

## سنتز N - بوتیل - N نیتروکسی اتیل نیترامین (بوتیل ننا) با استفاده از دی نیتروژن پنتوکسید در محلول اسید نیتریک، روشی اقتصادی، ایمن و یک مرحله ای

حسن گودرزی<sup>۱</sup>، علیرضا اصغری<sup>۱\*</sup>، داوود نعمت الهی<sup>۲</sup> و مریم رجبی<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup>دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

<sup>۲</sup>دانشکده شیمی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۷/۱۱/۲۹

تاریخ تصحیح: ۹۷/۱۱/۰۸

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۸/۰۹

### چکیده

N - بوتیل - N - نیتروکسی اتیل نیترامین (بوتیل ننا) نرم کننده پایه نیتروآمینی است که به دلیل مزایایی از جمله بهبود خواص سوزشی، عدم مهاجرت، پایداری حرارتی نسبتا بالا و افزایش ایملاس، بطور گسترده در فرمولاسیون ترکیبات نیتروآمینی همچون HMX و RDX (ترکیبات مولد گاز در کیسه هوای اتومبیل و...) مورد استفاده قرار می گیرد. در این پروژه روش جدیدی جهت سنتز بوتیل ننا ابداع شد. که از لحاظ اقتصادی و ایمنی نسبت به سایر روش های گزارش شده ارجح است. در این روش، سنتز الکتروشیمیایی دی نیتروژن پنتوکسید در دو فرایند جریان و پتانسیل کنترل شده انجام شد و در ادامه بوتیل ننا با استفاده از پیش ماده ۲- بوتیل آمینو اتانول و محصول الکتروشیمیایی فوق تولید شد. در طی سنتزهای متوالی زمان، دما و نسبت مولی مواد اولیه بهینه شد. نتایج سنتزهای متوالی نشان داد که دمای مناسب نیتراسیون ۳۵ درجه سانتیگراد، زمان واکنش یک ساعت و نسبت مولی عامل الکلی به دی نیتروژن پنتوکسید یک به سه می باشد. در روش فوق کنترل دما به راحتی امکان پذیر است.

**کلمات کلیدی:** بوتیل ننا، ۲- بوتیل آمینواتانول، دی نیتروژن پنتوکسید، سنتز الکتروشیمیایی در جریان و پتانسیل کنترل شده.

### ۱- مقدمه

از خواص مهم نرم کننده ها افزایش انعطاف پذیری مواد پلیمری است که به آن اضافه می گردند. عملکرد این مواد به این صورت است که با قرارگیری در بین مولکولهای مواد پلیمری فضاهای خالی را افزایش داده و موجب پایین آمدن دمای انتقال شیشه ای و کاهش گرانبوی و در نهایت نرم شدن پلیمرها می گردند [۱]. نرم کننده ها از تنوع زیادی برخوردار هستند. دسته ای از این ترکیبات که به آلکیل نیتروکسی اتیل نیترامین ها (الکیل ننا) معروفند انرژی زا بوده و پایه نیتروآمینی دارند و در انواع فرمولاسیون های ترکیبات نیتروآمینی جهت انعطاف پذیری و ایجاد شکل پذیری به آنها مورد استفاده قرار می گیرند. یکی از خواص مهم سوزشی ترکیبات نیتروآمینی ایجاد حجم عظیمی از گازهای ازت در کسری از ثانیه است. این عامل باعث شده که در فرمولاسیون پیشرانه های مولد گاز در کیسه هوای اتومبیل مورد استفاده قرار گیرند.

