

## Research Paper

# Synthesis of new organophosphonates *via* domino Knoevenagel-Phospha-Michael reaction catalyzed by modified multi-walled carbonnanotube

Soheila Ghassamipour

Department of Chemistry, Marvdasht Branch, Islamic Azad University, Marvdasht, Iran

**Received:** 2021.4.19

**Revised:** 2021.5.6

**Accepted:** 2020.6.16

### Keywords:

domino Knoevenagel-Phospha-Michael reaction, Modified multi-walled carbon nanotube, triethylphosphite, organophosphonates, dimedone, Aldehyde

**Abstract** A green synthesis of new organophosphonates *via* domino Knoevenagel-Phospha-Michael reaction has been reported. Multi-walled carbon nanotube-CO-NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH-SO<sub>3</sub>H has been used as acidic heterogeneous catalyst for the reaction between dimedone, aromatic aldehydes and triethylphosphite. The use of ethanol as a green solvent, easy work-up, mild reaction conditions and recovery and reusability of catalyst are the main advantages of this work. The structures of products were determined by <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR and <sup>31</sup>P-NMR and elemental analysis.

**Introduction:** The use of nanomaterials is highly regarded as homogeneous and heterogeneous catalyst for the variety of chemical reactions. Nanoparticles of catalytic material provide the benefit of increased surface area which allows for an increased reaction rate. Carbon nanotubes are allotropes of carbon with a cylindrical. In this paper, we report an efficient one-pot synthesis of new phosphonate derivatives catalyzed by modified multi-walled carbon nanotube.

**Materials and Methods:** Multi-walled carbon nanotube-CO-NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH-SO<sub>3</sub>H was prepared through a three-step functionalization of commercial multi-walled carbon nanotubes. To a mixture of aldehyde, dimedone and triethylphosphite was added Nano catalyst in ethanol. The reaction mixture was stirred at 78°C for the appropriate time. The progress of the reaction was monitored by TLC. The mixture was centrifuged and filtrated. The filtrate was purified by silica gel column chromatography with *n*-hexane and ethyl acetate to give the pure product. Residual catalyst was dried and reused without more purification.

**Findings:** A series of new organophosphonates were synthesized under the mild conditions. This synthesis was accomplished in heterogeneous conditions and Nano catalyst recovered after the finishing of the reaction. The catalyst can use several times without losing catalytic activity.

**Conclusion:** Modified carbon nanotubes are proficient heterogeneous catalyst for carbon-phosphorus bond formation and the one-pot synthesis of larger molecules

**Citation:** Ghassamipour S. Synthesis of new organophosphonates *via* domino Knoevenagel-Phospha-Michael reaction catalyzed by modified multi-walled carbonnanotube. Journal of Nanochemistry & Electrochemistry, 2021; 1 (1): 1- 10.

**\*Corresponding author:** Soheila Ghassamipour

**Address:** Department of Chemistry, Marvdasht Branch, Islamic Azad university, Marvdasht, Iran

**Tell:** 07138255474

**Email:** soheilaghassamipour@miau.ac.ir

## Extended Abstract

### Introduction

In recent years, the use of nanomaterials is highly regarded as homogeneous and heterogeneous catalyst for the variety of chemical reactions. Nanoparticles of catalytic material provide the benefit of increased surface area which allows for an increased reaction rate. Carbon nanotubes are allotropes of carbon with a cylindrical nanostructure that discovered by Ijima in 1991 (1). Nowadays, they find applications in nanotechnology, electronics, optics, biotechnology and biomedicine and the other fields of materials science and technology (2-4). These compounds are also very important in chemistry such as the use of these as adsorbents for the removal of dyes and metal ions in waste (5-9) and the synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones/thiones (10). On the other hand, broadly applications of phosphorous compounds in agriculture, medicine, industry and chemistry (Fig. 1) (11-14), has led us focus on the study of this family of organic compounds for several years. In this paper, we report an efficient one-pot synthesis of new phosphonate derivatives.

### Materials and Methods

The chemical materials were supplied from Merck Chemical Company. Multi-walled carbon nanotube was supplied by Industrial Research Institute of Tehran with the following characteristics: inner diameter, 3.8 nm; outer diameter, 10-30 nm; length, 10  $\mu\text{m}$ , purity 99%; special surface, 270  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  and thermal conductivity 1500  $\text{Wm}^{-1}\text{k}^{-1}$ . NMR spectra were recorded on Ultra shield Bruker 400. Melting points were determined in open capillary tubes in a Büchi-545 circulating oil melting point. CHNS were recorded on a vario EL automated analyzer, model 11086109. Multi-walled carbon nanotube-CO-NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH-SO<sub>3</sub>H was prepared through a three step functionalization of commercial multi-walled carbon nanotubes. (15) In brief it was prepared by dissolving 1.0 g of Multi-walled carbon nanotube-CO-NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (16) in 50 ml of *n*-hexane. The flask was immediately equipped with a mechanical stirrer, a dropping funnel and an

ice bath. 50 ml of chloro sulfonic acid (diluted by 50 ml of *n*-hexane) was added to dropping funnel and poured into the flask for 12 h. Finally, the reaction mixture was stirred for 24 h at room temperature. The appropriate product was produced through the distillation of solvent and then dried under vacuum at 80 °C for 8 h.

