

سنتز ۲- فسفونوبیوتین-۱ و ۲- تری کربوکسیلیک اسید

محمد کاملی، نادر غلامی و (*) محمد علی بیگدلی
پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی
(*) دانشگاه تربیت معلم تهران، دانشکده شیمی

چکیده

۲- فسفونوبیوتین-۱ و ۲- تری کربوکسیلیک اسید (PBTC) از خانواده فسفونات ها می باشد که در سیستم های آبی خنک کننده به عنوان بازدارنده خوردگی و رسوب استفاده می شود. فسفونات ها ترکیب های آلی فسفرداری هستند که در آنها کربن به فسفر و فسفر به اکسیژن اتصال دارد. این ترکیب دارای کاربردها و ویژگی هایی است که برخی از آنها عبارتند از: بازدارنده رسوب کربنات کلسیم، بازدارنده رسوب سولفات کلسیم، بازدارنده خوردگی در استیل کم آلیاژی، عملکرد بسیار خوب در آبهای با سختی و قلیائیت بالا، مقاومت عالی در برابر کلر و سایر عوامل اکسیدان استفاده در شوینده ها و عوامل پاک کننده و پایدارکننده مواد سفیدکننده. برای سنتز این ماده از دی متیل هیدروژن فسفیت (DMHP)^۱، دی متیل مالئات (DMM)^۲ و متیل آکریلات استفاده و با راندمان ۸۶/۵ درصد تهیه شد.

Synthesis of 2-Phosphonobutane-1, 2, 4-Tricarboxylic Acid

M. Kameli, N. Gholami and (*) M. A. Bigdeli
Research Institute of Petroleum Industry
P.O.Box: 18745-4193, Tehran, Iran
(*) Faculty of Chemistry, Teacher Training University of Tehran

ABSTRACT

2-Phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid is (PBTC) a member of phosphonate family, and used as corrosion and scale inhibitor in cooling water systems. Phosphonocarboxylates as a member of organophosphorus compounds have C-P and P-O bonds in their structures. PBTC is mainly used as carbonate scale inhibitor (CaCO₃), sulphate scale inhibitor (CaSO₄), corrosion inhibitor of low alloyed steel, effective and well applicable in alkaline hard-waters, excellent and resistance against chlorine, usable in detergents and cleaning agents and also a unique stabilizer of bleaching substances. In the present work PBTC is synthesized using dimethyl hydrogen phosphite, dimethyl maleate and methyl acrylate, overall yielding 86.5% product.

۱) 2-Phosphonobutane-1,2,4-Tricarboxylic Acid

۲) Dimethyl Hydrogen Phosphite

۳) Dimethyl Maleate

مقدمه

نمودار ۱ چگونگی افزایش رسوب دهی کلسیم پلی الکترولیت را بر حسب افزایش نسبت مولی پلی الکترولیت به کلسیم مازاد نشان می دهد.

کاربردهای PBTC

ترکیب فوق از فسفونات های صنعتی پر مصرف است و دارای کاربردهای گسترده ای می باشد که مهمترین آنها عبارتند از:

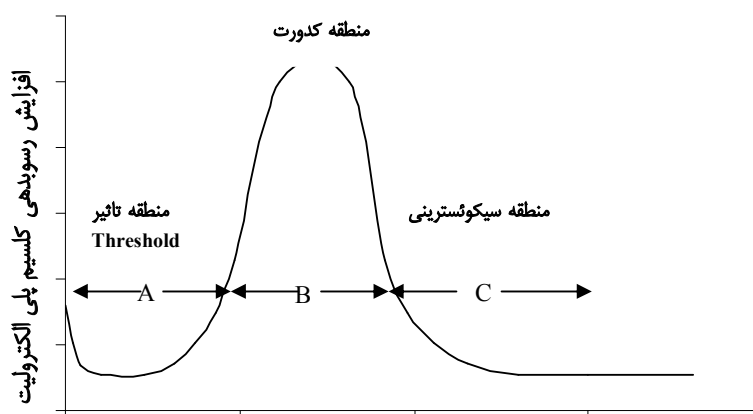
الف) کاربردهای عمومی

- ۱- بازدارنده رسوب کربنات کلسیم ۲- بازدارنده رسوب سولفات کلسیم ۳- بازدارنده خوردگی در کربن استیل ۴- در شوینده ها و عوامل پاک کننده ۵- بازدارنده رسوب سیلیس و سیلیکات در سیستمهای آبی خنک کننده و بویلرها [۸-۱].

