCl$  از واکنش

$C_2H_8N_2$  با [ $PhCH_2COOCHP(Ph)_3.HgCl_2$ ]

ابتدا ۰/۰۰۶۰ گرم (۰/۱ میلی مول) از اتیلن دی آمین ( $C_2H_8N_2$ ) را درون بالن ریخته و سپس ۰/۰۳۴۱ گرم (۰/۰۲۵ میلی مول) از کمپلکس [ $PhCH_2COOCHP(Ph)_3.HgCl_2$ ]<sub>2</sub> که در (۸ ml) دی کلرومتان حل شده بود به ماده داخل بالن اضافه گردید (۱:۴). بعد از هم زدن به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق محتویات بالن به درون ظرف تبخیر منتقل شد (واکنش ۷-۲). پس از تبخیر حلال و خشک شدن رسوب خاکستری رنگی بدست آمد. [۳۹-۴۵]. از آن طیف های  $H-NMR$ <sup>۱</sup> و  $^{31}P-NMR$  گرفته شد (طیف های ۴-۸-۱ الف. ب. ج). (نقطه ذوب ۱۰۱-۱۰۲).

۲-۷-۲: سنتز کمپلکس [ $PhCH_2COOCHP(Ph)_3$ ]  $C_2H_8N_2HgBr$  از واکنش

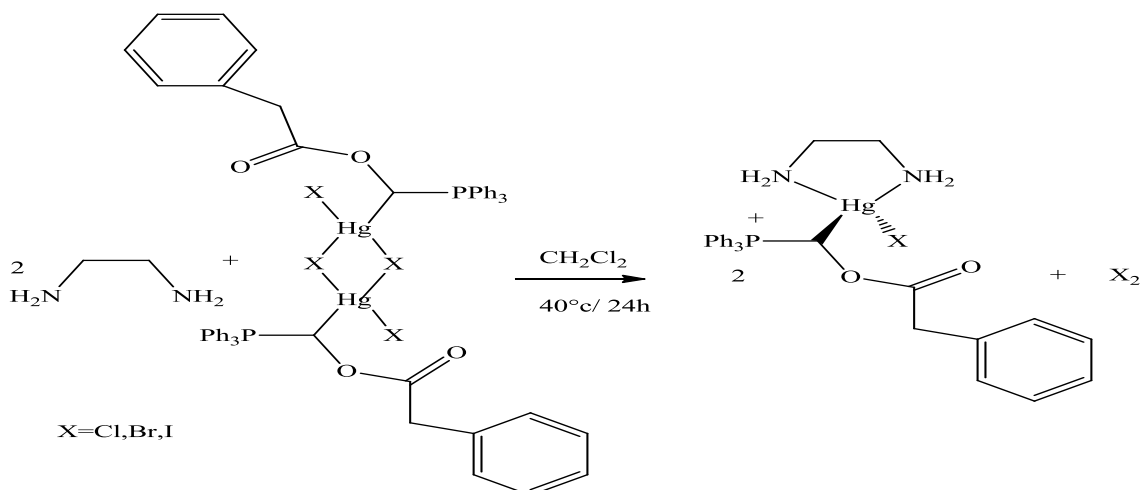
$C_2H_8N_2$  با [ $PhCH_2COOCHP(Ph)_3.HgBr_2$ ]

ابتدا ۰/۰۰۶۰ گرم (۰/۱ میلی مول) از اتیلن دی آمین ( $C_2H_8N_2$ ) را درون بالن ریخته و سپس ۰/۰۳۷۸ گرم (۰/۰۲۵ میلی مول) از کمپلکس [ $PhCH_2COOCHP(Ph)_3.HgBr_2$ ]<sub>2</sub> که در (۸ ml) دی کلرومتان حل شده بود به ماده درون بالن اضافه گردید (۱:۴). بعد از هم زدن به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق محتویات بالن به درون ظرف تبخیر منتقل شد (واکنش ۷-۲). پس از تبخیر حلال و خشک شدن رسوب خاکستری رنگی بدست آمد. [۳۹-۴۵]. از آن طیف های  $H-NMR$ <sup>۱</sup> و  $IR$  گرفته شد (طیف های ۴-۸-۲ الف. ب). (نقطه ذوب ۹۸-۹۹).

۳-۷-۲: سنتز کمپلکس  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3)_2\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2\text{HgI}]$  از واکنش

$[\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3\text{HgI}_2]$  با  $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$

ابتدا ۰/۰۰۶۰ گرم ( ۱ / ۰ میلی مول) از اتیلن دی آمین ( $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ ) را درون بالن ریخته و سپس ۰/۰۴۳۳ گرم ( ۰/۰۲۵ میلی مول ) از کمپلکس  $[\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3\text{HgI}_2]$  که ( ۸ ml ) دی کلرومتان حل شده بود به ماده درون بالن اضافه گردید (۱:۴). بعد از هم زدن به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق محتویات بالن به درون ظرف تبخیر منتقل شد (واکنش ۲-۷). پس از تبخیر حلال و خشک شدن رسوب خاکستری رنگی بدست آمد. [۳۹-۴۵]. از آن طیف IR گرفته شد (طیف ۴-۸-۳). (نقطه ذوب ۹۱-۹۰).



(واکنش ۲-۷): واکنش پیشنهادی برای سنتز کمپلکسهای اتیلن دی آمین



۸-۲: سنتز کمپلکس های  $P(Ph)_3$ ۱-۸-۲: سنتز کمپلکس  $[P(Ph)_3HgCl]_2$  با  $(PhCH_2COOCHP(Ph)_3)$  از واکنش $[PhCH_2COOCHP(Ph)_3.HgCl_2]_2$  با  $P(Ph)_3$ 

ابتدا در یک بشر ۲۵ میلی لیتری ۰/۰۳۴۱ گرم (۰/۰۲۵ میلی مول) از کمپلکس

$[PhCH_2COOCHP(Ph)_3.HgCl_2]_2$  در (۶ ml) دی کلرومتان حل شد. به محلول به دست آمده

۰/۰۲۶۲ گرم (۰/۱ میلی مول) از  $PPh_3$  که قبلا در (۵ ml) دی کلرومتان حل شده بود، اضافه گردید

(۱:۴). بعد از هم زدن به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق محتویات بالن به درون ظرف تبخیر منتقل

شد (واکنش ۲-۸). پس از تبخیر حلال و خشک شدن رسوب خاکستری رنگ مایل به زرد به دست

آمد. [۳۹-۴۸]. از آن طیف های  $^1H-NMR$ ،  $^{31}P-NMR$ ، IR گرفته شد (طیف های ۴-۱۰-۱۱ الف.

ب. ج). (نقطه ذوب ۱۲۸-۱۳۰).

۲-۸-۲: سنتز کمپلکس  $[P(Ph)_3HgBr]_2$  با  $(PhCH_2COOCHP(Ph)_3)$  از واکنش $[PhCH_2COOCHP(Ph)_3.HgBr_2]_2$  با  $P(Ph)_3$ 

ابتدا در یک بشر ۲۵ میلی لیتری ۰/۰۳۸۵ گرم (۰/۰۲۵ میلی مول) از کمپلکس

$[PhCH_2COOCHP(Ph)_3.HgBr_2]_2$  در (۶ ml) دی کلرومتان حل شد. به محلول به دست آمده

۰/۰۲۶۲ گرم (۰/۱ میلی مول) از  $PPh_3$  که قبلا در (۵ ml) دی کلرومتان حل شده بود، اضافه گردید

(۱:۴). بعد از هم زدن به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق محتویات بالن به درون ظرف تبخیر منتقل

شد (واکنش ۲-۸). پس از تبخیر حلال و خشک شدن رسوب خاکستری رنگ مایل به زرد به دست

آمد. [۳۹-۴۸]. از آن طیف های  $^1H-NMR$ ، IR گرفته شد (طیف های ۴-۱۰-۲ الف ب). (نقطه

ذوب ۱۲۶-۱۲۷).

۳-۸-۲: سنتز کمپلکس  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3)\text{P}(\text{Ph})_3\text{HgI}]$  از واکنش  $\text{P}(\text{Ph})_3$

با  $[\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3 \cdot \text{HgI}_2]_2$ .

ابتدا در یک بشر ۳۰ میلی لیتری ۰/۱۷۳۳ گرم (۰/۱ میلی مول) از کمپلکس

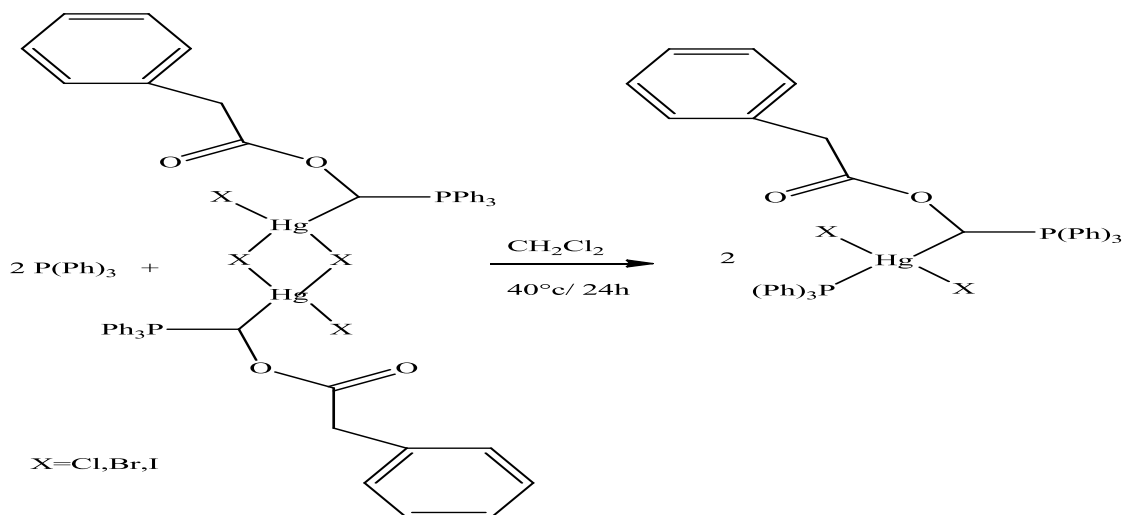
$[\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3 \cdot \text{HgI}_2]_2$  در (۶ ml) دی کلرومتان حل شد. به محلول به دست آمده

۰/۰۵۲۴ گرم (۰/۲ میلی مول) از  $\text{PPh}_3$  که قبلا در (۵ ml) دی کلرومتان حل شده بود، اضافه گردید

(۱:۴). بعد از هم زدن به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق محتویات بالن به درون ظرف تبخیر منتقل

شد (واکنش ۲-۸). پس از تبخیر حلال و خشک شدن رسوب خاکستری رنگ مایل به زرد به دست

آمد.  $[\text{۳۹-۴۸}]$ . از آن طیف IR گرفته شد (طیف ۴-۱۰-۳). (نقطه ذوب ۱۲۵-۱۲۴).



(واکنش ۲-۸): واکنش پیشنهادی برای سنتز کمپلکس های تری فنیل فسفین

# فصل سوم

## بحث و نتیجه گیری

## بحث و نتیجه گیری

این پروژه پنج مرحله اصلی را شامل می شود:

**مرحله اول:** سنتز لیگاند ارگانو فسفر و کمپلکسهای دایمر آن با هالیدهای جیوه (II)

**مرحله دوم:** سنتز باز شیف (E) ۴ - ((۲-هیدروکسی بنزیلیدن) آمینو)-۳ - (۳-نیتروفنیل)-H ۱-

۱،۲،۴ - تری آزول - ۵ (H ۴) - تیون

**مرحله سوم:** واکنش کمپلکسهای دایمر هالیدهای جیوه (II) حاصل از مرحله اول و یا واکنش

هالیدهای جیوه (II) با لیگاند باز شیف

**مرحله چهارم:** واکنش کمپلکسهای دایمر هالیدهای جیوه (II) حاصل از مرحله اول با اتیلن دی

آمین

**مرحله پنجم:** واکنش کمپلکسهای دایمر هالیدهای جیوه (II) حاصل از مرحله اول با تری فنیل

فسفین.

۳-۱: تفسیر داده های نمک تری فنیل ((۲-فنیل استوکسی) متیل فسفونیوم برמיד



طیف (۲-۴) مربوط به FT - IR ترکیب (A) است که ارتعاش گروه کربونیل را در  $(1730 \text{ cm}^{-1})$

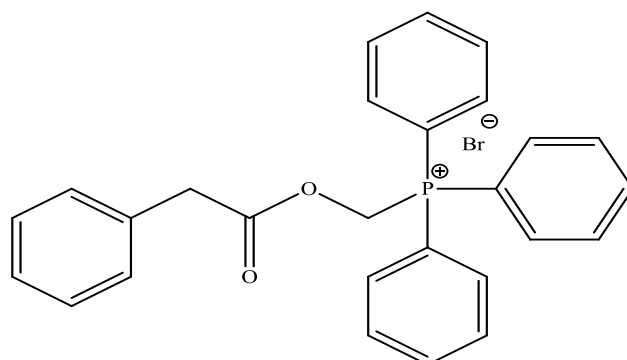
$(\nu=)$  و پیک مربوط به اتصال  $(\text{P}^+ - \text{C})$  را در  $\nu=805 \text{ cm}^{-1}$  نشان میدهد، در این طیف پیک گروه

کربونیل  $10 \text{ cm}^{-1}$  نسبت به استر اولیه مربوطه  $(\nu=1740 \text{ cm}^{-1})$  (طیف ۴-۱) در فرکانس پایینتر

نمایان است، که میتوان گفت بدلیل وجود  $(\text{P}^+)$  در مولکول نمک، اندکی از دانسیته الکترونی  $(\text{C}=\text{O})$

به سمت کربن گروه  $(\text{CH}_2)$  کشیده شده و در نتیجه پیک مربوط به گروه  $(\text{C}=\text{O})$  نمک در فرکانس

پایین تر مشاهده میشود.



شکل (۱-۳): ساختار ترکیب (A)

### ۲-۳: تفسیر داده های لیگاند (تری فنیل فسفوران ایلیدن) متیل ۲- فنیل استات [PhCH<sub>2</sub>COOCHP(Ph)<sub>3</sub>]

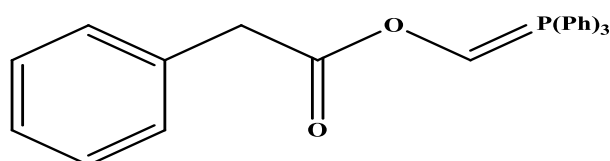
طیف (۳-۴) الف) مربوط به IR ترکیب (B) است که ارتعاش گروه کربونیل را در ( $\nu = 1624 \text{ cm}^{-1}$ ) و پیک مربوط به اتصال ( $P^+ - C^-$ ) را در ( $\nu = 873 \text{ cm}^{-1}$ ) تایید میکند. بخاطر رزونانس بین گروه کربونیل با پیوند دوگانه مجاور، پیک گروه کربونیل  $106 \text{ cm}^{-1}$  نسبت به نمک مربوطه ( $\nu(C=O) = 1730 \text{ cm}^{-1}$ ) طیف (۲-۴) در فرکانس پایینتر نمایان است. و نیز پیک مربوط به اتصال ( $P^+ - C^-$ ) در لیگاند  $10 \text{ cm}^{-1}$  در فرکانس بالاتری نسبت به نمک مربوطه  $\nu(P^+ - C^-) = 863 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده میشود که علت آن وجود دانسیته الکترونی بیشتر پیوند ( $P^+ - C^-$ ) در لیگاند نسبت به نمک است. ساختار لیگاند ارگانو فسفر در شکل (۲-۳) نشان داده شده است. [۱۶].

طیف (۳-۴) ب)  $^1\text{H NMR}$  لیگاند (B) را نشان می دهد، مشخصات رزونانس پروتون های مربوط به لیگاند در جدول (۱-۳) آمده است.

طیف (۳-۴) ج)  $^{31}\text{P NMR}$  لیگاند (B) را نشان می دهد. در این طیف رزونانس فسفر در  $\delta = 17.97 \text{ ppm}$  مشاهده می شود.

جدول ( ۱-۳ ) : داده های  $^1\text{H-NMR}$  لیگاند در حلال DMSO در دمای  $25^\circ\text{C}$

موقعیت پروتون	$\delta(\text{ppm})$	J(P-H) HZ	تعداد پروتون	شکل نوار
$\text{CH}_2$	۴/۹۰	-	۲	یک نوار تک
CH	۴/۶۹	-	۱	یک نوار تک
آروماتیک	۷/۵۷-۷/۶۱	-	۲۰	یک نوار چند تایی



شکل (۳-۲) : ساختار ترکیب ( B )

۳-۳: تفسیر داده های کمپلکسهای دایمر هالیدهای جیوه (II) با لیگاند ارگانو فسفر  
 $[\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3]$

۳-۳-۱: تفسیر داده های کمپلکس  $[\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3 \cdot \text{HgCl}_2]_2$

طیف (۴-۴) الف)) مربوط به FT- IR ترکیب ( C ) است که ارتعاش گروه کربونیل را در  $(\nu = 1693 \text{ cm}^{-1})$  و پیک مربوط به اتصال  $(\text{P}^+ - \text{C}^-)$  را در  $(\nu = 837 \text{ cm}^{-1})$  نشان می دهد. بخاطر از بین رفتن رزونانس گروه کربونیل با پیوند دوگانه مجاور بعد از کئوردینه شدن با فلز، پیک گروه کربونیل  $69 \text{ cm}^{-1}$  نسبت به لیگاند مربوطه  $(\nu = 1624 \text{ cm}^{-1})$  ، طیف (۴-۳) الف)) در فرکانس بالاتر نمایان است. و نیز پیک مربوط به اتصال  $(\text{P}^+ - \text{C}^-)$  در فرکانس پائینتری نسبت به لیگاند مربوطه  $(\nu = 873 \text{ cm}^{-1})$  مشاهده میشود که علت آن کم شدن دانسیته الکترونی پیوند  $(\text{P}^+ - \text{C}^-)$  در کمپلکس نسبت به لیگاند است. ساختار احتمالی کمپلکس در شکل (۳-۳) نشان داده شده است.

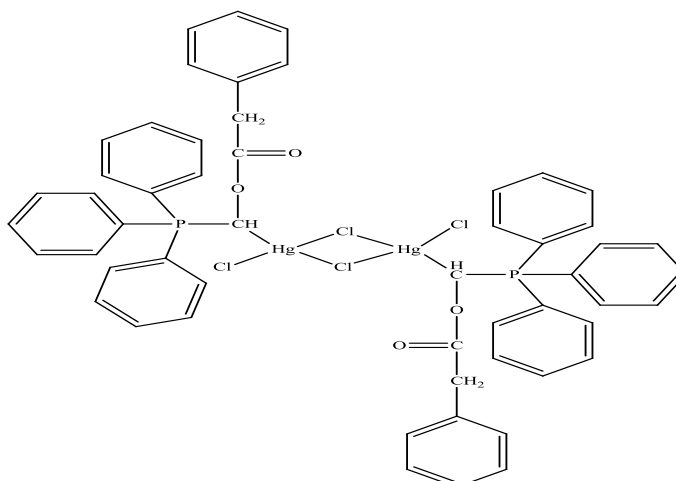
[۲۶].

طیف (۴-۴-۱(ب))،  $^1\text{H NMR}$  ترکیب (C) را نشان می دهد در این طیف رزونانس CH در ppm  $\delta = 5/34 - 5/35$  به صورت یک پیک دوتایی مشاهده می شود که  $0/66$  ppm نسبت به لیگاند آزاد ( $\delta = 4/69$  ppm، طیف ۳-۴ (ب)) در میدان پایین تری ظاهر شده است. این مطلب نشانگر کنوردینه شدن ایلید به فلز از طریق کربن متین و کاهش چگالی الکترون بر روی گروه CH است. ضمناً دوتایی بودن این پیک به علت کوپلاژ پروتون مربوطه با اتم مجاور خود یعنی فسفر می باشد. مشخصات رزونانس پروتون های مربوط به کمپلکس در جدول (۲-۳) آمده است.

طیف (۴-۴-۱(ج))،  $^{31}\text{P NMR}$  ترکیب (C) را نشان می دهد. در این طیف رزونانس فسفر در  $20/88$  ppm  $\delta = 20/88$  مشاهده می شود که  $2/91$  ppm نسبت به لیگاند مربوطه ( $\delta = 17/97$  ppm، طیف ۳-۴ (ج)) در میدان پایین تر صورت گرفته است. علت این امر را می توان به اتصال کربن متین لیگاند به هسته فلز و در نتیجه کاهش چگالی الکترون روی اتم فسفر نسبت داد.

