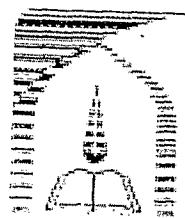


١١٥٩٨

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِيْمِ

١٤٢٧



دانشگاه تربیت مدرس
دانشکده علوم پایه

رساله دوره دکتری شیمی (معدنی)

سنتز، شناسائی و بررسی اثر کاتالیستی برخی از نانوکاتالیست های اکسو فلزی

مریم افشارپور

استاد راهنما
دکتر علیرضا محجوب

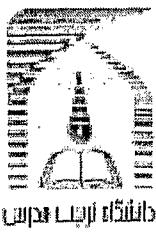
استاد مشاور
دکتر مصطفی پور امینی

۱۰ / ۷ / ۸۷

تیر ۸۷

۱۴۲۶۱

بسمه تعالیٰ



تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از رساله دکتری

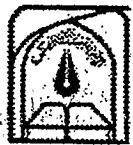
دانشکده علوم پایه

دانشکده علوم پایه

خانم مریم افشارپور رساله دکتری واحدی خود را با عنوان: «سترن، شناسایی و بررسی اثر کاتالیستی برخی از نانوکاتالیستهای اکسوفلزی» در تاریخ ۸۷/۴/۸ ارائه کردند.

اعضای هیات داوران نسخه نهایی این رساله را از نظر فرم و محتوا تایید کرده است و پذیرش آنرا برای تکمیل درجه دکتری پیشنهاد می کند.

| اعضاي هيات داوران | نام و نام خانوادگي | رتبه علمي | امضاء |
|---------------------------------|-------------------------------|-----------|-------|
| ۱- استاد راهنمای | آقای دکتر علیرضا محجوب | استاد | |
| ۲- استاد مشاور | آقای دکتر محمد مصطفی پورامینی | استاد | |
| ۳- استاد ناظر داخلی | آقای دکتر محمد زمان کسائی | دانشیار | |
| ۴- استاد ناظر داخلی | آقای دکتر خدایار قلیوند | استاد | |
| ۵- استاد ناظر خارجی | خانم دکتر فائزه فرزانه | استاد | |
| ۶- استاد ناظر خارجی | آقای دکتر عباسعلی خدادادی | دانشیار | |
| ۷- نماینده شورای تحصیلات تکمیلی | آقای دکتر محمد زمان کسائی | دانشیار | |



بسمه تعالیٰ

دانشگاه تربیت مدرس
دانشکده علوم پایه

آیین نامه چاپ پایان نامه (رساله) های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله) های تحصیلی دانشگاه تربیت مدرس، میین بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می شوند:

ماده ۲ در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه)، عبارت ذیل را چاپ کند
«کتاب حاضر حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد/رساله دکتری نگارنده در رشته سینمی و مدنی است که در سال ۱۳۷۸ در دانشکده علوم پایه دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی سرکار خانم /جناب آقای دکتر علیرضا محجبی، مشاوره سرکار خانم /جناب آقای دکتر سعید غنی پور امینی و مشاوره سرکار خانم /جناب آقای دکتر — از آن دفعه شده است.»

ماده ۳ به منظور جبران بخشی از هزینه های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگام اهدا کند. دانشگاه می تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

ماده ۴ در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس ، تادیه کند.

ماده ۵- دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تأمین نماید.

ماده ۶- اینجانب سرکار اسمازی دانشجوی رشته سینمی مقطع رتری تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شو姆.

۱۳۸۷/۱۷/۱۰

نام و نام خانوادگی:

سید احسان ریور

تاریخ و امضای:

۱۳۹۷/۲/۲۱

دستورالعمل حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش‌های علمی دانشگاه تربیت مدرس

مقدمه: با عنایت به سیاست‌های پژوهشی دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیات علمی، دانشجویان، دانش آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهش‌های علمی که تحت عنوانین پایان‌نامه، رساله و طرحهای تحقیقاتی که با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد ذیل را رعایت نمایند:

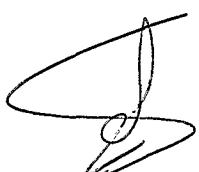
ماده ۱- حقوق مادی و معنوی پایان نامه‌ها / رساله‌های مصوب دانشگاه متعلق به دانشگاه است و هرگونه بهره‌برداری از آن باید با ذکر نام دانشگاه و رعایت آینین‌نامه‌ها و دستورالعمل‌های مصوب دانشگاه باشد.

ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان نامه / رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و استاد راهنما مسئول مکاتبات مقاله باشند. تبصره: در مقالاتی که پس از دانش آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه / رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده ۳- انتشار کتاب حاصل از نتایج پایان نامه / رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی دانشگاه باید با مجوز کتبی صادره از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه و بر اساس آئین نامه‌های مصوب انجام می‌شود.

ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان نامه / رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ۵- این دستورالعمل در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ ۱۳۸۴/۴/۲۵ در شورای پژوهشی دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب لازم الاجرا است و هرگونه تخلف از مفاد این دستورالعمل، از طریق مراجع قانونی قابل پنیگیری خواهد بود.



با سپاس و قدردانی از مادر و پدر عزیزم

که مظاہر مهر و صفا

و خواهرانم

که آیه های عشق و محبت هستند.

که اگر مساعدت های آنان نبود این مهم

حاصل نمی شد.

تقدیر و تشکر

حمد و سپاس خداوندی را که خود را به ما شناسانید و شیوه سپاسگزاری اش را به ما الهام کرد و ابواب علم روبیت خویش را به روی ما بگشاد . او را سپاس گوییم ، چنان سپاسی که چون در میان شکرگزارانش زیستن گیریم ، همواره با ما باشد و به یاری آن از همه آنان که خواستار خشنودی و بخشایش او هستند گوی سبقت برباییم .

با سپاس فراوان از اساتید ارجمند جناب آقای دکتر محجوب و جناب آقای دکتر پور امینی که در تمامی مراحل تدوین و نگارش رساله، با کمال صبر و شکریابی مرا با راهنمایی های ارزنده خود مورد لطف قرار داده و از هیچ کوششی دریغ ننمودند .

و با سپاس از اساتید ارجمند جناب آقای دکتر خدادادی ، سرکار خانم دکتر فرزانه ، جناب آقای دکتر قلیوند و جناب آقای دکتر کسايی که قبول زحمت فرمودند و داوری این رساله را بر عهده گرفتند .

و با تشکر از کلیه دوستان و همکارانی که مرا در انجام این رساله یاری دادند .

چکیده

شیمی و فعالیت کمپلکس های اکسو عناصر واسطه به دلیل کاربرد های فراوان آنها در فرایند های کاتالیستی ، بیولوژیکی ، الکترونیک ، نوری ، ذخیره انرژی ، مغناطیسی و ... بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. در این راستا ، طراحی سیستم های کاتالیستی که بتواند بازده و انتخاب پذیری خوبی داشته و در عین حال ساده ، ارزان و پایدار باشند ، هدف اصلی بسیاری از صنایع می باشد.

در این رساله ، ترکیبات اکسو مولیبدن و تنگستن به دلیل کارائی و کاربرد فراوان آنها انتخاب گردیدند. با استفاده از لیگاند های آلی مختلف ، دهنده O , N ، کاتالیست های اکسو پراکسو مختلفی از مولیبدن و تنگستن تهیه گردیدند. ساختار این ترکیبات با استفاده از XRD , FT-IR و TGA/DTA و SEM شناسایی شده و خواص کاتالیستی آنها در واکنش های اکسایش ترکیبات آلی (آلکن ، الکل ، آمین ، سولفید و کتون) مورد بررسی قرار گرفتند.

