

سنتز نانوکاتالیستی فسفونیک اسیدهای آلی نوین دارای گروه بتا - نفتول

زهره همایون، سهیلا قسامی پور*⁺

گروه شیمی آلی، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

چکیده: در این کار پژوهشی، فسفونیک اسیدهای آلی جدید دارای گروه بتا-نفتول با استفاده از واکنش سه جزئی و تک ظرفی دومینو-نوناگل-فسفو مایکل بین بتا-نفتول، آلدئیدهای آروماتیک و تری اتیل فسفیت در شرایط سبز و دوست دار محیط زیست سنتز شدند. به منظور کاهش زمان، افزایش بازده و کامل شدن واکنش‌های مورد نظر، از کربن نانو لوله چند دیواره دارای گروه عاملی سولفامیک اسیدی به عنوان نانو کاتالیست ناهمگن استفاده شد. قابلیت بازیافت و استفاده دوباره از نانوکاتالیست، سادگی، کاربردپذیری، زمان واکنش مناسب و راندمان‌های خوب فرآورده‌ها از برتری‌های سنتز ارزیابی شده می‌باشد. در ادامه ساختار فرآورده‌ها توسط پرتو سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌های هیدروژن، کربن و فسفر تأیید و نقطه‌های ذوب جامدها نیز گزارش شده است.

واژه‌های کلیدی: فسفونیک اسیدهای آلی، کربن نانوتیوب عامل دار شده، تری اتیل فسفیت، واکنش دومینو-نوناگل-فسفو مایکل.

KEYWORDS: Organophosphonic acids; Functionalized carbon nanotube; Triethyl phosphite; Domino-Knoevenagel-Phospha-Michael reaction.

مقدمه

عامل‌های بهبود دهنده [۷] و کاتالیست‌های ناهمگن [۸] می‌باشند. افزون بر موردهای اشاره شده از این مواد به طور گسترده‌ای برای اصلاح سطح نانوذره‌ها و نانوصفحه‌های اکسید فلزی استفاده می‌شود [۹]. یکی از کاربردهای مهم صنعتی این دسته از ترکیب‌ها در شناسایی انواع کاتیون‌ها و آنیون‌ها می‌باشد. یکی از این نمونه ترکیب‌ها که به عنوان نانو حس گر در شناسایی اورانیوم کاربرد دارد در شکل ۱ نشان داده شده است [۱۰].

تاکنون روش‌های گوناگونی برای سنتز فسفونیک اسیدها گزارش شده است. از جمله این روش‌ها می‌توان به واکنش‌های مایکل - آربازوف [۱۱]، مایکل - بکر [۱۲]، آبراموف [۱۳] و پادویک [۱۴] اشاره کرد. در همه این روش‌ها یک فسفر سه ظرفیتی به عنوان نوکلئوفیل

در سال‌های اخیر توجه به ترکیب‌های آلی دارای فسفر بسیار اهمیت یافته است. این توجه به دلیل کاربرد گسترده در بسیاری از فرایندهای سنتزی شیمیایی و نقش بسیار مهم آن‌ها در سامانه‌های زیستی می‌باشد [۱]. یکی از معروف‌ترین و پرکاربردترین دسته از این خانواده، فسفونیک اسیدها می‌باشند. فسفونیک اسیدها اولین بار در سال ۱۸۹۷ میلادی توسط وان برر و هافمن سنتز شدند. فرمول شیمیایی و مهندسی ترکیب‌های فسفونیک اسید موجب می‌شود که کاربرد این مواد بسیار گسترده باشد. از جمله مهم‌ترین این کاربردها جمع آوری فلزهای گران‌بها [۲]، تصفیه و خالص‌سازی مواد در صنایع [۳]، سنتز مواد دارویی [۴]، عامل دار کردن مواد جامد [۵]، مهار کننده فلزهای و ضد خوردگی [۶]،

*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: soheilaghassamipour@miau.ac.ir

مرک بوده و از درجه خلوص تجزیه‌ای بالایی برخوردار بودند. نانولوله‌های کربن اولیه از پژوهشگاه صنعت نفت دریافت شد. حلال‌های مورد نیاز تولید شرکت های داخلی بود. از دی کلرو متان در مراحل خالص‌سازی، از اتیل استات به عنوان حلال قطبی و از هگزان نرمال به‌عنوان حلال غیرقطبی در کروماتوگرافی لایه نازک استفاده شد. ورقه‌های TLC مورد استفاده مدل TLC-Grade-G/uv254nm می‌باشند.

دستگاه‌ها

نقطه ذوب با دستگاه Electrothermal-9100 اندازه‌گیری شده است. طیف‌های $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ و $^{31}\text{P-NMR}$ توسط دستگاه‌های Bruker Ultrashield 400 و Bruker Avance250 و Bruker DRX-360 Advance در حلال کلروفرم دوتره و دی متیل سولفوکسید و نسبت به تترامتیل سیلان یا فسفریک اسید به عنوان استاندارد های درونی ثبت شده است.

