

بورسولفوریک اسید به عنوان کاتالیست اسیدی جامد در تهیه استرها

کبری سرخه* و علیرضا کیاست

دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات خوزستان، اهواز، ایران

چکیده: در این مقاله تهیه ی اسید جامد بورسولفوریک اسید، $B(OSO_3H)_3$ گزارش شده است. این اسید جامد، به آسانی از واکنش بوریک اسید (H_3BO_3) و کلروسولفونیک اسید ($ClSO_3H$) تهیه می شود. اسید جامد به دست آمده بر روی بسترسیلیکاژل تثبیت و کارایی آن در واکنش استریفیکاسیون مورد بررسی قرار می گیرد. نتایج به دست آمده حاکی از توانایی این اسید جامد در کاتالیز کردن واکنش استریفیکاسیون میان اسیدهای آروماتیک و آلیفاتیک متفاوت و الکل های نوع اول و دوم است. مدت زمان لازم برای اتمام واکنش ها کوتاه و فرآورده ها با بازدهی بالایی ایجاد می شوند.

کلمات کلیدی: اسید جامد؛ استریفیکاسیون؛ کاتالیست؛ سیلیکاژل

مقدمه

$HClO_4$ و HF که در حالت عادی مایع هستند، استفاده می شود. استفاده از اسیدها به حالت فیزیکی مایع دارای مشکلات عدیده ای است. برای مثال، این اسیدها به طور معمول بسیار خورنده و خطرناک بوده و موجب ضربه رساندن به ظروف و راکتورها در آزمایشگاه و صنعت شده و در نتیجه ضررهای اقتصادی زیادی را به سامانه وارد می کنند. از طرفی حمل و نقل آن ها با مشکلات فراوانی روبه رو بوده و همچنین تماس با آنها موجب آسیب جدی به اعضاء بدن می شود. به دلیل وجود مشکلات استفاده از اسیدها به حالت مایع و نیز مزایای انجام بعضی از واکنش ها در فاز جامد، در چند دهه ی اخیر بحث استفاده از اسیدهای جامد مورد توجه شیمیدان ها بوده است. آن ها طی فرایندهایی بسیاری از اسیدها را به نمک معدنی آن

در سال های اخیر استفاده از کاتالیست های ناهمگن از جمله اسیدهای معدنی جامد، در واکنش های شیمیایی گسترش یافته است. این نوع کاتالیست ها اهمیت زیادی از نظر اقتصادی و زیست محیطی دارند. زیرا این کاتالیست ها به سادگی قابل تهیه و ارزان قیمت هستند، همچنین این ترکیب ها غیر سمی بوده و مواد زائد کمی را در محیط زیست ایجاد می کنند و در عین حال بیشتر آن ها قابل بازیافت هستند. اسیدها به طور وسیعی به عنوان کاتالیست در بسیاری از فرایندهای شیمیایی و صنعتی مورد استفاده قرار می گیرند و به طور معمول بیشتر از اسیدهایی همچون H_2SO_4 ، H_3PO_4

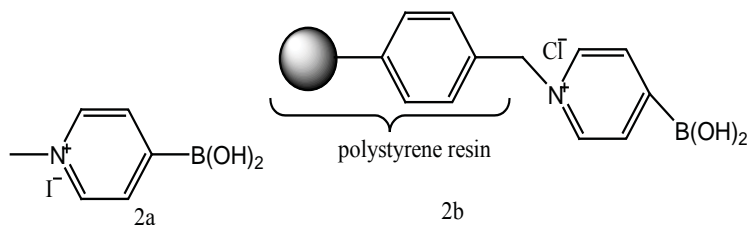
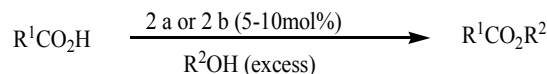
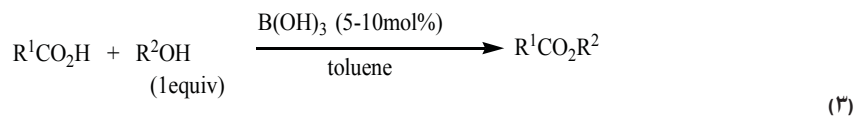
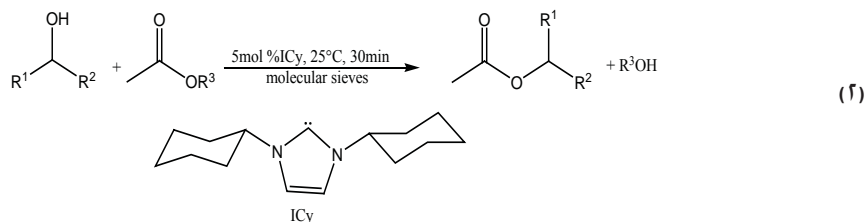
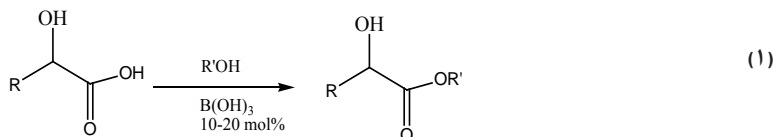
است. با تثبیت کردن زیرکونیم سولفات بر روی نانولوله های کربنی، پایداری و فعالیت کاتالیتیکی این اسید جامد افزایش می یابد [۳]. در ادامه به برخی از روشهای تهیه استرها در حضور کاتالیست های مناسب اشاره شده است.

