

الباب السابع

أمثلة على تفاعلات الامتزاز والحفز

obekandl.com

الباب السابع

" أمثلة على تفاعلات الامتزاز والحفز "

أولاً : تفاعلات تبادل الهيدروكربونات المشبعة مع الديوتيريوم :

الهيدروكربونات المشبعة **Saturated Hydrocarbons** تشتمل على الكبرونات في روابط من نوع يسمى سيجما (σ) ، ولذا فإن امتزاز هذه الهيدروكربونات على سطوح المواد الصلبة لا بد أن يكون مصحوباً بالتفكك .

والهيدروكربونات التي تضم أكثر من ذرة كربون فإنها تعاني امتزازاً على السطوح مصحوباً بانكسار أما الروابط بين الكربون والهيدروجين أو بين ذرتي كربون متجاورتين، وقد تحدث الحالتان معاً .

ولقد عرفت ميكانيكيتان لامتزاز الهيدروكربونات يمكن توضيحهما بالاستعانة بامتزاز الميثان :



والميكانيكية (b) تتطلب ذرات هيدروجين ممتزة على السطح . وتتولد مثل هذه الذرات الممتزة من الامتزاز وفق الميكانيكية (a) التي تشتمل على امتزاز الميثان على سطح نظيف خال من الدقائق الممتزة . وقد تنتج ذرات الهيدروجين الممتزة اللازمة للميكانيكية (b) من امتزاز الهيدروجين الجزيئي في حالة توفره في الحالة الغازية .

وعندما يشتمل الهيدروكربون المشبع على نوعين أو أكثر من رابطة الكربون إلى الهيدروجين فإن السؤال الذي يتبادر إلى الذهن هو :

أي من هذه الروابط سيتعرض إلى الانكسار في عملية الامتزاز . والواقع أن الإجابة على هذا السؤال ليست سهلة .

فالرابطة بين الكربون الثانوي إلى الهيدروجين أكثر استعدادًا للانكسار عند امتزاز البروبان على السطوح من الكربون الأولي، كما وأن الامتزاز المصحوب بتفكك الرابطة الأولية ممكن أيضًا، وفيما يلي بعض الأمثلة على امتزاز الإيثان والبروبان وتراكيب الحالة الممتزة كما بالجدول التالي :

الهيدروكربون	تركيب الحالة الممتزة	الاسم
C ₂ H ₆	CH ₃ - CH ₂ *	الامتزاز الأحادي للإيثان
C ₂ H ₆	CH ₃ - CH **	الامتزاز الثنائي للإيثان (1 , 1)
C ₃ H ₈	CH ₃ - CH - CH ₃ *	الامتزاز الأحادي للبروبان (2)

وهناك بعض الشك فيما إذا كان جذر الهيدروكربون المتكون عند امتزاز الإيثان أول الأمر هو جذر الإيثيل، وإن بإمكان مثل هذا الجذر فقدان هيدروجين آخر لتكوين الإيثان على موقعين (1 , 2) .

وبمعنى آخر أي تكوين أثيلين ممتز، على السطوح الفلزية حتى في درجات الحرارة التي تقل عن تلك التي يقترب فيها الثبات التيرموديناميكي للأثيلين إلى ثبات الإيثان وعلى أي حال، فإن الامتزاز المصحوب بالتفكك على بعض الفلزات التنجستين والنيكل سيستمر حتى يتكون الميثان في نهاية الأمر كما في :



ولقد تمت دراسة امتزاز وتفكك الميثان والإيثان على سلسلة من الرقوق الفلزية، وكان الإيثان دوماً أكثر قدرة واستعداد على الامتزاز من الميثان . وكان الامتزاز على رقوق الفلزات Pd ، Rh ، W ، Mo ، Cr ، Ta ، Ti قليلاً، وإن تزايد الامتزاز مع ارتفاع درجة الحرارة كان قليلاً أيضاً .

والتنجستن أبدى قدرة أكبر على الامتزاز، ولكن مقدار الامتزاز كان أقل بكثير من المقدار اللازم لتغطية عموم السطح، وتدل هذه النتيجة على التناقص السريع لحرارة الامتزاز، وعلى التزايد الكبير لطاقة التنشيط، مع زيادة تغطية السطح بالمادة الممتزة .

والتنجستن يمتز الميثان بسرعة في درجة الصفر المئوي، ولكن تفكك الغاز على سطح الفلز لا يتم إلا في درجات الحرارة التي تزيد على 60 مئوية . أما الامتزاز المصحوب بالتفكك على رقوق الحديد والنيكل فإنه يصبح ملحوظاً فقط في درجات الحرارة التي تزيد على 170 و 140 مئوية على التوالي .

ويتم امتزاز الإيثان على التنجستن والنيكل في درجة الصفر المئوي مع حدوث بعض التفكك، أما على سطح الحديد فإن امتزاز الإيثان يصبح محسوساً في درجات الحرارة التي تزيد على 77^o مئوية، ومع ذلك فإن مقدار التفكك يكون ضئيلاً .

كما ان فعالية الامتزاز العالية للإيثان ترجع بصورة جزئية إلى طاقة تفكك رابطة الكربون مع الهيدروجين التي تقل بحوالي (5) كيلو سعرات للمول الواحد عما في الميثان . والفعالية العالية لفلز التنجستن في امتزاز الهيدروكربونات موازية عموماً مع فعالية العنصر لامتزاز الغازات الأخرى .

أما التناقص السريع لحرارة الامتزاز على التنجستن فإنه ينجم عن وجود إعاقة تركيبية في عملية الامتزاز على المواقع المجاورة لتلك التي تغطي بالغاز أول الأمر . أما الخطوة المقررة لسرعة تفكك الهيدروكربون على سطح الفلز فإنها لا بد أن تشمل على تفكك جذر الهيدروكربون المتكون على السطح أول الأمر .

وقد وجد أن طاقة تنشيط الامتزاز المصحوب بالتفكك على رقوق التنجستن والنيكل تبلغ 16 و 19.5 كيلو سعر للمول على التوالي في حين كانت قيمة عامل

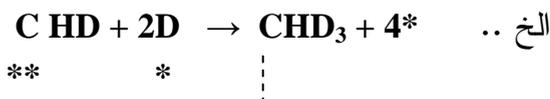
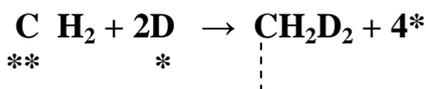
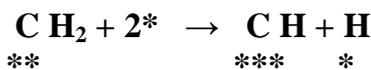
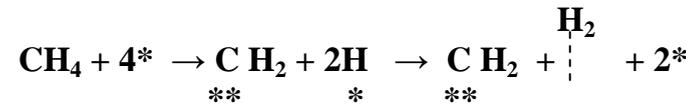
التردد **Frequency Factor** للفليزين في حدود 5×10^{21} جزيئة على السنتمتر المربع في الثانية . وكانت طاقة تنشيط امتزاز الإيثان على مسحوق الحديد 20 كيلو سعر للمول وعلى مسحوق الحديد المرقى بـ K_2O في حدود 25 كيلو سعر للمول .

