



## روش جدید تهیه کاتالیزور اسیدی ناهمگن سولفوبنزیل سیلیکا

سید مرتضی فامیل فرنی<sup>۱</sup>، سید حسین توحیدی<sup>۲\*</sup>، علیرضا سدرپوشان<sup>۳</sup>، هوشنگ شکیبا<sup>۲</sup>

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه تهران- ایران

۲- مرکز تحقیقات و کاربرد پرتو فرایند، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۳۸۹-۸۹۱۷۵، یزد- ایران

۳- بخش شیمی، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، یزد- ایران

**چکیده:** در این کار پژوهشی، روشی ساده برای سنتز سولفو بنزیل سیلیکا عرضه شده است. در این روش، نخست سیلیکاژل در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد آب‌زدایی می‌شود، سپس با بنزیل‌منیزیم کلراید برهمکنش می‌کند تا بنزیل سیلیکا بدست آید. سرانجام، بنزیل سیلیکا با کلروسولفونیک اسید وارد برهمکنش می‌شود تا سولفو بنزیل سیلیکا تهیه شود. کاربرد سولفو بنزیل سیلیکای تهیه شده به عنوان کاتالیزور اسیدی ناهمگن در سنتز و هیدرولیز اتیل استات مورد بررسی قرار گرفته است.

**واژه‌های کلیدی:** سولفو بنزیل سیلیکا، کاتالیزور اسیدی ناهمگن، سنتز اتیل استات، هیدرولیز اتیل استات

## New Method of Synthesis Heterogen Acidic Catalyst of Sulfo Benzyl Silica

S. M. Familfarnia<sup>1</sup>, S. H. Tohidi<sup>2\*</sup>, A. R. Sedrpooshan<sup>3</sup>, H. Shakiba<sup>2</sup>

1. Chemical Department, Science Faculty, Tehran University, Tehran - Iran

2. Research and Irradiation Processing Application Center, AEOL, P.O.Box: 89175 - 389, Yazd - Iran

3. Chemical Department, Industrial and Scientific Research Organization of Iran, Yazd - Iran

**Abstract:** In this paper a simple method for synthesis of sulfo benzyl silica is presented. At the first stage of the applied method, silicagel is dehydrated at 400°C, then the dehydrated silicagel is treated with benzyl magnesium chloride to produce benzyl silica. Finally, benzyl silica is treated with chloro sulfonic acid to produce sulfo benzyl silica. The application of the prepared sulfo benzyl silica as a heterogeneous acidic catalyst in the synthesis and hydrolysis of ethyl acetate has been investigated.

**Keywords:** sulfo benzyl silica, heterogen acidic catalyst, synthesis, hydrolysis ethyl acetate



## ۱- مقدمه

با اتصال گروههایی مانند  $\text{SO}_3\text{H}$  - روی مشتقات آریله سیلیکاژل می‌توان از آن به عنوان کاتالیزور اسیدی و تعویض‌گر یون استفاده کرد.

عمل سنتز مشتمل بر کلردار کردن گروههای سیلانول به وسیله تیونیل کلراید و واکنش این محصول با بنزیل لیتیوم نیز انجام گرفته است [۱۴]. در این پژوهش روش جدیدی برای تهیه سولفونبزیل سیلیکا بر اساس واکنش سیلیکاژل بی‌آب شده با بنزیل منیزیم کلراید، و در آخر، ترکیب محصول با کلروسولفونیک اسید عرضه شده است. در این روش، بنزیل سیلیکا با استفاده از واکنش مستقیم بنزیل منیزیم کلراید و سیلیکاژل تهیه می‌شود. علاوه بر این واکنش مستقیم و کوتاه سیلیکاژل، بدون تبدیل به ترکیبات دیگر، با بنزیل منیزیم کلراید عرضه شده است. سولفو بنزیل سیلیکای تهیه شده را می‌توان به عنوان کاتالیزور ناهمگن در سنتز و هیدرولیز استرها بکار برد.

## ۲- بخش تجربی

تمام مواد اولیه مورد استفاده در این کار پژوهشی (شامل سیلیکاژل Davison 62، پودر منیزیم، اتر، بنزیل کلراید، استون، کلروفرم، کلرو سولفونیک اسید، ید، اسید استیک، اتیل استات) از نوع آزمایشگاهی بوده و از شرکت مرک و فلوکا خریداری شده‌اند. محلول اتری بنزیل منیزیم کلراید [۱۵]، از واکنش گرد منیزیم با بنزیل کلراید در محیط اتری خشک تهیه شد.