Then, to a mixture of aldehyde (1 mmol), dimedone (1mmol) and triethylphosphite (1.1 mmol) was added 0.5 gr of Nano catalyst in 3 mL of ethanol. The reaction mixture was stirred at 78°C for the appropriate time. The progress of the reaction was monitored by TLC (eluent: *n*-hexane/ethyl acetate 5:1). Then, the mixture was centrifuged and filtrated. The filtrate was purified by silica gel column chromatography with *n*-hexane and ethyl acetate to give the pure product. Residual catalyst was dried and reused without more purification.

### Results & Discussion

In this research, we investigated multi-component reaction among dimedone, aldehydes and triethylphosphite in the presence of acidic Nano catalyst. The latest our research in the field of preparation of new phosphorus compounds in the presence of Nano zinc oxide (as alkaline catalyst) showed that initially phosphonic acid diesters are formed, But, these products are unstable in this media and corresponding phosphonic acids are produced via the cleavage of C-O bonds of corresponding ester. Therefore, we decided to carry out this reaction in acidic media and compared these two conditions. Multi-walled carbon nanotube-CO-NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH-SO<sub>3</sub>H were chosen for the following reasons:

a) High efficiency of nano-catalysts in organic synthesis, b) existence required acidic functional group in the structure of nanotubes and c) the use of heterogeneous catalyst under reaction conditions and easy work-up.

Previously this nano-catalyst was prepared and used for removal of Methylene Blue from aqueous media by our research team (15).

The reaction between 4-nitro benzaldehyde (1mol), dimedone (1mol) and triethylphosphite (1.1 mol) was chosen as the model and the different conditions inclusive effect of solvent, temperature, amount of catalyst and amounts of reagents was investigated. These results were shown in Table 1. In according to Table 1, the best conditions for this reaction are summarized in Entry 18. Desired product was separated and recognized by CHNS, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR and <sup>31</sup>P-NMR methods. Then, the other derivatives of these phosphonates were synthesized and recognized (Table 2). In this research work, a series of new organophosphonates were synthesized under the mild conditions. This synthesis was accomplished in heterogeneous conditions and Nano catalyst recovered after the finishing of the reaction. The catalyst can use several times without losing catalytic activity.

The author declared no conflict of interest.

### Conclusion

A series of new organophosphonates were synthesized under the mild conditions. This synthesis was accomplished in heterogeneous conditions and Nano catalyst recovered after the finishing of the reaction. The catalyst can use several times without losing catalytic activity. Modified carbon nanotubs are proficient heterogenous catalyst for carbon-phosphorus bond formation and the one-pot synthesis of larger molecules.

### Ethical Considerations

#### Compliance with ethical guidelines

All subjects fulfill the informed consent.

### Acknowledgments

We gratefully acknowledge the financial support of this work by Marvdasht Islamic Azad University research council

### Authors' contributions

Design and conceptualization, methodology, data analysis and final writing: Soheila Ghassamipour

### Conflicts of interest

## مقاله پژوهشی

## سنتز فسفونات های آلی جدید از طریق واکنش نووناگل- فسفومایکل متقاطع کاتالیز شده با کربن نانوتیوب چند دیواره اصلاح شده

سهیلا قسامی پور

۱. استادیار گروه شیمی، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

**چکیده:** در این مقاله ترکیبات آلی جدید فسفر با استفاده از روش نووناگل-فسفومایکل متقاطع در حضور نانوکاتالیست اصلاح شده سنتز، جداسازی و شناسایی شدند. از نانوتیوب چند دیواره به عنوان نانوکاتالیست استفاده شد و سپس با استفاده از روشی که در مقالات قبل توسط تیم تحقیقاتی ما انجام شده بود گروه سولفامیک اسیدی روی نانوتیوب قرار داده شد و از این نانوتیوب اسیدی به منظور افزایش راندمان تولید و کاهش زمان سنتز ترکیبات مورد نظر استفاده شد. ابتدا تراکم نووناگل بین آلدهید آروماتیک و دی کتون مورد نظر (دیمیدون) منجر به تشکیل ترکیب کربونیل دار آلفا و بتای غیر اشباع شده که این حد واسط مورد حمله افزایشی مایکل ترکیب فسفر دار قرار گرفته و فسفونات های مربوطه تهیه می شوند. نانوکاتالیست با فعال کردن گروه کربونیلی در مرحله تراکم و افزایش باعث بالا بردن سرعت انجام واکنش می شود. استفاده از اتانول به عنوان حلال سبز، جداسازی راحت نانوکاتالیست ناهمگن از مخلوط واکنش و امکان استفاده مجدد از آن بدون کاهش فعالیت کاتالیستی از مزایای دیگر این متد است. در نهایت ساختار ترکیبات سنتزی به وسیله طیف سنجی رزونانس مغناطیس هسته های هیدروژن، کربن و فسفر و آنالیز عنصری تایید شدند.

