

بررسی سازوکاری واکنش هیدروژن‌دار کردن آلکن‌ها به وسیله کاتالیست گالیم؛ یک مطالعه DFT

مریم عسگری، علیرضا آریافرد⁺*

گروه شیمی، واحد تهران مرکزی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

چکیده: در این پژوهش، مسیرهای ممکن برای واکنش کاتالیستی هیدروژن‌دار کردن آلکن‌ها با استفاده از کاتالیست گالیم تری کلرید تک آبه در حلال دی کلرومتان و با حضور ۱، ۴-سیکلو هگزادی ان به صورت نظری و با استفاده از نظریه تابع چگالی (DFT) مورد مطالعه قرار گرفت. بهترین روش برای انجام واکنش هیدروژن‌دار کردن آلکن‌ها، استفاده از یک مولکول آلی به عنوان تأمین کننده هیدروژن در حضور یک کاتالیست فلزی است. فلزی که بیشترین کاربرد را در این زمینه دارد، پلاتین است که قیمت بالای آن باعث شده همواره دانشمندان به دنبال جایگزینی مناسب برای آن باشند. کمپلکس‌های گروه سیزدهم از جمله گالیم می‌توانند جایگزین‌های خوبی برای پلاتین برای کاتالیز کردن این واکنش باشند. در این پژوهش، سه مسیر ممکن برای انجام این واکنش در نظر گرفته شد که دو مسیر بدون دخالت مولکول آب، یکی به وسیله اتصال کاتالیست به گونه هیدرید دهنده و دیگری با اتصال به آلکن است و مسیر سوم با دخالت مولکول آب انجام می‌گیرد. محاسبه‌های این واکنش با استفاده از نرم افزار مناسب و روش‌های گوناگون محاسبه‌ای و با در نظر گرفتن اثرهای حلال انجام شده است. که منجر به روشن شدن سازوکار هیدروژن‌دار کردن آلکن‌ها به وسیله اتصال کاتالیست به گروه الکترون دهنده شد.

واژگان کلیدی: DFT، هیدروژن‌دار کردن آلکن‌ها، گالیم، بررسی سازوکاری.

KEYWORDS: DFT; Alkenes hydrogenation; Gallium; mechanistic investigation.

مقدمه

از جمله بزرگ‌ترین عیب‌هایی است که استفاده از آن‌ها را در مقیاس صنعتی، از نظر اقتصادی غیر به صرفه می‌کنند [۲]. برای نمونه، مجموع همه صنایع پراکنده در دنیا که فرآورده‌های آن‌ها مرتبط با هیدروژن‌دار کردن و یا هیدروعامل‌دار کردن اولفین‌ها است در سال، به تقریب ۵/۶ میلیارد تن پلاتین مصرف می‌کنند. اگر چه جایگزین‌هایی مانند آهن و کبالت نیز به عنوان کاتالیست این واکنش‌ها معرفی شده‌اند ولی برای کسب بازده بالاتر هنوز باید به همراه کمپلکس‌های پلاتین

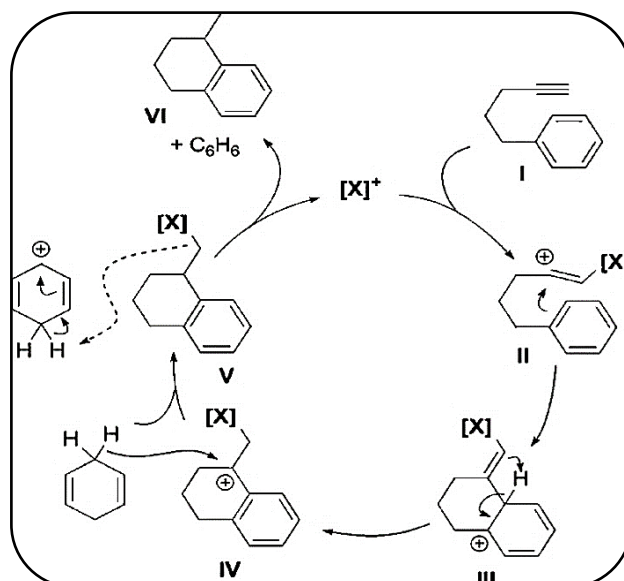
هیدروژن‌دار کردن اولفین‌ها یک صنعت بزرگ، با ارزش حدود ۱۵ میلیارد دلار در سال است که طیف گسترده‌ای از فرآورده‌ها با کاربردهای متنوع مانند پلاستیک‌های نرم، مواد ضد آب و مواد شوینده را تولید می‌کند [۱]. این واکنش‌ها به طور معمول، بهترین نتیجه را زمانی دارند که به وسیله یک کاتالیست از فلزهای گران‌بها (که به طور معمول کمپلکسی از فلز پلاتین است) کاتالیز شوند؛ که البته با وجود بازده بالا، کمیاب بودن، سمیت بالا و هزینه زیاد این فلزها

* عهده‌دار مکاتبات

+Email: ariafard@yahoo.com

همکاران^۶ در سال ۲۰۱۴ میلادی واکنش کاتالیستی انتقال هیدروژن را در حضور گروه‌های هیدروژن دهنده متفاوت و کاتالیست‌هایی از گروه سیزدهم جدول تناوبی (آلمینیوم کلرید، گالیم کلرید و ایندیوم کلرید) در حلال دی کلرومتان بررسی کردند و دیدند که هنگامی که ۵ درصد مولی از گالیم (III) کلرید در حضور گروه هیدروژن دهنده ایزو پروپانول مورد استفاده قرار می‌گیرد بازده واکنش صفر درصد است ولی هنگامی که عامل انتقال پروتون تغییر کرد و از ۱ و ۴-سیکلو هگزادین استفاده شد نتیجه‌های بسیار خوبی را در دمای اتاق به دست آوردند. سازوکار پیشنهادی که این پژوهشگران ارائه دادند به صورت شکل ۱ بود (گاندن و همکاران) [۸].