هوستون و همکارانش استری شدن α هیدروکسی کربوکسیلیک اسیدها را به وسیله کاتالیست بوریک اسید در سال ۲۰۰۴ مورد بررسی قرار دادند (واکنش ۱) [۴]. واکنش ترانس استری شدن با الکل های نوع دوم در حضور کاربن های هتروسیکل نیز در سال ۲۰۰۴ گزارش شده است (واکنش ۲) [۵].

در گزارشی که در سال ۲۰۰۵ توسط توشیکاتسو و همکارانش منتشر شد از هالیدهای N-الکیل -۴ بور پیریدینیم به جای بوریک اسید به عنوان کاتالیست استری شدن الفا هیدروکسی کربوکسیلیک

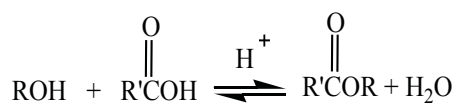
ها تبدیل کرده و به شکل جامد مورد استفاده قرار داده اند. افزون بر رفع مشکلات ذکر شده، این روش ویژگی های جدید و سودمندی از قبیل گزینش پذیری بیشتر، و نیز سادگی جداسازی فرآورده ها را به همراه داشته است [۱].

اسیدهای جامد مزایای فراوانی از قبیل آسانی حمل و نقل، کاهش خوردگی راکتورها، بی خطر بودن راه های دفع زباله آن ها برای محیط زیست و همچنین قابلیت بازیافت را دارند. از طرفی با پیشرفت راههای سنتزی تمیز تر، اتلاف واکنشگرها کمتر و فرآورده های جانبی به حداقل می رسد. به این ترتیب سود اقتصادی بیشتری به دست می آید و به محیط زیست آسیب کمتری وارد می شود [۲]. زیرکونیم سولفات تثبیت شده بر روی نانولوله های کربنی (CNT) به عنوان یک اسید جامد مناسب با قدرت کاتالیتیکی بالا برای واکنش استری شدن اسیدهای غیر حلقوی با n -اوکتانول به کار رفته



مخلوط پیچیده ای از استرها، الکل ها و الکان های با زنجیر طولی می باشند. ولی جزء اصلی تشکیل دهنده آن ها استر هایی می باشند که از واکنش اسید های چرب و الکل های با زنجیر طولی به وجود می آیند. چربی های جامد و روغن های مایع استر هایی هستند که از واکنش اسید چرب سنگین و گلیسیرین به وجود می آیند و گلیسیرید نامیده می شوند.

خیلی از استرها مانند استات اتیل و استات بوتیل به عنوان واکنشگر و یا حلال و نرم کننده رزین ها در آزمایشگاه ها و صنعت مورد استفاده قرار می گیرند. استرها فراوانترین ماده ی شیمیایی هستند که حشرات برای ارتباط با یکدیگر از آن ها استفاده می کنند. همچنین گروه عاملی استری در بسیاری از ترکیب های آلی مانند مواد معطره در عطرها و ادکلن ها و همچنین در ترکیب های دارویی یافت می شود [۲۳]. روش های متعددی در منابع کتابخانه ای برای تهیه این دسته از ترکیب های گزارش شده است. شاید متداول ترین روش سنتز استرها واکنش تراکمی بین کربوکسیلیک اسیدها و الکل ها باشد که در محیط اسیدی کاتالیست می شود. تراکم یک مولکول الکل و یک مولکول اسید در مجاور کاتالیست اسیدی، منجر به یک مولکول استر و یک مولکول آب می شود. این واکنش به استری شدن فیشر معروف است [۲۴].



آب استر کربوکسیلیک اسید الکل

اسیدهای متعددی به عنوان کاتالیزور برای این واکنش استفاده شده اند. در این مقاله استفاده از یک اسید جامد جدید برای سنتز استرها معرفی می شود.

بخش تجربی

(۱) اطلاعات عمومی

کلیه ی مواد شیمیایی که در آزمایش ها مورد استفاده قرار گرفتند از شرکت های مرک، فلوکا و آلدریج خریداری شدند. پیشرفت واکنش

اسید استفاده کردند (واکنش ۳) [۶]

ناراسیمهارو و همکارانش استری شدن اسید پالمیتیک را با یک مجموعه از کاتالیست های اسید جامد (WOx) اکسید تنگستن تثبیت شده روی زیرکونیم فسفات در سال ۲۰۰۶ گزارش دادند [۷]. در گزارشی نیز از هتروپولی اسیدها برای استری شدن پالمیتیک اسید با متانول استفاده گردید [۸] همچنین از هتروپولی اسیدهایی که بر روی جامداتی مانند کربن فعال [۹] و سیلیکا تثبیت شده بود، استفاده شد [۱۰ و ۹].

در گزارشی که در سال ۲۰۰۸ منتشر شد از نمک های آمونیم نوع چهارم به عنوان مایعات یونی که دارای خصلت اسید برونشندی نیز هستند در استری شدن استیک اسید با انواع الکل ها استفاده شد در این واکنش مجموعه ای از نمکهای آمونیم نوع چهارم شامل $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{H}_2\text{PO}_4]$ ، $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{BF}_4]$ ، $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{HSO}_4]$ ، $[\text{Et}_2\text{NH}_2][\text{BF}_4]$ ، $[\text{Et}_2\text{NH}_2][\text{HSO}_4]$ ، $[\text{Et}_2\text{NH}_2][\text{H}_2\text{PO}_4]$ ، استفاده شد [۱۱].