کاتالیست های سنتز شده ، هیبرید های آلی - معدنی می باشند که ساختار و خواص آنها به هر دو گروه آلی و معدنی وابسته می باشد. به دلیل خاصیت پل دهنده لیگاند ها در این ترکیبات ، هیبریدها به فرم های دیمری و پلیمر های دو و سه بعدی در ابعاد نانو تا میکرو تشکیل گردیدند. این کاتالیست های هتروژن سنتز شده از پایداری بالایی در واکنش های کاتالیستی برخوردار می باشند. کوئوردینه شدن لیگاند آلی به کمپلکس اکسو ، انتخاب پذیری کاتالیست را با کاهش قدرت اسیدیته >۹۸٪ لوئیس فلز مرکزی، افزایش می دهد. لذا در تمام کاتالیست های سنتزی ، انتخاب پذیری مشاهده شد.

اثر لیگاند بر روی ساختار و قدرت کاتالیستی ترکیبات نیز مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان دادند که لیگاند با قدرت الکترون دهنده بیشتر، باعث تضعیف قدرت پیوند M-O شده و از آنجاییکه این پیوند در فرایند کاتالیستی شکسته می شود، ضعیف شدن این پیوند، باعث افزایش فعالیت کاتالیستی در این ترکیبات می شود.

شواهد نشان دادند که فعالیت کاتالیستی در ترکیبات اکسو تنگستن بالاتر از ترکیبات مشابه مولیبدن می باشد. دلیل این امر را می توان به پائین تر بودن قدرت اسیدیته لوئیس تنگستن نسبت به مولیبدن نسبت داد. که باعث پائین آمدن سطح انرژی LUMO و در نتیجه کوچک شدن گاف انرژی اکسایش می گردد.

همچنین اثر واکنشگر های آلی مختلف را در فرایندهای اکسایشی با استفاده از یک کاتالیست خاص نیز مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان دادند که واکنشگر با قدرت نوکلئوفیلی بالاتر ، فعالیت کاتالیستی بهتری را از خود نشان می دهد.

در انتها با حذف گروه های آلی از بین لایه های اکسید معدنی در هیبرید های سنتزی ، اکسید های مولیبدن و تنگستن با ساختارهای متفاوت تهییه گردیدند. ساختار و خواص کاتالیستی این ترکیبات به هیبرید اولیه وابسته می باشد. هیبرید های با لیگاند آلی بیشتر ، اکسیدهایی با مساحت سطح بیشتر تولید کرده و قدرت پیوند آنها نیز تابع قدرت پیوند هیبرید اولیه می باشد. خواص کاتالیستی این ترکیبات نیز بر اساس ساختار و مساحت سطح بدست آمده ، مورد ارزیابی قرار گرفتند.

فهرست عناوین

فصل اول : مقدمه

| | |
|----|--|
| ۱ | - کاتالیست های عناصر واسطه در اکسایش ترکیبات آلی |
| ۱ | ۱-۱- ترکیبات Zr , Ti و Hf |
| ۲ | ۲-۱- ترکیبات Nb , V و Ta |
| ۳ | ۳-۱- ترکیبات Cr , Mo و W |
| ۴ | ۴-۱- ترکیبات Mn , Tc و Re |
| ۴ | ۵-۱- ترکیبات Fe , Ru و Os |
| ۵ | ۶-۱- ترکیبات Co , Rh و Ir |
| ۵ | ۷-۱- ترکیبات Ni , Pd و Pt |
| ۶ | ۸-۱- ترکیبات Cu , Au و Ag |
| ۷ | ۲- کمپلکسهاي اکسو و پراکسو موليبدن و تنگستان |
| ۷ | ۱-۱- کمپلکسهاي اکسو $M(VI)$ |
| ۹ | ۲-۲- کمپلکسهاي پراکسو $M(VI)$ |
| ۹ | ۱-۲-۲- کمپلکسهاي ۴:۱ |
| ۱۰ | ۲-۲-۲- کمپلکسهاي ۳:۱ |
| ۱۱ | ۲-۲-۳- کمپلکسهاي ۲:۱ |
| ۱۶ | ۴-۲-۴- کمپلکسهاي ۱:۱ |

| | |
|----|--|
| ۱۷ | ۳- واکنشهای انتقال اکسیژن |
| ۱۸ | ۳-۱- اکسید کننده ها |
| ۱۸ | ۳-۲- واکنش اپوکسایش آلکن ها |
| ۲۱ | ۳-۳- مکانیزم انتقال اکسیژن در اپوکسایش آلکن ها |
| ۲۹ | ۳-۴- کاتالیستهای هموژن و هتروژن |