همان گونه که در شکل ۱ دیده می‌شود فرایندهای فعال‌سازی متنوع می‌تواند در نظر گرفته شود زیرا سازوکار هیدروژن‌دار کردن انتقالی شاید شامل درگیر شدن یک کربوکاتیون به نسبت پایدار بنزیلی مانند ترکیب IV است. در حالی که گالیم (+۱) می‌تواند کاتالیست واقعی این واکنش باشد، همچنین این امکان نیز وجود دارد که یک کمپلکس گالیم بسیار الکترون دوست، یک اسید فعال برونستد را در مخلوط واکنش تولید کند [۹]. برای نمونه، کوئوردینه شدن یک مولکول آب خارجی به IPrGaCl_2^+ می‌تواند منجر به تشکیل ترکیب شماره I می‌تواند به علت اتصال $[\text{Ga}]^+$ به پیوند سه گانه یا پروتون‌دار شدن آن برای تشکیل ترکیب II باشد. حمله نوکلئوفیلی جزء آرن باعث تشکیل حد واسط III می‌شود که این حد واسط ناپایدار با یک جابه جایی پروتون ۱ و ۳ تبدیل به کربوکاتیون پایدار IV می‌شود. یک یون هیدرید در این کربوکاتیون جابه جا شده و ترکیب شماره V شکل می‌گیرد. حال اگر X در این ترکیب، گالیم باشد، پروتون‌دار شدن و حذف گالیم^۷ صورت می‌گیرد که همان ترکیب VI است که خارج شده و چرخه به پایان می‌رسد. ولی اگر X، هیدروژن باشد، یک واکنش حذفی از نوع E1 می‌تواند دوباره جزء فعال را تولید کرده تا چرخه از نخست آغاز شود [۸]. مطالعه‌هایی که این دانشمندان بر روی سازوکار این واکنش‌ها با روش‌های تجربی و آزمایشگاهی انجام دادند بر مبنای ایزوله کردن و تعیین ساختار برخی حد واسط‌ها و فرآورده‌ها است ولی برای فهم کامل سازوکار قدم به قدم واکنش نیاز به بررسی با همه جزئیات است که این امر



شکل ۱ - سازوکار پیشنهادی توسط گاندن برای حلقه زایی در آرن‌ها، که X برابر است با گالیم و یا هیدروژن، پیکان خط چین تنها مربوط به گالیم است.

کمپلکس‌های پلاتین باشند [۳]. انجام واکنش به صورت کامل بسیار دارای اهمیت است برای نمونه، عملیات ناقص در راکتور هیدروژن‌دار کردن استیلن در واحدهای پتروشیمی، منجر به ازدست رفتن سرمایه مادی عظیمی می‌شود [۴]. بهترین روش برای انجام واکنش هیدروژن‌دار کردن به جای کار کردن با گاز خطرناک هیدروژن، استفاده از یک مولکول آلی به عنوان تأمین کننده هیدروژن در حضور یک کاتالیست فلزی است. فلزهایی که به طور معمول به عنوان کاتالیست برای هیدروژن‌دار کردن استفاده می‌شوند افزون بر پلاتین که در بالا یاد شد، فلزهای واسطه ردیف اول و یا فلزهای واسطه سنگین‌تر مانند روتینیوم^۱، رودیوم^۲، ایریدیوم^۳ و پالادیوم^۴ هستند [۵]. در سال ۲۰۱۲ میلادی، رادوسویچ و همکاران^۵ توانستند هیدروژن‌دار کردن آلکن‌ها را با استفاده از کمپلکسی از فسفر به عنوان کاتالیست و به صورت یک چرخه اکسایش-کاهش انجام دهند، بدین ترتیب یکی از عنصرهای غیرفلز و غیرواسطه برای این واکنش استفاده شد [۶]. پس از مدتی، فلز گالیم سه ظرفیتی به شکل تری کلرید آن به دلیل کارایی و بازده بالایی که در واکنش‌ها از خود نشان داد در واکنش‌های گوناگون از جمله هیدروژن‌دار کردن و یا حلقه زایی در آرن‌ها به عنوان کاتالیست استفاده شد [۷]. همچنین گاندون و