جدول (۲-۳) : داده های  $^1\text{H-NMR}$  کمپلکس (C) در حلال DMSO در دمای  $25^\circ\text{C}$

موقعیت پروتون	$\delta(\text{ppm})$	$J(\text{P-H})$ HZ	تعداد پروتون	شکل نوار
$\text{CH}_2$	۵/۰۹	-	۲	یک نوار تک
CH	۵/۳۴-۵/۳۵	$^2 J(\text{P-H}) = 4/8$	۱	یک نوار تک
آروماتیک	۷/۵۵-۷/۸۹	-	۲۰	یک نوار چند تایی



شکل (۳-۳) : ساختار احتمالی ترکیب ( C )

### ۳-۳-۲: تفسیر داده های کمپلکس $[\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3\text{HgBr}_2]_2$

طیف ( ۴-۴-۲ الف)) مربوط به IR- FT ترکیب ( D ) است که ارتعاش گروه کربونیل را در  $(\nu = 1685 \text{ cm}^{-1})$  و پیک مربوط به اتصال  $(\text{P}^+ - \text{C}^-)$  را در  $(\nu = 823 \text{ cm}^{-1})$  نشان میدهد. بخاطر از بین رفتن رزونانس گروه کربونیل با پیوند دوگانه مجاور بعد از کئوردینه شدن با فلز، پیک گروه کربونیل  $61 \text{ cm}^{-1}$  نسبت به لیگاند مربوطه  $(\nu = 1624 \text{ cm}^{-1})$ ، طیف ۳-۴ (الف)) در فرکانس بالاتر نمایان است. و نیز پیک مربوط به اتصال  $(\text{P}^+ - \text{C}^-)$  در  $50 \text{ cm}^{-1}$  فرکانس پائینتری نسبت به لیگاند مربوطه  $(\nu = 873 \text{ cm}^{-1})$  مشاهده میشود که علت آن کم شدن دانسیته الکترونی پیوند  $(\text{P}^+ - \text{C}^-)$  در کمپلکس نسبت به لیگاند است. ساختار احتمالی کمپلکس در شکل (۳-۴) نشان داده شده است. [۲۶].

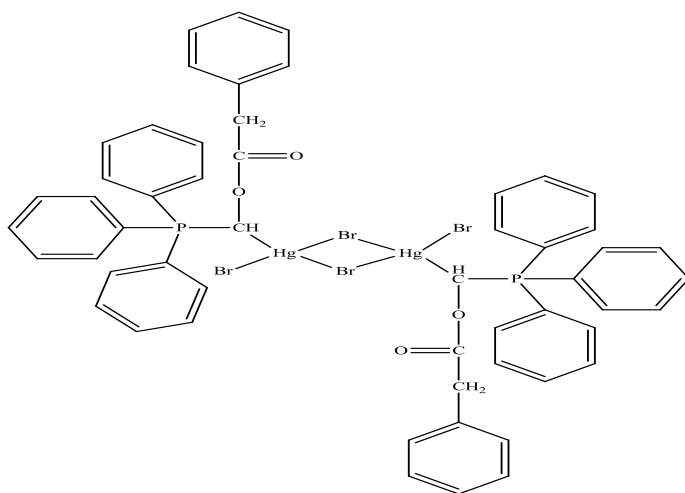
طیف (۴-۴-۲ ب))،  $^1\text{H NMR}$  ترکیب ( D ) را نشان می دهد، مشخصات رزونانس پروتون های مربوط به کمپلکس در جدول (۳-۳) آمده است.



طیف (۴-۴-۲)  $^{31}\text{P}$  NMR، ترکیب (D) را نشان می دهد. در این طیف رزونانس فسفر در  $\delta = 20/90$  ppm مشاهده می شود که  $2/93$  ppm نسبت به لیگاند مربوطه ( $\delta = 17/97$  ppm)، طیف (۳-۴) در میدان پایین تر صورت گرفته است. علت این امر را می توان به اتصال کربن متین لیگاند به هسته فلز و در نتیجه کاهش چگالی الکترون روی اتم فسفر نسبت داد.

جدول (۳-۳): داده های  $^1\text{H-NMR}$  کمپلکس (D) در حلال DMSO در دمای  $25^\circ\text{C}$

موقعیت پروتون	$\delta(\text{ppm})$	$J(\text{P-H})$ HZ	تعداد پروتون	شکل نوار
$\text{CH}_2$	۴/۹۵	-	۲	یک نوار تک
CH	۵/۰۹	-	۱	یک نوار تک
آروماتیک	۷/۶۰-۷/۷۵	-	۲۰	یک نوار چند تایی



شکل (۳-۴): ساختار احتمالی ترکیب (D)

### ۳-۳-۳: تفسیر داده های کمپلکس $[\text{PhCH}_2\text{COOCHPPPh}_3.\text{HgI}_2]_2$

طیف (۴-۴-۳) FT-IR مربوط به ترکیب (E) است که ارتعاش گروه کربونیل را در  $\nu = 1679$   $\text{cm}^{-1}$  و پیک مربوط به اتصال  $(\text{P}^+ - \text{C}^-)$  را در  $\nu = 818$   $\text{cm}^{-1}$  نشان میدهد. بخاطر از بین رفتن رزونانس گروه کربونیل با پیوند دوگانه مجاور بعد از کثوردینه شدن با فلز، پیک گروه

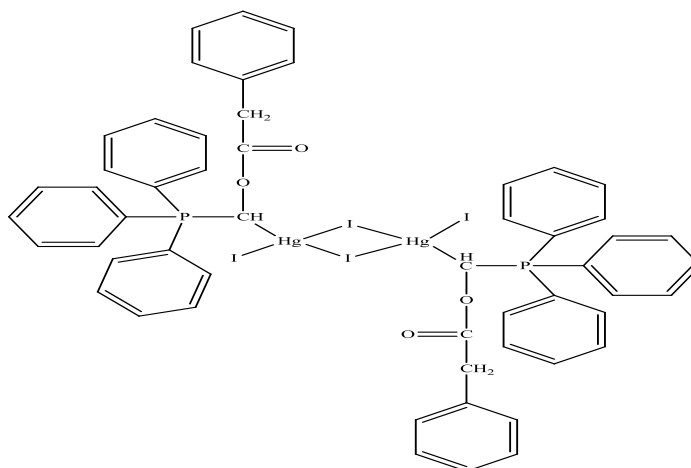
کربونیل  $55 \text{ cm}^{-1}$  نسبت به لیگاند مربوطه ( $\nu = 1624 \text{ cm}^{-1}$ ، طیف ۳-۴ (الف)) در فرکانس بالاتر نمایان است. و نیز پیک مربوط به اتصال ( $\text{P}^+ - \text{C}^-$ )  $55 \text{ cm}^{-1}$  در فرکانس پایینتری نسبت به لیگاند مربوطه ( $\nu = 873 \text{ cm}^{-1}$ ) مشاهده میشود که علت آن کم شدن دانسیته الکترونی پیوند ( $\text{P}^+ - \text{C}^-$ ) در کمپلکس نسبت به لیگاند است. ساختار احتمالی کمپلکس در شکل (۳-۵) نشان داده شده است [۲۶].

طیف (۳-۴-۴(ب))،  $^1\text{H NMR}$  کمپلکس (E) را نشان می دهد، مشخصات رزونانس پروتون های مربوط به کمپلکس در جدول (۳-۴) آمده است.

طیف (۳-۴-۴(ج))،  $^{31}\text{P NMR}$  کمپلکس (E) را نشان می دهد. در این طیف رزونانس فسفر در  $\delta = 26/05 \text{ ppm}$  مشاهده می شود که نسبت به لیگاند مربوطه ( $\delta = 17/97 \text{ ppm}$ )، طیف ۳-۴ (ج) در میدان پایین تر صورت گرفته است. علت این امر را می توان به اتصال کربن متین لیگاند به هسته فلز و در نتیجه کاهش چگالی الکترون روی اتم فسفر نسبت داد.

جدول (۳-۴) : داده های  $^1\text{H-NMR}$  کمپلکس (E) در حلال DMSO در دمای  $25^\circ \text{C}$

موقعیت پروتون	$\delta$ (ppm)	J(P-H) HZ	تعداد پروتون	شکل نوار
$\text{CH}_2$	۵/۷۴	-	۲	یک نوار تک
CH	۴/۰۸-۴/۱۰	$^2 J(\text{P-H}) = 5/1$	۱	یک نوار دوتایی
آروماتیک	۷/۲۹-۷/۷۴	-	۲۰	یک نوار چند تایی



شکل (۵-۳): ساختار احتمالی ترکیب (E)

۴-۳: تفسیر داده های لیگاند باز شیف (E) ۴ - ((۲-هیدروکسی بنزیلیدن آمینو) - ۳ -

(۳- نیتروفنیل) - ۱ H - ۱،۲،۴ - تری آزول - ۵ (H ۴) - تیون [L]

طیف ( ۵-۴ ) الف ) مربوط به FT-IR ترکیب (L) است که پیک مربوط به گروه  $\text{NO}_2$  را در

$\nu = 1494 \text{ cm}^{-1}$  و  $\nu = 1568 \text{ cm}^{-1}$  و پیک گروه  $\text{C}=\text{N}$  را در  $\nu = 1617 \text{ cm}^{-1}$  نشان می دهد. ساختار

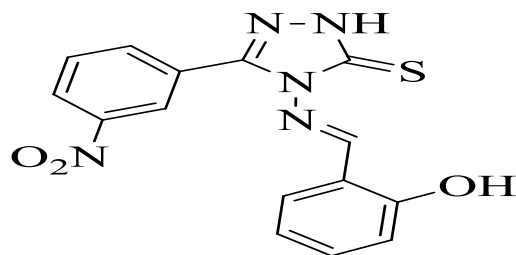
احتمالی لیگاند [L] در شکل (۶-۳) نشان داده شده است. [۴۹]

طیف (۵-۴) ب)  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب (L) را نشان می دهد. مشخصات رزونانس پروتون های مربوط به

باز شیف (L) در جدول (۵-۳) آمده است.

جدول (۵-۳): داده های  $^1\text{H-NMR}$  لیگند شیف باز (L) در حلال DMSO در دمای  $25^\circ\text{C}$

موقعیت پروتون	$\delta(\text{ppm})$	J(P-H) Hz	تعداد پروتون	شکل نوار
H-C=N	۱۰/۲۵-۱۰/۷۰	-	۱	یک نوار دوتایی
OH	۱۲/۷۱	-	۱	یک نوار تک
آروماتیک	۶/۷۷-۷/۸۶	-	۸	یک نوار چند تایی

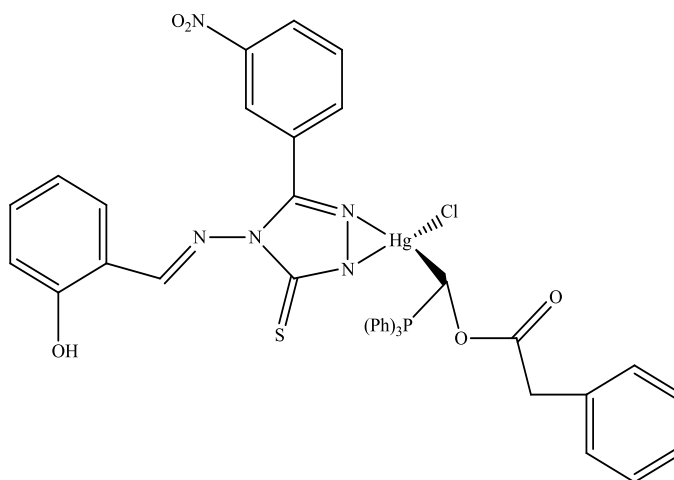


شکل (۳-۶) ساختار ترکیب (L)

۳-۵: تفسیر داده های واکنش لیگاند باز شیف (L) با کمپلکس های دایمر هالیدهای جیوه  
(II)

۳-۵-۱: تفسیر داده های کمپلکس  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3)\text{LHgCl}]$

طیف (۴-۶-۱) مربوط به FT-IR ترکیب (G) است که پیک مربوط به گروه کربونیل را در  $\nu = 1734\text{cm}^{-1}$ ، اتصال  $(\text{P}^+-\text{C}^-)$  را در  $\nu = 797\text{cm}^{-1}$  و وجود گروه نیترو را در  $\nu = 1558$  و  $144\text{cm}^{-1}$  و گروه  $\text{C}=\text{N}$  را در  $(\nu = 1617/06\text{cm}^{-1})$  نشان میدهد که به علت پیوند نیتروژن با فلز در کمپلکس، اندکی کاهش دانسیته در پیوند  $\text{C}=\text{N}$  ایجاد شده و در نتیجه پیک گروه ایمین در کمپلکس کمی پایینتر از باز شیف اولیه  $(\nu = 1617/49\text{cm}^{-1})$ ، طیف ۴-۵ (الف) دیده میشود. ساختار احتمالی کمپلکس در شکل (۳-۷) نشان داده شده است. [۵۵-۵۱].



شکل (۳-۷): ساختار احتمالی ترکیب (G)

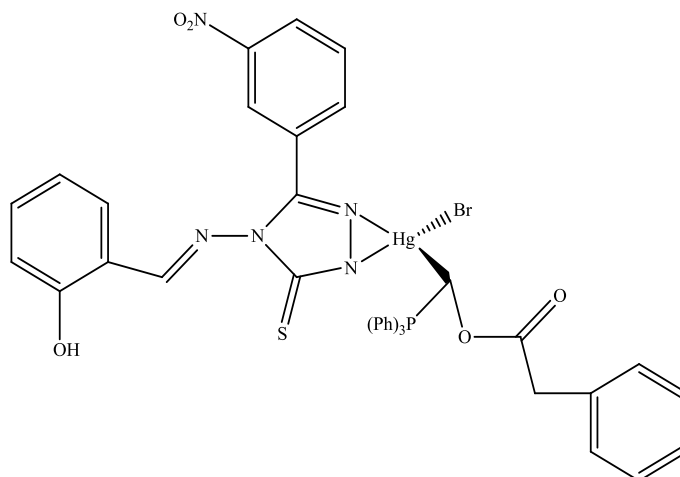
### ۳-۵-۲: تفسیر داده های کمپلکس [(PhCH<sub>2</sub>COOCHP(Ph)<sub>3</sub>)LHgBr]

طیف (۴-۶-۲ الف) مربوط به FT-IR ترکیب (H) است که پیک مربوط به گروه کربونیل را در  $\nu=1735\text{cm}^{-1}$  اتصال (P<sup>+</sup>-C<sup>-</sup>) را در  $\nu=799\text{cm}^{-1}$  و وجود گروه نیترو را در  $\nu=1557$  و  $\nu=1435$  و گروه C=N را در ( $\nu=1614\text{cm}^{-1}$ ) نشان میدهد که به علت پیوند نیتروژن با فلز در کمپلکس، اندکی کاهش دانسیته در پیوند C=N ایجاد شده و در نتیجه پیک گروه ایمین در کمپلکس  $3\text{cm}^{-1}$  پایینتر از باز شیف اولیه ( $\nu=1617\text{cm}^{-1}$ ) طیف (۴-۵ الف) مشاهده میشود. ساختار احتمالی کمپلکس در شکل (۳-۸) نشان داده شده است. [۵۵-۵۱].

طیف (۴-۶-۲ ب) <sup>1</sup>HNMR ترکیب (H) را نشان میدهد. در این طیف رزونانس CH در  $\delta = 5/31-5/35$  ppm بصورت یک پیک دوتایی دیده میشود، دوتایی بودن این پیک به علت کوپلاژ پروتون مربوطه با اتم مجاور خود یعنی فسفر می باشد. مشخصات رزونانس پروتونهای مربوط به کمپلکس در جدول (۳-۶) آمده است.

جدول (۳-۶): داده های <sup>1</sup>HNMR کمپلکس (H) در حلال DMSO

موقعیت پروتون	$\delta(\text{ppm})$	J(P-H) Hz	تعداد پروتون	شکل نوار
CH <sub>2</sub> لیگاند ایلیدی	۳/۵۹	-	۲	یک نوار تک
CH لیگاند ایلیدی	۵/۳۱-۵/۳۵	<sup>2</sup> J(P-H)= ۱۴/۱۰	۱	یک نوار دوتایی
L HC=N	۶/۹۵	-	۱	یک نوار تک
آروماتیک	۶/۹۵ - ۹/۰۵	-	۲۸	یک نوار چندتایی
L OH	۱۲/۸۳	-	۱	یک نوار تک



شکل (۸-۳) : ساختار احتمالی ترکیب ( H )

### ۳-۵-۳ : تفسیر داده های کمپلکس [(PhCH<sub>2</sub>COOCHP(Ph)<sub>3</sub>) LHgI]

طیف (۳-۶-۴) الف)) مربوط به FT- IR ترکیب ( K ) است که پیک مربوط به گروه کربونیل را در  $\nu = 1734 \text{ cm}^{-1}$  اتصال ( $P^+ - C^-$ ) را در  $\nu = 799 \text{ cm}^{-1}$  و وجود گروه نیترو را در  $\nu = 1564 \text{ cm}^{-1}$  و  $\nu = 1433$  و گروه  $C=N$  را در ( $\nu = 1615 \text{ cm}^{-1}$ ) نشان میدهد که به علت پیوند نیتروژن با فلز در کمپلکس،  $2 \text{ cm}^{-1}$  کاهش دانسیته در پیوند  $C=N$  ایجاد شده و در نتیجه پیک گروه ایمین در کمپلکس کمی پایینتر از باز شیف اولیه ( $\nu = 1617 \text{ cm}^{-1}$ ) طیف ۵-۴) الف)) مشاهده میشود. ساختار احتمالی کمپلکس در شکل (۹-۳) نشان داده شده است. [۵۱-۵۵].

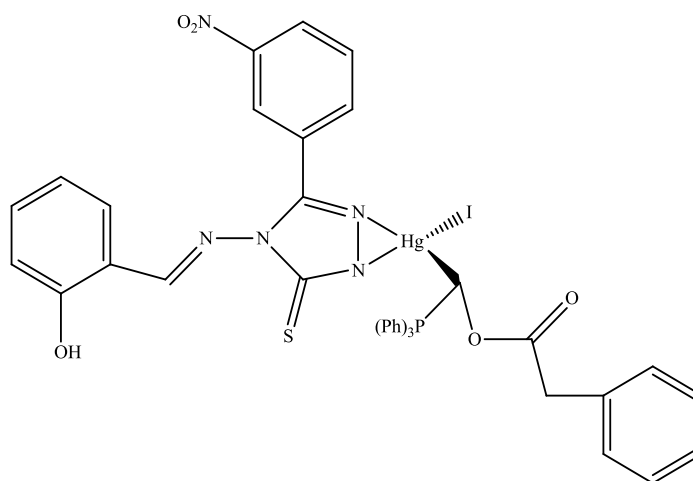
طیف (۳-۶-۴) ب)) <sup>1</sup>HNMR ترکیب ( K ) را نشان میدهد. در این طیف رزونانس CH در  $\delta = 5/31 - 5/36 \text{ ppm}$  بصورت یک پیک دوتایی دیده میشود، دوتایی بودن این پیک به علت کوپلاژ پروتون مربوطه با اتم مجاور خود یعنی فسفر می باشد. مشخصات رزونانس پروتونهای مربوط به کمپلکس در جدول ( ۷-۳ ) آمده است.

جدول (۳-۷) : داده های  $^1\text{H-NMR}$  کمپلکس (K) در حلال DMSO در دمای  $25^\circ\text{C}$

موقعیت پروتون	$\delta(\text{ppm})$	J(P-H) Hz	تعداد پروتون	شکل نوار
$\text{CH}_2$ لیگاند ایلیدی	۲/۷۲	-	۲	یک نوار تک
CH لیگاند ایلیدی	۵/۳۱-۵/۳۶	$^2\text{J(P-H)}=14/10$	۱	یک نوار دوتایی
L HC=N	۶/۹۶	-	۱	یک نوار تک
آروماتیک	۶/۹۶-۷/۹۱	-	۲۸	یک نوار چندتایی
L OH	۱۲/۷۹	-	۱	یک نوار تک

طیف (۴-۶-۳)  $^{31}\text{P-NMR}$  کمپلکس (K) را نشان می‌دهد. در این طیف روزنانس فسفر در

$\delta=20/88$  ppm ظاهر میشود.