**مقدمه و هدف:** سنتز مشتقات جدید فسفونات های آلی با استفاده از نانو کاتالیست سنتزی اسیدی

**مواد و روش ها:** مواد مورد استفاده محصول شرکت مرک می باشد و نانوتیوب اصلاح شده در آزمایشگاه تحقیقاتی سنتز و شناسایی شده و مورد استفاده قرار گرفته. محصولات مربوطه با استفاده از روش های مختلف طیف سنجی شناسایی شده و درصد عناصر با استفاده از آنالیز عنصری تعیین گردیده است.

**یافته ها:** با این روش قادریم که ترکیبات جدید فسفونات های آلی را با روشی آسان و مقرون به صرفه سنتز کنیم.

**بحث و نتیجه گیری:** تشکیل پیوند جدید کربن-فسفر از طریق واکنش تک ظرفی و کارآمد بین آلدهیدهای فاقد هیدروژن آلفا و دیمیدون به عنوان دی کتون و تری اتیل فسفیت در حضور نانوتیوب اصلاح شده معرفی گردیده و محصولات به روش های مختلف شناسایی و تایید ساختار شده اند.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱/۳۱

تاریخ داوری: ۱۴۰۰/۲/۱۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۳/۲۶

## واژه های کلیدی:

تراکم نووناگل فسفومایکل متقاطع، نانوتیوب چند دیواره اصلاح شده، دیمیدون، تری اتیل فسفیت، آلدهیدهای آروماتیک

## مقدمه

در سال های اخیر استفاده از نانومواد به عنوان کاتالیست های همگن و ناهمگن در انواع واکنش های شیمیایی به دلیل افزایش سطح تماس و افزایش سرعت انجام واکنش های شیمیایی مورد توجه زیادی قرار گرفته است. نانوتیوب های کربنی از این قاعده مستثنی نیستند. این مواد اولین بار توسط ایچیمیا در سال ۱۹۹۱ معرفی و سنتز شدند (۱). این دسته از نانو مواد علاوه بر استفاده فراوان در نانوتکنولوژی،

الکترونیک، اپتیک، بیوتکنولوژی و بیودارویی و دیگر شاخه های علم مواد (۲-۴)، در شاخه های مختلف شیمی نیز مورد استفاده فراوان قرار گرفته اند از جمله: به عنوان جاذب در حذف رنگ و ترکیبات یونی در پساب ها (۵-۹) و به عنوان نانوکاتالیست در سنتز ترکیبات مختلف از جمله مشتقات ۳ و ۴-دی هیدروپیریمیدین (۱۰). از طرف دیگر انواع ترکیبات حاوی فسفر در کشاورزی، دارویی، صنایع شیمیایی و علوم شیمی بسیار پر کاربرد و مورد توجه می باشند (شکل ۱) (۱۱-۱۴).

\* نویسنده مسئول: سهیلا قسامی پور

نشانی: استادیار گروه شیمی، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

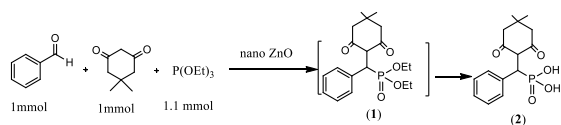
تلفن: ۰۷۱۲۸۲۵۵۴۷۴

پست الکترونیکی: soheilaghassamipour@miau.ac.ir

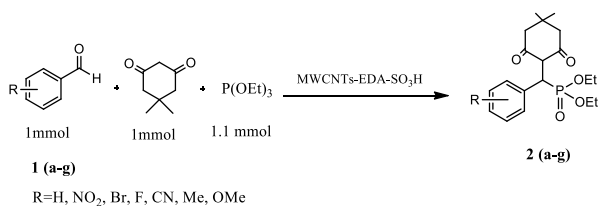
هگزان نرمال جداسازی می شود. نانوکاتالیست روی صافی نیز بعد از چند بار شستشو با آب مقطر و خشک شدن در آن برای استفاده مجدد کنار گذاشته می شود.

### نتایج و بحث:

در این مقاله واکنش بین آلدهیدهای آروماتیک، دیمیدون و تری اتیل فسفیت در حضور نانوکاتالیست اسیدی مورد بررسی قرار گرفته و محصولات واکنش از خانواده فسفونات ها سنتز، جداسازی و شناسایی شده است. در بررسی های اخیر در زمینه تهیه مشتقات فسفردار با استفاده از نانو اکسید روی به عنوان کاتالیست محصولات جداسازی شده حاصل هیدرولیز گروه استری فسفونات حدواسط و تشکیل فسفونیک اسیدهای مربوطه بودند (شکل ۲) (۱۷).

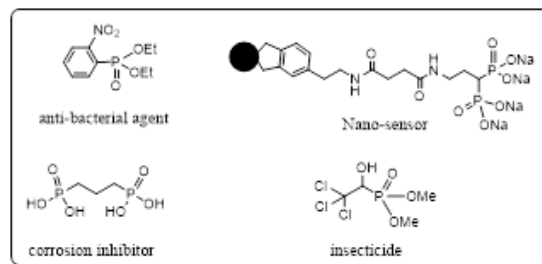


**شکل ۲. سنتز فسفونیک اسیدها در حضور نانو اکسید روی**  
بنابراین تصمیم گرفته شد که همین واکنش در حضور یک نانوکاتالیست اسیدی نیز انجام شده و نتایج مورد مقایسه و ارزیابی قرار گیرد (شکل ۳).



