

بررسی تأثیر پارامترهای سولواتو کرومیک حلال بر روی سینتیک واکنش هیدروژناسیون رقابتی پیوند دوگانه کربن-کربن و کربن-اکسیژن در مولکول آکروئین در حضور کاتالیست پلاتین

محمد خدادادی مقدم⁺، سحر مهاجری^{**}

گروه شیمی، واحد اردبیل، دانشگاه آزاد اسلامی، اردبیل، ایران

اطلاعات مقاله

چکیده



واژه‌های کلیدی:

هیدروژناسیون کاتالیستی ناهمگن، پارامترهای سولواتو کرومیک، اثر حلال، هیدروژناسیون رقابتی.

Keywords:

Heterogeneous catalytic hydrogenation, Solvatochromic parameters, Solvent effect, Competitive hydrogenation.

دریافت: ۱۴۰۴/۰۱/۲۹

پذیرش: ۱۴۰۴/۰۷/۱۴

نوع مقاله: علمی - پژوهشی

در پژوهش حاضر، رابطه بین سینتیک واکنش هیدروژناسیون کاتالیستی آکروئین و خواص سولواتو کرومیک حلال مورد بررسی قرار گرفته است. آکروئین با تنها سه کربن، کوچکترین مولکول β - α سیر نشده و دارای پیوند دوگانه کربن-کربن و کربن-اکسیژن (گروه عاملی آلدهیدی) بر روی یک مولکول می‌باشد. هیدروژناسیون آکروئین محصولات آلایل الکل، پروپانال و ۱-پروپانول را بسته به نوع افزایش هیدروژن به مولکول ماده اولیه تولید می‌نماید. نتایج پژوهش حاضر نشان می‌دهد که افزایش قطبیت/قطبش پذیری (π^*) حلال مورد استفاده در واکنش هیدروژناسیون، ثابت سرعت مصرف آکروئین و تولید ۱-پروپانول را افزایش می‌دهد اما باعث کاهش ثابت سرعت تولید آلایل الکل می‌گردد. دلیل این امر به تأثیر قطبیت حلال بر روی جذب و واجذب مولکول‌های یاد شده از روی سطح کاتالیست باز می‌گردد. از سوی دیگر، ثابت سرعت تولید پروپانال، یکی دیگر از محصولات واکنش هیدروژناسیون آکروئین، با قدرت دهندگی پیوند هیدروژنی (α) حلال رابطه مستقیم دارد و با افزایش این پارامتر افزایش می‌یابد. دلیل این امر، توانایی حلال‌هایی با قدرت دهندگی پیوند هیدروژنی بالا در برهمکنش با اکسیژن گروه کربنیل مولکول آکروئین و جلوگیری از هیدروژناسیون آن می‌باشد.

مقدمه

کربن اکسیژن در آلدهیدهای غیر اشباع α - β به عنوان راه‌حلی برای تولید این گونه محصولات مورد توجه بسیاری قرار دارد و تحقیقات بسیاری

الکل‌های غیر اشباع یکی از مهم‌ترین مواد شیمیایی در صنایع دارویی و بهداشتی-آرایشی می‌باشند [۱]. هیدروژناسیون انتخابی پیوند دوگانه

+E-mail: m_khodadadi@iaou.ac.ir & sahar.mohajeri@iaou.ac.ir

*عهده‌دار مکاتبات

رجاع: محمد خدادادی مقدم، سحر مهاجری، بررسی تأثیر پارامترهای سولواتو کرومیک حلال بر روی سینتیک واکنش هیدروژناسیون رقابتی پیوند دوگانه کربن-کربن و کربن-اکسیژن در مولکول آکروئین در حضور کاتالیزور پلاتین، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴۴): ۷۳ تا ۸۶ (۱۴۰۴).

نشان می‌دهد که تضعیف برهمکنش آلایل‌الکل با سطح کاتالیست ناهمگن عامل اصلی افزایش گزینش‌پذیری تولید این محصول به هنگام افزایش فلز نیکل به سطح کاتالیست پلاتین می‌باشد. در مورد واکنش‌های احیای کاتالیستی که در فاز مایع انجام می‌پذیرند، استفاده از ترکیب مناسب حلال راهی ساده و مقرون به صرفه برای کنترل محصولات واکنش خواهد بود. به عنوان مثال، بررسی‌های سان^۴ و همکاران [۱۳] نشان می‌دهد حضور آب در محیط واکنش تأثیر شدیدی بر گزینش‌پذیری محصول تولیدی در فرآیند احیای ترکیبات غیر اشباع دارد. بررسی‌های این محققین نشان دهنده تغییرات انرژی آزاد ماده اولیه و محصولات حاصل در حضور آب و در نتیجه تغییر در گزینش‌پذیری محصول می‌باشد. جیا^۵ و همکاران [۱۴] نیز تأثیر مشابهی را به هنگام استفاده از آب در احیای کاتالیستی فورفورال مشاهده نموده‌اند. نتایج گزارش شده توسط ایشان برهمکنش آب با ماده اولیه و حواسط‌های واکنش را دلیل تأثیر بر گزینش‌پذیری نشان می‌دهد. مطالعات وانگ^۶ و همکاران [۱۵] بر روی واکنش احیای کاتالیستی نیتروآرن نشان داد که با حضور آب، گزینش‌پذیری نسبت به آنیلین افزایش می‌یابد. دلیل این امر برهمکنش قوی آب با آنیلین و واجذب آن از روی کاتالیست و جلوگیری از پیشروی بیشتر واکنش احیا عنوان شده است. چو^۷ و همکاران [۱۶] ضمن بررسی هیدروژناسیون فورفورال بر روی نانوذرات پلاتین دریافتند که غلظت اتانول در ترکیب حلال مهمترین تأثیر را در توزیع محصولات واکنش دارد. دلیل این امر از نظر محققین، تأثیر وجود اتانول در محیط بر خواص اسیدی ژئولیت مورد استفاده به عنوان پایه کاتالیست می‌باشد. مطالعات گتورگانی^۸ و همکاران [۱۷] نشان می‌دهد که وجود مقدار اندکی از افزودنی‌های کلره (مانند تری‌کلرومتان) به حلال می‌تواند تأثیر قابل توجهی بر گزینش‌پذیری واکنش احیای کاتالیستی فورفورال داشته باشد. چنین اثری به هنگام افزودن مقدار اندکی پیریدین به حلال تراهایدروفوران در واکنش احیای کاتالیستی سینامالدهید نیز مشاهده شده است [۱۸]. یانگ^۹ و همکاران [۱۹] به هنگام بررسی هیدروژناسیون فورفورال‌های آروماتیک دریافتند که در صورت استفاده از حلال‌های قطبی و به‌ویژه آب، مولکول ماده اولیه توسط حلقه آروماتیک بر روی کاتالیست جذب می‌شود و به همین دلیل گزینش‌پذیری نسبت به آلدهیدهای اشباع بیشتر می‌گردد. این محققین همچنین گزارش نموده‌اند که استفاده از الکل‌های نوع اول و دوم به عنوان حلال با توجه به توانایی هیدروژن دهنده‌گی این مولکول‌ها، سرعت واکنش هیدروژناسیون را افزایش می‌دهد.

در این زمینه در حال انجام می‌باشد [۵-۲]. مشکل اصلی در احیای کاتالیستی آلدهیدهای غیر اشباع α - β به‌ویژه با استفاده از کاتالیست‌های ناهمگن، تنوع محصولات حاصل شامل آلایل‌الکل، آلدهید اشباع و الکل اشباع می‌باشد. در این فرآیند، معمولاً تمایل به سمت تولید الکل اشباع بوده و این مولکول محصول اصلی واکنش می‌باشد که بالاترین گزینش‌پذیری را در بین سایر محصولات ممکن دارا است. کمترین گزینش‌پذیری نیز در اکثر موارد به سمت تولید الکل غیر اشباع می‌باشد [۶]. با توجه به نتایج تحقیقات موجود، عوامل موثر بر کنترل گزینش‌پذیری واکنش احیای کاتالیستی آلدهیدهای غیر اشباع α - β به سمت محصول مورد نظر، عبارتند از طبیعت کاتالیست مورد استفاده، ساختار مولکولی و فضایی ماده اولیه، پارامترهای ترمودینامیکی مانند دما و فشار و در نهایت حلال مورد استفاده در واکنش احیای کاتالیستی در فاز مایع.

بررسی‌ها نشان می‌دهد به هنگام استفاده از کاتالیست‌های ناهمگن برای احیای آلدهیدهای غیر اشباع α - β ، پایه مورد استفاده در ساخت کاتالیست و نوع و اندازه ذرات کاتالیست فیزی اهمیت بسیاری دارند [۷]. به عنوان نمونه خان^۱ و همکاران [۸] طی مطالعه‌ای دریافتند که افزایش پوشش سطح کاتالیست (بلور پلاتین ۱۱۱) توسط ماده اولیه غیر اشباع به افزایش گزینش‌پذیری نسبت به تولید محصول آلایل‌الکل (احیای بیشتر پیوند دوگانه کربن-اکسیژن در مقایسه با پیوند دوگانه کربن-کربن) می‌انجامد. از نظر این محققین، دلیل این امر افزایش ممانعت فضایی برای احیای پیوند دوگانه کربن-کربن می‌باشد. مطالعات لوفردا^۲ و همکاران [۹] نشان داد که در میزان پوشش کم سطح، آلدهید غیر اشباع α - β از طریق هر دو پیوند دوگانه بر روی سطح جذب می‌شود اما با افزایش میزان پوشش سطح، مولکول‌ها تنها از طریق پیوند دوگانه کربن-کربن بر روی سطح کاتالیزون جذب می‌گردند. مطالعات این گروه نشان داد که احیای پیوند دوگانه کربن-اکسیژن راحت‌تر از پیوند دوگانه کربن-کربن انجام می‌گیرد اما سد انرژی واجذب محصول آلایل‌الکل باعث زمان ماند بالای مولکول در سطح کاتالیست می‌شود که این امر به احیای پیوند دوگانه کربن-کربن و تولید محصول نهایی الکل اشباع با گزینش‌پذیری بالا می‌انجامد. همچنین مطالعات نشان دهنده ایزومریزاسیون آلایل‌الکل به آلدهید اشباع بر روی سطح کاتالیست می‌باشند که این موضوع نیز یکی از دلایل کاهش گزینش‌پذیری نسبت به محصول الکل غیر اشباع می‌باشد [۱۰]. موریلو^۳ و همکارانش [۱۱-۱۲] گزارش نموده‌اند که با افزودن اتم‌های نیکل به سطح کاتالیست پلاتین، گزینش‌پذیری تولید محصول الکل غیر اشباع افزایش می‌یابد. نتایج تحقیقات این محققین

(۱) Khan
(۲) Murillo
(۳) Jia
(۴) Cho
(۵) Yang

(۶) Loffreda
(۷) Sun
(۸) Wang
(۹) Giorgianni

پروتون تولید شده در این فرآیند به سرعت به اتم اکسیژن گروه کربنیل حمله کرده و تولید حدواسط هیدروکسی باردار می‌نماید. این حدواسط نیز با سرعت بالایی به الکل باردار تبدیل می‌گردد. در نهایت الکل باردار حاصل با الکترون ترکیب و از سطح کاتالیست واجذب می‌شود که در نهایت گزینش‌پذیری نسبت به تولید لیل الکل را بالا می‌برد.

