

سنتز بسیار پروپان سولفونات حاوی مایع یونی بر پایه ایمیدازولیوم و بررسی خاصیت کاتالیزوری آن در فرآیند آسپیل دار شدن الکل ها و استری شدن اسیدها

زهرا کریمی^۱، اکبر حسن پور^{۲*}، سحر کنگری^۲، اعظم مرجانی^۱

^۱گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد اراک، دانشگاه آزاد اسلامی، اراک، ایران

^۲گروه شیمی، واحد مرند، دانشگاه آزاد اسلامی، مرند، ایران

تاریخ پذیرش: ۰۰/۰۴/۲۶

تاریخ تصحیح: ۰۰/۰۳/۲۹

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۷/۰۵

چکیده

هدف اصلی این تحقیق سنتز مستقیم بسیار مزوخره منظم با واحدهای مایع یونی ۳- (۱-وینیل ایمیدازولیوم-۳-یل) پروپان-۱-سولفونات (MPIL-PS) و استفاده از آن به عنوان بستر کاتالیزوری در واکنش استری شدن اسیدها و آسپیل دار شدن الکل ها است. در این پژوهش، ابتدا سنتز بسیار نانوساختار پلی وینیل بنزن با واحدهای ایمیدازولیومی انجام شد. در مرحله بعد بسیار مزوخره منظم (MPIL-PS) با گروه پروپان سولتون عامل دار شد و سپس از طریق برهمکنش واحدهای مایع یونی ایجاد شده در سطح بسیار با گروه های سولفوریک اسید، کاتالیزور مورد نظر (MPIL-PS@H₂SO₄) تهیه شد. با توجه به اینکه کاتالیزور سنتز شده از مزایای مایع های یونی و مواد نانوساختار بسیاری به طور همزمان بهره جسته است، با تغییر شرایط واکنش و کاهش درصد استفاده از مایع های یونی در حضور مقادیر کم کاتالیزور، از آن در واکنش استری شدن اسیدها و آسپیل دار شدن الکل ها با بازده های عالی از محصولات مورد استفاده قرار گرفت. کاتالیزور حاصل پس از سنتز، توسط روش های شناسایی مختلف نظیر آنالیز تخلخل سنجی، آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA)، طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR) مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین، آزمایش بازیافت کاتالیزور نشان داد که سیستم کاتالیزوری تا ۵ بار با بازده بالا بدون هیچگونه کاهش چشمگیر فعالیت قابل بازیافت است.

کلمات کلیدی: مایع یونی، شیمی سبز، وینیل ایمیدازول، بسیار مزوخره منظم، پروپان سولتون.

۱- مقدمه

در سال های اخیر، چالش عمده تحقیقات صنعتی و دانشگاهی تولید مواد جدید مبتنی بر بسیار با خواص منحصر به فرد و قابل تنظیم بوده است. یکی از این مسیرهای نوآورانه، استفاده از مایع های یونی (IL) به عنوان مواد افزودنی در شبکه بسیاری است [۱]. در حقیقت مایع های یونی، به دلیل خاصیت منحصر به فرد آن ها مانند پایداری شیمیایی و حرارتی بسیار عالی، فشار بخار کم و قابلیت بازیافت، به عنوان حلال های سبز جایگزین خوبی برای حلال های مولکولی محسوب می شوند [۲]. همچنین از دیگر مزایای مایع های یونی استفاده از آن در ساختار بستر بسیاری است که به دلیل برهم کنش مناسبی که با ذرات کاتالیزور برقرار می کنند موجب پایداری این ذرات شده و مانع فروشویی آنها از سطح بستر می شوند، بنابراین مرحله بازیافت سیستم کاتالیزوری را تسهیل می نمایند [۳].

بسپارهای متخلخل به دلیل دارا بودن مزایایی از قبیل مساحت سطح بالا و تخلخل عالی از پرکاربردترین بسترها برای ساخت کاتالیزورهای بین‌فازی محسوب می‌شوند [۷-۴]. امروزه طراحی کاتالیزورهای جدید با فعالیت و بازده بالا، به جای استفاده از مقادیر هم ارز واکنشگرها می‌تواند کمک بسیار چشمگیری در راستای دستیابی به اهداف شیمی سبز نماید. بنابراین با نگاهی جامع به مبحث کاتالیزورها مشخص می‌شود که دانشمندان از دو منظر سعی در بهبود کارایی کاتالیزورها داشته‌اند. یکی از این زمینه‌ها سعی در طراحی یا انتخاب بسترهایی با مهندسی ساختار و ریخت‌شناسی بهتر و دیگری تلاش در جهت مرتفع ساختن کاهش فعالیت کاتالیزورها در اثر پدیده فروشویی بوده است [۸-۱۲].