### ۱-۲ دستگاهها

۱- دستگاه گاز کروماتوگراف شیمادسو مدل 14A با مشخصات

زیر:

ستون فولادی به طول ۱/۸ اینچ و پایه آناکروم ۱۰۰-۹۰ مش

دمای ستون ۹۰ و دمای تزریق ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد

گاز حامل نیتروژن با دبی ۳۵ میلی‌لیتر بر دقیقه

دکتور - FI برای تشخیص محصولات واکنش کاتالیزوری

۲- کوره حرارتی اکساتیون مدل آذر ۱۷۱۲۵۰ برای بی‌آب

کردن سیلیکاژل

۳- اندازه‌گیری pH با pH متر اوریون با استفاده از الکترو

ترکیبی

مواد تثبیت شده بر روی بسترهای جامد در واکنشهای آلی، نخستین بار توسط مری فیلد [۱] ولت سینگر [۲] معرفی شده‌اند. پلیمرهای آلی، مانند پلی استایرن به عنوان بستر جامد مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۳]. پلیمرهای معدنی، از جمله آلومینا [۴] و سیلیکاژل [۶ و ۵] نیز به این منظور به کار برده شده‌اند. کاتالیزورهای ناهمگن که از تثبیت مواد بر روی بسترهای جامد بدست آمده‌اند، امروزه کاربرد زیاد دارند. این کاتالیزورها پس از واکنش نیازی به جداسازی ندارند و معمولاً در راکتورهای پیوسته مورد استفاده قرار می‌گیرند.

کارآیی تعداد زیادی از اسیدها و بازهای مزدوج به صورت کاتالیزور در تعیین ساختار گلوکز [۷]، اساس کاربرد تجربی نظریه کاتالیزورهای اسیدی و بازی را تشکیل می‌دهد. ارتباط کارآیی کاتالیزوری به لحاظ قدرت اسیدی و بازی نیز مورد مطالعه قرار گرفته است [۸]. در کاتالیزورهای اسیدی پروتون از کاتالیزور به واکنشگر و در کاتالیزورهای بازی پروتون از واکنشگر به کاتالیزور منتقل می‌شود. سرعت تبدیل کاتالیزوری، به وسیله عمل انتقال پروتون بین واکنشگر و کاتالیزور تعیین می‌شود.

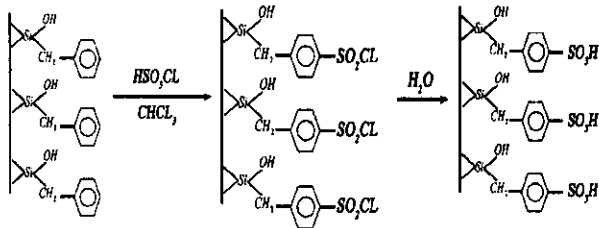
سیلیکاژل بستر مناسبی برای تهیه کاتالیزورهای ناهمگن محسوب می‌شود. از واکنش سیلیکاژل با ترکیبهای آلی و آلی-فلزی، ترکیبهایی با پیوند Si-C و Si-O-C حاصل می‌شوند. مشتقات آلی سیلیکا که دارای پیوند Si-O-C می‌باشند، ممکن است تحت تأثیر آب یا بعضی از بازهای لوئیس قرار گیرند [۹]، اما مشتقات آلی سیلیکا که دارای پیوند Si-C می‌باشند به آسانی تحت تأثیر آب و بازهای لوئیس قرار نمی‌گیرند.

در مشتقات بنزیل سیلیکا، سیلیکون جایگاه مناسبی برای حمله نوکلئوفیل‌ها است زیرا، نسبت به کربن مجاور، الکترون‌دهنده‌تر است. اما عوامل جذب الکترون به حلقه بنزن حمله می‌کنند، بنابراین، استخلاف بر روی حلقه بنزن انجام می‌گیرد. از سیلیکاژل آلیکله شده در تهیه کاتالیزورهای انتقال فاز [۱۰]، سنتزهای آلی ناهمگن [۱۱]، کروماتوگرافی [۱۲] و جداسازی مخلوطهای کایرال [۱۳] استفاده شده است.



سپس به مدت ۴۸ ساعت با حلال کلروفرم در یک دستگاه سوکسله شستشو داده شد.

۴- دستگاه FT-IR شیمادسو مدل ۸۳۰۰ برای بررسی گروه‌های عامل در ترکیبات سنتز شده.



