بِسْمِ اللهِ الرَّحْمنِ الرَّحِيمِ

الآية

(وَيَسْأَلُونَكَ عَنِ الرُّوحِ قُلِ الرُّوحُ مِنْ أَمْرِ رَبِّي وَمَا أُوتِيتُم مِّن الْعِلْمِ إِلاَّ قَلِيلاً)

صدق الله العظيم

سورة الإسراء: الآية (85)

Dedication

To soul my father
To my mother
Grand father
And
Sisters

ACKNOWLEDGMENTS

First of all thanks to ALLAH, Almighty

I deeply indebted to my supervisor **Dr. Adil Elhaj Ahmed** for his supervision, guidance, support and help.

Also Thanks are extended to the **technical staff of chemistry labs Sudan University of Science and Technology** for their continuous and valuable assistance. Deep Thanks are extended to **Ustaz. Nabeel Suleiman for his assistance and help in Kassala University**. Special thanks are due to **Dr. Amira Abd Elaziz, Sudan University of Science and Technology** for help Special appreciations are extended to **my family** who always support and encourage me during the course of this work. Sincere thanks are due to **my friends and colleagues** at Chemistry Department, Sudan University of science and Technology who have encouraged me through this work.

ABSTRACT

In this work, the catalytic activity of indium incorporated silica from rice husk ash (RHA-In) was studied for the liquid phase Friedel-Crafts benzylation of naphthalene (NA) in

presence of cyclohexane as solvent using benzyl chloride ($C_6H_5CH_2Cl$) as benzylating agent. Reaction temperature and reactants molar ratios were the only factors considered in this study to investigate the catalytic performance of RHA-In catalyst. The reaction temperature was varied from 70 to 90 $^{\circ}$ C, whereas the different BC/NA molar ratios used in this study were 1:1, 1:2, 1:3 and 2:1. The total reaction time was fixed at 3hours for all reaction trials.

RHA-In catalyst was found to exhibit very high efficiency for this reaction for the selective production of 1-benzyl naphthalene (1-BNA) as the major product (> 80 %) and 2-benzylnaphthalene (2-BNA) as the minor product (< 20%). The activity of the catalyst was found to increase with increasing reaction temperature and BC/NA molar ratio. At the optimum reaction conditions (80 °C, 0.2g wt of catalyst and 1:3 BC/NA molar ratio) the maximum percentage of BC conversion obtained was > 99%, whereas the highest registered selectivity for 1-benzyl naphthalene (1-BNA) product was \approx 83%. The formation of benzylnaphthalene products (BNA) is explained by the electrophilic attack of benzyl cation ($C_6H_5CH_2^+$) on the naphthalene ring whose formation is facilitated by the activity of the catalyst. The benzylation reaction was observed not to proceed in the absence of the catalyst or over RHA-SiO₂ support. -RHA-In was found reusable for this reaction several times without any significant change in its catalytic performance. It was also found that the RHA-In catalyst did not show any sensitivity to moisture.

في هذه الدراسه هي النشاط المحفز للحفاز في تفاعل فرايدل كرافت في الوسط السائل لبنزايلة النافثلين باستخدام السايكلوهكسان كمذيب وتم التفاعل في درجة حراره مابين 70-90 درجه مئويه باستخدام كلوريد البنزايل كدليل بنزايلي علي العامل الحفاز ونسب موليه مختلفه من النافثلين لكلوريد البنزايل (1:1 , 1:2, 1:3 و 2:1) مول من النافثلين لكلوريد البنزايل واستمر لمدة 3 ساعات في جميع ظروف التفاعل.

وجد ان المحفز يحفز بكفاءه وبشكل انتقائي الي 1-بنزايل نافثلين اكثر من 2-بنزايل ناقثلين وان تحويل كلوريد البنزايل لنواتج النافثلين بنزايل تعتمد الي حد كبير علي ظروف التفاعل ونشاطية المحفز في ظل ظروف التفاعل (عند 80 0 م , 0.2 مم وزنه من المحفز و 1:3 نسبه موليه من كلوريد البنزايل للنافثلين مول باستخدام السايكلوهكسان كمذيب لمدة 3 ساعات) لوحظ ان تحويل النسبه الاقصي من كلوريد البنزايل بنسبة اكثر من 99% الي نافثلين بنزايل باستخدام جهاز الغاز كروماتوغرافي , وانتقائية الناتج 1- نافثلين بنزايل بنسبه اكثر من 83% كناتج رئيسي وتم الحصول علي البقيه كناتج ثانوي بتحليل الناتج باستخدام جهاز الغاز كروماتوغرافي ذو الكتله وقد درست ايضا" بنزايلة النافثلين في درجة حراره 80 0 م باستخدام كلوريد البنزيل كدليل بنزيلي بنسبة 1:3 للنافثلين باستخدام المحفز اعطي تحويل بنسبة اكتر من 83% وبدون استخدام المحفز واستخدامه بالسيليكا لم يعطي نتيجه ولوحظ ايضا" ان هناك لاتوجد اي انتقائية للنواتج. وجد ايضا" ان تشكل اوتكون االبنزايل تنوي تنفي التي توضح هجوم الموجبيه للالكترونات من البنزايل علي حلقة النافثلين التي يتم نافثلين هي التي توضح هجوم الموجبيه للالكترونات من البنزايل علي حلقة النافثلين التي يتم تسهيلها وتنشيطها بالمحفز . وجد ان المحفز اضافه لتنشيطه لم تظهر عليه اي حساسيه للرطوبه مما يجعله عالي الكفاءه لاعداد النفثالين بنزايل واعادة استخدامه لتفاعل البنزايل عدة مرات دون اي تغير كبير في نشاطه وانتقائيته.