مجموعه تحقیقات اشاره شده نشان دهنده تأثیر قابل توجه طبیعت حلال مورد استفاده در فرآیند هیدروژناسیون و به ویژه قطبیت آن در سرعت و گزینش‌پذیری واکنش می‌باشند. از مجموع موارد بیان شده می‌توان فهمید که قطبیت حلال تأثیر مهمی بر سرعت واکنش روی سطح کاتالیست دارد. قطبیت حلال از عوامل اصلی کنترل‌کننده حلالیت ماده اولیه و حدواسطها می‌باشد. حلالیت زیاد ماده اولیه باعث تمایل اندک آن به سطح کاتالیست و در نتیجه کاهش جذب مواد اولیه روی سطح کاتالیست می‌شود. این امر به کاهش سرعت واکنش کاتالیستی می‌انجامد. در سوی مقابل، کاهش حلالیت مواد اولیه در حلال تأثیری معکوس داشته و سرعت واکنش کاتالیستی را بالاتر می‌برد. برهمکنش حلال با حدواسطها نیز از اهمیت زیادی برخوردار است. در شرایطی که حدواسطهای واکنش، مواد با ارزش تلقی گردند، بالا بودن حلالیت این حدواسطها در حلال به واجذب آنها از سطح کاتالیست و جلوگیری از ادامه واکنش کاتالیستی و در نتیجه تجمع حدواسطهای مذکور در حلال می‌انجامد. مجموع موارد گفته شده نشان می‌دهد که حلال نقش مهمی در کنترل فرآیندهای کاتالیستی ناهمگن دارد. از میان ویژگی‌های مختلف حلالها، قطبیت آنها از مهمترین پارامترها در بررسی حلالیت مواد مختلف در حلال و همچنین برهمکنش حلال با سطح کاتالیست می‌باشد. قطبیت حلال از دیدگاه‌های مختلفی قابل تعریف می‌باشد. در برخی تعاریف، خواص ماکروسکوپی حلال بدون در نظر گرفتن ویژگی‌های مولکولی آن مد نظر قرار گرفته و برخی تعاریف بر ساختار مولکولی حلال متمرکز شده و سعی در تعریف قطبیت حلال بر مبنای ویژگی‌های میکروسکوپی دارند. یکی از پرکاربردترین روش‌های تعیین قطبیت، استفاده از خواص سولواتوکرومیک حلال (پارامترهای کمت-تفت شامل قدرت دهنده‌گی پیوند هیدروژنی حلال α ، قدرت گیرنده‌گی پیوند هیدروژنی حلال β و قطبیت/قطبش‌پذیری حلال π^*) می‌باشد [۳۰]. این پارامترها به ساختار مولکولی حلال مربوط بوده و با تغییر ساختار، تغییر می‌یابند. پارامتر α توانایی حلال در برقراری پیوند هیدروژنی به عنوان دهنده هیدروژن، پارامتر β توانایی حلال در برقراری پیوند هیدروژنی به عنوان گیرنده هیدروژن و پارامتر π^* نیز قطبش‌پذیری مولکول را نشان می‌دهد.

برخی از بررسی‌ها نشان دهنده تأثیر حلال در اصلاح سطح کاتالیست و در نتیجه اثر بر سرعت و گزینش‌پذیری واکنش احیای کاتالیستی می‌باشد. به عنوان نمونه، دنگ^۱ و همکاران [۲۱-۲۰] مشاهده نمودند که حلال‌های پروتیک و به ویژه آب با تبدیل سایت‌های اسید لوئیس سطح به سایت‌های اسید برونشند، ضمن کمک به تفکیک ناهمگن پیوند بین هیدروژن‌ها در مولکول هیدروژن، گزینش‌پذیری را به سمت احیای پیوند دوگانه کربن-اکسیژن تغییر می‌دهد. راناوار^۲ و همکاران [۲۲] نیز حضور سایت‌های اسید برونشند را در کاتالیست کبالت/اکسید کبالت لایه نشانی شده بر سطح نانولوله‌های کربنی تنها در حضور حلال آب گزارش نموده‌اند که وجود این سایت‌های اسید برونشند، تفکیک ناهمگن مولکول هیدروژن را تسهیل می‌نماید. مواردی از تأثیر حلال آب در تشکیل سایت فعال بر سطح کاتالیست در واکنش هیدروژناسیون نیز گزارش شده‌است [۲۳-۲۴]. این مطالعات نشان دهنده تبدیل سطح اکسید روتنیوم به روتنیوم هیدرواکسید در حضور حلال آب می‌باشند که به عنوان مرکز فعال، نقش کاتالیستی مناسبی در انجام فرآیند هیدروژناسیون دارد.

پارامتر دیگری که بر روی سرعت و گزینش‌پذیری واکنش‌های کاتالیستی موثر می‌باشد، قطبیت حلال است. بررسی‌ها نشان می‌دهند که به هنگام استفاده از حلال قطبی، تمایل به احیای پیوند دوگانه کربن-اکسیژن و در نتیجه تولید محصول الکل غیر اشباع بالاتر می‌رود و بالعکس در صورت استفاده از حلال غیر قطبی، تمایل به احیای پیوند دوگانه کربن-کربن و تولید محصول آلدهید اشباع بالاتر خواهد بود [۲۵-۲۶]. بر مبنای این گزارش‌ها، فعال سازی پیوند دوگانه کربن-اکسیژن در حلال قطبی و فعال سازی پیوند دوگانه کربن-کربن در حلال غیر قطبی با بازده بالاتری انجام می‌پذیرد. نتایج برخی آزمایش‌ها نیز نشان می‌دهند که قطبیت حلال بر سرعت واکنش احیای کاتالیستی موثر بوده اما تأثیر محسوسی بر گزینش‌پذیری واکنش ندارد [۲۷]. دلیل این امر برهمکنش‌های حلال با ماده اولیه و سطح کاتالیست عنوان شده است. تحقیقات انجام گرفته توسط تونگراتاو^۳ و همکاران [۲۸] نشان می‌دهد که توانایی دهنده‌گی پیوند هیدروژنی توسط حلال می‌تواند گزینش‌پذیری نسبت به آلدهید اشباع را افزایش دهد در حالی که به هنگام استفاده از حلال‌هایی که قدرت دهنده‌گی پیوند هیدروژنی پایینی دارند (مانند هیدروکربن‌ها)، توانایی جذب مولکول هیدروژن محلول بر سطح کاتالیست عامل اصلی در کنترل سینتیک واکنش و توزیع محصول خواهد بود. تحقیقات شانگان^۴ و چین^۵ [۲۹] نشان می‌دهد که در حلال‌های پروتیک (که توانایی دهنده‌گی پیوند هیدروژنی بالایی دارند)، تفکیک ناهمگن مولکول هیدروژن در سطح کاتالیست بهتر از حلال‌های غیرقطبی اتفاق می‌افتد.

(۱) Deng
(۲) Thongratkaew
(۳) Chin

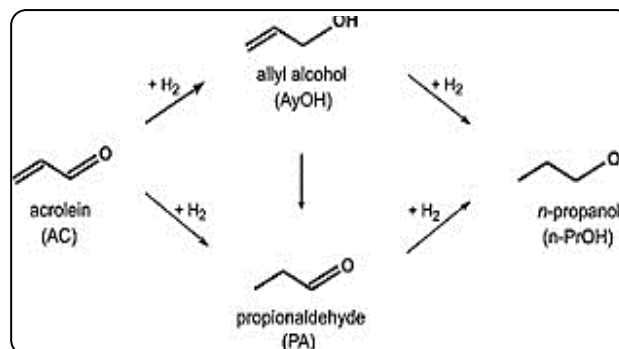
(۲) Ranaware
(۴) Shangguan

مورد استفاده قرار گرفته است. تقطیر تا باقی ماندن ثلث آب اولیه ادامه یافت و پرمگنات اضافی در آب تقطیر نشده باقی ماند. معرف‌های ۴-نیتروانیزول و ۴-نیتروانیلین (برای اندازه‌گیری پارامترهای کملت-تفت) از شرکت مرک تهیه و بدون هیچ فرآیند اضافی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. آکرولین (با خلوص ۹۷ درصد) از شرکت مرک تهیه شده و بدون هیچ فرآیند اضافی در واکنش هیدروژناسیون مورد استفاده قرار گرفته است. دی‌کلریدپلاتین (۵۷/۵ درصد پلاتین) و اسیدکلریدریک (۳۷ درصد) از شرکت مرک و گاما آلومینا (۹۹ درصد) از پژوهشکده کاتالیست شرکت پتروشیمی تهیه و بدون هیچ فرآیند اضافی مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

گاز هیدروژن توسط الکترولایزر دستگاه کروماتوگرافی گازی (مدل QL-500A با خلوص اسمی گاز هیدروژن تولیدی ۹۹/۹۹۹۹ درصد) تولید و پس از عبور از فلومتر در فرآیند هیدروژناسیون استفاده شده است. از دستگاه کروماتوگرافی گازی سری HP6890 مجهز به دکتور FID و ستون HP5 به طول ۳۰ متر برای اندازه‌گیری‌های سینتیکی استفاده شده است. برای کنترل دمای واکنش از حمام آب مجهز به سیکل چرخش (مدل NESLAB) استفاده شده است. به منظور اندازه‌گیری پارامترهای سولواتوکرومیک، از طیف سنج مرئی-فرا بنفش CINTA 40 استفاده شده است. اندازه‌گیری جذب/وا جذب نیترژن توسط دستگاه BET مدل Belsorb mini II ساخت شرکت Bell و نرم افزار Belsorp انجام گرفته است.

