البـــاب الرابـــع
دور التركيب الكيميائي في الحفز

البـــاب الرابع

" دور التركيب الكيميائي في الحفز "

يلعب التركيب الكيميائي دورًا مهمًا في عملية الحفز " الفعل المساعد " . حيث يجري تفكك أوكسيد النتروز إلى نتروجين وأوكسجين على سطح أكاسيد النحاسوز Cu_2O والنيكل NiO بفعالية كبيرة باعتبار هذه الأكاسيد أشباه موصلات موجبة . وكانت فعالية أوكسيد الخارصين ZnO ، وهو شبه موصل سالب، قليلة أو معدومة في عملية التفكك .

بينما أظهر أوكسيد المغنسيوم MgO فعالية معتدلة لكونه مادة عازلة . وتأتي الفعالية الكبيرة لأكاسيد النحاسوز والنيكل من جراء قدرتها على تجهيز جزيئات N_2O التي تعاني الامتزاز على سطح الأوكسيد بالالكترونات وفق المعادلة :

$$N_2O + e \rightarrow N_2 + O^- \qquad (\text{ممتز على السطح})$$

$$O^- \rightarrow \tfrac{1}{2} O_2 + e \qquad (\text{ممتز على السطح})$$

ولقد استعملت طرق مختلفة لدراسة تركيب العامل المساعد ولتمييز أنواع العيوب البلورية الموجودة فيه . واثبتت دراسة العوامل المساعدة بالأشعة السينية أنها تتكون علي هيئة موادًا بلورية رغم احتوائها على عيوب بلورية .

وقد ساعدت الدراسة بالأشعة السينية على تمييز الأطوار المختلفة في المادة المساعدة وعلى تقدير المسافة بين الذرات أو الأيونات الموجودة في

الهيكل البلوري ، كما وأصبح بالإمكان تقدير حجوم البلورات الموجودة في المادة الصلبة .

وأثبتت دراسة العامل المساعد كروميت النحاس بفعل الأشعة السينية على احتواء المادة على خليط من النحاس وأوكسيد النحاس مع كروميت النحاسوز أو النحاسيك . ويتم تحضير هذا العامل المساعد بخلط محاليل أملاح النحاس مع كرومات الأمونيوم ويكون تركيب الراسب الأولي في العملية $Cu(OH)NH_4CrO_4$ الذي يتحول في درجات الحرارة المنخفضة إلى CuO و $CuCr_2O_4$.

وعند استعماله كعامل مساعد لأغراض تفاعلات الهدرجة فإنه يعاني اختزالاً جزئيًا أو كليًا إلى النحاس و $Cu_2Cr_2O_4$. وبإعادة الفعالية إليه في الهواء بدرجات الحرارة العالية فإنه يحدث التحول التالي :

$$CuO + CuCr_2O_4 \underset{600^oC}{\overset{900^oC}{\rightleftharpoons}} Cu_2Cr_2O_4 + \tfrac{1}{2} O_2$$

وتستعمل طريقة الحيود الالكتروني **Electron Diffraction** لدراسة سطح وتركيب العامل المساعد . والطريقة شبيهة إلى حد كبير بحيود الأشعة السينية إلا أن الحزمة الالكترونية المستعملة في هذه الدراسة تستطيع الاختراق إلى عمق يتراوح من **5** إلى ألف ذرة فقط، وبذا يصبح بالإمكان دراسة طبقات السطح للعامل المساعد وكذلك دراسة الأغشية الرقيقة التي تتكون على سطحه من جراء عملية الامتزاز .

ويتم استعمال المجهر الالكتروني **Electron Microscope** لدراسة مقاطع رقيقة من العامل المساعد، ويمكن بواسطة هذا المجهر دراسة بعض أنواع الشقوق **Cracks** والمسامات **Pores** في العوامل المساعدة .

كما واستعملت قياسات التوصيل الكهربائي في دراسة سطوح العوامل المساعدة كالأكاسيد والكبريتيدات وكذلك في دراسة التفاعلات التي تحدث على السطوح . وتفيد الدراسات المغناطيسية في زيادة معلوماتنا عن حالة التكافؤ والظروف الذرية للعامل المساعد .