روش عمومی سنتز مشتق‌های فسفونیک اسید دارای گروه عاملی

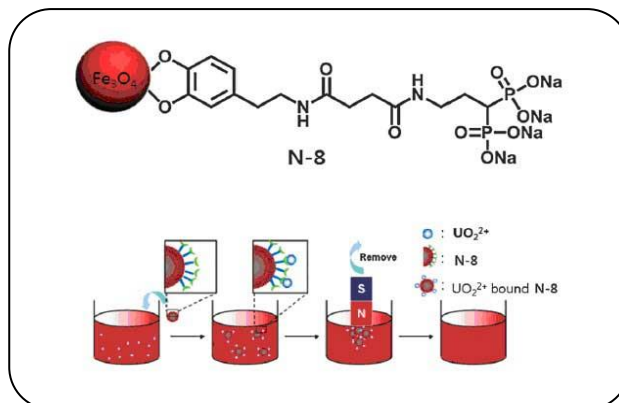
بتا- نفتول

نخست کربن نانو تیوب عامل دار شده مطابق با روش کار گزارش شده تهیه و شناسایی شد [۲۱]. پس از خشک شدن کامل نانوکاتالیست، در یک لوله بازروانی از مشتق‌های بنز آلدهید (۱ میلی مول)، بتا - نفتول (۱ میلی مول)، تری اتیل فسفیت (۱/۱ میلی مول)، کربن نانوتیوب عامل دار شده واتانول (۳ میلی لیتر) افزوده شد. مخلوط واکنش به طور پیوسته در دمای ۷۸ درجه سلسیوس با استفاده از مگنت مغناطیسی به هم زده شد. پیشرفت واکنش توسط کروماتوگرافی لایه نازک دنبال شد. پس از تکمیل واکنش مخلوط در سانتریفیوژ قرار داده شد تا کاتالیست از آن جدا شود. سپس فراورده‌ی مورد نظر با قرار دادن ظرف واکنش در محیط، بسته به نوع فراورده بین یک تا ۲۴ ساعت رسوب کرده و از منظور واکنش جدا شد. پس از صاف کردن رسوب تشکیل شده، به منظور خالص سازی بیش‌تر فراورده‌ی واکنش، کروماتوگرافی لایه نازک با نسبت حلال ۵ به ۱ از هگزان نرمال و اتیل استات استفاده شد.

اطلاعات طیفی فراورده‌ها

((1-Hydroxynaphthalen-2-yl)(4-nitrophenyl)methyl) phosphonic acid (2a)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 4.62 (s, 2H, -PO-OH), 5.30 (d, $J=18.20$ Hz, 1H, -CH-PO-), 7.14-7.26



شکل ۱- نانو حس گر دارای ساختمان فسفونیک اسیدی.

به ترکیب‌های الکترون دوست گوناگون حمله می‌کند. با پیشرفت دانش و گسترش واکنش‌های چند جزئی، در سنتز فسفونیک اسیدهای نوین آلی نیز انقلابی ایجاد شد که نتیجه آن تهیه مشتق‌های گوناگون فسفونیک اسیدی با استفاده از واکنش سه جزئی دومینو - نوونال - فسفومایکل می‌باشد. از جمله در سال‌های اخیر کارهای پژوهشی زیادی در زمینه تهیه فسفونیک اسیدهای دارای حلقه‌های هتروسیکل [۱۵]، بتا - فسفونومالونات‌ها [۱۶]، آلفا-آمینو فسفونات‌های دارویی [۱۷] و سایر مشتق‌های فسفونیک اسیدی [۱۸] صورت گرفته است.

در ادامه کارهای پژوهشی پیشین بر روی سنتز ترکیب‌های آلی فسفر [۱۹]، در اینجا سعی شده است که با استفاده از واکنش سه جزئی و تک ظرفی مابین آلدهیدهای آروماتیک، فسفر سه ظرفیتی و بتا نفتول، مشتق‌های نوین از خانواده فسفونیک اسیدها سنتز شود. به منظور افزایش سرعت واکنش و جداسازی ساده‌تر فراورده‌ها از محیط واکنش نیز نانوکاتالیست کربن نانو تیوب دارای گروه سولفامیک اسیدی مورد استفاده قرار گرفته است. این نانوتیوب در کارهای پژوهشی پیش سنتز و به منظور حذف رنگ از آب مورد استفاده قرار گرفته است [۲۰].

بخش تجربی

مواد و واکنشگرها

واکنشگرهای مورد نیاز از جمله دی سیکلو هگزیل کربو دی ایمید، اتیلن دی آمین، کلرو سولفونیک اسید و هگزان نرمال فراورده شرکت مرک بودند. نیتریک اسید و سولفوریک اسید از شرکت‌های داخلی تهیه شدند. در تمامی موارد از آب دو بار تقطیر استفاده شد. سایر مواد شیمیایی مورد استفاده به طور عمده فراورده‌های شرکت

((2,4-Dichlorophenyl)(1-hydroxynaphthalen-2-yl) methyl phosphonic acid (2e)

¹H-NMR of (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm): 3.67 (s, 2H, -PO-OH), 5.22 (d, *J*= 20.0 Hz, 1H, -CH-PO-), 7.27-7.29 (m, 1H, arom.), 7.30-7.64 (m, 5H, arom.), 7.70 (s, 1H, arom.), 8.01-8.06 (m, 3H, arom.), 8.62-8.64 (m, 1H, -OH-Ar). ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm): 34.2 (-CH-PO-), 115.7, 117.7, 122.8, 124.6, 127.1, 128.3, 128.8, 129.1, 129.7, 130.5, 130.8, 130.9, 132.1, 133.0, 139.5, 141.6, 148.3. ³¹P-NMR (162 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm, 85% aqueous H₃PO₄ as external reference): 20.1.

((4-Chlorophenyl)(1-hydroxynaphthalen-2-yl) methyl-phosphonic acid (2f)

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm): 4.38 (s, 2H, -PO-OH), 4.86 (d, *J*=19.20 Hz, 1H, -CH-PO-), 6.74-7.91 (m, 10H, arom.), 9.68 (s, 1H, -OH). ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm): 42.9 (-CH-PO-), 108.6, 111.0, 118.6, 118.9, 122.9, 123.8, 125.9, 126.0, 127.4, 129.2, 129.4, 130.0, 131.5, 189.8 (-C-OH). ³¹P-NMR (162 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm, 85% aqueous H₃PO₄ as external reference): 24.9.