برای اندازه‌گیری خواص سولواتوکرومیک، محلول معرف‌های ۴-نیتروانیزول و ۴-نیتروانیلین در اتانول تهیه شدند. مقدار یک میکرولیتر از محلول معرف درون سل دستگاه اسپکترومتر مرئی-فرا بنفش ریخته شده و حلال اتانول تبخیر گردید. غلظت محلول به گونه‌ای تنظیم شد که در نهایت غلظت معرف پس از افزودن حلال مورد نظر به سل دستگاه اسپکتروفوتومتر معادل 5×10^{-5} مولار گردد. قبل از اندازه‌گیری، دمای محفظه دستگاه اسپکتروفوتومتر با استفاده از حمام آب در 25 ± 0.5 درجه سلسیوس تنظیم و حلال به درون سل اسپکتروفوتومتر افزوده و هم‌زده شد تا معرف در آن حل شود. طول موج جذب بیشینه معرف در حلال مورد نظر برای سه مرتبه اندازه‌گیری شده و میانگین اندازه‌گیری‌ها برای انجام محاسبات مورد استفاده قرار گرفته است.

کاتالیست مورد استفاده در این پروژه فلز پلاتین نشانده شده بر سطح گاما آلومینا می‌باشد. برای ساخت کاتالیست، مقدار ۵۰۰ میلی گرم دی‌کلرید پلاتین در ۳۰ میلی‌لیتر اسیدکلریدریک غلیظ (در طول سی دقیقه با حرارت ملایم) حل شده و سپس مقدار ۵ گرم گاما آلومینا به آن افزوده شد. مخلوط برای سی دقیقه مجدداً هم‌زده شد تا تقریباً شفاف گردد. جامد ته نشین شده پس از جداسازی محلول رویی



شکل ۱ - مکانیسم کلی واکنش احیای آکرولئین که محصولات حدواسط (شامل آلیل الکل و پروپین‌آلدئید) و محصول نهایی واکنش (۱-پروپانول) را نشان می‌دهد.

علی‌رغم اینکه در برخی تحقیقات [۲۵-۲۹] پارامترهای قطبیت مولکولی حلال موثر در سینتیک واکنش کاتالیستی بیان شده اما تلاشی جهت بررسی کمی این ارتباط انجام نگرفته است. در مقاله حاضر، ابتدا پارامترهای کملت-تفت (به عنوان پارامترهای بیان‌کننده قطبیت حلال در مقیاس مولکولی) برای حلال‌های آب، متانول، اتانول، ۲-پروپانول، ۱-بوتانول، کلروفرم، دی‌متیل‌استامید، دی‌متیل‌فرم‌آمید، دی‌اکسان، اتیل‌استات، متیل‌استات و تتراهیدروفوران اندازه‌گیری شده‌اند. سپس هیدروژناسیون رقابتی پیوند دوگانه کربن-کربن و کربن-اکسیژن در مولکول آکرولئین در حلال‌های مذکور در حضور کاتالیست پلاتین نشانده شده بر سطح گاما آلومینا مورد بررسی قرار گرفته است. دلیل انتخاب مولکول آکرولئین، نداشتن گروه‌های جانبی حجیم می‌باشد که تأثیر ممانعت فضایی را در گزینش‌پذیری حذف می‌نماید. شکل ۱ مکانیسم واکنش احیای آکرولئین و محصولات حدواسط (پروپانال و آلیل‌الکل) و محصول نهایی (۱-پروپانال) را نشان می‌دهد. در نهایت، داده‌های سینتیکی بدست آمده با خواص سولواتوکرومیک حلال مورد استفاده برازش شده و ارتباط کمی بین پارامترهای کملت-تفت و سرعت واکنش هیدروژناسیون رقابتی ارائه شده است. هدف نهایی این مقاله، بررسی احتمال وجود ارتباط کمی بین خواص سولواتوکرومیک حلال مورد استفاده در واکنش و سینتیک واکنش هیدروژناسیون کاتالیستی می‌باشد.

بخش تجربی

حلال‌های مورد استفاده (به جز آب) همگی از شرکت مرک^۱ تهیه و قبل از استفاده (برای اندازه‌گیری پارامترها سولواتوکرومیک و همچنین فرآیند هیدروژناسیون) توسط کلرید کلسیم در ظرف در بسته به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شده‌اند تا رطوبت آنها گرفته شود. آب در بار تقطیر به منظور حذف هرگونه آلودگی در حضور پرمگنات پتاسیم تقطیر و برای اندازه‌گیری پارامترهای کملت-تفت و واکنش هیدروژناسیون

(۱) Merck

جدول ۱ - نتایج حاصل از اندازه‌گیری پارامترهای کلمت-تفت برای حلال‌های مورد استفاده در پروژه حاضر

ردیف	نام حلال	قدرت دهنده‌گی پیوند هیدروژنی (α)	قدرت گیرنده‌گی پیوند هیدروژنی (β)	قطبیت/قطبش پذیری (π^*)
۱	آب	۱/۱۷	۰/۴۷	۱/۰۹
۲	متانول	۰/۹۸	۰/۶۶	۰/۶۰
۳	اتانول	۰/۸۶	۰/۷۵	۰/۵۴
۴	۲-پروپانول	۰/۷۶	۰/۹۵	۰/۴۸
۵	۱-بوتانول	۰/۷۹	۰/۸۸	۰/۴۷
۶	کلروفرم	۰/۲۰	۰/۱۰	۰/۵۸
۷	دی متیل استامید	۰/۰	۰/۷۶	۰/۸۸
۸	دی متیل فرم آمید	۰/۰	۰/۶۹	۰/۸۸
۹	دی اکسان	۰/۰	۰/۳۷	۰/۵۵
۱۰	متیل استات	۰/۰	۰/۴۲	۰/۶۰
۱۱	اتیل استات	۰/۰	۰/۴۵	۰/۵۵
۱۲	تتراهدروفران	۰/۰	۰/۵۵	۰/۵۸

اسپکروفوتومتر، جهت تعیین طول موج بیشینه جذب در هر معرف، روبش طول موج در محلول ۴-نیتروآنیلین از ۳۰۰ تا ۴۵۰ نانومتر و در محلول ۴-نیتروآنیزول از ۲۵۰ تا ۴۵۰ نانومتر توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر مرئی-فرا بنفش انجام شد. دمای محلول‌های یاد شده در محدوده 25 ± 0.5 درجه سلسیوس ثابت نگه داشته شد. در نهایت فرکانس جذب بیشینه هر معرف در حلال مورد نظر محاسبه گردید و پارامترهای سولواتوکرومیک با استفاده از روابط زیر محاسبه شد [۳۱]:

$$\pi^* = \frac{34.12 - \theta_{ANI}}{2.343} \quad (1)$$

$$\beta = \frac{31.10 - 3.14\pi^* - \theta_{ANI}}{2.79} \quad (2)$$

$$\alpha = 0.186(10.91 - \theta_A) - 0.72\pi^* \quad (3)$$

در روابط بالا α ، β و π^* پارامترهای سولواتوکرومیک (کلمت-تفت) و θ_A و θ_{ANI} (به ترتیب) اعداد موج جذب بیشینه معرف‌های ۴-نیتروآنیزول و ۴-نیتروآنیلین در واحد کیلوکیژر^۱ (kK) می‌باشند. جدول ۱ نتایج بدست آمده برای پارامترهای سولواتوکرومیک حلال‌های مورد استفاده در پروژه حاضر را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌گردد، حلال‌ها به گونه‌ای انتخاب شده‌اند که محدوده وسیعی از خواص سولواتوکرومیک را دارا باشند تا بتوان ارتباطی منطقی بین داده‌های سینتیکی و ویژگی‌های این حلال‌ها بدست آورد.

شناسایی کاتالیست

کاتالیست مورد استفاده در پروژه حاضر برای احیای پیوند دوگانه، فلز پلاتین نشانده شده بر پایه گاما آلومینا می‌باشد که یکی از معمول‌ترین

در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس برای ۲۴ ساعت خشک گردید. جامد خشک شده در کوره در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس تحت جریان گاز هیدروژن (۱۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه) احیا شد. اتمام فرآیند احیا با قطع خروج گاز کلرید هیدروژن از کوره تشخیص داده شد. در نهایت کاتالیست خشک شده به ظرف دربسته منتقل و برای انجام فرآیند احیای کاتالیستی نگهداری شد. برای شناسایی کاتالیست از الگوی پراش اشعه X، میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM و اندازه‌گیری مساحت سطح با استفاده از روش BET استفاده شده است.

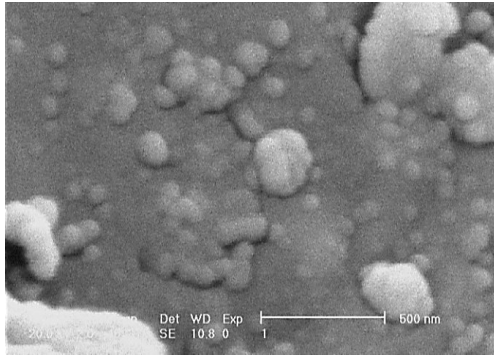
واکنش کاتالیستی در بالن سه دهانه مجهز به لوله ورودی گاز هیدروژن (از دستگاه الکترولایزر و فلومتر)، مبرد و لوله نمونه‌گیری مجهز به درپوش لاستیکی انجام پذیرفته است. دمای مجموعه با استفاده از حمام آب 25 ± 0.5 درجه سلسیوس ثابت نگه داشته شده است. فشار مجموعه در طول واکنش معادل فشار آزمایشگاه بوده است. در هر آزمایش ۲۰ میلی‌لیتر از حلال، ۲۰ میلی‌گرم کاتالیست و ۲۰۰ میکرولیتر آکرولین به ظرف واکنش افزوده شده و واکنش تحت دبی ۱۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه گاز هیدروژن انجام گرفته است. در طول واکنش مقدار ۱ میکرولیتر از مخلوط واکنش (طی سه نمونه برداری) در زمان‌های مورد نظر به دستگاه کروماتوگراف گازی تزریق و نتایج با استفاده از دتکتور FID ثبت و مورد بررسی قرار گرفته است.

