



دانشگاه زنجان

دانشکده علوم - گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

گرایش شیمی معدنی

عنوان:

اکسایش کاتالیستی اولفین ها توسط کمپلکس های اکسو و انادیم (V)

استاد راهنما:

جناب آقای دکتر حسن حسینی منفرد

استاد مشاور:

خانم شهلا مسعودیان

نگارش:

مرجان قاضی مرادی

مهر ۱۳۸۹

چکیده

کمپلکس های مونومری اکسووانادیم شامل $[\text{VO}(\text{PPh}_3)(\text{L}^2)(\text{OCH}_3)]^+ \text{CH}_3\text{CO}_2^-$ $[\text{VOL}^1(\text{OMe})(\text{OHMe})]$ ، $[\text{VO}(\text{L}^3)(\text{L}^4)(\text{CH}_3\text{OH})]$ و $[\text{VO}(\text{L}^2)(\text{L}^4)(\text{OCH}_3)]$ توسط لیگاندهای بازشیف سه دندانه (۲- هیدروکسی- بنزیلیدین) بنزوئیدرازید (H_2L^1)، (۱- پیریدین-۲-یل) اتیلیدین) بنزوئیدرازید (HL^2) و (۲- بنزویل هیدرازونو) فنیل بوتانامید (H_2L^3) سنتز و با روش های طیف سنجی IR، $^1\text{H NMR}$ و UV-Vis شناسایی شدند. فعالیت کاتالیستی این کمپلکس ها در اکسایش سیکلواکتن با استفاده از H_2O_2 به عنوان اکسنده مورد آزمایش قرار گرفت. این کمپلکس ها فعالیت کاتالیستی خوبی را در اکسایش انواع اولفین های انتهایی، حلقوی و آریلی نشان دادند. درصد تبدیل قابل توجهی در اکسایش اولفین های تک حلقه ای و دو حلقه ای به دست آمده است. محصولات حاصل برای همه ی کاتالیست ها اپوکسید، الکل، آلدهید و کتون بود، ولی محصول عمده اپوکسید به دست آمد. گستره درصد تبدیل برای همه ی کاتالیست ها ۱۳ تا ۹۸٪ است. گستره گزینش پذیری نسبت به اپوکسید ۱۳ تا ۹۵٪ است. کمپلکس $[\text{VO}(\text{L}^2)(\text{L}^4)(\text{OCH}_3)]$ (۳) بیشترین فعالیت کاتالیستی را نشان داد.

کلید واژه: اکسو وانادیم (V)؛ سنتز؛ کاتالیست؛ هیدروژن پرکسید؛ اولفین.

ای خوشا خاطر ز نور علم مشحون داشتن
تیره گیها را از این اقلیم برداشتن
عقل و علم و هوش را با یکدیگر آمیختن
جان و دل را زنده زین جانبخش معجون داشتن

(پروین اعتصامی)

به پاس تعبیر عظیم و انسانی شان از کلمه ایثار و از خودگذشتگان

به پاس عاطفه سرشار و گرمای امیدبخش وجودشان

که در این سردترین روزگاران بهترین پشتیبان است

به پاس قلب های بزرگشان که فریادرس است

و سرگردانی و ترس در پناهشان به شجاعت می گراید

و به پاس محبت های بی دریغشان که هرگز فروکش نمی کند

این پایان نامه را به پدر و مادر عزیزم تقدیم می کنم.

تقدیر و تشکر

سپاس ایزد منان را که در پرتو الطاف بی پایانش هر گامی ممکن گردید و همه هستی و هر آن چه اسباب بالیدن است از اوست.