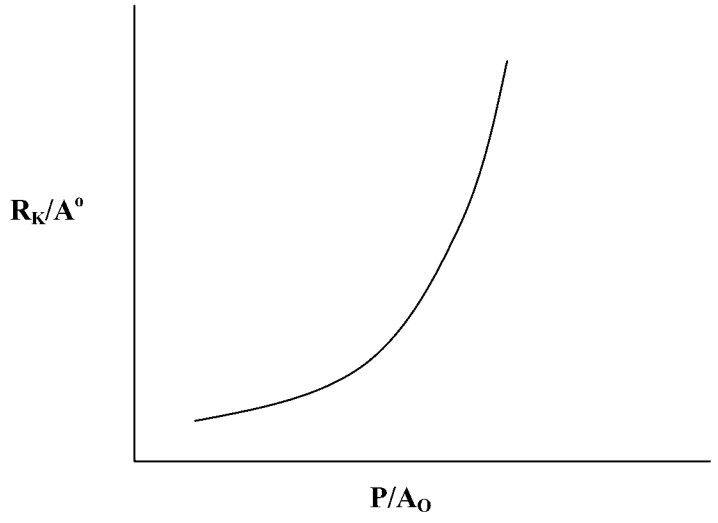
وقد جرى تطبيق هذه الدراسات على العديد من الأكاسيد الفلزية التي تتصف بالبارامغناطيسية . كما واستعمل مجهر الانبعاث المجالي **Field Emission Microscope** لدراسة البلورات المنفردة ودور المستويات البلورية في عمليات الامتزاز والفعل المساعد .

ويتم قياس المساحة السطحية الفعلية للعوامل المساعدة بطريقة الامتزاز الطبيعي لبعض الغازات كالنتروجين والكربتون والزنون على سطوحها، ومن الممكن التعرف على طبيعة المسامات والشقوق الموجودة في العامل المساعد . فعندما يتم امتزاز غاز ما على سطح مادة صلبه مسامية فإن سمك طبقة الامتزاز يتوقف على ضغط الغاز .

وبزيادة ضغط الغاز يتم الوصول إلى حالة تمتلئ عندها المسامات الصغيرة بالغاز المسال نتيجة تكثف الغاز في المسامات . وبافتراض أن R_K يعبر عن نصف قطر المسامة التي تمتلئ بالسائل عند الضغط النسبي P / P_O باعتبار P ضغط الغاز عند امتلاء المسامة بالغاز المسال و P_O ضغط البخار المشبع . فالعلاقة :

$$R_K = d - \frac{2\gamma V}{RT \ln P / P_O} \qquad \ldots (1)$$

حيث d سمك طبقة الغاز المكثف على السطح، γ الشد السطحي للغاز، V الحجم المولي للسائل الناتج من التكثيف . يلاحظ في الشكل التالي تغير قيم R_K تبعًا لازدياد قيم P / P_O .



تغير قيم R_K مع تغير P/P_O

كما ويمكن الحصول على معدل نصف قطر المسامة r_o بدلالة المساحة السطحية S للمادة الصلبة و V_S الحجم الكلي للمسامات باستعمال المعادلة :

$$r_O = \frac{2V_S}{S} \qquad \dots (2)$$

العامل الالكتروني في الفعل المساعد :

يحدث التفاعل الكيميائي المشتمل على عامل مساعد وفق الخطوات التالية :

أولاً : الامتزاز الكيميائي للمواد المتفاعلة على سطح العامل المساعد .

ثانيًا : حدوث تفاعل بين المعقدات المتكونة على السطح .

ثالثًا : ابتزاز **Desorption** نواتج التفاعل وابتعادها عن سطح العامل المساعد .

وتحدد سرعة التفاعل في أغلب الأحيان بدلالة السرعة التي تتكون بها المعقدات الكيميائية على سطح العامل المساعد، وترتبط هذه المعقدات بالسطح من

خلال روابط تساهمية أو أيونية ، ولذا فإن نظرية تكوين هذه الروابط تعتبر مهمة من أجل فهم الفعالية النوعية للعامل المساعد .