شکل (۳-۹) : ساختار احتمالی ترکیب (K)

۳-۶: تفسیر داده های واکنش اتیلن دی آمین ( $C_2H_8N_2$ ) با کمپلکسهای دایمر هالیدهای

جیوه

۳-۶-۱: تفسیر داده های کمپلکس [ $(PhCH_2COOCHP(Ph)_3) C_2H_8N_2HgCl$ ]

طیف (۴-۸-۱الف)، FT-IR ترکیب (R) است که پیک مربوط به گروه کربونیل را در  $\nu = 1613 cm^{-1}$ ، اتصال ( $P^+-C^-$ ) را در  $\nu = 804 cm^{-1}$ ، و پیک گروه C-N را در  $\nu = 1345 cm^{-1}$  تایید میکند. ساختار احتمالی کمپلکس در شکل (۳-۱۰) نشان داده شده است. [۵۴-۵۵].

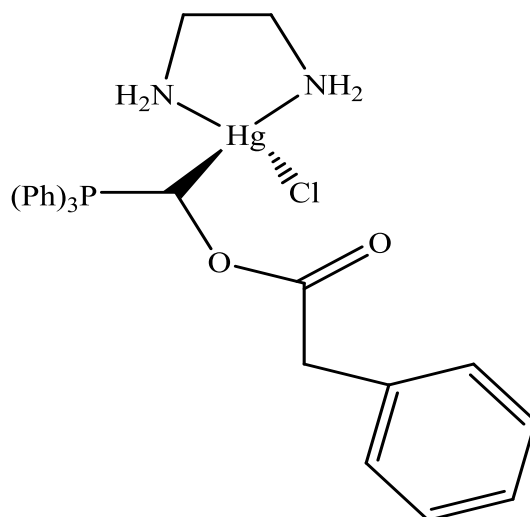
طیف (۴-۸-۱ب)  $^1H-NMR$  ترکیب (R) را نشان میدهد. در این طیف رزونانس CH در  $\delta = 1/26-1/27 ppm$  بصورت یک پیک دوتایی مشاهده میشود، دوتایی بودن این پیک به علت کوپلاژ پروتون مربوطه با اتم مجاور خود یعنی فسفر می باشد. مشخصات رزونانس پروتونهای مربوط به کمپلکس در جدول (۳-۸) آمده است.

جدول (۳-۸): داده های  $^1H-NMR$  ترکیب (L) در حلال DMSO در دمای  $25^\circ C$

موقعیت پروتون	$\delta$ (ppm)	JP-H <sub>J</sub> Hz	تعداد پروتون	شکل نوار
CH <sub>2</sub> لیگاند ایلیدی	۰/۸۶	-	۲	یک نوار تک
CH	۱/۲۶-۱/۲۷	$^2 J(P-H_J)=2/70$	۱	یک نوار دوتایی
NH	۲/۶۸	-	۱	یک نوار چندتایی
آروماتیک	۷/۵۲-۷/۶۲	-	۲۰	یک نوار تک



طیف (۴-۸-۱) ج)،  $^{31}\text{P}$  NMR کمپلکس (R) را نشان می‌دهد. در این طیف رزونانس فسفر در  $\delta = 26/11$  ppm ظاهر میشود.



شکل (۳-۱۰): ساختار احتمالی ترکیب (R)

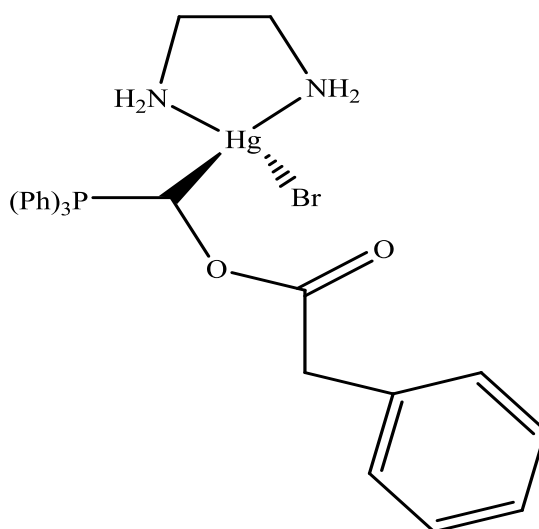
### ۳-۶-۲: تفسیر داده های کمپلکس [ (PhCH<sub>2</sub>COOCHP(Ph)<sub>3</sub>) C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>HgBr ]

طیف (۴-۸-۲) الف)، FT-IR ترکیب (N) است که پیک مربوط به گروه کربونیل را در  $\nu = 1618 \text{ cm}^{-1}$  و پیک گروه C-N را در  $\nu = 1344 \text{ cm}^{-1}$  تایید میکند. ساختار احتمالی کمپلکس در شکل (۳-۱۱) نشان داده شده است. [۵۴-۵۵]

طیف (۴-۸-۲) ب)،  $^1\text{H}$ NMR ترکیب (N) را نشان میدهد. در این طیف رزونانس CH در  $\delta = 4/91 - 4/92$  ppm بصورت یک پیک دوتایی مشاهده میشود، دوتایی بودن این پیک به علت کوپلاژ پروتون مربوطه با اتم مجاور خود یعنی فسفر می باشد. مشخصات رزونانس پروتونهای مربوط به کمپلکس در جدول (۳-۹) آمده است.

جدول ( ۳-۹ ) : داده های  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب ( N ) در حلال DMSO در دمای  $25^\circ\text{C}$

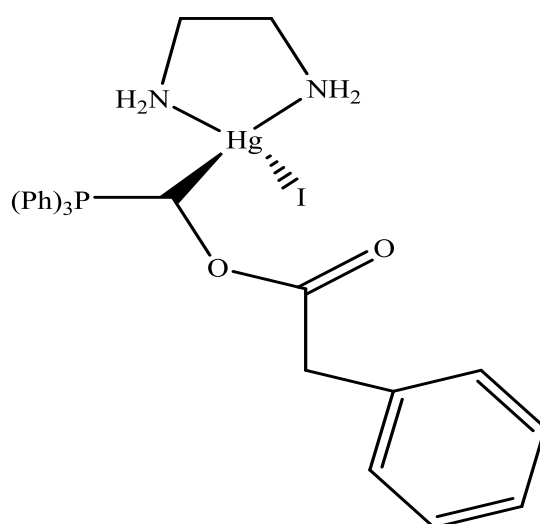
موقعیت پروتون	$\delta$ (ppm)	J(P-H) Hz	تعداد پروتون	شکل نوار
$\text{CH}_2$ لیگاند ایلیدی	۲/۴۹	-	۲	یک نوار تک
CH لیگاند ایلیدی	۴/۹۱-۴/۹۲	$^2\text{J(P-H)}=1/50$	۱	یک نوار دوتایی
NH	۲/۶۸	-	۱	یک نوار تک
آروماتیک	۷/۵۴-۷/۷۷	-	۲۰	یک نوار چندتایی



شکل (۳-۱۱) : ساختار احتمالی ترکیب ( N )

### ۳-۶-۳: تفسیر داده های کمپلکس $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3) \text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2\text{HgI}]$

طیف (۳-۸-۴) FT-IR ترکیب (M) است که پیک مربوط به گروه کربونیل را در  $\nu=1611\text{cm}^{-1}$  و پیک گروه C-N را در  $\nu = 1344\text{cm}^{-1}$  نشان میدهد. ساختار احتمالی کمپلکس در شکل (۳-۱۲) نشان داده شده است. [۵۴-۵۵].



شکل (۳-۱۲): ساختار احتمالی ترکیب (M)

۳-۷: تفسیر داده های حاصل از واکنش  $\text{P}(\text{Ph})_3$  با کمپلکسهای دایمر هالیدهای جیوه

### ۳-۷-۱: تفسیر داده های کمپلکس $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3) \text{P}(\text{Ph})_3\text{HgCl}]$

طیف (۳-۱۰-۱ الف) مربوط به طیف IR ترکیب (P) است که پیک مربوط به گروه کربونیل (C=O) را در  $(\nu=1729\text{cm}^{-1})$  و پیک مربوط به اتصال (P-C) را در بین  $(\nu = 747$  و  $994\text{cm}^{-1})$  نشان میدهد، در اثر انتقال زوج الکترونیهای  $\text{P}(\text{Ph})_3$  از طریق فسفر باعث افزایش چگالی الکترونی روی لیگاند استری در موقعیت ترانس شده در نتیجه پیوند C=O با قدرت بیشتری تشکیل شده و بنابراین پیک

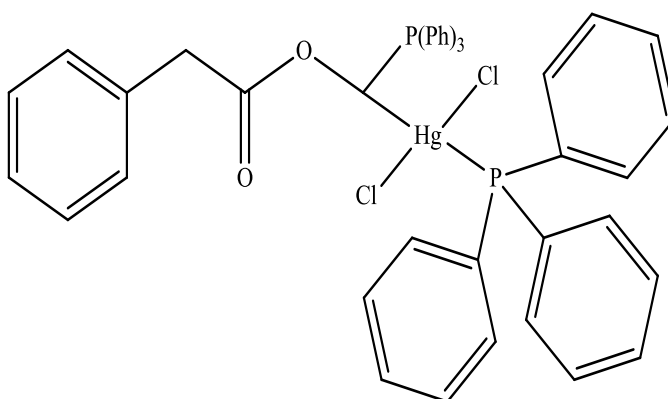
گروه C=O در کمپلکس  $36\text{cm}^{-1}$  بالاتر از کمپلکس دایمر اولیه ( $\nu = 1693\text{cm}^{-1}$ ) طیف ۱-۴-۴ (الف)) دیده میشود. ساختار احتمالی کمپلکس در شکل (۱۳-۳) نشان داده شده است. [۴۶-۴۸].

طیف (۱-۴-۱۰-۱) ((ب))،  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب (P) را نشان میدهد. در این طیف رزونانس CH در  $\delta = 5/07-5/35\text{ ppm}$  بصورت یک پیک دوتایی مشاهده میشود، دوتایی بودن این پیک به علت کوپلاژ پروتون مربوطه با اتم مجاور خود یعنی فسفر می باشد. مشخصات رزونانس پروتونهای مربوط به کمپلکس در جدول (۱۰-۳) آمده است.

جدول (۱۰-۳) : داده های  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب (P) در حلال DMSO در دمای  $25^\circ\text{C}$

شکل نوار	تعداد پروتون	J(P-H) Hz	$\delta$ (ppm)	موقعیت پروتون
یک نوار تک	۲	-	۲/۴۹	CH <sub>2</sub>
یک نوار دوتایی	۱	$^2\text{J(P-H)} = 84/03$	۵/۰۷-۵/۳۵	CH
یک نوار چندتایی	۳۵	-	۷/۴۷-۷/۷۵	آروماتیک

طیف (۱-۴-۱۰-۱) ((ج))،  $^{31}\text{P NMR}$  کمپلکس (P) را نشان می دهد. در این طیف رزونانس فسفر در  $\delta = 26/30\text{ ppm}$  ظاهر میشود.



شکل (۱۳-۳) : ساختار احتمالی ترکیب (P)

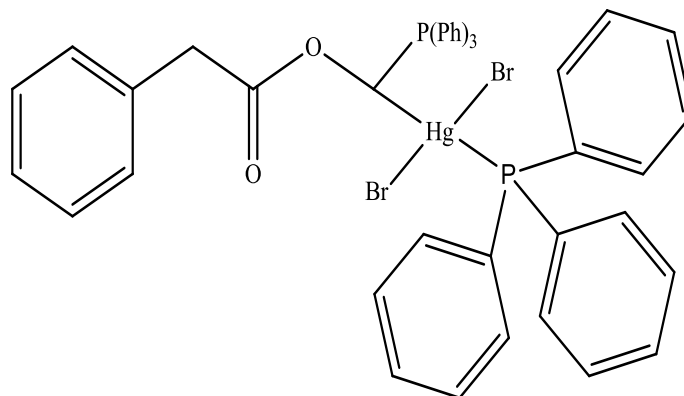
### ۲-۷-۳: تفسیر داده های کمپلکس $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3) \text{P}(\text{Ph})_3\text{HgBr}]$

طیف ( ۴-۱۰-۲ الف)) مربوط به طیف IR ترکیب ( S ) است که پیک مربوط به گروه کربونیل (C=O) را در (  $\nu=1728 \text{ cm}^{-1}$  ) و پیک مربوط به اتصال (P-C) را در بین (  $\nu=994 \text{ cm}^{-1}$  و  $\nu=747$  ) نشان میدهد، در اثر انتقال زوج الکترونیهای  $\text{P}(\text{Ph})_3$  از طریق فسفر باعث افزایش چگالی الکترونی روی لیگاند استری در موقعیت ترانس شده در نتیجه پیوند C=O با قدرت بیشتری تشکیل شده بنابراین پیک گروه C=O در کمپلکس  $43 \text{ cm}^{-1}$  بالاتر از کمپلکس دیمر اولیه (  $\nu=1685 \text{ cm}^{-1}$  )، طیف ۴-۴-۲ (الف)) مشاهده میشود. ساختار احتمالی کمپلکس در شکل (۳-۱۴) نشان داده شده است. [۴۶-۴۸].

طیف (۴-۱۰-۲ ب))،  $^1\text{HNMR}$  ترکیب ( S ) را نشان میدهد. در این طیف رزونانس CH در  $\delta = 5/06-5/07 \text{ ppm}$  بصورت یک پیک دوتایی مشاهده میشود، دوتایی بودن این پیک به علت کوپلاژ پروتون مربوطه با اتم مجاور خود یعنی فسفر می باشد. مشخصات رزونانس پروتونهای مربوط به کمپلکس در جدول ( ۳-۱۱ ) آمده است.

جدول ( ۳-۱۱ ) : داده های  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب ( S ) در حلال DMSO در دمای  $25^\circ \text{C}$

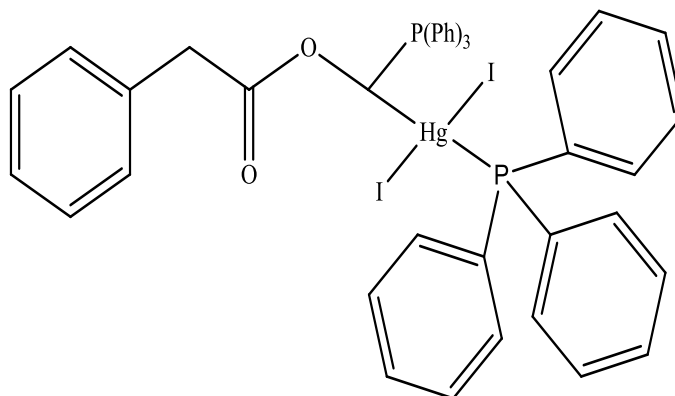
موقعیت پروتون	$\delta$ (ppm)	$J(\text{P-H})$ Hz	تعداد پروتون	شکل نوار
$\text{CH}_2$	۲/۴۹	-	۲	یک نوار تک
CH	۵/۰۶-۵/۰۷	$^2 J(\text{P-H})=3/60$	۱	یک نوار دوتایی
آروماتیک	۷/۴۸-۷/۶۴	-	۳۵	یک نوار چندتایی



شکل (۳-۱۴) : ساختار احتمالی ترکیب ( S )

### ۳-۷-۳ : تفسیر داده های کمپلکس $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3) \text{P}(\text{Ph})_3\text{HgI}]$

طیف ( ۳-۱۰-۴ ) مربوط به طیف IR ترکیب ( Z ) است که پیک مربوط به گروه کربونیل (C=O) را در (  $\nu=1732\text{cm}^{-1}$  ) و پیک مربوط به اتصال (P-C) را در (  $\nu=851\text{cm}^{-1}$  ) نشان میدهد، در اثر انتقال زوج الکترونیهای  $\text{P}(\text{Ph})_3$  از طریق فسفر باعث افزایش چگالی الکترونی روی لیگاند استری در موقعیت ترانس شده در نتیجه پیوند C=O با قدرت بیشتری تشکیل شده بنابراین پیک گروه C=O در کمپلکس  $53\text{cm}^{-1}$  بالاتر از کمپلکس دیمر اولیه (  $\nu=1679\text{cm}^{-1}$ ، طیف ۳-۴-۴ الف)) دیده میشود. ساختار احتمالی کمپلکس در شکل (۳-۱۵) نشان داده شده است. [۴۶-۴۸].



شکل (۳-۱۵) : ساختار احتمالی ترکیب ( Z )

## ۳-۸: نتیجه گیری

با توجه به اطلاعات بدست آمده در این پروژه در مورد سنتز لیگاند و کمپلکس‌های دایمر آن با هالیدهای جیوه (II) و واکنش این کمپلکس‌ها با لیگاند باز شیف (E) ۴ - ((۲-هیدروکسی بنزیلیدن) آمینو) - ۳ - (۳-نیتروفنیل) - H ۱ - ۱,۲,۴ - تری آزول - ۵ (H ۴) - تیون (L) و اتیلن دی آمین و تری فنیل فسفین، نتایج زیر به دست می‌آید:

- لیگاند (تری فنیل فسفوران ایلیدن) متیل ۲-فنیل استات یک لیگاند دو سر دندان است که می‌تواند از طریق کربن یا از طریق اکسیژن با فلزات کوئوردینه شود، ولی با توجه به قاعده اسید و باز پیرسون کوئوردینه شدن با هالیدهای جیوه (II) از طریق کربن صورت می‌گیرد و می‌تواند منجر به تهیه کمپلکس‌های دو هسته‌ای شود.

- کوئوردینه شدن از طریق کربن متین لیگاند به فلز سبب کاهش چگالی الکترون روی اتم فسفر و افزایش مقدار جابجایی شیمیایی اتم فسفر به سمت فرکانس بالاتر در  $^{31}\text{P-NMR}$  نسبت به لیگاند آزاد می‌گردد.

- کوئوردینه شدن از طریق کربن متین لیگاند به فلز سبب کاهش چگالی الکترون روی گروه CH و افزایش جابجایی شیمیایی اتم هیدروژن به سمت فرکانس بالاتر در  $^1\text{H NMR}$  نسبت به لیگاند آزاد می‌گردد.

- کوئوردینه شدن از طریق کربن متین لیگاند به فلز سبب افزایش  $\nu(\text{CO})$  و کاهش  $\nu(\text{P}^+-\text{C}^-)$  در طیف IR نسبت به لیگاند آزاد می‌گردد.

واکنش لیگاند باز شیف (E) ۴ - ((۲-هیدروکسی بنزیلیدن) آمینو) - ۳ - (۳-نیتروفنیل) - H ۱ - ۱,۲,۴ - تری آزول - ۵ (H ۴) - تیون با کمپلکس‌های ایلیدی ارگانو فسفر هالیدهای جیوه (II) سبب شکسته شدن پل هالیدی این کمپلکس‌ها و بیرون انداختن یکی از لیگاندهای ایلیدی ارگانو و ورود لیگاند باز شیف به داخل کره کوئوردیناسیونی می‌شود که در این صورت کمپلکس‌های تک هسته‌ای مربوطه تهیه می‌گردد.

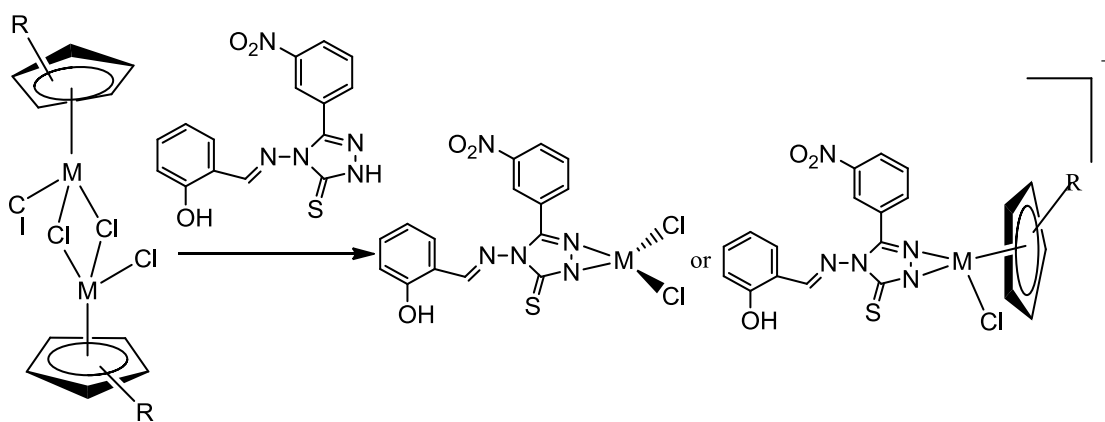
به دلیل بیرون انداخته شدن یکی از لیگاندهای ایلیدی ارگانو فسفر بعد از ورود لیگاند باز شیف به داخل کره کئوردیناسیونی، پیک مربوط به گروه کربونیل لیگاندهای ایلیدی ارگانو فسفر در طیف IR، در مقایسه با کمپلکس اولیه تضعیف می گردد.