وأدت زيادة كمية K_2O في مسحوق الحديد إلى زيادة قدرة الفلز على أداء تفاعل إزالة الهيدروجين من الهيدروكربون وزيادة معدل عدد ذرات الهيدروجين الباقية على السطح مع الهيدروكربون الممتز .

ولقد درست تفاعلات تبادل الهيدروكربونات الممتازة على الرقوق الفلزية مع الديوتيريوم الجزيئي المضاف من الحالة الغازية، واقترحت الميكانيكية التالية لتكوين الناتج الأول للتبادل CH_3D :



أما النواتج الأخرى لتفاعل التبادل فإنها تتكون من خلال عمليات تبادل مضاعفة تشتمل في الغالب على جذر المثيلين **Methylene Radical** التي تضم ذرات هيدروجين لها قدرة كبيرة على التبادل مع الديوتيريوم كما في :



وتسبب زيادة نسبة ضغط الديوتيريوم إلى ضغط الميثان زيادة في كمية CD_4 الناتج قياساً بكميات CHD_3 و CH_2D_2 وذلك بسبب زيادة فرصة تكوين ذرات هيدروجين ممتزة على السطح . وتدل نتائج حركيات تفاعل التبادل على أن عملية التبادل تجري على فلز التنجستن بطاقة تنشيط وعامل تردد منخفض قياساً بالفلزات الأخرى .

ويحدث تفاعل التبادل للإيثان بدرجة حرارة تقل بحوالي 40° عما للميثان . ويبين الجدول التالي قيم طاقة التنشيط وعامل التردد بالنسبة لتفاعل تبادل الإيثان مع الديوتيريوم على مجموعة من الرقوق الفلزية .

log at $150^\circ C$	log A	طاقة التنشيط (كيلو سعر للمول)	المدى الحراري ($^\circ C$)	الفلز
19.5	23.7	8.2	-80 - (- 29)	W
17.9	21.5	7.0	-50 - 0	Mo
17.8	21.9	7.8	-44 - 0	Ta
15.6	23.5	15.4	158 - 192	Zr
16.2	23.4	23.4	149 - 215	Cr
16.1	26.8	20.7	102 - 260	V
14.5	23.8	18.0	162 - 195	Ni
15.9	22.3	12.5	134 - 192	Pt
14.8	25.8	21.4	145 - 207	Pd
18.0	24.0	11.7	0 - 70	Rh

حيث A عامل التردد ويعبر عنه بعدد الجزيئات في السنتمتر المربع في الثانية . ويلاحظ من معلومات هذا الجدول أن طاقات التنشيط لتفاعل التبادل منخفضة على رقوق فلزات W ، Mo ، Ta لأن طاقات تنشيط الامتزاز على هذه

الفلزات هي الأخرى منخفضة والفلزات الثلاثة هذه تمتاز بتركيب مكعب مركزي الجسم . ويبين الجدول التالي النواتج المختلفة لتفاعل تبادل الإيثان مع الديوتيريوم على مجموعة من الفلزات .

النسبة المئوية لمكونات ناتج التبادل					C ₂ H ₅ D	الفلز
C ₂ D ₆	C ₂ HD ₅	C ₂ H ₂ D ₄	C ₂ H ₃ D ₃	C ₂ H ₄ D ₂		
0.6	0.9	2.0	5.2	12.2	79.1	W
0.0	0.0	0.7	3.0	14.1	82.2	Mo
0.0	0.0	0.6	3.1	15.0	81.3	Ta
14.1	7.0	4.3	5.1	17.1	52.4	Zr
15.0	7.2	6.0	6.6	18.0	47.2	Cr
16.2	7.5	5.1	5.7	19.2	46.3	V
30.3	10.1	5.1	4.0	10.1	40.4	Ni
25.5	15.3	10.2	12.2	17.3	19.4	Pt
51.5	18.8	10.9	7.9	5.9	5.0	Pd
63.8	17.1	7.1	4.3	2.9	4.8	Rh
63.2	21.0	10.5	5.3	-	-	Co

ويتبادل البروبان مع الديوتيريوم بقدرة وكفاءة أعلى مما للميثان والإيثان على السطوح المختلفة . وقد وجد أن طاقة تنشيط تفاعل تبادل البروبان مع الديوتيريوم على العامل المساعد النيكل كيزل كوهلر في حدود (19) كيلو سعر للمول، كما وكانت سرعة التفاعل كما في العلاقة :

$$\text{السرعة} = k [C_3H_8]^{0.62} [D_2]^{-0.76}$$

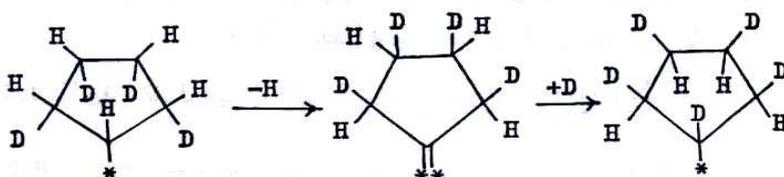
أي أن زيادة ضغط الديوتيريوم يسبب نقصاناً في سرعة التبادل . ويبين الجدول التالي النتائج التي تم الحصول عليها لحركيات تفاعل تبادل البروبان مع الديوتيريوم على رقوق أربعة فلزات :

الفلز	المدى الحراري °C	طاقة التنشيط (كيلو سعره للمول)	log A	log (السرعة) at - 20 °C
W	-82 - (-24)	9.0	21.7	14.1
Rh	-25 - (-16)	13.3	25.0	13.5
Ni	-47 - 0	10.4	21.7	12.7
Pd	146 - 185	23.7	26.0	5.6

وقد عبر عن كل من A والسرعة بدلالة عدد الجزيئات في السنتمتر المربع في الثانية الواحدة . كما وأن ميكانيكية تفاعل التبادل مشابهة لما في الإيثان مع وجود فارق واحد هو وجود حالتين مختلفتين لجذر البروبيل الممتازة . ويبين الجدول التالي النواتج المختلفة لتفاعل التبادل مع البروبان على رقي فلزي Rh و Pd . ويتبادل البيوثان مع الديوتيريوم على شريط البلاتين المبلتن بطاقة تنشيط تقل مع ارتفاع درجة الحرارة من 26 إلى 95 مئوية .