((4-Cyanophenyl)(1-hydroxynaphthalen-2-yl) methyl phosphonic acid (2g)

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm): 4.69 (s, 2H, -PO-OH), 5.10 (d, *J*=12.0 Hz, 1H, -CH-PO-), 6.56 (s, 1H, arom.), 7.28-7.88 (m, 9H, arom.), 8.28 (s, 1H, -OH). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ/ppm): 38.0 (-CH-PO-), 115.9, 118.0 (-CN), 122.0, 124.5, 127.1, 128.8, 129.0, 129.5, 131.0, 131.1, 132.4, 148.7, 150.0 (-C-OH). ³¹P-NMR (162 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm, 85% aqueous H₃PO₄ as external reference): 19.7.

((5-Bromo-2-hydroxyphenyl)(1-hydroxynaphthalen -2-yl) methyl phosphonic acid (2h)

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm): 4.30 (s, 2H, -OH), 4.96 (d, *J*=14.8 Hz, 1H, -CH-PO-), 6.68-7.86 (m, 9H, arom.), 8.39 (s, 1H, -OH-naphthyl), 10.96 (s, 1H, -OH-phenyl). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ/ppm): 42.4 (d, ¹J_{CP}=118 Hz, -CH-PO-), 116.6, 117.5, 120.9, 121.2, 123.9, 124.5, 126.2, 127.2, 128.3, 129.0, 129.3, 131.1, 131.4, 132.4, 151.7, 152.3. ³¹P-NMR of (162 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm, 85% aqueous H₃PO₄ as external reference): 19.9.

(m, 3H, arom.), 7.39-7.46 (m, 2H, arom.), 7.65-7.81 (m, 4H, arom.), 8.25-8.29 (m, 1H, arom.), 8.62 (s, 1H, -OH-Ar). ¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃, δ/ppm): 68.6 (-CH-PO-), 107.2, 118.6, 123.6, 126.6, 127.6, 129.2, 129.7, 134.3, 144.3, 147.5, 156.0. ³¹P-NMR (162 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm, 85% aqueous H₃PO₄ as external reference): 19.6.

((1-Hydroxynaphthalen-2-yl) (m-tolyl) methyl phosphonic acid (2b)

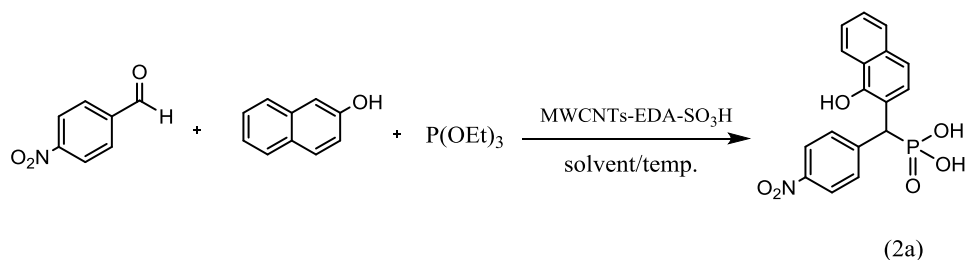
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm): 2.03 (s, 3H, -CH₃), 3.39 (s, 2H, -PO-OH), 5.77 (s, 1H, -CH-PO-), 6.66-7.62 (m, 8H, arom.), 7.90-7.92 (d, *J*= 8.8 Hz, 1H, arom.), 8.64-8.67 (d, *J*= 8.8 Hz, 1H, arom.), 9.96 (s, 1H, -OH-Ar). ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm): 20.3 (-CH₃), 36.0 (-CH-PO-), 117.4, 117.6, 123.4, 124.4, 126.8, 127.7, 128.5, 128.8, 130.6, 130.8, 136.3, 142.6, 147.8 (-C-OH). ³¹P-NMR (162 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm, 85% aqueous H₃PO₄ as external reference): 21.3.

((1-Hydroxynaphthalen-2-yl) (4-methoxyphenyl) methyl phosphonic acid (2c)

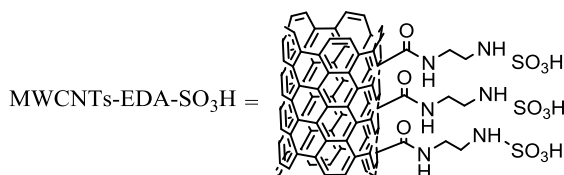
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm): 3.63 (s, 3H, -OCH₃), 4.43 (s, 1H, -PO-OH), 4.73 (d, *J*=20.4 Hz, 1H, -CH-PO-), 6.47 (m, 1H, arom.), 6.68-6.70 (m, 1H, arom.), 7.28-7.86 (m, 7H, arom.), 8.39-8.41 (d, *J*=8.8 Hz, 1H, arom.), 9.91 (s, 1H, -OH-Ar). ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm): 37.0 (-OCH₃), 55.0 (-CH-PO-), 113.8, 117.9, 122.6, 124.2, 125.7, 128.71, 128.79, 129.1, 131.0, 131.4, 137.3, 148.6 (-C-OH), 157.8 (-OCH₃). ³¹P-NMR (162 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm, 85% aqueous H₃PO₄ as external reference): 25.2.