ب) کاربردهای ویژه

- ۱- به عنوان بازدارنده انتخابی به منظور جلوگیری از رسوب اکسید آهن بر روی دیواره کوره در فرایند کلسیناسیون سنگ معدن آهن [۹].
- ۲- در خمیر کاغذ و در فرایند تولید آن [۱۰].
- ۳- کند کننده سرعت سفت شدن سیمان (Cement Retarder) و به خصوص سیمان دارای Al_2O_3 بالا [۱۱].

فسفونات ها ترکیب های آلی فسفرداری هستند که رفتاری مشابه با پلی فسفات ها دارند با این تفاوت که خاصیت بازدارندگی پلی فسفات ها از فسفونات ها بیشتر است. حال آنکه خاصیت کنترل رسوب این بازدارنده ها از پلی فسفات ها بیشتر است. فسفونات ها و به ویژه PBTC همانند پلی فسفات ها به راحتی هیدرولیز نمی شوند و علت آن نیز وجود پیوندهای قوی بین P-C می باشد. ولی در پلی فسفات ها پیوندهای ضعیف P-O-P وجود دارد. برخی فسفونات ها برای کنترل رسوب های فلزات سنگینی مثل آهن، مس و روی نیز بسیار مفید می باشند. مکانیسم کنترل آنها بر روی چنین موادی سیکوئسترنی است و در بسیاری موارد قویتر از کیلیت هاست. اما با این حال ثابت تعادل کمپلکس های آنها با کلسیم و منیزیم کمتر از کیلیت ها می باشند. البته مکانیسم بازدارندگی از رسوبات کلسیم و منیزیم بر مبنای Sub-Stoichiometric Complexation یا Threshold می باشد بر این اساس مثلاً " یک مول AMP (آمینو فسفونیک اسید) می تواند ۱۰۰۰۰ مول $CaSO_4$ را از تشکیل رسوب باز دارد یا به عبارت دیگر ۲ppm AMP می تواند ۶۵۰۰ppm محلول فوق اشباع سولفات کلسیم $(CaCl_2+Na_2SO_4)$ را از رسوب دهی برای مدت ۷ روز جلوگیری کند در حالی که حلالیت $CaSO_4$ ۲۱۰۰ppm می باشد البته نسبت مولی AMP به Ca برای تشکیل کمپلکس ۱:۲ است.



افزایش نسبت مولی پلی الکترولیت به کلسیم

امتیازات مصرف PBTC نسبت به سایر فسفونات ها

مقاومت عالی در برابر سدیم هیپوکلریت و گاز کلر و فرمولاسیون های هالوژن دار، عملکرد بسیار خوب در آبهای با سختی و قلیائیت بالا، پایداری حرارتی عالی و تقویت کننده خاصیت متفرق کنندگی پلیمرهای محلول در آب [۱۲].

خواص عمومی PBTC

این ماده، مایعی است به رنگ زرد شفاف که معمولاً به فرم محلول ۵۰ درصد وزنی تهیه می شود و دارای مشخصاتی از قبیل چگالی $1.270/1.3 \text{ gr/cm}^3$ ، جرم مولکولی $270/13$ ، نقطه انجماد 15°C - (5°F) می باشد. PBTC به هر نسبتی در آب قابل انحلال است و در محدوده pH بین ۷ تا ۹ نمک تتراسدیم آن قابل تهیه می باشد.

مقادیر pK_a های آن عبارتند از: $pK_4 = -6/8$, $pK_5 = -10/8$, $pK_1 = -1/8$, $pK_2 = -4$, $pK_3 = -4/9$,

روشهای تهیه PBTC

به طور کلی چند روش برای تهیه PBTC گزارش شده است که شرح آنها در زیر آمده است:

روش اول: در یک روش پیوسته، یک مول DMHP و $1/0.5$ مول DMM (یا DMF) در حضور سدیم متوکسید همراه با سرد کردن به مدت ۲۲۰ دقیقه واکنش می کنند سپس $1/0.5$ مول متیل آکریلات در حضور سدیم متوکسید به آن اضافه می شود تا $3/5$ ساعت با هم واکنش کنند. در نهایت استر مذکور هیدرولیز می شود تا محصول به دست آید [۱۳].