به منظور بررسی تأثیر محدودیت نفوذ خارج دانه‌ای ماده اولیه، واکنش با شرایط بالا در دوره‌های مختلف هم‌زدن (شامل ۵۰۰، ۷۰۰ و ۱۰۰۰ دور بر دقیقه) تکرار و نتایج برای یافتن بهترین دور هم‌زدن مورد استفاده قرار گرفته است.

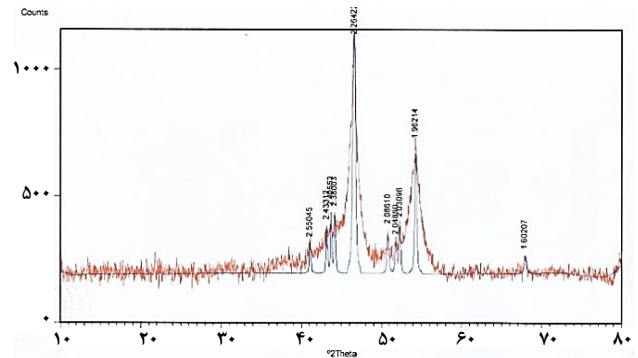
نتیجه‌ها و بحث

خواص سولواتوکرومیک حلال‌های مورد استفاده در پروژه حاضر
پس از ساخت محلول‌های جداگانه معرف‌ها درون سل دستگاه

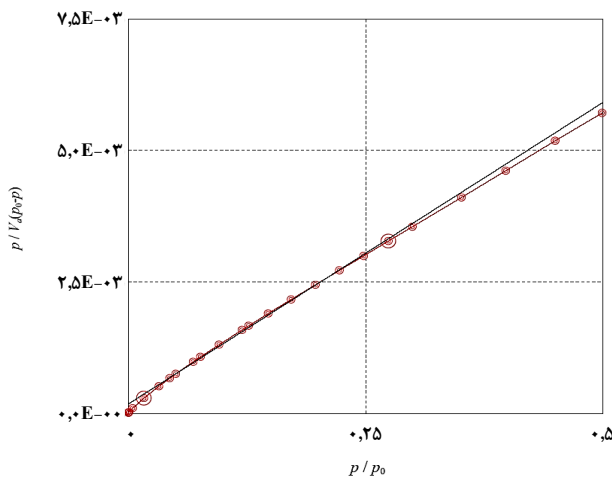
(۱) kilo Kaiser



شکل ۳ - تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) کاتالیست



شکل ۲ - الگوی پراش اشعه X کاتالیست مورد استفاده در پروژه حاضر



شکل ۴ - نتایج تحلیل BET کاتالیست

تصاویر شماره ۴ تا ۶ نتایج تحلیل BET کاتالیست را نشان می‌دهند. نتایج حاصل مساحت سطح کاتالیست را $373/7$ متر مربع بر گرم، حجم کل حفرات را $0/7519$ متر مکعب بر گرم و متوسط قطر حفرات را $8/05$ نانومتر نشان می‌دهد. شکل ۵ توزیع اندازه حفرات را در کاتالیست نشان می‌دهد که پیک آن معادل $2/54$ نانومتر می‌باشد. اعداد اشاره شده خروجی محاسبه شده توسط نرم افزار BELSORB می‌باشند.

شکل ۶ نتایج تحلیل جذب/واجذب نیتروژن بر روی کاتالیست را نشان می‌دهد. با بررسی شکل مشاهده می‌شود که شاخه های رفت و برگشت دارای دو شیب متفاوت می‌باشند. بخشی از نمودار شیب کم دارد در حالیکه شیب شاخه های رفت و برگشت در بخشی از نمودار نزدیک به حالت عمودی هستند. با توجه به اینکه شیب نمودار جذب/واجذب بستگی به شکل حفرات سطح دارد، می‌توان دریافت که کاتالیست مورد استفاده در این پژوهش دارای دو نوع حفره با دو شکل متفاوت از هم بوده است.

و کارترین کاتالیست‌های مورد استفاده در واکنش هیدروژناسیون می‌باشد. کاتالیست ساخته شده برای پروژه حاضر با استفاده از الگوی پراش اشعه X، میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM و اندازه‌گیری مساحت سطح با استفاده از روش BET مورد بررسی قرار گرفته است. شکل ۲ الگوی حاصل از پراش اشعه X توسط کاتالیست را نشان می‌دهد. پیک‌های مشاهده شده در زوایای 2θ برابر 20.945 ، 23.914 ، 26.683 ، 38.921 ، 41.010 و 41.210 ، 46.714 و 60.007 نشان دهنده فاز مکعبی مرکز پر FCC برای فلز پلاتین می‌باشند. ابعاد ریز کریستال‌های سازنده ذره با استفاده از معادله شیرر^۲ از روی پهنای پیک‌ها در نصف ارتفاع آنها بدست آمده است:

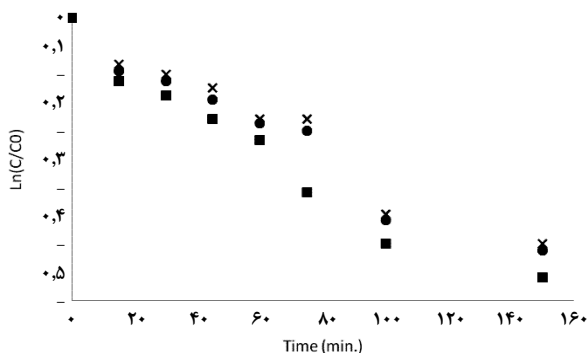
$$L = \frac{0.94\lambda}{b \cdot \cos\theta} \quad (4)$$

در معادله بالا λ طول موج اشعه X تابیده شده و b پهنای پیک در نصف ارتفاع آن به رادیان است. θ زاویه‌ای است که پیک در آن ظاهر می‌گردد. L قطر متوسط ذره (با فرض کروی بودن) است و واحد آن بستگی به واحد λ دارد. با استفاده از معادله ۴ و شکل ۲، اندازه متوسط کریستال‌های کاتالیست پلاتین $5/8$ نانومتر بدست می‌آید. شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی^۳ کاتالیست را نشان می‌دهد. در این عکس دانه‌های کوچک پلاتین بر روی سطح آلومینا قابل تشخیص است. با توجه به مقیاس شکل، می‌توان اندازه دانه‌ها را حدود 50 تا 100 نانومتر تعیین کرد. البته ذراتی با ابعاد بزرگتر هم در شکل دیده می‌شوند. مقایسه نتایج میکروسکوپی با نتایج حاصل از محاسبه اندازه ریز بلورهای فلز پلاتین با استفاده از معادله شیرر نشان دهنده سینتر شدن ذرات پلاتین حین فرآیند احیا می‌باشد [۳۴]. سینتر شدن بر اساس نفوذ حرارتی اجزای کاتالیست رخ می‌دهد. عواملی مانند زمان و ترکیب اتمسفر حین حرارت دادن کاتالیست در فرآیند احیا تأثیر مستقیمی بر میزان سینتر شدن دانه‌های کاتالیست دارد. پدیده سینتر شدن یکی از عوامل مهم در تعیین فعالیت کاتالیست‌های فلزی پایه‌دار می‌باشد. بررسی حاضر نشان می‌دهد که اکثر ذرات پلاتین از سینتر شدن حدود ده ریز بلور به وجود آمده‌اند.

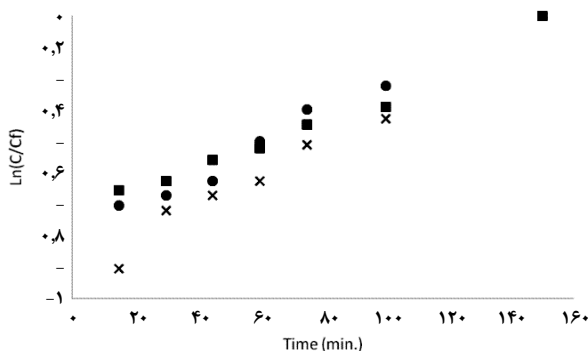
(۱) Face-Centered Cubic

(۲) Scherrer Equation

(۳) Scanning Electron Microscope

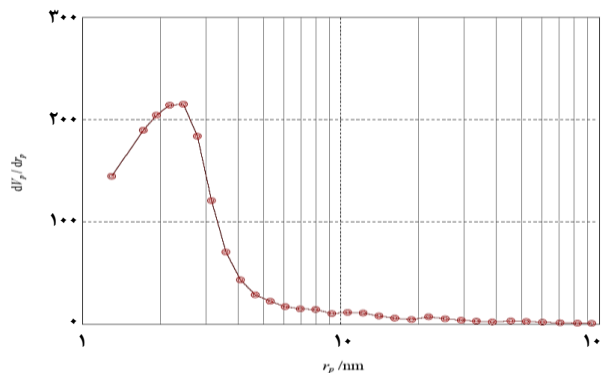


شکل ۷ - تغییرات لگاریتم طبیعی غلظت آکروئین با زمان در حلال‌های اتانول (×)، اتیل استات (○) و کلروفرم (■)؛ حلال ۲۰ میلی لیتر، آکروئین ۲۰۰ میکرولیتر، کاتالیست ۲۰ میلی گرم، دبی هیدروژن ۱۰۰ میلی لیتر بر دقیقه، دما ۲۵±۰/۵ درجه سلسیوس

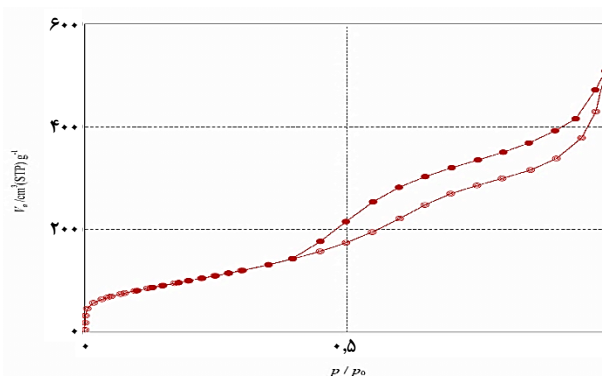


شکل ۸ - تغییرات لگاریتم طبیعی غلظت آلایل الکل با زمان در حلال‌های اتانول (×)، اتیل استات (○) و کلروفرم (■)؛ حلال ۲۰ میلی لیتر، آکروئین ۲۰۰ میکرولیتر، کاتالیست ۲۰ میلی گرم، دبی هیدروژن ۱۰۰ میلی لیتر بر دقیقه، دما ۲۵±۰/۵ درجه سلسیوس

حاصل از سه تزریق برای تعیین غلظت محصولات تولید شده مورد استفاده قرار گرفته است. با توجه به اینکه داده‌های آزمایشگاهی بهترین تطابق را با نمودار سینتیکی مرتبه اول نشان می‌دهند، غلظت‌های بدست آمده برای ماده اولیه آکروئین و محصولات آلایل‌الکل، پروپانال و ۱-پروپانول در زمان‌های مختلف با رابطه سینتیک مرتبه اول برازش شده و ثابت سرعت ظاهری مصرف ماده اولیه و تولید محصول از شیب نمودار لگاریتم طبیعی غلظت بر حسب زمان محاسبه گردیده است. به منظور بررسی اثرات حلال بر سینتیک واکنش هیدروژناسیون از ثابت‌های سرعت ماده اولیه و محصولات استفاده شده است. شکل ۷ نمونه‌ای از تغییرات لگاریتم طبیعی غلظت آکروئین را در طول زمان در سه حلال مختلف و شکل‌های ۸، ۹ و ۱۰ به ترتیب تغییرات لگاریتم طبیعی غلظت آلایل‌الکل، پروپانال و ۱-پروپانول را در همان حلال‌ها نشان می‌دهند. در این تصاویر C_0 غلظت ماده اولیه یا محصول در زمان‌های مختلف، C_f غلظت اولیه آکروئین و C_f غلظت نهایی محصول (به ترتیب آلایل‌الکل، پروپانال و ۱-پروپانول) در زمان ۱۵۰ دقیقه می‌باشد.