كما ان تكوين المعقد الكيميائي على سطح ينتج من جراء انتقال الكترونات، وتتكون عندئذ أيونات موجبة أو سالبة على السطح . وطبيعي أن يعتمد مثل هذا الانتقال الالكتروني على السالبية الكهربائية **Electronegativity** لكل من السطح والدقائق التي تعاني الامتزاز عليه .

ولغرض تكوين أيونات موجبة على سطح عامل مساعد فلزي الي زيادة إرتفاع مستوي فيرمي . أما تكون أيونات سالبة علي سطح عامل مساعد فلزي لابد أن تكون دالة الشغل للسطح الفلزي كبيرة، وأن يتوفر عدد من مستويات الطاقة الخالية للدقائق التي تعاني الامتزاز . كذلك لابد أن تكون طاقات المستويات الخالية للدقائق أعلى من طاقة فيرمي للفلز .

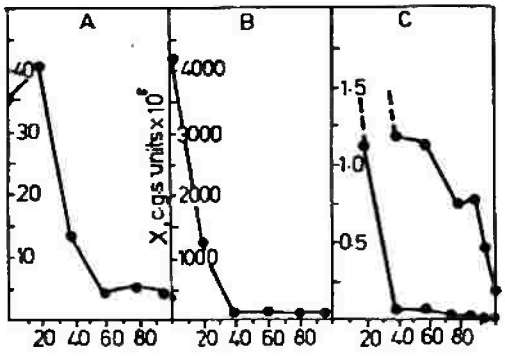
ويؤدي استمرار امتزاز الدقائق على سطح عامل مساعد فلزي فإنه يستوجب كون مستوى فيرمي للفلز منخفضًا، ووجود عدد من مستويات الطاقة للدقائق التي تعاني الامتزاز والمليئة بالالكترونات . ولابد أن تكون هذه المستويات قريبة من قمة مستوى فيرمي .

وتتكون روابط تساهمية قوية عندما يحدث تداخل قوى بين دوال الموجه الالكترونية **Electron Wave Functions** للعامل المساعد والدقائق التي تعاني الامتزاز عليه . ويصبح هذا التداخل والالتحام على أشده عند وجود مستويات من نوع **d** خالية بصورة كلية أو جزئية بالقرب من مستوى فيرمي . وتكون كثافة مستويات **d** أقصاها في فلزات النيكل والبلاديوم والبلاتين مما يشجع تكوين روابط تساهمية قوية مع هذه الفلزات .

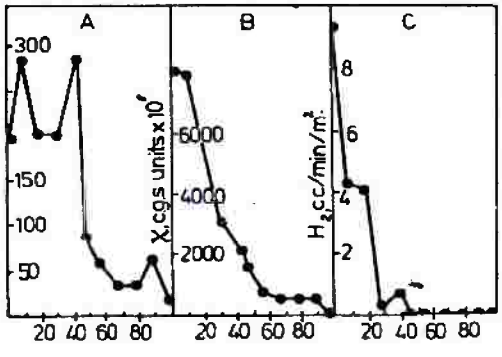
كما ان الارتباط القوى للمعقدات بسطح معين يقلل من الفعل المساعد لأن سطح العامل المساعد يصبح مغطي كليًا بالدقائق الممتزة، وإن سرعة التفاعل تتوقف عندئذ على سرع ابتزاز وتحرر نواتج التفاعل من السطح . والفعل المساعد الجيد يتطلب تكوين روابط معتدلة القوة على السطح، إذ أن التغير في مستوى فيرمي مع زيادة تغطية السطح بالدقائق الممتزة تحت هذه الظروف يسمح ببلوغ المنظومة إلى الحالة التي يتم فيها الامتزاز والابتزاز معًا بسرعة معقولة .

أهمية العامل الالكتروني في الفعل المساعد :

ويأتي الدليل التجريبي على أهمية العامل الالكتروني في الفعل المساعد من دراسة فعالية سلسلة من السبائك الثنائية التكوين . فقد درست المساحة السطحية والقابلية المغناطيسية والقدرة على هدرجة البنزين في الطور السائل عند ضغط **250** جو لسلسلة من سبائك النيكل مع النحاس كما في الشكل التالي .



