

تهیه ماده سطح فعال آنیونی سدیم دی اکتیل سولفوسوکسینات و بررسی فعالیت کاتالیستی امبرلیست-۱۵

مجتبی تارین^۱، سید مجتبی مسمول مقدم^۱، سمیع صالحی^۲ و امیر شکوه سلجوقی^{۳*}

۱. دانشجوی دکتری شیمی معدنی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

۲. پژوهشگر پسادکتری شیمی معدنی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

۳. دانشیار گروه شیمی معدنی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

دریافت: شهریور ۱۳۹۸، بازنگری: آذر ۱۳۹۸، پذیرش: دی ۱۳۹۸

چکیده: سدیم دی اکتیل سولفوسوکسینات که یکی از مواد آنیونی دی استری است، به عنوان دارو و ماده سطح فعال با یک روش آسان و اقتصادی، در دو مرحله تهیه می شود. در مرحله نخست، تحت شرایط ویژه، طی واکنش استری شدن، بیس (۲-اتیل هگزیل) مالئات تهیه و در مرحله بعدی این ماده سولفونه و فراورده نمک این ترکیب دی استری تشکیل می شود. روش رایج فرایند استری کردن، به کارگیری کاتالیست های همگن است که در انتهای فرایند نیاز است، خنثی سازی کاتالیست انجام شود. در این پژوهش کاتالیست ناهمگن امبرلیست که ویژگی ملایم و گزینشی دارد، به کار گرفته شده است. امبرلیست-۱۵ به عنوان یک اسید جامد برونستد قابل بازیافت و ناهمگن برای این تهیه در هر دو حالت استری شدن انیدریک مالئیک و سولفوناسیون استر دی اکتیل مالئات، انتخاب شد. این کاتالیست به راحتی قابل بازیافت و قابل استفاده برای حداقل ۱۳ مرحله متوالی بدون کاهش قابل توجه در فعالیت کاتالیستی است.

واژه های کلیدی: سدیم دی اکتیل سولفوسوکسینات، دی اکتیل مالئات، امبرلیست، اسید برونستد، ماده سطح فعال

مقدمه

ساختارهای شیمیایی شامل آنیونی، کاتیونی و غیر یونی می توانند به طور ویژه در جایگاهی مناسب قرار گیرند. در میان انواع آنیونی آن ها، مواد مبتنی بر سولفات ها مانند سدیم دودسیل سولفات، سدیم لوریل سولفات، آمونیم لوریل سولفات و غیره به دلیل دامنه گسترده کاربردها و سادگی فرایندهای تهیه، مشهور شده اند. سدیم دی اکتیل سولفوسوکسینات^۱ نقش چند منظوره ای را در بازیابی و مرور برنامه های کاربردی اش ایفا می کند. به عنوان دارو، یک عامل

ماده های سطح فعال عوامل حیاتی با کاربردهای متفاوت و چند منظوره در صنایع هستند. برای مثال، می توان به کاربرد بسیار گسترده در صنایع شیمیایی مانند داروها [۱] (به دلیل حلالیت بالا)، مواد پاک کننده (به دلیل ویژگی آبدوستی)، تهیه نانو مواد از طریق توانایی ساخت قالب نرم در محلول های آبی و همچنین، واسطه در واکنش های آلی، اشاره کرد. انواع متفاوت این مواد از نظر

1. Sodium dioctyl sulfosuccinate

که موجب جداسازی راحت آن در پایان فرایند می شود و نیازی به خنثی سازی آن نیست. همچنین، با توجه به ویژگی بازیابی امبرلیست، می توان چندین بار از آن بدون کاهش بازده واکنش استفاده کرد.

بخش تجربی

مواد و دستگاهها

واکنش گرهای مالئیک انیدرید از شرکت سیگما آلدریج (شلنوردورف، آلمان)، ۲-اتیل هگزانول از شرکت جیبکو (دارشاد، آلمان) و سدیم بی سولفیت از شرکت فلوکا (سویس) تهیه و بدون خالص سازی بیشتر به کار گرفته شدند. امبرلیست-۱۵ نیز از شرکت سیگما آلدریج تهیه و بدون هیچ گونه پیش فعال سازی و اصلاح بعدی؛ استفاده شد. طیف های FTIR، با طیف سنج Shimadzu IR-460 و طیف های NMR با دستگاه Nuclear Magnetic Resonance 300MHz ثبت شدند. پیشرفت واکنش ها از طریق کروماتوگرافی لایه نازک، بررسی شد.

تهیه دی اکتیل مالئات

برای تهیه دی اکتیل مالئات^۲، مالئیک انیدرید (۱ مول) و ۲-اتیل هگزانول (۲ مول) با یکدیگر مخلوط و تحت نیتروژن، در دمای °C ۱۲۰ و برای مدت ۵ ساعت، در حضور تولوئن به عنوان حلال و امبرلیست-۱۵ (۰٫۳۵ گرم) به عنوان کاتالیست، همزده شدند. پس از ۵ ساعت، کاتالیست با صاف کردن و حلال با تبخیر تحت خلأ؛ جدا شدند. فرآورده مربوط به این مرحله با ¹H NMR، ¹³C NMR و طیف سنجی FTIR شناسایی شد.

¹H NMR (300MHz, CDCl₃) δ_H: 0.80-0.84 (m, 12H, CH₃), 1.22-1.35 (m, 16H, CH₂), 1.50 (q, J = 6.00 Hz, 2H, CH-CH₂-O), 3.99-4.06 (m, 4H, CH₂O), 6.16 (s, 2H, CH=CH) ppm

¹³C NMR (75 MHz CDCl₃) δ_C: 10.6, 13.8, 22.9, 23.4, 28.9, 30.9, 38.4, 67.4, 129.5, 165 ppm

ضدیوست به حساب می آید. همچنین، در طیف گسترده ای از کاربردها مانند آفت کش ها [۲]، روان کننده ها [۳]، نامیزه سازها [۴] و نیز، عاملی برای کپسوله سازی در مقیاس میکرو [۵] کاربرد دارند. از سوی دیگر، سدیم دی اکتیل سولفوسوسینات می تواند در تهیه مواد هیبریدی لایه ای آلای-معدنی [۶]، نانوبلورهای کادمیم سولفید [۷] و چندسازه های مبتنی بر نانوذله [۸]، به کار گرفته شود.