سالیانه مقدار زیادی سولفونیک اسید به عنوان کاتالیزور در صنایع شیمیایی برای تولید مواد شیمیایی مهم مانند استرها، الکل‌ها، اترها و مواد مختلف بسپاری و رزین‌ها استفاده می‌شود. اگرچه سولفونیک اسید بمنظور تولید مواد شیمیایی حیاتی و مهم بکار برده می‌شود، ولی دارای معایبی از جمله: تولید مقادیر زیاد ضایعات و جداسازی سولفات‌های ناپایدار در طی مرحله خنثی سازی سولفونیک اسید و تصفیه دشوار محصول می‌باشد هم چنین صرف انرژی و مواد شیمیایی زیاد از دیگر معایب آن است [۱۳]. بر این اساس با توجه به اصول شیمی سبز توجه قابل ملاحظه‌ای به استفاده از کاتالیزورهای اسیدی جامد برای رسیدن به جداسازی موثر کاتالیزور، کاهش ضایعات و تصفیه ساده محصول صورت گرفته است. ساخت و بکارگیری نانوکاتالیزورهای سولفونیک اسید تثبیت شده بر روی بسترهای مزوحفره منظم با واحدهای مایع یونی، به عنوان یک کاتالیزور اسیدی جامد موجب بهره‌گیری از مزایای سطح مؤثر بالا، پایدار بودن در برابر حرارت، قابلیت بازیافت آسان شده است. این امر موجب گردیده تا این نوع کاتالیزورها توانایی استفاده در بسیاری از فرآیندهای شیمیایی از جمله واکنش استری شدن را دارا باشند. واکنش‌های سنتز استر معمولاً با کمک کاتالیزورهای اسیدی و بازی هدایت می‌شوند از طرفی آب‌گریز بودن کاتالیزور سنتز شده، به دلیل اینکه محصول فرعی واکنش استری شدن آب می‌باشد، به پیشبرد هرچه بیشتر واکنش و افزایش بازده در تولید محصول کمک می‌کند [۱۴].

در این پژوهش سعی بر آن بود که در راستای اهداف شیمی سبز، کاتالیزور اسیدی بسپاری $H_2SO_4@MPIL-PS$ با واحدهای مایع یونی، سنتز شود که موفقیت‌آمیز بودن این مراحل توسط روش‌های شناسایی مختلف مورد تایید قرار گرفت. نهایتاً، از این کاتالیزور جهت انجام برخی از واکنش‌های شیمیایی نظیر واکنش‌های استری شدن اسیدها و آسیل دار شدن الکل‌ها مورد استفاده قرار گرفت و بازده بالایی از محصولات با توجه به آنالیزهای گرفته شده گزارش شد.

۲- روش تجربی

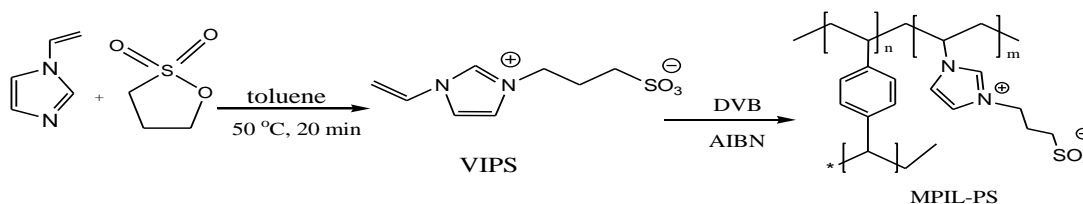
۲-۱- سنتز پیش ماده‌ی مایع یونی (VIPS)

ابتدا در یک بالن ۱۲/۲۲ گرم (۰/۱۳ مول) از وینیل‌ایمیدازول (Vim) و ۲۰ میلی‌لیتر تولوئن، تحت شرایط جو آرگون و دمای صفر درجه سلسیوس ریخته شد. سپس ۱۲/۲۲ گرم (۰/۱ مول) از پروپان‌سولتون به محلول اولیه در حال همزدن اضافه گردید. واکنش در

شرایط تقطیر برگشتی در دمای ۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۰ دقیقه قرار داده شد. بعد از خنک شدن، مخلوط حاصل صاف شده و رسوب حاصل چندبار با دی‌اتیل اتر شسته شد. پس از خشک کردن، مقدار ۲ گرم جامد سفید رنگ با بازده ۹۳٪ به عنوان پیش ماده‌ی مایع یونی (VIPS)^۱ به دست آمد [۱۵].

۲-۲- سنتز بسیار مزوحفره منظم (MPIL-PS)^۲

مقدار ۱۰۸ میلی گرم (۵/۰ میلی مول) از پیش ماده مایع یونی (VIPS) به همراه ۲ گرم (۴/۱۵ میلی مول) از دی‌وینیل‌بنزن (DVB)، با ۳۰ میلی گرم (۳/۱۸۳ میلی مول) از آغازگر آزوبیس‌ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) و ۳۰ میلی لیتر از مخلوط ۳ به ۱ اتانول به آب تحت گاز آرگون به مدت ۳۰ دقیقه مخلوط شدند. مخلوط به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سلسیوس و سپس به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس تحت شرایط بازروانی قرار داده شد. بعد از خنک شدن، مخلوط حاصل فیلتر شده و رسوب حاصل چند بار با آب دیونیزه و اتانول شستشو داده شد. در نهایت، پس از خشک کردن مقدار ۱/۹ گرم جامد خشک (MPIL-PS) با بازده ۹۰٪ بدست آمد [۱۶]. با استفاده از این روش برای سنتز پلیمر و تغییرات ایجاد شده در این روش پلیمر مدنظر را سنتز کردیم.