فصل دوم : آزمایش های تجربی

| | |
|----|--|
| ۳۳ | موارد مورد استفاده |
| ۳۴ | دستگاه های مورد استفاده |
| ۳۵ | روشهای سنتز و شناسایی |
| ۳۵ | ۴-۱- ترکیبات پراکسو مولیبدن |
| ۳۵ | ۴-۱-۱- سنتز کمپلکس اکسو دی پراکسو مولیبدن |
| ۳۵ | ۴-۱-۲- سنتز کمپلکس اکسو دی پراکسو مولیبدن با لیگاند ۴ و ۴'-بای پیریدین |
| ۳۶ | ۴-۱-۳- سنتز کمپلکس های اکسو دی پراکسو مولیبدن با لیگاند های پیریدین کربوکسیلیک اسید پیریدین-۲- |
| ۳۷ | ۴-۲- کربوکسیلیک اسید پیریدین-۴- |
| ۳۷ | ۴-۳- کربوکسیلیک اسید پیریدین-۶-دی |
| ۳۸ | ۴-۴- کربوکسیلیک اسید پیریدین-۵-دی |
| ۳۸ | ۴-۵- نمک سدیم پیریدین-۲-و-۵-دی کربوکسیلیک اسید |
| ۳۸ | ۴-۶- نمک آمونیوم پیریدین-۲-و-۵-دی کربوکسیلیک اسید |
| ۳۹ | ۴-۷- ترکیبات پراکسو تنگستن |

| | | |
|----|---|------------|
| ۳۹ | - سنتز کمپلکس اکسو دی پراکسو تنگستن | ۱-۲-۲ |
| ۳۹ | - سنتز کمپلکس اکسو دی پراکسو تنگستن با لیگاند ۴ و ۴'-بای پیریدین | ۲-۲-۲ |
| ۴۰ | - سنتز کمپلکس های اکسو دی پراکسو تنگستن با لیگاند های پیریدین کربوکسیلیک اسید | ۳-۲-۲ |
| ۴۰ | - کربوکسیلیک اسید | پیریدین-۲- |
| ۴۱ | - کربوکسیلیک اسید | پیریدین-۴- |
| ۴۱ | - کربوکسیلیک اسید | پیریدین-۶- |
| ۴۱ | - کربوکسیلیک اسید | پیریدین-۵- |
| ۴۱ | - کربوکسیلیک اسید | پیریدین-۲- |
| ۴۱ | - ترکیبات اکسو مولیبدن | ۳-۲ |
| ۴۲ | - سنتز ترکیب اکسو مولیبدن با لیگاند ۴ و ۴'-بای پیریدین | ۱-۳-۲ |
| ۴۲ | - سنتز ترکیبات اکسو مولیبدن با لیگاند های پیریدین کربوکسیلیک اسید | ۲-۳-۲ |
| ۴۲ | - کربوکسیلیک اسید | پیریدین-۲- |
| ۴۲ | - کربوکسیلیک اسید | پیریدین-۴- |
| ۴۲ | - کربوکسیلیک اسید | پیریدین-۶- |
| ۴۳ | - کربوکسیلیک اسید | پیریدین-۵- |
| ۴۳ | - سنتز ترکیبات اکسو مولیبدن با لیگاند های آلفاتیک با گروه های عاملی آمینی و هیدروکسیل | ۳-۳-۲ |
| ۴۴ | - (۲-آمینو اتوکسی) اتانول (AEE) | ۲ |
| ۴۴ | - (۲-آمینو اتیل آمینو) اتانول (AEAE) | ۲ |
| ۴۴ | - دی اتیلن تری آمین (DETA) | |