تهیه آلکیل سولفوسوسینات به عنوان یک ترکیب ارزشمند برای به کارگیری در صنعت بسیار مهم است به گونه ای که به تقریب تمام روش های تهیه آن ثبت اختراع شده اند [۹ و ۱۰]. با این حال روش های تهیه آن ها نیازمند شرایط سخت و فقط برای مقیاس های آزمایشگاهی مناسب هستند. سولفوسوسینات آلکیل اتوکسیل دار شده، توسط الصباغ و همکارانش [۱۱ و ۱۲] با پاراتولوئن سولفونیک اسید به عنوان کاتالیست در °C ۱۴۰، تهیه شده است. با این حال در این روش، کاتالیست در واکنش هایی که در دمای به نسبت بالا انجام می شود، همگن، غیر قابل بازیافت و غیر قابل برگشت است. بنابراین، هیچ گزارشی در رابطه با تهیه سدیم دی اکتیل سولفوسوسینات وجود ندارد.

در دهه های اخیر، امبرلیست-۱۵ به عنوان یک کاتالیست مبتنی بر اسید جامد برونستد جامد و ناهمگن شناخته شده است که به طور گسترده ای برای انواع متفاوت تهیه آلی شامل کاتالیست واکنش پووارف [۱۳]، سولفونیل آمیدو متیلاسیون بین مولکولی [۱۴]، تبدیل پارا بنزوکینون ها به پارا آلکوکسی فنول ها [۱۵]، افزودن حلقه های نیتریل و سدیم آزید [۱۶]، تهیه ۳-۲ دی هیدروکینازولین-۴ (۱-هیدروژن) -اون که در موقعیت ۲ استخلاف دار شده است [۱۷]، تهیه ۳ و ۴-دی-هیدروکینوکزالین-۲-آمین [۱۸]، واکنش های آزا-مایکل [۱۹] و غیره [۲۰ تا ۲۴] استفاده می شود.

در این پژوهش، یک روش کاتالیستی برای تهیه سدیم دی اکتیل سولفوسوسینات به کار گرفته شد. در این روش از کاتالیست ناهمگن امبرلیست که ویژگی ملایم و گزینشی دارد، استفاده شده است. دلیل به کارگیری این کاتالیست در واکنش تولید استر، جامد بودن و ناهمگن بودن آن در محیط واکنش است

^{13}C NMR (100 MHz, MeOD) δ_c : 11.3, 14.4, 23.9, 24.5, 24.6, 29.9, 31.2, 31.3, 39.8, 39.9, 63.0, 68.1, 68.8, 170.0, 172.5 ppm

FTIR (KBr. cm^{-1}): 1048 (C-O), 1215 (S-O), 1392 ($-\text{CH}_3$, bend), 1461 ($-\text{CH}_2$, bend), 1735 (C=O), 2959 ($-\text{CH}$, stretch)

نتیجه‌ها و بحث

برای تهیه سدیم دی‌اکتیل سولفوسوکسینات روشی به کار گرفته شد که در آن از کاتالیست تجاری استفاده شد. کاتالیست پیشنهاد شده به طور مناسب نقش معرفها و کاتالیست‌های غیرقابل بازیابی را ایفا کرد و این درحالی بود که این کاتالیست قابل بازیابی و برای چرخه‌های بعدی قابل استفاده بود.

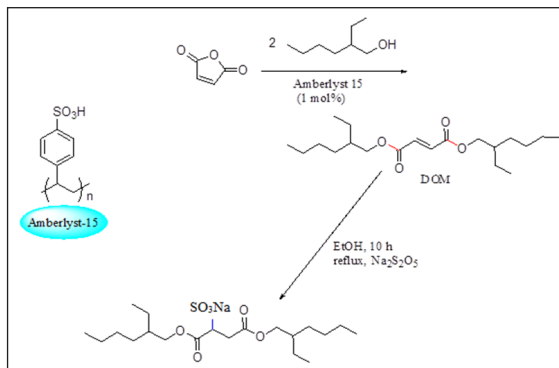
شکل ۲، طیف فروسرخ تبدیل فوریه بیس (۲-اتیل هگزیل) مالئات تهیه شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این طیف مشاهده می‌شود، نوار 1040 cm^{-1} مربوط به پیوند یگانه کربن-اکسیژن است که تیز^۱ است. نوارهای 1380 cm^{-1} و 1450 cm^{-1} نشان‌دهنده ارتعاش‌های خمشی CH_2 و CH_3 است. نوار 1630 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند دوگانه کربن-کربن و نوار 1735 cm^{-1} مربوط به پیوند $\text{C}=\text{O}$ است. نوارهای 2870 cm^{-1} و 2959 cm^{-1} به ترتیب ارتعاش کششی پیوندهای $-\text{CH}$ و $-\text{CH}_2$ را نمایش می‌دهند.

شکل ۳، طیف فروسرخ تبدیل فوریه سدیم دی‌اکتیل سولفوسوکسینات است. در این طیف، نوار 1048 cm^{-1} نشان دهنده پیوند C-O و نوارهای 1392 cm^{-1} و 1461 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های خمشی CH_2 و CH_3 است که نسبت به نمونه حد واسط بیس (۲-اتیل هگزیل) مالئات مقداری جابه‌جا شده است. نوار 1735 cm^{-1} دلیل بر وجود پیوند دوگانه کربن-اکسیژن است و نسبت به طیف حدواسط 5 cm^{-1} جابه‌جایی را نشان می‌دهد. همچنین، نوار 2959 cm^{-1} ارتعاش کششی پیوند $-\text{CH}$ را نشان می‌دهد.