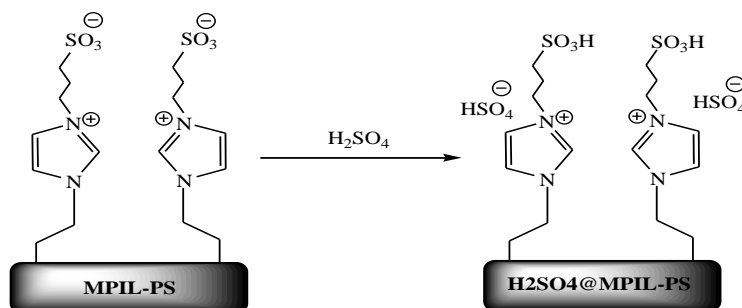
شکل ۱- آماده‌سازی کاتالیزور $H_2SO_4@MPIL-PS$

۲-۳- دستور کار جهت تثبیت سولفوریک‌اسید بر روی بسیار مزوحفره (MPIL-PS)

در یک بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری مقدار ۱ گرم از بسیار مزوحفره منظم MPIL-PS به همراه ۵۰ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان افزوده و به مدت یک ساعت در حمام صوتی قرار داده شد. میزان سولفوریک‌اسید را از روی منحنی وزن‌سنجی حرارتی محاسبه کرده و همان مقدار نظری (۱۸/۰ میلی مول) را در ۲ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان حل کرده و قطره قطره به محلول بسیار اضافه کرده و اجازه داده شد تا مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت روی همزن مغناطیسی بازروانی شود. سپس مخلوط واکنش را صاف کرده و با اتانول مطلق تا خنثی شدن pH محیط واکنش شستشو داده و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سلسیوس در آن قرار داده شد تا خشک شود.

¹ 3-(1-Vinyl imidazolium-3-yl) propane-1-sulfonate

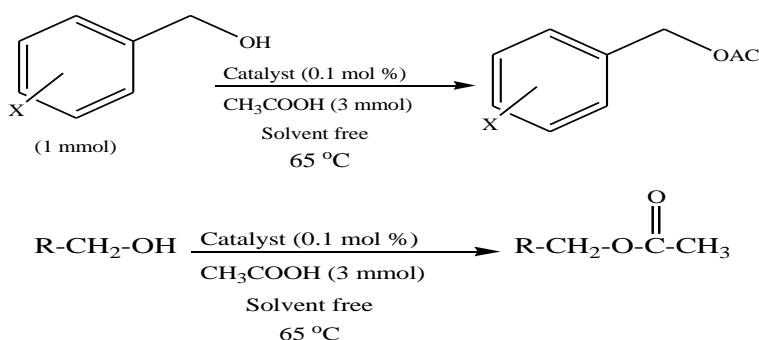
² Mesoporous Polymer-Ionic Liquid-Propane sulfonate



شکل ۲- تثبیت اسید بر روی کاتالیزور $H_2SO_4@MPIL-PS$

۴-۲- دستورالعمل برای واکنش آسیل دار کردن الکلها در حضور کاتالیزور $H_2SO_4@MPIL-PS$

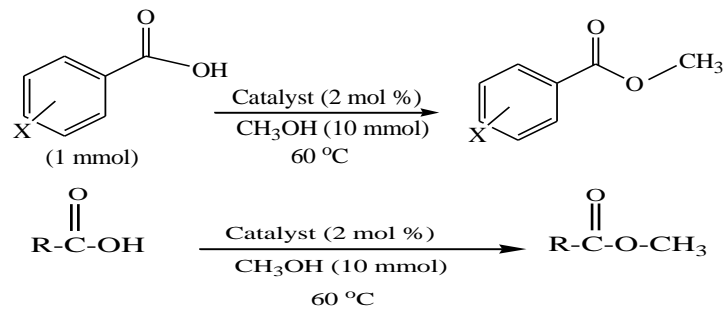
ابتدا در یک بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری، الکل مورد نظر و استیک اسید گلاسیال با نسبت مولی ۱ به ۳ همراه با مقدار ۰/۱ درصد مولی از کاتالیزور $H_2SO_4@MPIL-PS$ در دمای ۶۵ درجه سلسیوس تحت واکنش آسیله شدن قرار داده شد. پیشرفت واکنش توسط کروماتوگرافی لایه نازک و دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. پس از گذشت مدت زمان ۲۰ الی ۲۸ ساعت، واکنش را متوقف کرده و بعد از سرد کردن تا دمای اتاق، محصول را استخراج کرده و کاتالیزور از آن جدا شد. در نهایت بازده محصول از طریق کروماتوگرافی گازی، اندازه گیری و گزارش شد.



شکل ۳- آسیل دار کردن الکلها بوسیله کاتالیزور $H_2SO_4@MPIL-PS$

۵-۲- دستورالعمل برای واکنش استری شدن اسیدها در حضور کاتالیزور $H_2SO_4@MPIL-PS$

در یک بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری، کربوکسیلیک اسید و الکی همچون متانول به ترتیب با نسبت ۱ میلی مول به ۱۰ میلی مول به همراه ۲ درصد مولی از کاتالیزور $H_2SO_4@MPIL-PS$ در دمای ۶۰ درجه سلسیوس تحت واکنش استری شدن قرار می گیرد. پیشرفت واکنش توسط کروماتوگرافی لایه نازک و دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. پس از گذشت مدت زمان ۴۰ ساعت، واکنش را متوقف کرده و بعد از سرد کردن تا دمای اتاق، محصول را استخراج کرده و کاتالیزور از آن جدا شد. در نهایت بازده محصول از طریق کروماتوگرافی گازی، اندازه گیری و گزارش شد.