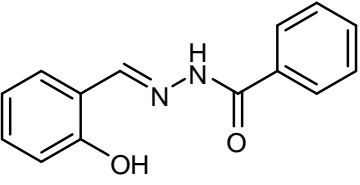
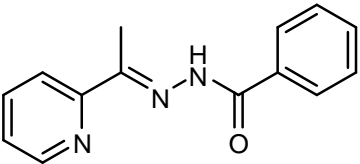
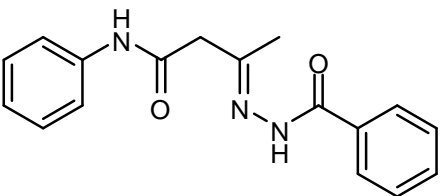
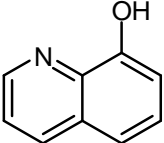
لازم است از استاد ارجمند **جناب آقای دکتر حسن حسینی منفرد** به پاس زحمات بی دریغ شان قدردانی نمایم که با بینش بلند، علم سرشار و اخلاق متین شان اسوه راستین از معنویت استاد می باشند و لطف و زحمات بی شائبه شان را در مسیر تعلیم خود هرگز فراموش نخواهم کرد. از سرکار خانم **شهلا مسعودیان** که افتخار مشاوره با ایشان را داشتم و همواره با راهنمایی های ارزنده خود مرا یاری نمودند نهایت سپاس گزاری را می نمایم.

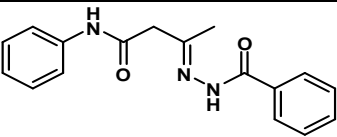
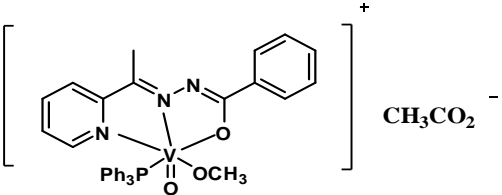
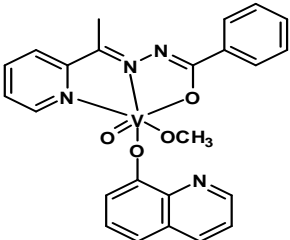
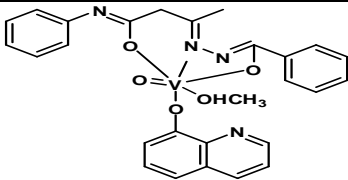
همچنین از اساتید محترم جناب آقای **دکتر مرندی** و جناب آقای **دکتر شهروس وند** که زحمت مطالعه پایان نامه و داوری آن را تقبل نمودند تشکر می نمایم.

از جناب آقای دکتر نوشیران زاده که به عنوان نماینده تحصیلات تکمیلی در جلسه دفاع اینجانب حضور داشتند تشکر می نمایم.

همچنین از کلیه عزیزانی که در این مسیر علم آموزی همراه و یار و یاور من بودند نهایت تشکر را دارم..

جدول علامت های اختصاری

نام آیوپاک	ساختار	نام اختصاری
(۲-هیدروکسی-بنزیلیدین) بنزوئیدرازید		H_2L^1
(۱-پیریدین-۲-یل) اتیلیدین بنزوئیدرازید		HL^2
۳- (۲- بنزویل هیدرازونو) فنیل بوتانامید		H_2L^3
۸-ال-کینولین		HL^4

نام	ساختار	فرمول شیمیایی
کمپلکس ۱		$[VO(L^1)(OCH_3)(CH_3OH)]$
کمپلکس ۲		$[VO(PPh_3)(L^2)(OCH_3)]^+ CH_3CO_2^-$
کمپلکس ۳		$[VO(L^2)(L^4)(OCH_3)]$
کمپلکس ۴		$[VO(L^3)(L^4)(CH_3OH)]$

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: مقدمه
۱	۱-۱ کاتالیست
۱	۲-۱ چگونگی عمل کاتالیست
۲	۳-۱ مکانیسم واکنش همراه با کاتالیست
۲	۴-۱ طبقه بندی کاتالیست ها
۳	۱-۴-۱ کاتالیست های همگن
۴	۲-۴-۱ کاتالیست های ناهمگن
۴	۵-۱ سموم کاتالیست
۵	۶-۱ اختصاصی بودن فعالیت کاتالیست
۵	۷-۱ غیرفعال شدن کاتالیست
۶	۸-۱ عوامل موثر در فعالیت کاتالیست
۶	۹-۱ راه های افزایش سطح کاتالیست
۷	۱۰-۱ کاربرد کاتالیست