استری شدن و ترانس استری شدن با استفاده از کاتالیست های زیرکونیای اصلاح شده توسط لوپز و همکارانش در سال ۲۰۰۸ گزارش شده است [۱۲].

استری شدن اسیدهای چرب در حضور پلی وینیل الکل مشبک شده با سولفوسوکسونیک اسید به عنوان کاتالیست در سال ۲۰۰۹ گزارش شده است [۱۳].

به همین دلیل تحقیقات در مورد استفاده از اسیدهای جامد در شیمی آلی به سرعت در حال گسترش است [۲۲-۱۴].

استرها دارای ساختار زیر هستند

استرهایی که وزن مولکولی پایینی دارند به نسبت فرار و دارای بوی خوشی هستند. بسیاری از استرها در طبیعت وجود دارند. جزء قابل توجهی از عصاره خوشبوی میوه ها و گل ها استرها هستند. به عنوان مثال اسانس پرتقال شامل ۳۰ استر متفاوت است. همچنین استات ایزوپنتیل بوی موز، والرات ایزوپنتیل بوی سیب و پروپیونات ایزوبوتیل بوی نیشکر را ایجاد می کنند.

چربی ها، روغن ها و مومهایی که در طبیعت یافت می شوند حاوی استرهایی با جرم مولکولی بالا هستند که به لیپیدها معروفند. موم ها

ها و مدت زمان انجام آن ها تا تکمیل شدن به وسیله کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) دنبال شده است. دستگاه اسپکتروفتومتری IR مورد استفاده مدل Spectrum FT- IR Perkin Elmer BXII (USA) بود.

روش تهیه بورسولفوریک اسید تثبیت شده بر روی بستر سیلیکاژل مقدار ۴۰ mmol (۴۷/۲ g) بوریک اسید (H_3BO_3) را به دقت وزن کرده و به یک ارلن منتقل می گردد و به بوریک اسید موجود در ارلن، کلرو سولفونیک اسید غلیظ ($ClSO_3H$) به مقدار ۱۲۰ mmol (۹۸/۱۳ g) قطره قطره و به آرامی شد. به منظور سرعت بخشیدن به خروج گاز HCl، سیستم به یک پمپ خلاء با مشخصات (قدرت نیم اسب بخار و مدل DV-۴۲N-۲۵۰،۱-۵cfm، ۱،۲۵cfm. وصل شد. گاز HCl خروجی نیز پس از عبور در یک محلول سود خنثی شد عدم خروج حباب های گاز HCl از محلول نشان دهنده ی پایان یافتن واکنش است.

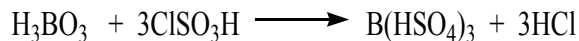
فرآورده بور سولفوریک اسید به دست آمده حالت ژله ای داشته به گونه ای که کار کردن به راحتی امکان پذیر نبود. از این رو آن قدر سیلیکاژل خشک به محیط واکنش افزوده شد تا یک پودر سفید رنگ مناسب به دست آمد. سیلیکاژل مورد استفاده دارای مشخصات زیر بوده و بدون فعال سازی خاصی مورد استفاده قرار گرفت. (Aldrich ۷۰-۲۷۰ mesh ۶۰ A, surface area > ۵۰۰ m²/g) به منظور اطمینان از خروج گاز HCl و رطوبت از محیط واکنش در پایان یک بار دیگر سیستم به پمپ خلاء وصل می شود. (به مدت ۵ دقیقه). روش تبدیل اسیدها به استر مربوطه در حضور بور سولفوریک اسید به عنوان کاتالیزور اسیدی جامد

۰/۷ گرم بور سولفوریک اسید و ۱ mmol اسید مربوط را در یک بالون ریخته و به مخلوط به دست آمده ۵ ml الکل افزوده شد و آن را در شرایط بازروانی قرار داده، پیشرفت واکنش تبدیل اسید به استر مربوط به وسیله کروماتوگرافی لایه نازک در حلالهای اتر- هگزان با نسبت ۷:۳ دنبال شد. پس از کامل شدن واکنش، مخلوط واکنش به وسیله ی حلال دی اتیل اتر استخراج شد. بعد از صاف و خشک کردن رسوب، حلال به کمک دستگاه تیخیر کننده چرخان تیخیر شد. پس از حذف کامل حلال و رسیدن دمای بالون به دمای

محیط آن را با ترازو وزن و اختلاف وزن آن بالون خالی تعیین و بازده فرآورده ها تعیین شد. فرآورده های موردنظر با راندمان ۷۵-۹۷ درصد بدست آمده نتایج در جدول (۱) آمده است. فرآورده های به دست آمده پس از خالص سازی به وسیله طیف سنجی IR مورد بررسی قرار گرفت.

نتیجه ها و بحث

بور سولفوریک اسید براساس واکنش (۱) به آسانی تهیه گردید. تنها محصول جانبی این واکنش HCl است که به صورت گاز از محیط واکنش حذف می شود.



