

## سنتز، جداسازی و شناسایی Isonol C100 تهیه شده

### از طریق پروپوکسیله کردن آنیلین

کاظم براتی<sup>۱\*</sup>، کیوان نصرت زادگان<sup>۲</sup>، محمد فردوسی<sup>۳</sup>، منوچهر فرزین<sup>۴</sup>، رضا ثقفی<sup>۵</sup>، سجاد اسدبگی<sup>۶</sup>

۱، ۲، ۳، ۴ و ۶ - کارشناسان ارشد سازمان صنایع دفاع، ۵ - کارشناس ارشد جهاد دانشگاهی واحد تهران

(تاریخ وصول: ۹۴/۴/۶، تاریخ پذیرش: ۹۴/۷/۱۲)

#### چکیده

ترکیب  $N,N'$ -بیس (۲- هیدروکسی پروپیل) آنیلین (Isonol C100) یک آلکانول آمین است. این ترکیب به عنوان زنجیر افزایش دهنده در بخت پیشرانه‌های جامد مرکب، پایدارکننده و نرم‌کننده در پیشرانه‌های دوطایه و همچنین به عنوان کمک نرم‌کننده در اتیل سلولز استفاده می‌شود. Isonol C100 از واکنش پروپیلین اکساید و آنیلین در فشار ۷ بار، دمای ۱۲۵ درجه سلسیوس و در حضور کاتالیزگر لیتیم برومید تولید گردید. پروپیلین اکساید ماده‌ای اکتیو بوده و در شرایط دمایی و کاتالیزگری متفاوت می‌تواند به پروپیلین گلایکول و پلی پروپیلین گلایکول تبدیل شده و علاوه بر تولید محصول جانبی و ناخواسته، راندمان واکنش و درصد خلوص محصول نهایی را کاهش دهد. تأثیر پارامترهایی نظیر دما، نحوه افزایش مواد، تزریق گاز ازت و فشار که مؤثر بر راندمان و خلوص محصول هستند مورد بررسی قرار گرفته است. از مزایای این روش می‌توان به دمای پایین واکنش و عدم استفاده از حلال اشاره کرد. با توجه به اینکه پروپیلین اکساید (PO) دارای دو سایت متفاوت برای حمله آنیلین است، مخلوط واکنش شامل ترکیباتی است که با استفاده از GC/MS تعیین مقدار، توسط ستون کروماتوگرافی، جداسازی و با طیف‌سنجی‌های  $^1H-NMR$ ،  $^{13}C-NMR$  و IR شناسایی شدند.

واژه‌های کلیدی: آلکانول آمین، سنتز، شناسایی،  $N,N'$ -بیس (۲- هیدروکسی پروپیل) آنیلین، Isonol C100، پروپیلین اکساید.

## Synthesis, Extraction and Characterization of Isonol C100 Produced from Propoxylation of Anilin Process

K. Barati\*, K. Nosratzadegan, M. Ferdosi, M. Farzin, R. Saghafi, S. Asadbegi

Defence Industries Organization

(Received: 06/27/2015, Accepted: 10/04/2015)

#### Abstract

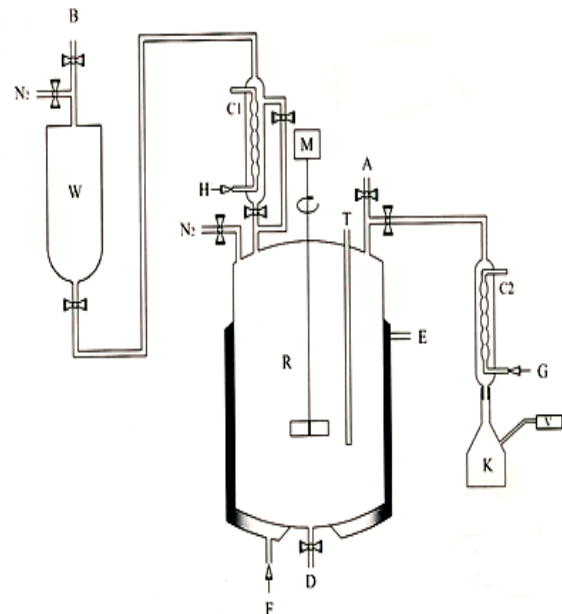
*N,N'*-bis(2-hydroxypropyl)aniline (Isonol C100) is an alkanolamine. This compound is intended to increase the chain length of curing composite solid propellants, stabilize and soften the double base propellants, and assist in the softening of the ethyl celluloses. Isonol C100 was synthesized through the reaction of propylene oxide and aniline at a pressure of 7 bar, a temperature of 125 °C and in the presence of lithium Bromide as catalyst. Due to the existence of active sites on propylene oxide, different catalytic and temperature conditions can causes the production of propylene glycol and polypropylene glycol, in addition to the production of undesired and additional products which reduces the purity of the final product and decrease the reaction efficiency. Control of the parameters such as the temperature, method of addition of materials, injection of nitrogen gas, and pressure, can increase the reaction efficiency and product purity. The advantages of this method include the low temperature reaction and absence of solvent. Propoxylation products were determined by GC/MS, separated by column chromatography, and characterized using the  $^1H-NMR$ ,  $^{13}C-NMR$ , and IR spectrometry.

**Keywords:** Alkanolamine, Synthesis, Characterization, N, N'-Bis (2-Hydroxypropyl) Aniline, Isonol C100, Propylene Oxide.