- ۱۱-۱ اکسایش هیدروکربن ها ۷
- ۱۲-۱ اکسنده های متداول ۸
- ۱۳-۱ اکسایش آلکن ها ۸
- ۱۴-۱ باز شیف ۹
- ۱۵-۱ تاریخچه سنتز کمپلکس های باز شیف ۱۰
- ۱۶-۱ طبقه بندی بازهای شیف ۱۱
- ۱۷-۱ اهمیت و کاربرد لیگاندهای باز شیف ۱۲
- ۱۸-۱ لیگاندهای باز شیف نامتقارن ۱۲
- ۱۹-۱ لیگاندهای هیدرازون ۱۳
- ۲۰-۱ واندایم ۱۴
- ۲۱-۱ پیدایش واندایم ۱۵
- ۲۲-۱ خصوصیات واندایم و ترکیبات آن ۱۵
- ۲۳-۱ هالیدهای واندایم ۱۸
- ۲۴-۱ یون های اکسو واندایم و کمپلکس های آن ۱۸
- ۲۵-۱ خواص کاتالیستی ترکیبات واندایم ۱۹
- ۲۶-۱ نقش زیستی واندایم ۲۳

- ۲۳.....۲۷-۱ اشکال دیگر وانادیم.....
- ۲۳.....۲۸-۱ کاربردهای وانادیم و ترکیبات آن.....
- ۲۶.....۲۹-۱ تاثیرات زیست محیطی وانادیم.....
- ۲۶.....۳۰-۱ روش های شناسایی وانادیم.....
- ۲۷.....۳۱-۱ اهداف این کار تحقیقاتی.....

فصل دوم: بخش تجربی

- ۲۸.....۱-۲ مواد شیمیایی.....
- ۲۸.....۲-۲ لوازم و دستگاه ها.....
- ۲۸.....۳-۲ سنتز لیگاند (۲- هیدروکسی - بنزیلیدین) بنزوهیدرازید (H_2L^1).....
- ۲۹.....۴-۲ سنتز لیگاند (۱- پیریدین ۲- ایل) اتیلیدن بنزوهیدرازید (HL^2).....
- ۲۹.....۵-۲ سنتز لیگاند ۳- (۲- بنزویل هیدرازونو) فنیل بوتانامید (H_2L^3).....
- ۲۹.....۶-۲ سنتز کمپلکس [$VO(L^1)(OCH_3)(CH_3OH)$] (۱).....
- ۳۰.....۷-۲ سنتز کمپلکس [$VO(PPh_3)(L^2)(OCH_3)]^+ CO_2^- CH_3$ (۲).....
- ۳۰.....۸-۲ سنتز کمپلکس [$VO(L^2)(L^4)(OCH_3)$] (۳).....
- ۳۰.....۹-۲ سنتز کمپلکس [$VO(L^3)(L^4)(CH_3OH)$] (۴).....

- ۱۰-۲ اندازه گیری هدایت مولی کمپلکس $[VO (PPh_3) (L^2)(OCH_3)]^+ CH_3CO_2^-$ ۳۱
- ۱۱-۲ شرایط دستگاه کروماتوگرافی گازی..... ۳۱
- ۱۲-۲ روش کار کلی اکسایش کاتالیستی..... ۳۲
- ۱۳-۲ بررسی اپوکسایش اولفین ها..... ۳۲
- ۱۴-۲ روش کلی برای اپوکسایش اولفین ها..... ۳۲
- ۱۵-۲ بررسی خاصیت کاتالیستی کمپلکس های تهیه شده..... ۳۳
- ۱۶-۲ زمان بازداری اولفین ها در GC..... ۳۳