به دلیل بیرون انداخته شدن یکی از لیگاندهای ایلیدی ارگانو فسفر بعد از ورود لیگاند باز شیف به داخل کره کئوردیناسیونی، پیک های مربوط به هیدروژن های لیگاندهای ایلیدی ارگانو فسفر در طیف  $^1\text{H-NMR}$ ، در مقایسه با کمپلکس اولیه تضعیف می گردد.

در مورد واکنش اتیلن دی آمین و تری فنیل فسفین با کمپلکس های دیمر هالیدهای جیوه (II) هم همان نتایج فوق صادق است.

### ۳-۹: پیشنهادها

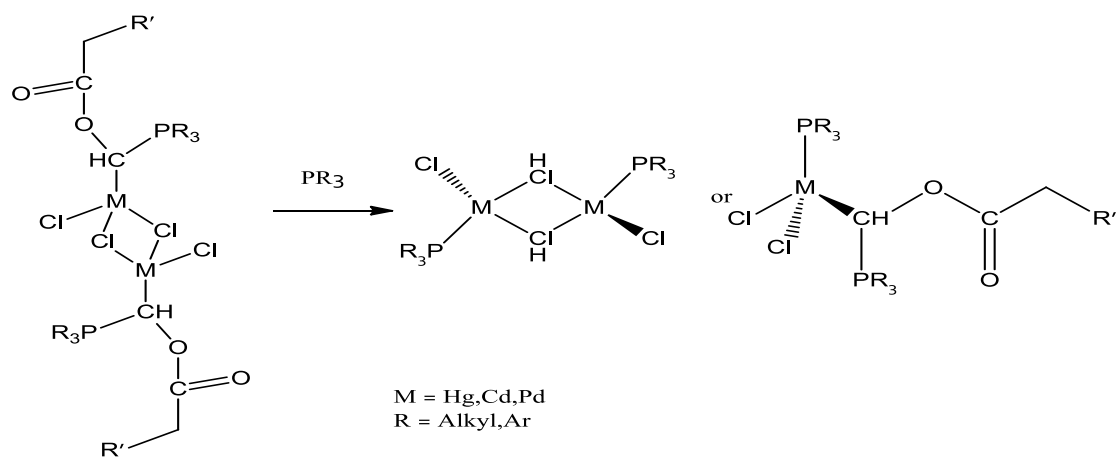
می توان به جای فلز جیوه از فلزات دیگر مثل: Ir, Pt, Ru, Cd استفاده کرد که هم توانایی تشکیل پل هالیدی به شکل دو هسته ای مانند جیوه را دارند و هم خواص بیولوژیکی ویژه ای مثل خاصیت ضدسرطانی و ضد توموری در حالت تک هسته ای به هنگام کئوردینه شدن با یک باز شیف از آنها گزارش شده است.



M = Ru, Ir, Cd, Pt



می توان علاوه بر تری فنیل فسفین از پارا تولیل فسفین (یا ترکیبات فسفردار دیگری که توانایی حمله و کئوردینه شدن به فلز از سمت فسفر خود را داشته باشند) برای واکنش با کمپلکس های دایمر یا پلیمری فسفردار استفاده کرد.



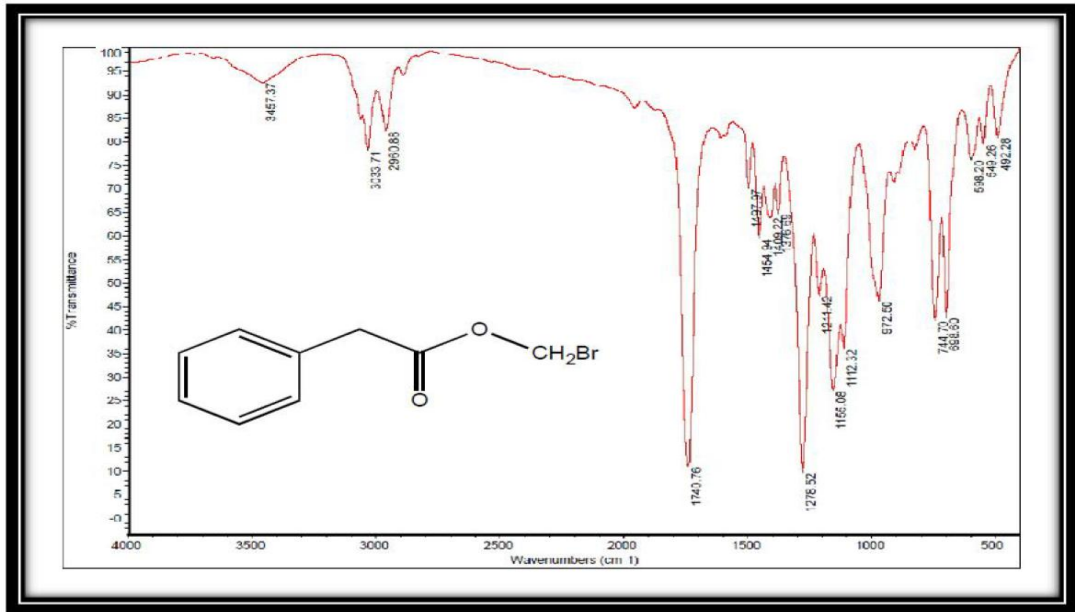


## فصل چهارم

### ضمانت و پیوست ها

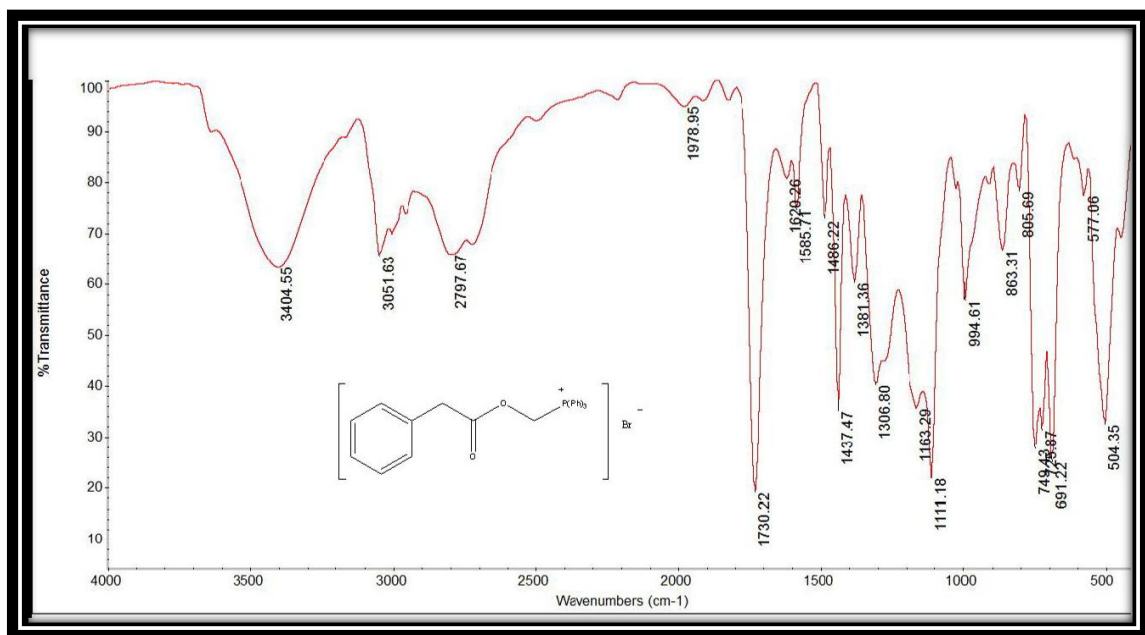
ضمائم و پیوست ها

۱-۴ : طیف استر  $[\text{PhCH}_2\text{COOCH}_2\text{Br}]$



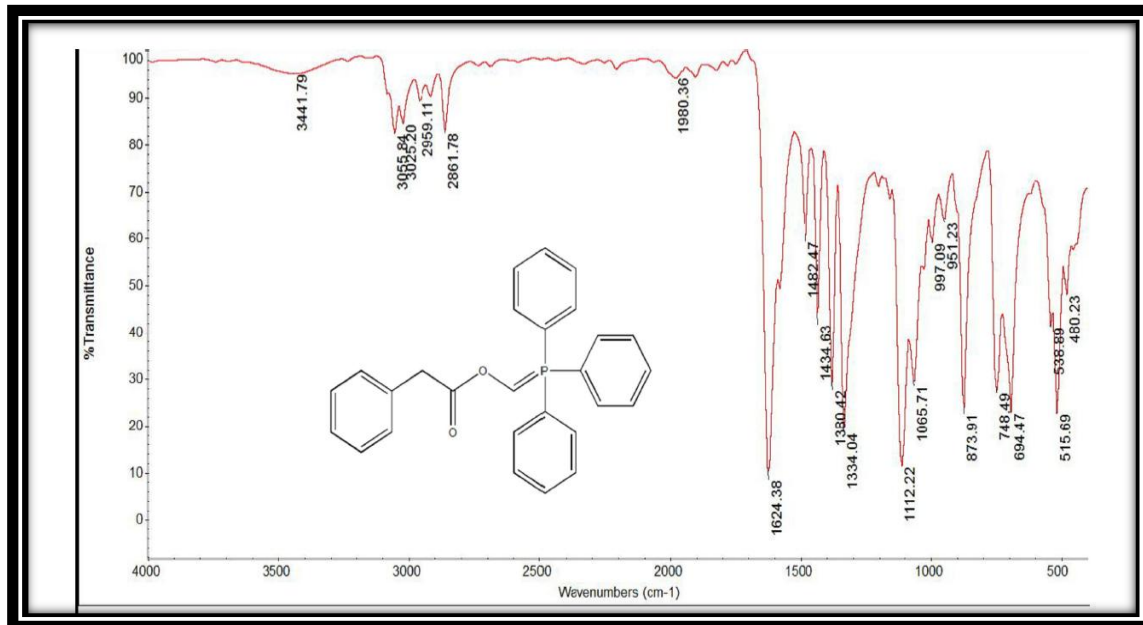
طیف (۱-۴) : طیف FT-IR(KBr)

۲-۴ : طیف نمک  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCH}_2\text{P}^+(\text{ph})_3)] \text{Br}^-$

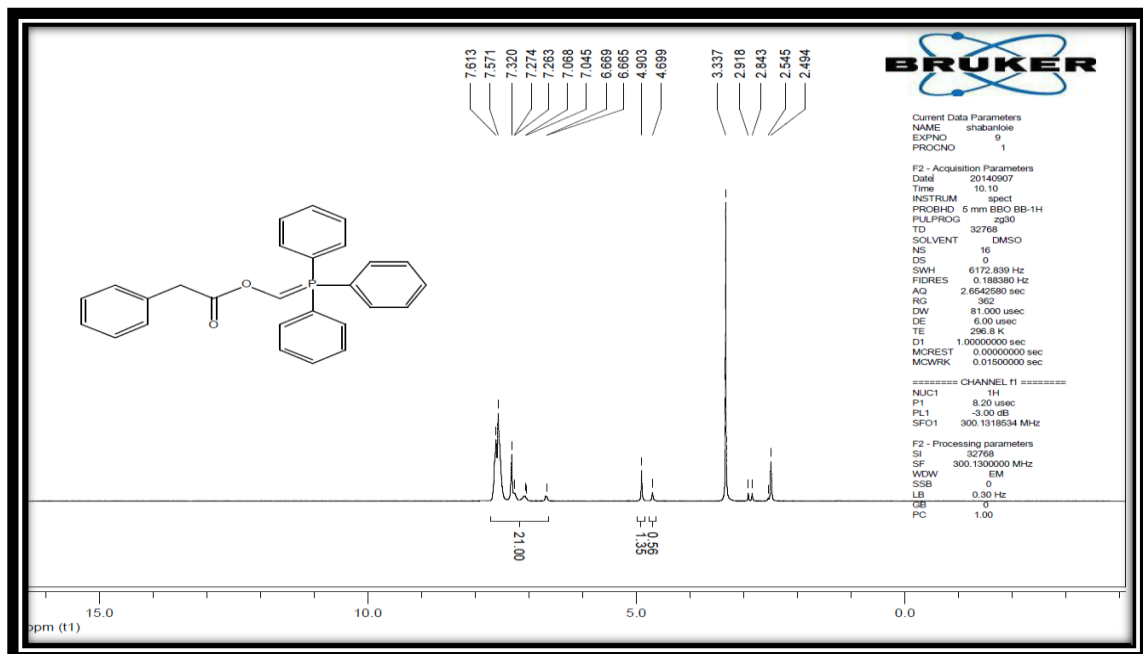


طیف (۲-۴) : طیف FT-IR(KBr)

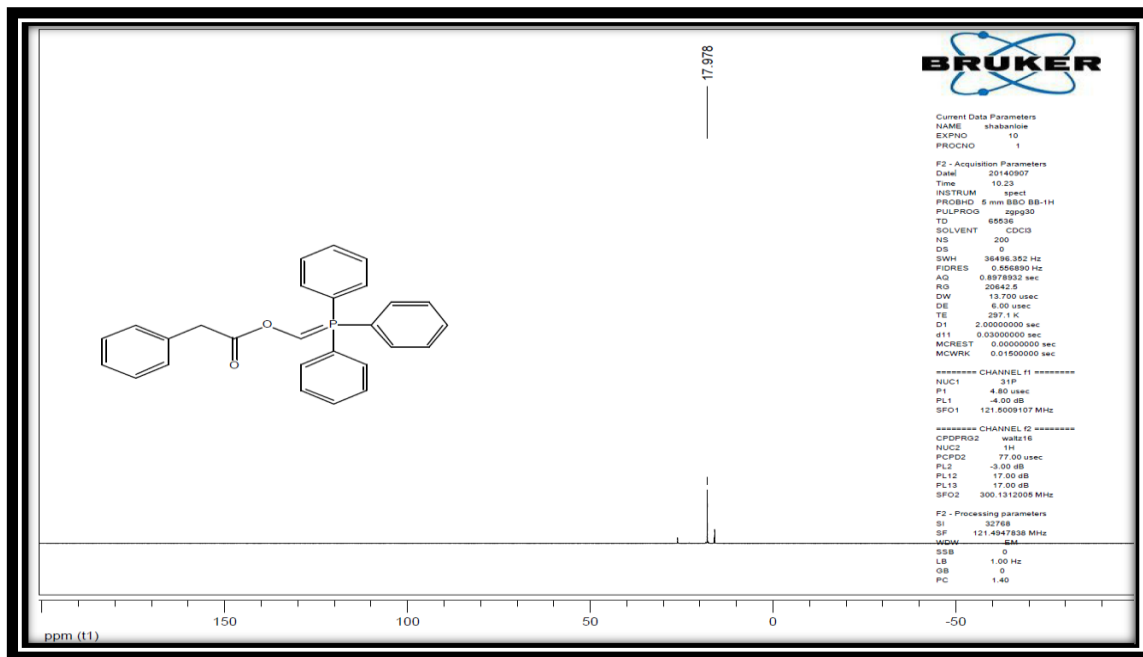
۳-۴: طیف های لیگاند  $[\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3]$



طیف (۳-۴) الف): طیف FT-IR(KBr)



طیف (۳-۴) ب): طیف  $^1\text{H-NMR}(\text{DMSO})$

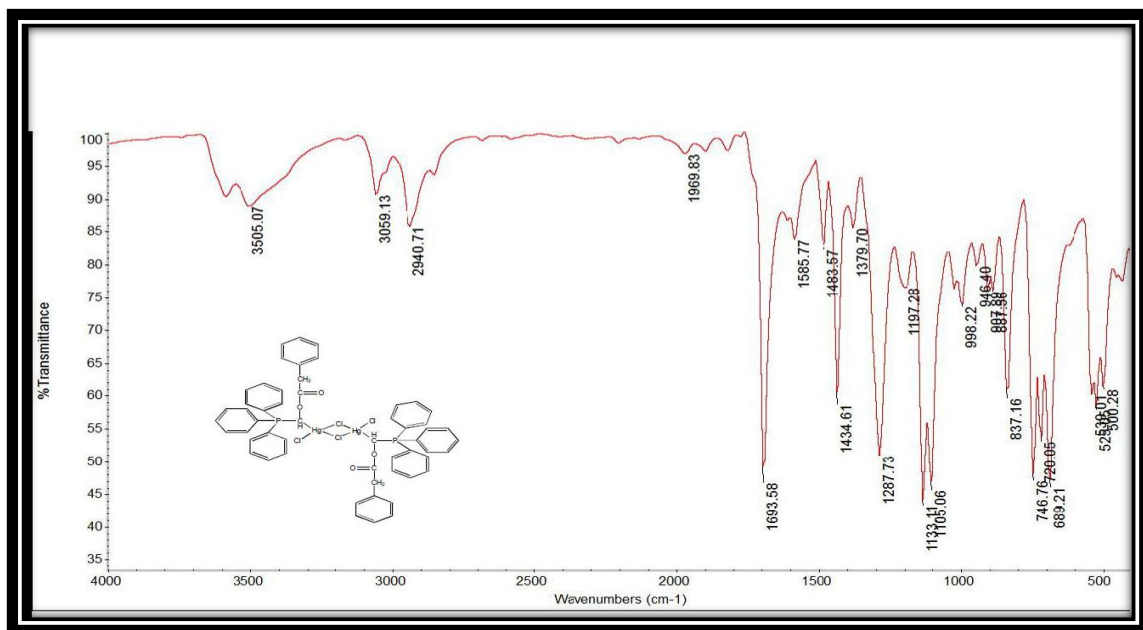


طیف (۴-ج): طیف  $^{31}\text{P-NMR(DMSO)}$

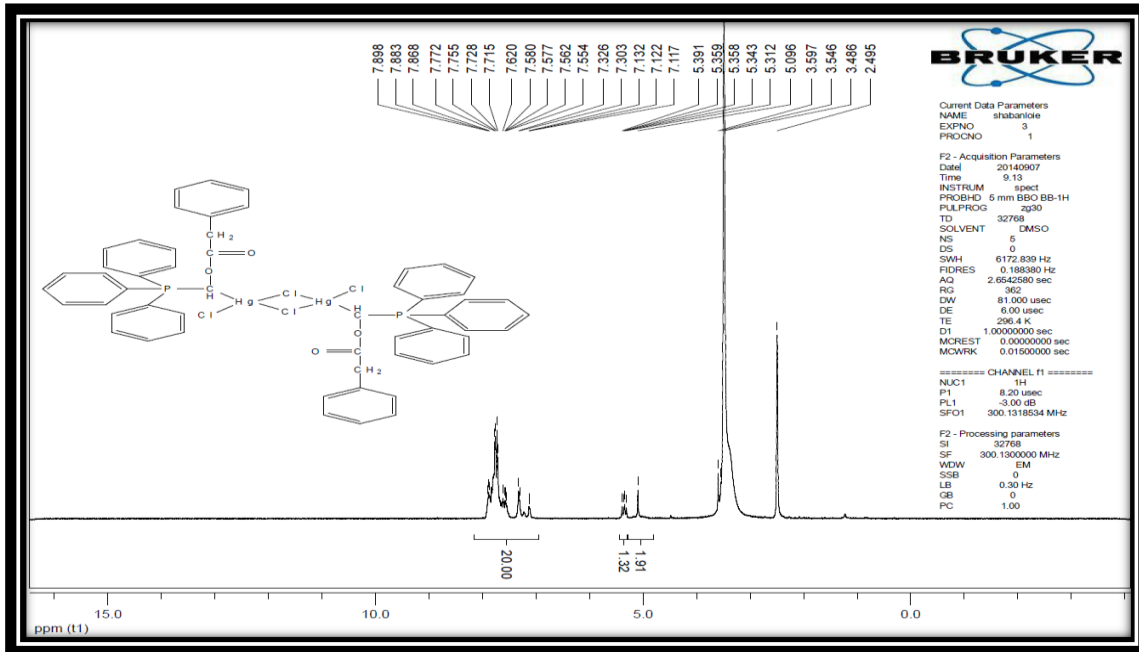
۴-۴: طیف های کمپلکس های دایمر هالیدهای جیوه (II) با لیگاند



