

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه اصفهان
دانشکده علوم
گروه شیمی

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی گرایش معدنی

**سنتز و شناسایی لیگاندهای انامینونی جدید و بررسی فعالیت کاتالیستی
کمپلکس‌های مولیبدن آنها در اپوکسایش آلکن‌ها**

استادان راهنما:

دکتر مجید مقدم

دکتر شهرام تنگستانی نژاد

استادان مشاور:

دکتر ولی‌اله میرخانی

دکتر ایرج محمدپور بلترک

پژوهشگر:

مهزاد رحیمی

بهمن ماه ۱۳۹۰

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات
و نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه
متعلق به دانشگاه اصفهان است



دانشگاه اصفهان
دانشکده علوم
گروه شیمی

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی گرایش معدنی خانم
مهزاد رحیمی تحت عنوان

سنتر و شناسایی لیگاندهای انامینونی جدید و بررسی فعالیت کاتالیستی
کمپلکس‌های مولیبدن آنها در اپوکسایش آلکن‌ها

در تاریخ ۱۳۹۰/۱۱/۱۱ توسط هیأت داوران زیر بررسی و با درجه عالی به تصویب نهایی رسید.

۱- استادان راهنمای پایان نامه:	دکتر مجید مقدم	با مرتبه‌ی علمی استاد	امضا
	دکتر شهرام تنگستانی نژاد	با مرتبه‌ی علمی استاد	امضا
۲- استادان مشاور پایان نامه:	دکتر ولی اله میرخانی	با مرتبه‌ی علمی استاد	امضا
	دکتر ایرج محمد پور بلترک	با مرتبه‌ی علمی استاد	امضا
۲- استاد داور داخل گروه:	دکتر بهرام یداللهی	با مرتبه‌ی علمی استادیار	امضا
۳- استاد داور خارج از گروه:	دکتر کمال قانی	با مرتبه‌ی علمی استادیار	امضا

امضای داور گروه

دکتر اسماعیل شمیس سولاری

به نام پروردگار علم و خرد

پاس خدایی را که هرگاه از او چیزی خواسته ایم عطا می کند و آنگاه که امید می به او داشته ایم به امیدمان می رساند. خدای مهربانی که با کرم و احسان خویش هر کس به او روی بیاورد او را محروم نمی سازد. پروردگاری که خود را به ما نشانانید و از نعمت بی نهایت شکرش بهره ای به ما الهام نمود و کثرت بر ما برخی از درهای علم را از لطفش مرارتهائی کرد.

بسی شایسته است از استادان فریخته و فرزندان جناب آقای دکتر مقدم و دکتر تنگستانی نژاد، که با کرامتی چون خورشید، سرزمین دل را روشنی بخشد و گلشن علم و دانش را با راهبانی های سازنده و ارزنده بارور ساختند تقدیر و شکر نمایم چرا که بدون راهبانی ایشان به نتیجه رسانیدن این پایان نامه حاصل نمی شد. مراتب قدر دانی ام را به اساتید محترم جناب آقای دکتر میرخانی و دکتر محمدپور که در طی این مسیر از مشورت های استادان و بی دریغشان بهره بردم، تقدیم می کنم.

پاس فراوان خواهرها و برادر عزیزم، مرضیه، مهتاب و علی، بهرمان همیشگی و صمیمی زندگیم که کلام امید بخش آنان مشوق پی نمودن این مرحله از زندگیم بوده است. آنان که لذت با هم زیستن و شادی را به من ارزانی نمودند و آرزوی همیشگی من موفقیت این عزیزان در تمام مراحل زندگیشان است.

ضمن شکر از تمام دوستان عزیزم، از اساتید و کارمندان گروه شی که در انجام این پروژه همواره یاری رسان من بوده اند، آرزوی موفقیت و سربلندی آنان را از خداوند متعال خواستارم.