فصل سوم: نتایج و بحث

- ۱-۳ بررسی و تفسیر نتایج لیگاند (H_2L^1) ۳۵
- ۲-۳ بررسی و تفسیر نتایج لیگاند (HL^2) ۳۸
- ۳-۳ بررسی و تفسیر نتایج لیگاند (H_2L^3) ۴۱
- ۴-۳ سنتز و شناسایی کمپلکس $[VOL^1(OCH_3) (CH_3OH)]$ ۴۴
- ۵-۳ سنتز و شناسایی کمپلکس $[VO (PPh_3) (L^2)(OCH_3)]^+ CO_2^- CH_3$ ۵۲
- ۶-۳ سنتز و شناسایی کمپلکس $[VO (L^2) (L^4)(OCH_3)]$ ۵۷
- ۷-۳ سنتز و شناسایی کمپلکس $[VO (L^3) (L^4)(CH_3OH)]$ ۶۲
- ۸-۳ بررسی خاصیت کاتالیستی کمپلکس های تهیه شده..... ۶۷

- ۹-۳ بررسی خاصیت کاتالیستی کمپلکس های ۱، ۲، ۳ و ۴..... ۶۷
- ۱۰-۳ بررسی اپوکسایش کاتالیستی اولفین های مختلف با کاتالیست (۱)..... ۶۹
- ۱۱-۳ بررسی اپوکسایش کاتالیستی اولفین های مختلف با کاتالیست (۲)..... ۷۲
- ۱۲-۳ بررسی اپوکسایش کاتالیستی اولفین های مختلف با کاتالیست (۳)..... ۷۴
- ۱۳-۳ بررسی اپوکسایش کاتالیستی اولفین های مختلف با کاتالیست (۴)..... ۷۵
- ۱۴-۳ نتیجه گیری..... ۷۷
- منابع و مراجع..... ۷۹

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۲۲.....	جدول ۱-۱ فعالیت کاتالیستی کمپلکس های وانادیم.....
۳۱.....	جدول ۱-۲ شرایط دستگاه GC برای بررسی واکنش های اکسایش.....
۳۵.....	جدول ۱-۳ فرکانس کششی گروه های مهم لیگاند H_2L^1
۴۷.....	جدول ۲-۳ فرکانس کششی گروه های مهم کمپلکس $[VOL^1(OCH_3)(CH_3OH)]$
۵۲.....	جدول ۳-۳ فرکانس کششی گروه های مهم کمپلکس $[VO (PPh_3) (L^2)(OCH_3)]^+ CO_2^- CH_3$
۵۷.....	جدول ۴-۳ فرکانس کششی گروه های مهم کمپلکس $[VO (L^2) (L^4)(OCH_3)]$
۶۲.....	جدول ۵-۳ فرکانس کششی گروه های مهم کمپلکس $[VO (L^3) (L^4)(CH_3OH)]$
۷۱.....	جدول ۶-۳ نتایج حاصل از اکسایش کاتالیستی اولفین های مختلف با کمپلکس (۱).....
۷۳.....	جدول ۷-۳ نتایج حاصل از اکسایش کاتالیستی اولفین های مختلف با کمپلکس (۲).....
۷۴.....	جدول ۸-۳ نتایج حاصل از اکسایش کاتالیستی اولفین های مختلف با کمپلکس (۳).....
۷۶.....	جدول ۹-۳ نتایج حاصل از اکسایش کاتالیستی اولفین های مختلف با کمپلکس (۴).....