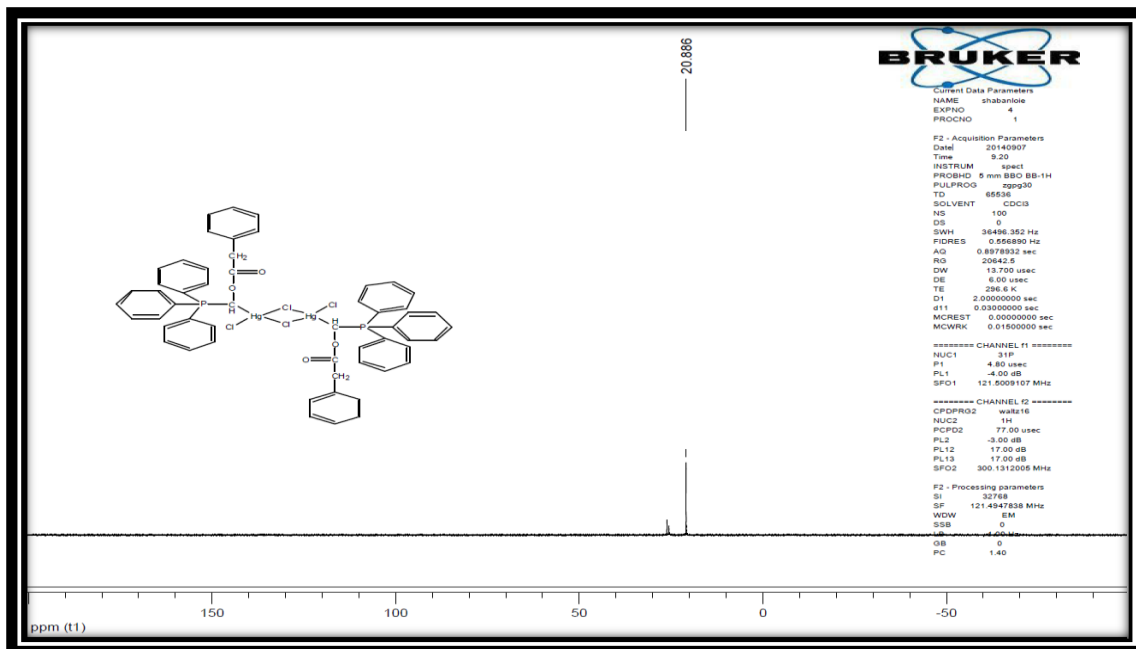
۴-۴-۱: طیف های کمپلکس [PhCH<sub>2</sub>COOCHP(Ph)<sub>3</sub>.HgCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>



طیف (۴-الف): طیف FT-IR(KBr)

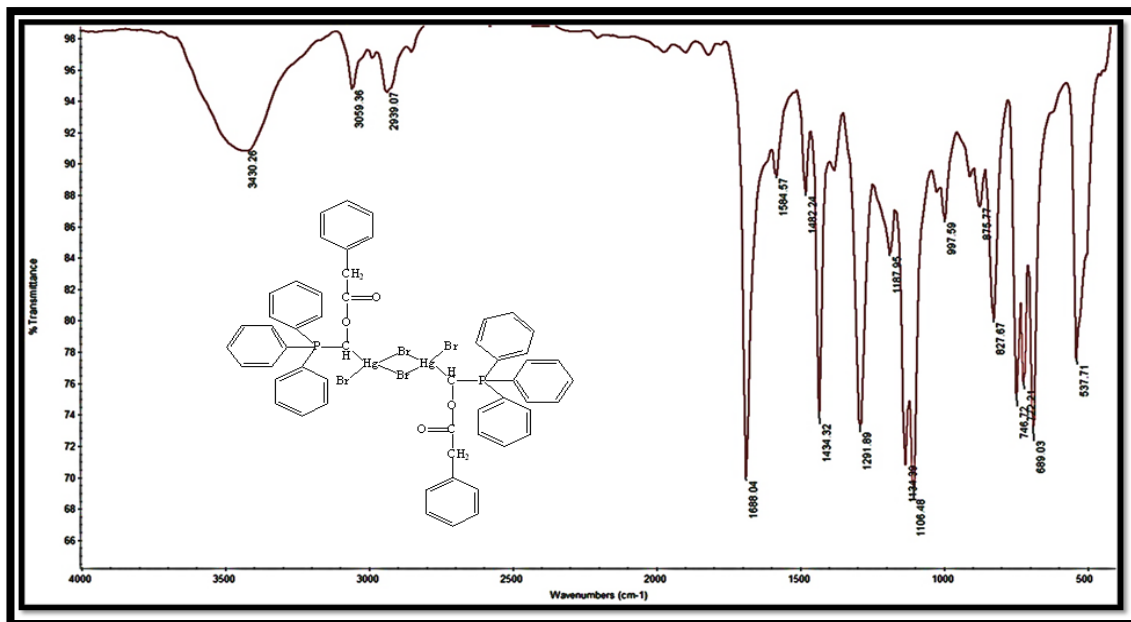


طیف (۴-۴) (ب): طیف  $^1\text{H-NMR(DMSO)}$

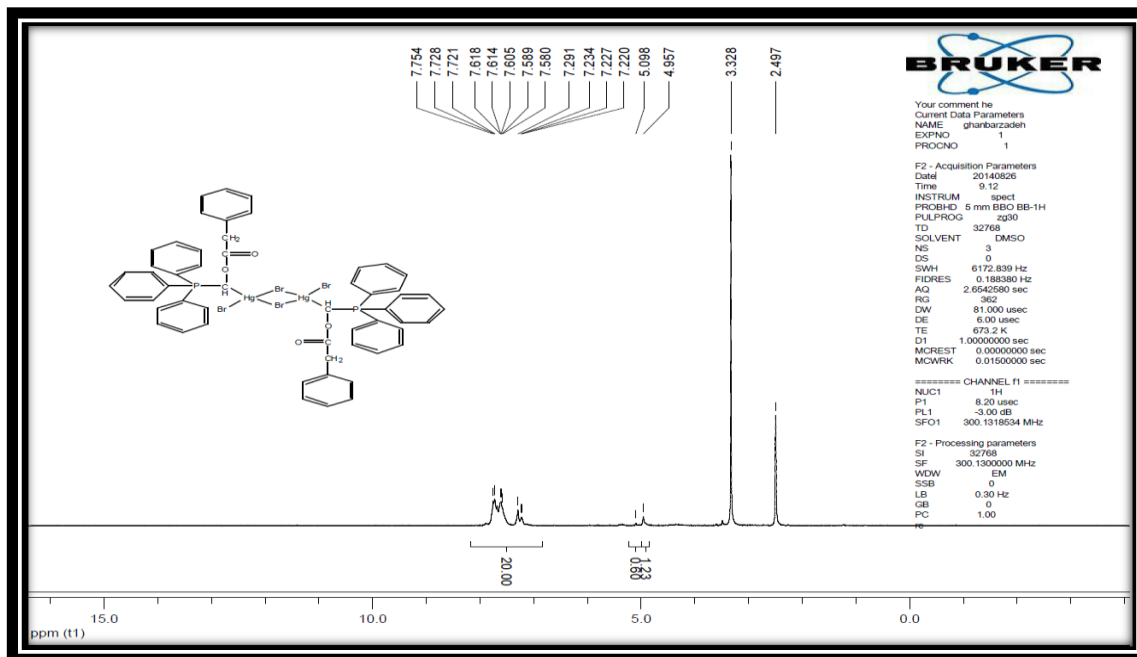


طیف (۴-۴) (ج): طیف  $^{31}\text{P-NMR(DMSO)}$

طیف های کمپلکس  $[\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3\text{.HgBr}_2]_2$  : ۲-۴-۴

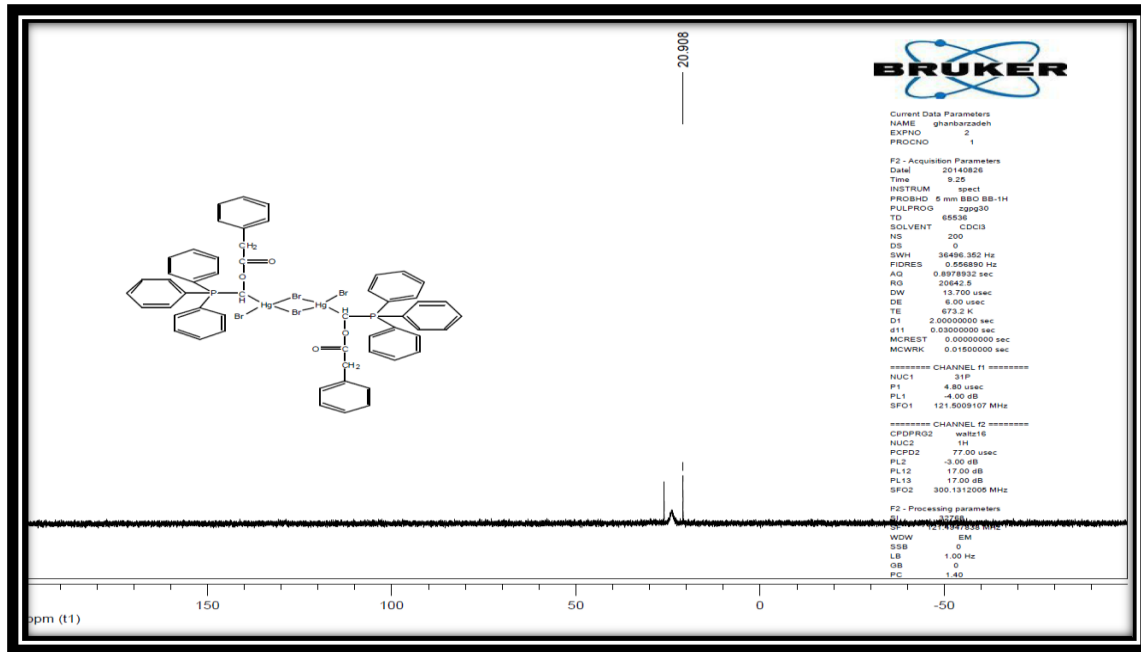


طیف (۲-۴-۴) الف): FT-IR(KBr)



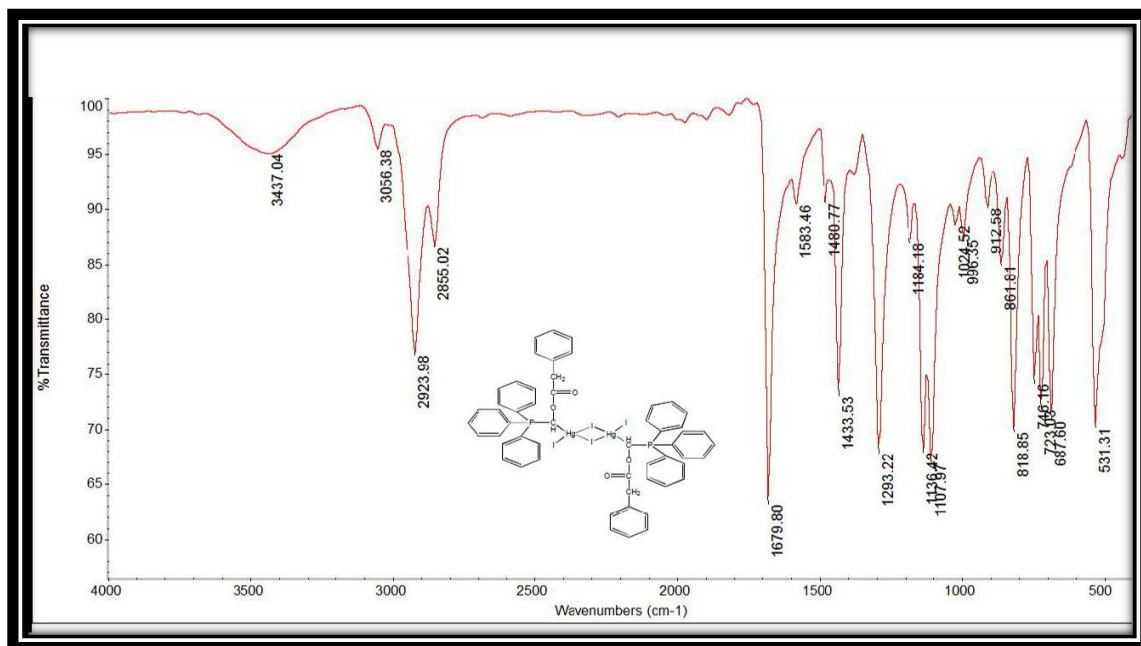
طیف (۲-۴-۴) ب):  $^1\text{H-NMR}(\text{DMSO})$



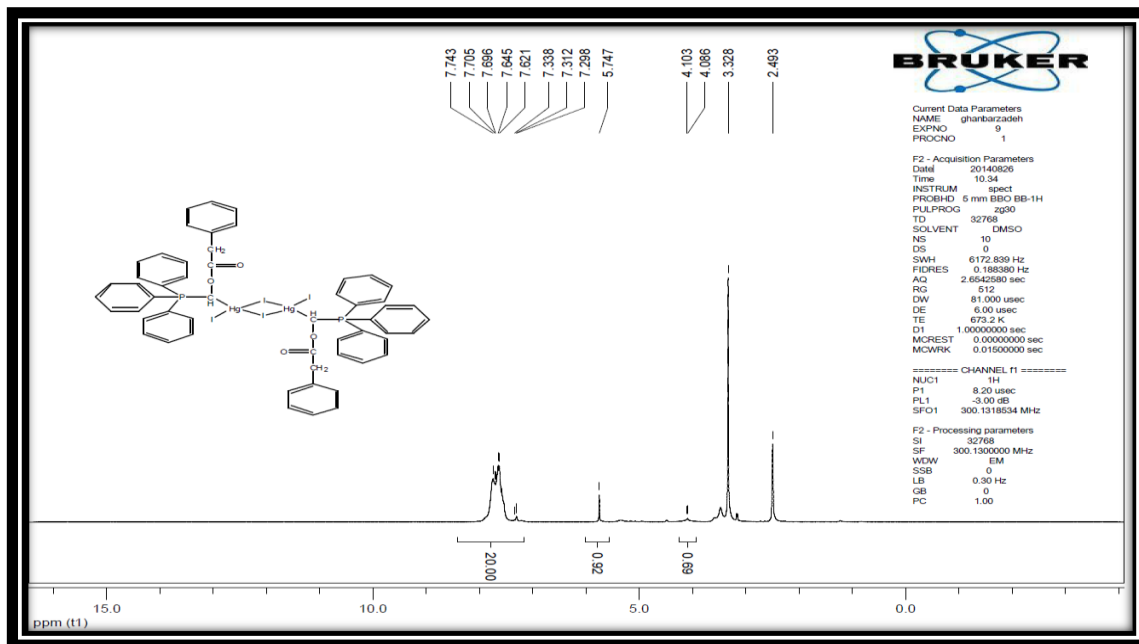


طیف (۴-۴-۲) ج: : طیف  $^{31}\text{P-NMR(DMSO)}$

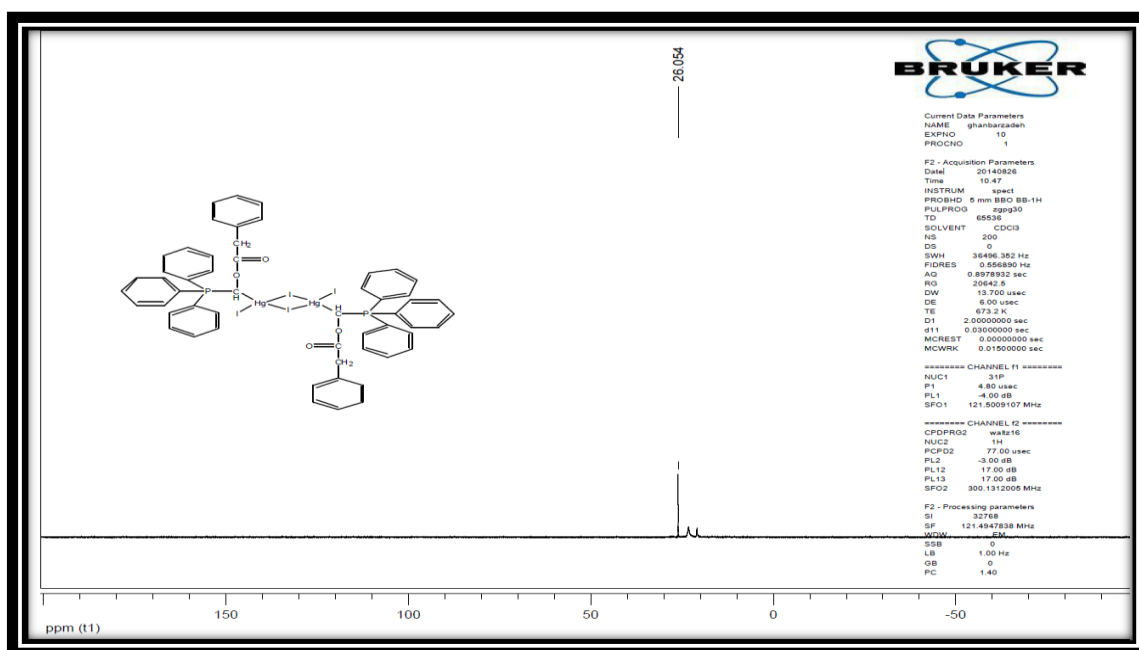
۳-۴-۴ : طیف های کمپلکس  $[\text{PhCH}_2\text{COOCHP(Ph)}_3\text{.HgI}_2]_2$



طیف (۴-۴-۳) الف: : طیف FT-IR(KBr)

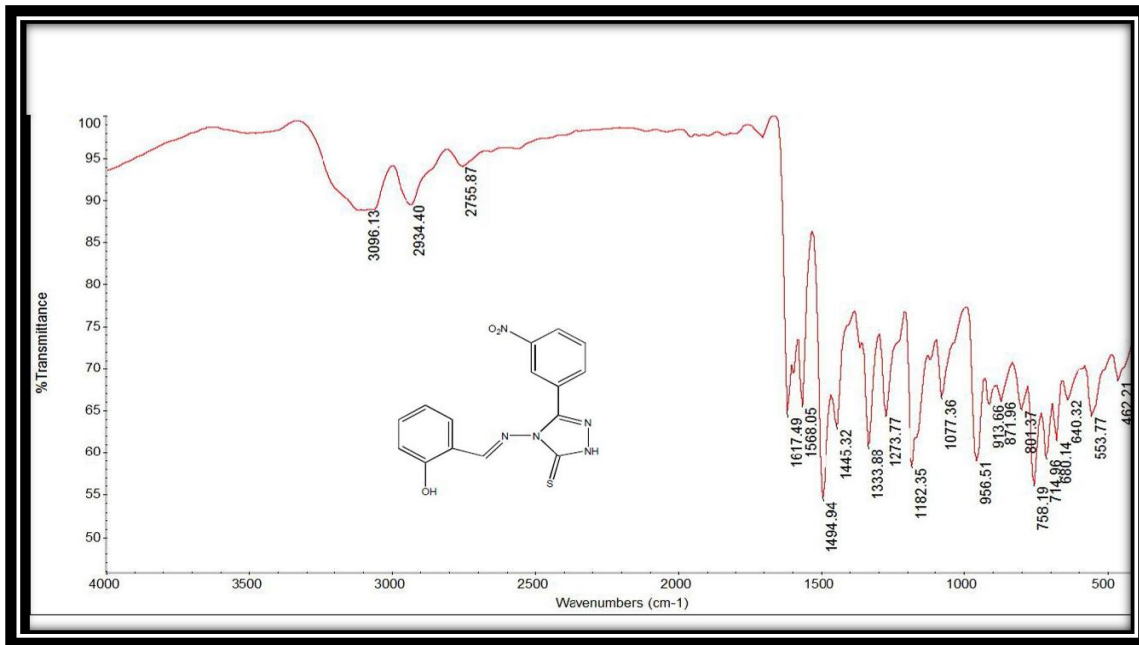


طیف (۴-۴-۳)ب): طیف  $^1\text{H-NMR(DMSO)}$

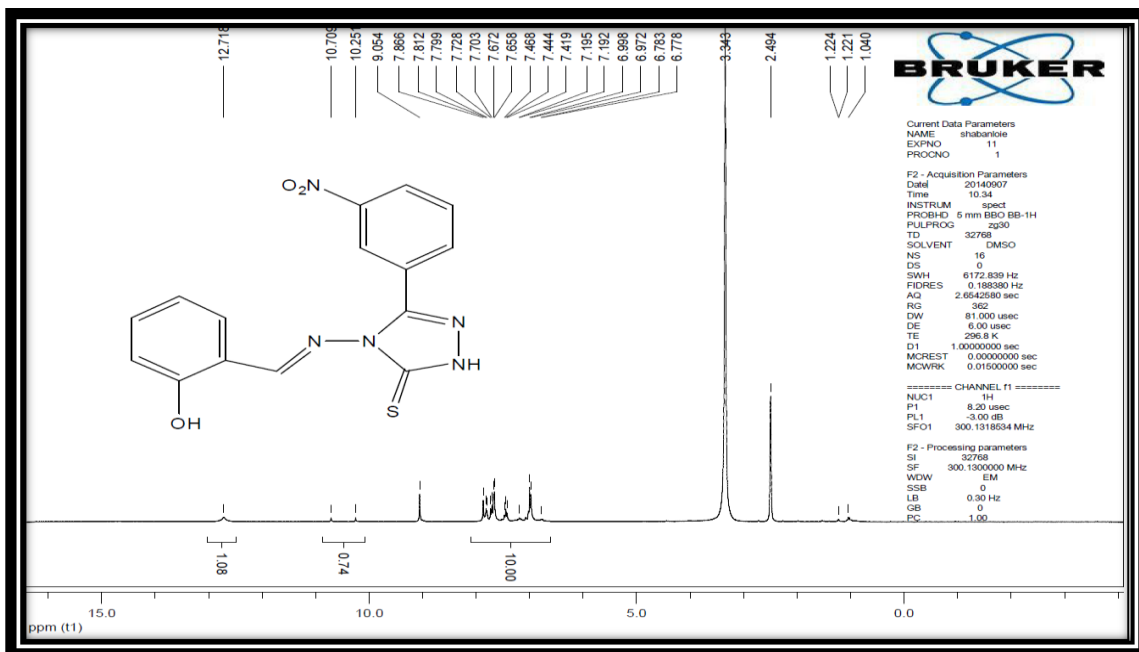


طیف (۴-۴-۳)ج): طیف  $^{31}\text{P-NMR(DMSO)}$

۴-۵ : طیف های لیگاند باز شیف (E) ۴ - ((۲-هیدروکسی بنزئیلیدن آمینو)) -  
 ۳-۳ (نیترونیل) - 1H - ۱,۲,۴ - تری آزول - ۵ (H ۴) - تیون



