

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

گرایش آلی

عنوان:

استفاده از کاتالیزور $\text{TiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ در تسریع برخی از واکنش های چند جزئی

از:

صدیقه آبرون کیارودی

استاد راهنما:

دکتر فرهاد شیرینی

استاد مشاور:

دکتر معصومه عابدینی

مهر ۱۳۹۲

تقدیم به آنان که دینشان بر گردنمان همیشگی است.

آنان که اسمشان را بر سر در کوچه هایمان می نویسیم تا

یادمان باشد، از رهگذر کدامین شهید، در امنیت، به خانه

می رسیم.

قدردانی

هر چند زبانها قاصرند از مدحی در خور پروردگار عالمیان، اما در حد توان خویش، سپاسش می‌گویم که عمری بخشید و توانی تا بتوانم در راه علم قدم گذارم و کسانی را کنارم قرار داد که در این راه، یاری گرم باشند.

از دکتر شیرینی که در این مدت، این فرصت را به من دادند تا از رهنمودهای علمی و اخلاقی شان بهره مند شوم و به خاطر همه‌ی تلاش هایشان که برای پیشرفت این پروژه انجام شد، بسیار سپاسگزارم.

از خانم دکتر عابدینی به خاطر تمام راهنمایی هایشان و زحمات فراوانی که در این مدت برای من کشیدند، کمال تشکر را دارم.

از دکتر یحیی زاده و دکتر شیخان که زحمت داوری این پایان نامه را پذیرفتند، تشکر می‌کنم.

از دکتر خورشیدی، نماینده‌ی تحصیلات تکمیلی، به دلیل حضورشان، قدردانی می‌کنم.

از خانم دکتر سمیه اکبری و خانم محدثه صدیقی به خاطر کمک‌ها و لطف‌های بی‌دریغشان در طی این مدت، بسیار متشکرم.

از گروه تحقیقاتی دکتر شیرینی به پاس لطف هایشان، ممنونم.

از دوستان عزیزم، به خصوص خانم ریحانه پورحسن، که همواره در کنارم بودند و مهرشان شامل حالم بود، به خاطر همراهی هایشان ممنونم.

از خانواده‌ی عزیزم به خاطر تمام حمایت‌ها و لطف هایشان بی‌نهایت سپاسگزارم و می‌دانم که قادر نخواهم بود از زحمات چندین ساله‌ی پدر و مادرم برای پیشرفت خود، در چند جمله قدردانی کنم اما امیدوارم همیشه سربلند و سلامت باشند.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فهرست جداول.....	چ
فهرست اشکال.....	ح
فهرست شماها.....	خ
چکیده فارسی.....	د
چکیده انگلیسی.....	ذ

فصل اول: مقدمه و تئوری

۱-۱) تیتانیم دی اکسید (TiO_2).....	۲
۱-۱-۱) تهیه بیس ایندولیل متان ها.....	۲
۱-۱-۲) تهیه مشتقات کینوکسالین.....	۲
۱-۱-۳) تبدیل سولفیدها به سولفون بدون تشکیل حد واسط سولفو کسید.....	۳
۱-۲) کاتالیز گرهای اسیدی.....	۳
۱-۳) سولفونیک اسیدها.....	۴
۱-۳-۱) سیلیکا سولفوریک اسید (SSA).....	۴
۱-۳-۲) [(۳-۳) سیلیکا پروپیل (سولفانیل [پروپیل) استر (SASPSPE).....	۶
۱-۳-۳) سلولز سولفونیک اسید.....	۷
۱-۳-۴) سدیم مونت موریلونیت اصلاح شده با کلروسولفونیک اسید.....	۷

فصل دوم: بحث و نتیجه گیری

- ۱۱-۲ (۱-۲) تهیه تیتانیم دی اکسید- سولفونیک اسید ($\text{TiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$)..... ۱۱
- ۱۱-۲ (۲-۲) شناسایی $\text{TiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ ۱۱
- ۱۱-۲-۲ (۱-۲-۲) طیف مادون قرمز (IR)..... ۱۱
- ۱۲-۲-۲ (۲-۲-۲) پراش پرتو X..... ۱۲
- ۱۳-۲-۲ (۳-۲-۲) اندازه گیری مساحت سطح و نحوه توزیع ذرات (BET)..... ۱۳
- ۱۳-۲-۲ (۴-۲-۲) آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)..... ۱۳
- ۱۴-۲-۲ (۵-۲-۲) اندازه گیری قدرت اسیدی کاتالیزگر..... ۱۴
- ۱۵-۲ (۳-۲) واکنش های چند جزئی..... ۱۵
- ۱۶-۲ (۴-۲) تهیه بیس ایندولیل متان ها (BIMs)..... ۱۶
- ۱۷-۲ (۵-۲) تهیه بیس ایندولیل متان ها در حضور $\text{TiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ ۱۷
- ۲۳-۲ (۶-۲) مکانیسم پیشنهادی برای تولید بیس ایندولیل متان ها در حضور $\text{TiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ ۲۳
- ۲۴-۲ (۷-۲) تهیه بیس کومارین ها..... ۲۴
- نتیجه گیری..... ۳۲
- پیشنهاد برای کارهای آینده..... ۳۲