تركيب مكونات التبادل								الفلز	درجة الحرارة
d ₈	d ₇	d ₆	d ₅	d ₄	d ₃	d ₂	d ₁		
27.6	23.1	13.3	5.0	7.5	10.0	7.5	6.0	Rh	-24°C
80.5	12.5	3.5	1.0	0.5	0.4	0.6	1.0	Pd	146
81	12	4	1.0	< 0.7	1.0	1.0	-	Pd	185

والسايكلوبنتان Cyclopentane يعاني امتزازًا على السطوح الفلزية على هيئة جذر السايكلوبنتيل Cyclopentyl Radical ، ويحدث التبادل مع الديوتيريوم عندئذ بميكانيكية مشابهة لما في الإيثان، وأن نقطة اتصال الجذر بالسطح تساعد على حركة الحلقة . ويمكن مبادلة خمس من ذرات الهيدروجين في جذر السايكلوبنتيل بذرات الديوتيريوم وفق الخطوات الآتية :



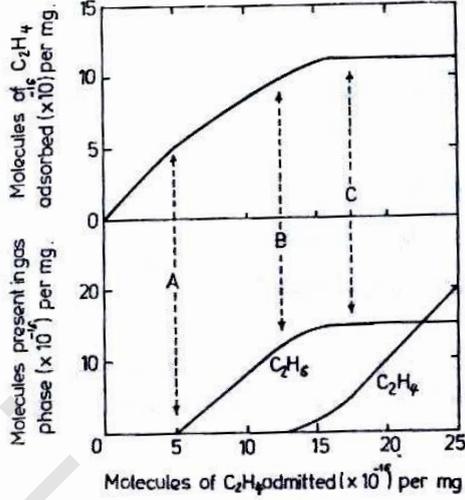
ويحتاج تبادل بقية ذرات الهيدروجين في جذر السايكلوبنتيل إلى طاقة تنشيط أعلى بحوالي 8 كيلو سعرات للمول . ويجري تفاعل التبادل بالنسبة للسايكلوهيكسان بأسلوب مشابه لتبادل السايكلوبنتان .

وقد وجد أن رتبة التفاعل بالنسبة للسايكلوهيكسان على فلزي Mo و Pd تكون (1.0) و (0.9) على التوالي، أما بالنسبة للديوتيريوم فتكون الرتبة (-0.6) و (-1.0) على التوالي . وقد أظهر التجسستن والموليدنرم فعالية أكبر من امتزاز السايكلوهيكسان وفي تفاعل التبادل مع الديوتيريوم .

ثانياً - هدرجة الأوليفينات Hydrogenation of Olefins :

هناك دراسات كثيرة تخص امتزاز الأثيلين على الرقوق الفلزية وعلى المساحيق والمواد الصلبة المختلفة . فالأثيلين يعاني امتزازاً سريعاً على رق النيكل ويختفي الغاز المضاف من الحالة الغازية تاركاً ضغطاً صغيراً في حدود 10^{-3} تور ، وهذا واضح في الشكل التالي لغاية بلوغ الحد A .

كما ان كمية الامتزاز المناظرة لهذا الحد تقدر بحوالي 25% من الطبقة الجزيئية الكاملة . والإضافات التالية للأثيلين المضاف تعرضت إلى الاختفاء التام ولكن العملية كانت مصحوبة بانبعثات غاز الإيثان . والمرحلة التي استمر فيها انبعثات الإيثان عقب امتزاز الأثيلين محصورة في المدى من A إلى B في الشكل التالي .



الامتزاز الكيميائي للأثيلين على رقائق النيكل

وامتزاز الأثيلين عقب تجاوز الحد **B** ولغاية بلوغ الحد **C** كان يتم بسرعة بحيث أن امتزاز جزيئة الأثيلين كان مصحوبًا بامتزاز جزيئة إيثنان . وأصبح امتزاز الأثيلين على رقائق النيكل بطيئًا جدًا عقب تجاوز الحد **C** .

وافتراض أن امتزاز الأثيلين يتم على سطح الفلزات مصحوبًا بالتفكك وفق الميكانيكية :



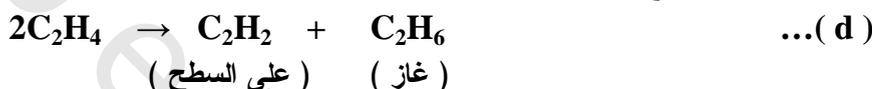
ويعتبر معقد السطح C_2H_2 المتكون بقية استيلينية، وهذا التفاعل كان يجري في المراحل الأولى من الامتزاز لغاية بلوغ الحد **A** . والتفاعل الذي كان يتم عقب تجاوز الحد **A** يشتمل أما على تفاعل الأثيلين من الحالة الغازية مع الهيدروجين الممتز على السطح كما في :



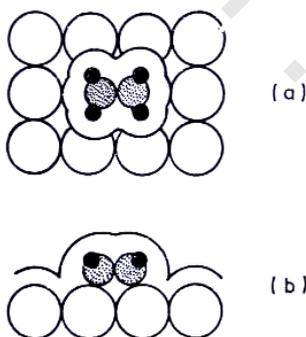
أو تفاعل معقد السطح مع الهيدروجين الممتز لتكوين الإيثان وفق المعادلة :



وبذا تتحرر مواقع امتزاز تستعمل في امتزاز كميات أخرى من الأثيلين .
وقد وجد أن التفاعل (b) يجري بسرعة كبيرة والتفاعل (c) ببطء شديد على رقوق النيكل . والتفاعل من نوع (c) كان ملحوظاً عند استبدال النيكل بالبلاديوم .
والعملية التي حدثت عند بلوغ النقطة B تشتمل على :



وتسمى الخطوة (d) بتفاعل الهدرجة الذاتية **Self Hydrogenation Reaction** . ولا تحدث مثل هذه الخطوة عند امتزاز الأثيلين على رق النيكل في درجة (78 -) مئوية . كما وأن هذه الخطوة تكون صغيرة على البلاديوم في مثل هذه الدرجة الحرارية حيث يبقى معظم الأثيلين الممتز على ارتباط بالسطح بدون تفكك، ولكن مع انكسار رابطة باي (π) وتكوين رابطتين للكربون مع ذرتي فلز كما هو ظاهر في الشكل التالي .