شکل ۵ - نتایج تحلیل BJH کاتالیست



شکل ۶ - نتایج تحلیل جذب/وا جذب کاتالیست

بررسی محدودیت‌های انتقال جرم خارج دانه‌ای

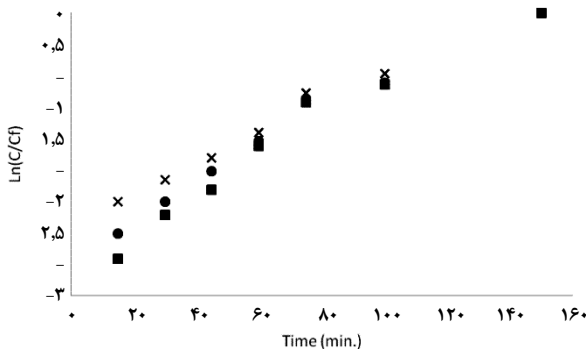
روش‌های مختلفی برای بررسی محدودیت‌های نفوذ خارج دانه‌ای پیشنهاد گردیده که یکی از ساده‌ترین آنها که نتایج قابل قبولی نیز بدست می‌دهد، انجام فرآیند در دوره‌های مختلف همزدن محلول و بررسی نتایج حاصل نسبت به سرعت همزدن می‌باشد [۳۳]. در پروژه حاضر، واکنش هیدروژناسیون در دوره‌های همزدن ۵۰۰، ۷۰۰ و ۱۰۰۰ دور بر دقیقه برای سی دقیقه با شرایط یکسان انجام شد. نتایج حاصل نشان داد که افزایش سرعت همزدن از ۵۰۰ به ۷۰۰ دور بر دقیقه، باعث افزایش میزان تبدیل ماده اولیه می‌گردد اما افزایش بیشتر سرعت همزدن از ۷۰۰ به ۱۰۰۰ دور بر دقیقه تأثیر محسوسی بر مقدار تبدیل ماده اولیه ندارد. نتایج حاصل نشان می‌دهند که از سرعت همزدن ۷۰۰ دور بر دقیقه به بالا، میزان نفوذ خارج دانه‌ای جزو پارامترهای محدود کننده واکنش نمی‌باشد. در ادامه به منظور اطمینان از عدم تأثیر محدودیت نفوذ خارج دانه‌ای، تمامی بررسی‌ها با سرعت همزدن ۱۰۰۰ دور بر دقیقه انجام گرفت.

بررسی سینتیک هیدروژناسیون آکروئین در حلال‌های مختلف

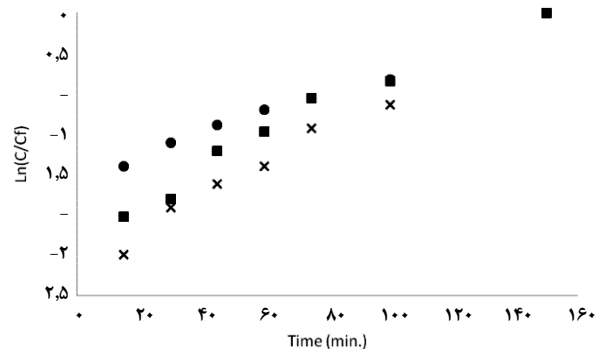
هیدروژناسیون کاتالیستی آکروئین بر سطح پلاتین در شرایط پیش گفته (بخش تجربی) انجام گرفته است. با شروع واکنش، مقدار یک میکرولیتر (با سه سورنگ جداگانه به صورت همزمان) از مخلوط واکنش در فواصل زمانی مورد نظر برداشت و مستقیماً به دستگاه کروماتوگرافی گازی تزریق و میانگین مساحت زیر پیک

جدول ۲- ثابت‌های سرعت محاسبه شده (با ضریب ۱۰^۲) با استفاده از رابطه سینتیکی مرتبه اول برای آکروئین، آلیل‌الکل، پروپانال و ۱-پروپانول در حلال‌های مختلف

ردیف	حلال مورد استفاده	ثابت سرعت مصرف آکروئین	ثابت سرعت تولید آلیل‌الکل	ثابت سرعت تولید پروپانال	ثابت سرعت تولید ۱-پروپانول
۱	آب	۸/۰۲	۰/۳۲	۱/۹۹	۵/۹۱
۲	متانول	۵/۹۶	۰/۶۵	۱/۷۲	۵/۰۲
۳	اتانول	۵/۳۸	۰/۷۸	۱/۶۶	۵/۱۰
۴	۲-پروپانول	۵/۳۱	۰/۷۹	۱/۵۳	۴/۸۱
۵	۱-پروپانول	۵/۱۱	۰/۸۲	۱/۴۲	۴/۷۵
۶	کلروفرم	۶/۱۴	۰/۶۸	۰/۷۴	۵/۰۰
۷	دی متیل استامید	۷/۲۸	۰/۴۸	۰/۳۱	۵/۸۵
۸	دی متیل فرم آمید	۷/۲۹	۰/۴۸	۰/۵۲	۵/۸۵
۹	دی اکسان	۵/۴۹	۰/۷۵	۰/۲۱	۵/۰۹
۱۰	متیل استات	۵/۹۳	۰/۶۳	۰/۳۴	۵/۰۸
۱۱	اتیل استات	۵/۴۵	۰/۷۵	۰/۲۲	۴/۹۸
۱۲	تتراهیدروفوران	۶/۱۲	۰/۶۹	۰/۳۶	۵/۰۱



شکل ۱۰ - تغییرات لگاریتم طبیعی غلظت ۱-پروپانول با زمان در حلال‌های اتانول (×)، اتیل استات (○) و کلروفرم (■)؛ حلال ۲۰ میلی لیتر، آکروئین ۲۰۰ میکرولیتر، کاتالیست ۲۰ میلی گرم، دبی هیدروژن ۱۰۰ میلی لیتر بر دقیقه، دما ۲۵±۰/۵ درجه سلسیوس



شکل ۹ - تغییرات لگاریتم طبیعی غلظت پروپانال با زمان در حلال‌های اتانول (×)، اتیل استات (○) و کلروفرم (■)؛ حلال ۲۰ میلی لیتر، آکروئین ۲۰۰ میکرولیتر، کاتالیست ۲۰ میلی گرم، دبی هیدروژن ۱۰۰ میلی لیتر بر دقیقه، دما ۲۵±۰/۵ درجه سلسیوس

بررسی جدول ۳ نشان می‌دهد که در مورد ماده اولیه و تمامی محصولات، مدل سازی دو و سه متغیره جواب مناسبی ارائه نمی‌نماید در حالیکه مدل سازی تک متغیره نتایج بهتری بدست می‌دهد. بهترین ضریب تشخیص بدست آمده برای هر ماده به صورت خط زیر دار نشان داده شده است.

مدل سازی تغییرات لگاریتم پایه ۱۰ ثابت سرعت مصرف آکروئین نسبت به تغییرات قطبیت/قطبش پذیری حلال‌های مورد استفاده در پژوهش حاضر نتیجه زیر را به دست می‌دهد:

$$\log k = -2.4216(\pm 0.1082) + 0.3144(\pm 0.084)\pi^* ; n = 12; r = 0.966; se = 0.0212 \quad (5)$$

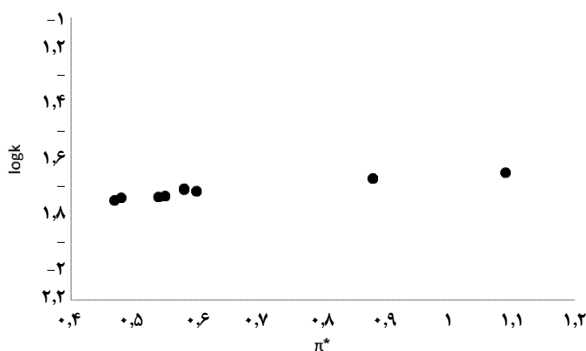
پارامتر π^* حلال میزان قطبیت را در مقیاس میکروسکوپی نشان می‌دهد. مطابق رابطه ۵، با افزایش قطبیت حلال، ثابت سرعت مصرف آکروئین افزایش می‌یابد. دلیل این موضوع را می‌توان به افزایش جذب سطحی آکروئین در حلال‌های قطبی در مقایسه با حلال‌های غیر قطبی نسبت داد.

در جدول ۲ ثابت‌های سرعت محاسبه شده از روی معادله سینتیکی مرتبه اول برای مصرف ماده اولیه و تولید محصول در حلال‌های مختلف آورده شده است.