(۱) Ruthenium

(۲) Rhodium

(۳) Iridium

(۴) Palladium

(۵) Radosevich et al

(۶) protodegallation

(۷) Rhodium

(۸) Palladium

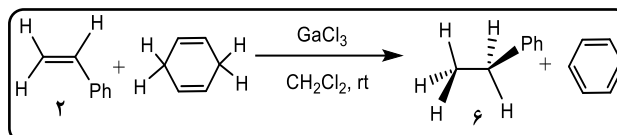
(۹) Gandon et al

ساختارهای بهینه شده انجام شد. ساختارهای حالت گذار نیز به وسیله الگوریتم برنی^۴ تعیین شدند و برای بررسی ارتباط بین ساختارهای حالت گذار و ساختارهای پایه از محاسبه‌های IRC^۵ استفاده شد. برای تصحیح بیش‌تر انرژی‌های به دست آمده با BS۱، محاسبه‌های تک نقطه‌ای برای تمام ساختارها به منظور در نظر گرفتن اثرهای حلال دی کلرومتان با مدل محاسبه‌ای CPCM [۱۶] با روش B3LYP-CPCM/BS1، برای همه ساختارها با سری پایه بزرگ‌تر (BS2) و در نظر گرفتن اثرهای حلال انجام شد که این سری پایه شامل def2-TZVP [۱۷] برای همه اتم‌ها بود. برای اتم گالیم از پتانسیل هسته موثر، شامل اثرهای نسبیتی اسکالر^۶ استفاده شد، همچنین به منظور افزایش دقت محاسبه‌ها، از معیار همگرایی تنگاتنگ^۷ استفاده شد. به منظور ارزیابی دقت و درستی همه محاسبه‌ها با روش‌های پیشین (B3LYP-D3-CPCM/BS2//B3LYP-CPCM/BS1)، و اطمینان بیش‌تر از درستی سازوکار ارائه شده، محاسبه‌های انرژی تک نقطه‌ای با روش‌های M06-D3-CPCM/BS2 [۱۸] و B97DCPCM/BS2 [۱۹] انجام گرفت.

نتیجه‌ها و بحث

سازوکار واکنش مورد بحث (شکل ۲) را می‌توان در دو حالت کلی در نظر گرفت، یکی این که مولکول آب در سازوکار هیدروژن دار کردن دخالتی نداشته باشد که خود، شامل دو مسیر است. اول، مسیری که نخست گونه هیدروژن‌دهنده یعنی ۴ و ۱ سیکلوهگزادی ان به گالیم متصل شود و به آن وسیله واکنش پیش می‌رود و مسیر دوم، مسیری است که کاتالیست، به پیوند دوگانه استایرن متصل و به این صورت، آن را فعال کرده و واکنش به پیش می‌رود. ولی دومین سازوکار کلی که برای این گونه واکنش‌ها در نظر گرفته شد، مسیری است که آب در انتقال پروتون به طور مؤثر نقش بازی می‌کند پس به طور کلی سه مسیر پیشنهادی زیر برای انجام این واکنش امکان‌پذیر می‌باشد که به صورت مجزا بررسی و سرانجام مورد مقایسه قرار خواهند گرفت.

الف - اتصال گروه هیدروژن‌دهنده به کاتالیست و سپس پیشرفت واکنش.



شکل ۲ - واکنش هیدروژن دار کردن آلکن در حضور کاتالیست گالیم.

تنها با کمک گرفتن از شیمی محاسبه‌ای میسر می‌شود که همیشه مانند دستیاری ضروری در کنار شیمی آزمایشگاهی قرار دارد و روشن کننده نقاط تاریک مسیر واکنش‌ها است. بر همین مبنا در این پژوهش در نظر است تا سازوکار واکنش هیدروژن دار کردن آلکن‌ها در حضور کاتالیست گالیم تری کلرید بررسی شود که شکل کلی آن در شکل ۲ نشان داده شده است. در این واکنش استایرن و ۱، ۴-سیکلوهگزادی ان در حضور کاتالیست گالیم تری کلرید و گاز اتیلن، تشکیل بنزن و اتیل بنزن می‌دهند. در ادامه، پس از شرح روش محاسبه‌ها، به بررسی سازوکارهای ممکن برای این واکنش پرداخته می‌شود.

بخش نظری

ساختارها و روش‌ها و سری پایه‌های گوناگون در آغاز پژوهش مورد بررسی قرار گرفت و روش و سری پایه اتخاذ شده در انجام این پژوهش به این دلیل انتخاب شدند که از لحاظ ساختاری و انرژی، بیش‌ترین شباهت را به پژوهش‌های تجربی اشاره شده در بالا داشت. تلاش شده تا روش‌ها و سری پایه‌های مورد بررسی در این پژوهش از به روزترین محاسبه‌های DFT باشند که افزون بر سازگاری با نتیجه‌های تجربی، توسط بسیاری از دانشمندان مطرح در این زمینه استفاده می‌شود [۱۰]. ساختارهای این پژوهش با استفاده از نرم افزار گوسین ۲۰۰۹ [۱۱] بررسی شده و با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT) در مدل محاسبه‌ای B3LYP بهینه شده‌اند [۱۲]. اتم گالیم به وسیله پتانسیل‌های مؤثر هسته^۱ (ECP) وادت^۲ و های^۳ و با استفاده از سری پایه لایه ظرفیت دوتایی زتا (lanl2dz) [۱۳] توصیف شده است و تابع قطبیده ۰/۱۸۵ = ζ_f به آن افزوده شده است [۱۴]. سری پایه 6-31G(d) برای سایر اتم‌ها در نظر گرفته شده است [۱۵]. این ترکیب از سری پایه BS۱ نامیده شده است. همچنین محاسبه‌های فرکانس در همین سطح بر روی