امتزاز الأثيلين على المستوي البلوري (110) للنيكل

(a) لشكل عند النظر الي السطح من الأعلى

(b) شكل جانبي لذرات النيكل وهي تمتز الأثيلين

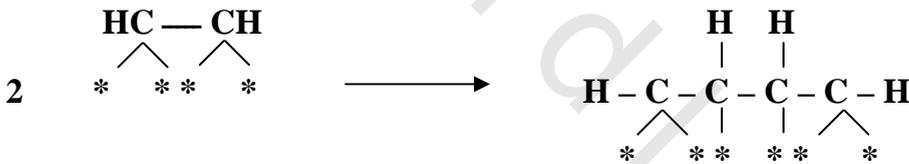
ويمكن للسطح المغطي بالبقايا الاستيلينية المعقدات الناتجة من امتزاز وتفكك الأثيلين على السطوح الفلزية أن تتفاعل مع الهيدروجين المضاف لتكوين الإيثان وفق المعادلة :



وقد لوحظ مثل هذا التفاعل على رقوق البلاديوم في درجة الصفر المئوي، كما ولوحظ ببطء أشد على النيكل في درجة الحرارة العادية . وتبدى البقايا الأستيلينية استعداداً للتبلر وتكوين هيدروكربونات مبلمرة كما في :



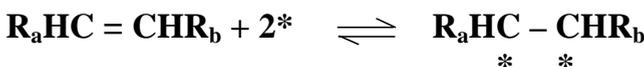
أو بموجب المعادلة :



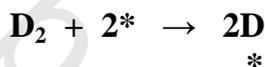
وتدل المعلومات المتوفرة بأن امتزاز الأثيلين على سطوح المواد الصلبة يتم بإحدى أو كلتا الصيغتين التاليتين :



وامتزاز الأوليفينات الأخرى يكون كذلك . مثل الأوليفين $\text{R}_a\text{HC} = \text{CHR}_b$ الذي يعاني امتزازاً على السطوح بالشكل التالي :



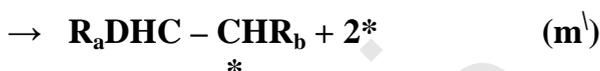
ويمكن لمعدقات السطح الناجمة عن امتزاز الأوليفينات المساهمة في تفاعل التبادل مع الديوتيريوم لتكوين نواتج تحتوي على نسب مختلفة من الديوتيريوم، فإذا أضيف الديوتيريوم D_2 إلى السطح المغطي بالأوليفين الممتز فإنه يعاني امتزازاً على السطح :



ويساهم الديوتيريوم الممتز في إحداث نوعين من العمليات :

1- إضافة ذرة ديوتيريوم واحدة إلى الأوليفين الممتز وتكوين جذر الألكيل الممتز الذي يمثل حالة الهدرجة الذاتية .

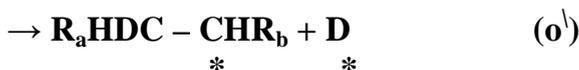
2- إضافة ذرتي ديوتيريوم إلى الأوليفين الممتز وتكوين بارافينات تشتمل على ذرات ديوتيريوم التي سرعان ما تنطلق إلى الحالة الغازية . تسمى هذه الإضافة بميكانيكية الإضافة المباشرة **Direct Addition Mechanism** . وتعتبر المعادلات التالية عن نوعي الإضافة المذكورتين في (1) و (2) .



وكذلك :



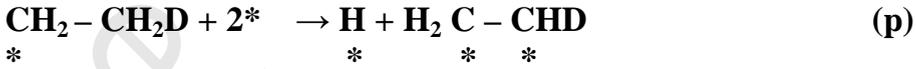
وتكتب بعض هذه العلاقات أيضاً بالشكل التالي :



ولابد من دراسة هذه الخطوات بالنسبة لتفاعلات تبادل الأثيلين مع الديوتيريوم ، والاحتمالات المتوقعة كثيرة منها :

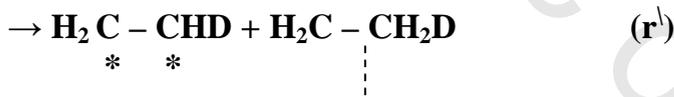
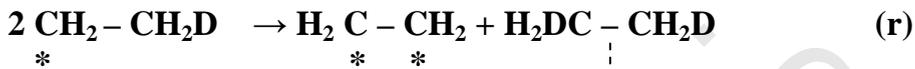
1- الاحتمال الأول :

ويشتمل على إمكان حدوث معكوس الخطوات (m) ، (m¹) ، (o) و (o¹) كما في :



2- الاحتمال الثاني :

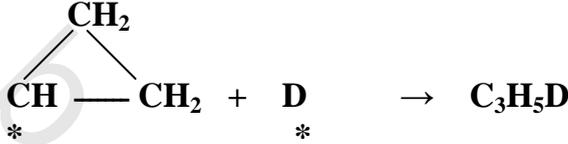
ويشتمل على تحول الجذور المتمزة نفسها إلى إيثنان ديوتيري Deuterated Ethane ممتز على السطح وفق العلاقة :



وهذا الاحتمال صغير في حالة تبادل الأثيلين مع الديوتيريوم .

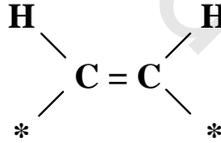
3- الاحتمال الثالث :

قد يحدث تفاعل بين جذر الأثيل الممتز مع ذرة أو جزيئة ديوتيريوم ممتزة لتكوين الإيثن .