(أ) خواص العوامل المساعدة من سبيكة النحاس في النيكل
A – السطح النووي
B – القابلية المغناطيسية
C – الفعالية لهدرجة البنزين .
يعبر X عن القابلية المغناطيسية



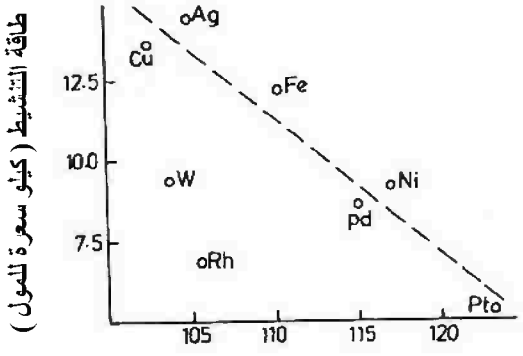
(ب) خواص العوامل المساعدة من سبيكة النحاس المحضرة باختزال الاكاسيد
A – السطح النوعي
B – القبلية المغناطيسية .
C – الفاعلية النوعية .

ونلاحظ تناقص المساحة السطحية للسبيكة بازدياد محتوى السبيكة من النحاس، وعندما احتوت السبيكة على **40 %** من النحاس قلت مساحتها السطحية إلى **40 %** من المساحة الأصلية للنيكل، كما وأن القابلية المغناطيسية هي الأخرى قد قلت بدرجة محسوسة عند بلوغ هذا التركيب .

أما الفعل المساعد في هدرجة البنزين فإنه هو الأخر أخذ بالتناقص حتى اختفت الفعالية كليًا عند تركيب **40 %** من النحاس في السبيكة . وتدل هذه النتائج على أن الفعل المساعد للنيكل يقل مع امتلاء الثقوب في حزمة **d** من قبل الكترونات التكافؤ للنحاس المضاف .

ولقد تمت دراسة التفاعل بين الأمونيا والديوتيريوم على الرقوق (الأغشية) الفلزية المحضرة بالتبخير لعدد من العناصر الفلزية . ودلت حركيات التفاعلات التي جرت على الرقوق على تقارب شديد لقيم عامل التردد **Frequency Factor** في معادلة السرعة باستثناء القيمة المستحصلة على رق التنجستن .

وكانت الاختلافات في فعاليات الفلزات ناجمة عن تباين قيم طاقات التنشيط التي تراوحت قيمها من **21** كيلو جول للمول على البلاتين إلى **57** كيلو جول للمول على الفضة . ولا يوجد ارتباط واضح بين طاقة التنشيط والتركيب البلوري، ولكن العلاقة بين قيم طاقة التنشيط للتفاعل ودوال الشغل كانت كما في الشكل التالي :



وهذا الشكل يبين العلاقة بين طاقة التنشيط ودالة الشغل للعوامل المساعدة في تفاعل تبادل الأمونيا بالديوتيرم ونلاحظ في هذا الشكل أن طاقة التنشيط كانت منخفضة بالنسبة للفلزات التي تمتاز بدوال شغل عالية باستثناء التنجستن والروديوم . وفسرت هذه العلاقة على أساس حدوث تفاعل التبادل بين الأمونيا والديوتيريوم من خلال تكوين أيونات الأمونيوم على السطح .

ويمكن دراسة أهمية العامل الالكتروني للأكاسيد في الفعل المساعد بطريقتين :

أولاً : دراسة تفاعل معين على سطح عدد من الأكاسيد . والتفاعل الذي يتم اختياره لهذا الغرض يجب أن يكون من النوع الذي تشمل الخطوة المقررة للسرعة فيه على انتقال الالكترونات .

ثانيًا : دراسة تفاعل معين على أوكسيد واحد ومن ثم تغيير فعالية الأوكسيد من خلال إدخال عيوب بلورية فيه، ومن ثم دراسة تغيرات الفعالية والخواص الكهربائية بعد إدخال تلك العيوب .

وتم تفسير تغيرات الفعالية للأكاسيد على اعتبار أن الخطوة المقررة للتفاعل تشتمل على تكوين معقد أيوني على سطح العامل المساعد . فإذا كان المعقد مشحوناً بشحنة سالبة فإن سرعة تكوينه لابد أن تبلغ أقصاها على الأكاسيد شبه الموصلة من النوع السالب .