فصل سوم: کارهای تجربی

۳-۱) تکنیک های عمومی..... ۳۴

۳-۲) روش تهیه کاتالیزگر..... ۳۴

۳-۳) روش کلی برای تهیه بیس ایندولیل متان ها..... ۳۴

۳-۴) روش کلی برای تهیه بیس (۴-هیدروکسی کومارین ۳-ایل) متان ها..... ۳۵

پیوست..... ۴۰

منابع..... ۶۴

ضمائم..... ۶۹

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول (۱-۲): محاسبه اسیدیته هامت (H ₀) برای TiO ₂ -SO ₃ H	۱۵
جدول (۲-۲): مقایسه اثر انواع مختلف از TiO ₂ -SO ₃ H	۱۸
جدول (۳-۲): اثر مقادیر مختلف TiO ₂ -SO ₃ H روی واکنش ۴- نیترو بنزآلدئید و ایندول	۱۸
جدول (۴-۲): اثر حلال های مختلف واکنش ۴- نیترو بنزآلدئید با ایندول در حضور TiO ₂ -SO ₃ H	۱۸
جدول (۵-۲): اثر دما روی واکنش ۴- نیترو بنزآلدئید با ایندول کاتالیز شده با TiO ₂ -SO ₃ H	۱۸
جدول (۶-۲): سنتز بیس ایندولیل متان ها در حضور TiO ₂ -SO ₃ H	۱۹
جدول (۷-۲): مقایسه عملکرد TiO ₂ -SO ₃ H با تعدادی از کاتالیزگرهای مختلف در واکنش ایندول و ۴- کلرو بنزآلدئید	۲۲
جدول (۸-۲): اثر حلال های مختلف روی واکنش مدل	۲۵
جدول (۹-۲): اثر مقادیر مختلف TiO ₂ -SO ₃ H روی واکنش ۴- کلرو بنزآلدئید و ۴- هیدروکسی کومارین	۲۵
جدول (۱۰-۲): تهیه بیس کومارین ها با استفاده از TiO ₂ -SO ₃ H به عنوان کاتالیزگر	۲۶
جدول (۱۱-۲): مقایسه نتایج حاصل از تهیه بیس کومارین ها	۳۰

فهرست اشکال

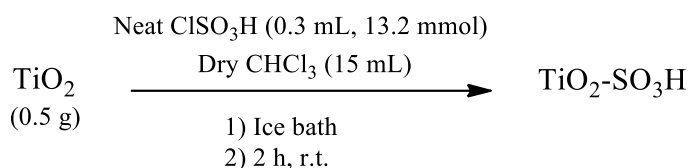
عنوان	صفحه
شکل (۱-۱): واکنش تهیه بیس ایندولیل متان ها از آلدئیدها و ایندول ها در حضور TiO_2	۲
شکل (۲-۱): تهیه کینوکسالیین ها از دی آمین ها و دی کتون ها در حضور Nano- TiO_2	۲
شکل (۳-۱): اکسایش سولفیدها به سولفون در حضور H_2O_2 با استفاده از Nano- TiO_2	۳
شکل (۴-۱): روش ساخت سیلیکا سولفوریک اسید از سیلیکاژل و کلروسولفونیک اسید.....	۴
شکل (۵-۱): موارد استفاده از SSA در واکنش های آلی.....	۵
شکل (۶-۱): طرز تهیه (۳-۳) سیلیکا پروپیل (سولفانیل پروپیل) استر.....	۶
شکل (۷-۱): استفاده از کاتالیزگر (۳-۳) سیلیکا پروپیل (سولفانیل پروپیل) استر در واکنش های سنتزی مختلف.....	۶
شکل (۸-۱): استفاده از سلولز سولفونیک اسید برای تهیه مشتقات کومارین و زانتن.....	۷
شکل (۹-۱): روش تهیه سدیم مونت موریلونیت اصلاح شده با کلروسولفونیک اسید.....	۸
شکل (۱۰-۱): استفاده از سدیم مونت موریلونیت اصلاح شده با کلروسولفونیک اسید در تهیه ی زانتن ها.....	۹
شکل (۱-۲): تهیه کاتالیزگر TiO_2-SO_3H	۱۱
شکل (۲-۲): الف (واکنش یک جزیی)، ب (واکنش دو جزیی)، ج (واکنش چند جزیی).....	۱۶
شکل (۳-۲): تهیه کاتالیزگر.....	۱۷
شکل (۴-۲): سنتز بیس ایندولیل متان ها در حضور TiO_2-SO_3H	۱۹
شکل (۵-۲): مکانیسم پیشنهادی برای تهیه بیس ایندولیل متان ها.....	۲۴
شکل (۶-۲): سنتز بیس کومارین ها با استفاده از TiO_2-SO_3H به عنوان کاتالیزگر.....	۲۶
شکل (۷-۲): مکانیسم احتمالی برای سنتز بیس کومارین ها با استفاده از TiO_2-SO_3H	۳۰