| | |
|---------|---|
| ۴-۳-۲ | - سنتز ترکیبات اکسو مولیبدن با لیگاند های آروماتیک با گروه های عاملی آمینی و کربوکسیلیک |
| ۴۵ | |
| ۱۰۴ | - دی آمینو بنزن (DAB) |
| ۴۶ | - آمینو بنزوئیک اسید (PABA) |
| ۴۶ | - ترفتالیک اسید (TPA) |
| ۴۶ | - ترکیبات اکسو تنگستن |
| ۱۰۴-۲ | - سنتز ترکیب اکسو تنگستن با لیگاند ۴ و ۴'-بای پیریدین |
| ۱۰۴-۲ | - سنتز ترکیبات اکسو تنگستن با لیگاند های آلیفاتیک با گروه های عاملی آمینی و هیدروکسیل |
| ۴۷ | |
| ۱۰۲ | - (۲-آمینو اتوکسی) اتانول (AEE) |
| ۴۷ | - (۲-آمینو اتیل آمینو) اتانول (AEAE) |
| ۴۸ | - دی اتیلن تری آمین (DETA) |
| ۱۰۴-۴-۲ | - سنتز ترکیبات اکسو تنگستن با لیگاند های آروماتیک با گروه های عاملی آمینی و کربوکسیلیک |
| ۴۸ | |
| ۱۰۴ | - دی آمینو بنزن (DAB) |
| ۴۹ | - آمینو بنزوئیک اسید (PABA) |
| ۴۹ | - ترفتالیک اسید (TPA) |
| ۵۰ | - سنتز اکسید مولیبدن از هیبرید های سنتز شده |
| ۱۰۵-۲ | - لیگاند های پیریدین کربوکسیلیک اسید |
| ۵۰ | - لیگاند های آلیفاتیک با گروه عاملی آمینی و هیدروکسیل |
| ۱۰۵-۲ | - لیگاند های آلیفاتیک با گروه عاملی آمینی و هیدروکسیل |

| | |
|----|---|
| ۵۰ | ۲-۳-۵-۲- لیکاند های آروماتیک با گروه های عاملی آمینی و کربوکسیلیک |
| ۵۱ | ۲-۶- سنتز اکسید تنگستن از هیبرید های سنتز شده |
| ۵۱ | ۲-۶-۱- لیگاند های آلیفاتیک با گروه عاملی آمینی و هیدروکسیل |
| ۵۱ | ۲-۶-۲- لیکاند های آروماتیک با گروه های عاملی آمینی و کربوکسیلیک |
| ۵۱ | ۲-۷-۲- واکنشهای کاتالیستی انتقال اکسیژن |
| ۵۱ | ۲-۷-۲-۱- اپوکسایش آلکن ها |
| ۵۲ | ۲-۷-۲-۲- اکسایش الکل ها |
| ۵۲ | ۲-۷-۲-۳- اکسایش آمین ها |
| ۵۳ | ۲-۷-۲-۴- اکسایش سولفید ها |
| ۵۳ | ۲-۷-۲-۵- واکنش بایر- ویلیگر |

فصل سوم : بحث و نتیجه گیری

| | |
|----|---|
| ۵۴ | ۳-۱- ترکیبات پراکسو مولیبدن |
| ۵۴ | ۳-۱-۱- سنتز کمپلکس اکسو دی پراکسو مولیبدن با لیگاند ۴ و ۴'-بای پیریدین |
| ۵۴ | بررسی ساختار ترکیبات |
| ۵۸ | بررسی خواص کاتالیستی ترکیبات |
| ۶۵ | ۳-۱-۲- سنتز کمپلکس های اکسو دی پراکسو مولیبدن با لیگاند های پیریدین کربوکسیلیک اسید |
| ۷۳ | بررسی ساختار ترکیبات |
| ۷۳ | بررسی خواص کاتالیستی |
| ۷۴ | ۳-۱-۵- نمک های پیریدین-۲و۵- دی کربوکسیلیک اسید |
| ۷۶ | خواص کاتالیستی ترکیبات |