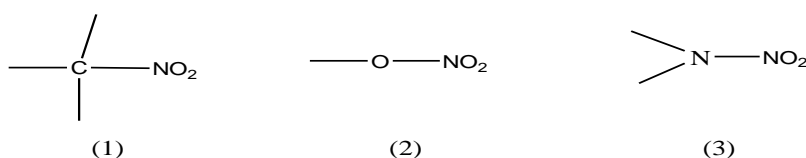
از جمله ترکیبات مهمی که در فرمولاسیون پیشرانهای مولد گاز در کیسه هوای اتومبیل فراوان استفاده می شود ترکیبات نیتراміні همچون<sup>۱</sup> RDX و<sup>۲</sup> HMX هستند. این مواد بدلیل خاصیت پودری از انعطاف پذیری کمی برخوردار بوده و به سختی شکل پذیر می شوند لذا از ترکیبات نرم کننده برای افزایش یکنواختی و شکل پذیری آنها استفاده می شود [۲ و ۳]. از جمله موادی که سابقه طولانی در فرمولاسیون انواع نیترامین ها به عنوان نرم کننده دارند خانواده آلکیل نیتروکسی اتیل نیترامین ها (آلکیل نناها) هستند. با توجه به این که سازگاری فرمولاسیون با نرم کننده بسیار ضروری است و این سازگاری زمانی موفقیت آمیز است که برهم کنش های بین نرم کننده و پلیمر به کار رفته در فرمولاسیون بیشتر از برهم کنشهای نرم کننده و پلیمر مجزا باشد بنابراین این انتخاب مناسب نرم کننده بسیار مهم است. در بین گروه آلکیل نناها، بوتیل نیتروکسی اتیل نیترامین (بوتیل ننا) به طور موفقیت آمیز در انواع قالب های پلی مری بر پایه ترکیبات نیتراміні مورد استفاده قرار می گیرد و دلیل آن هم سازگاری بسیار مطلوب این ترکیب با بسیاری از مواد نیترو آمینی است [۴]. یکی از معایب مشتقات آلکیل نناها فراریت آنها است به گونه ای روی خواص طول عمر ترکیبات نیتراміні اثر منفی دارد. بوتیل ننا از فراریت پایینی نسبت به مشتقات دیگر آلکیل ننا برخوردار است و به این دلیل به طور گسترده در انواع فرمولاسیون های نیتراміні مورد استفاده قرار می گیرد [۵]. از عوامل مهم استفاده از بوتیل ننا در قالب های پلی مری پایه نیتراміні، خواص سوزشی، ایجاد حجم عظیمی از گازهای ازت و بهسوزی آن نسبت به نرم کننده های رایج است که نه تنها به عنوان یک نرم کننده نقش آفرین است بلکه خواص انرژی بالانس مثبت آن سبب می شود که کالری فرمولاسیون هم دچار افت محسوس نشود. از پیشرانه هایی که اخیراً به طور موفقیت آمیز در کیسه هوای اتومبیل مورد استفاده قرار می گیرد فرمولاسیون برپایه RDX و HMX است [۶ و ۷] و از بوتیل ننا بعنوان نرم کننده این ترکیبات استفاده می شود [۸]. از مزایای دیگر این نرم کننده می توان انرژی زایی، افزایش انعطاف پذیری، بهبود خواص مکانیکی، کاهش دمای شیشه ای شدن، کاهش گرانروی مخلوط به منظور فرایند پذیری آسان و بهبود میزان سرعت سوزش فرمولاسیون اشاره کرد [۹ و ۱۰]. گروه های عاملی ترکیبات نرم کننده انرژی زا عمدتاً شامل گروه های نیترواستر، نیترامین و فلورودی نیترو هستند که به تقویت پتانسیل سوزشی و فراهم نمودن حجم عظیمی از گازهای ازت در کاربردهای مولد گاز کمک می کنند. بوتیل ننا دارای دو گروه عامل نیترواستری و نیتراміні است که به دلیل ساختار پایدار در ترکیب قالب های پلی مری مولد گاز، حساسیت محیطی آنها را به نحو مطلوبی کاهش می دهد. از طرفی به دلیل وجود گروه نیترو آمینی، نرم کننده مناسبی برای انواع ترکیبات نیتراміні است و برهم کنش آن با این ترکیبات، قابلیت شکل پذیری آنها را به نحو مطلوبی افزایش می دهد [۱۱-۱۳]. از خواص سوزشی بوتیل ننا تولید محصولات گازی با جرم مولکولی کم و ضربه ویژه بالای آن است که سبب دستیابی به ترکیباتی با دانسیته انرژی مطلوب می گردد [۵ و ۱۴]. با توجه به اهمیت این نرم کننده، سنتر آن در این پروژه مورد توجه قرار

<sup>1</sup> Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine

<sup>2</sup> Octahydro-1,3,5,7-tetranitro- 1,3,5,7-tetrazocine

گرفته است [۱۵]. سنتز شیمیایی بوتیل ننا با استفاده از نیتراسیون بوتیل اتانول آمین در حضور نیتریک اسید، استیک انیدرید و کاتالیست کلرید روی در منابع مختلف گزارش شده است [۱۶-۱۸]. با توجه به اینکه روشهای گزارش شده در ارتباط با سنتز بوتیل ننا هزینه بر بوده و کنترل شرایط واکنش مشکل می باشد در این مقاله سنتز آن با استفاده از دی نیتروژن پنتوکسید که روشی اقتصادی و یک مرحله ای است مورد توجه قرار گرفت است. گزارشات زیادی در خصوص نیتراسیون با استفاده از دی نیتروژن پنتوکسید در سالهای اخیر ارائه شده است که حاکی از سادگی و کنترل آسان شرایط واکنش و در مواردی هم گزینش پذیر بودن فرایند نیتراسیون است [۱۹ و ۲۰].

عموما گروه های نیترو متصل به کربن (۱)، نیترواسترها (۲) و نیتروآمینها (۳) بلوک های ساختمانی ترکیبات پراثری را تشکیل می دهند.

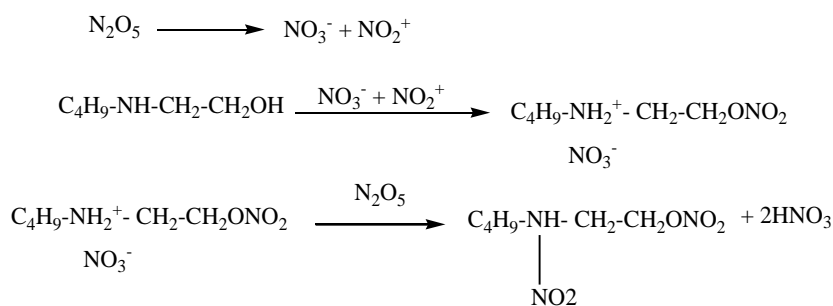


با استفاده از مخلوط های اسید نیتریک با اسید سولفوریک، انیدرید استیک، دی نیتروژن پنتوکسید و همچنین محلول حلال کلردار حاوی دی نیتروژن پنتوکسید، گروههای نیترو به ترکیبات مختلف آلی با کاربردهای دارویی و صنعتی اضافه می گردد [۲۱-۲۵]. روش نیتراسیون بر پایه ی مخلوط اسید ها با اسید نیتریک به گونه ای است که آنها نقش آگیری از اسید نیتریک داشته و در این برهم کنش گونه فعال  $\text{NO}_2^+$  تولید می گردد و این عامل به عنوان الکتروفیل نقش نیتراسیون دارد. از آنجا که عمده فرایند های نیتراسیونی با مخلوط اسید نیتریک/ اسید سولفوریک انجام می شود و در برخی موارد حضور اسید سولفوریک در نیتراسیون ترکیبات آلی پایه آمینی مخرب گزارش شده است. لذا استفاده از اسید های ملایمی مثل انیدرید استیک در حضور کاتالیست کلرید استفاده می شود و بوتیل ننا از جمله موادی است که امکان نیتراسیون آن با مخلوط اسید سولفوریک و نیتریک وجود ندارد [۱۸]. در این طرح الکتروسنتز دی نیتروژن پنتوکسید در پتانسیل و جریان کنترل شده در محلول اسید نیتریک غلیظ انجام شد و در ادامه محلول فوق جهت نیتراسیون ۲- بوتیل آمینو اتانول استفاده شد.