((4-(Dimethylamino)phenyl)(1-hydroxynaphthalen-2-yl)methyl phosphonic acid (2d)

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm): 2.44 (s, 6H, -N(CH₃)₂), 3.33 (s, 2H, -PO-OH), 5.89 (d, *J*=17.2 Hz, 1H, -CH-PO-), 6.69-7.89 (m, 9H, arom.), 8.59-8.62 (d, *J*=8.40 Hz, 1H, arom.), 9.94 (s, 1H, -OH-Ar). ¹³C-NMR of (100 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm): 36.7 (-N(CH₃)₂), 40.1 (-CH-PO-), 117.6, 123.2, 124.9, 127.0, 128.3, 128.6, 129.1, 129.6, 130.6, 130.7, 144.4 (-C-N(CH₃)₂), 147.9 (-C-OH). ³¹P-NMR (162 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm, 85% aqueous H₃PO₄ as external reference): 19.0.



2a = ((1-hydroxynaphthalen-2-yl)(4-nitrophenyl)methyl)phosphonic acid



شمای ۱- واکنش انتخابی به منظور بهینه سازی شرایط واکنش

با توجه به حلالیت مواد واکنش دهنده و نوع برهم کنش بین حلال و واکنش دهنده‌ها، انتخاب حلال انجام می‌گیرد. حلال‌ها نقش اصلی و مهمی در توسعه فرایندهای سنتزی دارند. برای بهینه‌سازی، ۴- نیتروبنزآلدهید (۱ میلی مول)، بتا - نفتول (۱ میلی مول)، تری اتیل فسفیت (۱/۱ میلی مول) و کربن نانوتیوب عامل دار شده (۰/۲۵ گرم) به همراه ۳ میلی لیتر حلال به ظرف واکنش افزوده شد. مخلوط واکنش به طور مداوم در دمای اتاق با استفاده از مگنت به هم زده شد. پیشرفت واکنش توسط کروماتوگرافی لایه نازک دنبال شد. نتیجه‌های مربوطه در جدول ۱ خلاصه شده است.

همان‌گونه که نتیجه‌های جدول نشان می‌دهد، واکنش در حلال‌های الکلی و دی کلرومتان بهترین بازده را به همراه دارد. ولی از آنجا که زمان انجام واکنش در حلال اتانول کوتاه‌تر بوده و از نظر زیست محیطی این حلال یک حلال سبز به حساب می‌آید، تصمیم گرفته شد که از اتانول به عنوان حلال واکنش استفاده شود. انجام واکنش در سایر حلال‌های به کار برده شده نیاز به زمان طولانی دارد. افزایش زمان به منظور کامل شدن واکنش مربوطه تأثیری بر روی بازده فراورده‌ی مورد نظر نداشته و در حلال‌های تولوئن و دی متیل سولفوکسید منجر به تولید چند فراورده‌ی جانبی می‌شود.

بهینه سازی دمای واکنش

یکی از عوامل‌های مهم بر روی سرعت واکنش‌های شیمیایی اثر دما می‌باشد. در بیش‌تر واکنش‌ها، به طور معمول با افزایش دما،

((2-Hydroxy-5-nitrophenyl)(1-hydroxynaphthalen-2-yl)methyl)phosphonic acid (2i)

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm): 4.45 (s, 2H, -PO-OH), 5.42 (d, *J*=27.20 Hz, 1H, -CH-PO-), 6.86-7.85 (m, 9H, arom.), 9.55 (s, 1H, -OH-naphthyl), 10.96 (s, 1H, -OH-phenyl). ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm): 30.8 (d, ¹*J*_{CP}=73.3 Hz, -CH-PO-), 115.2, 116.5, 116.9, 117.2, 117.8, 121.0, 122.8, 124.9, 125.9, 128.4, 128.5, 129.0, 143.1, 147.7, 151.2, 154.2. ³¹P-NMR (162 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm, 85% aqueous H₃PO₄ as external reference): 25.0.

نتیجه‌ها و بحث

انتخاب واکنش نمونه برای بهینه سازی شرایط واکنش

پس از ساخت و شناسایی کربن نانو تیوب عامل دار شده، کارایی این ترکیب به عنوان کاتالیست اسیدی در سنتز مشتق‌های نوین فسفونیک اسید مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور واکنش نشان داده شده در شمای ۱ به عنوان واکنش پایه انتخاب شده و تأثیر متغیرهای گوناگون از جمله نقش کاتالیست، دما، زمان، حلال، مقدارهای استوکیومتری مواد اولیه و کاتالیست انتخابی مورد ارزیابی قرار گرفت.

بهینه سازی حلال واکنش

نقش حلال، فراهم آوردن محیطی است که در آن واکنش دهنده‌ها می‌توانند با همدیگر برخورد نموده و واکنش دهند. در واکنش‌های آلی،

جدول ۱- بهینه‌سازی حلال واکنش.

راندمان (%)	زمان (ساعت)	حلال	ردیف
۶۵	۳	بدون حلال	۱
۹۹	۳	اتانول	۲
۹۹	۵	دی کلرو متان	۳
۵۰	۲۴	دی متیل سولفوکسید	۴
۸۷	۲۴	کلروفرم	۵
-	۱	آب	۶
۸۹	۱۲	۲،۱-دی کلرواتان	۷
۹۳	۵	متانول	۸
۵۸	۲۴	تولون	۹

جدول ۲- بهینه‌سازی دمای واکنش.