شکل ۴- استری شدن بوسیله کاتالیزور $\text{H}_2\text{SO}_4@\text{MPIL-PS}$

۳- نتایج و بحث

با گرفتن آنالیزهای مختلف از جمله تجزیه و تحلیل بوسیله آنالیز جذب-واجذب نیتروژن (BET و BJH)، آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA)، آنالیز عنصری و طیف سنجی مادون قرمز FT-IR، تحقق اهداف تعیین شده برای این مقاله که طراحی کاتالیزور اسیدی مناسب به منظور واکنش استری شدن و کسب بازده بالا و قابل قبول برای واکنش‌ها بود مورد تایید قرار گرفت.

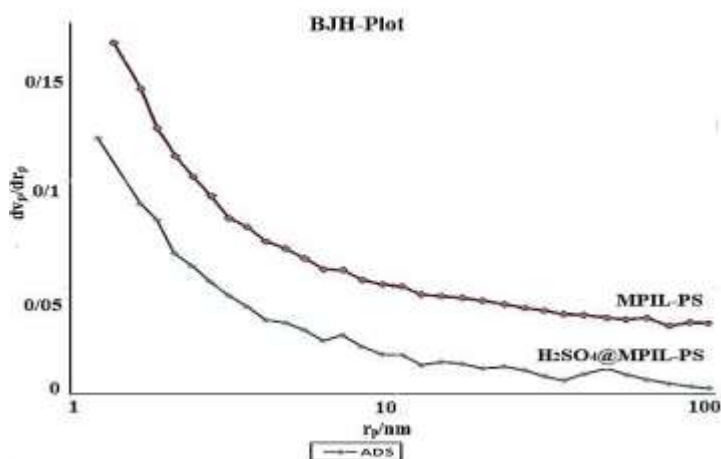
برای تهیه بسیار مزوحفره منظم از تکپار دی‌وینیل‌بنزن به همراه آغازگر آزوبیس‌ایزوبوتیرونیتریل و مایع یونی دارای پیوند دوگانه وینیلی به منظور هم‌بسیار شدن با تکپار مورد استفاده قرار گرفت. دلیل استفاده از دی‌وینیل‌بنزن این است که باعث افزایش اتصالات عرضی شده و استحکام ساختار را افزایش می‌دهد. کاتالیزور حاصل پس از ساخت، توسط روش‌های شناسایی مختلف نظیر آنالیز تخلخل‌سنجی، آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA)، طیف‌سنجی مادون قرمز (FT-IR) مورد ارزیابی قرار گرفت.

آنالیز جذب-واجذب نیتروژن در دمای ۷۷ کلوین برای بسیار مزوحفره منظم (MPIL-PS) و کاتالیزور ($\text{H}_2\text{SO}_4@\text{MPIL-PS}$) نشان داد که هر دو دارای ایزوترمی از نوع IV هستند که این از مشخصه‌های مواد مزوحفره منظم می‌باشد (شکل-۵). مساحت سطح نمونه‌ها با استفاده از روش BET و توزیع اندازه حفره‌ها از طریق شاخه جذبی منحنی جذب-واجذب نیتروژن با استفاده از روش BJH تعیین شد.

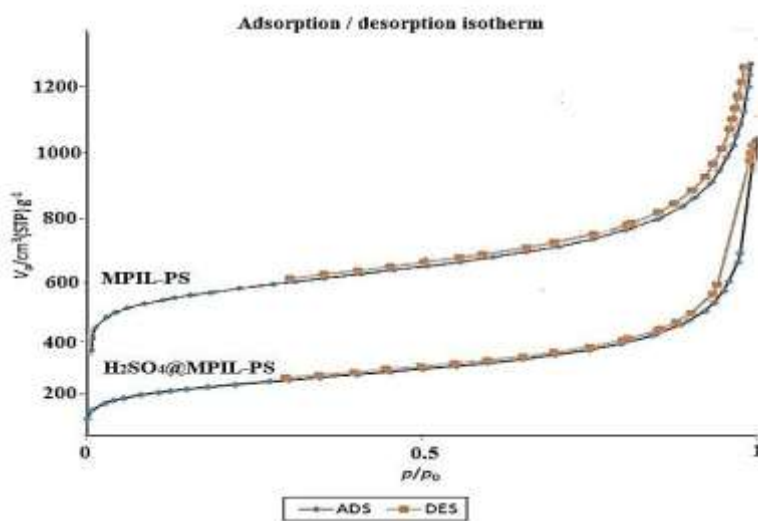
نتایج بدست آمده از تیتراسیون معکوس نشان داد که میزان بارگیری اسید بر روی سطح جامد mmol/gr ۳۲ است. دیاگرام جذب-واجذب نیتروژن، برای کاتالیزور $\text{H}_2\text{SO}_4@\text{MPIL-PS}$ در مقایسه با دیاگرام بسیار مزوحفره MPIL-PS نشان می‌دهد که با تثبیت اسید بر روی سطح بسیار مزوحفره، نظم ساختاری آن حفظ شده است. همچنین محاسبات BET نشان می‌دهد که مساحت سطح و حجم کلی حفره‌ها در کاتالیزور ($\text{H}_2\text{SO}_4@\text{MPIL-PS}$) نسبت به بسیار مزوحفره (MPIL-PS) کاهش یافته است که این امر حاکی از تثبیت موفق اسید در داخل نانوحفره‌های بستر است (جدول-۱). علاوه بر این، میانگین قطر حفره‌ها که با استفاده از روش BJH بدست آمده، برابر با ۲/۴۲ نانومتر بود. که این امر نیز نشان می‌دهد که نظم ساختاری بسیار مزوحفره منظم بعد از تثبیت اسید تا حدود زیادی حفظ شده است.