دی نیتروژن پنتوکسید به چند روش مختلف سنتز می شود. از روشهای گزارش شده آب گیری از اسید نیتریک با پنتوکسید فسفر [۲۶] یا تری فلورواستیک اسید [۲۷] است که این روشها بدلائل هزینه زیاد و راندمان کم قابلیت صنعتی شدن ندارند. یکی از روشهایی که تا حدودی قابلیت صنعتی شدن پیدا کرده اکسیداسیون دی نیتروژن تتروکسید در حضور ازون است که محصول واکنش بصورت خالص در دمای کمتر از ۲۰- سانتیگراد تهیه می گردد [۲۸]. مشکل این روش عدم قابلیت پیوسته سازی بدلیل محدودیت در تامین اوزون و مشکلات ایمنی فرایند است. الکترولیز محلول دی نیتروژن تتروکسید در اسید نیتریک غلیظ در سلهای شیشه ای که محفظه آندی با غشاء تبادلگر کاتیونی یا آنیونی از محفظه کاتدی جدا شده و از الکترودهایی با بستر

تیتانیوم و پوشش پلاتین بعنوان الکترودهای کار و کمکی و از الکترود Ag/AgCl بعنوان الکترود مرجع در محفظه ای جدا از محلول الکترولیز، که با پل نمکی پشم شیشه آغشته با اسید نیتریک خالص با محلول در ارتباط است انجام می شود [۲۹]. الکترولیز فوق در جریان کنترل شده بدون کنترل پتانسیل به عبارتی فرایند فوق در غیاب متعلقات الکترود مرجع با راندمان ۵۵ درصد گزارش شده است [۳۰ و ۳۱]. پایداری محلولهای ۲۰٪  $HNO_3/N_2O_5$  در دمای محیط چند روز است. در دمای ذخیره سازی  $5^\circ C$  پس از ۶ روز ۹۸٪ و بعد از ۲۱ روز ۹۴٪ باقی می ماند. در آزمایشگاه روش ترجیحی ذخیره سازی بلندمدت یخ زدن در دمای یخ خشک است [۳۲] در صورتیکه دی نیتروژن پنتوکسید در دمای محیط سریعاً تصعید شده و دمای نگهداری آن کمتر از  $-20^\circ C$  سانتیگراد می باشد. گزارش منابع مختلف نشان می دهد که از محلول  $HNO_3/N_2O_5$  جهت تهیه ترکیباتی همچون RDX، HMX و... استفاده شده است [۳۳]. گزارش منابع علمی نشان می دهد که برای نیترودار کردن انتخابی ترکیبات آروماتیک و اپوکسی از ترکیب  $CH_3Cl/N_2O_5$  استفاده شده است [۲۱]. نیترودار کردن مواد اولیه آروماتیک با دی نیتروژن پنتوکسید در حلالهای آلی مختلف بخشی از یک مطالعه وسیع توسط اینگولید و همکارانش بوده است [۳۴]. مکانسیم این واکنشها پیچیده است اما برخی مشاهدات مهم نشان می دهد که نیتراسیون در حلالهای قطبی از طریق یون  $NO_2^+$  انجام می شود و فعالیت مستقیماً وابسته به غلظت  $NO_2^+$  در محیط است به گونه ای که افزایش نمک هایی مثل تتراپیل آمونیوم نیترات به محیط واکنش، سرعت نیتراسیون را به شدت افزایش می دهد. N- نیترودار کردن مستقیم آمین های نوع دوم با واکنشگرهای اسیدی تنها در مورد مواد اولیه با خلصت بازی کم امکان پذیر است با وجود این حضور مقادیر کاتالیزوری یون کلر بصورت کلرید روی N- نیترودار کردن آمین های بازی تر را تحت شرایط اسیدی امکان پذیر می سازد [۳۵].

در این پروژه سنتز بوتیل ننا با استفاده از محلول  $HNO_3/N_2O_5$  حاصل از الکترولیز دی نیتروژن تتروکسید در پتانسیل و جریان کنترل شده مورد بررسی قرار گرفته است. ابتدا عامل الکلی نیترو شده و نمک نیترات آمین تشکیل می شود و در ادامه با آگیری از نمک آمینی، نیتراسیون تکمیل می گردد (شکل ۱).