FTIR (KBr, cm^{-1}): 1040 (C-O), 1380 ($-\text{CH}_3$, bend), 1450 ($-\text{CH}_2$, bend), 1630 (C=C, stretch alkene), 1730 (C=O), 2870 ($-\text{CH}$, stretch), 2980 ($=\text{CH}$, stretch)

تهیه سدیم دی‌اکتیل سولفوسوکسینات

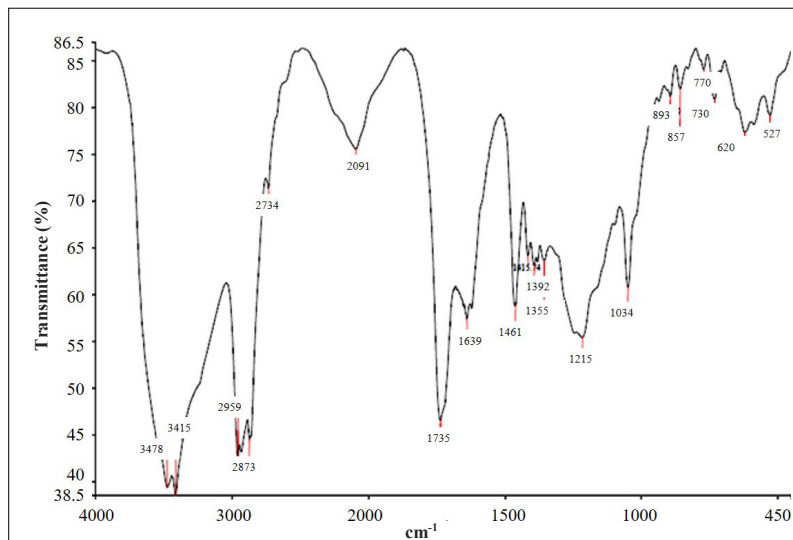
برای تهیه سدیم دی‌اکتیل سولفوسوکسینات، فرآورده از پیش تهیه شده دی‌اکتیل مالئات (۱ مول) به محلول اتانولی از سدیم بی‌سولفیت (۱ مول) در حضور امبرلیست-۱۵ (۱ مول) تحت شرایط هم‌زدن شدید، بازروانی و جو بی‌اثر (N_2)، افزوده شد. سپس، واکنش برای مدت ۱۰ ساعت ادامه پیدا کرد. در نهایت، کاتالیست با صاف‌شدن بازیابی شد و حلال نیز تحت شرایط خلأ تبخیر شد. دی‌اکتیل مالئات واکنش نداده نیز با افزودن اتیل‌استات جدا شد (شکل ۱). فرآورده به دست آمده در این مرحله، با طیف‌سنجی‌های ^1H NMR و ^{13}C NMR و FTIR شناسایی شد.



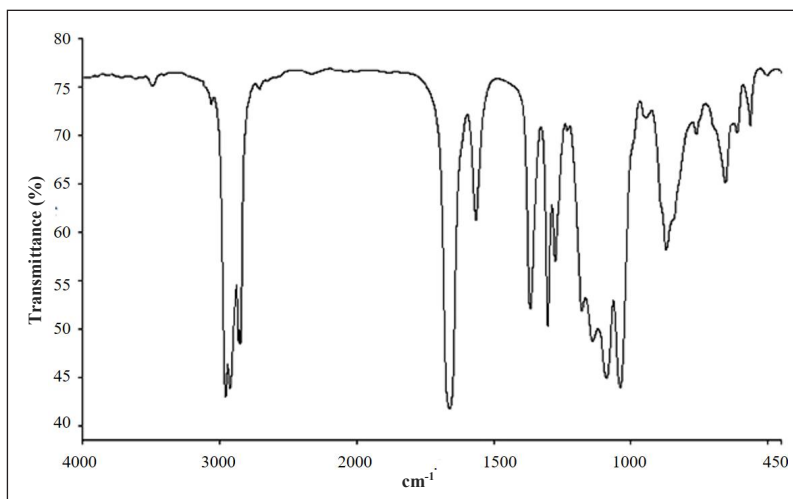
شکل ۱ فرایند تهیه دی‌اکتیل سدیم سولفوسوکسینات

^1H NMR(300MHz, MeOD) δ_H : 0.88-0.92 (m, 12H, CH_3), 1.30-1.42 (m, 16H, CH_2), 1.54 (q, $J=6.00$ Hz, $\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}$), 2.80-2.99 (m, 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{S}$), 3.29 (t, $J=3\text{Hz}$, 2H, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$), 4.06 (q, $J=12$ Hz, 2H, $;\text{CH}_2-\text{O}$), 4.53-4.61 (m, 2H, $\text{CH}-\text{SO}_3$) ppm