طیف (۴-۵(الف)) : طیف FT-IR(KBr)

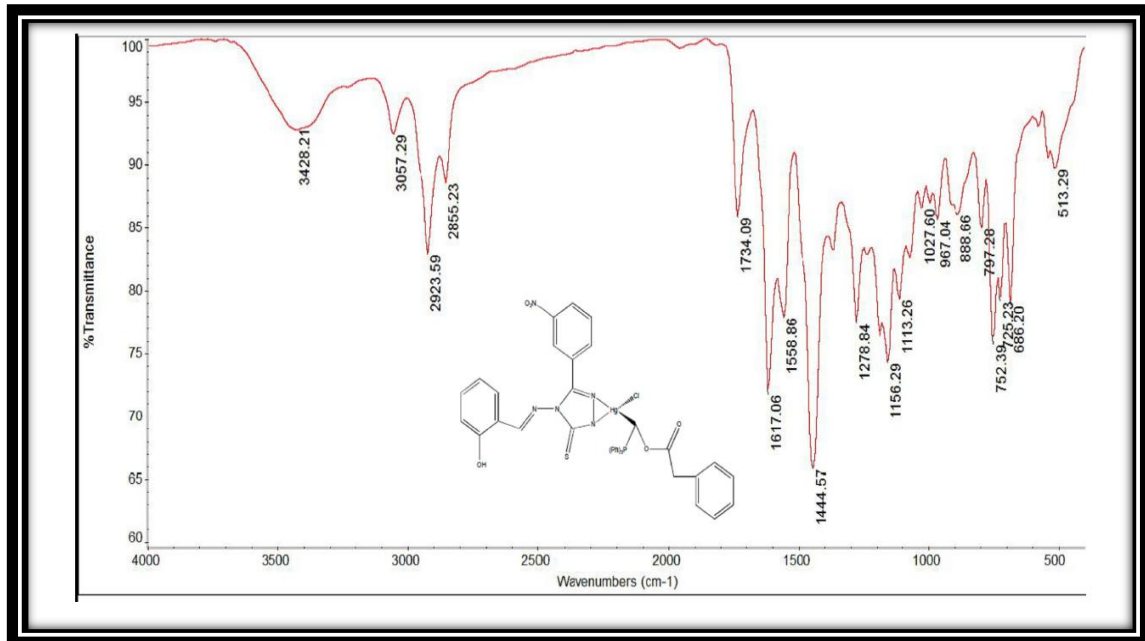


طیف (۴-۵(ب)) : طیف <sup>1</sup>H-NMR(DMSO)

۴-۶: طیف های کمپلکس های  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3) \text{LHgX}]$

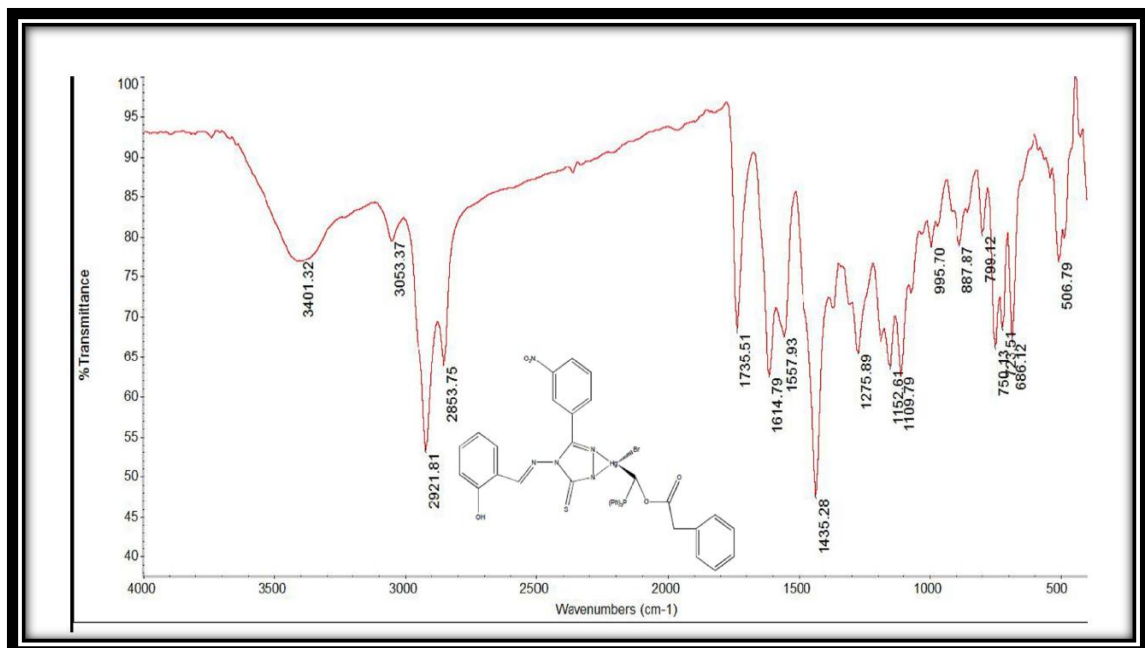
(X=Cl,Br,I)

۴-۶-۱: طیف کمپلکس  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3) \text{LHgCl}]$

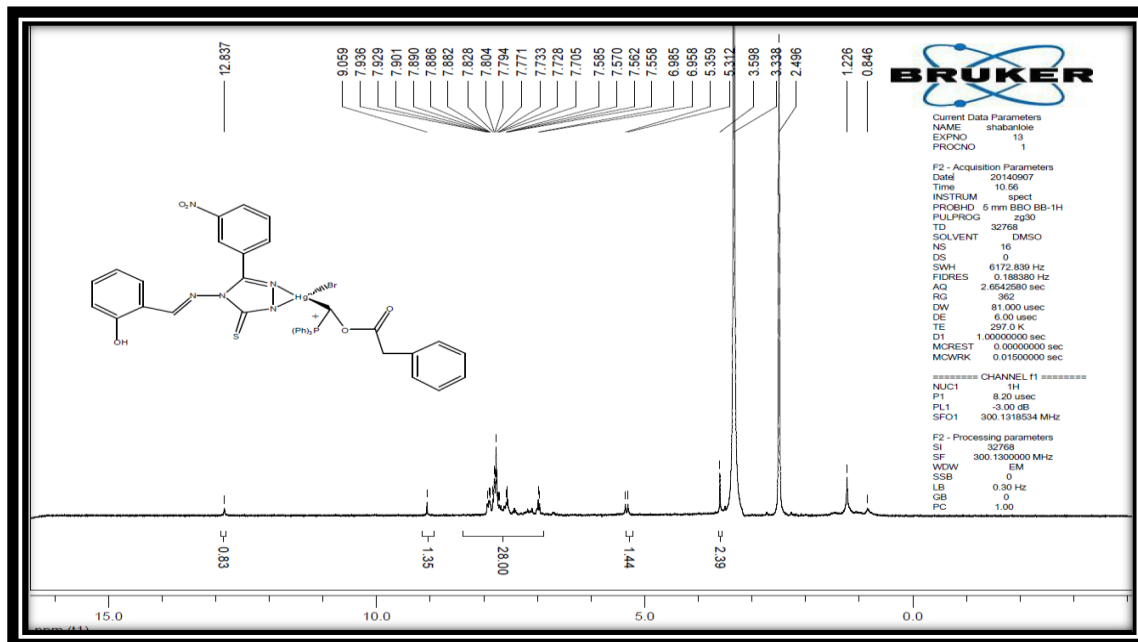


طیف (۴-۶-۱): طیف FT-IR(KBr)

۴-۶-۲: طیف های کمپلکس  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3) \text{LHgBr}]$

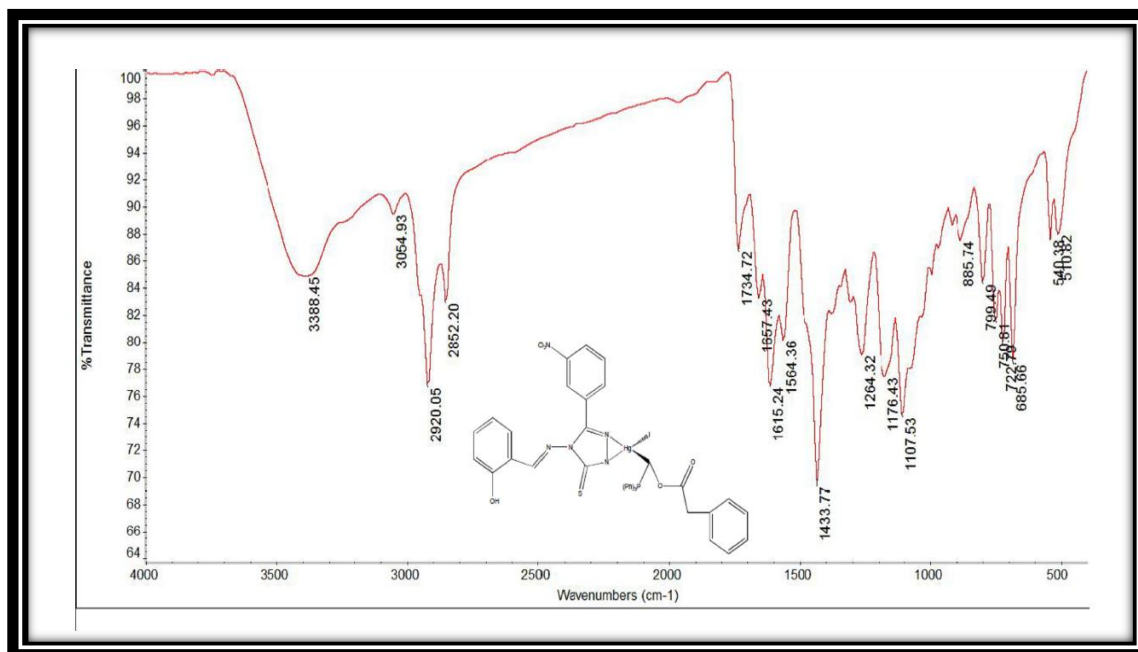


طیف (۴-۶-۲(الف)): طیف FT-IR(KBr)

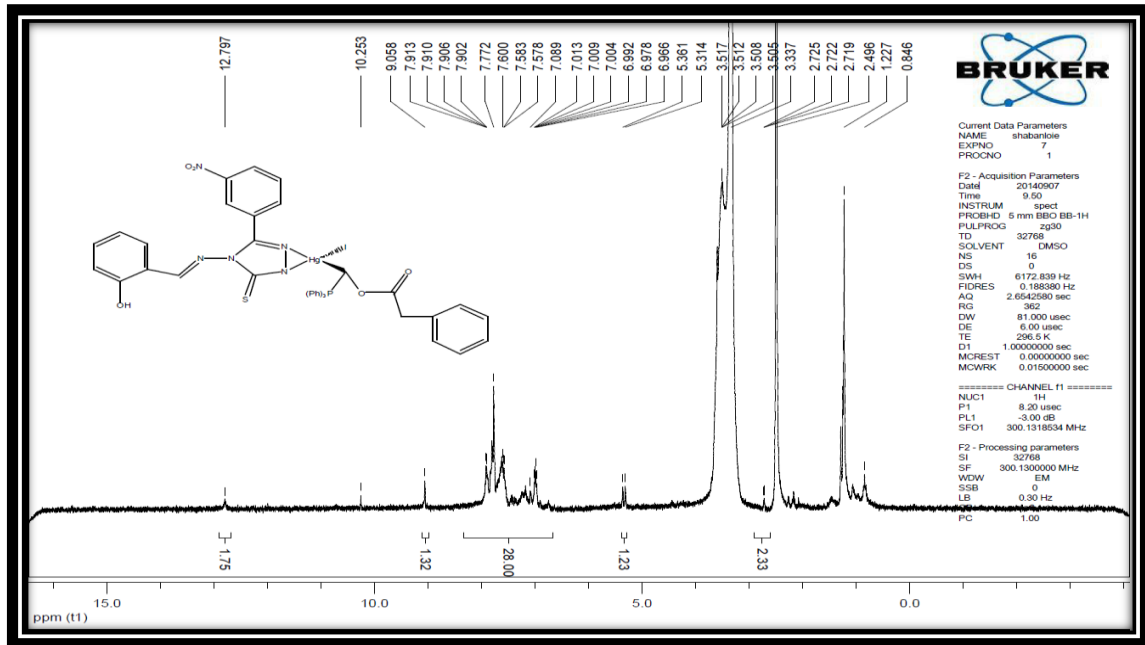


طیف (۴-۶-۲)ب): طیف <sup>1</sup>H-NMR(DMSO)

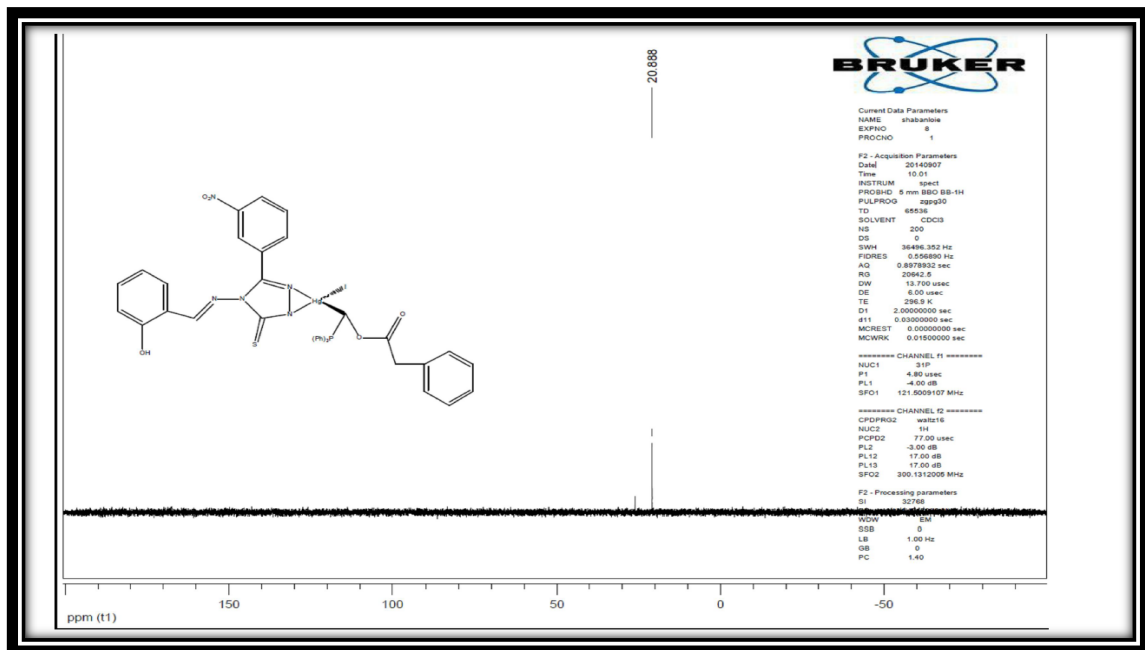
۳-۶-۴: طیف های کمپلکس [(PhCH<sub>2</sub>COOCHP(Ph)<sub>3</sub>) LHgI]



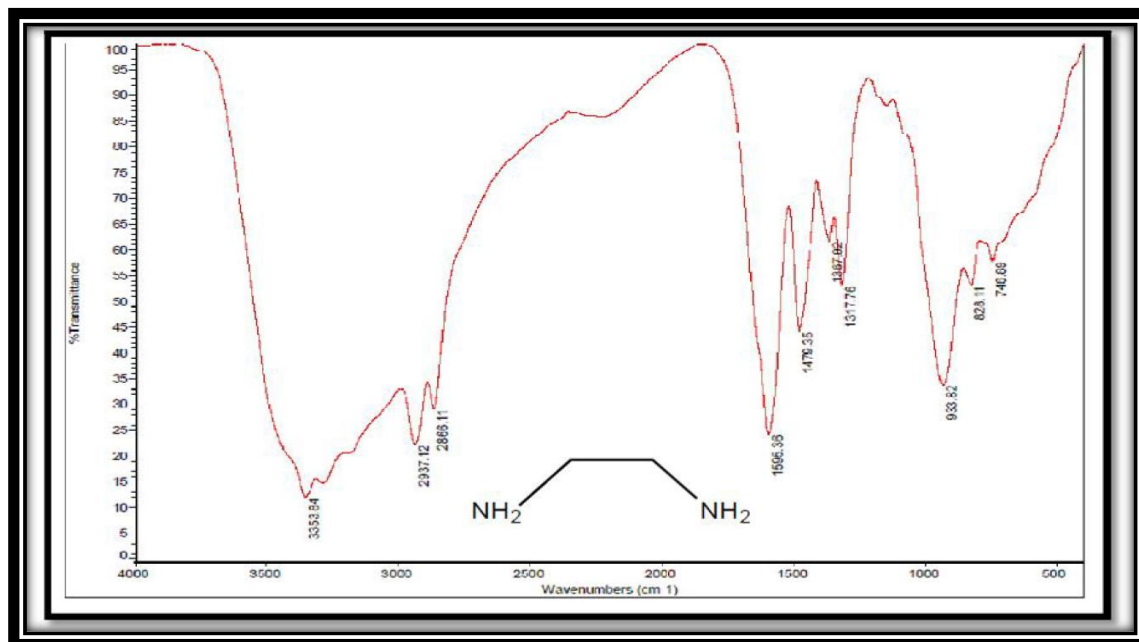
طیف (۴-۶-۳)الف): طیف <sup>1</sup>H-NMR(DMSO)