شکل ۱- طرح نیتراسیون بوتیل آمینواتانول با استفاده از دی نیتروژن پنتوکسید

## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- مواد و تجهیزات

سدیم کربنات و ۲- بوتیل آمینو اتانول مورد استفاده در این کار از شرکت مرک با خلوص بالای ۹۸٪ تهیه شد. اسید نیتریک با خلوص بیش از ۹۹٪ و محلول اسید نیتریک ۸۳٪ حاوی ۱۳ تا ۱۵٪ دی نیتروژن تتروکسید با ۲ تا ۴٪ آب از صنعت فراهم شد و با اضافه نمودن اسید نیتریک خالص به محلول فوق، ترکیب اسید نیتریک ۹۳٪، دی نیتروژن تتروکسید ۵٪ و آب ۲٪ تهیه شده است. طیف FT-IR با دستگاه اسپکتروسکوپی پرکین المر مدل Spectrum 65 و طیف  $^1\text{H-NMR}$  با دستگاه 500 MHz مدل BRUKER تهیه شد. سل الکتروشیمیایی شیشه ای با سه خانه جداگانه از منابع داخلی تامین شد. الکترودهای کار و کمکی از ورقه های تیتانیوم و نیوبیوم با پوشش پلاتین از منابع داخلی فراهم شد و همچنین الکتروده مرجع Ag/AgCl از آذر الکتروده تهیه شده است. دستگاه الکترولیز مدل ZCM 761 از منابع داخلی تامین شد.

۲-۲ سنتز الکتروشیمیایی  $\text{N}_2\text{O}_5$  در پتانسیل کنترل شده

۸۰ میلی لیتر از محلولی متشکل از اسید نیتریک خالص (۹۳٪) و دی نیتروژن تتروکسید (۵٪) و آب (۲٪) در محفظه آندی ظرف واکنش ریخته و اسید نیتریک ۹۹٪ هم به محفظه کاتدی که با غشا پلی تترا فلورواتیلن (PTFE) از خانه آندی جدا شده اضافه می نماییم. الکتروده مرجع Ag/AgCl را در محفظه ی جداگانه که با محلول آندی از طریق پل نمکی محتوی پشم شیشه آغشته به اسید نیتریک ارتباط دارد قرار داده بین کاتد و آند اختلاف پتانسیل ۱/۸ ولت نسبت به Ag/AgCl برقرار شده الکترولیز تا زمانی که جریان نهایی به ۰/۵ جریان اولیه می رسد ادامه می یابد. در ضمن دمای محلول در کمتر از ۱۰ درجه سانتی گراد کنترل می شود. در پایان محتوی خانه آندی در دمای پایین نگهداری و جهت واکنشهای نیتراسیون مورد استفاده قرار می گیرد.

۲-۳ سنتز الکتروشیمیایی  $\text{N}_2\text{O}_5$  در جریان کنترل شده

تجهیزات مورد استفاده در الکترولیز در پتانسیل کنترل شده در این مرحله هم مورد استفاده قرار گرفت با این تفاوت که الکتروده مرجع حذف و الکترولیز در دانسیته جریان ۱۸ میلی آمپر برسانتی متر مربع به مدت ۱۲ ساعت انجام شد. در پایان محلول خانه آندی جهت نیتراسیون بوتیل آمینو اتانول در دمای کمتر از ۵ درجه سانتیگراد نگهداری شد.

## ۲-۴ سنتز بوتیل نیتروکسی اتیل نیترا آمین (بوتیل نتا)

به ۲۰ میلی لیتر از محلول الکترولیز حاوی  $\text{HNO}_3/\text{N}_2\text{O}_5$  ، ۴/۳۳ میلی مول (۰/۵ گرم) بوتیل آمینو اتانول به آرامی با کنترل دمای واکنش اضافه شد. هنگام افزودن بوتیل اتانول آمین همزمان با هم خوردن مخلوط واکنش، باید دهانه قیف افزاینده زیر سطح محلول  $\text{HNO}_3/\text{N}_2\text{O}_5$  قرار گیرد. در این مدت دمای واکنش کمتر از ۱۰ درجه سانتیگراد نگه داری شد. در پایان افزایش بوتیل آمینو اتانول ، محلول نمونه به مدت یک ساعت در دمای ۳۵ درجه سانتیگراد به هم می خورد. پس از اتمام

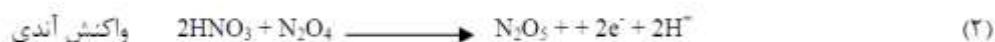
نیتراسیون محلول تک فازی را در ظرفی پر از تکه های یخ ریخته که پس از دو فاز شدن، فاز آلی زرد رنگ توسط دکانتور جداسازی گردید. در ادامه مایع زرد درون دکانتور را با چهار برابر حجمی آب مقطر به مدت ۱۰ دقیقه شستشو داده در ادامه با محلول ۵٪ سدیم کربنات مجدداً شستشو داده تا اسیدهای اضافی همراه محصول واکنش خنثی شوند.