راندمان (%)	زمان (ساعت)	دما (درجه سلسیوس)	ردیف
۴۸	۲۴	حمام یخ	۱
۹۹	۳	دمای اتاق	۲
۹۹	۱	۷۸	۳

دارای اهمیت است. از این رو در جهت بهینه‌سازی شرایط واکنش در زمینه استفاده از مقدار مناسب کاتالیست بررسی‌هایی انجام شد. برای بهینه‌سازی کاتالیست، واکنش مدل در حلال اتانول در شرایط بازروانی و در حضور مقادیرهای گوناگون از نانو کاتالیست مورد ارزیابی قرار گرفت.

با توجه به نتیجه‌های جدول ۳، استفاده از کاتالیست برای کامل شدن واکنش مربوطه ضروری است. در حالی که در شرایط بدون کاتالیست فقط ۴۷ درصد فراورده‌ی مورد نظر تشکیل می‌شود، در سایر موارد، واکنش مربوطه منجر به تشکیل فراورده با راندمان دلخواه می‌شود (جدول ۳، ردیف‌های ۲، ۳، ۴ و ۵). بنابراین تصمیم گرفتیم به منظور صرفه جویی در مصرف کاتالیست از مقدار ۰/۰۲۵ گرم استفاده کنیم. هر چند که کاتالیست مورد نظر قابلیت بازیافت و استفاده دوباره را دارد.

بهینه‌سازی مقادیرهای استوکیومتری مواد اولیه

با توجه به اینکه تری اتیل فسفیت مورد استفاده در اثر قرار گرفتن در معرض رطوبت هوا به مرور به فسفریک اسید تبدیل می‌شود.

سرعت واکنش نیز افزایش می‌یابد. بنابراین پس از انتخاب حلال مناسب، نقش تاثیر دما بر روی سرعت واکنش بررسی شد. برای این منظور واکنش انتخابی در حضور حلال اتانول (حلال بهینه شده واکنش) و در دماهای متفاوت انجام شد. نتیجه‌ها در جدول ۲ آورده شده است.

نتیجه‌های به دست آمده در شرایط دمایی گوناگون بیانگر آن است که واکنش مربوطه برای کامل شدن نیاز به گرما دارد. افزایش دمای واکنش از دمای اتاق تا بازروانی اتانول تأثیر مثبت در کاهش زمان تشکیل فراورده داشته و سبب کامل شدن واکنش می‌شود. بنابراین انتخاب دمای بازروانی اتانول به عنوان شرایط بهینه واکنش صورت گرفت.

بهینه‌سازی مقدار کاتالیست

با توجه به بررسی‌های گوناگون در زمینه تهیه مشتق‌های فسفونیک اسید مشخص شد که استفاده از کاتالیست برای تسریع واکنش و همچنین در برخی موارد برای تکمیل واکنش الزامی است. بهینه‌سازی مقدار کاتالیست مصرفی از دیدگاه اقتصادی و زیست‌محیطی

جدول ۳- بهینه‌سازی مقدار کاتالیست.

ردیف	مقدار کاتالیست (گرم)	زمان (دقیقه)	راندمان (%)
۱	۰/۰	۱۲۰	۴۷
۲	۰/۱	۳۰	۹۹
۳	۰/۰۵	۴۵	۹۹
۴	۰/۰۲۵	۶۰	۹۹
۵	۰/۰۱۲	۹۰	۸۶

با گذشت زمان هیدرولیز اسیدی استر فسفونات صورت گرفته و فسفونیک اسید مربوطه سنتز می‌شود (شما ۴). پس از انجام واکنش به منظور شناسایی ترکیب‌های ساخته شده، نقطه ذوب مشتق‌های جامد توسط دستگاه تعیین نقطه ذوب اندازه‌گیری و گزارش شد. سپس به روش‌های گوناگون طیف سنجی، ساختار این فراورده‌ها تأیید شد. به عنوان نمونه تفسیر طیفی یکی از مشتق‌های ساخته شده به طور کامل آورده شده است.

تفسیر طیف رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن ترکیب 2d (جدول ۴، ردیف ۴)

این طیف توسط دستگاه NMR با قدرت ۴۰۰ مگاهرتز و در حلال دی متیل سولفوکسید دوتره و استاندارد داخلی تترا متیل سیلان گرفته شده است. عددها بر حسب واحد ppm گزارش شده‌اند (شکل ۴، الف). ظهور پیک در ناحیه ۲/۴۴ مربوط به هیدروژن‌های گروه متیل متصل به نیتروژن می‌باشد که در میدان بالاتری نسبت به سایر هیدروژن‌ها ظاهر شده است. هیدروژن‌های گروه OH- فسفونیک اسیدی نیز به صورت یک پیک پهن در ناحیه ۳/۳۳ و به صورت یکتایی با انتگرال دو هیدروژن قرار گرفته است. هیدروژن متصل به کربن CH- مجاور فسفر در این طیف در ناحیه ۵/۸۹ و به صورت دوتایی با ثابت کوپلاژ ۱۷/۲۰ ظاهر شده است. هیدروژن‌های حلقه فنیل به صورت سه پیک جدا در ناحیه‌های ۶/۶۹، ۷/۱۴ و ۷/۸۷ با انتگرال چهار هیدروژن و هیدروژن‌های حلقه بتا-نفتول در ناحیه‌های ۷/۴۹ تا ۷/۶۰ و به صورت چند تایی با انتگرال ۵ هیدروژن ظاهر شده‌اند. هیدروژن H_c از حلقه بتا - نفتول در میدان پایین تر و در ناحیه ۸/۵۹ دیده شده است. هیدروژن متصل به گروه هیدروکسی حلقه آروماتیک نیز در پایین‌ترین میدان و در ناحیه ۹/۹۴ و به صورت یکتایی دیده می‌شود.