1. Sharp



شکل ۲ طیف FTIR بیس (۲-اتیل هگزیل) مالئات



شکل ۳ طیف FTIR سدیم دی اکتیل سولفوسوکسینات

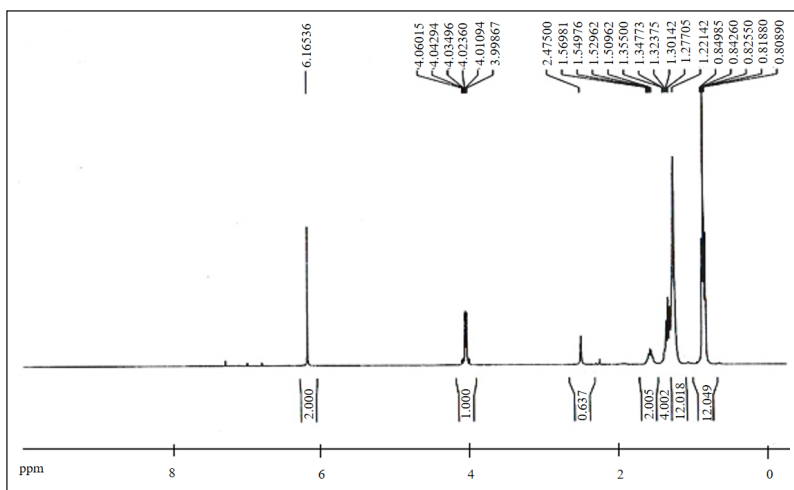
دلیل ظاهر شدن آن‌ها در میدان بالا این است که بیشترین فاصله را با اتم الکترون کشنده، که در اینجا اکسیژن است، دارند. در پیک ۱٫۳۵-۲۲-۱ هیدروژن‌های CH_2 نمایان شده است. پیک ۱٫۵۰ ppm که به صورت چهارتایی ظاهر شده است مربوط به هیدروژن CH متصل به CH_2O است. پیک بعدی به دلیل نزدیک بودن با اتم اکسیژن در میدان پایین ظاهر شده،

همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب بیس (۲-اتیل هگزیل) مالئات دارای ۳۶ اتم هیدروژن است. به علت متقارن بودن این ترکیب، بیشتر پیک‌ها منطبق بر یکدیگر ظاهر می‌شوند. همچنین، به دلیل مشابه بودن هیدروژن‌های انتهایی، فشردگی پیک در میدان بالا، زیاد است. پیک ۰٫۸۴-۰٫۸۰ ppm هیدروژن‌های CH_3 را نشان می‌دهد و

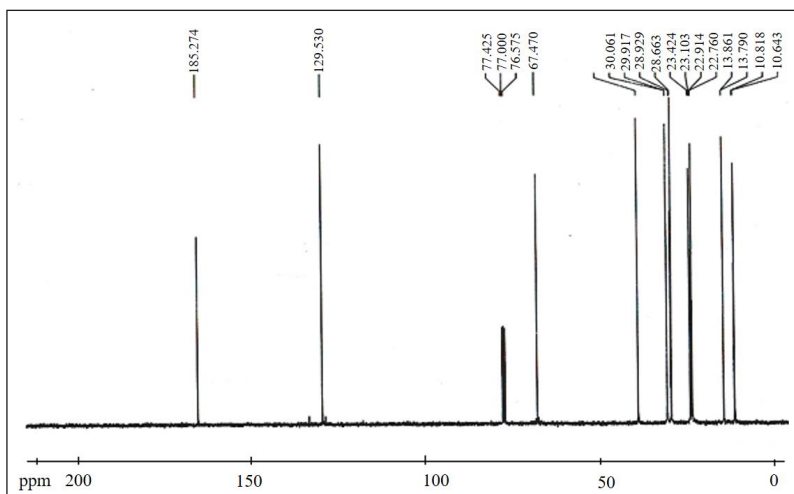
مالئات را نشان می‌دهد. این ترکیب ۲۰ اتم کربن دارد و ساختار آن متقارن است. به همین دلیل، در این طیف ۱۰ پیک مشاهده می‌شود. پیک‌های گستره‌ی ۱۰٫۶ ppm تا ۳۸٫۴ ppm مربوط به کربن‌های دور از اتم الکترون‌کشنده اکسیژن هستند که در میدان پایین ظاهر شده‌اند. پیک ۶۷٫۴ ppm مربوط به کربن متصل به اکسیژن با پیوند یگانه است. همچنین، پیک ۱۲۹٫۵ ppm، C=C و پیک ۱۶۵٫۲ ppm، کربن متصل به اکسیژن با پیوند دوگانه را نشان می‌دهد.

این پیک که به صورت چندتایی در گستره ۳۹۹-۴۰۶ ppm است، هیدروژن‌های CH₂O را نشان می‌دهد. پیک آخر که در ۶۱۶ ppm و به صورت یکتایی است، مربوط به هیدروژن‌های CH=CH است. طیف به طور کلی نشان می‌دهد که ساختار متقارن بوده و با وجود داشتن مرکز کایرال به دلیل داشتن صفحه تقارن، غیرفعال نوری است و شکافتگی ویژه هیدروژن‌های دیاستریوتوپیک مشاهده نمی‌شود.

شکل ۵ طیف ¹³CNMR ترکیب بیس (۲-اتیل هگزیل)