ثالثاً - هدرجة الأستيلين والمركبات الأستيلينية :

لقد وجد أن امتزاز الأستيلين على العامل المساعد النيكل يؤدي إلى تكوين الأثيلين في عملية هدرجة ذاتية على سطح العامل المساعد . وتدل الدراسات الطيفية لامتنزاز الأستيلين على العوامل المساعدة على حدوث الامتنزاز الجزيئي من خلال انفتاح رابطة باي (π) الأولى وتكوين رابطتين مع موقعين على سطح العامل المساعد في تركيب شبيهه بالأثيلين كما في :



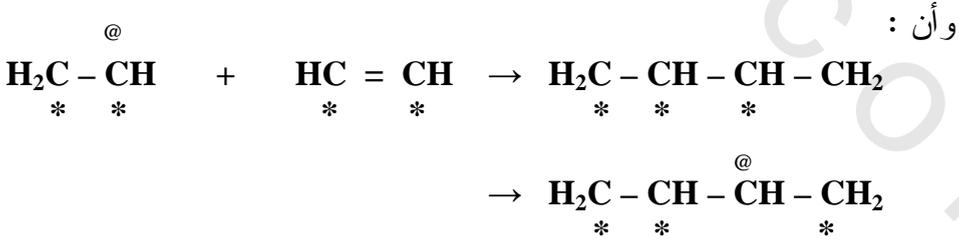
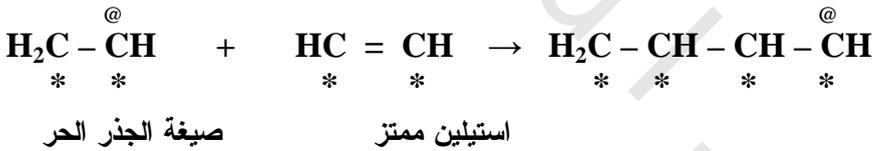
كما وأمكن تمييز جذر الأثيل على السطح في بعض الحالات . كما وحصلت حالات تسم على بعض السطوح نتيجة الامتنزاز الشديد وتكوين بعض البقايا الكربونية .

والمتوقع أن تكون حرارة امتزاز الأستيلين أو مشتقاته أكبر من حرارة امتزاز الأوليفين المناظر بحوالي ستة كيلو سعرات للمول الواحد . وهذا الفرق في حرارة الامتنزاز يلعب دوراً في اختلاف نواتج تفاعل الهدرجة والتبادل في الحالتين .

حيث إن عدم التشبع للحالة المتميزة عند امتزاز الأستيلين على السطوح يساعد على حدوث تفاعل البلمرة أثناء هدرجة الأستيلين . ويلعب جذر الفينيل الممتز **Adsorbed Vinyl Radical** دوراً في عملية البلمرة، ويمكن لهذا الجذر الوجود بصيغتين : الصيغة العادية وبصيغة الجذر الحر **Free Redical State** كما في :



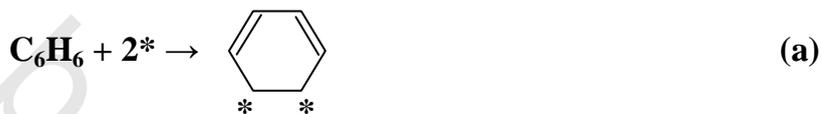
ويعتمد توافر صيغة معينة من الصيغتين على الرابطة التي ستعاني الانكسار بعد الهجوم من قبل ذرة الهيدروجين ، هل ستكون رابطة الكربون إلى ذرة السطح (ذو فلز مثلاً) أم رابطة باي . إن صيغة الجذر الحر تساعد على إثارة عملية البلمرة الفتيالية **Vinyl Polymerization** والتي تكون فيها جزيئات الأستيلين المتمزة الوحدات الأولية الأحادية للبلمرة :



رابعاً - هدرجة المركبات الأروماتية :

تبين من دراسات الامتزاز للمركبات الأروماتية قليلة قياساً بتلك التي تخص المركبات الأليفاتية . والمتفق عليه أن امتزاز المركبات الأروماتية على السطوح

• **Resonance Energies** يكون مصحوبًا بفقدان هذه المركبات لطاقت رنينها
ولقد لوحظت صيغتان لامتماز البنزين على السطوح الفلزية كما في :

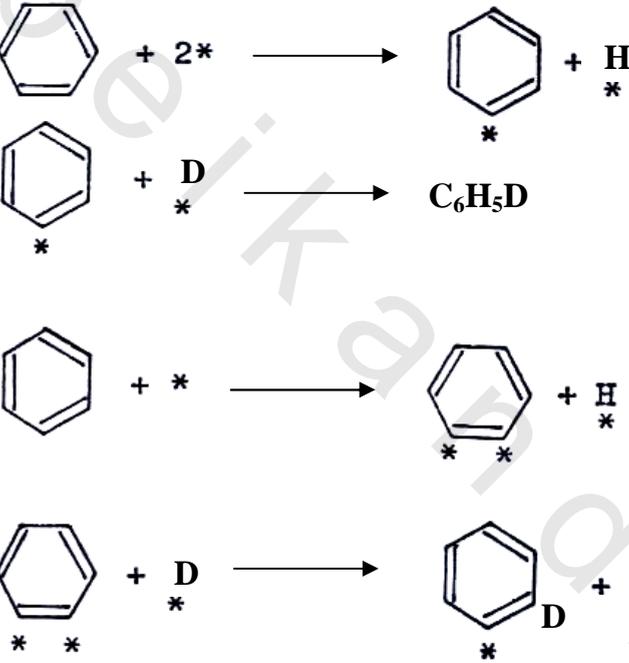


وكأن امتزاز البنزين على رقوق فلزات النيكل والبلاتين والحديد مصحوبًا بانبعث الهيدروجين . كما ولوحظ حدوث تفاعل التبادل مع الديوتيريوم على هذه السطوح الفلزية . والامتزاز كما في الصيغة (b) تكشفه صعوبات تركيبية وهندسية نظرًا لحاجة الجزيئة الممتزة إلى ستة مواقع متجاورة وعلى أبعاد معينة .

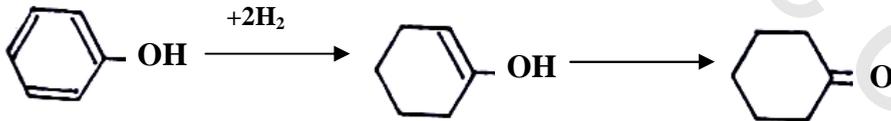
ولا تتوفر مثل هذه المواقع الصالحة لامتماز البنزين وفق الصيغة (b) إلا على بعض المستويات البلورية وبصورة خاصة المستوى البلوري (111) وبصورة أقل المستوى البلوري (110) . وتدل نتائج تفاعل التبادل بين البنزين الممتز والديوتيريوم على تكوين نواتج ديوتيرية مختلفة كما في الجدول التالي :

النسبة المئوية للتراكيب						درجة الحرارة المئوية	الفلز
CD ₆	C ₆ HD ₅	C ₆ H ₂ D ₄	C ₆ H ₃ D ₃	C ₆ H ₄ D ₂	C ₆ H ₅ D		
6.1	3.5	3.8	7.1	17.7	61.8	29.5	Pd
2.3	2.0	2.3	2.8	13.0	77.6	-43.5	Pt
3.7	2.5	2.5	3.5	17.0	71.2	71.2	Ag