تقدیم بہ پدر و مادر عزیزتر از جانم

بہ پاس تعبیر عظیم و انسانی شان از کلمہ ایثار و از خودگذشتگی شان

بہ پاس عاطفہ سرشار و کرمای امید بخش و جودشان کہ در این سردترین روزگار

بہترین پشتیبان است

بہ پاس قلب های بزرگشان کہ فریاد رس است و سرکردانی و ترس در پناہشان بہ

شجاعت می کراید

چکیده

کوپنون‌ها یک دسته از ترکیبات آلی هستند که از ترکیبات آروماتیکی مثل بنزن و نفتالن استخراج شده و با تبدیل تعدادی از گروه‌های C-H به C(=O)- که در نهایت یک حلقه دی‌اکسیژنه‌ی مزدوج می‌دهد، به دست می‌آیند. ۱-۲- نفتوکوپنون یک ترکیب آلی پلی سیکلیک آروماتیک با فرمول $C_{10}H_6O_2$ است که حالت فعال شده‌ی نفتالن است. موضوع این تحقیق به تهیه کاتالیست‌های جدیدی از مولیبدنیل استیل استونات و بررسی فعالیت کاتالیستی آنها اختصاص دارد. بر این اساس، ابتدا لیگاندهای جدید از خانواده‌ی ۱-۲-نفتوکوپنون با فرمول نمک سدیم ۱-۲-نفتوکوپنون-۴- سولفونیک اسید و در حضور آمین‌های مختلف نظیر آنیلین و مشتقاتی از آن، ۱-۲-دی آمینو بنزن، ۲-آمینوبنزیل الکل و ۲-آمینو فنل سنتز گردیده، پس از خالص سازی، با روش‌های مختلف طیف‌سنجی نظیر FT-IR، NMR، Mass و UV-vis شناسایی گردید. از برخی از این لیگاندهای جدید تک کریستال تهیه گردید و به وسیله‌ی پراش اشعه ایکس ساختمان آنها تعیین گردید. کمپلکس لیگاندهای تهیه شده با ۱-۲-دی-آمینو بنزن، ۲-آمینوبنزیل الکل و ۲-آمینو فنل در حضور مولیبدنیل استیل استونات تهیه شد که این کمپلکس‌ها جزو مشتقات انامینون می‌باشند. انامینون‌ها بعنوان واسطه‌های ارزشمندی در سنتز ترکیبات دیگر به کار می‌روند و دارای عامل $N-C=C=O$ می‌باشند. پس از تهیه و شناسایی کاتالیست‌ها، واکنش‌های اپوکسایش آلکن‌های مختلف خطی و حلقوی در حضور آنها مورد بررسی قرار گرفت.

برای این کار ابتدا پارامترهای مختلف نظیر حلال و اکسنده در جهت افزایش بازده محصولات و کاهش هرچه بیشتر محصولات جانبی که در حین واکنش اپوکسایش به وجود می‌آید، بهینه گردید و در نهایت ترشری بوتیل هیدرو پراکسید و ۱-۲-دی کلرواتان به عنوان بهترین اکسنده و حلال برای اپوکسایش آلکن‌ها انتخاب شد. این کاتالیست‌ها فعالیت بالایی در اپوکسایش آلکن‌های مختلف نظیر سیکلو اکتن، ۱-اکتن، ایندن، استایرن، α -متیل استایرن، ۱-دسن، ۱-دودسن و سیکلو هگزن از خود نشان دادند.

کلمات کلیدی: اپوکسایش آلکن‌ها، مولیبدنیل استیل استونات، نفتوکوپنون، انامینون

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: مقدمه و تئوری
۱-۱-۱-۱	کاتالیست ۱
۱-۱-۱-۱	تاریخچه ۱
۲-۱	تعریف کاتالیست ۳
۳-۱	چرخه‌ی کاتالیست ۵
۴-۱	خواص کاتالیست ۵
۱-۴-۱	انتخابگری ۵
۲-۴-۱	طول عمر ۵
۵-۱	کاتالیست‌های همگن و ناهمگن ۵
۶-۱	تهیه کاتالیست ۷
۷-۱	مقدمه‌ای بر بلور شناسی ۷
۱-۷-۱	رشد بلور ۷
۱-۱-۷-۱	روش‌های معمول رشد بلور ۸
۱-۱-۷-۱-الف	سرد کردن آرام ۸
۱-۱-۷-۱-ب	تبخیر آرام ۸
۱-۱-۷-۱-ج	روش حلال مختلط ۹
۱-۱-۷-۱-د	نفوذ حلال ۹
۱-۱-۷-۱-م	نفوذ ژلی ۹
۱-۱-۷-۱-ن	روش تصعید ۹
۱-۱-۷-۱-و	انتقال حرارت ۱۰
۱-۱-۷-۱-ه	کمک کننده‌ی رشد بلور ۱۰
۲-۷-۱	انواع ساختارهای بلوری ۱۰
۱-۲-۷-۱	مونوکلینیک ۱۰
۲-۲-۷-۱	تری کلینیک ۱۱
۳-۲-۷-۱	ارتورومبیک ۱۱
۴-۲-۷-۱	تتراگونال ۱۲

عنوان	صفحه
۱-۷-۲-۵- رمبوهدرال	۱۲
۱-۷-۲-۶- مکعبی	۱۲
۱-۷-۲-۷- هگزگونال	۱۳
۱-۷-۳- مروری بر تعیین ساختار حالت جامد(بلور) بوسیله پراش اشعه ایکس	۱۳
۱-۸-۸- سنتز اپوکسیدها(اکسیرانها)	۱۴
۱-۸-۱- تاریخچه	۱۴
۱-۹- اپوکسایش کاتالیز شده بوسیله فازات با آلکیل هیدروپرواکسید: سینتیک و مکانیسم	۱۵
۱-۱۰- مکانسیم انتقال اکسیژن	۱۶
۱-۱۱- مولیدن	۱۶
۱-۱۱-۱- گونه‌های اکسو مولیدن	۱۷
۱-۱۲- افزایش‌های مزدوج یون‌های انولات: افزایش مایکل و انوله شدن رابینسون	۲۷
۱-۱۲-۱- افزایش موکایاما-مایکل(MMAR)	۳۰
۱-۱۲-۲- واکنش آزا-مایکل	۳۱
۱-۱۳- انامینون‌ها	۳۴
۱-۱۴- کوینون‌ها	۳۶
۱-۱۵- مشتقات نفتو کوینون	۳۷
۱-۱۶- اهداف تحقیق	۳۸