| | |
|-----|--|
| ۷۶ | اکسایش الکل ها، آمین ها و سولفید ها |
| ۷۸ | واکنش بایر- ویلیگر |
| ۷۹ | ۳-۲- ترکیبات پر اکسو تنگستن |
| ۷۹ | ۳-۲-۱- سنتز کمپلکس اکسو دی پراکسو تنگستن با لیگاند ۴ و ۴'- با پیریدین |
| ۷۹ | بررسی ساختار ترکیب |
| ۸۰ | خواص کاتالیستی ترکیب |
| ۸۰ | ۳-۲-۲- سنتز کمپلکس های اکسو دی پراکسو تنگستن با لیگاند های پیریدین کربوکسیلیک اسید |
| ۸۱ | بررسی ساختار ترکیبات |
| ۸۸ | خواص کاتالیستی ترکیبات |
| ۸۹ | ۳-۳- ترکیبات اکسو مولیبدن |
| ۸۹ | ۳-۳-۱- سنتز کمپلکس اکسو مولیبدن با لیگاند ۴ و ۴'- با پیریدین |
| ۸۹ | بررسی ساختار ترکیب |
| ۹۱ | بررسی خواص کاتالیستی ترکیب |
| ۹۱ | ۳-۳-۲- سنتز کمپلکس های اکسو مولیبدن با لیگاند های پیریدین کربوکسیلیک اسید |
| ۹۲ | بررسی ساختار ترکیبات |
| ۹۹ | بررسی خواص کاتالیستی ترکیبات |
| ۹۹ | ۳-۳-۳- ترکیبات اکسو مولیبدن با لیگاند های آلیفاتیک حاوی گروه های عاملی آمینی و هیدروکسیل |
| ۱۰۰ | بررسی ساختار ترکیبات |
| ۱۰۰ | بررسی خواص کاتالیستی ترکیبات |
| ۱۰۷ | بررسی خواص کاتالیستی ترکیبات |

| | |
|---|-----|
| ترکیب [MoO ₃ .DETA] با نسبت ۱:۱ (L) | ۱۰۸ |
| بررسی خواص کاتالیستی ترکیب | ۱۰۸ |
| ۳-۴-۳- ترکیبات اکسو مولیبدن با لیگاند های آروماتیک حاوی گروه های عاملی آمینی و کربوکسیلات | ۱۰۹ |
| بررسی ساختار ترکیبات | ۱۰۹ |
| بررسی خواص کاتالیستی ترکیبات | ۱۱۵ |
| ۴-۴- ترکیبات اکسو تنگستن | ۱۱۶ |
| ۴-۱- سنتز کمپلکس اکسو تنگستن با لیگاند ۴ و ۴'-بای پیریدین | ۱۱۶ |
| بررسی ساختار ترکیب | ۱۱۶ |
| بررسی خواص کاتالیستی ترکیب | ۱۱۸ |
| ۲-۴-۳- ترکیبات اکسو تنگستن با لیگاند های آلیفاتیک حاوی گروه های عاملی آمینی و هیدروکسیل | ۱۱۹ |
| بررسی ساختار ترکیبات | ۱۱۹ |
| بررسی خواص کاتالیستی ترکیبات | ۱۲۶ |
| ۳-۴-۳- ترکیبات اکسو تنگستن با لیگاند های آروماتیک حاوی گروه های عاملی آمینی و کربوکسیلات | ۱۲۷ |
| بررسی ساختار ترکیبات | ۱۲۷ |
| بررسی خواص کاتالیستی ترکیبات | ۱۳۳ |
| ۵-۳- سنتز اکسید مولیبدن از هیبرید های سنتز شده | ۱۳۴ |
| ۳-۵-۱- لیگاند های پیریدین کربوکسیلیک اسید | ۱۳۴ |