شکل ۲- طرح سنتز سولفو بنزیل سلیکا از بنزیل سلیکا

به منظور مطالعه اثر کاتالیزوری سولفو بنزیل سلیکای سنتز شده بر تشکیل استرها، مقداری از این کاتالیزور با مقدار مساوی از اتانول مطلق و اسید استیک کاملاً بی‌آب به مدت ۵ ساعت استخراج شد و به عنوان شاهد، واکنش دیگری بدون کاتالیزور با شرایط یکسان دستگاه گاز کروماتوگراف به طور همزمان انجام شد. سپس محصول واکنش با دستگاه گاز کروماتوگراف مورد بررسی قرار گرفت.

اثر کاتالیزوری سولفو بنزیل سلیکای سنتز شده بر هیدرولیز اتیل استات نیز بررسی شد. برای این منظور، مقدار مساوی اتیل استات و آب با مقداری کاتالیزور به مدت ۵ ساعت استخراج گردید و همین واکنش بدون کاتالیزور به عنوان شاهد، با شرایط یکسان و به طور همزمان انجام گرفت.

### ۳- نتایج و بحث

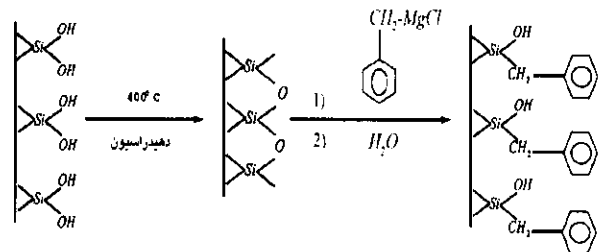
هدف اصلی در این کار تحقیقاتی تهیه بنزیل سلیکا از واکنش مستقیم بنزیل منیزیوم کلراید و سلیکاژل است. با حرارت دادن سلیکاژل به مدت چند ساعت در دمای حدود ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، گروه‌های سیلانول به سیلوکسان تبدیل می‌شوند در این دما از واکنش دو گروه سیلانول یک گروه سیلوکسان و یک مولکول آب ایجاد می‌شود. سلیکای بی‌آب شده به سبب داشتن گروه‌های تحت فشار سیلوکسان، همچنین پیدایش موقعیت مناسب برای Si، تحت اثر یک نوکلئوفیل، به طور مستقیم می‌تواند با بنزیل منیزیوم کلراید وارد واکنش شود.

جدول ۱ نشان می‌دهد که در حضور کاتالیزور، مخلوط واکنش شامل سه جزء الکل، اسید و استر است، اما در غیاب کاتالیزور مخلوط فقط شامل مواد اولیه بوده و استر تشکیل نشده

### ۲-۲ سنتز بنزیل سلیکا از سلیکاژل بی‌آب شده

۱۵ گرم سلیکاژل (۷۰ تا ۲۴۰ مش) پس از حرارت دادن به مدت ۳ ساعت در دمای حدود ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، در کوره الکتریکی، درون بالون دو دهانه‌ای مجهز به مبرد و دام  $CaCl_2$  ریخته شد. سپس محلول اتری بنزیل منیزیوم کلراید که در یک قیف جداکننده ریخته شده بود، به بالون دو دهانه‌ی محتوی سلیکاژل اتصال داده شد.

در ضمن به همزدن سلیکاژل با به همزن مغناطیسی، بنزیل منیزیوم کلراید به تدریج در مدت ۱۵ دقیقه به محتویات بالون اضافه شد و به همزدن مخلوط به مدت ۱۰ ساعت ادامه یافت. سپس محتویات بالون از صافی گذرانده و ماده روی صافی با محلول  $HCl$  (۰/۱ مولار) شسته شد تا معرف گرتیارد اضافی هیدرولیز شود. پس از عمل هیدرولیز، ابتدا با آب مقطر و بعد با استون شستشو به عمل آمد و سرانجام، محلول به مدت ۳۶ ساعت با حلال کلروفرم در یک دستگاه سوکسله شسته شد.