**شکل ۳. سنتز مشتقات فسفونیک اسید در حضور نانوتیوب های کربنی اسیدی**

با توجه به عملکرد بسیار خوب نانوتیوب اصلاح شده در کارهای تحقیقاتی مشابه، از این کاتالیست ناهمگن در این سنتز استفاده شد. این نانوکاتالیست در جداسازی رنگ متیلن بلو از آب های آلوده [۱۵] و سنتز مشتقات باربیتوریک اسیدی حاوی گروه فسفونات [۱۸] استفاده شده است. به منظور بهینه کردن شرایط واکنش از ۴-نیتروبنزآلدهید به عنوان آلدهید آروماتیک حاوی گروه کربونیل فعال استفاده شد. این آلدهید در مجاورت دیمیدون به عنوان دی کتون حاوی هیدروژن آلفا و تری اتیل فسفیت به عنوان نوکلئوفیل فسفره کننده قرار داده شد و تاثیر عواملی مثل درجه حرارت، نوع حلال، مقدار استوکیومتری مواد شرکت کننده در واکنش مورد بررسی قرار گرفت. این نتایج در جدول ۱ خلاصه شده است.



شکل ۱- فسفونات ها و کاربردهای آنها

به همین دلیل تیم تحقیقاتی ما قسمتی از تحقیقات خود را بر روی ساخت مشتقات جدید حاوی فسفر و کاربرد آنها در زمینه های مختلف گذاشته است که نمونه ای از آن سنتز مشتقات جدیدی است که در این مقاله ارائه شده است.

### مواد و روش ها

کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده محصول شرکت مرک می باشد. کربن نانوتیوب اولیه شرکت تحقیقات صنعتی در تهران تهیه شده و دارای مشخصات ذیل می باشد: قطر داخلی ۳/۸ نانومتر، قطر خارجی ۱۰ تا ۳۰ نانومتر، طول ۱۰ میکرومتر، خلوص ۹۹ درصد، سطح ویژه ۲۷۰ مترمربع بر گرم و هدایت گرمایی ۱۱۵۰۰ Wm<sup>-1</sup>k<sup>-1</sup>. کربن نانوتیوب اصلاح شده نیز با استفاده از روش ارائه شده در مقاله قبلی در طی سه مرحله تهیه و سنتز شد (۱۵). طیف رزونانس مغناطیس توسط دستگاه Ultra shield Bruker 400 گرفته شده و نقطه ذوب در دستگاه Büchi-545 اندازه گیری شده است. آنالیز عنصری نیز در دستگاه vario EL automated analyzer, model 11086109 ثبت شده است.

**سنتز کربن نانوتیوب چند دیواره حاوی گروه سولفامیک اسید**  
ابتدا ۰/۱ گرم نانوتیوب حاوی گروه آمینی [۱۶] را در ۵۰ میلی لیتر هگزان نرمال حل کرده و سپس با قرار دادن طرف حاوی ماده در حمام یخ، ۵۰ میلی ایتر کلروسولفونیک اسید رقیق شده را به صورت قطره قطره و در بازه زمانی ۱۲ ساعت از طریق قیق قطره ای به ظرف حاوی نانوتیوب منتقل می کنیم و اجازه می دهیم که مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق به هم بخورد تا واکنش بین گروه آمینی و اسیدی کامل شود. محصول مورد نظر از طریق تقطیر جداسازی شده و در آن خلا تحت ومای ۸۰ درجه سانتی گراد خشک می شود.

#### سنتز مشتقات آلی فسفونات

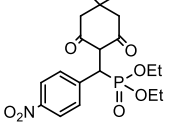
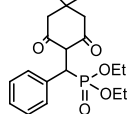
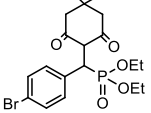
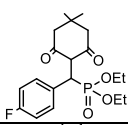
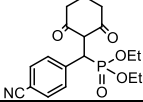
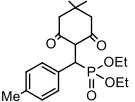
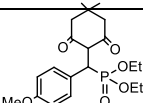
۰/۵ گرم نانوتیوب سنتزی را در لوله بازروانی حاوی ۱ مول آلدهید، ۱ مول دیمیدون و ۱/۱ مول تری اتیل فسفیت و ۳ میلی لیتر اتانول خالص می افزایشیم. مخلوط واکنش در نقطه جوش اتانول (۷۸ درجه سانتی گراد) بازروانی شده و بعد از گذشت زمان مناسب محصول مورد نظر تشکیل می شود. پیشرفت واکنش از طریق کروماتوگرافی لایه نازک دنبال می شود. نسبت حلال کروماتوگرافی ۵ به ۱ از حلال های هگزان نرمال و اتیل استات می باشد. بعد از کامل شدن واکنش، مخلوط سانتریفیوژ و فیلتر می شود. محصول مطلوب و خالص سازی از محلول فیلتر شده توسط کروماتوگرافی ستونی با حلال های اتیل استات و