داده های طیفی محصول سنتز شده

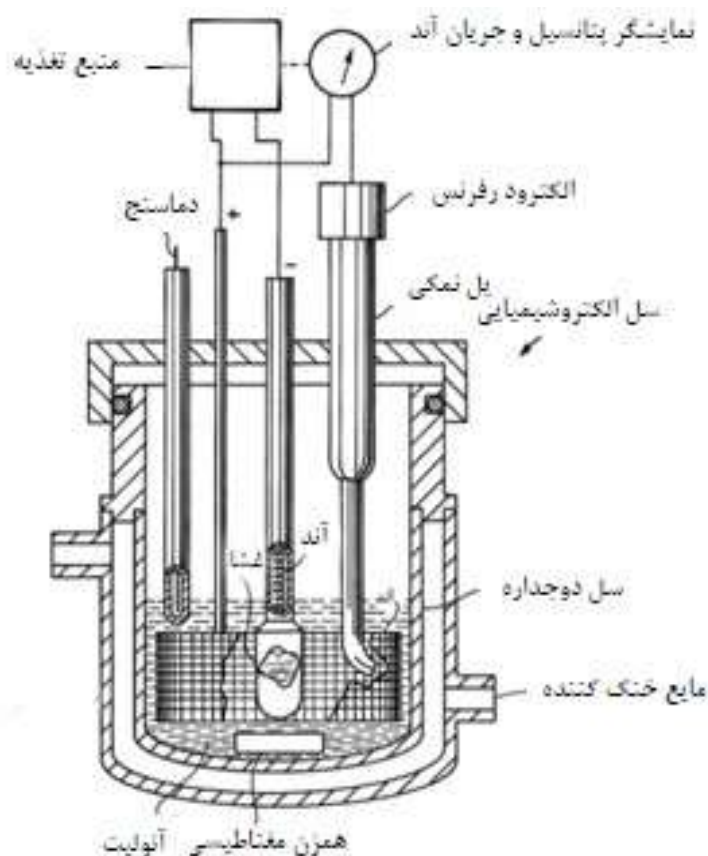
IR (Neat)  $\text{cm}^{-1}$ : 2997 (s, C-H str), 1639 (s, O-NO<sub>2</sub> str), 1516, 1275 (s, N-NO<sub>2</sub>, asym and sym), 846 (b, O-N).  
 1H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS)  $\delta$  (ppm): 0.93 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.3-1.6 (s, 4H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.72 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH), 4.05 (t, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 4.72 (t, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O). 208 Anal. Calcd. for C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (M.Wt. 207) %: C 34.78; H 6.28; N 20.28 Found: C 34.52; H 6.02; N 20.15

### ۳- بحث و نتایج

در این کار روش جدیدی برای سنتز بوتیل نیتروکسی اتیل نیتروآمین (بوتیل ننا) مورد بررسی قرار گرفت. در ابتدا اقدام لازم جهت الکتروسنتز N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> انجام شد. واکنشهای ممکن در این مورد به شرح ذیل است:

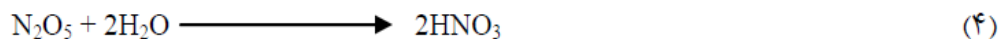


از الکترولیز محلول اسید نیتریک حاوی دی نیتروژن تتروکسید در محفظه آندی، محصول دی نیتروژن پنتوکسید بدست می آید. از طرفی محصول واکنش کاتدی پیش ماده دی نیتروژن تتروکسید است که قابل بازیافت است. محصول الکترولیز رسوب بی رنگی است که در دمای محیط تصعید می شود ولی در اسید نیتریک به صورت یون های NO<sub>2</sub><sup>+</sup> و NO<sub>3</sub><sup>-</sup> محلول است و با توجه به اینکه عامل اصلی نیتراسیون یون NO<sub>2</sub><sup>+</sup> است چنانچه انواع ترکیبات حاوی عامل الکلی یا آمین در محیط واکنش وجود داشته باشد تحت حمله الکتروفیلی NO<sub>2</sub><sup>+</sup> نیتره شده و محصولات نیترو استر و نیترو آمین تشکیل می گردد. الکترو سنتز N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> در منابع مختلف بصورت مبسوط به همراه اصطلاحات لازم بیان شده است [۳۶]. در این طرح با استناد به روش های اصلاح شده، سنتز فوق در جریان و پتانسیل کنترل شده انجام شد و برای بررسی تاثیر جنس آند، الکترودهایی با بسترهای نئوبیوم و تیتانیوم تهیه شد. نتایج نشان دهنده افزایش راندمان الکترولیز در حدود ۳٪ با استفاده از بستر نئوبیوم بود که این می تواند ناشی از هدایت مطلوب الکتریکی نئوبیوم نسبت به تیتانیوم باشد. شکل ۲ ظرف واکنش دو جداره طراحی شده برای الکترو لیز را نشان می دهد که حاوی سه محفظه کاتدی، آندی و مرجع است و الکترودهای کار، کمکی و مرجع در محفظه های فوق قرار داده می شوند.



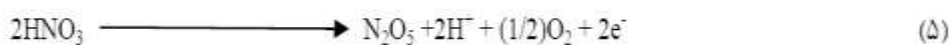
شکل ۲- طرح ظرف واکنش شامل محفظه دو جداره با سه محفظه جداگانه که خانه کاتدی با غشاء آب گریز پلی تترا فلورواتیلن (PTFE) با محفظه آندی مرتبط است و الکتروود مرجع توسط پل نمکی با محلول آندی ارتباط دارد.

برای پایدار شدن الکتروولیز، محفظه کاتدی بوسیله غشاء آب گریز پلی تترا فلورواتیلن (PTFE) با محفظه آندی مرتبط می شود و هدایت الکتریکی برقرار می گردد. برای جلوگیری از تخریب الکتروود مرجع در اسید نیتریک غلیظ، از پل نمکی حاوی پنبه شیشه آغشته به اسید نیتریک غلیظ استفاده شده است. بررسی منابع مختلف نشان می دهد که الکتروسنتز  $N_2O_5$  در محلولهای با ۱ تا ۱۲ درصد وزنی آب در محلول آند و کاتد انجام شده است و آنچه در افزایش راندمان تولید تاثیر بیشتری دارد جنس غشاء است که از نوع غشاء تبادلگر یونی است و می تواند آبدوست یا آبگریز باشد است [۳۵].