فصل دوم: بخش تجربی

۱-۲- دستگاه‌های مورد نیاز	۳۹
۱-۱-۲- دستگاه کروماتوگراف گازی(GC)	۳۹
۲-۱-۲- دستگاه طیف سنج زیر قرمز(FT-IR)	۳۹
۳-۱-۲- رزونانس مغناطیسی هسته(NMR)	۴۰
۴-۱-۲- طیف سنج فرابنفش-مرئی(UV-vis)	۴۰
۵-۱-۲- دستگاه طیف سنج جرمی	۴۰
۶-۱-۲- دستگاه تعیین نقطه ذوب(mp)	۴۰
۷-۱-۲- دستگاه پرتو ایکس تک بلور	۴۰
۲-۲- مواد مورد استفاده	۴۱

عنوان

صفحه

۴۱	۳-۲- تهیه مواد اولیه و کاتالیست
۴۱	۱-۳-۲- تهیه مولیبدنیل استیل استونات $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$
۴۲	۲-۳-۲- تهیه مشتقات انامینون
۴۲	۱-۲-۳-۲- تهیه ترکیب ۴- (فنیل آمینو) نفتالن-۱،۲-دی آن
۴۲	۲-۲-۳-۲- تهیه ترکیب ۴- (۴-کلرو فنیل آمینو) نفتالن-۱،۲-دی آن
۴۲	۳-۲-۳-۲- تهیه ترکیب ۴- (۴-نیترو فنیل آمینو) نفتالن-۱،۲-دی آن
۴۳	۴-۳-۲-۳- تهیه ترکیب ۴- (۴-برومو فنیل آمینو) نفتالن-۱،۲-دی آن
۴۳	۵-۲-۳-۲- تهیه ترکیب ۴- (مزیتیل آمینو)-۴- (مزیتیل ایمینو) نفتالن-۱- (۴H)- آن
۴۳	۶-۲-۳-۲- تهیه ترکیب ۴- (۲،۴-دی متیل فنیل آمینو) نفتالن-۱،۲-دی آن
۴۴	۷-۲-۳-۲- تهیه ترکیب ۴- (۲،۶-دی متیل فنیل آمینو) نفتالن-۱،۲-دی آن
۴۴	۸-۲-۳-۲- تهیه لیگاند ۴- (۲-هیدروکسی فنیل آمینو) نفتالن-۱،۲-دی آن
۴۴	۹-۲-۳-۲- تهیه لیگاند ۴- (۲-آمینو فنیل آمینو) نفتالن-۱،۲-دی آن
۴۴	۱۰-۲-۳-۲- تهیه لیگاند ۴- (۲-هیدروکسی متیل) فنیل آمینو) نفتالن-۱،۲-دی آن
۴۵	۳-۳-۲- روش تهیه کمپلکس ها
۴۵	۱-۳-۳-۲- تهیه کمپلکس $\text{MoO}_2(\text{acac})(\text{HM-PHAND})$
۴۵	۲-۳-۳-۲- تهیه کمپلکس $\text{MoO}_2(\text{acac})(\text{AM-PHAND})$
۴۵	۳-۳-۳-۲- تهیه کمپلکس $\text{MoO}_2(\text{acac})(\text{HY-PHAND})$
۴۶	۴-۲- اپوکسایش آلکن ها در حضور کاتالیست ها
۴۶	۱-۴-۲- بهینه سازی شرایط واکنش
	۱-۱-۴-۲- بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش سیکلو اکتن در حضور کاتالیست
۴۶	$\text{MoO}_2(\text{acac})(\text{HM-PHAND})$
	۲-۱-۴-۲- بررسی اثر نوع اکسیژن دهنده در اپوکسایش سیکلو اکتن در حضور کاتالیست
۴۶	$\text{MoO}_2(\text{acac})(\text{HM-PHAND})$
	۳-۱-۴-۲- بررسی اثر مقدار اکسیژن دهنده در اپوکسایش سیکلو اکتن در حضور کاتالیست
۴۷	$\text{MoO}_2(\text{acac})(\text{HM-PHAND})$
	۴-۱-۴-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیست در اپوکسایش سیکلو اکتن در حضور کاتالیست
۴۶	$\text{MoO}_2(\text{acac})(\text{HM-PHAND})$