فهرست شکل ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱ محصول واکنش مس استات با سالیسیل آلدهید و آمین.....	۱۰
شکل ۲-۱ مثال هایی از بازهای شیف دو دندانه و سه دندانه.....	۱۱
شکل ۳-۱ لیگاندهای بازشیف متقارن و نامتقارن.....	۱۲
شکل ۴-۱ ساختار تعدادی از لیگاندهای هیدرازون.....	۱۳
شکل ۵-۱ نحوه توتومری شدن لیگاندهای هیدرازون.....	۱۴
شکل ۶-۱ ساختار نمونه هایی از کمپلکس های وانادیم.....	۲۰
شکل ۱-۳ مسیر سنتز لیگاند H_2L^1	۳۵
شکل ۲-۳ طیف IR لیگاند H_2L^1 به صورت قرص KBr.....	۳۶
شکل ۳-۳ نام گذاری هیدروژن های لیگاند H_2L^1	۳۶
شکل ۴-۳ طیف 1H NMR لیگاند H_2L^1 در حلال DMSO.....	۳۷
شکل ۵-۳ طیف UV-Vis لیگاند H_2L^1 در حلال متانول با غلظت $2 \times 10^{-5} M$	۳۸
شکل ۶-۳ مسیر سنتز لیگاند HL^2	۳۹
شکل ۷-۳ نام گذاری هیدروژن های لیگاند HL^2	۳۹

- شکل ۳-۸ طیف ^1H NMR لیگاند HL^2 در حلال DMSO ۴۰
- شکل ۳-۹ طیف UV-Vis لیگاند HL^2 در حلال متانول ۴۱
- شکل ۳-۱۰ مسیر سنتز لیگاند H_2L^3 ۴۲
- شکل ۳-۱۱ نام گذاری هیدروژن های لیگاند H_2L^3 ۴۲
- شکل ۳-۱۲ طیف ^1H NMR لیگاند H_2L^3 در حلال DMSO ۴۳
- شکل ۳-۱۳ طیف UV-Vis لیگاند H_2L^3 در حلال متانول ۴۴
- شکل ۳-۱۴ معادله تشکیل کمپلکس $[\text{VOL}^1(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3\text{OH})]$ ۴۵
- شکل ۳-۱۵ نامگذاری هیدروژن های کمپلکس $[\text{VOL}^1(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3\text{OH})]$ ۴۵
- شکل ۳-۱۶ طیف ^1H NMR کمپلکس $[\text{VOL}^1(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3\text{OH})]$ در حلال DMSO ۴۶
- شکل ۳-۱۷ طیف IR کمپلکس $[\text{VOL}^1(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3\text{OH})]$ به صورت قرص KBr ۴۸
- شکل ۳-۱۸ طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{VOL}^1(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3\text{OH})]$ در حلال متانول ۴۹
- شکل ۳-۱۹ نام گذاری کربن های کمپلکس $[\text{VOL}^1(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3\text{OH})]$ ۵۰
- شکل ۳-۲۰ طیف ^{13}C NMR کمپلکس $[\text{VOL}^1(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3\text{OH})]$ در حلال DMSO ۵۱
- شکل ۳-۲۱ معادله تشکیل کمپلکس $[\text{VO}(\text{PPh}_3)(\text{L}^2)(\text{OCH}_3)]^+ \text{CO}_2^- \text{CH}_3$ ۵۲
- شکل ۳-۲۲ طیف IR کمپلکس $[\text{VO}(\text{PPh}_3)(\text{L}^2)(\text{OCH}_3)]^+ \text{CO}_2^- \text{CH}_3$ به صورت قرص KBr ۵۳