فهرست شماها

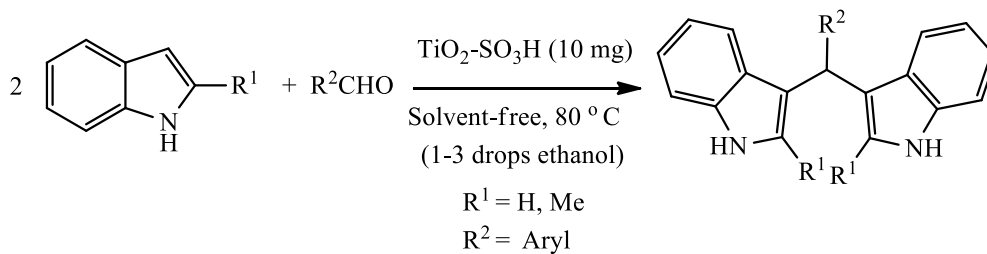
صفحه	عنوان
۱۲.....	شمای (۱-۲): طیف مادون قرمز TiO_2 (A) و $\text{TiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ (B).....
۱۳.....	شمای (۲-۲): آنالیز پراش پرتو X مربوط به کاتالیزگر و تیتانیم دی اکسید.....
۱۴.....	شمای (۳-۲): تصاویر SEM برای TiO_2 (b,a) و $\text{TiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ (d,c).....
۱۵.....	شمای (۴-۲): طیف جذبی ۴- نیترو آنیلین (شناساگر) (A) و $\text{TiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ (کاتالیزگر) (B) در CCl_4
۲۳.....	شمای (۵-۲): بازیابی کاتالیزگر $\text{TiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$
۳۱.....	شمای (۶-۲): بازیابی کاتالیزگر $\text{TiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$

استفاده از کاتالیزور $\text{TiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ در تسریع برخی از واکنش های چند جزئی پژوهشگر: صدیقه آبرون کیارودی

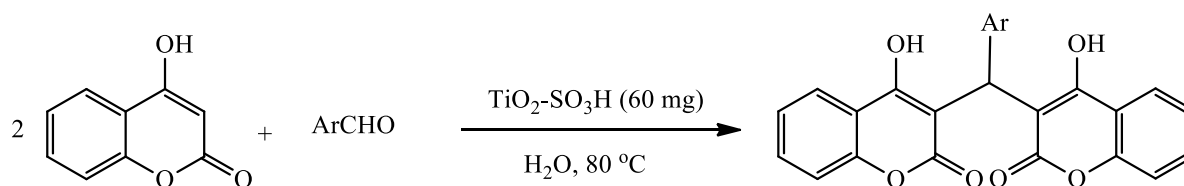
در پروژه حاضر تیتانیم دی اکسید-سولفونیک اسید ($\text{TiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$) تهیه و شناسایی شد و به عنوان یک کاتالیزگر قابل بازیافت و موثر برای تسریع برخی از واکنش های آلی معرفی گردید.



این واکنشگر می تواند به عنوان یک کاتالیزگر موثر برای تسریع تهیه بیس ایندولیل متان ها از واکنش ایندول و یا ۲-متیل ایندول با آلدئیدهای مختلف به کار رود.



همچنین از این کاتالیزگر برای افزایش سرعت سنتز مشتقات مختلفی از بیس کومارین ها با بهره های خوب تا عالی در مدت زمانهای بسیار مناسب استفاده شد.



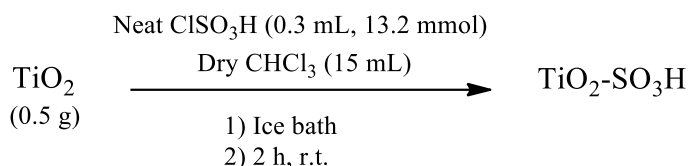
کلید واژه: تیتانیم دی اکسید-سولفونیک اسید، بیس ایندولیل متان ها، بیس کومارین ها، واکنش های چند جزئی.

Abstract

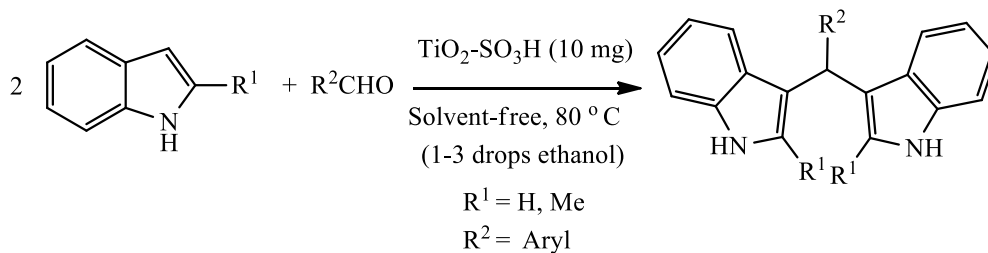
Application of $\text{TiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ in the promotion of some of multi-component reactions.

Researchist: Seddigeh Abroon Kiaroudi

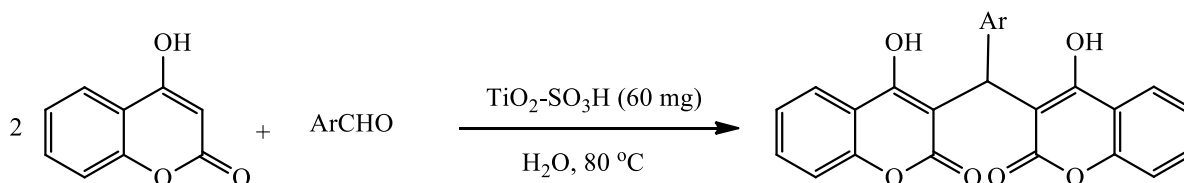
In this study, titanium dioxide- sulfonic acid ($\text{TiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$) is prepared, characterized and introduced as a new, efficient and recyclable catalyst for the promotion of some of the organic reactions.