ويجب أن تزداد السرعة من جراء دخول كاتيونات بتكافؤات عالية داخل الهيكل البلوري للأوكسيد وما يترتب على ذلك من زيادة عدد الالكترونات الحرة فيه . أما المعقد الموجب الشحنة فإنه يتكون بسرعة أكبر على الأكاسيد شبه الموصلة الموجهة .

هندسة سطح العامل المساعد والفعل المساعد :

تلعب هندسة سطح العامل المساعد دورًا مهمًا في الفعل المساعد وقد نادى العالم الكيميائي تايلر **Tyler** بفكرة المراكز الفعالة **Active Centers** كنتيجة لقناعته بعدم تجانس سطح العامل المساعد وتباين الفعل المساعد لذرات السطح .

والمراكز الفعالة تمثل تلك المواقع على سطح العامل المساعد التي تمتاز بفعالية مساعدة عالية . وتكون الذرات في هذه المراكز مرتبطة عادة ارتباطًا ضعيفًا بهيكل العامل المساعد، كما وتكون روابط التكافؤ لهذه القدرات غير مشبعة .

تمييز أنواع من العيوب البلورية على سطح العامل المساعد :

يمكن تمييز أنواع من العيوب البلورية على سطح العامل المساعد منها :

(1) الذرات التي تقع عند الحافات **Edge Atoms** والأركان **Corner Atoms** تكون أقل ارتباطًا بالهيكل البلوري من الذرات العادية للسطح .

(2) الذرات الواقعة عند السلالم **Steps** تمثل مواقع ضعيفة الارتباط بسطح العامل المساعد .

(3) الذرات التي تمثل مواقع الانخلاع **Dislocation** على سطح العامل المساعد تكون ضعيفة الارتباط بالسطح .

(4) وجود الشوائب على السطح يؤدي إلى ظهور مراكز متباينة القوة في ارتباطًا بالسطح .

(5) العامل المساعد المركب يشتمل على مراكز متباينة .

وهناك نوعان من المراكز على سطح الأكاسيد الفلزية . وتختلف مواقع أنيونات الأوكسجين في شدة ارتباطها عن مواقع كاتيونات الفلز .

دلائل المراكز الفعالة :

توجد دلائل كثيرة لدعم فكرة المراكز الفعالة منها :

أولاً : تقل حرارة الامتزاز عادة على سطح أية مادة صلبه مع ازدياد كمية الامتزاز على السطح . ويعتبر هذا دليلاً كافيًا على عدم تجانس المراكز السطحية وتباين قدرتها الامتزازية . فالامتزاز الذي يحدث على سطح معين خال من مادة ممتزة يكون شديدًا ومصحوبًا بتغير كبير في الحرارة .

أما الامتزاز التالي فإنه يحدث على سطح مغطي بصورة جزئية بالدقائق الممتزة ولذا فإنه يشتمل على تغير حراري أقل وأنه يحدث على مراكز أقل فعالية من المراكز التي يحدث عليهما الامتزاز أول الأمر .

ثانيًا : عند تعويض العامل المساعد إلى الحرارة فإنه يحدث تغير قليل في مساحته السطحية ومع ذلك فإن التغير في الفعل المساعد يكون كبيرًا وملحوظًا . فالحرارة المؤثرة في العامل المساعد تعمل على تغيير مساحات الشقوق والمسامات بالإضافة إلى تأثيراتها على مواقع الذرات والأيونات وتقليلها للعيوب البلورية على سطح العامل المساعد .

ثالثًا : عند إضافة كمية قليلة من مادة سمية إلى سطح عامل مساعد يحدث نقصان كبير في الفعل المساعد . والمعروف أن المادة السمية تعاني امتزازًا قويًا على المراكز الفعالة فتبطل عمل العامل المساعد، ومن الأمثلة على تسمم المراكز الفعالة للعامل المساعد السليكا – ألومنيا عند إضافة آثار من بعض القواعد العضوية كالكوينولين إليه .