ويلاحظ في هذه النتائج أن نواتج التبادل المشتتة على عدد كبير من ذرات الديوتيريوم قليلة. واقترحت الميكانيكية التالية لتفاعل التبادل بين البنزين الممتزة والديوتيريوم، والميكانيكية المناظرة لتلك التي وضعت لتبادل الإيثان مع الديوتيريوم :



هدرجة الفينولات على السطوح الفلزية وفق الميكانيكية التالية :



أما هدرجة النفثالين على السطوح فإنها تسير وفق الميكانيكية :



خامساً : هدرجة المجاميع غير المشبعة :

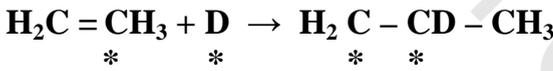
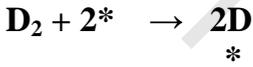
هناك طريقتان لسير تفاعل هدرجة الكيتونات وهما :

1- إضافة الهيدروجين إلى الرابطة المزدوجة التي تربط الكربون بالأوكسجين والتي تؤدي إلى تكوين الكحول الثانوي .

2- هدرجة مجموعة الهيدروكسيل مع تكوين الهيدروكربون المناظر والماء .

وتبين المعادلات التالية تفاعل التبادل بين الكيتون الممتز والديوتيريوم على

السطوح الفلزية .



وهناك صعوبة في اختزال مجموعة الكربوكسيل (-COOH)

باستعمال العوامل المساعدة . حيث لوحظ أنه عند اختزال حامض الخليك بوجود

البلاتين بدرجة 200 وضغط 290 جو يتكون مزيج من الإيثانول بنسبة 43 %

وأسيئات الإيثيل بنسبة 30% ومواد أخرى . ويعزي تكون أسيئات

الأثيل إلى تفاعل الإيثانول مع حامض الخليك غير المتفاعل .

أما الاختزال مجموعة النترو المرتبطة بنظام اليفاتي أو أروماتي

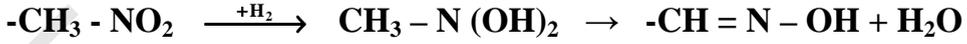
فإنه يتم بسهولة الهيدروجين على سطوح العوامل المساعدة كالنيكل

والحديد، وأن التفاعل باعث لكمية كبيرة من الحرارة، ولا بد من

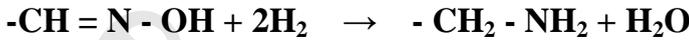
إزالة الحرارة الفائضة منعاً لارتفاع درجة الحرارة والعواقب

المرتبة عليه .

وينتج من اختزال مركبات النترو الأروماتية الأمينات المناظرة ، كما وأن مركبات النترو الثنائية والثلاثية تعطي أمينات ثنائية وثلاثية . كما وجرى اختزال مجموعة النترو إلى أوكزيم كما يلي :



ويتفاعل الأوكزيم مع مولين من الهيدروجين كما في :



وقد يعاني الأوكزيم تفاعلات جانبية أخرى .

سادساً : تفاعلات فيشر – ترويش :

إن الجزيئات التي كانت تعاني الاختزال في تفاعلات الهدرجة السابقة تعطي نواتج تشتمل على نفس العدد من ذرات الكربون باستثناء حالة هدرجة الأستيلين ومشتقاته التي اشتملت على تفاعلات بلمرة وتكوين نواتج تحتوي على ذرات كربون أكثر من المواد المتفاعلة .

والموضوع الحالي يعالج نظاماً يشتمل على تفاعلات بلمرة تجري بسهولة أكثر مما في حالة الأستيلين . ويشتمل النظام على امتزاز الهيدروجين وأحادي أكسيد الكربون على بعض العوامل المساعدة مكوناً مواداً على السطح لا تلبث أن تعاني تفاعلات بلمرة . ويعرف مجموع هذه التفاعلات بتفاعلات فيشر – ترويش

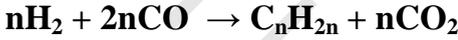
. Fisher-Tropsch Synthesis

والنواتج الواضحة للتفاعل المشتمل على العامل المساعد متنوعة منها الميثانول والميثان، وقد يكون أيضاً الفورمالدهيد . والأكاسيد المستخدمة كعوامل مساعدة تساعد على تكوين الميثانول بكفاءة عالية . كما وأن تكوين الميثان يتم بكفاءة أعلى عند استخدام الفلزات كعوامل مساعدة .

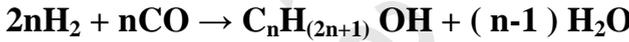
وتعتبر المعادلات التالية عن التفاعلات المختلفة التي تحدث على سطوح العوامل المساعدة باستخدام الهيدروجين وأول أكسيد الكربون، كما أن تكوين الهيدروكربونات المشبعة يتفق مع المعادلتين :



وبالنسبة للأوليفينات :



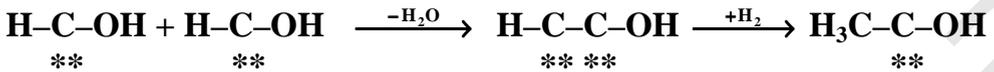
أما بالنسبة لتكوين الكحولات، فإن :



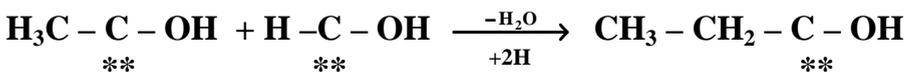
ولقد تبين إن كافة هذه التفاعلات طارد للحرارة . والفلزات النشطة في تفاعلات فيشر - ترويش هي الحديد والكوبلت والنيكل والروثيوم، وكان النيكل أقل هذه الفلزات كفاءة . ويعتقد أن امتزاز أول أكسيد الكربون والهيدروجين على سطح العامل المساعد ينتج عنه تكوين معقد السطح : $H - C - OH$

**

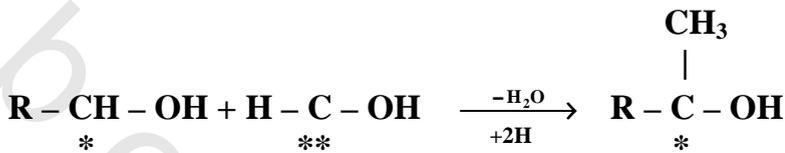
وينمو المعقد على السطح من خلال فقدان جزيئة H_2O تليه هدرجة الناتج كما في :