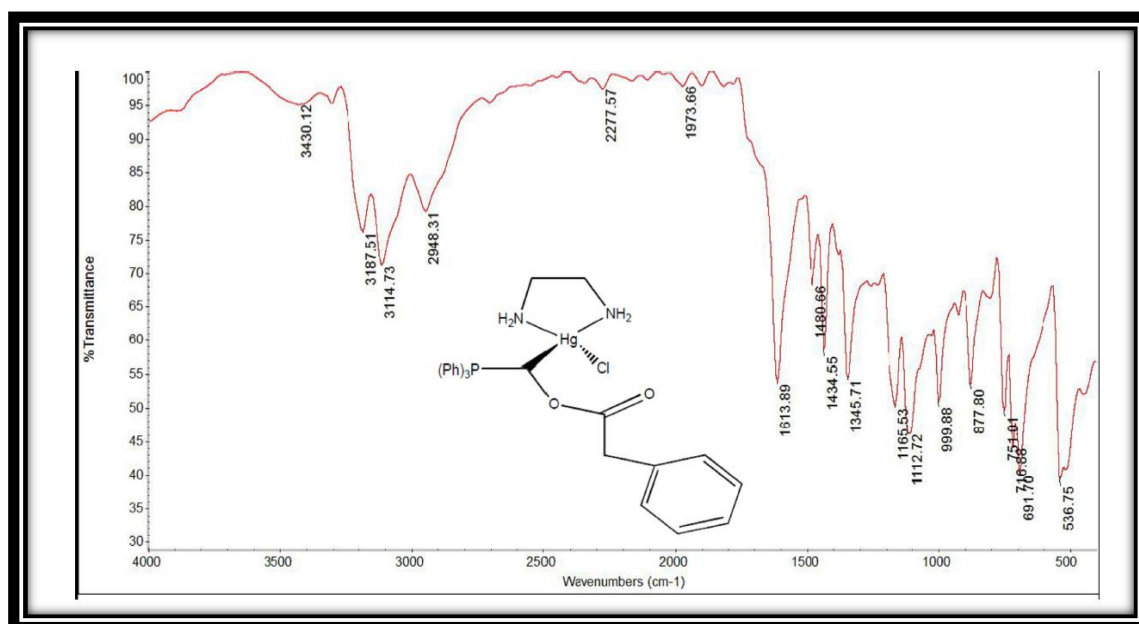
طيف (4-3ب): طيف  $^1\text{H-NMR(DMSO)}$



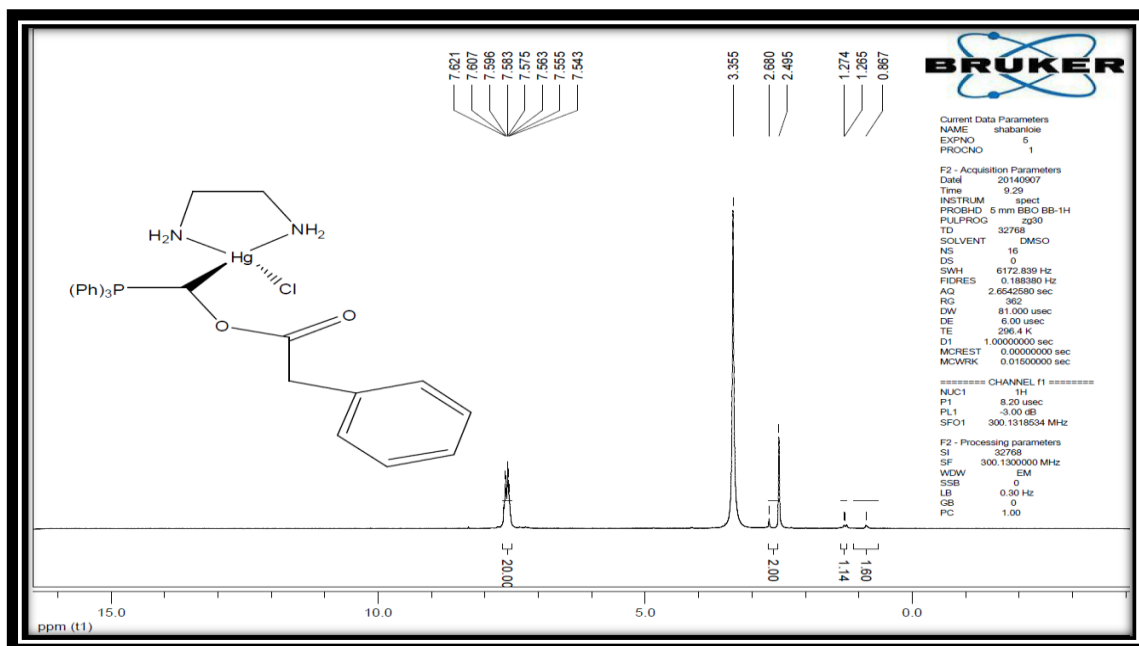
طيف (4-3ج): طيف  $^{31}\text{P-NMR(DMSO)}$

۷-۴: طیف لیگاند اتیلن دی آمین ( $C_2H_8N_2$ )

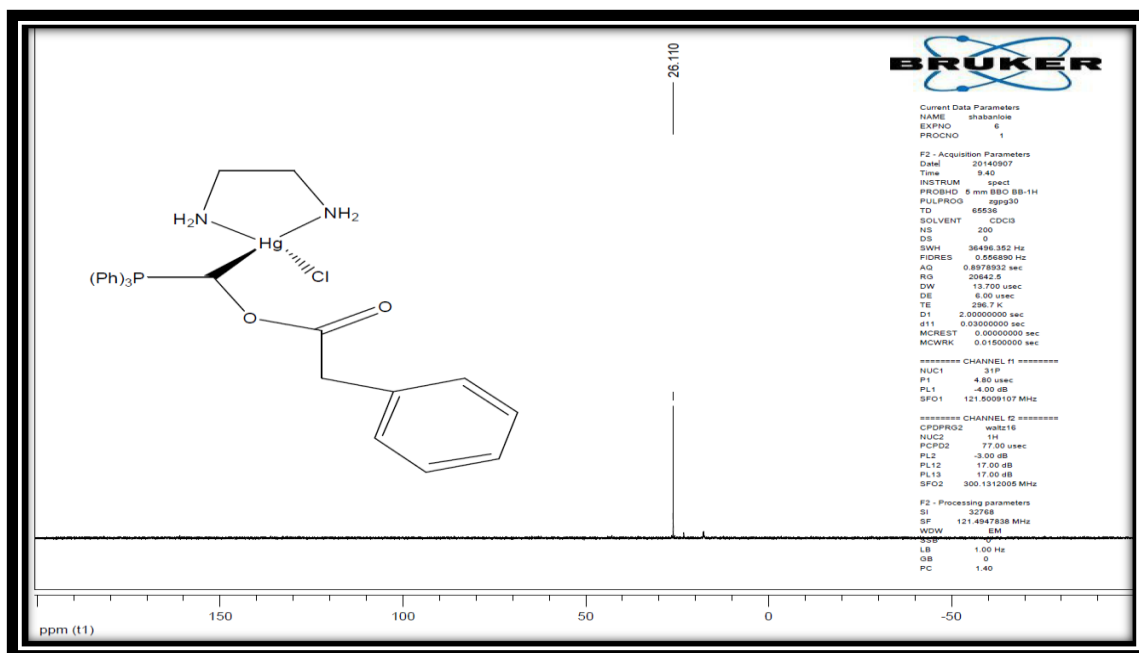
طیف (۷-۴) : طیف FT-IR(KBr)

۸-۴: طیف کمپلکسهای  $[(PhCH_2COOCHP(Ph)_3) C_2H_8N_2HgX]$  (X=Cl,Br,I)۱-۸-۴: طیف های کمپلکس  $[(PhCH_2COOCHP(Ph)_3) C_2H_8N_2HgCl]$ 

طیف (۱-۸-۴) الف: طیف FT-IR(KBr)



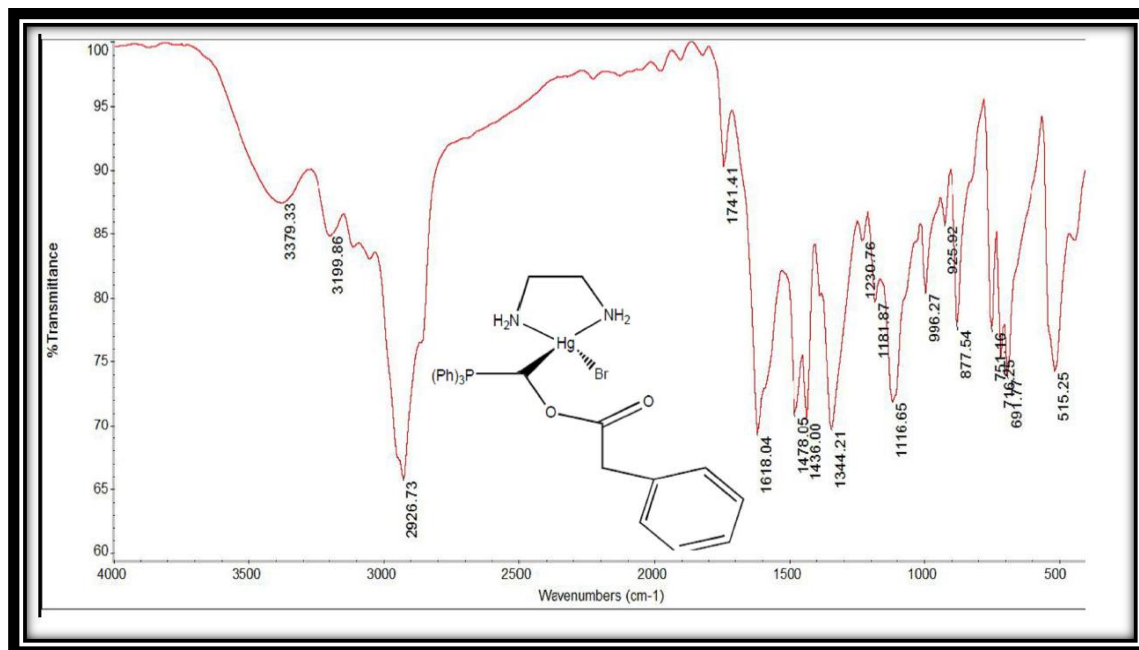
طيف  $^1\text{H-NMR(DMSO)}$  : طيف ((ب)-4-ا)



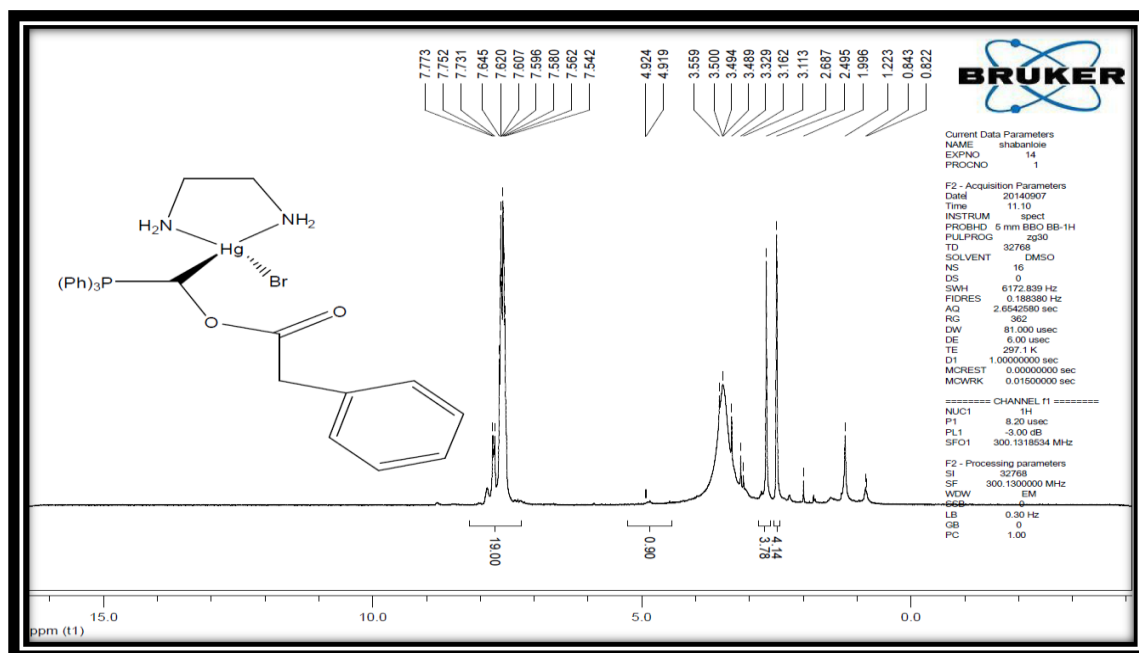
طيف  $^{31}\text{P-NMR(DMSO)}$  : طيف ((ج)-4-ا)



۲-۸-۴ : طیف های کمپلکس  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3) \text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2\text{HgBr}]$

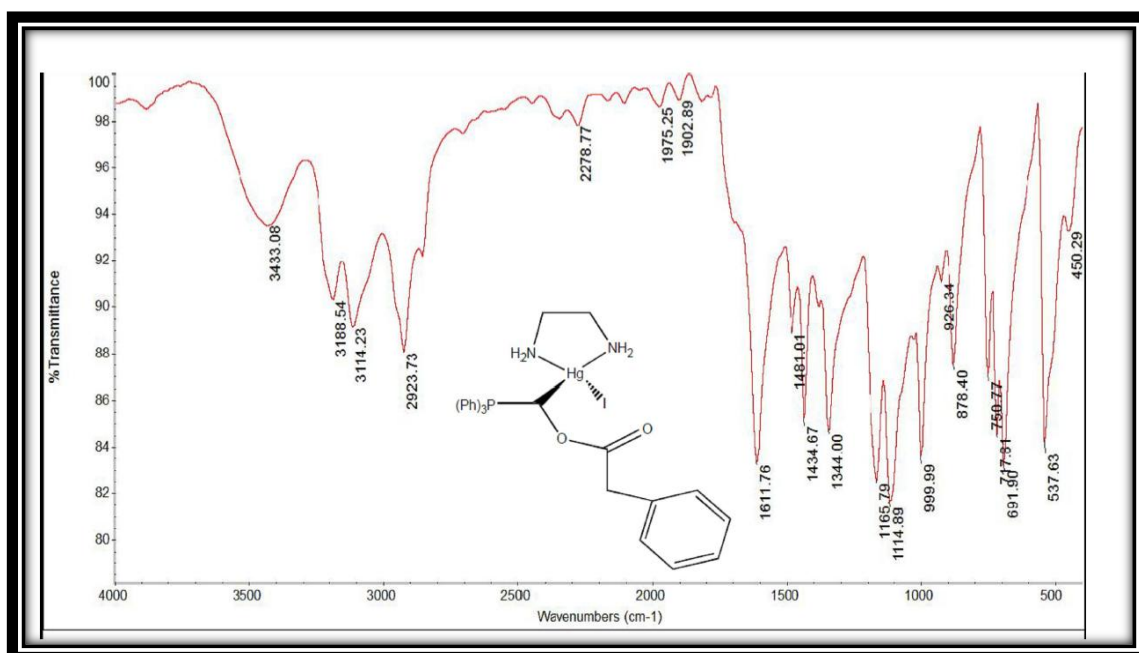


طیف (۲-۸-۴ الف): طیف FT-IR(KBr)



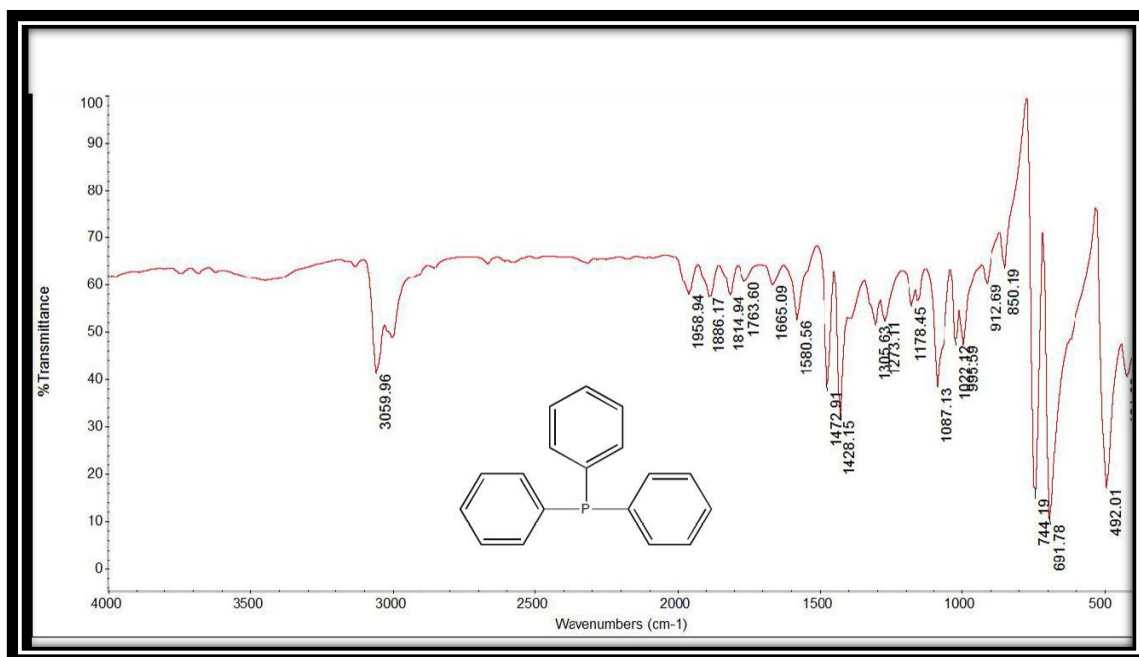
طیف (۲-۸-۴ ب): طیف  $^1\text{H-NMR}(\text{DMSO})$

طيف كميكس [ (PhCH<sub>2</sub>COOCHP(Ph)<sub>3</sub>) C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>HgI ] : ٣-٨-٤



طيف (٣-٨-٤) : طيف FT-IR(KBr)

طيف P(Ph)<sub>3</sub> : ٩-٤

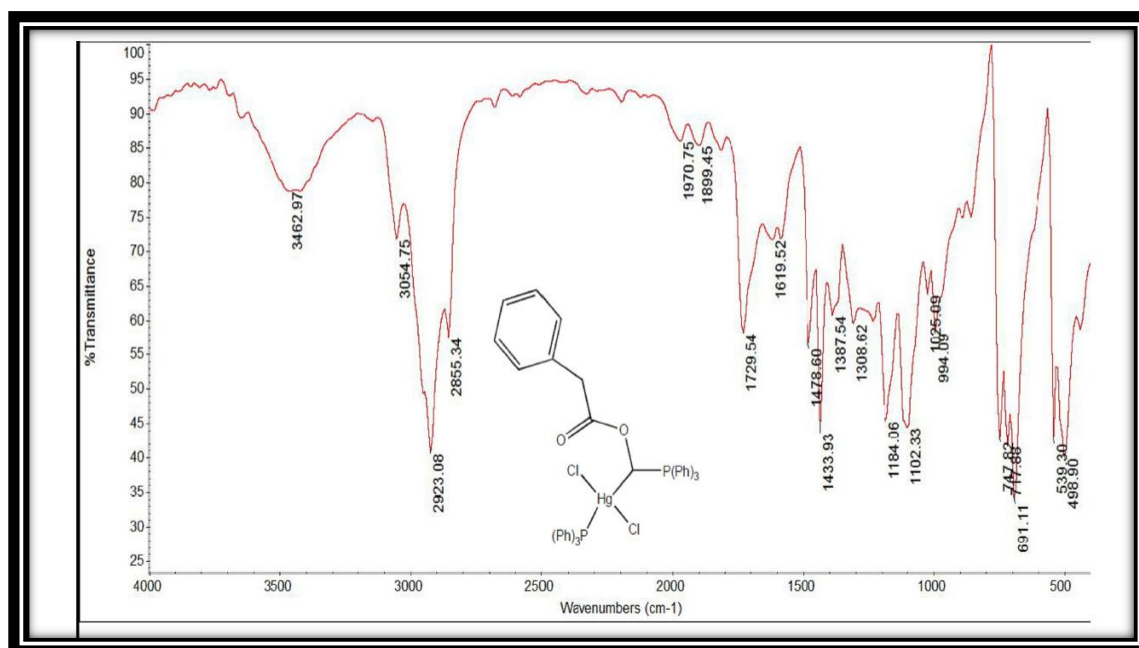


طيف (٩-٤) : طيف FT-IR(KBr)

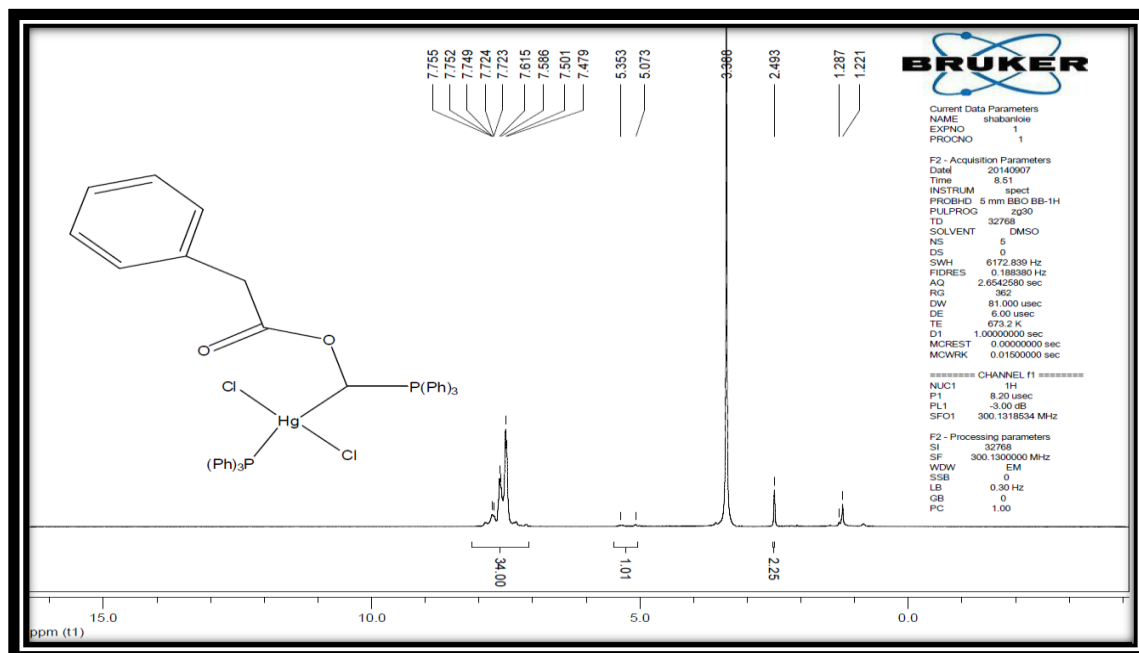
۱۰-۴ : طیف های کمپلکس های  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3) \text{P}(\text{Ph})_3\text{HgX}]$