شکل ۴ طیف ¹HNMR بیس (۲-اتیل هگزیل) مالئات

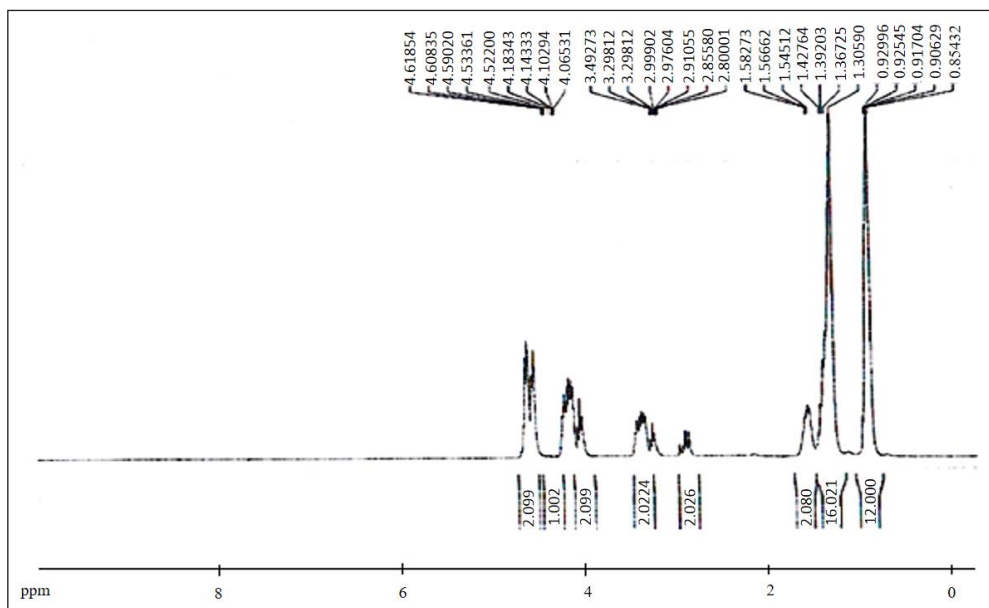


شکل ۵ طیف ¹³CNMR بیس (۲-اتیل هگزیل) مالئات

پیک نخست، متعلق به هیدروژن‌های نزدیک‌تر به گوگرد و پیک دوم، مربوط به هیدروژن‌های دورتر از گوگرد است و در آخر پیک هیدروژن CH-S به صورت یکتایی در ۴٫۵۲ ppm ظاهر شده است. در نهایت، طیف هیدروژن نشان می‌دهد که ساختار متقارن نبوده و به دلیل وجود مرکز کایرال، شکافتگی‌های ویژه هیدروژن‌های دیاستریوتوپیک مشهود است.

شکل ۷ طیف ^{13}C NMR ترکیب سدیم دی اکتیل سولفوسوسینات را نشان می‌دهد. این ترکیب ۲۰ اتم کربن دارد. پیک‌های گستره ۱۱٫۳۳-۳۹٫۹ ppm کربن‌های انتهایی و پیک‌های ۶۳٫۰۴ ppm، کربن متصل به SO_3 را نشان می‌دهند. پیک‌های ۶۸٫۱ ppm و ۶۸٫۸ ppm مربوط به کربن متصل به اکسیژن (C-O) است. همچنین، کربن متصل به اکسیژن با پیوند دوگانه در ۱۷۰٫۰ ppm و ۱۷۲٫۵ ppm مشاهده می‌شود. این ترکیب برخلاف بیس(۲-اتیل هگزیل) مالئات، به دلیل نامتقارن بودن ساختار، پیک‌های منطبق بر یکدیگر را برای کربن‌های مشابه نشان نمی‌دهد که این مورد در کربن‌های نزدیک به مرکز، در طیف بیشتر مشهود است. در مجموع تعداد کربن‌های ظاهر شده

همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، طیف ^1H NMR ترکیب سدیم دی اکتیل سولفوسوسینات دارای ۳۷ اتم هیدروژن است. این طیف از نمونه شماره ۷ گرفته شد. هیدروژن‌های CH_2 و CH_3 انتهایی، در میدان بالا ظاهر شده‌اند و به دلیل اینکه طیف‌گیری در ۳۰۰ MHz انجام شده است پیک‌ها تفکیک نشده است و نوع هیدروژن‌ها مشخص نیست. پیک گستره ppm ۰٫۸۸-۰٫۹۲ که به صورت چندتایی است، مربوط به CH_3 است. پیک ppm ۱٫۳۰-۱٫۴۲ با انتگرال شانزده اتم، هیدروژن CH_2 را نشان می‌دهد. پیک ppm ۱٫۵۴ به صورت سه‌تایی و مربوط به هیدروژن‌های متصل به $\text{CH}_2\text{-O}$ است. هیدروژن‌های CH_2 واقع در بین C=O و CH-S دو پیک را نشان می‌دهند و به دلیل اینکه اکسیژن ویژگی الکترون‌کشندگی بالاتری نسبت به گوگرد دارد، در میدان پایین‌تر ظاهر شده است. به همین ترتیب گستره ppm ۲٫۸۰-۲٫۹۹ هیدروژن‌های متصل به CH-S و پیک سه تایی ppm ۳٫۲۹ هیدروژن‌های متصل به C=O را نشان می‌دهد. هیدروژن‌های $\text{CH}_2\text{-O}$ دو پیک را در ppm ۴٫۰۶ (به صورت چهارتایی) و ppm ۴٫۵۳-۴٫۶۱ از خود نشان می‌دهند، که به احتمال



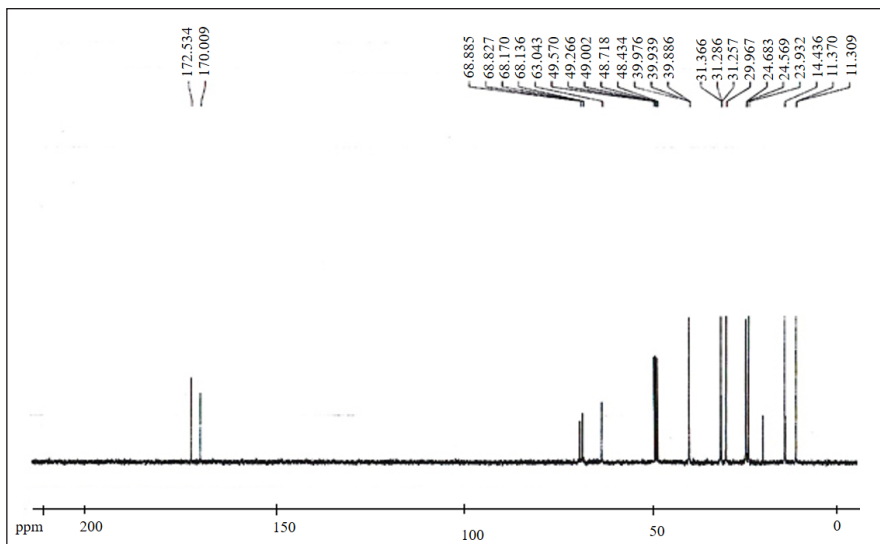
شکل ۶ طیف ^1H NMR سدیم دی اکتیل سولفوسوسینات

نشان می‌دهد که ساختار متقارن نیست.