(واکنش ۴)

به منظور پی بردن به کارایی کاتالیست اسید جامد تهیه شده لازم بود انواعی از کربوکسیلیک اسیدها ی آروماتیک با الکل های کوچک به استر مربوط تبدیل شوند. در ابتدا بنزوئیک اسید انتخاب و در واکنش استری شدن با الکل های اتانول، ۱- پروپانول، ۲- پروپانول و ایزوبوتانول تحت شرایط بهینه به دست آمده قرار گرفت. نتیجه های به دست آمده حاکی از این است که در تمام موردها واکنش در زمان قابل قبول به انجام می رسد و برای الکل نوع دوم که دارای ممانعت فضایی بیشتری است، زمان لازم برای تبدیل ۱۰۰ درصد بنزوئیک اسید به فرآورده استر طولانی تر شده است. بنابراین ممانعت فضایی الکل در سرعت واکنش تأثیر به سزایی دارد.

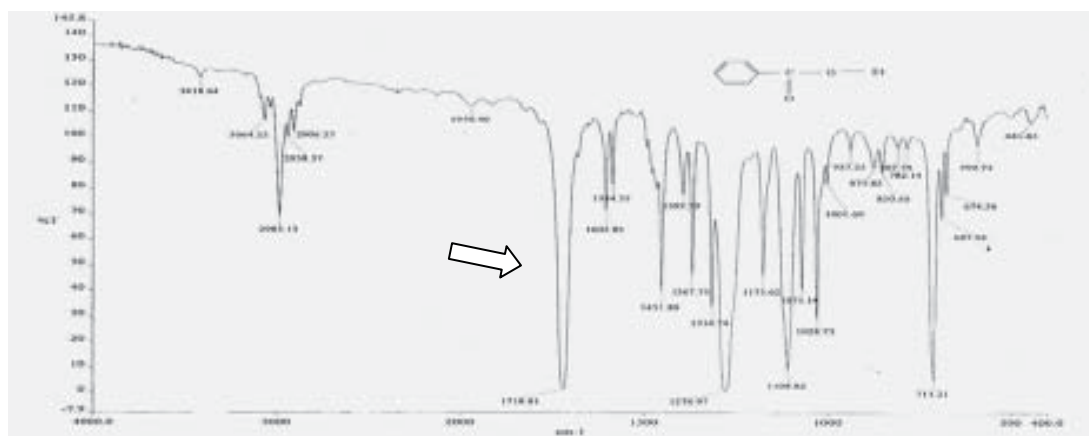
پس از نتیجه های موفقیت آمیز به دست آمده از بنزوئیک اسید در تهیه استرها، از کربوکسیلیک اسیدهای آروماتیک دیگری مانند پارا ترت بوتیل بنزوئیک اسید به عنوان یک اسید حاوی استخلاف الکترون دهنده، پارا کلرو بنزوئیک اسید به عنوان اسید حاوی استخلاف الکترون کشنده ضعیف و به منظور بررسی اثر ممانعت فضایی ترکیب ۵-کلرو-۲-نیترو بنزوئیک اسید انتخاب و تحت شرایط بهینه با الکل های کوچک و در حضور اسید جامد وارد واکنش شد. بررسی نتیجه ها و مقایسه زمان لازم برای انجام واکنش با آنچه برای بنزوئیک اسید لازم است، نشان می دهد که

بورسولفوریک اسید به عنوان...

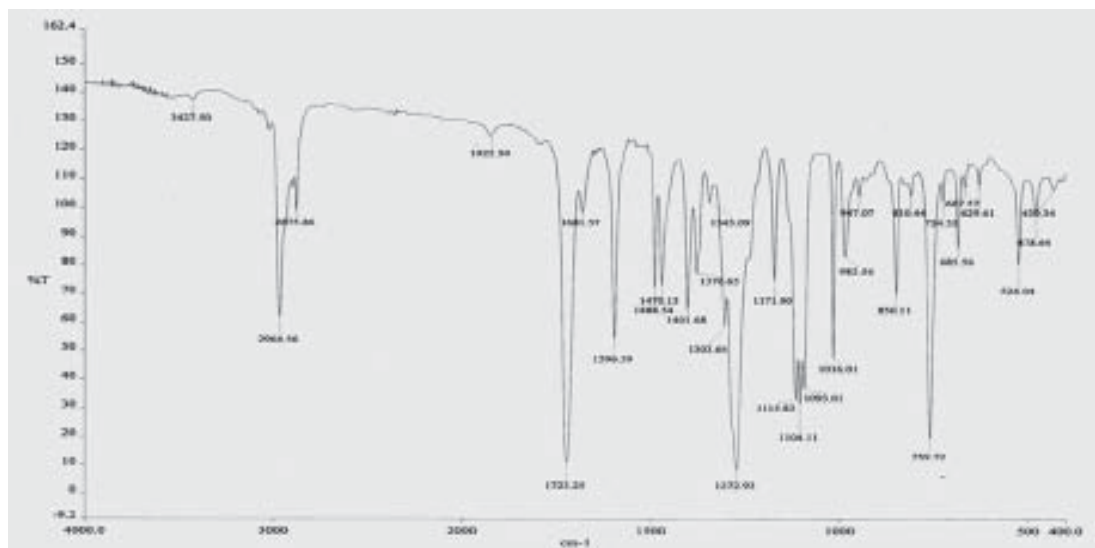
دوگانه نسبت به شرایط اسیدی انتخاب و تحت شرایط بهینه با الکل های کوچک و در حضور اسید جامد وارد واکنش شد. بررسی پیشرفت واکنش با TLC حاکی از انجام موفقیت آمیز واکنش استریفیکاسیون بوده و فرآورده ها در زمان مناسب به دست می آیند. بررسی طیف های IR نشان می دهد که پیوند دوگانه در طول واکنش دست نخورده باقی می ماند (طیف ۵: اتیل سینامات).