جدول ۱- پارامترهای ساختاری بدست آمده از آنالیز تخلخل سنجی $H_2SO_4@MPIL-PS$ و $MPIL-PS$

Sample	BET surface area (cm^2/g)	BJH pore diameter (nm)	Pore volume (cm^3/g)
$MPIL-PS$	532.6	2.42	1.197
$H_2SO_4@MPIL-PS$	502.63	2.42	1.179



ii

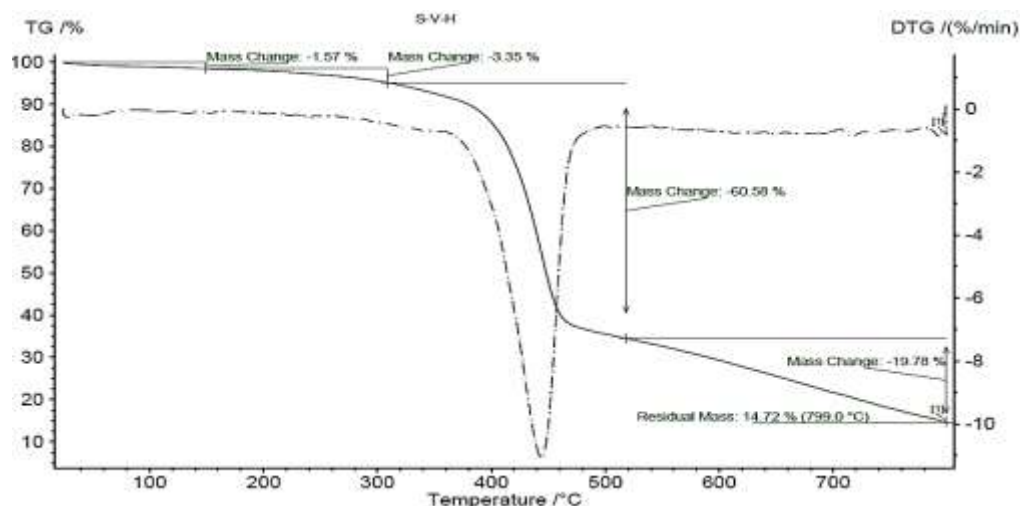


i

شکل ۵- (i) آنالیز جذب-واجذب نیتروژن (ii) آنالیز BJH کاتالیزور $H_2SO_4@MPIL-PS$ و بسیار $MPIL-PS$

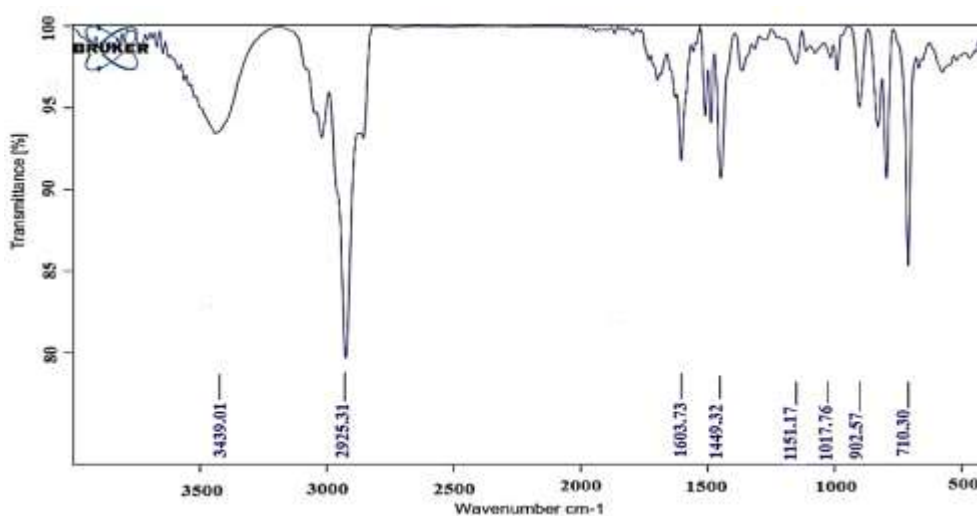
در دیاگرام TGA مربوط به کاتالیزور $H_2SO_4@MPIL-PS$ تحت اتمسفر نیتروژن، سه کاهش وزنی مشاهده می‌شود. کاهش وزنی اول که مقدار آن ۱/۵۷ درصد است مربوط به حذف آب سطحی و حلال‌هایی که طی فرآیند شستشو درون ساختار بسیار باقی مانده می‌باشد. کاهش وزنی دوم که مقدار آن ۳/۳۵ درصد است مربوط به تجزیه گرمایی گروه‌های مایع یونی می‌باشد. افزون بر این کاهش وزنی سوم که در محدوده دمایی بین ۴۰۰ تا ۵۰۰ درجه‌ی سلسیوس ظاهر شده است مربوط به تجزیه گرمایی گروه‌های آلی موجود