تفسیر طیف رزونانس مغناطیسی هسته کربن ترکیب 2d (جدول ۴، ردیف ۴) این طیف نیز در دستگاه NMR با قدرت ۱۰۰ مگا هرتز و در حلال دی متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است (شکل ۴، ب).

بنابراین برداشتن نسبت مولی برابر از این ماده با سایر مواد واکنش دهنده منجر به کامل نشدن واکنش مربوطه می‌شود. در نتیجه در این واکنش و واکنش‌های مشابه نسبت مولی ۱ به ۱/۱ از مواد اولیه و تری اتیل فسفیت مورد استفاده قرار می‌گیرد.

سنتز مشتق‌های مورد نظر در شرایط بهینه شده

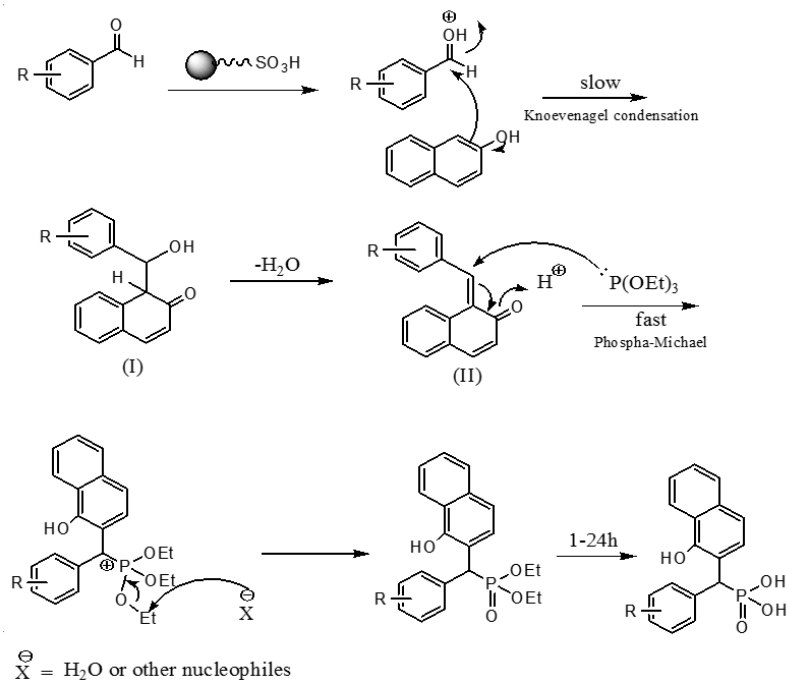
پس از بهینه‌سازی شرایط به منظور بررسی کاربردپذیری این روش برای سنتز سایر مشتق‌های دارای گروه‌های عاملی الکترون کشنده و الکترون دهنده، از آلدئیدهای گوناگون برای ساخت مشتق‌های نوین استفاده شد. نتیجه‌ها در جدول ۴ خلاصه شده است.

همان‌گونه که نتیجه‌های این جدول نشان می‌دهد، واکنش مورد نظر قابل کاربرد برای انواع آلدئیدهای آروماتیک دارای گروه‌های کشنده و دهنده الکترون و حتی آلدئیدهای دارای ممانعت فضایی نیز می‌باشد. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده دیده می‌شود که آلدئیدهای دارای گروه‌های کشنده الکترون در مدت زمان کم‌تر تشکیل فراورده با راندمان بهتری را داده‌اند. بنابراین انتظار می‌رود که مرحله انجام تراکم نووناگل بین آلدئید و ترکیب دارای هیدروژن اسیدی مرحله تعیین کننده سرعت باشد. بر این اساس مکانیسم احتمالی نشان داده شده در شما ۲ برای انجام واکنش پیشنهاد می‌شود.

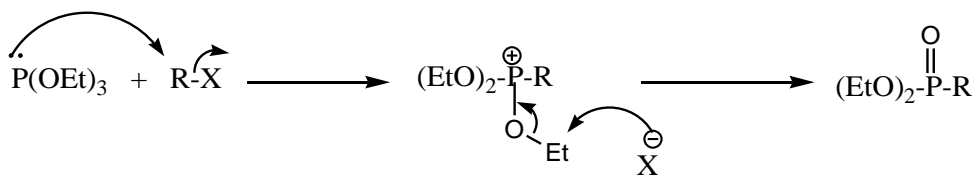
بر اساس مکانیسم ارایه شده، ابتدا هیدروژن اسیدی کاتالیست توسط اکسیژن گروه آلدئیدی گرفته می‌شود. سپس کربن این گروه از موقعیت فعال آلفای حلقه بتا - نفتول مورد حمله قرار می‌گیرد. پس از تشکیل پیوند کربن - کربن بین دو مولکول آلی بر اساس تراکم نووناگل، تری اتیل فسفیت بر اساس واکنش افزایش مایکل به ترکیب کربونیل دار آلفا و بتای تشکیل شده (حد واسط II) حمله کرده و سپس با حمله نوکلئوفیلی گونه‌های موجود در محیط از جمله آب، مطابق واکنش مایکل-آربازوف (شما ۳)، یک گروه اتیل از مولکول حذف شده و گروه فسفونات تشکیل می‌شود [۲۰].

جدول ۴- سنتز مشتق‌های فسفونیک اسید در شرایط بهینه شده واکنش.