(۱) Effective Core Potential

(۳) Hay

(۵) Intrinsic Reaction Coordinate

(۷) Tight convergence criterion

(۲) Wadt

(۴) Berny algorithm

(۶) Scalar relativistic effects

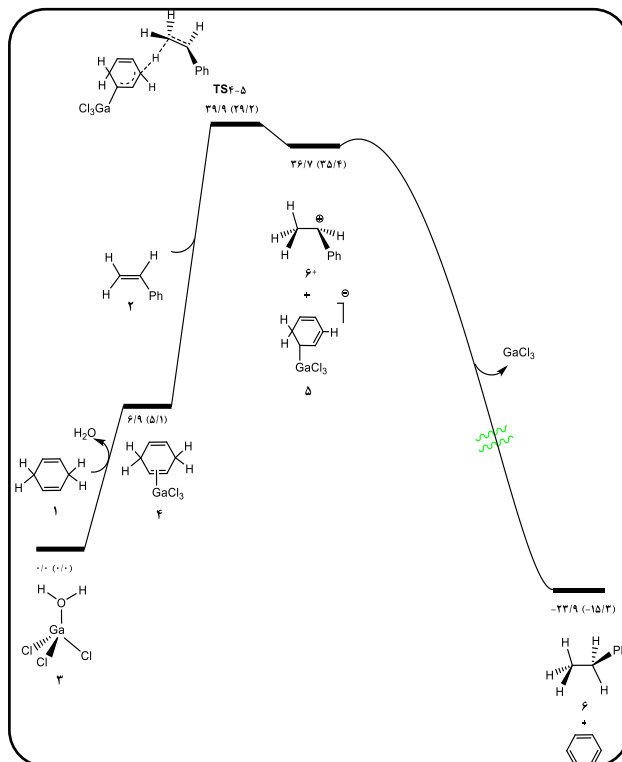
با توجه به تأیید پایداری این ساختار از نظر محاسبه‌ای و تجربی، ساختار اشاره شده به عنوان شروع کننده واکنش در نظر گرفته شد.

هیدروژن‌دار کردن به وسیله اتصال گونه هیدروژن‌دهنده به کاتالیست

اولین مسیری که برای انجام این واکنش بررسی می‌شود در شکل ۳ نمایش داده شده است. این سازوکار در سه مرحله انجام می‌شود. در مرحله اول از این مسیر، $\text{GaCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ شروع کننده واکنش است که با قرار گرفتن در مجاورت ترکیب شماره ۱ که یک هیدرید دهنده^۱ خوب محسوب می‌شود، مولکول آب خود را از دست داده و پیوند دوگانه این ترکیب را فعال می‌نماید و با صرف انرژی به میزان ۶/۹ کیلوکالری بر مول، ترکیب شماره ۴ را تشکیل می‌دهد. در مرحله دوم، استایرن (ساختار شماره ۲) در نقش یک راباینده پروتون^۲ عمل می‌کند و پس از گذشتن از حالت گذار $\text{TS}_{4,5}$ به ترکیب شماره ۴ متصل شده و به سادگی و با آزادسازی حدود ۳ کیلوکالری بر مول انرژی، یک پروتون را از این ترکیب جدا و حدواسطی ناپایدار شامل کربوکاتیون^۳ 6^+ و ترکیب شماره ۵ را تشکیل می‌دهد که این جفت یون در مرحله بعدی به سرعت و بدون سد انرژی، با انتقال یک یون هیدرید به کربوکاتیون^۳ 6^+ و نیز رهايش کاتالیست و آزاد کردن انرژی زیادی معادل ۶۰/۶ کیلوکالری بر مول به فراورده‌های پایانی یعنی اتیل بنزن و بنزن منتهی می‌شود.

هیدروژن‌دار کردن به وسیله اتصال آلکن به کاتالیست

این مسیر که در شکل ۴ نمایش داده شده است؛ دارای سه مرحله است، نخست $\text{GaCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ با از دست دادن مولکول آب و صرف ۷/۴ کیلوکالری بر مول انرژی، به پیوند پای آلکن (ترکیب شماره ۲) متصل شده و آن را فعال می‌کند که ساختار ۷ را تشکیل می‌دهد. در مرحله دوم این سازوکار، گونه شماره ۱ که یک هیدرید دهنده است به ساختار فعال شده ۷ نزدیک شده و پس از گذشتن از حالت گذار TS_a و انتقال یک پروتون، حد واسط ۸ + ۹ را تشکیل می‌دهد. این حد واسط در حقیقت شامل یک اسید و باز لوئیس است که در آن، کربوکاتیون ۸ به عنوان اسید لوئیس و گونه ۹ به عنوان باز لوئیس عمل می‌کنند. مرحله سوم، با پروتودیمتالیشن^۳ همراه است که در واقع شامل انتقال یک پروتون و جدایش کاتالیست فلزی به طور هم‌زمان است. این حد واسط با گذشتن از سد انرژی ۷/۵ کیلوکالری برمول (TS_b) منجر به تولید فرآورده واکنش یعنی بنزن و اتیل بنزن می‌شود.