عنوان

صفحه

- ۴۷ ۵-۲- بررسی فعالیت کاتالیست‌های همگن مولیبدنیل استیل استونات در اپوکسایش آلکن‌ها
- ۴۷ ۱-۵-۲- روش کار عمومی برای اپوکسایش آلکن‌ها با TBHP در حضور کاتالیست $\text{MoO}_2(\text{acac})(\text{HM-PHAND})$
- ۴۷ ۲-۵-۲- روش کار عمومی برای اپوکسایش آلکن‌ها با TBHP در حضور کاتالیست $\text{MoO}_2(\text{acac})(\text{AM-PHAND})$
- ۴۸ ۳-۵-۲- روش کار عمومی برای اپوکسایش آلکن‌ها با TBHP در حضور کاتالیست $\text{MoO}_2(\text{acac})(\text{HY-PHAND})$
- ۴۸ ۶-۲- روش جداسازی محصولات

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

- ۴۹ ۱-۳- مقدمه
- ۵۰ ۲-۳- تهیه و شناسایی مولیبدنیل استیل استونات $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$
- ۵۱ ۳-۳- سنتز و شناسایی ترکیب ۴- (فنیل آمینو) نفتالن-۱،۲-دی‌ان
- ۵۳ ۴-۳- سنتز و شناسایی ترکیب ۴- (کلرو فنیل آمینو) نفتالن-۱،۲-دی‌ان
- ۵۳ ۵-۳- سنتز و شناسایی ترکیب ۴- (نیترو فنیل آمینو) نفتالن-۱،۲-دی‌ان
- ۵۴ ۶-۳- سنتز و شناسایی ترکیب ۴- (برومو فنیل آمینو) نفتالن-۱،۲-دی‌ان
- ۵۵ ۷-۳- سنتز و شناسایی ترکیب ۲- (مزیتیل آمینو) -۱ (۴H) - آن
- ۵۷ ۸-۳- سنتز و شناسایی ترکیب ۴- (۲،۴-دی متیل فنیل آمینو) نفتالن-۱،۲-دی‌ان
- ۵۷ ۸-۳- سنتز و شناسایی ترکیب ۴- (۲،۶-دی متیل فنیل آمینو) نفتالن-۱،۲-دی‌ان
- ۵۸ ۹-۳- سنتز و شناسایی لیگاند ۴- (۲-هیدروکسی فنیل آمینو) نفتالن-۱،۲-دی‌ان
- ۶۱ ۱۰-۳- سنتز و شناسایی کمپلکس $\text{MoO}_2(\text{acac})(\text{HM-PHAND})$
- ۶۳ ۱۱-۳- سنتز و شناسایی لیگاند ۴- (۲-آمینو فنیل آمینو) نفتالن-۱،۲-دی‌ان
- ۶۵ ۱۲-۳- سنتز و شناسایی کمپلکس $\text{MoO}_2(\text{acac})(\text{AM-PHAND})$
- ۶۶ ۱۳-۳- سنتز و شناسایی لیگاند ۴- (۲-هیدروکسی متیل) فنیل آمینو) نفتالن-۱،۲-دی‌ان
- ۷۰ ۱۴-۳- سنتز و شناسایی کمپلکس $\text{MoO}_2(\text{acac})(\text{HM-PHAND})$
- ۷۲ ۱۵-۳- بررسی فعالیت کاتالیستی کمپلکس $\text{MoO}_2(\text{acac})(\text{HM-PHAND})$ در اپوکسایش آلکن
- ۷۳ ۱-۱۵-۳- بررسی اثر حلال
- ۷۳ ۲-۱۵-۳- بررسی اثر نوع اکسیژن دهنده

عنوان	صفحه
۳-۱۵-۳- بررسی اثر مقدار اکسیژن دهنده	۷۳
۴-۱۵-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیست	۷۴
۱۶-۳- اپوکسایش آلکن‌ها توسط TBHP در حضور MoO ₂ (acac) (HM-PHAND)	۷۵
۱۷-۳- بررسی فعالیت کاتالیستی MoO ₂ (acac)(AM-PHAND)	۷۷
۱-۱۷-۳- اپوکسایش آلکن‌ها توسط TBHP در حضور MoO ₂ (acac)(AM-PHAND)	۷۷
۱۸-۳- بررسی فعالیت کاتالیستی MoO ₂ (acac)(HY-PHAND)	۷۹
۱-۱۸-۳- اپوکسایش آلکن‌ها توسط TBHP در حضور MoO ₂ (acac)(HY-PHAND)	۷۹
۱۹-۳- نتیجه‌گیری	۸۱
پیوست	۸۷
منابع و ماخذ	۹۶