$[\text{X}=\text{Cl},\text{Br},\text{I}]$

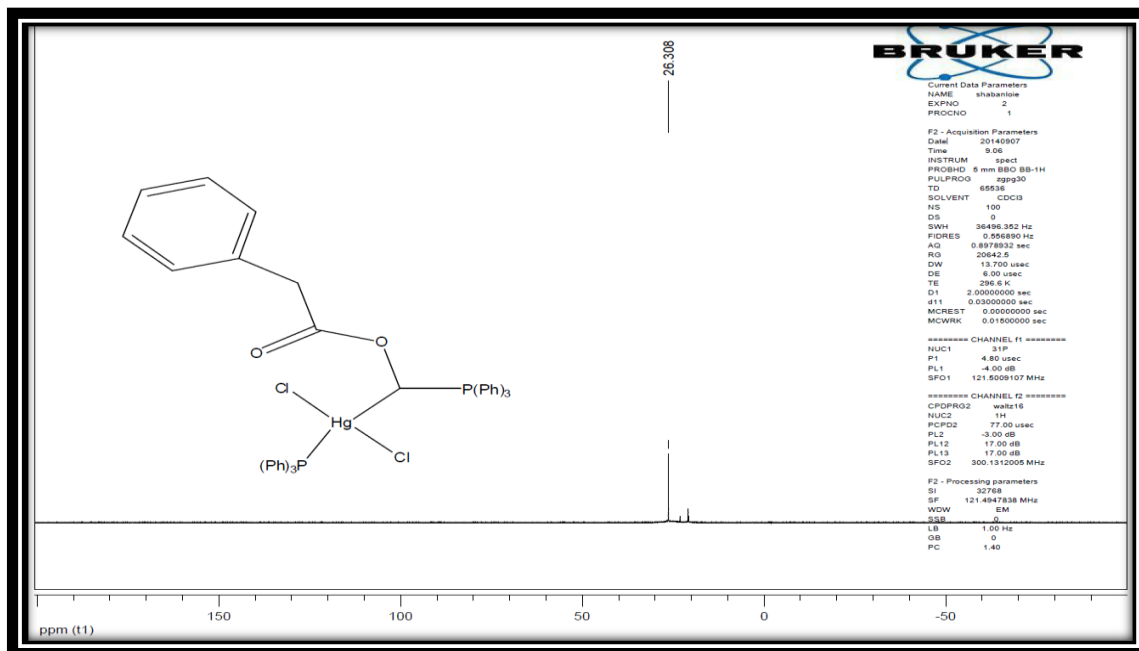
۱-۱۰-۴ : طیف های کمپلکس  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3) \text{P}(\text{Ph})_3\text{HgCl}]$



طیف (۴-۱۰-الف): طیف FT-IR(KBr)

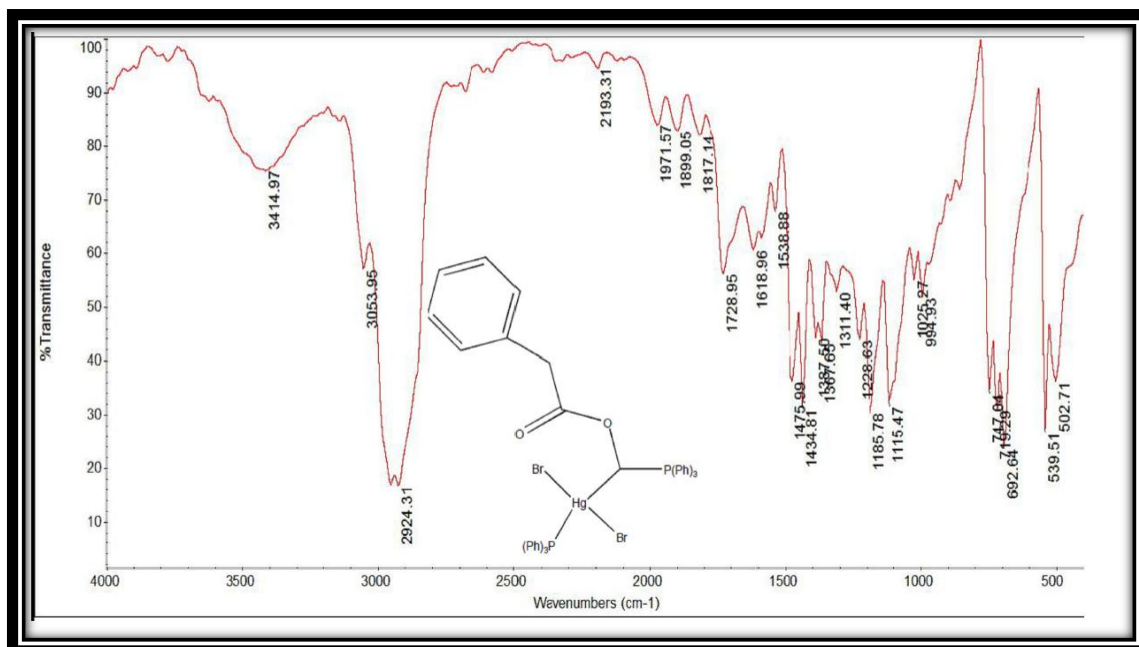


طیف (۴-۱۰-ب): طیف  $^1\text{H-NMR}(\text{DMSO})$

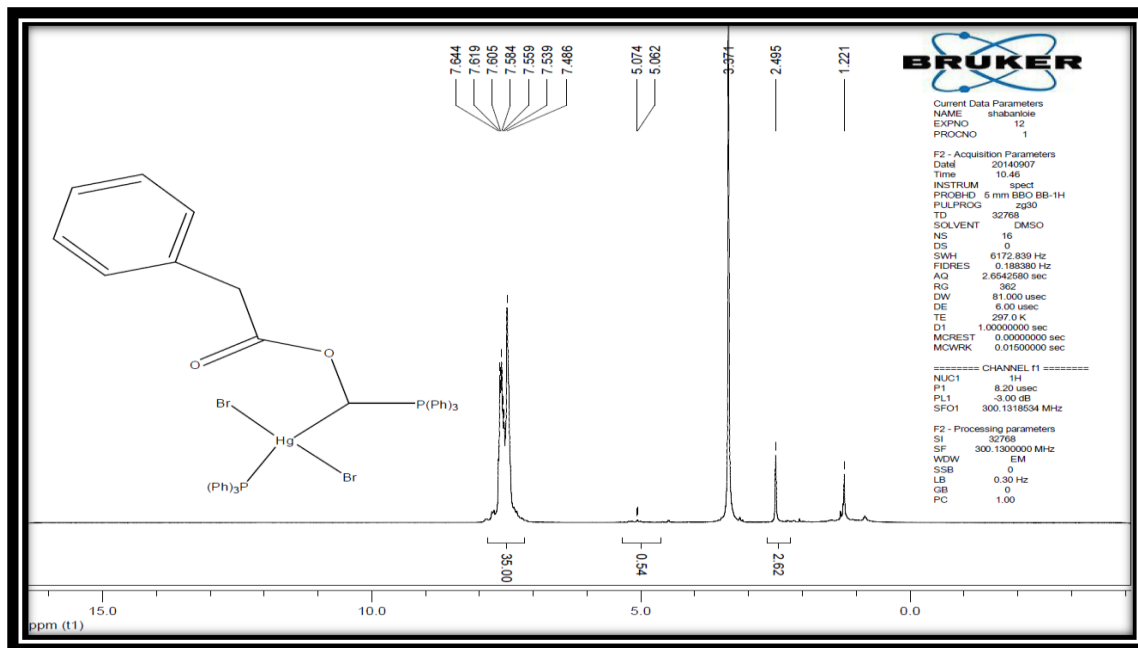


طیف (۴-۱۰-۱) (ج): طیف  $^{31}\text{P}$ -NMR(DMSO)

۴-۱۰-۲: طیف های کمپلکس  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3) \text{P}(\text{Ph})_3\text{HgBr}]$

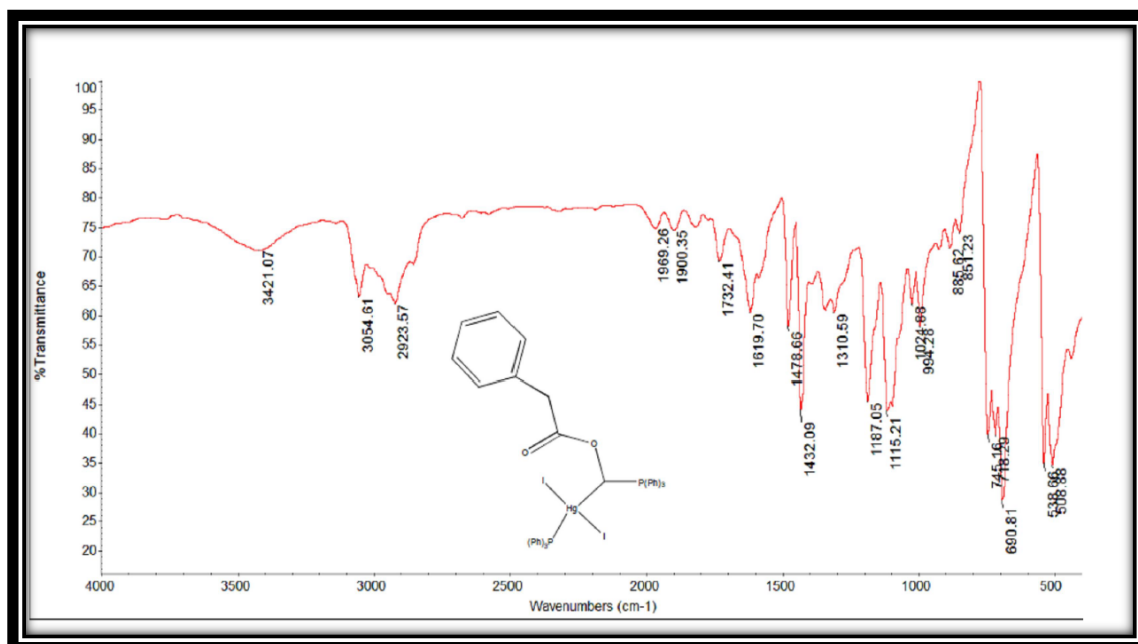


طیف (۴-۱۰-۲) (الف): طیف FT-IR(KBr)



طیف (۴-۱۰-۲)ب): طیف  $^1\text{H-NMR(DMSO)}$

طیف کمپلکس  $[(\text{PhCH}_2\text{COOCHP}(\text{Ph})_3) \text{P}(\text{Ph})_3\text{HgI}]$  : ۳-۱۰-۴



طیف (۴-۱۰-۳): طیف FT-IR(KBr)



## References

- [1]. R.T. Morrison, and R.N. Boyd, Inorganic Chemistry, **1992**, Sixth Edition, Published by New York.
- [2]. B. Herbert, M. Wolfgang, V. Siegfried, B. Konrad, and K. Carl, Organomet. Chem. **1980**, C33-C38.
- [3]. I. Kawafune, and G. Matsubayashi, Inorg. Chem, **1983**, 70, 10
- [4]. A. Micheans, and E. Kohler, Chem. Ber. **1899**, 32, 1566.
- [5]. Krohnke, Chem. Ber. **1950**, 83, 291.
- [6]. a). G. Witting, and V. Schollkopf, Chem, Ber. 1954, 87, 1318. b). F. Ramires, and S. Dershowitz, J. Org. Chem. **1957**, 22, 41.
- [7]. R. Uson, J. Fornics, R. Schlund and C. Kruger, J. Organomet. Chem. **1985**, 290, 125-131.
- [8]. J. A. Albanese, D. L. Staley, A. L. Rheingold and J. L. Burmeister, J. organomet. Chem. **1989**, 375, 265.
- [9]. J. Vicente, M. T. Chicote, L. Saura and J. Isabel, J. Chem. Edu. **1993**, 70, 163.
- [10]. J. Speziale, and K. W. Ratts, J. Am. Chem. Soc. **1962**, 85, 2790.
- [11]. H. Lumbroso, J. Cure, and H. J. Bestmann, J. Organomet. Chem. **1978**. 161, , 347-360.
- [12]. M. Tamura, and J. Kochi, J. Organomet. Chem. **1971**, 29, 111.
- [13]. G. Yagupsky, W. Mowat, A. Shortal, and G. Wilkinson, Chem. Comm. **1970**, 1369.
- [14]. J. Dehand and M. Pfeffer, Chem. Reo. **1976**, 18, 27.
- [15]. Sitripettin, The Chemical Society, London. **1970**, 1, 12-19.
- [16]. Y. Y. amamoto, and Z. Kanada, Bull. Chem. Soc. Japan. **1979**, 52, 2560- 2562.
- [17]. W. Keim, A. Behr, B. Limbaecker and C. Krueger, Angew. Chem, **1983**, 95, 505-6.
- [18]. J. Vicente, M. T. Chicote, J. A Cayuelas, J. Fernandez-Baeza, G. Jones, M. Shedrick and P. Espinet, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1985**, 1163.
- [19]. I. Kerrie and J. S. Gell, Inorg. Chem. **1980**, 19, 3200.

- [20]. James E. Huheey, Inorganic Chemistry. **1983** third ed.
- [21]. A. V. Dombrovskii, and M. I. Shevchuk, Zhobschch. chem. **1963**, 33, 1263.
- [22]. G. Fronza, P. Bravo and C. Ticozzi, J. Organomet. Chem. **1978**, 157, 299- 310.
- [23]. H. G. Alt, and U. Thewalt, J. Organomet. Chem. **1987**, 268, 235-245.
- [24]. S. J. Sabounchei, K. Karami. Phosphorus, Sulfur, and Silicon. **2003**, 178, 1559–1566.
- [25]. P. Lenon and A. M. Rosan, J. Am. Chem. Soc. **1977**, 99, 8426-8439.
- [26]. S. J. Sabounchei, A. Dadrass, F. Akhlaghi, Z. B. Nojini, H. Khavasi. Polyhedron. **2008**, 27, 1963–1968.
- [27]. A. Dadrass, J. Khalafy, H. Rahchamani, H. Nasri Koureh, H. Yaghoobnejad Asl, J. Acta. Crys. Chem. **2012**
- [28]. D. Seyferth, and J. Burlitch, J. Org. Chem. **1963**, 28, 2463-2464.
- [29]. P. Bravo, G. Franzo and C. Ticozz, J. Org. Chem. **1976**, 111, 361-373.
- [30]. H. Nishiyam and K. Itoh, J. Org. Chem. **1975**, 87, 129-135.
- [31]. G. Buckle and P. G. Harrison, J. Organomet. Chem. **1973**, 49 C17-C25.
- [32]. J. A. Albanes, D. L. Staley, A. L. Rheingold and J. L. Burmeister, Inorg. Chem. **1990**, 29, 2209-2213.
- [33]. L. R. Falvello, S. Fernandez and R. Navarro, Inorg. Chem. **1996**, 35, 3064- 3066.
- [34]. S.J. Sabounchei, S. Samiee, S. Salehzadeh, Z. B. Nojini, E. Irran. J. Organomet. Chem. **2010**, 695 , 1441–1450.
- [35]. Y. Oosawa, T. Miyamoto, T. Saito and Y. Sasaki, Chem. Let. **1975**, 113-121.
- [36]. I. J. B. Lin, H. C. Shy, L. K. Liu and S. K. Yeh, J. Chem. Soc. Dalton. Trans. **1990**, 2509-2514.
- [37]. R. Uson, J. Fornics, P. Navarro, C. Espinetand and A. M. Ortega, J. Organomet. Chem. **1987**, 334, 389-397. [38]. A. J. Deeming, D. Nuel, N. I. Powell and C. Wittaker, J. Chem. Soc. Dalton. Trans. **1992**, 757-762.
- [39]. B. Therrien Co . Chem. Rev. **2009**, 253, 493–519.
- [40]. K. Pachhunga, B. Therrien, K. A. Kreisel, G. P. A. Yap, M. R. Kollipara, Polyhedron. **2007**, 26, 3638-3644.
- [41]. M. Auzias, B. Therrien, G. Süß-Fink, Inorganica Chimica Acta. **2012**, 387, 446-449.
- [42]. S. L. Nongbri, B. Therrien, K. M. Rao, Inorganica Chimica Acta. **2011**, 376, 428-436.



- [43]. Kota Thirumala Prasad, Bruno Therrien, Steven Geib, Kollipara Mohan Rao, J. Organomet. Chem. **2010**, 695, 495-504.
- [44]. G. Gupta, G. P.A. Yap, B. Therrien, K. M. Rao, Polyhedron. **2009**, 28, 844- 850.
- [45]. B. Therrien, G. Süss-Fink, P. Govindaswamy, C. Saïd-Mohamed, Polyhedron. **2007**, 26, 4065-4072.
- [46]. S. J. Sabounchei, H. Nemattalab, S. Salehzade, M. Bayat, H. R. Khavasi, H. Adams, J. Org .Chem. **2008**, 693,1975-1985.
- [47]. S. J. saboundhei, H. Nemattalab, S. Salehzadeh, S. Khani, M. Bayat, H. R. Khavasi, J. Poly. Chem. **2008**, 27, 2015-2021.
- [48]. S. J. Sabounchei, V. Jodaian, S. Salehzadeh, S. Samiee, A. Dadrass, M. Bayat, and H.Hhavasi, Helv.Chem. Acta. **2010**, 93, 1105.
- [49]. (a) Furniss, B. S.; Hannaford, A. J.; Rogers, V.; Smith, P. W. G.; Tatchell, A. R. Vogel's , Textbook of Practical Organic Chemistry, 4<sup>th</sup> Ed., Longman, London, **1978**, p.1125. (b) Shu, K. Med. Prom. S. S. Sr. **1957**, 11, 19. (C) Furniss, B. S.; Hannaford, A. J.; Smith, P. W. G. Tatchell, A. R. Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, 4<sup>th</sup> Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, **1978**, p.1125.
- [50]. M. Z. Khosh Sabeghe, M.S Thesis, **2011**, Urmia University, Urmia, Iran.
- [51]. Bruker, SMART. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA **2002**.
- [52]. Bruker SAINT & SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2008**.
- [53]. Sheldrick, G. M. A short history of SHELX. Acta Crystallogr. A **2008**, 64, 112–122.
- [54] B. Therrien, T.-T. Thai, J. Freudenreich, G. Suss-Fink, S.S. Shapovalov, A.A. Pasynskii, L. Plasseraud, J. Organomet. Chem. 695 (2010) 409.
- [55] H. Aneetha, P.S. Zacharias, B. Srinivas, G.H. Lee, Y. Wang, Polyhedron 18 (1999) 299.



## Abstract

Phosphorus ylides are important reagents in organic chemistry, especially in the synthesis of naturally occurring with biological and pharmacological activities. In this project, the new ambidentate ligand (Triphenylphosphoranylidene) methyl2-phenylacetate was prepared by the reaction of bromomethyl2-phenylacetate with triphenylphosphine. then this phosphorus ligand inreaction with halides Hg(II), and the new dimeric complexes were prepared. after that by reaction of this dimeric complexes with shifbase ligand (E)-4-((2-hydroxybenzylidene)amino)-3-(3-nitrophenyl)-1H-1,2,4-triazole-5(4H)-thione (L), ethylenediamine, triphenylphosphin, the new compounds were prepared. Structure of newly synthesized compound were characterized and investigated by means of IR , <sup>1</sup>H-NMR , <sup>31</sup>P-NMR data.

**Keywords :** Schiff base, phosphorus ylide, dimeric organophosphorus ylides complexes, triphenyl phosphine.





دانشگاه شاهرود

Shahrood University  
Faculty of chemistry

**Synthesis and characterization of organometallic  
complexes of phosphorus with transition metals, their  
reactions with tri-phenyl phosphine and chelating agent**

**Sohaila shaabanlouei**

**Supervisors:**

**Dr, Bahram Bahramian  
Dr, Alireza Dadrass**

**Jan 2015**