شکل ۱- طرح سنتز بنزیل سلیکا از سلیکاژل بی‌آب

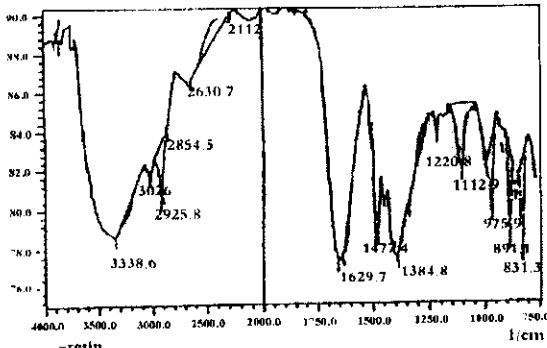
### ۲-۳ سنتز سولفو بنزیل سلیکا

۱۱ گرم بنزیل سلیکای خشک در یک بالون دو دهانه مجهز به مبرد و دام  $CaCl_2$  ریخته و ۷۰ میلی لیتر کلروفرم به آن اضافه شد. سپس محلولی مشتمل بر ۱۰ گرم کلرو سولفونیک اسید در ۸۰ میلی لیتر کلروفرم که در قیف جداکننده ریخته شده بود به بالون متصل شد. محلول کلرو سولفونیک اسید به تدریج در مدت ۱۰ دقیقه به مخلوط اضافه گردید و مخلوط به مدت ۲۰ ساعت در دمای اتاق به هم زده شد. محصول سولفون شده، به منظور تبدیل گروه‌های کلرو سولفونیک به سولفونیک اسید و حذف اسید باقیمانده ابتدا با آب دوبار تقطیر شده و بعد با استون شسته شد

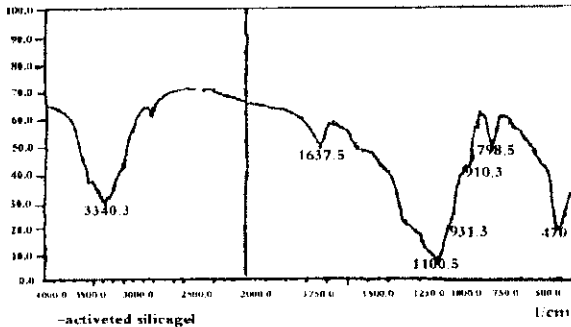


جدول ۱- زمانهای بازداری اجزای محصول و مواد اولیه در ستون کروماتوگرافی

شرح واکنش	زمان بازداری (دقیقه)	
	در غیاب کاتالیزور	در حضور کاتالیزور
هیدروکربن	۲/۹۵	۳/۳۱
	۳/۰۰	-
	۱/۹۹	-
آلکیل	۳/۳۵	-
	۴/۰۴	۴/۰۵
	۲/۳۸	۲/۳۳



الف



ب

شکل ۳- مقایسه طیف FT-IR مربوط به:

الف- رزین سولفو بنزیل سیلیکا ب- سیلیکای فعال شده

اطلاعات طیفی FT-IR همچنین جذب کششی C-H آروماتیک در ناحیه  $3026 \text{ cm}^{-1}$  را نشان می‌دهد. جذب کششی نامتقارن مربوط به  $\text{CH}_2$  در  $2925 \text{ cm}^{-1}$  و جذب کششی متقارن در ناحیه  $2854 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود. جذب مربوط به  $\text{SO}_2\text{-O}$  در نواحی  $1420 \text{ cm}^{-1}$  -  $1330 \text{ cm}^{-1}$  و  $1200 \text{ cm}^{-1}$  -  $1110 \text{ cm}^{-1}$  طیفی به خوبی آشکار شده که نشاندهنده هیدرولیز شدن گروههای  $\text{SO}_2\text{Cl}$  است. همچنین جذب  $\text{SO}_2\text{-Cl}$  در نواحی  $1205 \text{ cm}^{-1}$  -  $1170 \text{ cm}^{-1}$  و  $1410 \text{ cm}^{-1}$  -  $1375 \text{ cm}^{-1}$  است که در طیف ظاهر نشده و نشاندهنده عدم وجود آن در کاتالیزور تهیه شده است [۱۹]. جذب مربوط به حلقه  $\text{C}=\text{C}$  آروماتیک در ناحیه طیفی  $1629 \text{ cm}^{-1}$  آشکار شده است.

### تقدیر و تشکر

از آقای محمد رضا پارسایان مسؤل آزمایشگاه اسپکتروسکوپی مرکز تحقیقات و کاربرد پرتو فرایند یزد به سبب همکاری در تهیه طیف‌ها تشکر می‌شود.

است. از مقایسه این اطلاعات چنین نتیجه می‌شود که با وجود شرایط تجزیه و تحلیل یکسان؛ زمانهای بازداری اجزا تقریباً به هم نزدیکند ولی جزء اتیل استات با حضور کاتالیزور تشکیل می‌شود در حالیکه بدون کاتالیزور تشکیل اتیل استات در این مدت میسر نیست. اختلاف جزئی که در زمانهای بازداری مشاهده می‌شود ناشی از تکرار تزریق اجزا و تعیین میانگین نتایج بوده و وجود نوعی ناخالصی کاتالیزوری هم در زمانهای بازداری اجزا مؤثر است.