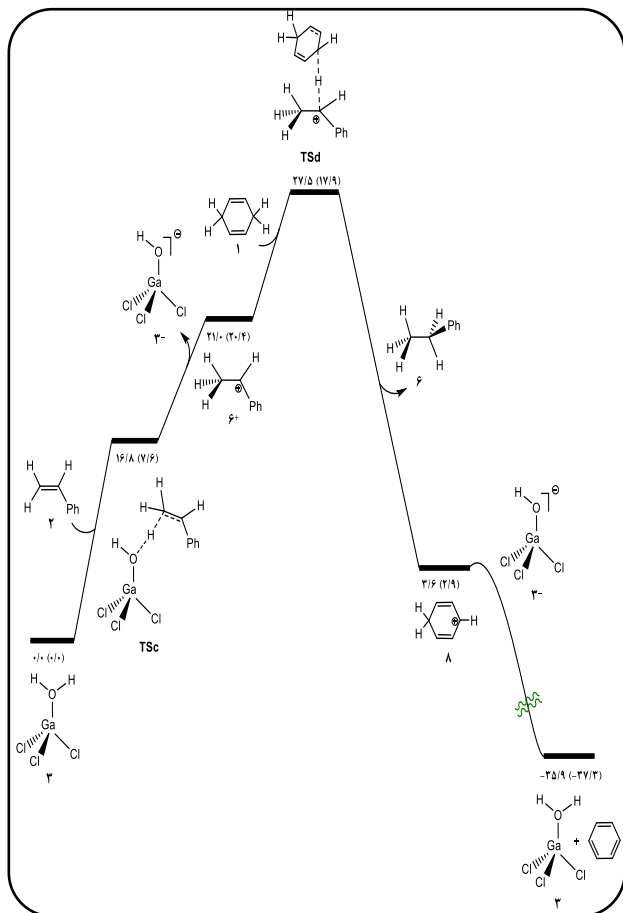
شکل ۳ - پروفایل انرژی محاسبه شده برای هیدروژن‌دار کردن استایرن با استفاده از روش B3LYP-D3-CPCM/BS2//B3LYP-CPCM/BS1 در حلال دی کلرو متان. انرژی‌های آزاد (انرژی‌های پتانسیل داخل پراترها) برحسب کیلوکالری بر مول هستند.

ب - فعال شدن پیوند دوگانه آلکن به وسیله اتصال به کاتالیست و سپس پیشرفت واکنش.

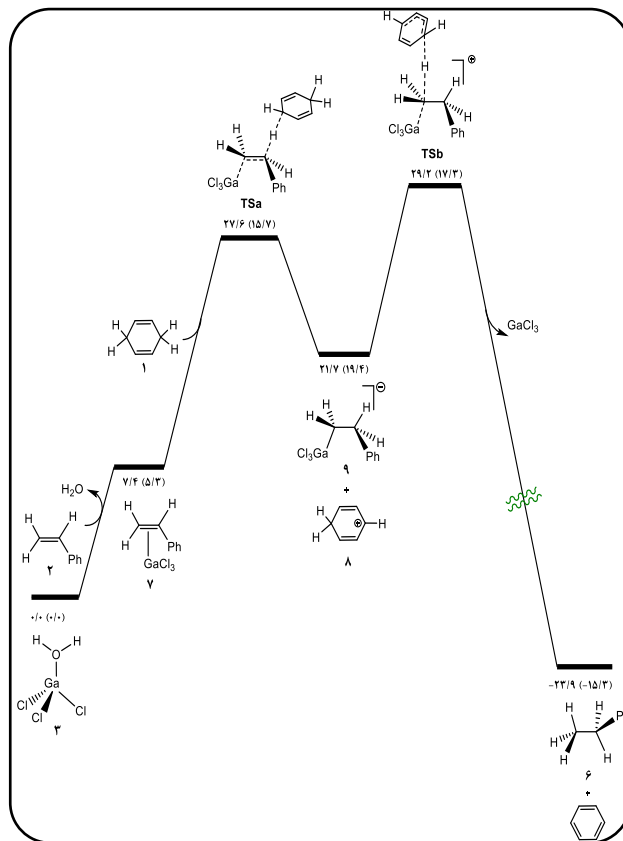
ج - مسیری که آب در انتقال پروتون به طور مستقیم نقش دارد. برای انجام بررسی بهتر و تشخیص این که کدام ساختار شروع کننده واکنش باشد، ساختارهای گوناگونی از کاتالیست گالیم مورد بررسی قرار گرفت (با در نظر گرفتن نقاط گوناگون اتصال گالیم به پیش ماده‌های گوناگون) و سرانجام از پایدارترین شکل آن که $\text{GaCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ بود (ساختار شماره ۳) از نظر انرژی، پایدارترین حالت را داشت و همان گونه که می‌دانیم، همیشه واکنش از مسیری پیش می‌رود که پایدارترین حالت و پایین‌ترین آن از لحاظ انرژی وجود داشته باشد و از سوی، کار تجربی که توسط گاندون و همکاران در این زمینه انجام گرفته بود [۸] نیز ساختار شماره ۳ به عنوان شروع کننده واکنش شناخته شده است زیرا بیش‌ترین بازده واکنش در حالتی به دست آمد که واکنش با این ترکیب آغاز شود،

(۱) Hydride donor
(۳) protodemetalation

(۲) Proton abstractor



شکل ۵ - پروفیل انرژی محاسبه شده برای هیدروژن دار کردن استایرن با استفاده از روش B3LYP-D3-CPCM/BS2//B3LYP-CPCM/BS1 در حلال دی کلرومتان. انرژی های آزاد (انرژی های پتانسیل) برحسب کیلوکالری بر مول هستند.