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱- سنتز کربن‌دی‌اکسید در حضور و عدم حضور کاتالیست	۳
شکل ۱-۲- دو حالت ممکن برای سیستم مونوکلینیک	۱۱
شکل ۱-۳- سیستم بلوری تری کلینیک	۱۱
شکل ۱-۴- چهار حالت ممکن برای سیستم ارتورومبیک	۱۱
شکل ۱-۵- دو حالت ممکن برای سیستم تتراگونال	۱۲
شکل ۱-۶- سیستم بلوری رمبوهدرال	۱۲
شکل ۱-۷- حالت‌های ممکن برای سیستم مکعبی	۱۲
شکل ۱-۸- سیستم بلوری هگزاگونال	۱۳
شکل ۱-۹- تشکیل حد واسط فعال پراکسومتال و اکسومتال	۱۶
شکل ۱-۱۰- ساختار (۱) $\text{MoO}_3(\text{dien})$ (۲) $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ (۳) $[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$	۱۸
شکل ۱-۱۱- ساختار MoOCl_5^{2-}	۱۹
شکل ۱-۱۲- مکانیسم‌های انتقال اکسیژن در حضور کاتالیست‌های مولیبدن	۲۳
شکل ۱-۱۳- کمپلکس پراکسومولیبدن حاوی زنجیر جانبی آلکن	۲۴
شکل ۱-۱۴- کاتالیست‌های مولیبدن و بر پایه لیگاندهای سه دندانه آنیونی بی‌اثر	۲۴
شکل ۱-۱۵- قرار گرفتن گونه اکسومولیبدن (VI) روی پلی‌استایرن عامل‌دار شده با اتیلن‌دی‌آمین	۲۵
شکل ۱-۱۶- اپوکسایش آلکنها توسط کاتالیست $\text{MCM-41-acacMoO}_2(\text{acac})$	۲۵
شکل ۱-۱۷- کاتالیست ناهمگن $\text{MCM-41-SB-MoO}_2(\text{acac})$ (a) و $\text{MoO}_2(\text{acac})\text{-SiIm}$ (b)	۲۶
شکل ۱-۱۸- تهیه کاتالیست ناهمگن باز شیف $\text{Mo}(\text{CO})_6$	۲۷
شکل ۱-۱۹- مرحله اول واکنش مایکل	۲۸
شکل ۱-۲۰- مرحله دوم واکنش مایکل	۲۸
شکل ۱-۲۱- مرحله سوم واکنش مایکل	۲۹
شکل ۱-۲۲- واکنش افزایش مایکل نامتقارن	۲۹
شکل ۱-۲۳- واکنش ترکیبات کربونیل غیراشباع β,α - حلقوی با نوکلئوفیل انولات	۳۰
شکل ۱-۲۴- واکنش مایکل برای تولید محصول دی‌آکیله	۳۰
شکل ۱-۲۵- افزایش موکایاما مایکل	۳۱
شکل ۱-۲۶- واکنش آزامایکل و تولید آمین نوع سوم	۳۱

عنوان

صفحه

- شکل ۱-۲۷- واکنش آزمايکيل در محيط اسيدی و در حضور آلکين فعال شده ۳۲
- شکل ۱-۲۸- افزايش کاتاليسی بازی اتيل استواسات به متيل آکریلات ۳۳
- شکل ۱-۲۹- سنتز پلی آمینوکوینون ۳۳
- شکل ۱-۳۰- واکنش آلکیلیدن مالونات ها با انامین ها ۳۵
- شکل ۱-۳۱- انوله شدن رابینسون ۳۵
- شکل ۱-۳۲- مشتقات کوینون ۳۷
- شکل ۱-۳۳- ویتامین K مشتقی از نفتوکوینون ۳۷
- شکل ۳-۱- طيف FT-IR مولیدنیل استیل استونات ۵۰
- شکل ۳-۲- طيف UV-vis مولیدنیل استیل استونات ۵۰
- شکل ۳-۳- واکنش تولید ترکیب ۴-(فنیل آمینو)نفتالن-۱،۲-دی آن ۵۱
- شکل ۳-۴- دیاگرام ORTEP ترکیب ۴-(فنیل آمینو)نفتالن-۱،۲-دی آن ۵۲
- شکل ۳-۵- انباشتگی ترکیب ۴-(فنیل آمینو)نفتالن-۱،۲-دی آن ۵۲
- شکل ۳-۶- واکنش تولید ترکیب ۴-(۴-کلروفنیل آمینو)نفتالن-۱،۲-دی آن ۵۳
- شکل ۳-۷- واکنش تولید ترکیب ۴-(۴-نیتروفنیل آمینو)نفتالن-۱،۲-دی آن ۵۴
- شکل ۳-۸- واکنش تولید لیگاند ۴-(۴-بروموفنیل آمینو)نفتالن-۱،۲-دی آن ۵۵
- شکل ۳-۹- واکنش تولید ترکیب ۲-(مزیتیل آمینو)-۴-(مزیتیل ایمینو)نفتالن-۱(۴H)- آن ۵۶
- شکل ۳-۱۰- دیاگرام ORTEP ترکیب ۲-(مزیتیل آمینو)-۴-(مزیتیل ایمینو)نفتالن-۱(۴H)- آن ۵۶
- شکل ۳-۱۱- انباشتگی ترکیب ۲-(مزیتیل آمینو)-۴-(مزیتیل ایمینو)نفتالن-۱(۴H)- آن ۵۷
- شکل ۳-۱۲- واکنش تولید ترکیب ۴-(۲،۶-دی متیل فنیل آمینو)نفتالن-۱،۲-دی آن ۵۸
- شکل ۳-۱۳- واکنش تولید ترکیب ۴-(۲،۴-دی متیل فنیل آمینو)نفتالن-۱،۲-دی آن ۵۸
- شکل ۳-۱۴- واکنش تولید لیگاند ۴-(۲-هیدروکسی فنیل آمینو)نفتالن-۱،۲-دی آن ۵۹
- شکل ۳-۱۵- طيف FT-IR لیگاند ۴-(۲-هیدروکسی فنیل آمینو)نفتالن-۱،۲-دی آن ۵۹
- شکل ۳-۱۶- طيف Mass لیگاند لیگاند ۴-(۲-هیدروکسی فنیل آمینو)نفتالن-۱،۲-دی آن ۶۰
- شکل ۳-۱۷- طيف فرابنفش- مرئی لیگاند ۴-(۲-هیدروکسی فنیل آمینو)نفتالن-۱،۲-دی آن ۶۰
- شکل ۳-۱۸- طيف ¹H-NMR لیگاند ۴-(۲-هیدروکسی فنیل آمینو)نفتالن-۱،۲-دی آن ۶۱
- شکل ۳-۱۹- طيف FT-IR کمپلکس MoO₂(acac)(HY-PHAND) ۶۲
- شکل ۳-۲۰- طيف فرابنفش- مرئی کمپلکس MoO₂(acac)(HY-PHAND) ۶۲
- شکل ۳-۲۱- واکنش تولید لیگاند ۴-(۲-آمینوفنیل آمینو)نفتالن-۱،۲-دی آن ۶۳