جدول (۱) - بهینه سازی شرایط واکنش

ردیف	حلال	مقدار کاتالیست (گرم)	دما (درجه سانتی گراد)	زمان (ساعت)	بازده فراورده (%)
۱	بدون حلال	۱	۱۰۰	۲۴	واکنش نمی دهد
۲	دی کلرومتان	۱	بازروانی	۱	۸۰
۳	دی کلرومتان	۱	دمای اتاق	۲۴	۸۰
۴	تولون	۱	بازروانی	۱	۸۰
۵	تولون	۱	بازروانی	۲۴	۳۰ <sup>۱</sup>
۶	دی متیل سولفو کسید	۱	بازروانی	۲۴	۲۰
۷	دی متیل سولفو کسید	۱	دمای اتاق	۲۴	واکنش نمی دهد
۸	استونیتریل	۱	بازروانی	۲۴	۵۵
۹	استونیتریل	۱	دمای اتاق	۲۴	مقدار کم محصول
۱۰	۱- بوتانول	۱	بازروانی	۳	۳۸ <sup>۱</sup>
۱۱	۱- بوتانول	۱	دمای اتاق	۲۴	واکنش نمی دهد
۱۲	۱- پروپانول	۱	بازروانی	۲	۵۸ <sup>۱</sup>
۱۳	۱- پروپانول	۱	دمای اتاق	۲۴	مقدار کم محصول
۱۴	آب	۱	بازروانی	۲۴	واکنش نمی دهد
۱۵	اتانول	۱	بازروانی	۲	۹۸
۱۶	اتانول	۱	دمای اتاق	۲۴	۸۵
۱۷	اتانول	۰/۸	بازروانی	۲	۹۷
۱۸	اتانول	۰/۵	بازروانی	۲	۹۸
۱۹	اتانول	۰/۲	بازروانی	۲	۸۵

۱:  $\alpha$ -هیدروکسی فسفونات ها به عنوان محصول اصلی واکنش تشکیل شدند.

جدول ۲ - سنتز مشتقات مختلف فسفونات در حضور نانوکاتالیست اسیدی

ردیف	آلدهید	Phosphonates 2(a-g)	زمان (ساعت)	بازده فراورده (%)
۱	۴- نیترو بنزالدهید		۲	۹۸
۲	بنزالدهید		۱/۵	۸۹
۳	۴- برموبنزالدهید		۱	۹۳
۴	۴- فلورونرو بنزالدهید		۲	۷۸
۵	۴- سیانوبنزالدهید		۱/۵	۹۰
۶	۴- متیل بنزالدهید		۱/۵	۸۵
۷	۴- متوکسی بنزالدهید		۱/۵	۹۰

18.4 (2-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 27.9 (2-CH<sub>3</sub>), 28.3 (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.9 (2-CH<sub>3</sub>), 28.3 (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 38.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub>=104 Hz, -CH-PO-), 39.0 (2-CH<sub>2</sub>-CO-), 40.1 (-CO-CH-CO-), 55.8 (2-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 119.4, 132.1, 133.9, 136.9, 158.8 (C=O), 160.1 (C=O). <sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm, 85% aqueous H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> as external reference): -19.45.

دی اتیل ((۴-بروموفنیل) متیل-۶،۲-دی اکسوسیکلوهگزیل)

**(2c) متیل فسفونات**

Anal. Calc. for C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>BrO<sub>5</sub>P (444.07): C, 51.25; H, 5.89 %. Found: C, 51.11; H, 5.92 %. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm): 1.10 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.24-1.27 (t, J=7.0 Hz, 6H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.14-2.25 (AB q, J<sub>1</sub>=J<sub>2</sub>=16.4 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.21-4.23 (q, J= 7.0 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.69 (s, 1H, -CO-CH-CO), 5.52-5.54 (d, J= 8.9 Hz, 1H, -CH-PO-), 7.15-7.18 (m, 2H, arom.), 7.31-7.34 (m, 2H, arom.). <sup>13</sup>C-NMR (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm): 16.3 (2-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 27.3 (2-CH<sub>3</sub>), 31.1 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub>=44.0 Hz, -CH-PO-), 46.3 (-CH<sub>2</sub>-CO-), 47.0 (-CO-CH-CO-), 55.1 (2-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 120.6, 121.7, 131.6, 133.7, 150.5, 169.3 (C=O), 170.4 (C=O). <sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm, 85% aqueous H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> as external reference): -19.06.

دی اتیل ((۴-سیانو-۴،۴-متیل-۶،۲-دی اکسوسیکلوهگزیل)/۴-

**(2d) فلوتوروفنیل(متیل)فسفونات**

Anal. Calc. for C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>FO<sub>5</sub>P (384.15): C, 59.37; H, 6.82 %. Found: C, 60.02; H, 6.87 %. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm): 0.93 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.35-1.44 (m, 6H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.142.45 (AB q, J<sub>1</sub>=J<sub>2</sub>=35.64 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.87-3.92 (q, J=7.04 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.72 (s, 1H, CO-CH-CO-), 5.36 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub>=10.92 Hz, 1H, -CH-PO-), 6.86-6.89 (m, 2H, arom.), 7.10-7.23 (m, 1H, arom.), 7.23-7.34 (m, 1H, arom.). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ/ppm): 17.5 (2-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 27.7 (2-CH<sub>3</sub>), 28.5 (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 36.6 (-CH-PO-), 47.0 (-CH<sub>2</sub>-CO-), 48.4 (-CO-CH-CO-), 54.4 (2-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 122.0, 128.4, 132.8, 149.4, 159.6 (C=O), 161.2 (C=O). <sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm, 85% aqueous H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> as external reference): -19.97.