شکل ۴ - پروفیل انرژی محاسبه شده برای هیدروژن دار کردن استایرن با استفاده از روش B3LYP-D3-CPCM/BS2//B3LYP-CPCM/BS1 در حلال دی کلرومتان. انرژی های آزاد (انرژی های پتانسیل) برحسب کیلوکالری بر مول هستند.

مسیری که آب در انتقال پروتون به طور مستقیم نقش دارد.

مسیر سومی که در این پژوهش برای انجام این واکنش پیشنهاد می شود در شکل ۵ رسم شده است. این مسیر نیز مانند مسیر پیش با اتصال کاتالیست به آلکن آغاز می شود با این تفاوت که این بار، نه تنها مولکول آب خارج نمی شود بلکه در این سازوکار، نقش فعال دارد. یعنی، مولکول آب متصل به گالیم، در نقش اسید برونستد و پس از گذشتن از ساختار TSc با انتقال یک پروتون به آلکن، باعث تشکیل کربوکاتیون 6^+ شده و خود نیز به صورت ترکیب آنیونی 3^- خارج می شود. تا این مرحله و تشکیل این کربوکاتیون، ۲۱ کیلوکالری انرژی صرف می شود. در مرحله دوم از این سازوکار، گونه هیدروژن دهنده ۱ و ۴ سیکلوهگزامتیل آن (ترکیب شماره ۱) به آسانی و با صرف ۶/۵ کیلوکالری انرژی پس از گذشتن از حالت گذار TSd، با انتقال یک هیدرید به ترکیب شماره ۳۱، باعث آزاد شدن فرآورده هیدروژن دار کردن (اتیل بنزن) شده و خود به کربوکاتیون ۸ مبدل می شود. این کربوکاتیون نیز با قرار گرفتن

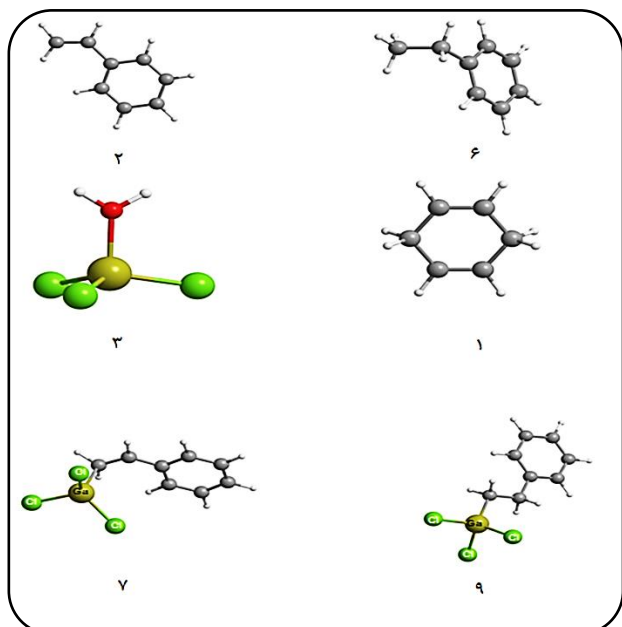
در مجاورت گونه آنیونی 3^- ، به سرعت و بدون هیچ سد انرژی، یک پروتون به آن داده و سرانجام منجر به تولید دوباره کاتالیست اولیه و بنزن می شود. در شکل های ۶ و ۷، شکل های سه بعدی برخی از مهم ترین حالت های گذار و ساختارهای مورد مطالعه در این پژوهش به تصویر کشیده شده اند.

شمای چرخه های کاتالیستی و خلاصه مسیرهای پیشنهادی واکنش

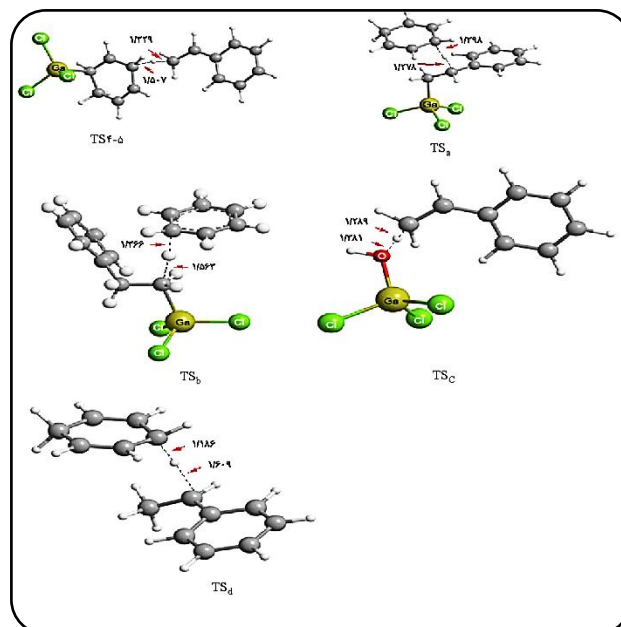
چرخه های کاتالیستی و خلاصه مسیرهایی که در این پژوهش برای واکنش کاتالیستی هیدروژن دار کردن آلکن ها پیشنهاد شده در شکل ۸ رسم شده اند. همان گونه که پیش تر گفته شد دو مسیر الف و ب بدون دخالت آب و مسیر ج نیز با حضور آب انجام می شوند. مسیر الف یعنی مسیری که واکنش به وسیله گونه پروتون دهنده به کاتالیست پیش می رود، خود دارای سه مرحله است: ۱- اتصال