This reagent can be used for the promotion of the synthesis of bis (indolyl) methanes (BIMs) *via* the reaction of indole and/or 2-methylindole with various aldehydes.



In addition this reagent is used for the acceleration of synthesis of biscoumarins in good to high yields during short reaction times.



Key words: Titanium dioxide- sulfonic acid, Bis(indolyl)methanes, Bis coumarines, Multi-component reaction

فصل اول:

مقدمه و تئوری

۱-۱) تیتانیوم دی اکسید (TiO₂):

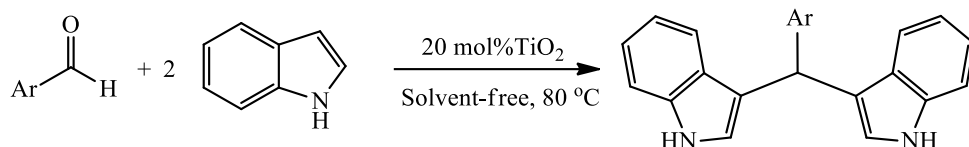
تیتانیوم دی اکسید (TiO₂)، اکسید فلز تیتانیوم، نهمین عنصر فراوان در پوسته زمین است که به طور طبیعی در چند نوع از تخته سنگ ها و شن و ماسه های معدنی وجود دارد.

این ترکیب، یک جامد معدنی سفید رنگ است که از لحاظ حرارتی پایدار و غیر قابل اشتعال بوده و میزان حلالیت پائینی دارد. این اکسید فلزی به طور عمده در سه سیستم روتیل^۱، آناتاز^۲ و بروکیت^۳ متبلور می شود که از این میان روتیل پایدارترین پلی مرف^۴ از لحاظ ترمودینامیکی می باشد. پلی مرف های دیگر، فازهای شبه پایدار از TiO₂ هستند و در دماهای بالا به ساختار پایدارتر روتیل تبدیل می شوند.

در سالهای اخیر استفاده از اکسیدهای فلزی به عنوان کاتالیزگر برای سنتز ترکیبات آلی به دلیل سازگاری با محیط زیست، کارکرد آسان، غیر سمی بودن و خاصیت بازیابی مورد توجه قرار گرفته است. از این میان تیتانیوم دی اکسید نیز به عنوان یک اکسید فلزی دارای کاربردهای فراوانی است که از جمله ی آن ها می توان به استفاده از آن به عنوان یک کاتالیزگر جامد در انتقالات آلی، یک عامل مهم در فوتوکاتالیست ها برای حذف آلاننده ها، در وسیله های فوتو ولتایی، حسگرها و همچنین به عنوان عامل حفاظتی در برابر اشعه خورشید در ضد آفتاب ها اشاره کرد [۱ و ۲].

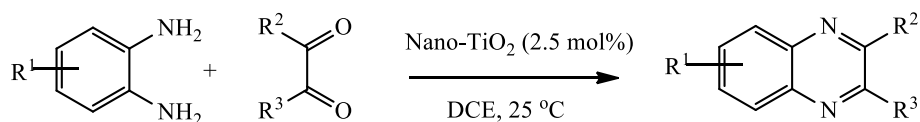
از TiO₂ برای سرعت بخشیدن به واکنش های مختلفی استفاده شده است که به طور نمونه به چند مورد زیر اشاره می شود [۱۴-۳].

۱-۱-۱) تهیه بیس ایندولیل متان ها:



شکل (۱-۱): واکنش تهیه بیس ایندولیل متان ها از آلدئیدها و ایندول ها در حضور TiO₂

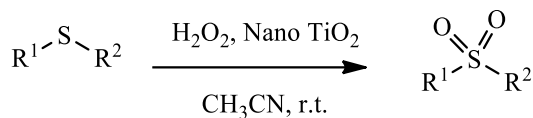
۱-۱-۲) تهیه مشتقات کینوکسالین:



شکل (۲-۱): تهیه کینوکسالین ها از دی آمین ها و دی کتون ها در حضور Nano-TiO₂

1. Rutile
2. Anatase
3. Brookite
4. Polymorph

۱-۱-۳) تبدیل سولفیدها به سولفون بدون تشکیل حد واسط سولفوکسید [۱۵]:



شکل (۱-۳): اکسایش سولفیدها به سولفون در حضور H_2O_2 با استفاده از Nano-TiO₂

۲-۱) کاتالیزگرهای اسیدی:

در سال های اخیر توجه به کاتالیز واکنش های آلی با استفاده از کاتالیزگرهای اسیدی مختلف اعم از اسید لوئیس و اسید برونستد رشد قابل توجه ای داشته است. اسیدهای معمولی که در گذشته برای تسریع واکنش های مختلف استفاده می شدند بیشتر شامل اسیدهای معدنی مثل سولفوریک اسید و هیدروکلریک اسید و ترکیباتی مانند AlCl_3 و Fe_2O_3 بودند. استفاده از هر یک از این اسیدها با مشکلات و محدودیت هایی همچون سختی در حمل و نقل و کار کردن با آن ها، خاصیت خوردندگی اسیدهای قوی مانند اسید سولفوریک، داشتن قدرت اسیدی لوئیس پایین برای ترکیباتی مانند آلومینیوم تری کلراید و همچنین رطوبت گیری و عدم امکان بازیافت و استفاده مجدد همراه بود. گونه ی دیگری از اسیدها که برای پیشبرد واکنش ها استفاده می شوند، اسید های جامد هستند که مزایایی مثل کارکرد آسان، کاهش مقدار واکنش دهنده ها و مشکلات کمتر خوردگی دستگاه ها در صنعت را داشته و با محیط زیست نیز سازگار می باشند [۱۶ و ۱۷]. در صورت استفاده از این ترکیبات همچنین مواد زاید و محصولات جانبی را می توان با یک مسیر سنتزی پاک تر، کاهش داد و یا از تشکیل آن ها جلوگیری کرد [۱۸] ضمن اینکه واکنش هایی که در حضور این ترکیبات انجام می شوند، واکنش های غیر همگن^۲ هستند که نسبت به واکنش های فاز محلول مرسوم مزایایی از جمله روش های ساده تجربی، شرایط واکنش ملایم و به حداقل رساندن ضایعات شیمیایی از خود نشان می دهند.

به دلایلی که در بالا به عنوان نقص برای اسیدهای معدنی قوی مثل سولفوریک اسید و مزیت برای اسیدهای جامد ذکر شد شیمیدان ها سعی کردند که کاتالیزگرهایی را سنتز کنند که هم از لحاظ قدرت اسیدی برای پیشبرد واکنش های مورد نظر کارایی موثر را داشته باشند و هم محدودیت سیستم های قبلی در آن ها به حداقل رسیده باشد. به همین دلیل امروزه بیشتر از اسیدهای جامد استفاده می شود که نتیجه مهم آن اصلاح بسترهای جامد می باشد.

در این میان بسترهای مختلفی مورد استفاده قرار گرفته اند که از مهم ترین آن ها بسترهای حاوی گروه هیدروکسیل فعال روی سطح خود بوده و توانایی جایگزینی با ترکیبات دیگر را دارا می باشند که در ادامه به چند نمونه از این دست ترکیبات و نحوه ساخت و بهره گیری از آن ها در واکنش های مختلف اشاره می کنیم.

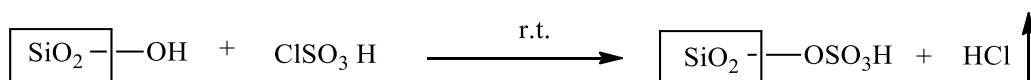
1. Sulfone
2. Heterogen

۳-۱) سولفونیک اسیدها:

در این قسمت به کاتالیزوهایی اشاره می‌کنیم که در آنها گروه -OH فعال روی بستر جامد با کلرو سولفونیک اسید وارد واکنش شده و منجر به تولید گروه -O-SO₃H می‌شود که نقش موثری در افزایش سرعت واکنش داشته و قدرت کاتالیزگری را به طور قابل ملاحظه ایی افزایش می‌دهد.