عنوان

صفحه

- شکل ۳-۲۲- طیف FT-IR لیگاند ۴-(۲-آمینوفنیل آمینو) نفتالن-۱،۲-دی آن ۶۳
- شکل ۳-۲۳- طیف جرمی لیگاند ۴-(۲-آمینوفنیل آمینو) نفتالن-۱،۲-دی آن ۶۴
- شکل ۳-۲۴- طیف فرابنفش- مرئی لیگاند ۴-(۲-آمینوفنیل آمینو) نفتالن-۱،۲-دی آن ۶۴
- شکل ۳-۲۵- طیف FT-IR کمپلکس (AM-PHAND) $\text{MoO}_2(\text{acac})$ ۶۵
- شکل ۳-۲۶- طیف فرابنفش- مرئی کمپلکس (AM-PHAND) $\text{MoO}_2(\text{acac})$ ۶۶
- شکل ۳-۲۷- واکنش تولید لیگاند ۴-(۲-هیدروکسی متیل) فنیل آمینو) نفتالن-۱،۲-دی آن ۶۷
- شکل ۳-۲۸- طیف FT-IR لیگاند ۴-(۲-هیدروکسی متیل) فنیل آمینو) نفتالن-۱،۲-دی آن ۶۷
- شکل ۳-۲۹- طیف فرابنفش- مرئی لیگاند ۴-(۲-هیدروکسی متیل) فنیل آمینو) نفتالن-۱،۲-دی آن ۶۸
- شکل ۳-۳۰- طیف $^1\text{H-NMR}$ لیگاند ۴-(۲-هیدروکسی متیل) فنیل آمینو) نفتالن-۱،۲-دی آن ۶۸
- شکل ۳-۳۱- دیاگرام ORTEP لیگاند ۴-(۲-هیدروکسی متیل) فنیل آمینو) نفتالن-۱،۲-دی آن ۶۹
- شکل ۳-۳۲- انباشتگی لیگاند ۴-(۲-هیدروکسی متیل) فنیل آمینو) نفتالن-۱،۲-دی آن ۶۹
- شکل ۳-۳۳- طیف جرمی لیگاند ۴-(۲-هیدروکسی متیل) فنیل آمینو) نفتالن-۱،۲-دی آن ۷۰
- شکل ۳-۳۴- طیف FT-IR کمپلکس (HM-PHAND) $\text{MoO}_2(\text{acac})$ ۷۱
- شکل ۳-۳۵- طیف فرابنفش- مرئی کمپلکس (HM-PHAND) $\text{MoO}_2(\text{acac})$ ۷۱
- شکل ۳-۳۶- واکنش اپوکسایش ۷۲
- شکل ۳-۳۷- واکنش اپوکسایش توسط (HM-PHAND) $\text{MoO}_2(\text{acac})$ ۷۵
- شکل ۳-۳۸- واکنش اپوکسایش توسط (AM-PHAND) $\text{MoO}_2(\text{acac})$ ۷۷
- شکل ۳-۳۹- واکنش اپوکسایش توسط (HY-PHAND) $\text{MoO}_2(\text{acac})$ ۷۹
- شکل ۴-۱- طیف FT-IR ترکیب ۴-(فنیل آمینو) نفتالن-۱،۲-دی آن ۸۲
- شکل ۴-۲- طیف فرابنفش- مرئی ترکیب ۴-(فنیل آمینو) نفتالن-۱،۲-دی آن ۸۲
- شکل ۴-۳- طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۴-(فنیل آمینو) نفتالن-۱،۲-دی آن ۸۳
- شکل ۴-۴- طیف FT-IR ترکیب ۴-(۴-کلروفنیل آمینو) نفتالن-۱،۲-دی آن ۸۴
- شکل ۴-۵- طیف فرابنفش- مرئی ترکیب ۴-(۴-کلروفنیل آمینو) نفتالن-۱،۲-دی آن ۸۴
- شکل ۴-۶- طیف جرمی ترکیب ۴-(۴-کلروفنیل آمینو) نفتالن-۱،۲-دی آن ۸۵
- شکل ۴-۷- طیف فرابنفش- مرئی ترکیب ۴-(۴-نیتروفنیل آمینو) نفتالن-۱،۲-دی آن در DMF ۸۵
- شکل ۴-۸- طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب ۴-(۴-نیتروفنیل آمینو) نفتالن-۱،۲-دی آن در DMF ۸۶
- شکل ۴-۹- طیف FT-IR ترکیب ۴-(۴-نیتروفنیل آمینو) نفتالن-۱،۲-دی آن در DMF ۸۷