جدول ۱ - مقدار فرکانس منفی مربوط به هر یک از حالت‌های گذار گزارش شده در واکنش

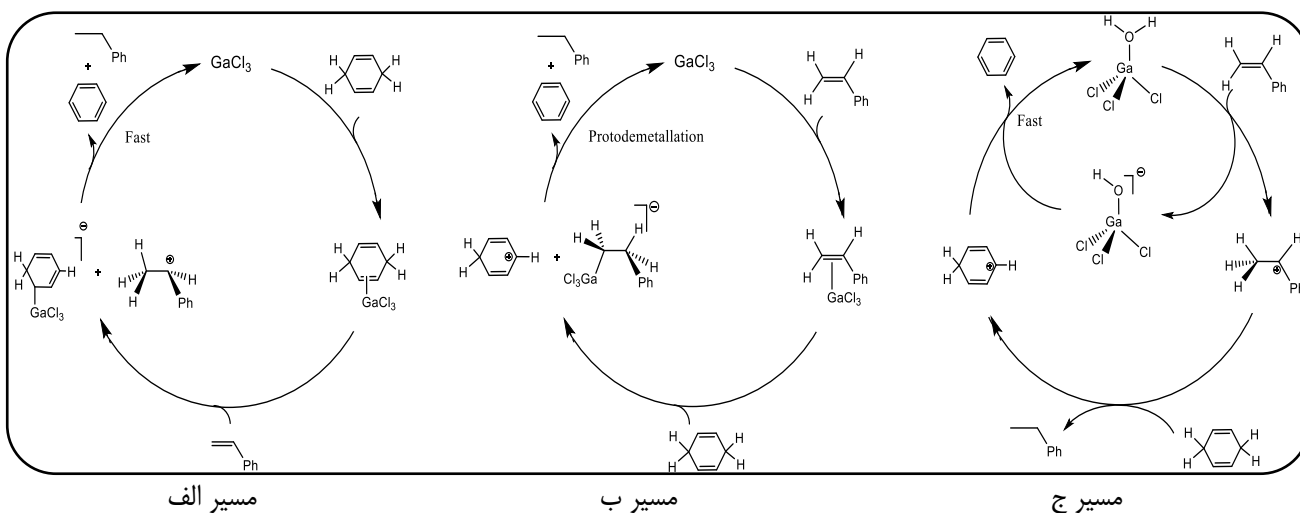
فرکانس	ساختار	فرکانس	ساختار
-۱۲۲۹/۷۹	TS _b	-۶۵۳/۳۹	TS _a
-۲۵۹/۷۳	TS _d	-۸۳۸/۹۷	TS _c
		-۱۱۱۸/۱۵	۳-۵ TS



شکل ۷ - تصویرهای سه بعدی ساختارهای کلیدی در پروفیل‌های اشاره شده در بالا.



شکل ۶ - تصویرهای سه بعدی با طول پیوندهای مهم از ساختار حالت‌های گذار کلیدی اشاره شده در بالا.



شکل ۸ - چرخه‌های کاتالیستی خلاصه شده مربوط به سه مسیر پیشنهادی واکنش

به وسیله اتصال آلکن به کاتالیست شروع می‌شود نیز شاهد سه مرحله هستیم، ۱- اتصال کاتالیست به پیوند پای آلکن و فعال شدن آن، ۲- نزدیک شدن یک گونه هیدرید دهنده و تشکیل حد واسط جفت

کاتالیست به پیوند دوگانه گونه هیدرید دهنده، ۲- نزدیک شدن آلکن به عنوان یک رباینده پروتون و تشکیل یک حد واسط جفت یونی ناپایدار و ۳- انتقال سریع پروتون و تشکیل فرآورده واکنش. در مسیر ب، که

سازوکار اول یعنی سازوکاری که در مرحله اول GaCl_3 به طور مستقیم به گروه هیدروژن دهنده کوئوردینه می شود و پس از آن آلکن وارد واکنش می شود، پس از گذشتن از سد انرژی ۳۹/۹ کیلوکالری بر مول به منجر به تولید فراورده های پایانی می شود. مسیر دوم یعنی مسیری که نخست GaCl_3 به آلکن کوئوردینه می شود و پس از آن گروه هیدروژن دهنده وارد واکنش می شود پس از گذشتن از سد انرژی ۲۷/۶ کیلوکالری بر مول به فراورده نهایی می رسد و مسیر آخر که از همان آغاز آب در انتقال پروتون نقش بازی می کند و پس از گذشتن از سد انرژی ۱۶/۸ کیلوکالری بر مول به سنتز فراورده پایانی واکنش، مسیر پیشنهادی سوم به دلیل سد انرژی پائین تر محتمل ترین مسیر برای انجام واکنش هیدروژن دار کردن کاتالیستی مورد بررسی است.

یونی شامل یک اسید و باز لوئیس و ۳- مرحله پروتو دی متالیشن که منجر به تولید فراورده های واکنش که همان بنزن و اتیل بنزن هستند می شود. در نهایت مسیر ج که در حضور آب انجام می شود و مانند مسیر پیشین با ۱- اتصال کاتالیست به آلکن آغاز می شود که مولکول آب متصل به گالیم، در نقش اسید برونستد با انتقال یک پروتون به آلکن، باعث تشکیل حد واسط کربوکاتیونی شده و خود نیز به صورت ترکیب آنیونی خارج می شود. ۲- ورود گونه پروتون دهنده که باعث انتقال پروتون و آزاد شدن فراورده هیدروژن دار کردن (اتیل بنزن) می شود و ۳- مرحله باز تولید کاتالیست و آزاد شده بنزن که به سرعت انجام می شود. در پایان برای روشن شدن بهتر موضوع برای پژوهشگران، مقدار فرکانس های منفی مربوط به ساختارهای حالت گذار مورد مطالعه در این پژوهش در جدول ۱ گردآوری شده است.