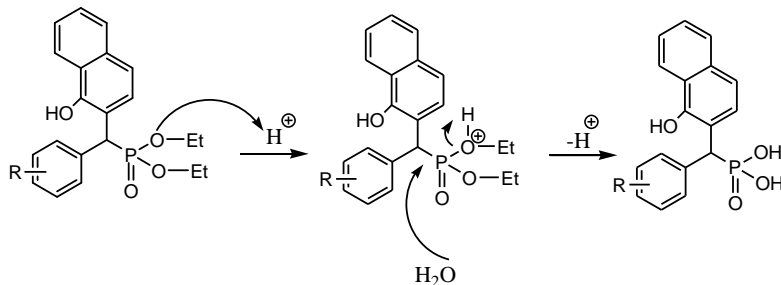
ردیف	آلدهید 1(a-i)	محصول 2(a-i)	نقطه ذوب (درجه سانتی گراد)	زمان (ساعت)	راندمان (%)
۱			۱۰۱-۱۰۴	۱	۹۹
۲			۲۳۰-۲۳۲	۳	۶۳
۳			۱۹۵-۲۰۰	۳	۵۸
۴			۸۴-۸۷	۵	۵۳
۵.			۲۵۷-۲۶۰	۱	۸۷
۶			۲۹۵-۲۹۸	۱	۷۵
۷			۲۴۰-۲۴۳	۱	۹۳
۸			۲۶۰-۲۶۴	۴	۷۳
۹			۲۸۹-۲۹۲	۳	۷۵



شمای ۲- مکانیسم پیشنهادی برای انجام واکنش.



شمای ۳- واکنش مایکل - آربازوف.



شمای ۴ - هیدرولیز اسیدی استر فسفونات.

ظهور پیک در ناحیه ۳۶/۷ مربوط به کربن گروه متیل متصل به نیتروژن و پیک در ناحیه ۴۰/۱ مربوط به کربن متصل به فسفر می باشد. بقیه کربن ها مربوط به ناحیه آروماتیک بوده و در بازه‌ی ۱۱۷/۶ تا ۱۴۷/۹ ظاهر شده اند. پیک های مربوط به کربن های متصل به اکسیژن آمینی و گروه هیدروکسی به ترتیب در ناحیه ۱۴۴/۴ و ۱۴۷/۹ دیده می شوند.

تفسیر طیف رزونانس مغناطیسی هسته فسفر ترکیب 2d (جدول ۴، ردیف ۴)

این طیف نیز در دستگاه NMR با قدرت ۱۶۲ مگا هرتز و در حلال دی متیل سولفوکسید دوتره نسبت به فسفریک اسید ۸۵ درصد به عنوان استاندارد درونی گرفته شده است. ظهور پیک در ناحیه ۱۹/۰ نسبت به استاندارد داخلی دلیل وجود فسفر گروه فسفونیک اسیدی می باشد

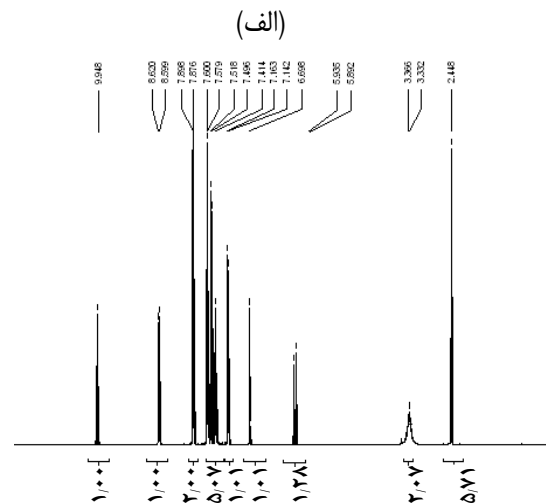
نتیجه گیری

در این کار پژوهشی دسته جدیدی از ترکیب های آلی فسفردار از خانواده فسفونیک اسیدها با استفاده از روشی تک مرحله ای و تک ظرفی بدون نیاز به جداسازی حدواسطها سنتز و شناسایی شدند. استفاده از نانوکاتالیست اسیدی به عنوان تسهیل کننده واکنش افزون بر این که سرعت واکنش را به طور چشم گیری افزایش می دهد همچنین به دلیل خاصیت ناهمگن بودن آن در شرایط واکنش، قابلیت جداسازی، بازیافت و استفاده دوباره را دارد. این مسئله از نظر اقتصادی دارای اهمیت می باشد. معرفی این فرآورده ها با استفاده از فناوری ارابه شده کمک شایانی به مهندسان مواد برای کاربرد این مواد در صنعت خوردگی و سایر صنایع خواهد داشت. سادگی، کاربردپذیری، زمان مناسب و راندمان خوب فرآورده های ساخته شده از دیگر برتری های سنتز ارابه شده می باشد.

قدردانی

از حوزه معاونت پژوهشی دانشگاه آزاد اسلامی واحد مرودشت به دلیل همکاری در این کار پژوهشی قدردانی و تشکر می شود.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۳/۱۳ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۸/۸