- شکل ۳-۲۳ نام گذاری هیدروژن های کمپلکس $[VO (PPh_3) (L^2)(OCH_3)]^+ CO_2^- CH_3$ ۵۳
- شکل ۳-۲۴ طیف 1H NMR $[VO (PPh_3) (L^2)(OCH_3)]^+ CO_2^- CH_3$ در حلال DMSO ۵۴
- شکل ۳-۲۵ طیف ^{31}P NMR $[VO(PPh_3)(L^2)(OCH_3)]^+ CH_3CO_2^-$ در حلال DMSO ۵۵
- شکل ۳-۲۶ طیف UV-Vis کمپلکس $[VO (PPh_3) (L^2)(OCH_3)]^+ CO_2^- CH_3$ ۵۶
- شکل ۳-۲۷ معادله تشکیل کمپلکس $[VO (L^2) (L^4)(OCH_3)]$ ۵۷
- شکل ۳-۲۸ طیف IR کمپلکس $[VO (L^2) (L^4)(OCH_3)]$ به صورت قرص KBr ۵۸
- شکل ۳-۲۹ نام گذاری هیدروژن های کمپلکس $[VO (L^2) (L^4)(OCH_3)]$ ۵۹
- شکل ۳-۳۰ طیف 1H NMR کمپلکس $[VO (L^2) (L^4)(OCH_3)]$ در حلال $CDCl_3$ ۶۰
- شکل ۳-۳۱ طیف UV-Vis کمپلکس $[VO (L^2) (L^4)(OCH_3)]$ در حلال متانول ۶۱
- شکل ۳-۳۲ معادله تشکیل کمپلکس $[VO (L^3) (L^4)(CH_3OH)]$ ۶۲
- شکل ۳-۳۳ طیف IR کمپلکس $[VO (L^3) (L^4)(CH_3OH)]$ به صورت قرص KBr ۶۳
- شکل ۳-۳۴ نام گذاری هیدروژن های کمپلکس $[VO (L^3) (L^4)(CH_3OH)]$ ۶۴
- شکل ۳-۳۵ طیف 1H NMR کمپلکس $[VO (L^3) (L^4)(CH_3OH)]$ در حلال $CDCl_3$ ۶۵
- شکل ۳-۳۶ طیف UV-vis کمپلکس $[VO (L^3) (L^4)(CH_3OH)]$ در حلال متانول ۶۶
- شکل ۳-۳۷ منحنی اکسایش کاتالیستی سیکلواکتن در حضور کاتالیست های مختلف ۶۷

شکل ۳-۳۸ منحنی اکسایش کاتالیستی سیکلوهگزن در حضور کاتالیست های مختلف.....۶۸

شکل ۳-۳۹ منحنی اکسایش کاتالیستی ۱-اکتن در حضور کاتالیست های مختلف.....۶۸

شکل ۳-۴۰ منحنی اکسایش کاتالیستی نوربورنن در حضور کاتالیست های مختلف.....۶۹

۱-۱ کاتالیست

کاتالیست ماده ای است که سرعت واکنش شیمیایی را افزایش می دهد. کاتالیست در ابتدا با مواد اولیه تشکیل پیوند می دهد و آن ها را به محصول تبدیل می کند. سپس محصول از سطح کاتالیست جدا می شود و مواد واکنش نداده برای ادامه ی واکنش روی سطح کاتالیست باقی می مانند. در حقیقت می توان واکنشهای کاتالیستی را به صورت یک سیکل بسته در نظر گرفت، که در ابتدا کاتالیست وارد واکنش می شود و سپس در انتهای سیکل به شکل اولیه ی خود بازمی آید. کاتالیست به فرم های مختلفی وجود دارد. فرم های متنوع اتمی و مولکولی تا ساختار بزرگی نظیر زئولیت^۱ ها یا آنزیم ها در گستره ی کاتالیست ها قرار می گیرند. علاوه بر این آن ها می توانند در محیط های مختلفی از قبیل مایعات، گازها یا در سطح جامدات به کار روند. کاتالیست ها می توانند به صورت اکسیدها، نیتريدها، اسیدها و نمک ها به کار روند. تهیه و آماده سازی کاتالیست ها ترکیبی از علم و هنر است، اما اساس آن بر مبنای آزمایش می باشد. کاتالیست ها بر حسب نوع فرآیندی که در آن ها مورد استفاده قرار می گیرند به شکل ها و اندازه های متفاوتی (میکروسکوپی^۲، مزوسکوپی^۳ و ماکروسکوپی^۴) ساخته می شوند [۱].