در بدنه اصلی بسیار مزوحفره منظم می‌باشد. در نمودار وزن‌سنجی حرارتی بیشینه کاهش وزن در دمای ۴۲۰ درجه سلسیوس ظاهر شده است که بیانگر پایداری دمایی بسیار مزوحفره منظم با واحدهای مایع یونی ۳-۱-وینیل ایمیدازولیوم-۳-ایل) پروپان-۱-سولفونات است. محاسبات نشان داد که میزان بارگیری مایع یونی در سطح بسیار ۰/۱۸ میلی‌مول بر گرم است (شکل-۶) [۶].



شکل ۶- منحنی وزن‌سنجی حرارتی (TGA) کاتالیزور $H_2SO_4@MPIL-PS$ تحت اتمسفر نیتروژن

جهت شناسایی گروه‌های عاملی موجود در ساختار کاتالیزور $H_2SO_4@MPIL-PS$ از طیف‌سنجی مادون قرمز FT-IR استفاده شد (شکل-۷). باند جذبی موجود در فرکانس 2925 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-H در زنجیره اصلی هم‌بسیار دی‌وینیل‌بنزن-ایمیدازولیوم است. باند جذبی در فرکانس 1603 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند دوگانه کربن-کربن در حلقه‌های آرماتیک گروه‌های بنزن موجود در شبکه بسیاری است. باند جذبی مربوط به پیوند C-N در 1151 cm^{-1} مشاهده شد. باند جذبی در فرکانس 1017 cm^{-1} نیز مربوط به ارتعاش کششی پیوند S=O موجود در گروه‌های SO_3H است.

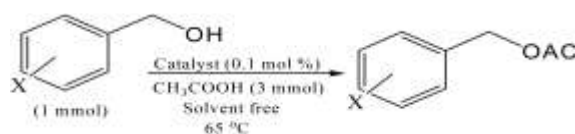


شکل ۷- طیف مادون قرمز (FT-IR) کاتالیزور $H_2SO_4@MPIL-PS$

۴- کاربرد کاتالیزور $H_2SO_4@MPIL-PS$ در واکنش آسیل دار شدن الکل ها و استری شدن اسیدها

برای بهینه کردن شرایط واکنش همچون دما و مقدار کاتالیزور، واکنش ۳-فنیل-۱-پروپانول با استیک اسید در غیاب حلال مورد بررسی قرار گرفت. بررسی لحظه به لحظه TLC نشان داد که واکنش پس از گذشت ۲۴ ساعت با استفاده از ۰/۰۵ درصد مولی از کاتالیزور به میزان چشمگیری پیشرفت نمی کند. پس از این مرحله مقدار کاتالیزور را به ۰/۱ درصد مولی افزایش داده و پیشرفت واکنش پیگیری شد. بررسی TLC و محصول جداسازی شده نشان داد که واکنش تقریباً در دمای ۶۵ درجه سلسیوس کامل شده به طوری که پس از ۲۰ ساعت ۹۹ درصد محصول استر بدست آمد. با مشاهده این نتیجه عالی مصمم شدیم که واکنش آسیل دار شدن پاره‌ای از الکل‌ها را در شرایط بهینه‌ی ذکر شده، یعنی در دمای ۶۵ درجه سلسیوس و استفاده از ۰/۱ درصد مولی از کاتالیزور فوق انجام دهیم که نتایج بدست آمده از این کار با بهره عالی (۹۹-۹۳٪) در جدول (۲) گزارش شده است. در مورد الکل‌های نوع دوم مقدار کاتالیزور به ۰/۲ درصد مولی، دما به ۸۰ درجه سلسیوس و مدت زمان انجام واکنش به ۲۸ ساعت افزایش داده شد. همچنین در راستای اهداف شیمی سبز، سعی بر آن شد که واکنش آسیل دار کردن الکل‌ها در شرایط عاری از حلال انجام شود.

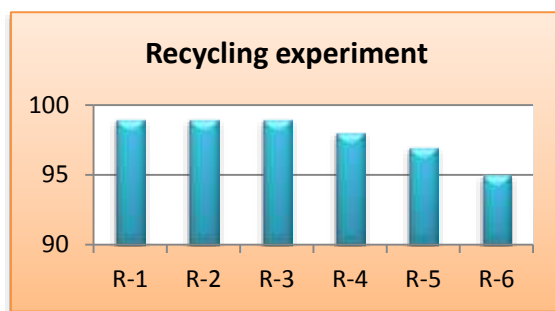
جدول ۲- واکنش آسیل دار شدن الکل‌ها در حضور کاتالیزور $H_2SO_4@MPIL-PS$



Entry	Substrate	Product	CH ₃ COOH (eq)	Yield ^a (%)
1			4	99
2			6	96
3			6	95
4			4	93
5			4	97
6			4	98
7			4	99
8			8	95
9			8	93

Reaction condition: alcohol (1 mmol), CH₃COOH (3 mmol), H₂SO₄@MPIL-PS (0.1 mol%) as catalyst, solvent free, 65 °C. ^a Yields were determined by GC analysis.