مراجع

- [۱] صمدی زاده، مرجان؛ علیزاده، شیرین؛ کشاورز، شهریار؛ سنتز روی دی آلکیل دی تیو فسفات‌ها به عنوان ماده افزودنی به روغن موتور و بررسی ویژگی‌های آنتی اکسیدانی و ضد فرسایشی آن‌ها، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴) ۳۶ : ۷۱ تا ۷۶ (۱۳۹۶).
- [2] Terrence P.S., "Method for Reducing Cyanide Consumption During Processing of Gold and Silver ores to Remove Base Metals", *US6406675* (2002).
- [3] Buonomenna M.G., *Advanced Materials for Membrane Preparation*, **23**: 205-227 (2012)
- [4] Svara J., Weferling N., Hofmann T., " *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*", Wiley-VCH, Weinheim (2008).
- [5] Fiurasek P., Reven L., *Phosphonic and Sulfonic Acid-Functionalized Gold Nanoparticles: a Solid-State NMR Study*, *Langmuir*, **23**(5): 2857-2866 (2007).
- [6] Clublely B.G., Rideout J., "Corrosion and/or scale Inhibition", *US5294371 A* (1994).
- [7] Wang T., Chow L.C., Frukhtbeyn S. A., Ting A.H., Dong Q., Yang M., Mitchell J.W., *Improve the strength of PLA/HA Composite Through the Use of Surface Initiated Polymerization and Phosphonic Acid Coupling Agent*, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, **116**(5): 785-796 (2011).
- [8] (a) Ghassamipour S., Khadem Keshavarzi R., *Zirconium Dodecylphosphonate: Selective and Constructive Catalyst for Preparation of 2-Alkyl Benzoxazoles from Aliphatic Carboxylic Acids*, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **36**(1): 27-33 (2017).
- (b) Ghassamuipour S., Sardarian A.R., *Friedländer Synthesis of Poly-Substituted Quinolines in the Presence of Dodecylphosphonic Acid (DPA) as a Highly Efficient, Recyclable and Novel Catalyst in Aqueous Media and Solvent-Free Conditions*, *Tetrahedron Lett.* **50**(5): 514-519 (2009).
- [9] Queffélec C., Petit M., Janvier P., Knight D.A., Bujoli B., *Surface Modification Using Phosphonic Acids and Esters*, *Chem. Rev.* **112**(7): 3777-3807 (2012)
- [10] Jung J.H., Lee J.H., Shinkai S., *Functionalized Magnetic Nanoparticles as Chemosensors and Adsorbents for Toxic Metal Ions in Environmental and Biological Fields*, *Chem. Soc. Rev.* **40**(9): 4464-4474 (2011)
- [11] Li X.Q., Chen Q.H., *Synthesis and Structure of the Chiral Dialkyl Phosphonate Derivatives*, *Chem. J. Chinese Universities.* **22**(10): 1677-1681 (2001)
- [12] Bhattacharya A.K., Thyagarajan G., *Michaelis-Arbusov Rearrangement*, *Chem. Rev.*, **81**(4): 415-430 (1981)
- [13] Sekine M., Yamamoto I., Hashizume A., Hata T., *Silylphosphite III: the Reaction of Tris(trimethylsilyl) Phosphite with Carbonyl Compounds*, *Chem. Lett.* **9**(5): 485-489 (1977).

- [14] Abell J., Yamamoto H., [Catalytic Enantioselective Pudovik Reaction of Aldehydes and Aldimines with Tethered Bis\(8-quinolino\) \(TBOx\) Aluminum Complex](#), *J. Am. Chem. Soc.* **130**(32): 10521-10523 (2008)
- [15] (a) Haji M., [Multicomponent Reactions: a Simple and Efficient Route to Heterocyclic Phosphonates](#), *Beilstein J. Org. Chem.*, **12**: 1269-1301 (2016).
- (b) Voskressensky L.G., Festa A.A., Varlamov A.V., [Domino Reactions Based on Knoevenagel Condensation in the Synthesis of Heterocyclic Compounds. Recent Advances](#), *Tetrahedron*, **70**(3): 551-572 (2014).
- (c) Moonen K., Laureyn I., Stevens C. V., [Synthetic Methods for Azaheterocyclic Phosphonates and Their Biological Activity](#), *Chem. Rev.*, **104** (12), 6177-6216 (2004).
- [16] Sobhani S., Jahanshahi R., [One-pot Synthesis of \$\beta\$ -Phosphonomalonates Catalyzed by Molecular Iodine](#), *Synth. Commun.*, **43**(24): 3247-3257 (2013).
- [17] Rezaei Z., Khabnadideh S., Zomorodian K., Pakshir K., Nadali S., Mohtashami N., Faghieh Mirzaei E., [Design, Synthesis, and Antifungal Activity of New \$\alpha\$ -Aminophosphonates](#), *Int. J. Med. Chem.*, **2011**: 1-11 (2011).
- [18] Wang Z., Cai Y., Chen J., Verpoort F., [A Simple Protocol for the Synthesis of \$\alpha\$ -Substituted Phosphonates](#), *Phosphour Sulfur Silicon Relat Elem.*, **191**: 1268-1273 (2016).
- [19] (a) Shaabani Y., Ghassamipour S., [Design and Synthesis of Novel \$\alpha\$ -Substituted Phosphonic Acids Catalyzed by Nano Zinc Oxide](#), *Phosphour Sulfur Silicon Relat Elem.*, **191**: 898-903 (2016).
- (b) Ghassamipour S., Fotoohabadi Z., Mohammadpour Ghalati N., Niroumand U., [Sodium Dodecylphosphonate: an Efficient Anionic Surfactant for the Green Synthesis of \$\alpha\$ -Hydroxy Phosphonates in Micellar Media](#), *J. Adv. Med. Sci. Appl. Tech. (JAMSAT)*, **3**(1): 47-51 (2017).
- [20] Ghassamipour S., Rostapour N., [Multi-Walled Carbon Nanotube-CO-NH\(CH₂\)₂NH-SO₃H: A New Adsorbent for Removal of Methylene Blue from Aqueous Media](#), *Anal. Bioanal. Chem. Res.*, **4**(2): 201-2011 (2017).
- [21] Landuer, S. R., Rydon H. N., [The Organic Chemistry of Phosphorus. Part I. Some New Methods for the Preparation of Alkyl Halides](#), *J. Chem. Soc.*, 2224 (1953).