| | |
|--|-----|
| بررسی ساختار ترکیبات..... | ۱۳۴ |
| بررسی خواص کاتالیستی ترکیبات..... | ۱۳۸ |
| ۲-۵-۳- لیگاند های آروماتیک حاوی گروه های عاملی آمینی و هیدروکسیل..... | ۱۳۸ |
| بررسی ساختار ترکیبات..... | ۱۳۸ |
| بررسی خواص کاتالیستی ترکیبات..... | ۱۴۲ |
| ۳-۵-۳- لیگاند های آروماتیک حاوی گروه های عاملی آمینی و کربوکسیلات..... | ۱۴۲ |
| بررسی ساختار ترکیبات..... | ۱۴۲ |
| بررسی خواص کاتالیستی ترکیبات..... | ۱۴۶ |
| ۶-۳- سنتز اکسید تنگستن از هیبرید های سنتز شده..... | ۱۴۶ |
| ۳-۶-۱- لیگاند های آروماتیک حاوی گروه های عاملی آمینی و هیدروکسیل..... | ۱۴۶ |
| بررسی ساختار ترکیبات..... | ۱۴۶ |
| بررسی خواص کاتالیستی ترکیبات..... | ۱۵۰ |
| ۳-۶-۲- لیگاند های آروماتیک حاوی گروه های عاملی آمینی و کربوکسیلات..... | ۱۵۰ |
| بررسی ساختار ترکیبات..... | ۱۵۰ |
| بررسی خواص کاتالیستی ترکیبات..... | ۱۵۴ |
| نتیجه گیری..... | ۱۵۵ |
| مراجع..... | ۱۵۸ |

علامت اختصاری

نام ترکیب

| | |
|---------------------|-------------------------------|
| AEE | 2-(2-aminoethoxy) ethanol |
| AEAE | 2-(2-aminoethylamino) ethanol |
| DETA | dithylenetriamine |
| DAB | 1,4-diaminobenzene |
| PABA | p-aminobenzoic acid |
| TPA | terphthalic acid |
| 2pyH | 2-pyridin carboxylic acid |
| 4pyH | 4-pyridin carboxylic acid |
| 2,5pyH ₂ | 2,5-pyridin dicarboxylic acid |
| 2,6pyH ₂ | 2,6-pyridindicarboxylic acid |

فصل اول : مقدمہ

۱- کاتالیست های عناصر واسطه در اکسایش ترکیبات آلی

اکسایش ترکیبات آلی، بدلیل کاربرد فراوان آنها در صنایع بسیار مورد توجه قرار دارند. نیاز به ترکیبات خاص که عموماً به صورت محصولات جانبی تشکیل می شوند، شناخت واکنشهای بیولوژیکی، نیاز به اکسایش انتخاب پذیر و تهیه ترکیبات با ساختارهای ویژه، دلایلی از افزایش این علاقمندی می باشند. ترکیبات عناصر واسطه در بالاترین سطح اکسایش خود مانند تیتانیوم(IV)، وانادیوم(V)، مولیبدن(VI)، تنگستن(VII) و رنیوم(VIII) می توانند نقش موثری را در اکسایش انتخاب پذیر با بازده بالا ایفا کنند. در این راستا، سیستم های مختلفی از کاتالیست های فلزی با منابع اکسیژن مختلف تهیه گردیده اند [۱]. این سیستم ها رامی توان به چهار دسته کلی تقسیم کرد : (۱) یونهای عناصر واسطه (۲) ترکیبات اکسو و پراکسو عناصر واسطه (۳) کمپلکس های آلی فلزی و (۴) سطوح فلزات واسطه.

۱-۱- ترکیبات Zr و Hf

استفاده از ترکیبات تیتانیوم (IV) به عنوان کاتالیست در واکنش های اکسایش با پر اکسید هیدروژن سابقه ای طولانی دارد [۲]. آلكوکسید های تیتانیوم (IV) کاتالیست های خوبی در اپوکسایش آلکن ها با استفاده از آلكیل هیدرو پراکسیدها می باشند [۳]. واکنش نسبتاً کند بوده و محصولات جانبی در حضور رادیکال توسعی بوتیل پراکسید تشکیل می گردند. این مشکل با