۱-۲ چگونگی عمل کاتالیست

تجربه نشان داده است که واکنش با کاتالیست در دمای کمتری صورت می گیرد و همچنین کاتالیست انرژی اکتیواسیون را پایین می آورد یا کاهش می دهد یا باعث می شود مولکول های درشت^۵ به مولکولهای کوچکتر، قطعه قطعه یا شکسته شوند. کاتالیست واکنش را می توان بدون تغییر در پایان واکنش به دست آورد و کاربرد آن در استیوکیومتری کل واکنش اثری ندارد [۱].

¹ Zeolite

² Microscopic

³ Mesoscopic

⁴ Macroscopic

⁵ Supramolecular

۳-۱ مکانیسم واکنش همراه با کاتالیست

کاتالیست نمی تواند موجب وقوع واکنش هایی شود که از نظر ترمودینامیک امکان وقوع ندارند. در یک واکنش با کاتالیست، کاتالیست در یک مرحله عملاً مصرف می شود و در مرحله ی بعدی بار دیگر تولید می گردد و این عمل بارها تکرار می گردد، بدون آنکه کاتالیست دچار تغییر دائمی شود. بنابراین کار کاتالیست آن است که راه تازه ای برای پیشرفت واکنش می گشاید. بدین ترتیب مکانیسم یک واکنش با کاتالیست با یک واکنش بدون کاتالیست تفاوت دارد. انرژی فعال سازی راهی که واکنش به کمک کاتالیست طی می کند، کمتر از انرژی فعال سازی راهی است که همان واکنش بدون کاتالیست می پیماید. این واقعیتی است که علت سریعتر شدن واکنش را توجیه می کند. وقتی کاتالیست به کار برده می شود، مولکول های نسبتاً بیشتری انرژی لازم برای یک برخورد موثر پیدا می کنند. بدین ترتیب تعداد کل برخوردهای موثر در واحد زمان، که موجب انجام واکنش می شوند، افزایش می یابد. تغییرات انرژی برای واکنش با کاتالیست و واکنش بدون کاتالیست یکسان است. انرژی فعال سازی واکنش معکوس نیز به هنگام استفاده از کاتالیست کاهش می یابد و مقدار کاهش آن درست برابر کم شدن انرژی فعال سازی^۶ واکنش با کاتالیست اصلی است. این بدان معنی است که کاتالیست یک واکنشی و واکنش معکوس آن اثر یکسان دارد. اگر یک کاتالیست سرعت یک واکنش را دو برابر کند، همان کاتالیست سرعت واکنش معکوس آن را نیز دو برابر خواهد کرد^[۱].

۴-۱ طبقه بندی کاتالیست ها

در یک نگاه کلی می توان کاتالیست ها را به دو زیر مجموعه تقسیم کرد:

۱- کاتالیست های همگن^۷

⁶ Activation

⁷ Homogeneous

۲- کاتالیست های ناهمگن^۸

۱-۴-۱ کاتالیست های همگن

در کاتالیست همگن ماده ای که به عنوان کاتالیست عمل می کند، با مواد واکنش دهنده در یک فاز هستند. نمونه ای از کاتالیست همگن در فاز گازی، اثر کلر در تجزیه ی دی نیتروژن اکسید است. کاتالیست های همگن ترکیبات شیمیایی مشخص با کمپلکس های کوئوردینانسیونی هستند که با واکنش گرما به صورت مولکولی و همگن در محیط واکنش قرار دارند. درجه ی پخش شدگی کاتالیست های همگن بیشتر از کاتالیست های ناهمگن است. در کاتالیست های ناهمگن فقط سطح اتم ها فعال است. در نتیجه به واسطه ی پخش شدگی بیشتر کاتالیست های همگن به ازای نسبت واحد جرم فعالیت بالاتری نشان می دهند. مهمترین مشخصه ی کاتالیست های همگن گزینش پذیری^۹ بالای آن ها است. واکنش هایی که به واسطه ی کاتالیست های همگن کاتالیست می شوند، اساسا به وسیله ی سینتیک کنترل می شوند و انتقال ماده دخالت بسیار کمی دارد زیرا انتقال ماده به سمت کاتالیست به راحتی انجام می گیرد [۲]. فعالیت بیشتر و شرایط متوسط واکنش از دیگر مزیت های کاتالیست های همگن به شمار می رود [۳]. کمپلکس های باز شیف فلزات واسطه، کاتالیست های همگن فعالی در واکنش های اکسایش مواد آلی هستند [۴]. در سال های اخیر کاربرد کاتالیست های همگن برای اکسایش پیوند C-H در هیدروکربن ها مورد توجه قرار گرفته است و ثابت شده است که این نوع کاتالیست ها برای اکسایش اولفین ها مفید هستند [۵]. برای به دست آوردن پایداری کمپلکس ها در فاز مایع، در واکنش های کاتالیستی همگن باید دمای واکنش کمتر از 200°C باشد [۲]. تبدیل کم، کاهش فعالیت کاتالیستی از طریق تشکیل پل های اکسیژن، قیمت زیاد کمپلکس ها و عدم وجود روش های بازیابی، کاربرد سیستم های همگن را در مقیاس بزرگ دشوار می کند [۵]. یکی دیگر از مشکلات اساسی کاتالیست های همگن دشواری

⁸ Heterogeneous⁹ Selectivity

جداسازی کاتالیست از محصولات است. فرآیندهای مختلف، برای مثال تجزیه^{۱۰}، تقطیر^{۱۱}، استخراج^{۱۲} مایع-مایع و تبادل یونی برای بازیابی کاتالیست های همگن مورد استفاده قرار می گیرند. تکنیک های جدید جداسازی، برای مثال فیلتراسیون غشایی^{۱۳} و سیستم های حلال تابع دمایی نیز پیشنهاد شده است [۶-۸].

۱-۴-۲ کاتالیست های ناهمگن

در کاتالیست ناهمگن یا کاتالیست سطحی، مواد واکنش دهنده و کاتالیست در دو فاز مجزا کنار هم هستند و واکنش در سطح کاتالیست صورت می گیرد. کاتالیست ناهمگن عمدتاً از طریق جذب سطحی شیمیایی مواد واکنش دهنده بر سطح کاتالیست صورت می گیرد. جذب سطحی فرآیندی است که در جریان آن مولکول ها به سطح جسم جامدی می چسبند. مثلاً در ماسک های گازی، زغال به عنوان یک ماده ی جاذب برای گازهای زیان آور به کار می رود. در جذب سطحی فیزیکی معمولی، مولکول ها به وسیله ی نیروهای واندروالسی به سطح ماده ی جاذب متصل می شوند. بنابراین مولکول هایی از گاز که جذب سطحی شده اند، تا همان حد تحت تاثیر قرار گرفته اند که گویی مایع شده باشند. در جذب سطحی شیمیایی، مولکول های جذب شده با پیوندهایی که قابل مقایسه با پیوندهای شیمیایی است، بر روی سطح کاتالیست نگاه داشته می شوند. در فرآیند تشکیل پیوند با ماده ی جاذب، مولکول هایی که به طور شیمیایی جذب شدند، دچار تغییر آرایش الکترونی درونی می شوند [۹،۱].

۱-۵ سموم کاتالیست

سموم کاتالیست موادی هستند که کاتالیست ها را از فعالیت بازمی دارند. مثلاً مقدار کمی آرسنیک توانایی پلاتین را که کاتالیست تبدیل سولفور دی اکسید به سولفورتری اکسید است، از بین می برد [۱].

¹⁰ Decomposition

¹¹ Distillation

¹² Extraction

¹³ Membrane filtration