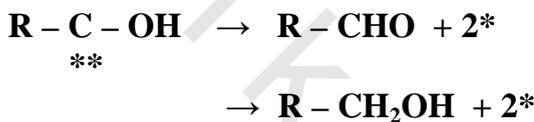
وتتمو النواتج على نفس المنوال كما في :



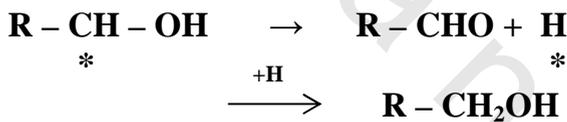
ويعتقد أن المعقد الذي يشتمل على ذرتي كربون هو $\text{H}_3\text{C} - \overset{*}{\text{C}}\text{H} - \text{OH}$ وليس $\text{H}_3\text{C} - \overset{**}{\text{C}} - \text{OH}$ باعتبار أن الصيغة الجديدة تساعد على إحداث تفاعل متسلسل يشتمل على تشعب السلسلة كما في :



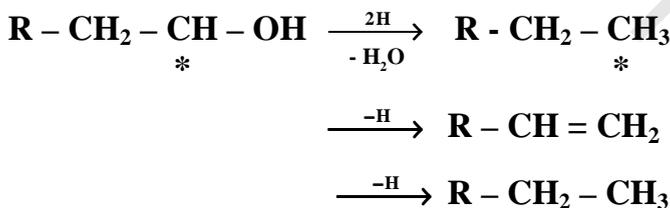
وينتهي التفاعل المتسلسل بعملية ابتزاز وهدرجة كما في :



أو :

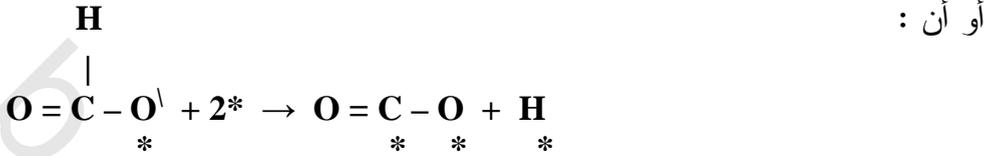
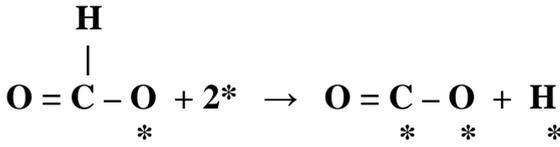


والألددهايد والكحول المتكونين يساعدان على تكوين أوليفينات وبارافينات وحوامض ... الخ



سابعاً - تفكك حامض الفورميك :

يؤدي امتزاز حامض الفورميك على النيكل على مدى درجات الحرارة من 20 إلى 100 مئوية إلى تكوين أيون الفورمات على السطح، وتشتمل الخطوة المقررة لسرعة التفاعل على تفكك أيون الفورمات . ويمكن التعبير عن الامتزاز والتفكك كما يلي :

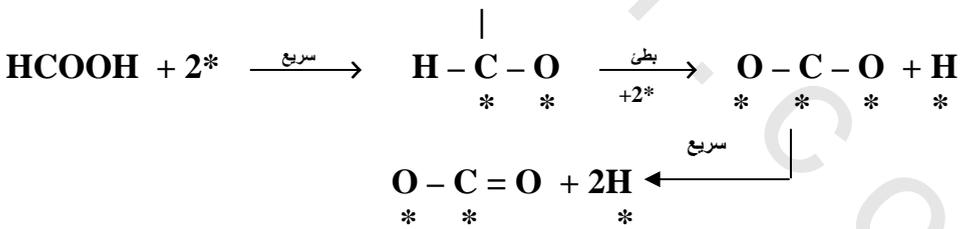


وتتحد ذرات الهيدروجين الممتزة لتكوين الهيدروجين الجزيئي الذي يتحرر عن السطح إلى الحالة الغازية . أما ثنائي أكسيد الكربون الممتز على السطح فإنه إما يعاني ابتزازاً من السطح أو أنه يعاني تفككاً بوجود الهيدروجين إلى أول أكسيد الكربون الذي لا يلبث أن يترك السطح وينطلق إلى الحالة الغازية .

واقترح بعض الباحثين ميكانيكية أخرى لامتزاز وتفكك حامض الفورميك على فلزات مجموعة **Ib** وعلى بعض السبائك كما في :



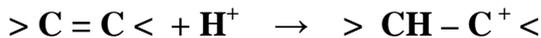
أو أن :



ثامناً - التفاعلات التي تحدث بميكانيكية أيون الكربونيوم :

تحدث العديد من التفاعلات العضوية بالفعل المساعد لسطوح بعض المواد الصلبة التي تتصف بالحامضية . والمعتقد أن هذه التفاعلات تجري بخطوات متسلسلة تشتمل على أيون الكربون الثلاثي التكافؤ المشحون بشحنة موجبة، والذي يسمى أيون الكربونيوم .

يتكون أيون الكربونيوم بسهولة عند إضافة البروتون إلى الأوليفين كما في المعادلة :

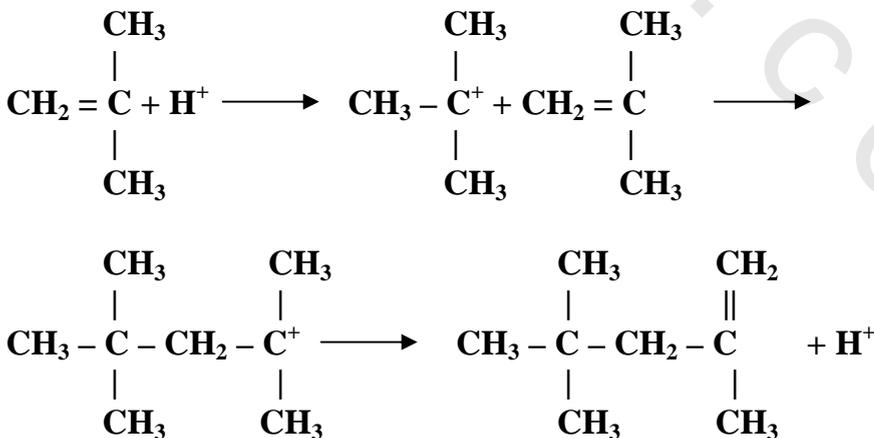


ويضاف أيون الكربونيوم بعد ذلك إلى جزيئة غير مشبعة لتكوين أيون كربونيوم له وزن جزيئي أعلى، أو أنه يعاني تفككاً لتكوين جزيئة غير مشبعة إضافة إلى أيون كربونيوم له وزن جزيئي صغيراً أو بروتون، أو أنه يعاني تفاعل أزمره **Isomerization** من خلال انتقال ذرة الهيدروجين أو جذر الألكيل أو جذر الأريل .