زمان انجام واکنش در مقایسه با بنزوئیک اسید بسیار زیاد است. این نشان دهنده ی تأثیر ممانعت فضایی در سرعت انجام واکنش استری شدن است. هرچه ممانعت فضایی اسید بیشتر باشد سرعت واکنش استری شدن کاهش می یابد.

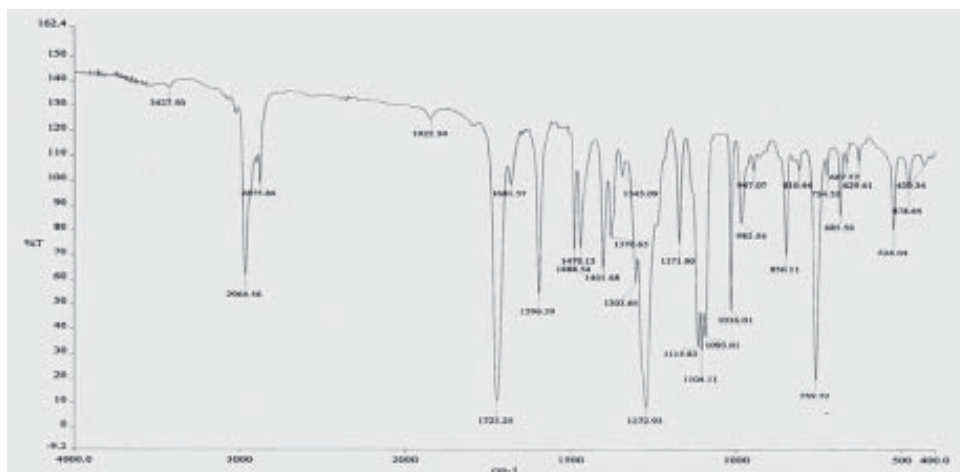
سینامیک اسید به عنوان یک اسید حاوی گروه حساس پیوند



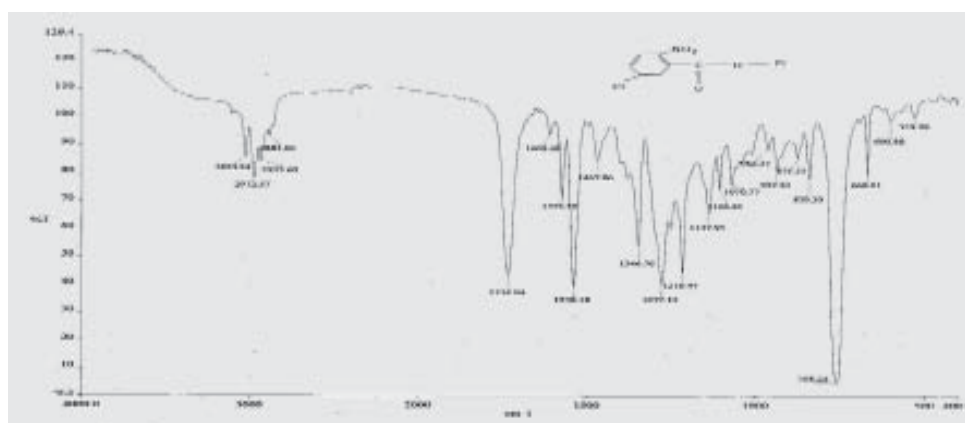
شکل ۱ طیف IR اتیل بنزوات حاصل از واکنش اتانول و بنزوئیک اسید [۲۵]



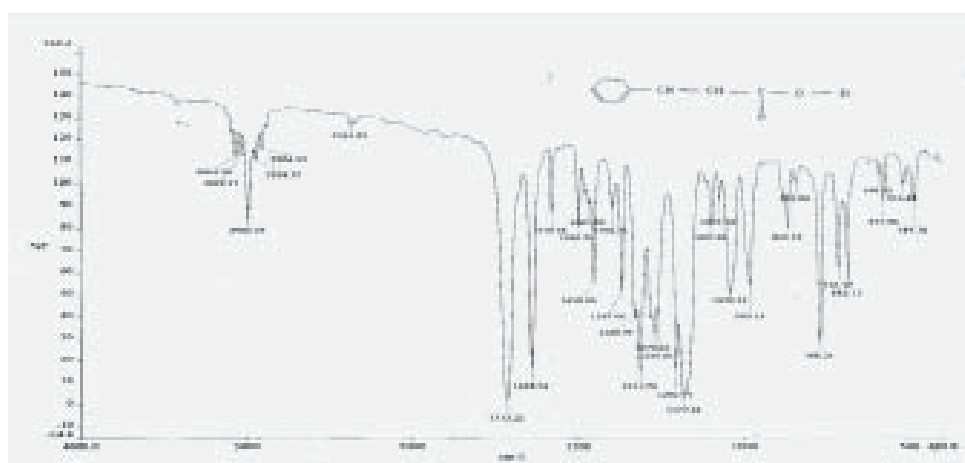
شکل ۲ طیف IR پروپیل پارا تر ت بوتیل بنزوات حاصل از واکنش پروپانول و پارا تر ت بوتیل بنزوئیک اسید [۲۵]