عنوان

صفحة

- شكل ٤-١٠ - طيف FT-IR تركيب ٤-(٤-بروموفينيل أمينو)نفتالن-١،٢-دي أن ٨٧
- شكل ٤-١١ - طيف جرمي تركيب ٤-(٤-بروموفينيل أمينو)نفتالن-١،٢-دي أن ٨٨
- شكل ٤-١٢ - طيف $^1\text{H-NMR}$ تركيب ٤-(٤-بروموفينيل أمينو)نفتالن-١،٢-دي أن ٨٩
- شكل ٤-١٣ - طيف FT-IR تركيب ٢-(مزيثيل أمينو)-٤-(مزيثيل ايمينو)نفتالن-١(٤H)-أن ٩٠
- شكل ٤-١٤ - طيف فراينفش-مرئي تركيب ٢-(مزيثيل أمينو)-٤-(مزيثيل ايمينو)نفتالن-١(٤H)-أن ٩٠
- شكل ٤-١٥ - طيف FT-IR تركيب ٤-(٢،٤-دي متيل فنييل أمينو)نفتالن-١،٢-دي أن ٩١
- شكل ٣-١٦ - طيف جرمي تركيب ٤-(٢،٤-دي متيل فنييل أمينو)نفتالن-١،٢-دي أن ٩١
- شكل ٤-١٧ - طيف فراينفش-مرئي تركيب ٤-(٢،٤-دي متيل فنييل أمينو)نفتالن-١،٢-دي أن ٩٢
- شكل ٤-١٨ - طيف $^1\text{H-NMR}$ تركيب ٤-(٢،٤-دي متيل فنييل أمينو)نفتالن-١،٢-دي أن ٩٢

فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱- گونه‌های اکسومولیبیدن (V) و (VI).....	۱۸
جدول ۱-۲- مشخصات IR و UV-vis ترکیبات مختلف	۲۱
جدول ۱-۳- بررسی اثر حلال در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیست	
MoO ₂ (acac)(HM-PHAND) تحت شرایط رفلاکس	۷۲
جدول ۲-۳- بررسی اثر نوع اکسیژن‌دهنده‌های مختلف در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیست	
MoO ₂ (acac)(HM-PHAND) تحت شرایط رفلاکس	۷۳
جدول ۳-۳- بررسی اثر مقدار ترشری-بوتیل‌هیدروپراکسید در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیست	
MoO ₂ (acac)(HM-PHAND) پس از دو ساعت واکنش تحت شرایط رفلاکس	۷۴
جدول ۴-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیست در اپوکسایش سیکلواکتن با ترشری-بوتیل‌هیدروپراکسید در حضور	
کاتالیست MoO ₂ (acac)(HM-PHAND) پس از دو ساعت واکنش تحت شرایط رفلاکس	۷۴
جدول ۵-۳- اپوکسایش آلکن‌ها به وسیله ترشری‌بوتیل‌هیدروپراکسید و در حضور کاتالیست	
MoO ₂ (acac)(HM-PHAND) پس از دو ساعت واکنش تحت شرایط رفلاکس	۷۶
جدول ۶-۳- اپوکسایش آلکن‌ها به وسیله ترشری‌بوتیل‌هیدروپراکسید و در حضور کاتالیست	
MoO ₂ (acac)(AM-PHAND) پس از دو ساعت واکنش تحت شرایط رفلاکس	۷۸
جدول ۷-۳- اپوکسایش آلکن‌ها به وسیله ترشری‌بوتیل‌هیدروپراکسید و در حضور کاتالیست	
MoO ₂ (acac)(HY-PHAND) پس از دو ساعت واکنش تحت شرایط رفلاکس	۸۰
جدول ۱-۴- داده‌های بلورشناسی ترکیب ۴- (فنیل‌آمینو)نفتالن-۱،۲-دی‌آن	۹۳
جدول ۲-۴- داده‌های بلورشناسی ترکیب ۲- (مزیتیل‌آمینو)-۴- (مزیتیل‌ایمینو)نفتالن-۱ (۴H)- آن	۹۴
جدول ۳-۴- داده‌های بلورشناسی لیگاند ۴- (۲- (هیدروکسی متیل) فنیل‌آمینو)نفتالن-۱،۲-دی‌آن	۹۵