ووجد أنه بطريقة ارتباط الجزيئات أو الدقائق الممتزة أو الناتجة من التفكك أهمية خاصة في الفعل المساعد، ويمكن توضيح هذه الفكرة بدلالة تفاعل تبادل الأوليفينات مع الديوتيريوم على سطح العامل المساعد من فلز النيكل .

$$C_2H_A + D_2 \rightleftharpoons C_2H_3D + HD$$

واقترحت ميكانيتان لتفسير حدوث هذا التفاعل :

(1) امتزاز جزيئة الأثيلين على ذرتين متجاورتين من سطح النيكل بعد انفتاح الرابطة المزدوجة في الأثيلين الممتز، ثم يحدث تفاعل مع ذرة ديوتيريوم ممتزة على السطح لتكوين ناتج أثيليني يشتمل على ذرة واحدة من الديوتيريوم C_2H_3D الذي يرتبط بذرة نيكل واحدة على السطح .

ويمكن للجزيئة الممتزة هذه أن تفقد ذرة هيدروجين بينما تبقى بقية الجزيئة المشتملة على الديوتيريوم مرتبطة بالسطح لتعيد الكرة ثانية وذلك بالتفاعل مع ذرة ديوتيريوم مجاورة وتكوين جزيئة أثيلين تشتمل على ذرتين من الديوتيريوم .

(2) والاحتمال الآخر هو ارتباط جزيئة الأثيلين بذرة واحدة من سطح النيكل كما في :

$$C_2H_4 \rightarrow \begin{matrix} CH_2 \\ || \\ CH \\ | \\ Ni \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ Ni \end{matrix}$$

ثم يحدث التبادل مع ذرة ديوتيروم ممتزة على النحو التالي :

$$\begin{matrix} CH_2 \\ || \\ CH \\ | \\ Ni \end{matrix} + \begin{matrix} D \\ | \\ Ni \end{matrix} \rightarrow CH_2 = CHD + 2Ni$$

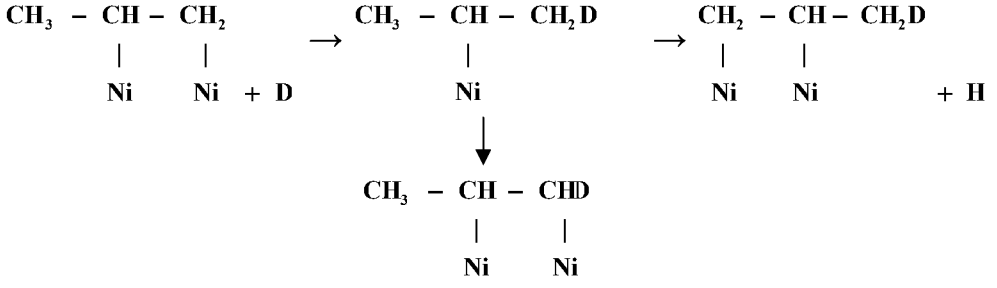
وهذا الاحتمال أضعف بكثير من الميكانيكية المقترحة الأولى .

ويمكن التحقق من صحة الميكانيكية الأولى من خلال عدم إمكان حدوث تبادل بين C_2H_4 و C_2D_4 في الظروف التي يتم عندها تبادل C_2H_4 مع D_2 . ويدل هذا على أن الهيدروكاربونات الناتجة وفق هذه الميكانيكية لا تجهز ذرات H

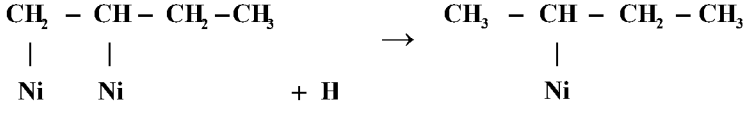
أو **D** . وقد دعمت هذه الحقيقة بالنتائج المستحصلة لهيدروكاربونات لها أوزان جزيئية عالية . وتوضح هذه النتائج :

(أ) بأن جمع ذرات الهيدروجين في مثل هذه الأوليفينات قادرة على التبادل مع الديوتيريوم، حيث لا يقتصر التبادل على الذرات المجاورة للرابطة المزدوجة .