TABLE OF CONTENTS

الاية		I
Dedication	II	
Acknowled	III	
Abstract (E	IV	
Abstract (A	Abstract (Arabic)	
Table of contents		VI
List of table	List of tables	
List of figur	res	IX
List of sche	emes	X
	CHAPTER ONE	
	INTRODUCTION	
1.	Introduction	1
1.1	General Introduction	1
1.1. 1	Silica	2
1.1.2	Friedel-Crafts alkylation	2
1.1.3	Catalysts	4
1.1.3.1	Homogeneous Catalysts	4
1.1.3.2	Heterogeneous Catalysts	5
1.1.4	Rice husk	7
1.2	Literature Review	7
1.3	Objectives	11
	CHAPTER TWO	
	MATERIALS & METHODS	
2.	Experimental	12
2.1	Materials	12
2.2	Experimental Procedures	12
2.2.1	Catalyst Preparation Procedure	12

2.2.2	Catalyst Characterization	13
2.2.3	Catalytic Benzylation Reaction	13
2.4	Instrumentations	14
2.4	Gas Chromatography (GC)	14
2.4.2	Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS)	15
	CHAPTER THREE	
	RESULTS & DISSCUION	
3.1	Catalyst Characterization	16
3.1.1	Fourier Transform Infra Red Spectroscopy (FT-IR)	16
3.1.2	Powder X-ray Diffraction (XRD)	17
3.1.3	Solid-State MAS NMR	18
3.1.3.1	²⁹ Si MAS NMR	18
3.1.3.2	¹¹⁵ In MAS NMR	19
3.2	Catalytic Reaction	19
3.2.1	Effects of Reactant Molar Ratios	19
3.2.2	Effects of Reaction Temperature	23
3.2.3	Comparative Study	26
3.2.4	Reusability of RHA-In Catalyst	26
	CHAPTER FOUR	
	CONCLUSION & RECMMENDATION	
4.1	Conclusion	28
4.2	Recommendation	30
-	Appendices	31
-	References	53

LIST OF TABLES

Table	Name of table	Page
3.1	Effect of BC/NA molar ratios on the catalytic performance of RHA-In for benzylation of NA with BC at 80°C using 0.2g weight of the catalyst	20
3.2	Effect of reaction temperatures use 1:3 ratio BC/NA and 0.02g weight of catalyst	24
3.3	Comparative study	26
3.4	Reusability of RHA-In catalyst for the benzylation of NA with BC at 80°C using BC/NA ratio 1:3	27

LIST OF FIGURES

Figure	Name of figure	Page
3.1	FT-IR spectra of RHA-SiO ₂ and RHA-In	
3.2	XRD Patterns of a- RHA-SiO ₂ and b- RHA-In	
3.3	29 Si MAS NMR Spectra of a-RHA-SiO $_{\!2}$ and b-RHA-In	18
3.4	¹¹⁵ In MAS NMR Spectra of RHA-In catalyst	19
3.5. a	Effect of BC/NA molar ratio on conversion% reaction temperature 80°C, solvent cyclohexane and the catalyst loading 0.2g	
3.5. b	The selectivity% for 1-BNA with respect to time at different molar ratios of BC/NA $$ over RHA-In at $80^{\rm o}\text{C}$ for 3h $$	23
3.6. a	Effect of reaction temperatures on conversion% use 1:3 ratio BC/NA and 0.2g weight of catalyst	24
3.6. b	The selectivity% for 1-BNA at different temperatures using 1:3 molar ratio of BC/NA over RHA-In	25

LIST OF SCHEMS

Scheme	Name of scheme	Page
1.1.2	Alkylation of aromatic	3
3.4	Reaction scheme	14