فصل اول: مقدمه و تئوری

۱-۱- کاتالیست

۱-۱-۱- تاریخچه

کاتالیست اصطلاحی است که برای اولین بار توسط برزیلیوس^۱ در سال ۱۸۳۵ بیان گشت [۱]. قدمت استفاده از کاتالیست به گذشته دور باز می‌گردد. به عنوان مثال می‌توان از مصرف آن در تولید سرکه با واکنش تخمیر و استفاده از آن در تهیه صابون از چربی و روغن نام برد. ولی آنچه از نظر علمی در این زمینه در دست است مربوط به قرن نوزدهم میلادی می‌باشد. گزارش‌هایی از نیمه اول قرن هجدهم وجود دارند که درباره آنچه ما امروز فعل و انفعال‌های کاتالیستی می‌نامیم صحبت نموده‌اند. در سال ۱۸۱۴، کیرشهف^۲ عمل هیدرولیز نشاسته در مجاورت اسید و تبدیل آنرا به گلوکز مورد مطالعه قرار داد و چگونگی انجام فعل و انفعال‌ها را بیان نمود و نقش اسید در تولید گلوکز را شرح داد. بدین وسیله مفهوم کاتالیست پا به عرصه وجود گذاشت [۲]. دومین فعل و انفعال کاتالیستی در سال ۱۸۱۷ توسط هامفری داوی^۳ گزارش شد. این محقق کشف نمود که با وارد کردن یک قطعه سیم پلاتین در مخلوطی از هوا و گاز ذغال، پلاتین گرم می‌شود و بدین ترتیب در این آزمایش فعل و انفعال

^۱ Baron. J. J. Berzelius

^۲ Kirchhoff

^۳ Hamfry Davy

اکسایش اتفاق افتاده ولی در ماهیت شیمیایی سیم پلاتین تغییری حاصل نمی‌شود. این کار توسط ادmond داوی^۱ دنبال شد. او در سال ۱۸۲۰ به این نتیجه رسید که در صورت استفاده از ذرات پلاتین (به جای سیم) این فعل و انفعال حتی در دمای اطاق نیز انجام می‌شود. در سال ۱۸۲۳ دوبرینر^۲ با انجام آزمایش‌های مشابه به این نتیجه رسید که در حضور پلاتین بخارهای اتانول با اکسیژن وارد عمل شده و استیک اسید تولید می‌گردد. در سال ۱۸۲۴ هنری^۳ نشان داد که در فعل و انفعال هیدروژن و اکسیژن در حضور پلاتین ترکیبی مثل اتیلن می‌تواند به عنوان بازدارنده و خنثی کننده نقش پلاتین عمل نموده و از این فعل و انفعال جلوگیری نماید. در ادامه تحقیقات انجام شده به وسیله محققین مختلف در زمینه کاتالیست پلاتین، در سال ۱۸۳۱ پرگرین فیلیپس^۴ اکسایش SO_2 به SO_3 در حضور این کاتالیست را گزارش نمود و در همین سال مسموم شدن کاتالیست پلاتین بوسیله هیدروژن سولفید را کشف نمود. در طول بقیه سال‌های قرن نوزدهم پیشرفت در زمینه کاتالیست از دیدگاه علمی و تکنیکی بشدت محدود گردید و کشف کاتالیست‌های جدید صرفاً با شانس و تصادف همراه بود. مثلاً گروب^۵ بطور اتفاقی دماسنجی را در مخلوط گرم سولفوریک اسید و نفتالین شکست و جیوه وارد شده در محلول به عنوان کاتالیست در اکسایش نفتالین و تبدیل آن به انیدریدفتالیک عمل نمود [۲]. در سال ۱۸۸۸ موند^۶ تبدیل هیدروکربن در فاز بخار و در مجاورت کاتالیست نیکل، که منجر به تولید هیدروژن و کربن منواکسید شد، را کشف نمود. در این سال جمیز دوار^۷ به این موضوع پی برد که در دمای هوای مایع مقدار زیادی اکسیژن بر روی ذغال جذب و با بالا بردن دما به آسانی دفع می‌شود. این مشاهدات را می‌توان مبداء پیدایش کارهای مربوط به جذب شیمیایی و جذب فیزیکی دانست.

در اوایل قرن بیستم ساباتیه^۸ و ایپاتیف^۹ تحقیقات جدیدی را در زمینه فعل و انفعالات شیمی آلی ابداع نمودند. هابر و میتاش^{۱۰} در اولین دهه قرن بیستم موفق به سنتز آمونیاک از روش هیدروژنه کردن کاتالیستی ازت شدند.

¹Edmond Davy

²Dobreiner

³Henry

⁴Pergreen Philips

⁵Grobe

⁶Ludwing Mond

⁷James Dewar

⁸Sbatieh

⁹Ipatief

¹⁰Habber and Mitasch