جدول ۲ رابطه بین ثابت‌های سرعت محاسبه شده با نوع حلال مورد استفاده را نشان می‌دهد. به منظور بررسی دقیق‌تر، مدل سازی خطی یک، دو و سه متغیره انجام گرفت. بدین صورت که مدل خطی بین لگاریتم پایه ۱۰ ثابت‌های سرعت محاسبه شده برای مصرف آکروئین و تولید آلیل‌الکل، پروپانال و ۱-پروپانول به عنوان متغیر وابسته و کمیت‌های α ، β و π^* به عنوان متغیر مستقل در مدل سازی تک متغیره، کمیت α به همراه β ، کمیت α به همراه π^* و کمیت β به همراه π^* در شبیه سازی دو متغیره و هر سه پارامتر α به همراه β و π^* در شبیه سازی سه متغیره خطی برقرار گردید. جذر ضریب تشخیص به دست آمده در برآزش خطی (۲) به منظور بررسی صحت ارتباط بین متغیرهای وابسته با متغیرهای مستقل مورد استفاده قرار گرفته است. جدول ۳ مقادیر r بدست آمده در برآزش‌های انجام گرفته برای داده‌های جدول ۲ و ۱ را نشان می‌دهد.

جدول ۳ - مقادیر جذر ضریب تشخیص ۲ بدست آمده در مدل سازی خطی لگاریتم پایه ۱۰ ثابت های سرعت واکنش و پارامترهای سولواتوکرومیک حلال های مورد استفاده در پژوهش حاضر

ضریب تشخیص ۲ برای مدل سازی های:							ماده اولیه و محصولات
تک متغیره α	تک متغیره β	تک متغیره π^*	دو متغیره α و β	دو متغیره α و π^*	دو متغیره β و π^*	سه متغیره α و β و π^*	
۰/۰۰۹	۰/۱۵۲	۰/۹۶۶	۰/۰۹۸	۰/۴۸۰	۰/۶۰۲	۰/۵۲۱	
۰/۰۴۵	۰/۱۶۲	۰/۹۸۰	۰/۱۱۲	۰/۳۰۹	۰/۷۱۶	۰/۶۴۳	
۰/۹۹۱	۰/۴۰۳	۰/۱۰۰	۰/۵۹۲	۰/۳۹۵	۰/۱۶۸	۰/۴۰۵	
۰/۰۶۷	۰/۰۲۶	۰/۹۵۸	۰/۰۵۱	۰/۲۴	۰/۱۹۸	۰/۲۲۵	



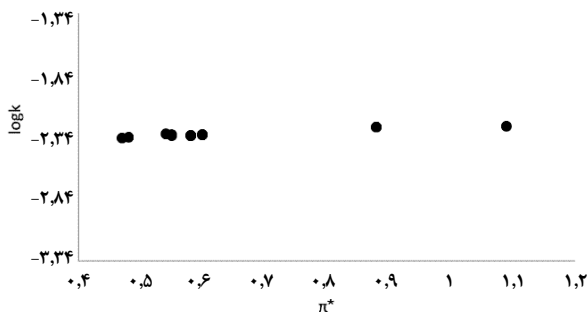
شکل ۱۱ - تغییرات لگاریتم ثابت سرعت مصرف آکروئین بر حسب پارامتر قطبیت/قطبش پذیری حلال مورد استفاده در واکنش هیدروژناسیون

مدل سازی رابطه بین لگاریتم ثابت سرعت تولید آلیل الکل (به عنوان یکی از محصولات هیدروژناسیون ترکیب غیر اشباع β, α) با پارامترهای سولواتوکرومیک حلال مورد استفاده در پژوهش حاضر، معادله ۶ را تولید می نماید:

$$\log k = -2.7974(\pm 0.1108) - 0.6187(\pm 0.058)\pi^* ; n = 12; r = 0.980; se = 0.0403 \quad (6)$$

برسی معادله ۶ نشان دهنده علامت منفی ضریب π^* در مدل بدست آمده برای تغییرات لگاریتم ثابت سرعت تولید آلیل الکل بر حسب قطبیت/قطبش پذیری حلال می باشد. این علامت منفی نشان می دهد که با افزایش π^* ، ثابت سرعت تولید آلیل الکل کاهش می یابد. این یافته در سوی مخالف معادله ۵ می باشد. بدین صورت که هرچند با افزایش میزان π^* حلال مورد استفاده، سرعت مصرف آکروئین افزایش می یابد اما همزمان سرعت تولید آلیل الکل به عنوان یکی از محصولات فرآیند هیدروژناسیون کمتر می شود. آلیل الکل یکی از محصولات حدواسط در هیدروژناسیون آکروئین و حاصل احیای پیوند دوگانه کربن-اکسیژن و عدم واکنش پیوند دوگانه کربن-کربن موجود در مولکول ماده اولیه می باشد. با کاهش قطبیت حلال، امکان واجذب مولکول آلیل الکل تولیدی از سطح کاتالیست بالاتر می رود و به همین دلیل ثابت سرعت تولید آن بیشتر می شود. از طرف دیگر، افزایش پارامتر π^* ، به همان ترتیبی که باعث افزایش تمایل

همانگونه که در مراجع ذکر شده [۲۷] و در بخش مقدمه بدان اشاره شد، بررسی ها نشان می دهند که هر چه میزان قطبیت حلال بیشتر شود، حلالیت ماده اولیه در آن کمتر می شود که این امر به افزایش جذب سطحی ماده اولیه بر روی کاتالیست منجر می گردد. با افزایش جذب سطحی ماده اولیه بر روی کاتالیست، میزان مصرف و در نتیجه تبدیل آن به محصول افزایش می یابد. رابطه مشابهی بین لگاریتم ثابت سرعت آکروئین با کمیت های α و β مشاهده نمی شود. کمیت α به عنوان یکی از پارامترهای قطبیت حلال در مقیاس میکروسکوپی، میزان دهندگی پیوند هیدروژنی (اسیدیتته حلال) را نشان می دهد. با توجه به اینکه مولکول آکروئین دارای گروه کربنیل می باشد و اکسیژن این گروه عاملی به عنوان گیرنده پیوند هیدروژنی عمل می نماید، با افزایش میزان α حلال، آکروئین تمایل به ایجاد پیوند هیدروژنی با آن و در نتیجه انحلال بیشتر در حلال دارد. این تمایل در تناقض با تمایل آکروئین به گریز از حلال های قطبی می باشد. تأثیر دو حالت متناقض ذکر شده در مولکول آکروئین به هنگام استفاده از حلال های با مقدار بالای کمیت α ، سبب تولید ضریب تشخیص پایین برای مدل ارائه شده می گردد. چنین حالتی به هنگام برآزش خطی لگاریتم ثابت سرعت مصرف آکروئین بر حسب کمیت β نیز مشاهده می گردد. کمیت β میزان تمایل حلال به دادن جفت الکترون (میزان بازی بودن حلال) را نشان می دهد. مولکول آکروئین از سمت کربن گروه کربنیل تمایل به برهمکنش با جفت الکترون غیرپیوندی حلال دارد اما از طرفی حلال هایی که دارای کمیت β بالاتری می باشند، قطبی تر نیز هستند. این دو عامل باعث ایجاد حالتی مشابه حالت ذکر شده در مورد کمیت α شده و منجر به تولید ضریب تشخیص پایین به هنگام برآزش لگاریتم ثابت سرعت مصرف آکروئین بر حسب کمیت β می گردند. ترکیب کمیت های α و β با کمیت π^* چه به صورت دو متغیره و چه سه متغیره، با وارد نمودن تأثیرات پارامتر های α و β در مدل تولید شده، به دلایلی که اشاره رفت، باعث توسعه مدلی ضعیف با ضریب تشخیص پایین می گردد. شکل ۱۱ تغییرات لگاریتم ثابت سرعت مصرف آکروئین را بر حسب π^* حلال مورد استفاده در واکنش هیدروژناسیون نشان می دهد.

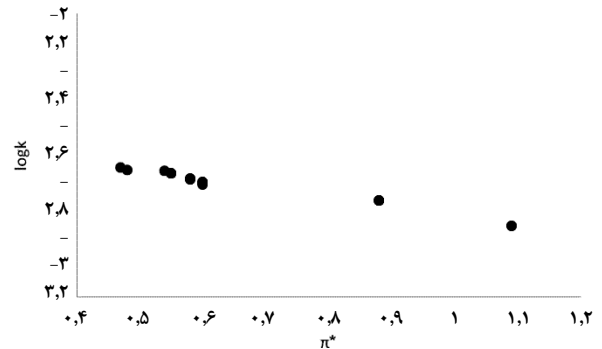


شکل ۱۳ - تغییرات لگاریتم ثابت سرعت تولید ۱-پروپانول بر حسب پارمتر قطبیت/قطبش پذیری حلال مورد استفاده در واکنش هیدروژناسیون

آخرین مدل سازی، بررسی ارتباط پروپانال (به عنوان یکی از مواد حدواسط هیدروژناسیون آکروئین) با پارامترهای سولواتوکرومیک حلال های مورد استفاده در پژوهش حاضر می باشد. بررسی ها نتایج قابل قبولی برای مدل سازی تغییرات لگاریتم ثابت سرعت تولید پروپانال با π^* و β بدست نمی دهند. به هنگام استفاده از پارامتر α ، نتایج قابل قبول خواهد بود اما نمی توان از تمامی داده ها استفاده نمود. مراجعه به جدول ۱ نشان می دهد که مقدار پارامتر α برای حلال های آب، متانول، اتانول، ۲-پروپانول، ۱-بوتانول و کلروفرم غیر صفر و برای مابقی حلال های مورد استفاده در پژوهش حاضر صفر می باشد. به همین دلیل مدل سازی ارتباط بین لگاریتم ثابت سرعت تولید پروپانال تنها با پارامتر α در حلال های مذکور انجام گرفت و نتیجه زیر حاصل شد:

$$\log k = -3.1994(\pm 0.4220) + 0.4531(\pm 0.0954)\alpha; n = 6; r = 0.991; se = 0.0630 \quad (8)$$

همانگونه که در بخش مقدمه اشاره شده است، احیای پیوند دوگانه کربن-اکسیژن راحت تر از پیوند دوگانه کربن-کربن می باشد [۹]. به همین دلیل، تولید محصول الکلی راحت تر از محصول آلدئیدی خواهد بود. یکی از روش هایی که می توان جلوی احیای سریع پیوند دوگانه کربن-اکسیژن را گرفت، ایجاد برهمکنشی بین اکسیژن کربنیل با حلال می باشد [۲۸]. اکسیژن کربنیل به عنوان مرکز پراکترون مولکول آکروئین، توانایی تشکیل پیوند هیدروژنی مناسبی دارد و همین امر باعث می گردد که استفاده از حلال هایی که توانایی دهندگی پیوند هیدروژنی بالاتری دارند، با برهمکنش با اکسیژن گروه کربنیل به کاهش تمایل گروه کربنیل به احیا و در نتیجه تولید محصول پروپانال بیانجامد. این امر دلیل رفتار متفاوت ثابت سرعت تولید پروپانال در مقایسه با ثابت سرعت مصرف آکروئین و تولید آلایل الکل و ۱-پروپانول می باشد. شکل ۱۴ تغییرات لگاریتم ثابت سرعت تولید پروپانال نسبت به پارامتر α حلال را نشان می دهد. مدل سازی لگاریتم ثابت سرعت تولید پروپانال بر حسب سایر پارامترها و استفاده از