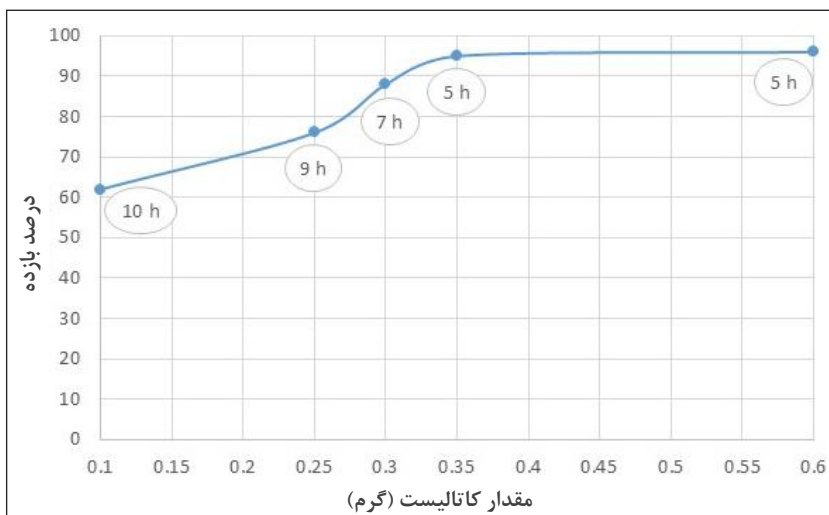
در ابتدا، مقدار کاتالیست به منظور تعیین مقدار مناسب آن برای تهیه دی‌اکتیل مالئات، با طولانی‌تر کردن زمان واکنش، تغییر داده شد. بر این پایه، با افزایش مقدار کاتالیست تا ۰٫۳۵ گرم برای تولید ۲ مول از فراورده، بازده واکنش افزایشی بود. در حالی که، با افزایش مقدار تا ۰٫۶ گرم، بازده تنها یک درصد بالاتر رفت. (شکل ۸).

بررسی فعالیت کاتالیستی امبرلیست-۱۵

در این پژوهش، عامل‌های زمان واکنش، مقدار کاتالیست، بازیافت‌پذیری، در هر مرحله از تبدیل ماده، به دلیل تعیین شرایط مطلوب برای تهیه کارآمد سدیم دی‌اکتیل سولفوسوکسینات، به دقت مورد بررسی قرار گرفت.



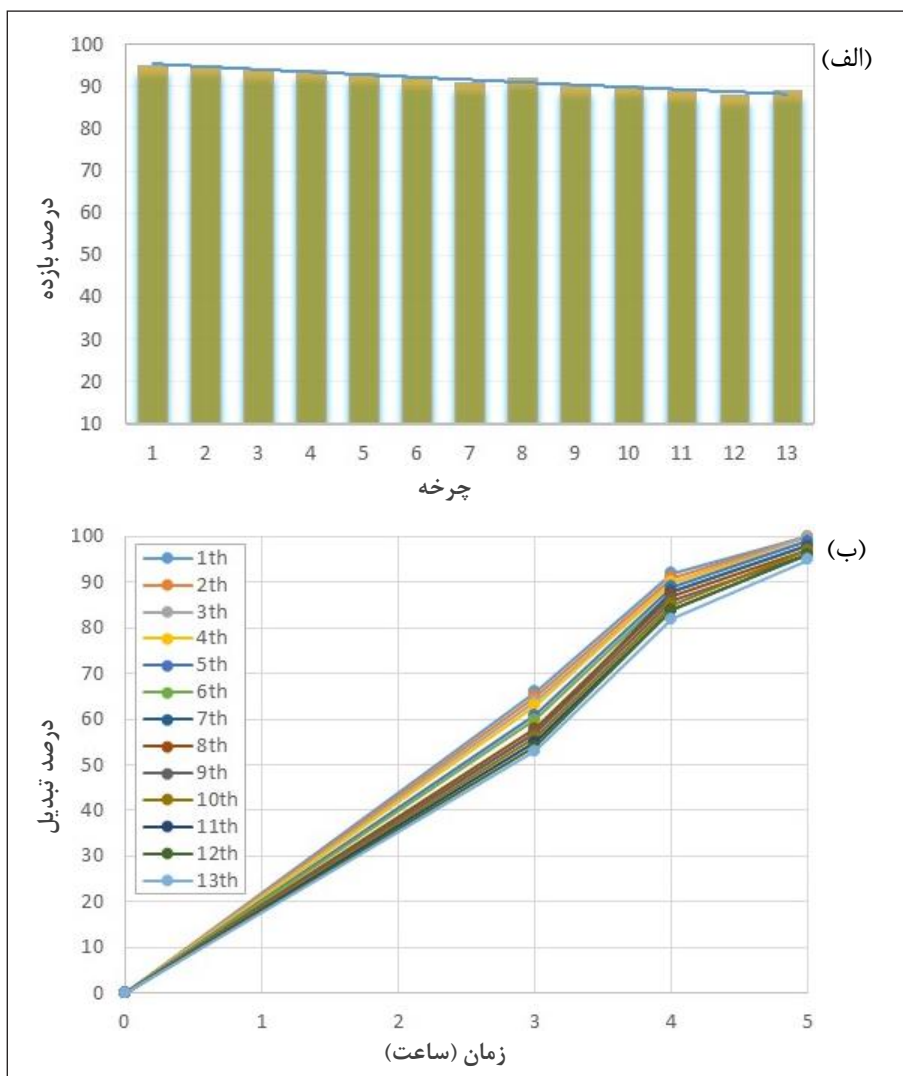
شکل ۷ طیف ^{13}C NMR سدیم دی‌اکتیل سولفوسوکسینات



شکل ۸ تاثیر مقدار کاتالیست بر بازده تولید دی‌اکتیل مالئات (شرایط واکنش: ۲ مول مالئیک‌انیدرید، ۴ مول ۲-اتیل‌هگزانول تحت بازروانی در 120°C)