بنزیل سیلیکا از واکنش بنزیل منیزیم کلراید و سیلیکاژل بی‌آب شده در دمای اتاق تهیه شد. نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل عنصری نشاندهنده ۲/۷۶ درصد وزنی کربن بود. ظرفیت مبادله پروتون سولفو بنزیل سیلیکای سنتز شده به وسیله مخلوط کردن ۱ گرم از این ماده با محلول ۰/۵ مولار NaCl؛ و عیارسنجی محلول حاصل با سود ۰/۰۱ مولار تعیین شد. که معادل ۰/۲۹ میلی اکی والان  $\text{H}^+$  بر هر گرم نمونه بود. همچنین مقدار گوگرد آن از طریق تجزیه و تحلیل عنصری برابر ۰/۹۹ درصد تعیین شد که نشاندهنده سولفونه شدن حدود ۸۷ درصد گروههای بنزیل است [۱۶ و ۱۷ و ۱۸].

برای دستیابی به اطلاعات کیفی در ارتباط با طبیعت گروههای پیوندی بر روی سیلیکا، کوششهایی به عمل آمده است. اطلاعات طیفی FT-IR درباره سولفو بنزیل سیلیکا (شکل ۳)، جذب در ناحیه کششی O-H در  $3338 \text{ cm}^{-1}$  را نشان می‌دهد که مربوط به گروههای هیدروکسیل واکنش نکرده با سیلیکا است [۹].

**References:**

1. R. B. Merrifield, "Solid phase peptide synthesis," *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2149 (1963).
2. R. L. Letsinger and M. J. Kornet, *Lipid*, **85**, 3045 (1963).
3. J. Yoshida, K. Ogura, N. Kawabata, "Electrolytic side-chain oxidation of alkylbenzenes using polymeric electron carrier," *J. Org. Chem.* **49**, 3419 (1984).
4. G. H. Posner, R. B. Perfetti, A. W. Runquist, "Organic reactions at alumina surfaces," *Tet. Lett.* 3499 (1976).
5. M. J. Hudlicky, "Capillary techniques in organic synthesis," *J. Org. Chem.* **39**, 3460 (1974).
6. J. A. Marshall, N. H. Andersen, P. C. Johnson, "A stereoselective synthesis of hydroazulenes," *J. Org. Chem.* **35**, 186 (1970).
7. S. Bronsted, E. A. Groggenhlem, "Contribution to the theory of acid and basic catalysis," *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 2554 (1927).
8. J. W. Ward, *J. Catal.* **17**, 355 (1970).
9. P. H. Saunders, R. A. Barford, P. Majidman, L. T. Olstzewski, H. Z. Rothbart, "Preparation and properties of a sulfo benzyl silica for liquid chromatography," *Anal. Chem.* **46**, 834 (1974).
10. S. L. Regen, D. Bolikal, C. Barcelon, "Triphase catalysis backbone structure - activity relationships," *J. Org. Chem.* **46**, 2511 (1981).
11. E. Ohtsuka, Taka Shima, "Semiautomated synthesis of oligonucleotides on a silicagel support," *Tetrahedron Lett.* **23**, 3081 (1982).
12. W. A. Aue and C. R. Hasting, "Preparation and chromatographic uses of surface-bonded silicones," *J. Chromatog.* **42**, 319 (1969).
13. W. H. Pirkle and M. M. Finn, "Chiral high-pressure liquid chromatographic stationary phases," *J. Org. Chem.* **46**, 2936 (1981).
14. H. P. Boehm, *Angew. Chem. Intl. Ed.* **5**, 533 (1966).
15. A. Vogel, *Text book of synthesis organic chemistry*. Fourth edit, Longman, 604 (1978).
16. H. Gilman, "Improved method for the Preparation of benzyl lithium," *J. Org. Chem.* **27**, 4259 (1962).
17. C. David, Locke. And T. John, Schmermund, *Anal. Chem.* **44**, 90 (1972).
18. P. H. Saunders, R. A. Barford, P. Magidman, L. T. Olstzewski, H. Z. Rothbart, "Preparation of a sulfo benzyl silica cation exchanger," *Anal. Chem.* **46**, 7, 834 (1974).
19. H. Williams Dudley, I. Fleming, "Spectroscopic methods in organic chemistry," fourth edition, McGraw-Hill, 41 (1987).