شکل ۱۲ - تغییرات لگاریتم ثابت سرعت تولید آلایل الکل بر حسب پارمتر قطبیت/قطبش پذیری حلال مورد استفاده در واکنش هیدروژناسیون

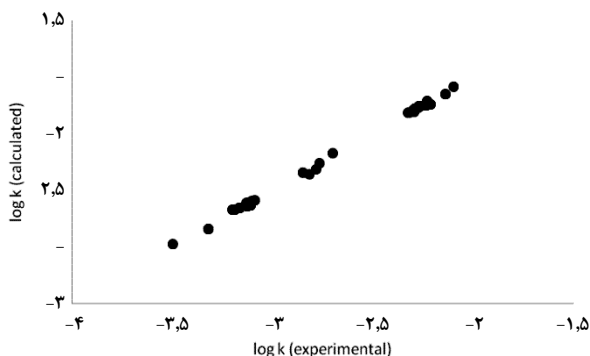
آکروئین به جذب برو روی سطح می گردد، واجذب آلایل الکل از سطح را نیز سخت تر می نماید. افزایش زمان ماند آلایل الکل بر روی سطح کاتالیست، امکان واکنش بیشتر آن و تولید محصول نهایی حاصل از هیدروژناسیون آکروئین (یعنی ۱-پروپانول) را بالاتر می برد. به همین دلیل با افزایش قطبیت حلال، ثابت سرعت تولید آلایل الکل کاهش می یابد. شکل ۱۲ تغییرات لگاریتم ثابت سرعت تولید آلایل الکل بر حسب π^* حلال را نشان می دهد.

همانند آکروئین، مدل سازی تغییرات لگاریتم ثابت سرعت بر حسب پارامترهای α و β و همچنین مدل سازی دو و سه متغیره بر مبنای پارامترهای مذکور نتایج ضعیفی به بار می آورد. میزان ضرایب تشخیص حاصل در جدول ۳ آورده شده است. دلیل نتایج ضعیف حاصل، به تأثیرات متضاد پارامترهای α و β مربوط می باشد. این دو پارامتر هرچند با میزان قطبیت حلال ارتباط دارند، اما به وسیله ایجاد پیوند با آلایل الکل، تمایل آن به انحلال را بالاتر می برند و باعث تولید مدل های ضعیف می گردند.

رابطه ۷ نتایج مدل سازی ارتباط ثابت سرعت تولید ۱-پروپانول (به عنوان محصول نهایی هیدروژناسیون کاتالیستی آکروئین) با تغییرات π^* حلال را نشان می دهد.

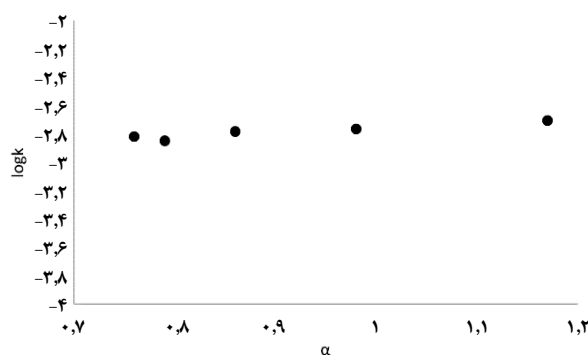
$$\log k = -2.3935(\pm 0.1028) + 0.1672(\pm 0.0011)\pi^*; n = 12; r = 0.958; se = 0.040 \quad (7)$$

افزایش π^* به دلیل افزایش زمان ماند واکنش دهنده بر روی کاتالیست، امکان هیدروژناسیون آن را تا مرحله نهایی بالاتر می برد فلذا رابطه مستقیمی بین ثابت سرعت تولید ۱-پروپانول و میزان قطبیت/قطبش پذیری حلال مشاهده می گردد. همانند موارد قبلی، با توجه به تأثیرات متضادی که پارامترهای α و β بر روی میزان حلالیت ماده اولیه و حدواسطها در حلال دارند، مدل سازی بر مبنای پارامترهای مذکور و یا ترکیب آنها با پارامتر π^* (به صورت مدل سازی دو یا سه متغیره) نتایج ضعیفی بدست می دهد. تغییرات لگاریتم ثابت سرعت تولید ۱-پروپانول با تغییرات π^* حلال مورد استفاده در فرآیند هیدروژناسیون در شکل ۱۳ نشان داده شده است.



شکل ۱۵ - ارتباط بین لگاریتم ثابت های سرعت تجربی با لگاریتم ثوابت سرعت محاسبه شده با استفاده از مدل های بدست آمده از برازش داده ها برای داده های بدست آمده در پژوهش حاضر

نتایج بررسی حاضر نشان می دهد که با افزایش قطبیت/قطبش پذیری حلال، میزان تمایل آکروئین به سطح کاتالیست (به دلیل حلالیت کمتر این ماده در حلال های قطبی در مقایسه با حلال های غیرقطبی) افزایش می یابد. این عمل به دلیل افزایش میزان پوشش سطح کاتالیست توسط ماده اولیه، ثابت سرعت مصرف آکروئین را در واکنش بالاتر می برد. در نتیجه رابطه ای مستقیم بین میزان π^* محلول و لگاریتم ثابت سرعت مصرف آکروئین مشاهده می گردد. قطبیت/قطبش پذیری حلال بر حلالیت آلایل الکل (یکی از محصولات فرآیند احیای آکروئین) نیز موثر است. آلایل الکل در حلال های غیرقطبی راحت تر از حلال های قطبی حل می گردد. نتایج پژوهش حاضر نشان می دهد که با افزایش π^* حلال، ثابت سرعت تولید آلایل الکل کاهش می یابد. برای اینکه آلایل الکل به عنوان یک محصول واکنش هیدروژناسیون کاتالیستی در مخلوط واکنش تجمع پیدا کند و دچار هیدروژناسیون بیشتر نشده و محصول ۱-پروپانول را تولید ننماید، می بایستی به محض تولید به سرعت از سطح کاتالیست واجذب گردد. این واجذب در حلال های غیرقطبی راحت تر اتفاق می افتد بنابراین ثابت سرعت تولید آکروئین در حلال های با قطبیت کم بیشتر از حلال های با قطبیت زیاد می باشد. در مقابل، محصول ۱-پروپانول به عنوان محصول نهایی فرآیند هیدروژناسیون، نیازمند زمان ماند بالای مولکول واکنش دهنده بر روی سطح کاتالیست می باشد که این امر در حلال های قطبی بهتر اتفاق می افتد در نتیجه با افزایش π^* حلال، ثابت سرعت تولید ۱-پروپانول افزایش می یابد. پروپانال نیز یکی از محصولات واکنش هیدروژناسیون آکروئین می باشد. به منظور تولید پروپانال، می بایستی پیوند دوگانه کربن-کربن احیا گردد اما این اتفاق برای پیوند دوگانه کربن-اکسیژن رخ ندهد. به منظور تولید پروپانال، اکسیژن گروه کربنیل با حلال برهمکنش داده و به همین دلیل درگیر واکنش هیدروژناسیون نمی شود. اکسیژن گره کربنیل به دلیل داشتن جفت الکترون غیرپیوندی و تجمع بار جزئی منفی، گیرنده مناسب پیوند هیدروژنی می باشد. در نتیجه، پروپانال در حلال هایی که قدرت دهندگی پیوند هیدروژنی (α) بالاتری دارند، بیشتر تولید می گردد.



شکل ۱۴ - تغییرات لگاریتم ثابت سرعت تولید پروپانال بر حسب قدرت دهندگی پیوند هیدروژنی (اسیدیته) حلال مورد استفاده در واکنش هیدروژناسیون

روش برازش خطی دو و سه متغیره نتایج ضعیفی بدست می دهد که خلاصه ای از آن در جدول ۳ آورده شده است.

در نهایت، مقدار لگاریتم ثابت های سرعت از روی مدل سازی های انجام گرفته محاسبه و بر حسب داده های تجربی رسم گردید. نتایج حاصل در معادله ۹ و شکل ۱۵ نشان داده شده است.

$$\log k(\text{calculated}) = -0.0039(\pm 0.0005)$$

$$+0.9985(\pm 0.0064)\log k(\text{experimental}) \quad (9)$$

نتایج بدست آمده از برازش ۳۳ داده مورد استفاده در مدل سازی با ضریب تشخیص خطی (r) معادل ۰/۹۷۴ نشان می دهد که مدل خطی تک متغیره توانایی قابل قبولی در پیش بینی نتایج حاصل از هیدروژناسیون آکروئین در حلال های مولکولی دارد و برای حلال هایی که پارامترهای سولواتوکرومیک آنها در محدوده حلال های مورد استفاده در پژوهش حاضر می باشد، قابل استفاده خواهد بود.

نتیجه گیری

وجود ارتباط معنی دار بین ماهیت حلال مورد استفاده در فرآیند هیدروژناسیون کاتالیستی و سینتیک واکنش همواره مورد توجه محققین بوده است. نتایج پژوهش های متعدد از دیدگاه های گوناگونی وجود این ارتباط را نشان داده است. در پژوهش حاضر، رابطه بین سینتیک واکنش هیدروژناسیون کاتالیستی با خواص سولواتوکرومیک حلال (شامل قدرت دهندگی پیوند هیدروژنی (اسیدیته) حلال α ، قدرت دهندگی جفت الکترون (توانایی بازی) حلال β و قطبیت/قطبش پذیری حلال π^*) مورد بررسی قرار گرفته است. مولکول مورد استفاده در پژوهش حاضر آکروئین (ترکیب β - α سیر نشده با تنها سه کربن و بدون گروه های حجیم) می باشد. این ترکیب هم دارای پیوند دوگانه کربن-کربن و هم دارای پیوند دوگانه کربن-اکسیژن (به صورت گروه عاملی آلدهیدی) بوده و در نتیجه محصولات متفاوتی را بسته به میزان افزایش هیدروژن به ماده اولیه (شامل آلایل الکل، پروپانال و ۱-پروپانول) تولید می نماید.