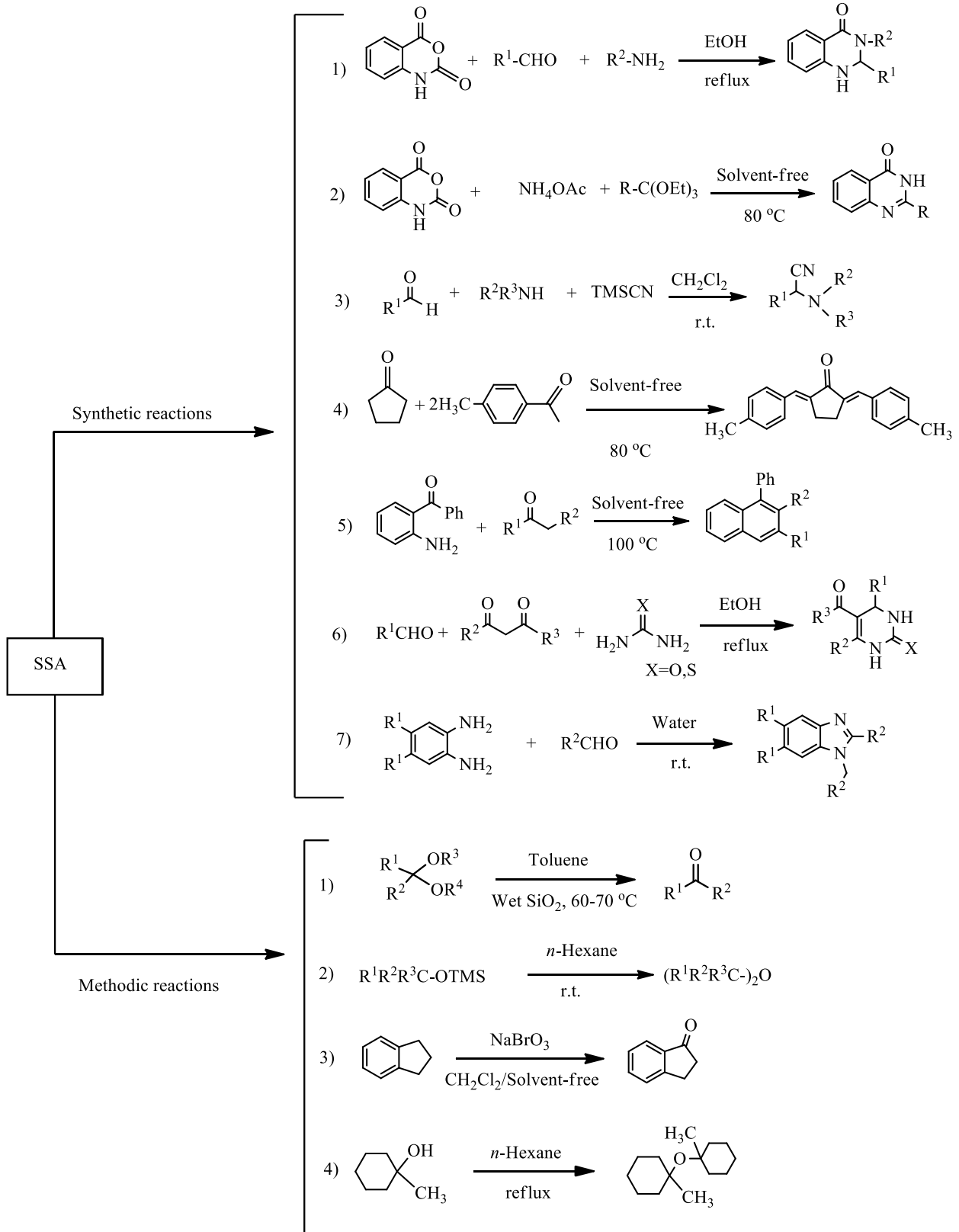
۱-۳-۱) سیلیکا سولفوریک اسید (SSA):

سیلیکا سولفوریک اسید از تاثیر کلروسولفونیک اسید بدون آب بر سیلیکاژل به دست می‌آید که در آن سولفوریک اسید روی سطح سیلیکاژل با استفاده از پیوند کووالانسی تثبیت شده است. انجام این فرایند راحت و بدون هیچ گونه فرایند جداسازی می‌باشد، چرا که گاز HCl تولید شده طی واکنش، فوراً از ظرف واکنش خارج می‌شود. SSA نسبت به اسیدهای جامد اصلاح شده و یا رزین‌های اسیدی مانند پلی استایرن سولفونیک اسید و Nafion-H، برای پیشبرد واکنش تحت شرایط ناهمگن دارای ظرفیت پروتونی بالاتری می‌باشد (شکل ۴-۱) [۱۹].



شکل (۴-۱): روش ساخت سیلیکا سولفوریک اسید از سیلیکاژل و کلروسولفونیک اسید

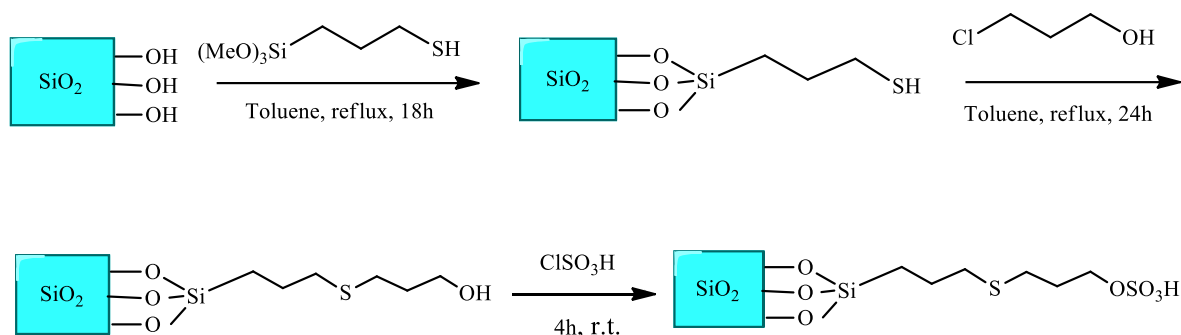
واکنش‌هایی که با استفاده از SSA انجام شده است طیف گسترده‌ای را شامل می‌شود که از جمله آن‌ها می‌توان به واکنش‌های چند جزئی مانند تهیه مشتقات ۲، ۳-دی هیدرو کینازولین و کینازولین -۴-(۳H)-اون تک استخلافی و دو استخلافی و همچنین سنتز α -آمینونتریل‌ها، تشکیل و گسسته شدن پیوندهای C-O و C-N مانند استیله کردن و فرمیله کردن انواع الکل‌ها، واکنش اتری شدن، محافظت زدایی از استال‌ها و کتال‌ها و نیتراسیون ترکیبات آلی، تهیه α -اکسیمینو کتون‌ها، تهیه پیرول‌ها و واکنش‌های اکسایشی مانند اکسایش الکل‌های نوع اول و دوم، اکسایش آلکیل بنزن‌ها در حضور NaBrO₃ و همچنین واکنش‌های تراکم آلدولی متقاطع کتون‌ها با آلدئید‌های آروماتیک و غیره اشاره کرد (شکل ۵-۱) [۲۰].