نتیجه گیری

با مقایسه سه سازوکار مطرح شده در این پژوهش و سد انرژی هایی که برای تولید فراورده ها در مسیرهای گوناگون محاسبه شده،

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۹/۲۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۱/۱۸

مراجع

- [1] Abdellah L., Boutevin B., Youssef B., [Synthesis and Applications of Photocrosslinkable Poly \(Siloxanes\)](#), *Progress in organic coatings*, **23(3)**: 201-236 (1994).
- [2] Egorova K.S., Ananikov V.P., [Which Metals are Green for Catalysis? Comparison of the Toxicities of Ni, Cu, Fe, Pd, Pt, Rh, and Au Salts](#), *Angewandte Chemie International Edition*, **55(40)**: 12150-12162 (2016).
- [3] Holwell A.J., [Global Release Liner Industry Conference 2008](#). *Platinum Metals Review*, **52(4)**: 243-246 (2008).
- [4] طائب ع، تخت روانچی م، ولی پور س، کمیلی س، ارزیابی کارایی مدل سینتیکی گودینز در پیش بینی غیرفعال شدن کاتالیست هیدروژن دار کردن انتخابی استیلن، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۱) ۳۵: ۸۳ تا ۸۹ (۱۳۹۵).
- [5] Johnstone R.A., Wilby A.H., Entwistle I.D., [Heterogeneous Catalytic Transfer Hydrogenation and its Relation to other Methods for Reduction of Organic Compounds](#), *Chemical Reviews*, **85(2)**: 129-170 (1985).
- [6] Dunn N.L., Ha M., Radosevich A.T., [Main Group Redox Catalysis: Reversible PIII/PV Redox Cycling at a Phosphorus Platform](#), *Journal of the American Chemical Society*, **134(28)**: 11330-11333 (2012).
- [7] Pascual S., Bour C., De Mendoza P., Echavarren A.M., [Synthesis of Fluoranthenes by Hydroarylation of Alkynes Catalyzed by Gold \(I\) or Gallium Trichloride](#), *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, **7(1)**: 1520-1525 (2011).

- [8] Michelet B., Bour C., Gandon V., Gallium-Assisted Transfer Hydrogenation of Alkenes. *Chemistry—A European Journal*, **20(44)**: 14488-14492 (2014).
- [9] Kanno O., Kuriyama W., Wang Z.J., Toste F.D., Regio-and Enantioselective Hydroamination of Dienes by Gold (I)/Menthol Cooperative Catalysis, *Angewandte Chemie International Edition*, **50(42)**: 9919-9922 (2011).
- [10] Kovács G., Lledós A., Ujaque G., Reaction Mechanism of the Gold (I)-Catalyzed Addition of Phenols to Olefins: A Concerted Process Accelerated by Phenol and Water, *Organometallics*, **29(15)**: 3252-3260 (2010).
- [11] Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A.Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J., *Gaussian 09*, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, (2009).
- [12] Becke A.D., A New Mixing of Hartree-Fock and Local Density-Functional Theories, *The Journal of Chemical Physics*, **98**: 1372-1377 (1993).
- [13] Wadt W.R., Hay P.J., Ab Initio Effective Core Potentials for Molecular Calculations. Potentials for Main Group Elements Na to Bi, *The Journal of Chemical Physics*, **82(1)**: 284-298 (1985).
- [14] Hay P.J., Wadt W.R., Ab initio Effective Core Potentials for Molecular Calculations. Potentials for K to Au Including the Outermost Core Orbitals, *The Journal of Chemical Physics*, **82(1)**: 299-310 (1985).
- [15] Binning R.C., Curtiss L.A., Compact Contracted Basis Sets for Third-Row Atoms: Ga-Kr, *Journal of Computational Chemistry*, **11(10)**: 1206-1216 (1990).
- [16] Fukui K., The Path of Chemical Reactions-the IRC Approach, *Accounts of Chemical Research*, **14**: 363-368 (1981).
- [17] Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H., A Consistent and Accurate ab initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu, *The Journal of Chemical Physics*, **132**: 154104-154106 (2010).
- [18] Weigend F., Furche F., Ahlrichs R., Gaussian Basis Sets of Quadruple Zeta Valence Quality for Atoms H-Kr, *The Journal of Chemical Physics*, **119(24)**: 12753-12762 (2003).

- [19] Zhao Y., Truhlar D.G., [The M06 Suite of Density Functionals for Main Group Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, Noncovalent Interactions, Excited States, and Transition Elements: Two New Functionals and Systematic Testing of Four M06-Class Functionals and 12 other Functionals](#), *Theoretical Chemistry Accounts*, **120(1-3)**: 215-241 (2008).
- [20] Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H., [A consistent and accurate ab initio parametrization of Density Functional Dispersion Correction \(DFT-D\) for the 94 Elements H-Pu](#), *The Journal of chemical physics*, **132(15)**: 154104 (2010).