روش دوم: یک مول تترا متیل فسفونوسوکسینات و یک مول متیل آکریلات در حضور سدیم متیلات همراه با سرد کردن به مدت ۱۵ دقیقه با هم واکنش می کند. سپس به کمک اسید کلریدریک ۲۲٪ هیدرولیز می شود و توسط روتاری تغلیظ می شود و محصول به دست می آید [۱۴].

روش سوم: در یک روش پیوسته، یک مول DMHP و $1/0.4$ مول مالئیک اسید دی متیل استر در حضور سدیم متوکسید و با سردسازی مخلوط واکنش با هم به مدت سه ساعت واکنش می دهند در مرحله بعد $1/0.2$ مول متیل آکریلات در حضور سدیم

متوکسید در حالی که ظرف واکنش در حال سرد کردن است به آن اضافه تا به مدت سه ساعت با هم واکنش کنند. در نهایت این استر خام هیدرولیز می شود تا محصول به دست آید [۱۴].

روش چهارم: در یک روش پیوسته، یک مول DMHP با $1/2 - 0/8$ مول DMM (یا DMF) در حضور سدیم متوکسید واکنش می کند سپس به مدت ۱۰ تا ۶۰ دقیقه در دمای 160°C - 140°C حرارت داده می شود و در ادامه تا دمای 20°C - 4°C خنک می شود سپس $1/2 - 0/6$ مول متیل آکریلات در حضور سدیم متوکسید اضافه می شود و به مدت ۶ تا ۱۰ ساعت در دمای 20°C - 4°C به هم زده می شود و در ادامه با هیدرولیز استر، محصول به دست می آید [۱۵ و ۱۶].

روش پنجم: در یک روش پیوسته، یک مول DMHP در حضور $1/0.4$ مول مالئیک اسید دی متیل استر در حضور سدیم متوکسید همراه با سرد سازی مخلوط واکنش می کنند در ادامه $1/0.2$ مول آکریلو نیتریل در دمای 30°C در حضور سدیم متوکسید اضافه می شود و در نهایت استر حاصل هیدرولیز می شود تا محصول به دست آید [۱۷].

روش ششم: یک مول فسفونو سوکسینیک اسید تترا متیل استر و یک مول متیل آکریلات در مدت ۷۰ دقیقه همراه با سرد کردن و هم زدن در حضور $0/15$ مول سدیم متوکسید در 50 میلی لیتر متانول اضافه می شود. سپس با 100 میلی لیتر اسید کلریدریک رقیق به مدت ۱۸ ساعت هیدرولیز می شود. در ادامه متانول به کمک تقطیر خارج می شود و محصول مورد نظر به دست می آید [۱۷].

روش هفتم: در یک روش پیوسته، DMHP در حضور مالئیک اسید دی متیل استر (یا فوماریک اسید دی متیل استر) در حضور سدیم متوکسید همراه با سرد سازی مخلوط واکنش می کنند در ادامه آکریلو نیتریل در حضور سدیم متوکسید اضافه می شود. و در نهایت استر حاصل با اسید کلریدریک هیدرولیز شده تا محصول نهایی به دست آید [۱۸].

بخش تجربی

۱- مواد

۱) Dimethyl Fumarate

متیل آکریلات، DMHP و DMM با درجه خلوص آزمایشگاهی

از شرکت MERCK

۲- دستگاه

دستگاه ^{31}P NMR مارک BRUKER مدل DRX500
AVANCE

تهیه PBTC

روشهای ارائه شده صنعتی در سنتز PBTC تا حد بسیار زیادی با هم مشابه هستند با این تفاوت که در مرحله دوم بعضی واکنشها از متیل آکریلات و در بعضی دیگر از آکریلونیتریل استفاده شده است که از نظر روند واکنش تفاوتی را ایجاد نمی کنند و در اینجا از متیل آکریلات استفاده شده است. این سنتز در زیر بیان می شود.