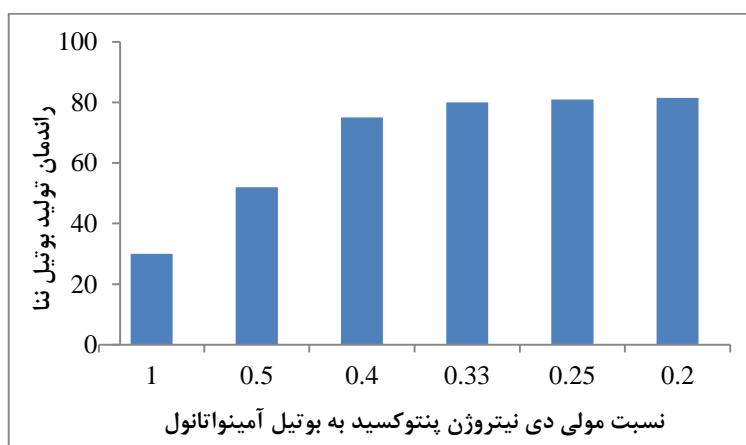


مادامی که آب در محفظه آندی باشد با  $N_2O_5$  تولید شده واکنش می دهد پس از اتمام آب، محصول  $N_2O_5$  در محلول باقی می ماند. اگر غشاء نسبت به آب نفوذپذیر باشد آب تولید شده در واکنش کاتدی به محفظه آندی منتقل شده و با  $N_2O_5$  واکنش می دهد لذا راندمان تولید علیرغم هدایت الکتریکی بیشتر، کاهش می یابد بنابراین غشاء مطلوب آب گریز است. هارر و همکاران ادعا کردند که اسید نیتریک در محفظه آندی در پتانسیل مثبت تری نسبت به  $N_2O_4$  اکسید می شود و با وجودی

که محصول  $N_2O_5$  تولید می شود ولی گاز اکسیژن بعنوان محصول جانبی هم تولید می گردد لذا کارایی جریان کاهش می یابد [۳۰].

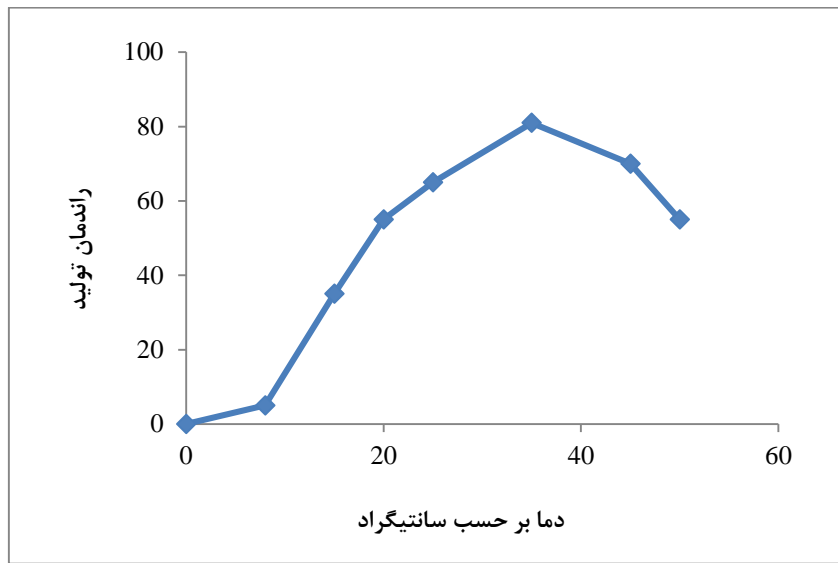


برای بررسی واکنش فوق الکترولیز اسید نیتریک خالص در غیاب  $N_2O_4$  انجام شد و با افزایش پتانسیل الکترولیز، جریانی حتی در پتانسیل ۵ ولت مشاهده نشد و مشخص شد که امکان الکترولیز مستقیم اسید نیتریک وجود ندارد زیرا عدد اکسایش ازت در هر دو ترکیب اسید نیتریک و  $N_2O_5$  برابر است و در ادامه با افزایش آب به اسید نیتریک، جریان آندی برقرار شد و گازهای مولکول اکسیژن در سطح آند تشکیل و از سطح آن متصاعد شد و این خود دلیلی بر اکسایش آب بود. برای بررسی بیشتر مقدار ۵٪ آب به اسید نیتریک خالص اضافه شد و الکترولیز در دانسیته جریان کنترل شده به مدت ۴ ساعت انجام شد در ادامه درصد آب اندازه گیری شد نتایج نشان داد که غلظت اسید به ۹۷/۵٪ افزایش یافت و آب اکسید شده و غلظت آن کاهش یافت و نشان داده شد که این روش می تواند به عنوان روشی ایمن جهت تغلیظ اسید نیتریک پیشنهاد شود. چنانچه پتانسیل اکسایش کنترل نشود آب و  $N_2O_4$  اکسید می شوند. این مورد در فرایند الکترولیز در جریان کنترل شده رخ می دهد و همین عامل سبب کاهش کارایی الکترولیز می شود. بنا براین می توان نتیجه گیری کرد که علت پایین بودن کارایی الکترولیز در جریان کنترل شده نسبت به پتانسیل کنترل شده ناشی از اکسایش آب به عنوان واکنش جانبی است. از مزایای الکترولیز در جریان کنترل شده این است که به تجهیزات ساده تری نیاز داشته و شرایط واکنش به راحتی قابل کنترل است. به منظور بررسی و بهینه سازی شرایط سنتر، به ۲۰ میلی لیتر از محلول  $HNO_3/N_2O_5$ ، مقادیر مختلفی از ۲- بوتیل آمینو اتانول با احتیاط و از طریق افزایش در زیر سطح محلول اسید نیتریک قرار داشت اضافه شد. در ادامه برای بررسی اثر دما و زمان بر بازده محصول، واکنش در شرایط مختلف انجام و نتایج در شکل های ۳، ۴ و ۵ ارائه شده است.