شکل ۳ طیف IR ایزوبوتیل ۴- کلروبنزوتریک اسید حاصل از واکنش ایزوبوتانول و بنزوتریک اسید [۲۵]



شکل ۴ طیف IR پروپیل ۵- کلرو- ۲- نیترو بنزوات حاصل از واکنش پروپانول و ۵- کلرو- ۲- نیترو بنزوتریک اسید [۲۵]



شکل ۵ طیف IR اتیل سینامات حاصل از واکنش اتانول و سینامیک اسید [۲۵]

مایع مانند سولفوریک اسید از بور سولفوریک اسید که یک اسید جامد است استفاده شده است.

۴) بور سولفوریک اسید یک کاتالیست هتروژن (ناهمگن) است. از این رو، جداسازی آنها از فرآورده ها بسیار آسان است.

۵) برای اسیدهای دارای گروه های عاملی حساس به اسید، کارایی دارد.

۶) راندمان بسیار بالا (۷۵-۹۶٪) [۴,۲۶]

۷) سرعت بالای واکنش

با توجه به مزایای یاد شده می توان این روش را به عنوان یک روش جدید به مجموعه روش های گزارش شده در منابع کتابخانه ای افزود.

شناسایی فرآورده ها

پیگیری پیشرفت واکنش ها با کروماتوگرافی لایه نازک انجام می گیرد. فرآورده های به دست آمده به راحتی به وسیله ی طیف سنجی زیر قرمز (FT-IR) قابل شناسایی هستند [۲۵]. با توجه به این که گروه عاملی استرها در گستره $1730-1715 \text{ cm}^{-1}$ پیک قوی می دهد. استرها از اسیدها به وسیله عدم حضور نوار جذبی OH مشخص می شوند. آن ها از کتون ها به وسیله دو نوار کششی قوی در نواحی $1300-1050 \text{ cm}^{-1}$ مشخص می شوند. موقعیت دقیق این نوارها نیز به ساختار استر بستگی دارد.

پیک قوی در محدوده 1718 cm^{-1} بیانگر گروه عاملی استری این ترکیب می باشد و همچنین این ترکیب بواسطه عدم وجود نوار جذبی OH در گستره $2400-3400 \text{ cm}^{-1}$ از اسیدها قابل تشخیص است.

پیک قوی در گستره 1723 cm^{-1} بیانگر گروه عاملی استری این ترکیب است و همچنین این ترکیب به دلیل عدم وجود نوار جذبی OH در گستره $2400-3400 \text{ cm}^{-1}$ از اسیدها قابل تشخیص است.

پس از نتیجه های موفقیت آمیز به دست آمده در تهیه استرها، از کربوکسیلیک اسیدهای آروماتیک، تصمیم گرفته شد توانایی کاتالیست در تبدیل کربوکسیلیک اسیدهای آلیفاتیک به استر مربوط نیز بررسی شود. بدین منظور ترکیب ۳- بنزویل پروپیونیک اسید انتخاب و تحت شرایط بهینه با الکل های کوچک و در حضور اسید جامد وارد واکنش شد. نتیجه های به دست آمده نشان می دهد توانایی کاتالیست در تبدیل کربوکسیلیک اسیدهای آلیفاتیک به استر مربوط همانند نتیجه های تبدیل کربوکسیلیک اسیدهای آروماتیک به استر مربوط است. به بیان دیگر این کاتالیست توانایی کاتالیز کردن واکنشهای استری شدن را برای کربوکسیلیک اسیدهای آلیفاتیک و آروماتیک دارد. با توجه به مزایای یاد شده می توان این روش را به عنوان یک روش جدید به مجموعه روشهای گزارش شده در منابع کتابخانه ای افزود. نتیجه های کلی به دست آمده در جدول ۱ آمده است.