دی اتیل ((۴-سیانو-۴،۴-متیل-۶،۲-دی اکسوسیکلوهگزیل)/متیل-۶،۲-دی

**(2e) اکسوسیکلوهگزیل(متیل)فسفونات**

Anal. Calc. for C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>NO<sub>5</sub>P (391.15): C, 61.37; H, 6.70 %. Found: C, 61.32; H, 6.73 %. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm): 0.92 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.43-1.46 (t, J=6.2 Hz, 6H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.17-2.41 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.09-4.14 (q, J= 7.0 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.20-4.23 (t, J=6.2 Hz, 1H, CO-CH-CO), 5.51-5.54 (d, J= 10.8 Hz, 1H, -CH-PO-), 7.06-7.07(d, J=2.5 Hz, 1H, arom.), 7.08-7.09 (d, J=2.5 Hz, 1H, arom.), 7.11-7.12 (d, J=2.5 Hz, 1H, arom.), 7.13-7.14 (d, J=2.5 Hz, 1H, arom.). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm): 18.7 (2-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 27.0 (2-CH<sub>3</sub>), 29.7 (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.2 (-CH-PO-), 38.0 (-CH<sub>2</sub>-CO-), 43.7 (-CO-CH-CO-), 56.0 (2-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 115.9 (-CN), 124.5, 127.1, 128.8, 129.5, 132.4, 148.7 (C=O), 150.0 (C=O). <sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm,

با توجه به نتایج به دست آمده بهترین شرایط برای این واکنش مربوط به ردیف ۱۸ جدول شامل استفاده از حلال اتانول در حال بازورانی و نسبت ۵/۰ گرم کاتالیست در مقابل یک مول از مواد شرکت کننده در واکنش و جداسازی محصول با بازده ۹۸ درصد می باشد. محصول تشکیل شده جداسازی و به منظور تایید ساختار طیف نگاری و آنالیز عنصری شد. در جدول مربوطه در قسمت بازده حرف b نشانگر تشکیل فسفونیک اسید به عنوان محصول اصلی واکنش می باشد. بعد از شناسایی و تایید محصول مطلوب، به منظور عمومیت پذیری واکنش و امکان تشکیل محصولات با سایر مشتقات آلدهیدی حاوی گروههای کهنده و دهنده الکترون، واکنش بر روی تعدادی از آلدهیدهای آروماتیک انجام شد. نتایج در جدول ۲ گزارش شده است.

همان طور که ملاحظه می شود به دلیل فعالیت کاتالیستی بالای نانوتیوب، تمامی واکنش ها با سرعت مطلوب و بین بازه زمانی ۱ تا ۲ ساعت انجام شده است و تاثیر استخلاف روی حلقه آروماتیک چندان روی سرعت واکنش تاثیرگذار نبوده است. در ردیف ۴ ترکیب حاوی فلوتور واکنش را به طور کامل پیش نمی برد. استفاده از مقادیر بیشتر کاتالیست تاثیر چندان در پیشبرد واکنش نداشته است. در همه موارد نسبت تری اتیل فسفیت مصرفی کمی بیشتر از یکمول استفاده شده است. زیرا این ترکیب به مرور زمان هیدرولیز شده و تبدیل به فسفریک اسید می شود و کم بودن نسبت استوکیومتری از آن می تواند مانع از کامل شدن واکنش شود.

در ادامه نتایج طیف سنجی و آنالیز عنصری محصولات ارائه شده است.

دی اتیل ((۴-۴،۴-متیل-۶،۲-دی اکسوسیکلوهگزیل)/۴-

**(2a) نیتروفنیل(متیل)فسفونات**

Anal. Calc. for C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>NO<sub>7</sub>P (411.14): C, 55.47; H, 6.37; N, 3.40 %. Found: C, 55.53; H, 6.34; N, 3.38 %. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm): 1.11 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.25-1.29 (t, J=7.1 Hz, 6H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.14-2.27 (AB q, J<sub>1</sub>=J<sub>2</sub>=16.4 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.11-4.12 (q, J=7.1 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.82 (s, 1H, -CO-CH-CO), 5.70-5.73 (d, J=11.3 Hz, 1H, -CH-PO-), 7.46-7.48 (dd, J<sub>1</sub>=J<sub>2</sub>=2.0 Hz, 2H, arom.), 8.08-8.10 (dd, J<sub>1</sub>=J<sub>2</sub>=2.0 Hz, 2H, arom.). <sup>13</sup>C-NMR (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm): 16.1 (2-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 27.3 (2-CH<sub>3</sub>), 29.6 (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub>=101 Hz, -CH-PO-), 45.3 (-CH<sub>2</sub>-CO-), 46.1 (-CO-CH-CO-), 55.6 (2-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 123.9, 126.1, 137.4, 143.2, 154.41, 166.6 (C=O), 167.1 (C=O). <sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm, 85% aqueous H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> as external reference): -18.54.