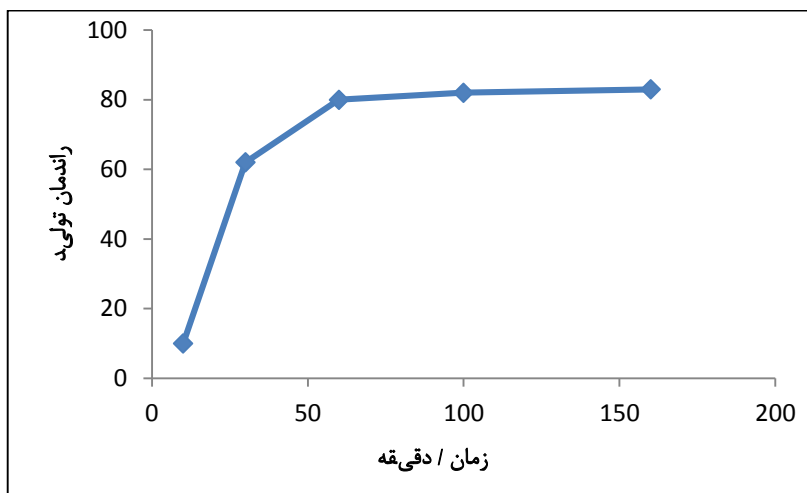


شکل ۳- بازده تولید بوتیل ننا در نسبت های مولی مختلف از ۲- بوتیل آمینو اتانول در ۲۰ میلی لیتر محلول  $HNO_3/N_2O_5$ ، دمای واکنش  $35^\circ C$  و زمان واکنش ۱ ساعت.





شکل ۴: بازده تولید بوتیل ننا در دماهای مختلف، نسبت مولی ۲- بوتیل آمینو اتانول به دی نیترژن پنتوکسید ۱ به ۳ و زمان واکنش ۱ ساعت.



شکل ۵: بازده تولید بوتیل ننا در زمان های مختلف، نسبت مولی بوتیل آمینو اتانول به دی نیترژن پنتوکسید ۱ به ۳ و دمای واکنش  $35^{\circ}\text{C}$ . از آنجا که غلظت اولیه  $\text{N}_2\text{O}_4$  در اسید نیتریک ۵٪ (۴۳/۴ میلی مول) است و با توجه به اینکه راندمان فرایند فوق ۶۰٪ است و از طرفی در ازای اکسایش یک مول دی نیترژن تتروکسید دو مول  $\text{N}_2\text{O}_5$  تولید می شود، بنابراین غلظت  $\text{N}_2\text{O}_5$  در پایان الکترولیز در محدوده ۵۲ میلی مول قرار دارد. نتایج سنتز در نسبت مولی متفاوت از پیش ماده ها (شکل ۳) نشان می دهد که بیشترین بازده واکنش زمانی حاصل می شود که نسبت مولی بوتیل آمینو اتانول به دی نیترژن پنتوکسید ۱ به ۳ انتخاب شود. در بررسی اثر دما روی بازده واکنش مشخص شد که در دمای صفر درجه سانتیگراد واکنش نیتروآمینی انجام نمی گیرد و نقطه بهینه بازده واکنش در دمای  $35^{\circ}\text{C}$  درجه سانتیگراد است. با توجه به اینکه تشکیل واکنشهای استری سریعتر از واکنش های نیتروآمینی رخ می دهد احتمال اینکه بخش استری بوتیل ننا در دمای صفر درجه سانتیگراد تشکیل شود وجود دارد و از طرفی تشکیل نمک نیترات آمینی محتمل است ولی چون نمک فوق در آب محلول است بنابراین شناسائی نشد. در ادامه وقتی دمای

واکنش افزایش داده شد محصول بوتیل ننا تشکیل شد (این مورد با توجه به عدم انحلال محصول نهایی در آب به راحتی قابل ردیابی بود). در بررسی دمای واکنش روی راندمان نیتراسیون، مشخص شد که در دماهای بالاتر از ۴۰ درجه سانتیگراد با تثبیت سایر شرایط، راندمان تولید کاهش می یابد. به نظر می رسد که ناپایداری دی نیتروژن پنتوکسید در اسید نیتریک می تواند عامل کاهش راندمان در دمای بالا باشد. یکی از عامل های موثر بر سنتر فوق زمان واکنش است. برای بررسی اثر زمان بر بازده واکنش، نیتراسیون فوق در دما و نسبت مولی بهینه از مواد اولیه در زمان های مختلف بررسی شد. نتایج نشان داد که زمان بهینه واکنش یک ساعت بوده و بیشتر از آن تاثیری بر روی بازده محصول ندارد (شکل ۵).

#### ۴- نتیجه گیری

با توجه به کاربرد گسترده ترکیبات پرانرژی پایه نیتراآمین در صنایع نظامی و کیسه هوای اتومبیل و اینکه در فرمولاسیون این ترکیبات نرم کننده های نیتراآمینی همچون بوتیل ننا استفاده می شود. از طرفی سنتر مرسوم این نرم کننده با استفاده از مخلوط اسید نیتریک، انیدرید استیک و کاتالیست کلرید روی است که بدلیل گرمازا بودن شدید واکنش، از لحاظ ایمنی با ریسک همراه است. در این کار روش جدیدی جهت سنتر بوتیل ننا ارائه شده است. در این روش ابتدا با الکترولیز محلول حاوی دی نیتروژن تتروکسید در دو روش جریان و پتانسیل کنترل شده در سل الکتروشیمیای با محفظه های کاتدی و آندی جدا از هم، محلول دی نیتروژن پنتوکسید تهیه و در ادامه نیتراسیون ۲- بوتیل آمینو اتانول در محلول فوق انجام شد و برخی عامل های موثر بر نیتراسیون مثل دما، زمان و نسبت مولی مواد اولیه بهینه شد. در این روش کنترل دما به راحتی امکان پذیر است و از طرفی اسید پساب به راحتی با الکترولیز آب موجود در آن بازیافت می شود و بدون خالص سازی بیشتر به عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار می گیرد.