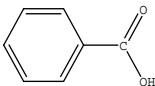
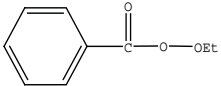
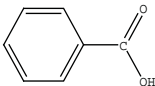
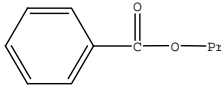
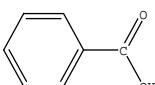
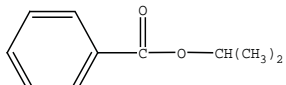
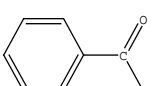
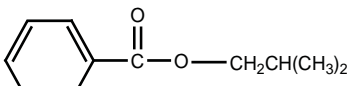
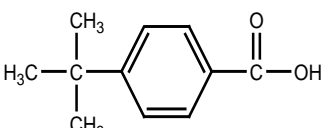
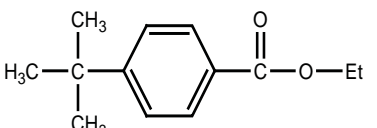
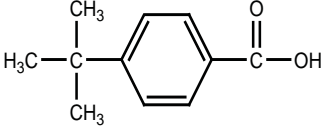
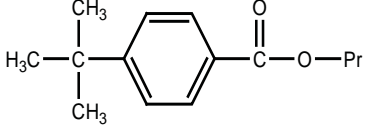
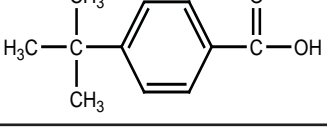
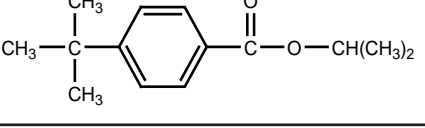
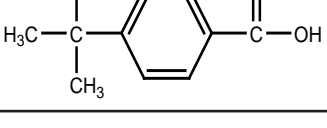
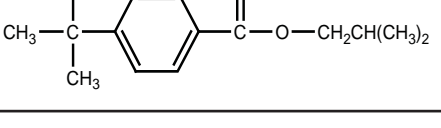
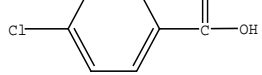
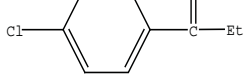
با توجه به نتیجه های به دست آمده می توان اسید جامد بورسولفوریک اسید را به عنوان کاتالیست اسیدی مناسب در واکنش استری شدن در نظر گرفت. واکنش ها هم با الکل های نوع اول و هم نوع دوم در زمان های کوتاه انجام شد کاتالیست توانایی کاتالیز کردن واکنش استری شدن کربوکسیلیک اسیدهای آلیفاتیک و آروماتیک را دارد. گزینش پذیری روش بالا به گونه ای بوده که پیوند دوگانه و گروه کتونی در طول واکنش دست نخورده باقی مانده اند. با توجه به نتیجه های به دست آمده در این کار پژوهشی انجام شده می توان مزیت های زیر را برای این روش نسبت به دیگر روشهای تهیه استرها در نظر گرفت.

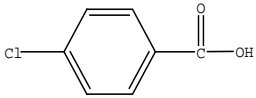
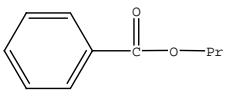
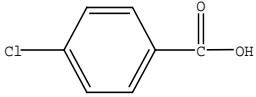
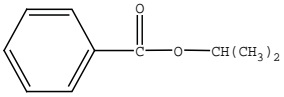
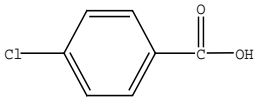
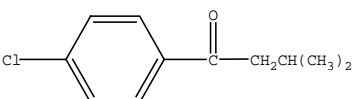
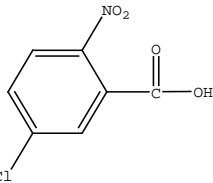
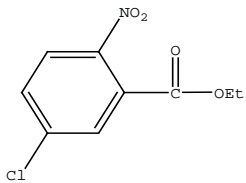
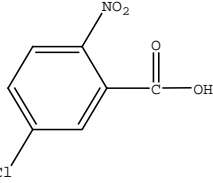
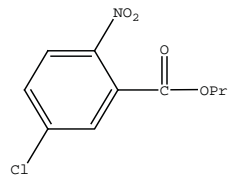
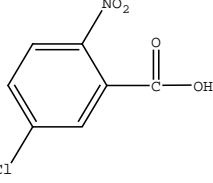
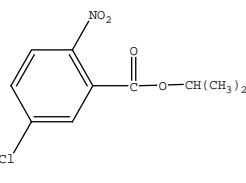
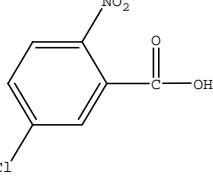
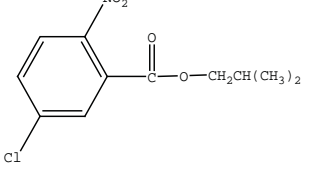
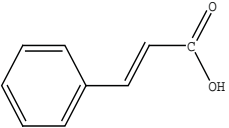
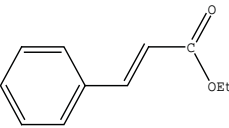
۱) شیوه کاری ساده از محاسن واکنشهای انجام گرفته در این پروژه محسوب می شود، چون اسید جامد به کار گرفته شده به راحتی و بدون نیاز به جداسازی تهیه و به آسانی وارد واکنش می شود.

۲) نسبت واکنشگرها حداقل انتخاب شده است.

۳) به منظور اسیدی کردن محیط واکنش، به جای استفاده از اسید

جدول ۱ تبدیل مؤثر اسیدها به استر مربوطه در حضور کاتالیزور (BSA) تحت شرایط رفلاکس

ردیف	واکنشگر	حلال (واکنشگر)	ماده فرآورده	زمان (h)	راندمان (%)
۱		Et OH		۱/۵	۸۵
۲		۱-Pr OH		۲/۵	۹۵
۳		۲-Pr OH		۱۰	۹۱
۴		Iso-BuOH		۳	۸۲
۵		Et OH		۵	۹۶
۶		۱-Pr OH		۶	۹۵
۷		۲-Pr OH		۱۴	۹۲
۸		Iso-BuOH		۷	۸۵
۹		Et OH		۳	۹۴

ردیف	واکنشگر	حلال (واکنشگر)	ماده فرآورده	زمان (h)	راندمان (%)
۱۰		۱-Pr OH		۳,۵	۸۸
۱۱		۲-Pr OH		۱۲	۹۴
۱۲		Iso-BuOH		۴	۹۰
۱۳		Et OH		۱۴	۸۲
۱۴		۱-Pr OH		۱۶	۹۳
۱۵		۲-Pr OH		۲۶	۸۰
۱۶		Iso-BuOH		۱۷	۸۷
۱۷		Et OH		۳,۵	۹۷