شکل (۵-۱): موارد استفاده از SSA در واکنش های آلی

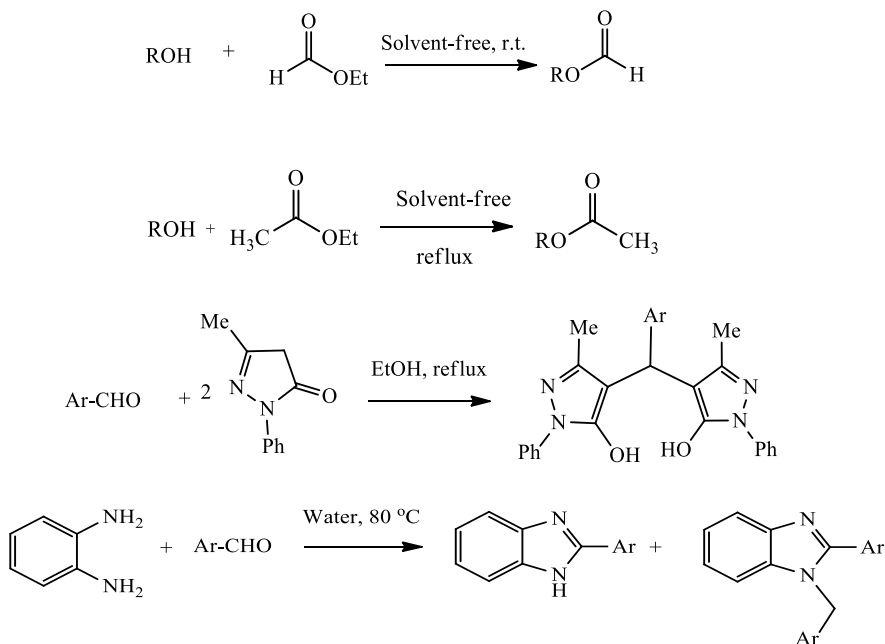
۱-۳-۲) (۳-۳-سیلیکا پروپیل سولفانیل پروپیل) استر (SASPSPE):

کاتالیزگر SASPSPE برای اولین بار توسط نیکنام^۱ و همکاران معرفی شد. در مورد این کاتالیزگر نیز عامل (-O-SO₃H) نقش اصلی را در کاتالیز واکنش دارا می باشد (شکل ۶-۱) [۲۱].



شکل (۶-۱): طرز تهیه (۳-۳-سیلیکا پروپیل سولفانیل پروپیل) استر

در ابتدا از این کاتالیزگر برای فرمیل دار کردن و استیل دار کردن الکل های مختلف استفاده شد [۲۱] و پس از آن نقش این ترکیب در تهیه مشتقات مختلفی از ۴،۴'-(آریل متیلن) بیس (H۱-پیرازول ۵-ال) [۲۲] و ۲-آریل-۱-آریل متیل-۱،۳-H-نزامیدازول ها [۲۳] مطالعه شد (شکل ۷-۱).

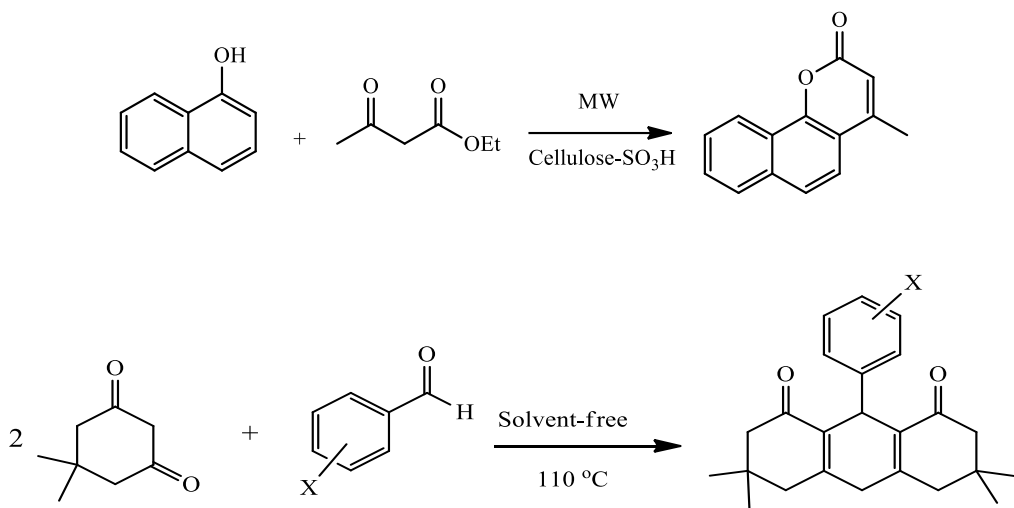


شکل (۷-۱): استفاده از کاتالیزگر (۳-۳-سیلیکا پروپیل سولفانیل پروپیل) استر در واکنش های سنتزی مختلف

۳-۳-۱) سلولز سولفونیک اسید:

این کاتالیزگر جامد سفید رنگی است که از افزایش قطره قطره کلرو سولفونیک اسید به سوسپانسیونی از سلولز در حلال دی کلرو متان به دست می آید.