در فرایند واکنش مشاهده نشد. به بیان دیگر، برای کاتالیست امبرلیست-۱۵، شستشوی چشمگیری لازم نیست. این کاتالیست در مقایسه با سایر کاتالیست‌های اسید برونستد و در شرایط مشابه نیز مقایسه شد (جدول ۱). برپایه این مطالعه، کاتالیست امبرلیست-۱۵ با کاتالیست مبتنی بر پاراتولوئن سولفونیک اسید سازگار بود و همچنین، فعالیت و قابلیت

توانایی بازیافت کاتالیست امبرلیست-۱۵ در این واکنش با بازیابی، شستشو و استفاده دوباره کاتالیست، مورد بررسی قرار گرفت. در این راستا، بازدهی هر چرخه در ۴ ساعت ابتدایی، تحت شرایط مطلوب به دقت مورد بررسی قرار گرفت (در شکل ۹). برای بررسی اثر شستشوی کاتالیست، آزمون صاف کردن داغ، در میانه واکنش در چرخه‌ی ۵ اجرا شد و پیشرفت قابل توجهی



شکل ۹ قابلیت بازیافت امبرلیست-۱۵ در ۱۳ چرخه متوالی (الف)، تبدیل ۱۳ بار متوالی واکنش تهیه دی‌اکتیل‌مالئات تحت شرایط بهینه‌شده (مقیاس واکنش ۵۰ میلی‌مول) در حضور کاتالیست امبرلیست-۱۵ بازیافت‌شده (ب)

جدول ۲ تهیه سدیم دی اکتیل سولفوسوکسینات تحت شرایط متفاوت

ورودی	کاتالیست	زمان (ساعت)	دما (°C)	بازده* (%)
۱	PTSA ^(الف)	۵	۱۲۰	۹۶
۲	CSA ^(ب)	۵	۱۲۰	۸۸
۳	SSA ^(ج)	۵	۱۲۰	۸۱
۴	H ₂ SO ₄	۵	۱۲۰	۹۷
۵	-	۱۱	۱۲۰	۴۳
۶	امبرلیست-۱۵	۵	۱۲۰	۹۵

* شرایط واکنش: ۱ مول مالئیک انیدرید و ۲ مول ۲-اتیل هگزانول در حلال تولوئن و در حضور ۱ درصد مول کاتالیست
** بازده‌های جداگانه

(الف) پاراتولوئن سولفونیک اسید (PTSA)

(ب) سلولوز سولفوریک اسید (CSA) [۲۵]

(ج) سیلیکاسولفوریک اسید (SSA) [۲۶]

نتیجه گیری

تهیه ماده سطح فعال سدیم دی اکتیل سولفوسوکسینات، با یک رویکرد جدید و اقتصادی تهیه شد که در آن کاتالیست امبرلیست-۱۵ ناهمگن و قابل بازیافت بود و برای ۱۳ مرحله پی متوالی، به صورت موفقیت آمیز به کار برده شد. امبرلیست-۱۵ به عنوان یک کاتالیست مبتنی بر سولفونیک اسید، دارای عملکرد بهتری نسبت به سایر کاتالیست‌های مرتبط با سولفونیک -اسید بود. از سوی دیگر، فعالیت دوگانه‌ی کاتالیست امبرلیست-۱۵ در استری شدن مالئیک انیدرید و سولفونه شدن دی اکتیل-مالئات، یکی دیگر از جنبه‌های مورد بررسی در این پژوهش بود.

بازیافت بهتر نسبت به کاتالیست‌های ناهمگن داشت. بنابراین، امبرلیست-۱۵ به دلیل ناهمگن بودن با محیط واکنش و قابلیت جداسازی راحت‌تر و استفاده دفعات بیشتر، کاتالیست بهتری برای استریفیکاسیون مالئیک انیدرید است.

پس از تهیه موفقیت آمیز دی اکتیل مالئات، تاثیر عامل‌های دما، حلال و زمان واکنش در تبدیل شدن دی اکتیل مالئات به سدیم دی اکتیل سولفوسوکسینات در حضور سدیم بی سولفیت، بررسی شد. براساس اطلاعات نشان داده شده در جدول ۲، افزایش دما دلیلی برای افزایش بازدهی فرآورده نهایی است. افزون بر این، در میان آزمایش‌های متفاوت زمانی، زمان واکنش ۱۰ ساعت، مناسب‌ترین زمان واکنش برای رسیدن به بیشترین مقدار از فرآورده نهایی است. همچنین، شرایط واکنش در حضور و عدم حضور کاتالیست نیز بررسی شد. نتایج نشان داد که افزودن مقدار کمی از امبرلیست-۱۵ می‌تواند بازدهی واکنش را افزایش و زمان انجام واکنش را کاهش دهد. با این مشاهده متوجه شدیم که کاتالیست امبرلیست-۱۵ می‌تواند در هر دو مرحله‌ی تهیه دی اکتیل مالئات و سدیم دی اکتیل سولفوسوکسینات گنجانده شود.