دی اتیل ((۴-۴،۴-متیل-۶،۲-دی اکسوسیکلوهگزیل) (فنیل)متیل

**(2b) فسفونات**

Anal. Calc. for C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>O<sub>5</sub>P (366.16): C, 62.28; H, 7.43 %. Found: C, 62.34; H, 7.45 %. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm): 1.07 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.33-1.36 (t, J=7.0 Hz, 6H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.27-2.36 (AB q, J<sub>1</sub>=J<sub>2</sub>=23.52 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.89-3.91 (q, J=7.0 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.27 (s, 1H, -CO-CH-CO-), 5.34-5.37 (d, J= 11.3 Hz, 1H, -CH-PO-), 7.27-7.54 (m, 5H, arom.). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ/ppm):



## مشارکت نویسندگان

طراحی و ایده پردازی، روش شناسی و تحلیل داده ها: و نگارش نهایی:

سهیلا قسامی پور

## تعارض منافع

بنابر اظهار نویسندگان مقاله حاضر فاقد هرگونه تعارض منافع بوده است.

## ملاحظات اخلاقی

### پیروی از اصول اخلاق پژوهش

در مطالعه حاضر، فرم های رضایت نامه آگاهانه توسط تمامی آزمودنی ها تکمیل شد.

## تشکر و قدردانی

نویسنده از معاونت پژوهشی دانشگاه مرودشت به خاطر حمایت در انجام کار تحقیقاتی حاضر تشکر و قدردانی می کند.

85% aqueous H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> as external reference): -19.60.

دی اتیل (۴،۴-دی متیل-۲،۶-دی اکسوسیکلوهگزیل) پارا-

(تولیل)متیل فسفونات (2f)

Anal. Calc. for C<sub>20</sub>H<sub>29</sub>O<sub>5</sub>P (380.18): C, 63.15; H, 7.68 %. Found: C, 63.14; H, 7.70 %. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm): 0.98 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.21-1.28 (m, 6H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.132.23 (AB q, J<sub>1</sub>=J<sub>2</sub>=16.3 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.24 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-Ar), 4.16-4.21(q, J=7.2 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.7 (s, 1H, -CO-CH-CO), 5.42-5.45 (d, J= 10.0 Hz, 1H, -CH-PO-), 7.00-7.02 (d, J=7.8 Hz, 2H, arom.), 7.15-7.17 (d, J=8.0 Hz, 2H, arom.). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ/ppm): 16.0 (2-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 18.5 (-CH<sub>3</sub>-Ph), 27.7 (2-CH<sub>3</sub>), 27.8 (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub>=107 Hz, -CH-PO-), 35.3 (-CH<sub>2</sub>-CO-), 45.4 (-CO-CH-CO-), 46.0 (-CO-CH-CO-), 54.3 (2-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 118.9, 130.6, 132.1, 148.6, 149.8, 154.0, 166.7 (C=O), 167.2 (C=O). <sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm, 85% aqueous H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> as external reference): -19.72.

دی اتیل (۴،۴-دی متیل-۲،۶-دی اکسوسیکلوهگزیل) (۴-متوکسی

فنیل)متیل فسفونات (2g)

Anal. Calc. for C<sub>20</sub>H<sub>29</sub>O<sub>6</sub>P (396.17): C, 60.60; H, 7.37 %. Found: C, 60.58; H, 7.39 %. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm): 1.07 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.59-1.63 (t, J=7.5 Hz, 6H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.30-2.36 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.73 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 4.19-4.25 (q, J=7.5 Hz, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.75 (s, 1H, -CO-CH-CO-), 5.34-5.37 (d, J= 9.0 Hz, 1H, -CH-PO-), 7.11 (m, 2H, arom.), 7.13 (m, 2H, arom.). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ/ppm): 17.9 (2-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 27.3 (2-CH<sub>3</sub>), 28.0 (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 38.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub>=121 Hz, -CH-PO-), 46.4 (-CH<sub>2</sub>-CO-), 47.6 (-CO-CH-CO-), 52.2 (-OCH<sub>3</sub>), 55.6 (2-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 113.8, 125.1, 137.3, 155.7, 160.7, 162.5 (C=O), 163.4 (C=O). <sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm, 85% aqueous H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> as external reference): -19.94.

در پایان به منظور بررسی حفظ فعالیت کاتالیستی نانوکاتالیست استفاده شده واکنش تهیه مشتق نیترو با کاتالیست بازیابی شده تکرار شد و مشخص شد که کاتالیست قابلیت ۴ بار استفاده مجدد را دارد ولی هر بار به دلیل چسبیدن مقداری از کاتالیست به ظروف در هنگام شستشو مقدار آن کم و فعالیت کاتالیست نیز کم خواهد شد.