از این کاتالیزگر به عنوان یک ترکیب سازگار با محیط زیست برای سنتز ترکیبات مختلفی استفاده شده است که مشتقات کومارین^۱ [۲۴] و زانتن [۲۵] از جمله ی آن هاست (شکل ۸-۱).



شکل (۸-۱): استفاده از سلولز سولفونیک اسید برای تهیه مشتقات کومارین و زانتن

۴-۳-۱) سدیم مونت موریلونیت اصلاح شده با کلروسولفونیک اسید:

سدیم مونت موریلونیت گونه ای است با ساختار سیلیکات لایه ای که دو ویژگی بسیار مهم از خود نشان می دهد. این دو ویژگی که منجر به کاربرد گسترده آن شده عبارتند از: ۱- قدرت ذرات سیلیکات به پراکنده شدن درون ماتریس مواد مختلف ۲- قدرت سازگاری آن ها برای واکنش های تعویض یون با کاتیون های آلی و معدنی. این دو خصوصیت به یکدیگر وابسته اند، به گونه ای که درجه پراکنده گی سیلیکات لایه ای در ماتریس مواد به کاتیون درون لایه ها بستگی دارد.

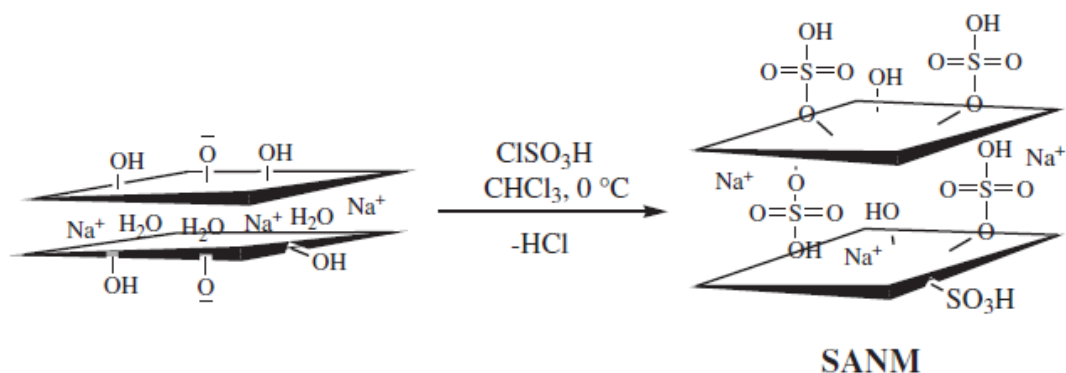
به طور کلی سیلیکات های لایه ای مانند مونت موریلونیت K-10 و غیره که به صورت تجاری در دسترس هستند به وسیله کاتیون های موجود در فضای بین لایه ای خود که دارای قابلیت اسیدیته لوئیس هستند واکنش ها را کاتالیز می کنند. از آنجایی که این کاتیون ها غالباً کاتیون های فلزات قلیایی و یا قلیایی خاکی هستند، قدرت این کاتالیزرها نسبتاً پایین است و به همین دلیل در صورت

1. Coumarine
2. Montmorillonite K-10

به کارگیری آن ها به مقادیر زیاد کاتالیزگر نیاز است. مشکل دیگر این ترکیبات، این است که برای کاتالیز واکنش، واکنشگرها باید وارد فضای بین لایه ای شوند زیرا کاتیون های کاتالیز کننده به طور عمده در این فضاها قرار دارند و از آنجایی که فضای بین لایه ای دارای قطر مشخصی است، این امر نیز بر محدودیت های استفاده از آن ها می افزاید.

برای افزایش قدرت کاتالیزوری سدیم مونت موریلونیت، شیرینی^۱ و همکاران، از کلرو سولفونیک اسید برای اصلاح ساختار آن استفاده کردند [۲۶].

در این روش سدیم مونت موریلونیت با کلروسولفونیک اسید واکنش داده شد تا گروه عاملی سولفونیک اسید تثبیت شده روی سدیم مونت موریلونیت تهیه شود. این واکنش نیازی به فرایند جداسازی خاصی ندارد چرا که گاز HCl تولید شده در طی واکنش فوراً به صورت گاز از ظرف واکنش خارج می شود (شکل ۹-۱).



شکل (۹-۱): روش تهیه سدیم مونت موریلونیت اصلاح شده با کلروسولفونیک اسید

یکی از ویژگی هایی که برای این کاتالیزگر ذکر شده پایداری حرارتی بالای آن نسبت به خود سدیم مونت موریلونیت است به طوری که تا ۲۴۰ درجه سانتی گراد دچار تغییر خاصی در ساختار خود نمی شود.

از این کاتالیزگر در واکنش های حفاظت از آمین ها با استفاده از تبدیل آن ها به N-Boc مربوطه و تری متیل سایلبل دار کردن الکل ها و فنول ها و محافظت زدایی از سایلبل اترها [۲۷] و همچنین سنتز مشتقات مختلفی از زانتن ها [۲۸] استفاده شده است (شکل ۱۰-۱).