#### ۵- تشکر و قدر دانی

نویسندگان مقاله از معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه سمنان صمیمانه تشکر می نمایند.

#### ۶- مراجع

- [1] M. A. Vieira, M. A. Silva, L. O. Santos and M. M. Beppu, *European Polymer Journal*, **47** (2011)254.
- [2] R. U. Nair, N. S. Asthana, S. A. Rao and B. R. Gandhe, *Defence Science Journal*, **60** (2010)137.
- [3] J. Sandstrom, A. Hafstrand and P. Sjoberg, *U.S. Patent No. 5,695,216* (1997).
- [4] K. T. Chakraborty, C. K. Raha, B. Omprakash and A. Singh, *Energetic Materials*, **22**(2004)41.
- [5] R. Cartwright, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **20**(1995)51.
- [6] E. H. Zeigler, *U.S. Patent No. 5,507,891* (1996).
- [7] D. Chakraborty, P. R. Muller, S. Dasgupta and A. W. Goddard, *Journal of computer-aided materials design*, **8** (2001)203.

- [8] J. P. Agrawal, High energy materials: propellants, explosives and pyrotechnics, *John Wiley & Sons*, 2010.
- [9] K. T. Chakraborty, C.K. Omprakash, and A. Singh, *Energetic Materials*, **22**(2004) 41.
- [10] S. R. Damse, B. Omprakash, G. B. Tope, K. T. Chakraborty and A. Singh, *Journal of hazardous materials*, **167**(2009)1222.
- [11] P. K. Rao, K. A. Sikder, A. M. Kulkarni, M. M. Bahalerao and R. B. Gandhe, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **29**(2004)93.
- [12] J. A. Dusbabek, G.L. Ellis, C. R. Larson, T. V. Brown, C. L. Euteneuer, P. S. Mertens and F. Caprio, *U.S. Patent No. 6,203,558*(2001).
- [13] K. K. Rink, J. D. Green, A. W. Moore and E. R. Lewis, *U.S. Patent No. 5,941,562* (1999).
- [14] M. Abdullah, F. Gholamian and A. R. Zarei, *ISRN Aerospace Engineering*, (2013).
- [15] A. Provatias, Defence Science and Technology Organisation Melbourne Australia, No. *DSTO-TR-0966*, (2000).
- [16] A. T. Blomquist, T. F. Fiedorek and U. S. Nitramines, *U. S. Patent 2,485,855* (1949).
- [17] O. H. Johansen and M. Christensen, *International Annual Conference ICT*. (2002) 90.
- [18] M. E. Sitzmann, N. J. Trivedi, P. B. Skahan, J. A. Kenar, L. A. Nock and A.G. Stem, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **31** (2006)124.
- [19] P. Golding, R. W. Millar, N. C. Paul and D. H. Richards, *Tetrahedron*, **49**(1993)7051.
- [20] H. Z. Zhi, J. Luo, G. A. Feng and C. X. Lv, *Chinese Chemical Letters*, **20**(2009)379.
- [21] S. Wang, G. Q. Lu, G. J. Millar, *Energy & fuels*, **10**(1996)896.
- [22] G. A. Olah and G. S. Prakash, Across Conventional Lines: Selected Papers of George A Olah Volume 2, *World Scientific*, (2003).
- [23] H. Ikram, *Current Medical Research and Opinion*, **3**(1976)719.
- [24] M. Bansinath, B. Arbabha, H. Turndorf, and U. C. Garg, *Neurochemical research*, **18**(1993)1063.
- [25] E. A. Lock, M. K. Ellis, P. Gaski, M. Robinson, T. R. Auton, W. M. Provan and D. L. Lee, *Journal of inherited metabolic disease* **21**(1998)498.
- [26] T. E. Stevens and W. D. Emmons, *Journal of the American Chemical Society* **79**(1957)6008.
- [27] J. H. Robson, *Journal of the American Chemical Society* **77**(1955)107.
- [28] G. E. Bagg and A. W. Arber, *U.S. Patent No. 5,318,763* (1994).
- [29] G. E. Bagg, D. A. Salter and A. J. Sanderson, *U.S. Patent No. 5,128,001* (1992).
- [30] J. E. Harrar, R. Quong, L. P. Rigdon and R. R. McGuire, *U.S. Patent No. 6,200,456* (2001).
- [31] M. Faraji, P. Derakhshi, K. Tahvildari, *Journal of Applied Chemistry* **12** (2018) 31.
- [32] J. E. Harrar, R. Quong, L. P. Rigdon and R. R. McGuire, *Journal of the Electrochemical Society* **144**(1997)2032.
- [33] R. R. McGuire, C. L. Coon, J. E. Harrar and R. K. Pearson, *U.S. Patent No. 4,432,902*(1984).
- [34] N. C. Deno, *Journal of Chemical Education*, **48** (1971) A218.

- 
- [35] S. Patai, The chemistry of amino, nitroso, nitro, and related groups, *John Wiley & Sons Inc*, (1996).  
[36] Q. Wang, M. Su, X. Zhang, L. Wang and Z. Mi, *Electrochimica acta* **52** (2007) 3667.