## نتیجه گیری

در این کار تحقیقاتی دسته ای از مشتقات جدید فسفونیک اسید با استفاده از آلدهیدهای آروماتیک مختلف سنتز، جداسازی و شناسایی شد. استفاده از نانوتیوب کربنی حاوی استخلاف سولفونیک اسیدی با افزایش فعالیت گروه کربونیل و نزدیک سازی احتمالی مواد شرکت کننده در واکنش باعث افزایش سرعت واکنش شد. مشخص شد که حضور کاتالیست اسیدی از هیدرولیز استر فسفره در محیط واکنش جلوگیری کرده و واکنش در مرحله تشکیل استر متوقف می شود و به اسید مربوطه تبدیل نمی شود. استفاده از این کاتالیست نسبت به همتهای اسیدی دیگر به دلیل ناهمگن بودن، جداسازی آسان و قابلیت بازیافت و استفاده مجدد مطلوب می باشد.



## References

- Ijima S. [Helical microtubules of graphitic carbon](#). Nature, 1991; 354, 56-58. doi.org/10.1038/354056a0.
- Gullapalli S, Wong MS. [Nanotechnology: A Guide to Nano-objects](#). Chem. Eng. Prog. 2011; 107, 28-32. Doi. 10.1039/C1JM10712G.
- Bandaru PR, [Electrical properties and applications of carbon nanotube structures](#). Nanosci, J. Nanotechnol. 2007; 7, 1-29. doi:10.1166/jnn.
- Bekyarova E, Ni Y, Malarkey EB, Montana V, McWilliams JL, Haddon RC, Parpura V. [Applications of carbon nanotubes in biotechnology and biomedicine](#). Biomed J. Nanotechnol. 2005; 1(1), 3-17. doi: 10.1166/jbn.2005.004
- Moussavi P, Emamjomeh MM. [Efficiency of multi-walled carbon nanotubes for removal of 2-naphthol orange dye from aqueous solutions](#). J. Qazvin. Univ. Med. Sci. 2014; 18, 37-44.
- Wu CH. [Preparation of ceramic-corrosion-cell fillers and application for cyclohexanone industry wastewater treatment in electro bath reactor](#). J. Hazard. Mater. 2006; 144, 93-100. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.09.083.
- Machado FM, Bergmann CP, Fernandes TH, Lima EC, Royer B, Calvete T, Fagan SB. [Adsorption of reactive Red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon](#). J. Hazard. Mater. 2011; 192, 1122-1131. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.06.020.
- Qu S, Huang F, Yu S, Chen G, Kong J. [Magnetic removal of dyes from aqueous solution using multi-walled carbon nanotubes filled with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles](#). J. Hazard. Mater. 2008; 160, 643-647. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.037.
- Kuo CY. [Prevenient dye-degradation mechanisms using UV/TiO<sub>2</sub>/carbon nanotubes process](#). J. Hazard. Mater. 2009; 163, 239-244. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.083.
- Moradi L, Najafi GR, Saeidiroshan H. [New method for preparation of MWCNT-SO<sub>3</sub>H as an efficient and reusable catalyst for the solvent-free synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2\(1H\)-ones/thiones](#). Iran. J. Catal. 2015, 5, 357-364.
- Melnikov H. Khimia i Technologia Pestitsidov, Chemistry: Moskva, Russia, 1974, p. 766-767.
- Fest C, Schmidt K. The Chemistry of Organophosphorus Pesticides, Springer: Berlin, 1973; pp. 339.
- Hong S, Chang K, Ku B, Oh DY. [New synthesis of β-keto phosphonates](#). Tetrahedron Lett. 1989, 30, 3307-3308. doi.org/10.1016/S0040-4039(00)99228-1.
- (a) Zhong Z, Li P, Xing R, Chen X, Liu S. [Preparation, characterization and antifungal properties of 2-\(α-arylamino phosphonate\)-chitosan](#). Int. J. Biol. Macromol. 2009, 45, 255-259. doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2009.05.011.  
(b) Cui P, McCalmont WF, Tomsig JL, Lynch KR, Macdonald TL. [α-and β-Substituted phosphonate analogs of LPA as autotaxin inhibitors](#). Bioorg. Med. Chem. 2008, 16, 2212-2225. doi.org/10.1016/j.bmc.2007.11.078.
- Ghassamipour S, Rostapour N. [Multi-walled carbon nanotube-CO-NH \(CH<sub>2</sub>\)<sub>2</sub>NH-SO<sub>3</sub>H: a new adsorbent for removal of Methylene Blue from aqueous media](#). Anal. Bioanal. Chem. research, 2017, 4 (2), 201-211. doi.org/10.22036/abcr.2017.70146.1128.

16. Zang Z, Hu Z, Li Z, He Q, Chang X. [Synthesis, characterization and application of ethylenediamine-modified multiwalled carbon nanotubes for selective solid-phase extraction and preconcentration of metal ions](#) J. Hazard. Mater., 2009; 172, 958-963. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.078.
17. Shaabani Y, Ghassamipour S. [Design and synthesis of novel  \$\alpha\$ -substituted phosphonic acids catalyzed by Nano zinc oxide](#). Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem. 2016, 191, 898-903. doi.org/10.1080/10426507.2015.1114942.
18. Ghasamipour S, Homayoun F. A [domino Knoevenagel-phospha-Michael reaction: one-pot synthesis of novel organophosphonates in the presence of multi-walled carbon nanotube-CO-NH\(CH<sub>2</sub>\)<sub>2</sub>NH-SO<sub>3</sub>H as catalyst](#). Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 2018; 475-480, doi.org/10.1080/10426507.2018.1452230.