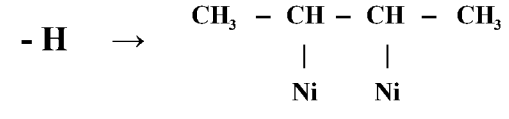
(ب) ويحدث انتقال للرابطة مصحوبًا بالتبادل فقط بوجود الهيدروجين . ويمكن توضيح ذلك مع البروبين :



ولذا فإن الجزيئة الناتجة المتحررة تكون إما **$CH_3CH = CHD$** أو **$CH_2DCH = CH_2$** . ويمكن زيادة توضيح مرحلة انتقال الرابطة المزدوجة بالاستعانة بميكانيكية امتزاز البيوتين، وذلك بإضافة وفقدان ذرة هيدروجين :



(الامتزاز للكربون 1)



(الامتزاز للكربون 2)

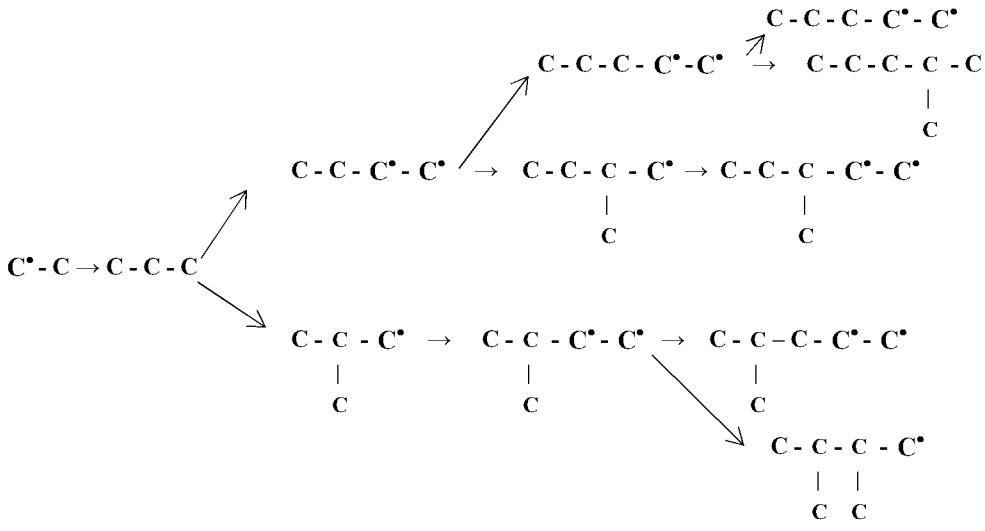
وترتبت أمور كثيرة ومهمة على هذه النتائج . حيث أن لبلورة النيكل تركيب مكعب مركزي الوجه طول ضلعه **3.5** انجستروم ويكون ارتباط ذرات

النيكل المتجاورة ببعد **2.47** انجستروم . فإذا كان البعد بين ذرتي الكـــاربون فـــي الأثيلين يساوي **1.54** انجستروم، وكانت الرابطة **Ni-C** مشابهة لما في كاربونيـــل النيكل أي **1.82** انجستروم فإن جزيئة الأثيلين الممتزة تلائم نفسها مع المسافة التي تفصل ذرتي النيكل المتجاورتين **Ni-Ni** على السطح مع حدوث تشوه طفيف فـــي الزاويـــة **Ni-C-C** عـــن قيمتهـــا $109^{O}.28$ فـــي الارتبـــاط الهرمـــي **Tetrahedral Bond** .

يتـــضح مـــن هـــذا أن امتـــزاز الهيـــدروكاربونات علـــى ذرتـــين متجـــاورتين مـــن ســـطح فلـــز يمكـــن أن يـــتم دون أن يكـــون مـــصحوبًا بتوتر محسوس على السطح وذلـــك إذا تراوحـــت المـــسافة بـــين كـــل ذرتـــين متجاورتين من **2.4** إلـــى **2.8** انجـــستروم . وتتحقـــق هـــذه الميكانيكيـــة علـــى ســـطوح النيكـــل والكوبالـــت والنحـــاس والبلاتـــين والبلاديـــوم ، ولـــذا فـــإن هـــذه الفلـــزات جميعهـــا تـــصلح كعوامـــل مـــساعدة لهدرجـــة الرابطـــة الأوليفينيـــة .