در ادامه مطالعات سعی شد که کاتالیزور مورد نظر پس از اتمام واکنش بازیافت شود. برای این کار واکنش آسیل دار شدن -۱ اکتانول و استیک اسید مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده از کروماتوگرافی گازی نشان می دهد که این کاتالیزور تا ۵ مرتبه بدون کاهش چشمگیر فعالیت کاتالیزوری قابل بازیافت می باشد. میزان محصول بدست آمده از چرخه ۱ تا ۵ به ترتیب برابر ۹۹٪، ۹۹٪، ۹۹٪، ۹۸٪، ۹۷٪ می باشد. در جدول ۳ واکنش پذیری H₂SO₄@MPIL-PS با کاتالیزورهای دیگر مقایسه شده است.



شکل ۸- منحنی درصد بازیافت کاتالیزور در فرآیند استری شدن

در ادامه واکنش استری شدن را برای پاره‌ای از بنزوئیک اسیدها و اسیدهای چرب بلند زنجیر با متانول بررسی کرده که نتایج این بررسی در جدول (۴) خلاصه شده است. همان طور که در این جدول مشاهده می شود، واکنش استری شدن بنزوئیک اسید دارای استخلاف الکترون دهنده و الکترون کشنده و همچنین اسیدهای چرب متفاوت با زنجیره‌های بلند کربنی در مدت زمان ۴۰ ساعت در حضور ۲ درصد مولی از کاتالیزور و دمای ۶۰ درجه سلسیوس با بهره عالی (۹۶-۹۱٪) به انجام می رسد. از نسبت مولی ۱ به ۱۰ اسید به الکل به دو دلیل استفاده شد. اول آنکه الکل متانول ارزان قیمت و مازاد آن در واکنش به راحتی قابل بازیافت است. دیگر آنکه اسیدهای چرب جامد هستند و نیاز به حلال برای محلول شدن و انجام واکنش دارند. بنابراین به جای استفاده از حلال، از مقدار مازاد متانول استفاده شد تا علاوه بر هم فاز کردن اسید چرب با الکل، واکنش نیز به سمت کامل شدن پیش رود.

جدول ۳- مقایسه واکنش استری شدن اسید با کاتالیزور H₂SO₄@MPIL-PS با کاتالیزورهای مشابه

Entry	Catalyst	solvent	[%] Con[%]	Tem[°C]	Ref
1	H ₂ SO ₄ @MPIL-PS	methanol	96	60	-
2	Poly(VMPS)-PW	n-butanol	97.4	110	17
3	PDVB-W-SO ₃ H	cyclohexanol	97.5	100	18
4	PDVB-[C1vim][SO ₃ CF ₃]	methanol	96.9	90	19

جدول ۴- واکنش استری شدن اسیدها در حضور کاتالیزور H₂SO₄@MPIL-PS

Reaction scheme: A substituted benzoic acid (1 mmol) reacts with CH₃OH (10 mmol) in the presence of a catalyst (2 mol %) at 60 °C to form a substituted methyl benzoate.

Entry	Substrate	Product	CH ₃ OH (eq)	Yield ^a (%)
1			10	94
2			10	95
3			10	94
4			10	96
5			10	91
6			10	91

Reaction condition: acid (1 mmol), CH₃OH (10 mmol), H₂SO₄@MPIL-PS (2 mol%) as catalyst, 60 °C.

^a Yields were determined by GC analysis.

۵- نتیجه گیری

در این پژوهش کاتالیزور سولفونیک اسید بر پایه بستر بسیاری حاوی مایع‌های یونی سنتز گردید و بوسیله آنالیزهای مختلف مورد شناسایی قرار گرفت. بررسی و عملکرد این کاتالیزور در واکنش استری شدن نشان داد که کاتالیزور استفاده شده به دلیل در دسترس بودن گروه‌های اسیدی در سطح کاتالیزور عملکرد مناسبی را دارا می‌باشد. در استفاده از این سیستم کاتالیزوری H₂SO₄@MPIL-PS برای انجام فرآیند استری شدن اسیدها و آسیل دار شدن الکل‌ها مزایایی وجود دارد که این امر در تمام مراحل آزمایشات اثبات گردیده است. این مزایا عبارتند از:

(۱) ماهیت بسیاری بستر امتیازی منحصر به فرد و نوین در پژوهش‌های این زمینه است، به این دلیل که بسیاری بودن جنس بستر، باعث افزایش چشمگیر برهم‌کنش بستر کاتالیزوری با سوبستراهای آلی مختلف می‌شود و سرعت بخشی به واکنش‌ها را تسهیل می‌نماید. همچنین تخلخل سطح بسیار مزو و ماکرو منجر به افزایش چشمگیر فعالیت کاتالیزوری شده است. (۲) استفاده از مایع‌های یونی در ساختار بستر نیز از دیگر امتیازات این سیستم کاتالیزوری است، مایع‌های یونی موجود در درون دیواره بسیار به دلیل برهم‌کنش مناسبی که با ذرات کاتالیزوری برقرار می‌کنند، موجب پایداری کاتالیزور شده و مانع فروشویی آن‌ها از سطح بستر می‌شوند، بنابراین مرحله بازیافت سیستم کاتالیزوری را تسهیل می‌نمایند و باعث افزایش چشمگیر کارایی این سیستم‌های کاتالیزوری می‌گردند.