وتحدث كافة هذه التفاعلات على عوامل مساعدة حامضية مثل السليكا - الألومنيا . وسيتم التطرق إلى بعض العمليات التي تحدث بميكانيكية أيون الكربونيوم .

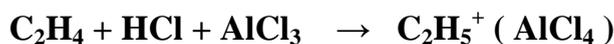
1- بلمرة الأوليفينات :

تتبلر الأوليفينات بوجود أحماض الكبريتيك أو الفسفوريك أو كلوريد الألومنيوم وفق المكانية التالية :

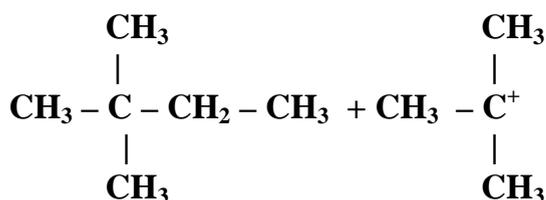
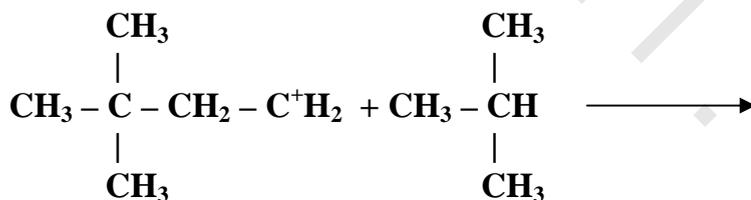
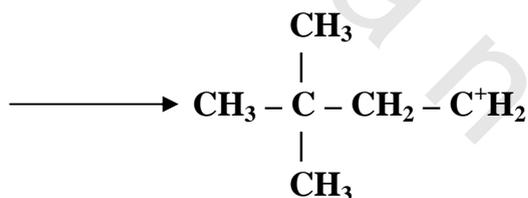
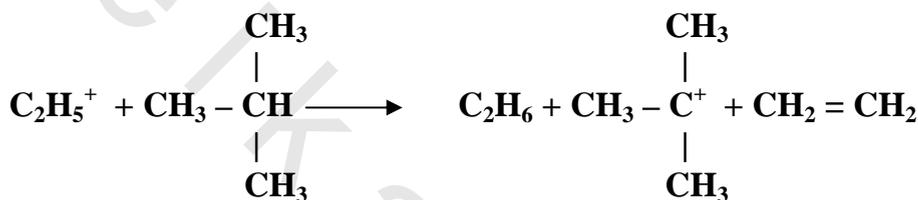


2-تفاعل الأيزوبيوتان مع الأثيلين في وجود العامل المساعد السليكات-الألومنيا :

ويحدث ذلك من خلال التفاعل المتسلسل كما يلي :



ويبدأ التفاعل المتسلسل بتفاعل الأثيلين مع العامل المساعد لتكوين أيون أثيل الكاربونيوم الذي يعمل على إزالة بروتون من الأيزوبيوتان لتكوين الإيثان وأيون أيزوبيوتيل الكاربونيوم :

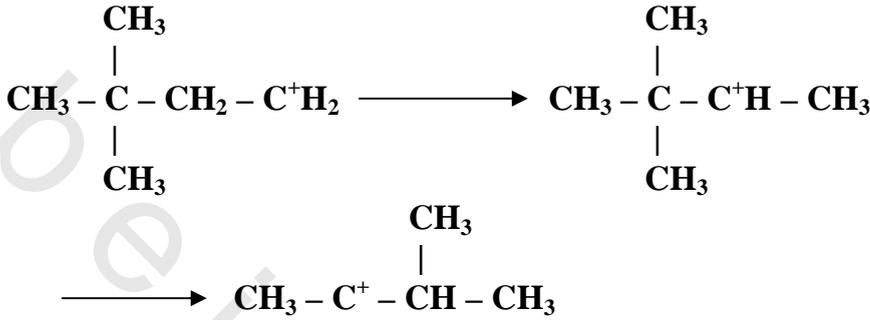


وهذا الأيون لا يلبث أن يتكون من خلال الخطوتين التاليتين واللتيين

تتكرران أثناء عملية التفاعل .

3- تفاعل الأزمرة Isomerization :

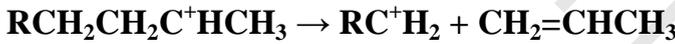
إن الناتج من تفاعل الخطوة (ب) يمكن أن يعاني تفاعل جناس كما يلي :



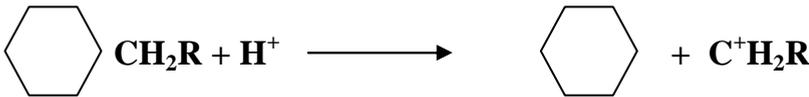
ويحدث هذا في التفاعلات المشتملة على أيون الكاربونيوم حيث تنتقل الشحنة الموجبة أثناء التفاعل من الموقع الابتدائي للكاربون إلى موقع ثنائي أو ثلاثي وهكذا .

4- التكسير بالحفز : Catalytic Cracking :

تتفكك أيونات الكاربونيوم الكبيرة إلى أيونات أصغر وأولفين وذلك بالانشطار عند موقع β إلى ذرة كاربون موجبة الشحنة . ويحتاج هذا التفكك إلى انتقال الكتروني :



ويحدث جناس لأيونات الألكيل الأولية إلى أيونات الكيل ثنائية وثلاثية، وتتحرك الشحنة الموجبة من ذرة الكاربون الواقعة في نهاية السلسلة، وأن الانشطار عند موقع β ينتج عنه أوليفين يحتوي على الأقل على ثلاث ذرات كاربون . أما الهيدروكاربونات الأروماتية الألكيلية التي تحتوي على سلاسل جانبية كبيرة فإنها تتكسر بسرعة مكونة البنزين والأوليفين .



والتكسير بالحفز له أهمية صناعية كبيرة لغرض تحويل مشتقات البترول ذات الأوزان الجزيئية المعتدلة إلى نواتج لها نقاط غليان منخفضة والتي تصلح للاستعمال كوقود للمكائن .