وعند إمرار مخلـــوط أول أوكـــسيد الكـــاربون مـــع الهيـــدروجين علـــى فلزات الكوبلت والحديد تنـــتج هيـــدروكاربونات وكحـــولات متنوعـــة بـــأوزان جزيئية متباينـــة . ولكـــن توزيـــع النتـــائج وحقيقـــة أن الأوليفينـــات المتكونـــة تشمل على روابط مزدوجة فـــي الموقـــع **1** و **2** تـــدل علـــى النمـــو التـــدريجي لسلسلة الهيـــدروكاربون نتيجـــة إضـــافة مجموعـــة $-CH_2$ أو **CHOH** إلـــى إحدى نهايتي السلسلة .

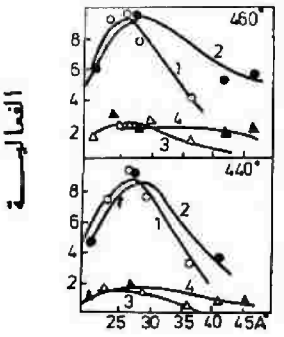
وترتبط المادة الوسطية الممتـــزة بالـــسطح مـــن نقطتـــين، والمتطلبـــات الهندسية لهذا الامتـــزاز شـــبيهة بتلـــك المتعلقـــة بـــامتزاز الأثيلـــين . وتعـــرف هـــذه التفـــاعلات بعمليـــة فيـــشر – تـــرويش **Fischer-Tropsch Process** ويبين الشكل التالي بعض تفاعلات فيشر – ترويش .



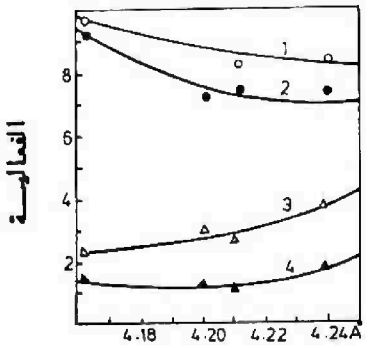
مخطط يبين تكاثر سلاسل الهيدروكاربون في تفاعلات وصناعة فيشر–تروبش . والاضافة قد تكون الي ذرات الكاربون المؤشرة فقط

قام بعض الباحثين بتحضير نماذج مختلفة من العامل المساعد أوكسيد المغنسيوم، وعينوا الحجوم البلورية لها وتمكنوا من تقدير ثوابتها البلورية مستعملين الأشعة السينية في الدراسة . كما درسوا بعد ذلك فعالية هذه النماذج بالنسبة لتفاعل تحويل البيوتانول في درجات الحرارة من **400** إلى **460** مئوية إلى بيوتير ألديهايد وذلك بإزالة الهيدروجين من الكحول، ومن ثم تحويل الألديهايد إلى بيوتيلين بإزالة الماء .

ويلاحظ في الشكل التالي تأثير الحجم البلوري للعامل المساعد على الفعل المساعد . ويبين الشكل أن التفاعل المشتمل على إزالة الهيدروجين يفضل على الهيكل البلوري المضغوط، أما إزالة الماء فتتم بصورة أفضل وأسرع على هيكل لوري فتمدد، وتزداد حدة التفاعل مع ارتفاع درجة الحرارة .



(أ) الفاعلية مقابل الحجم البلوري
(1) ، (2) ازالة الهيدروجين ،
(3) ، (4) ازالة الماء



(ب) الفاعلية مقابل البعد البلوري لنماذج أخري
(1) ، (2) ازالة الهيدروجين ،
(3) ، (4) ازالة الماء

وتدل هذه النتائج على أن ذرتي الهيدروجين المزالتين في تفاعل إزالة الهيدروجين من البيوتانول لابد أن تكون أقرب لبعضهما البعض من ذرة الهيدروجين ومجموعة الهيدروكسيل المزالتين في تفاعل إزالة الماء من الألديهايد .

وفسرت هذه النتيجة بأن تفاعل إزالة الهيدروجين يتطلب الهيكل البلوري المضغوط . كما ان الحجم البلوري المناسب هو حصيلة عاملين متضاربين، وكلما قل الحجم البلوري زادت المساحة السطحية بالنسبة لوحدة الوزن . وعندما يصبح الحجم متناهيًا في الصغر فإن قوى الترابط لذرات السطح تتغير إلى حد تسبب عندها نقصانًا ملحوظًا في فعالية المراكز الفعالة .