مقدار ۲۲ گرم (۱۹۹ میلی مول) DMHP با ۳۰ گرم (۲۰۸ میلی مول) DMM در حضور سدیم متوکسید ۲۵٪ همراه با سردسازی مخلوط شدند. سپس در دمای $140-160^{\circ}\text{C}$ به مدت یک ساعت واکنش داده شدند و پس از آن در دمای 20°C مخلوط واکنش سرد شد. در ادامه مقدار ۸/۷۸ گرم (۲۰۴ میلی مول) متیل آکریلات در حضور سدیم متوکسید ۲۵٪ اضافه شد و به مدت ۱۰ ساعت به هم زده شد پس از این مدت مخلوط واکنش به نسبت ۴ برابر مخلوط واکنش با محلول ۲۲٪ هیدرو کلریک اسید هیدرولیز شد و محصول به دست آمد.

روش و شرایط تهیه سدیم متوکسید

در یک بالن ته گرد و خشک که مجهز به کندانسور است مقدار لازم سدیم فلزی ریخته و سپس بالن در حمام یخ، خنک و به

آرامی متانول افزوده شد. پس از اتمام افزایش و کم شدن شدت واکنش، بالن از حمام یخ خارج شد تا فرصت کافی برای تکمیل واکنش باقیمانده احتمالی سدیم فراهم شد. اگر همچنان مقادیر ناچیزی از سدیم باقی بماند، بالن روی حمام آب، گرم می شود تا سدیم متوکسید به دست آید.

نتایج و بحث

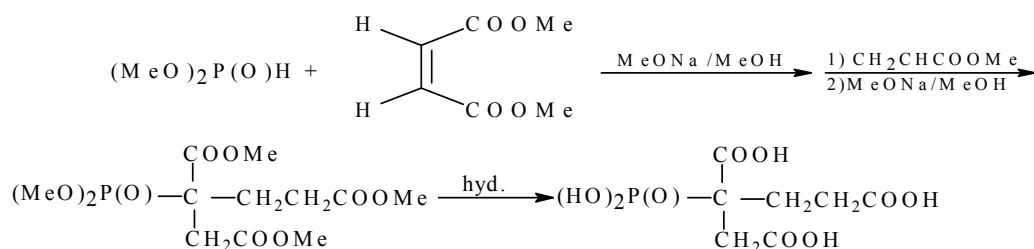
در تمام روشهای گفته شده، دو مرحله افزایش مایکل انجام شده است. آنچه در عمل انجام شد واکنش یک مول DMHP با ۱/۰۴ مول DMM در حضور سدیم متوکسید ۲۵٪ همراه با سردسازی بود. سپس در دمای $140-160^{\circ}\text{C}$ به مدت یک ساعت واکنش ادامه یافت و بعد از آن در دمای $20-4^{\circ}\text{C}$ مخلوط واکنش سرد شد. در ادامه مقدار ۱/۰۲ مول متیل آکریلات در حضور سدیم متوکسید ۲۵٪ اضافه شد. و به مدت ۱۰ ساعت به هم زده شد پس از این مدت مخلوط واکنش با محلول ۲۲٪ اسید کلریدریک هیدرولیز شده و محصول به دست آمد.

مکانیسم تمام واکنشها مشابه و به صورت زیر است:

لازم به ذکر است در مرحله دوم واکنش اگر از آکریلو نیتریل استفاده شود آنگاه در مکانیسم به جای متیل آکریلات جایگزین می شود.

آزمون مقایسه ای کاربردی

در ارزیابی کیفی نمونه های سنتز شده PBTC باید گفت که pH محلول یک در صد آنها برابر ۱/۷۶ و فسفات کل بین ۳۰/۲ درصد به دست آمد که در حد قابل قبولی می باشد. نسبت تئوریک فسفات پیوندی به PBTC برابر ۳۵/۱۷ درصد می باشد.



مکانیسم واکنش

شیمیایی و مغناطیسی معادل نمی باشند لذا پیک مربوط به فسفر طبق قاعده $(n_a+1)(n_b+1)$ به ۹ پیک شکافته می شود و پروتون های گروه های OH چون با پروتون های مولکول حلال D_2O جانشین می شوند و دائماً^۱ در حال جابجا شدن هستند باعث شکافت پیک فسفر نمی شوند. در ضمن طیف ^{31}P NMR تهیه شده با استاندارد فسفریک اسید (ppm=۰) کالیبره شده است. سایر پیک های ظاهر شده مربوط به مقادیر جزئی ناخالصی (PSA و MM-PBTC^۱ و...) همراه با PBTC می باشند که شناسایی اجزای ناخالص همراه تفسیر نداشته و در تمام منابع و مراجع مربوط نیز به همین صورت پذیرفته شده است.