جدول ۱ مقایسه کاتالیست امبرلیست با سایر کاتالیست‌های اسید برونستد در شرایط مشابه*

ورودی*	کاتالیست	Na ₂ S ₂ O ₅ /DOM (مول : مول)	زمان (ساعت)	دما (°C)	بازده* (%)
۱	-	۱ : ۱/۱	۳	دمای اتاق	ناچیز
۲	امبرلیست-۱۵	۱ : ۱/۱	۳	دمای اتاق	۴۳
۳	-	۱ : ۱	۵	۵۰	۳۳
۴	-	۱ : ۱	۷	۵۰	۴۶
۵	-	۱ : ۱/۱	۷	۶۰	۵۹
۶	-	۱ : ۱	۷	بازروانی	۷۶
۷	-	۱ : ۱	۱۰	بازروانی	۸۴
۸	امبرلیست-۱۵	۱ : ۱	۱۰	بازروانی	۹۴

* مقیاس واکنش برای تمام واکنشگرها برابر با ۱ میلی مول و حلال واکنش در این مورد اتانول است.
** بازده‌های جداگانه

مراجع

- [1] Koh, J.W.; Kim, J.W.; Chang, Y.P.; Korean J Pediatr. 61, 315-321, 2018.
- [2] Araújo, H.W.C.; Andrade, R.F.S.; Montero-Rodríguez, D.; Rubio-Ribeaux, D.; Alves da Silva, C.A.; Campos-Takaki, G.M.; Microbial Cell Factories 18, 205-218, 2019.
- [3] Huang, Z.; Cheng, C.; Liu, Z.; Feng, B.; Hu, Y.; Luo, W.; He, G.; Yu, X.; Fu, W.; Green Chem. 21, 1406-1411, 2019.
- [4] Wu, D.; Lu, J.; Zhong, S.; Schwarz, P.; Chen, B.; Rao, J.; Food Funct. 10, 2817-2827, 2019.
- [5] Dai, R.; Wu, G.; Li, W.; Zhou, Q.; Li, X.; Chen, H.; Colloids Surf. A. 362, 84-89, 2010.
- [6] Hussein, M.Z.b.; Hwa, T.K.; J. Nanoparticle Res. 2, 293-298, 2004.
- [7] Simmons, B.A.; Li, S.; John, V.T.; McPherson, G.L.; Bose, A.; Zhou, W.; 2, 263-268, 2002.
- [8] Sahiner, N.; Godbey, W.T.; McPherson, G.L.; John, V.T.; Colloid Polym. Sci. 284, 1121-1129, 2006.
- [9] Bloch, M.; Inglis, R.P.; Koebner, A.; US Patent 4039562 (A), 1977.
- [10] Longley, K.D.; Karalis, A.J.; US Patent 4310683, 1982.
- [11] Al-Sabagh, A.; Azzam, E.; Mahmoud, S.; Saleh, N.; J Surfactants Deterg. 10, 3-8, 2007.
- [12] Al-Sabagh, A.; Azzam, E.; El-Din, M.N.; J Disper Sci Technol. 29, 866-872, 2008.
- [13] Pasha, J.; Kandagatla, B.; Sen, S.; Seerapu, G.P.K.; Bujji, S.; Haldar, D.; Nanduri, S.; Oruganti, S.; Terahedron Lett. 56, 2289-2292, 2015.
- [14] Sasiambarrena, L.D.; Cánepa, A.S.; Bravo, R.D.; Terahedron Lett. 56, 7184-7189, 2015.
- [15] Mondal, R.; Guha, C.; Mallik, A.K.; Terahedron Lett. 55, 86-89, 2014.
- [16] Shelkar, R.; Singh, A.; Nagarkar, J.; Terahedron Lett. 54, 106-109, 2013.
- [17] Vns Murthy, P.; Rambabu, D.; Rama Krishna, G.; Malla Reddy, C.; Prasad, K.R.S.; Basaveswara Rao, M.V.; Pal, M.; Terahedron Lett. 53, 863-867, 2012.
- [18] Adharvana Chari, M.; Terahedron Lett. 52, 6108-6112, 2011.
- [19] Esteves, A.P.; Silva, M.E.; Rodrigues, L.M.; Oliveira-Campos, A.M.F.; Hrdina, R.; Terahedron Lett. 48, 9040-9043, 2007.
- [20] Das, B.; Damodar, K.; Chowdhury, N.; J Mol Catal A-Chem. 269, 81-84, 2007.
- [21] Das, B.; Majhi, A.; Banerjee, J.; Chowdhury, N.; J MOL CATAL A-CHEM. 260, 32-34, 2006.
- [22] Das, B.; Chowdhury, N.; J Mol Catal A-Chem. 263, 212-215, 2007.
- [23] Liu, Y.H.; Liu, Q.S.; Zhang, Z.H.; J Mol Catal A-Chem. 296, 42-46, 2008.
- [24] Singh, K.; Sharma, S.; Sharma, A.; J Mol Catal A-Chem. 347, 34-37, 2011.
- [25] Rostamnia, S.; Hassankhani, A.; Supramolecular Chemistry 26, 736-739, 2014.
- [26] Zolfigol, M.A.; Terahedron Lett. 57, 9509-9511, 2001.

The synthesis of the anionic sodium dioctyl sulfosuccinate surfactant and the study of catalytic activity of the amberlyst-15

Mojtaba Tarin¹, Seyed Mojtaba Mashmool Moghaddam¹, Sami Salehi² and Amir Shoukough Saljooghi^{3,*}

1. Ph.D student in Department of Chemistry, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.
2. Postdoctoral researcher in Department of Chemistry, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.
3. Associate Prof. of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

Received: August 2019, Revised: November 2019, Accepted: December 2019

Abstract: Sodium dioctyl sulfosuccinate is one of the diester anionic surfactant that has been developed as a drug and surfactant by an easy and economical synthetic method. This diester salt synthesized in the two stages. In the first step, under certain conditions, bis(2-ethyl hexyl) maleate is prepared by esterification reaction and in the next step, the salt of this diester is prepared by sulfonation. The usual method for esterification is to make use of the homogenous catalysts which is needed for the neutralization of the catalysts at the end of process. In this study, we used amberlyst heterogeneous catalysts that have mild and selective properties. In this paper, Amberlyst-15 was selected as a heterogeneous recyclable Brønsted solid acid for this synthesis both in the esterification of maleic anhydride and sulfonation of dioctyl maleate ester. This catalyst is easily recyclable and can be used for at least 13 consecutive steps without significantly reducing catalytic activity.

Keywords: Dioctyl Sodium Sulfosuccinate, Dioctyl maleate, Amberlyst, Brønsted Acid, Surfactant