ردیف	واکنشگر	حلال (واکنشگر)	ماده فراورده	زمان (h)	راندمان (%)
۱۸		۱-Pr OH		۴	۸۹
۱۹		۲-Pr OH		۱۳	۸۰
۲۰		Iso-BuOH		۵	۹۶
۲۱		Et OH		۲	۸۹
۲۲		۱-Pr OH		۴	۹۶
۲۳		۲-Pr OH		۱۰	۹۰
۲۴		Iso-BuOH		۵	۸۷

Singh . R ; J. Org. Chem., 2004, 69(1), 209 - 212

- [6] Ishihara . K , Maki. C, Yamamoto. H ; Org. Lett., 2005,7(22), 5047-5050
 [7] Lee. A. F, Narasimharao. K , Sridhar. A , Tavener. S. J, Young. N. A. and Wilson. K, Green Chem., 2006, 8, 790
 [8] Brown .D. R , Lee .A. F, Narasimharao. K , Siril P. F, Wilson. K ; J. Catal. 2007 (248) 226 -234

مراجع

- [1] Grma; A. و Solid State Mat. Sci., 1997, 2, 63
 [2] Salehi:, P.M. و Zolfigol:, A. F. و Shirini and Baghbanzadeh. M. Curr. Org. Chem. 2006
 [3] Nowal. I, Ziolk. M, Chem. Rev. 1999, 99, 36,3
 [4] Blanchfield . J. T, Houston .T. A , Wilkinson. B. L ;,Org. Lett., 2004, 6(5), 679-981
 [5] Kissling. R. M , Letellier. M. A , Nolan. S. P,

- Moulijn, J. A. Applied Catalysis A: General 358 (2009) 141-145
- [18] Lopez, D.E. و Goodwin Jr, J.G. و Bruce, S. Furuta, D. A. و Applied Catalysis A: General 339(2008) 76-83
- [19] Zolfigol, M. A. و Ghaemi, E. و Mad rakian, E. Molecules, 6(2001) 614
- [20] Shirini, F. و Zolfigol, M. A. و Mallak pour, B. و Mallak pour, S. E. و Haji pour A. R. و Baltork, I. M. Tetrahedron lett., 43(2002)1555
- [21] Shirini, F. و Zolfigol M. A. and Abri, A. R. J. Iran. Chem. Soc., (2008), 5, 96
- [22] Mirjalili, B. F. و Zolfigol, M. A. و Bamoniri, A. and A. Hazar, J. Braz. Chem., Soc., (2005), 16, 877
- [23] Zhai, P. و Wang, L. و Liu, C. Zhang, S. Chem. Eng. J. 2005, 111, 1
- [24] کری، ترجمه شریفی مقدم کاخکی، م.، مرجانی، ک.، محمدی زیارانی، ق.، کلانتری، م.، مهدوی، ح.، ۱۳۸۶، شیمی آلی، تهران، ناشر محراب دانش جلد دوم
- [25] http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng
- [26] Das. B, Mahender. I, Srinivas. K. V. N. S ; Synthesis 2003, 2479
- [9] Dalai .A. K , Gopinath . R , Kulkarni . M. G, Meher. L. C.,; Green Chem. 2006, (8) 1056 -1062
- [10] Caetano . C. S , Castanheiro. J. E , Fonseca. I. M , Ramos. A. M , Vital. J ;Caral. Commun. 2008(9) 1996-1999
- [11] Das . J , Ganeshpure. P. A , George. G ; Journal of Molecular Catalysis A: Chemical .2008, 279, 182 -186
- [12] Bruce. D. A , Furuta. S , Lopez . D . E , Goodwin Jr . J. G ; Applied Catalysis A: General . 2008, 339, 76 - 83
- [13] Caetano. C. S, Castanheiro . J. E , Fonseca. I. M , Guerreiro . L , Ramos. A. M , Vital . J ;Appl, Catal., A .,2009
- [14] K. Nara simharao., A. Sridhar., A. F. Lee., S. J. Tavener., N. A. Young and K. Wilson., Green Chem., 2006, 8, 790
- [15] Wilson., K. و Clark .J . H., Pure A PPI. Chem ., 1313(2000)
- [16] Ganeshpure., P.A. و George., G. و Das., J. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 279(2008)182-186
- [17] Schildhauer, T. J. و Hoek, I. و Kapteijn, F.

Boron sulfuric acid as an efficient solid acid catalyst in the preparation of esters

Kobra sorkheh and Alireza kiasat

Islamicazad University, Science and Research Branch, Khozestan- Iran

Abstract: In this paper, the preparation of solid boron sulfuric acid $B(OSO_3H)_3$ is reported. This solid acid was easily prepared from the reaction of boric acid, (H_3BO_3) and chloro sulfonic acid $ClSO_3H$. The obtained solid acid was deposited on silica gel and its application in esterification reaction was investigated. The obtained results show that this solid acid is a very efficient catalyst in esterification reaction of different classes of aliphatic and aromatic carboxylic acids and primary and secondary alcohols. The reaction time was low and the products were produced in high isolated yields.

Keywords: solid acid, esterification, ester, catalyst, silica gel.