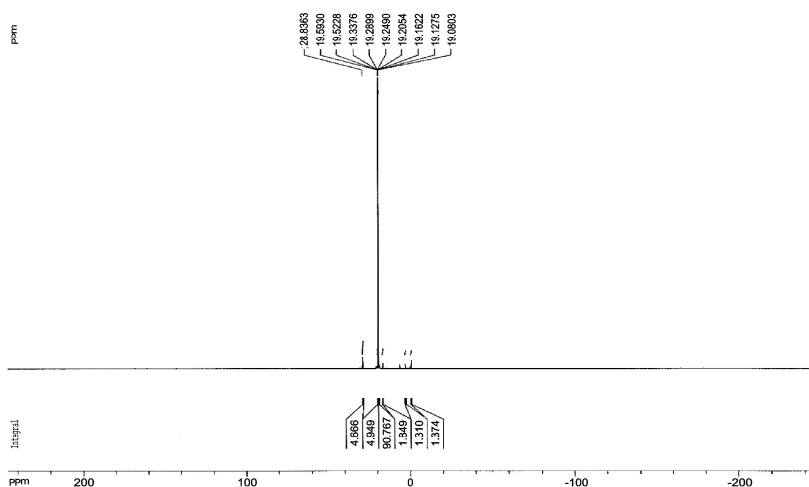
نتایج حاصل از بررسیهای اسپکتروسکوپی نمونه های

ستنز شده

طیف ^{31}P NMR

^{31}P مانند 1H فراوانی بالا اما حساسیت کمتری نسبت به آن دارد بنابر این برای تهیه طیف ^{31}P NMR باید به دفعات طیف گیری انجام شود. ^{31}P همانند 1H و ^{19}F دارای $I=1/2$ است و چند گانگی را نیز که ^{31}P در طیفهای 1H و ^{19}F تولید می کند می توان با استفاده از همان قواعدی که کاربرد آنها را در مورد پروتون و فلونور مشاهده کرده ایم، به آسانی پیش بینی کرد.

طیف ^{31}P NMR ترکیب PBTC در نمودار ۲ آمده است. پیک عمده مربوط به این ترکیب است. چون پروتون های a و b از نظر



نمودار ۲- طیف ^{31}P NMR ترکیب PBTC در حلال D_2O با

^۱)Phosphonosuccinic Acid
^۲)Monomethyl 2-Phosphonobu
Tricarboxylate

دستگاه ^{31}P NMR مارک BRUKER مدل DRX500
AVANCE

- [1].K. Nakanishi, M. Okuma and S. Katayama, US Pat. 5259985(1993).
- [2].J. L. Hen, US Pat. 5059333 (1991).
- [3].G. Bohnsack,H. Geffers,H. Kallfass and W. Radt, US Pat. 3933427(1976).
- [4].C. Sumank, P.Thomas and S.Ravi, WO Pat. 9711148 (1997).
- [5].D. C. Roe, WO Pat. 00000668 (2000).
- [6].D. C. Roe and B. J. Utzka, US Pat. 6077440 (2000).
- [7].J. S. Gill, S. P. Rey and J. H. Wiernik, US Pat. 5078879 (1992).
- [8].Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry 6ed. (2001).
- [9].D. C. Roe, US Pat. 5656062 (1997).
- [10].J. Grutze, M. Riegels and E. Wenderoth, EP Pat. 771902 (1997).
- [11].M. J. Williams, K. P. Davis and A. C. Smith, EP Pat. 899246 (1999).
- [12].Y.Lianhe and et al., Nanjing Ligong Daxue Xuebao (1999) 23 (5) 462-465, 476 (ch) Nanjing Ligong Daxue XuebaoBianjibu
- [13].R. Kleinstuck, C. Lensch, M. Immenkeppel, H. D. Block and H. Odenback, US Pat,4931586 (1990).
- [14].C. Holzner, W. Ohlendorf, H. D. Block, H. Bertram, R. Kleinstuck and H. H.Moretto, US Pat, 5639909 (1997).
- [15].J. Hu, S. He, CN Pat. 1173499 (1998).
- [16].J. Hu, S. He, CN Pat. 1048988 (2000).
- [17].R. Schliebs, W. Radt, H. Geffers and H. Schultz, US Pat. 3886204 (1975).
- [18].Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 4ed., Vol.18 (1996).