همچنین لازم به ذکر است که به علت گرانیقیمت بودن مایعات یونی از آن در ساختار بستر بسپاری کمتر استفاده شده است. ۳) مقایسه داده‌های به دست آمده از آنالیز تخلخل‌سنجی کاتالیزور بازیافتی با کاتالیزور اولیه و بستر بسپاری، حاکی از حفظ شدن نظم نانوحفرات در طی فرآیند واکنش و بعد از ۵ مرحله بازیافت است. ۵) داده‌های وزن‌سنجی حرارتی نشان داد که بستر بسپار -MPIL مورد استفاده، تا دمای ۴۲۰ درجه سلسیوس پایداری حرارتی دارد، همین امر سبب می‌شود که از تخریب این سیستم کاتالیزوری در شرایط واکنش، ممانعت به عمل آید. ۶) بازده بالای محصولات در واکنش استری شدن اسیدها (۹۱-۹۶٪) و آسیل دارشدن الکل‌ها (۹۳-۹۹٪) از دیگر مزیت‌های استفاده از این کاتالیزور محسوب می‌شود.

در نهایت با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان استدلال کرد که کاتالیزور $H_2SO_4@MPIL-PS$ در فرآیند استری شدن اسیدها و آسیل دار شدن الکل‌ها نقش یک راکتور قدرتمند و قابل بازیافت را ایفا می‌کند.

۶- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های دانشگاه آزاد اسلامی واحد اراک صمیمانه تشکر می‌نمایند.

۷- مراجع

- [1] W. L. Hough, R. D. Rogers, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **80** (2007) 12, 2262.
- [2] S. Singhal, al. et, *Journal of Molecular Liquids.* **285** (2019), 299.
- [3] X. Yang, Z. Fei, D. Zhao, W. H. Ang, Y. Li, P. Dyson, *J. Inorg. Chem.* **47** (2008) 3292.
- [4] R. P. Bagwe, L. R. Hilliard, W. Tan Langmuir, *Acs Publication.* **22** (2006) 4357.
- [5] Z. Wu, C. Chen, L. Wang, H. Wan, G. Guan, *Industrial & Engineering Chemistry Research.* **55** (2016) 1833.
- [6] B. Karimi, M. R. Marefat, M. Hasannia, P. F. Akhavan, F. Mansouri, Z. Artelli, F. Mohammadi, H. Vali, *ChemCatChem.* **8** (2016) 2508.
- [7] B. Karimi, D. Elhamifar, J. H. Clark, A. J. Hunt, *Chem. Eur. J.* **16** (2010) 8047.
- [8] S.K. Singh, A.W. Savoy, *Journal of Molecular Liquids.* **297** (2020) 112038.
- [9] F. Parveen, T. Patra, S. Upadhyayula, *Carbohydrate polymers.* **135** (2016) 280.
- [10] G. Singh, A. Kumar, *Indian J. Chem.* **47** (2008) 495.
- [11] V. Polshettiwar, R. S. Varma, *Green Chemistry.* **12** (2010) 743.
- [12] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angewandte Chemie International Edition.* **39** (2000) 21.
- [13] F. Kabiri Esfahani, D. Zareyee, R. Yousefi, *ChemCatChem.* **6** (2014) 3333.
- [14] D. G. Shchukin, G. B. Sukhorukov, *Adv. Mater.* **16** (2004) 671.
- [15] H. Mao, Y. Song, D. Qian, D. Liu, Sh. Wu, Y. Zhang, Y. Hisaeda, Xi. Song, *rsc advances.* **5** (2015) 91654.
- [16] Y. Liu, K. Wang, W. Hou, W. Shan, J. Li, Yu. Zhou, J. Wang, *Applied Surface Science.* **427** (2018) 575.

-
- [17] F. Liu, W. Li, Qi. Sun, L. Zhu, Xi. Meng, Yi. Guo, F. Xiao, *ChemSusChem*. **8** (2011) 1059.
- [18] Ya. Leng, Ji. Pingping, Wa. Jun, *Catalysis Communications*. **25** (2012) 41.
- [19] F. Liu, M. Xiangju, Zh. Yonglai, Ren. Limin, Na. Faisal, Xi. Feng-Shou, *Journal of Catalysis*. **1** (2010) 52.
- [20] Ya. Feng, Li. Ling, W. Xin, Y. Jinbei, Q. Ting, *Energy Conversion and Management*. **153** (2017) 649.
- [21] F. Liu, W. Liang, Qi. Sun, Zh. Longfeng, M. Xiangju, Xi. Feng-Shou, *Journal of the American Chemical Society*. **41** (2012) 16948.