مراجع

- [1] Wang X., He Y., Liu Y., Park J., Liang X., Atomic Layer Deposited Pt-Co Bimetallic Catalysts for Selective Hydrogenation of α , β -unsaturated Aldehydes to Unsaturated Alcohols, *J. Catal.*, **366**: 61-69 (2018).
- [2] Dong Y., Zaera F., Selectivity in Hydrogenation Catalysis with Unsaturated Aldehydes: Parallel versus Sequential Steps, *J. Phys. Chem. Lett.*, **9(6)**: 1301-1306 (2018).
- [3] Liu W., Jiang Y., Dostert K.H., Brien C.P.O., Riedel W., Savara A., Schauermaann S., Tkatchenko A., Catalysis Beyond Frontier Molecular Orbitals: Selectivity in Partial Hydrogenation of Multi-Unsaturated Hydrocarbons on Metal Catalysts, *Sci. Adv.*, **3(7)**: (2017).
- [4] Dostert K.H., Brien C.P.O., Mirabella F., Ivars-Barcelo F., Attia S., Spadafora E., Schauermaann S., Freund H.J., Selective Partial Hydrogenation of Acrolein on Pd: A Mechanistic Study, *ACS Catal.*, **7(8)**: 5523-5533 (2017).
- [5] Tuokko S., Pihko P.M., Honkala K., First Principles Calculations for Hydrogenation of Acrolein on Pd and Pt: Chemoselectivity Depends on Steric Effects on the Surface, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **128(5)**: 1702-1706 (2016).
- [6] Fan T., Sun M., Ji Y., First-Principles Study on the Selective Hydrogenation of the C=O and C=C Bonds of Acrolein on Pt-M-Pt (M = Pt, Cu, Ni, Co) Surfaces, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22(26)**: 14645-14650 (2020).
- [7] Claus P., Selective Hydrogenation of α, β -Unsaturated Aldehydes and Other C=O and C=C Bonds Containing Compounds, *Top. Catal.*, **5**: 51-62 (1998).
- [8] Khanra B.C., Jugnet Y., Bertolini J.C., Energetics of Acrolein Hydrogenation on Pt(1 1 1) and Ag(1 1 1) Surfaces: a BOC-MP Model Study, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **208(1-2)**: 167-174 (2004).
- [9] Loffreda D., Jugnet Y., Delbecq F., Bertolini J.C., Sautet P., Coverage Dependent Adsorption of Acrolein on Pt(111) from a Combination of First Principle Theory and HREELS Study, *J. Phys. Chem. B.*, **108(26)**: 9085-9093 (2004).
- [10] Murillo L.E., Chen J.G., Adsorption and Reaction of Propanal, 2-Propenol and 1-Propanol on Ni/Pt (111) Bimetallic Surfaces, *Surf. Sci.*, **602(14)**: 2412-2420 (2008).
- [11] Murillo L.E., Goda A.M., Chen J.G., Selective Hydrogenation of the CO Bond in Acrolein Through the Architecture of Bimetallic Surface Structures, *J. Am. Chem. Soc.*, **129(22)**: 7101-7105 (2007).
- [12] Murillo L.E., Menning C.A., Chen J.G., Trend in the CC and CO Bond Hydrogenation of Acrolein on Pt-M (M= Ni, Co, Cu) Bimetallic Surfaces, *J. Catal.*, **268(2)**: 335-342 (2009).
- [13] Sun P., Gao G., Zhao Z., Xia C., Li F., Stabilization of Cobalt Catalysts by Embedment for Efficient Production of Valeric Biofuel, *ACS Catal.*, **4(11)**: 4136-4142 (2014).
- [14] Jia P., Lan X., Li X., Wang T., Highly Selective Hydrogenation of Furfural to Cyclopentanone over a NiFe Bimetallic Catalyst in a Methanol/Water Solution with a Solvent Effect, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **7(18)**: 15221-15229 (2019).
- [15] Wang H., Wang Y., Li Y., Lan X., Ali B., Wang T., Highly Efficient Hydrogenation of Nitroarenes by N-Doped Carbon-Supported Cobalt Single-Atom Catalyst in Ethanol/Water Mixed Solvent, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **12(30)**: 34021-34031 (2020).

- [16] Cho H.J., Kim D., Xu B., [Pore Size Engineering Enabled Selectivity Control in Tandem Catalytic Upgrading of Cyclopentanone on Zeolite-Encapsulated Pt Nanoparticles](#), *ACS Catal.*, **10(15)**: 8850-8859 (2020).
- [17] Jaiakumari M.T., Krishnan C.K., [Modulating Acid Sites in Zeolite for Valorisation of Furfural to Get \$\gamma\$ -Valerolactone](#), *RSC Advances*, **14(30)**: 21453-21463 (2024).
- [18] Li Y., Cheng H., Lin W., Zhang C., Wu Q., Zhao F., Arai M., [Solvent Effects on Heterogeneous Catalysis in the Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde Over a Conventional Pd/C Catalyst](#), *Catal. Sci. Technol.*, **8(14)**: 3580-3589 (2018).
- [19] Yang Y., Wang Y., Li S., Shen X., Chen B., Liu H., Han B., [Selective Hydrogenation of Aromatic Furfurals Into Aliphatic Tetrahydrofurfural Derivatives](#), *Green Chem.*, **22(15)**: 4937-4942 (2020).
- [20] Deng Q., Li X., Gao R., Wang J., Zeng Z., Zou J.J., Deng S., Tsang S.C.E., [Hydrogen-Catalyzed Acid Transformation for the Hydration of Alkenes and Epoxy Alkanes Over Co-N Frustrated Lewis Pair Surfaces](#), *J. Am.Chem.Soc.(JACS)*, **143(50)**: 21294-21301 (2021).
- [21] Li X., Zhang L., Zhou R., Chen S., Wang J., Zeng Z., Zou J.J., Deng S., Deng Q., [Bifunctional Role of Hydrogen in Aqueous Hydrogenative Ring Rearrangement of Furfurals Over Co@Co-NC](#), *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **10(22)**: 7321-7329 (2022).
- [22] Ranaware V., Kurniawan R.G., Verma D., Kwak S.K., Ryu B.C., Kang J.W., Kim J., [Solvent-Mediated Selectivity Control of Furfural Hydrogenation Over a N-Doped Carbon-Nanotube-Supported Co/CoOx Catalyst](#), *Appl. Catal. B.*, **318**: 121838 (2022).
- [23] Naranov E., Sadovnikov A., Arapova O., Kuchinskaya T., Usoltsev O., Bugaev A., Janssens K., Vos D.De., Maximov A., [The in-Situ Formation of Supported Hydrous Ruthenium Oxide in Aqueous Phase During HDO of Lignin-Derived Fractions](#), *Appl. Catal. B.*, **334**: 122861 (2023).
- [24] Naranov E.R., Sadovnikov A.A., Arapova O.V., Bugaev A.L., Usoltsev O.A., Gorbunov, D.N., Russo V., Murzin D.Y., Maximov A.L., [Mechanistic Insights on Ru Nanoparticle in Situ Formation During Hydrodeoxygenation of Lignin-Derived Substances to Hydrocarbons](#), *Catal. Sci. Technol.*, **13(5)**: 1571-1583 (2023).
- [25] Yamada H., Goto S., [Gas and Liquid Holdups in Multi-Stage Bubble Columns for Gas-Liquid-Liquid-Solid Four-Phase System](#), *J. Chem. Eng. Jpn.* **31(5)**: 813-817 (1998).
- [26] Hajek J., Kumar N., Mäki-Arvela P., Salmi T., Yu Murzin D., Paseka I., Heikkilä T., Laine E., Laukkanen P., Väyrynen G., [Ruthenium-Modified MCM-41 Mesoporous Molecular Sieve and Y Zeolite Catalysts for Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde](#), *Appl. Catal. A.*, **251(2)**: 385-396(2003).
- [27] Ding Z., Gao Y., Hu L., Yang X., [Highly Efficient and Selective Hydrogenation of Biomass-Derived Furfural Using Interface-Active Rice Husk-Based Porous Carbon-Supported NiCu Alloy Catalysts](#), *Molecules.*, **29(11)**:2638 (2024).
- [28] Thongratkaew S., Kiatphuengporn S., Junkaew A., Kuboon S., Chanlek N., Seubsai A., Rungtaweeworant B., Faungnawakij K., [Solvent Effects in Integrated Reaction-Separation Process of Liquid-Phase Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol Over CuAl₂O₄ Catalysts](#), *Catal. Commun.*, **169**: 106468 (2022).

- [29] Shangguan J., Chin Y.H.C., [Kinetic Significance of Proton–Electron Transfer during Condensed Phase Reduction of Carbonyls on Transition Metal Clusters](#), *ACS Catal.*, **9(3)**: 1763-1778 (2019).
- [30] Kamlet M.J., Abboud J.L.M., Abraham M.H., Taft R.W., [Linear Solvation Energy Relationships. 23. A Comprehensive Collection of the Solvatochromic Parameters, .Pi.*, .Alpha., and .Beta., and Some Methods for Simplifying the Generalized Solvatochromic Equation](#), *J. Org. Chem. (JOC)*, **48(17)**: 2877-2887 (1983).
- [31] Rosés M., Ràfols C., Ortega J., Bosch E., [Solute–Solvent and Solvent–Solvent Interactions in Binary Solvent Mixtures. PART 1. A Comparison of Several Preferential Solvation Models for Describing \$E_T\(30\)\$ Polarity of Bipolar Hydrogen Bond Acceptor–Cosolvent Mixtures](#), *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2(8)**: 1607-1615 (1995).
- [32] Duereh A., Anantpinijwatna A., Latcharote P., [Prediction of Solvatochromic Polarity Parameters for Aqueous Mixed-Solvent Systems](#), *Appl. Sci.*, **10(23)**: 8480 (2020).
- [33] Singh U.K., Vannice M.A., [Kinetics of Liquid-Phase Hydrogenation Reactions Over Supported Metal Catalysts — A Review](#), *Appl. Catal. A.*, **213(1)**: 1-24 (2001).
- [34] Deraz N.M., [Sintering Process and Catalysis](#), *Int J Nanomater Nanotechnol Nanomed*, **4(1)**: 001-003 (2018).