## ۲-۳- تعیین تعداد ترکیبات موجود در نمونه و جداسازی آن‌ها با روش ستون کروماتوگرافی

برای این آزمایش، ابتدا نیاز به تعیین تعداد ترکیبات موجود در نمونه است. به این منظور از روش TLC استفاده شد. برای این کار، در بشر ۲۵ ml مقدار ۰/۲ گرم از محصول واکنش در ۲ ml اتیل استات حل شد. برای تعیین بهترین نسبت حلال، نسبت‌های مختلفی از حلال اتیل استات و n- هگزان آماده گشت. سپس ۱ گرم از محصول واکنش که در ۳ cc از همان نسبت حلال ۱:۱ اتیل استات و n- هگزان حل شده به بالای ستون اضافه شد. به آهستگی مخلوط حلال n- هگزان: اتیل استات (۱۲:۷) به بالای ستون اضافه شد و هر ۳ cc از حلال خارج شده از انتهای ستون در لوله‌های آزمایش جداگانه‌ای جمع‌آوری شد. عمل شستشوی ستون تا خروج آخرین لکه که از طریق TLC بازبینی می‌شود ادامه پیدا می‌کند. در پایان ستون کروماتوگرافی دارای سیلیکاژل با استفاده از متانول شسته شده و برای استفاده مجدد خشک می‌گردد.



شکل ۲- دستگاه تولید Isonol C100.

## ۳- نتایج و بحث

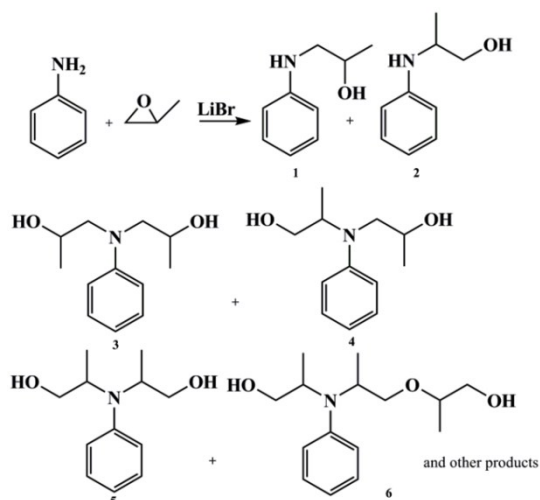
### ۳-۱- بررسی پارامترهای مؤثر در واکنش سنتز Isonol C100

دما: مطابق روش‌های سنتز در منابع ذکر شده دمایی حدود ۱۸۰ درجه سلسیوس برای این واکنش گزارش شده است. نتایج به دست آمده در آزمایش‌ها نشان داد که مناسب‌ترین دما، محدوده ۱۲۰ الی ۱۲۵ درجه سلسیوس در فشار اولیه ۴/۵ بار (ازت) است. واکنش‌هایی که در بالاتر از این دما اعمال گردیده، محصولات تیره‌رنگی را تولید نموده علاوه بر کیفیت نامطلوب محصول، از نظر درصد خلوص، شکل ظاهری و صرف انرژی بیشتر از میزان بهینه نیز توجیه‌ناپذیر است. همچنین بهره‌گیری از دمای پایین‌تر از ۱۲۰ درجه سلسیوس نیز در مدت زمان واکنش، باعث خواهد شد تا درصد مواد واکنش نداده در محصول افزایش یافته، خلوص محصول و راندمان واکنش را کاهش دهد.

**نحوه افزودن مواد به یکدیگر:** پروپیلن اکساید ماده‌ای اکتیو بوده که چنانچه شرایط دمایی و کاتالیزگری اعمال گردد می‌تواند به پروپیلن گلایکول و پلی پروپیلن گلایکول تبدیل شده، علاوه بر تولید محصول جانبی و ناخواسته راندمان واکنش و درصد خلوص محصول نهایی را کاهش می‌دهد. واکنش‌های ابتدایی در این طرح اختلاط همزمان دو ماده بر اساس نسبت مولی تعریف شده بود. لیکن همان‌گونه که در فوق بدان اشاره شد، علاوه بر واکنش بین آنیلین و پروپیلن اکساید، واکنش دیگری مابین پروپیلن اکساید با مولکول‌های مشابه خود انجام می‌شد که در کیفیت محصول و راندمان واکنش اثر بسیار نامطلوبی را ایجاد می‌نمود. به همین منظور شرایط به‌گونه‌ای تغییر داده شد که ابتدا آنیلین موردنیاز، درون راکتور افزوده شود، سپس کاتالیزگر به آن اضافه گردد، پس از ایجاد شرایط فشار اولیه و اعمال دمایی حداقلی جهت انجام واکنش، پروپیلن اکساید به صورت تدریجی به مخلوط آنیلین و کاتالیزگر افزوده شود. در این شرایط به دلیل مقادیر کم PO، امکان واکنش دادن آن‌ها با

### ۲-۲- سنتز N',N- بیس (۲- هیدروکسی پروپیل) آنیلین (Isonol C100)

ابتدا، راکتور، کیف افزایشنده پروپیلن اکساید (PO) و مسیرهای متصل به راکتور توسط گاز ازت از هوا تخلیه شدند. به ۸۵۴ گرم آنیلین درون راکتور مقدار ۴/۴۴ گرم لیتیوم برومید اضافه شد. درون کیف افزایشنده که شیر متصل به آن بسته است مقدار ۱۳۳۴ گرم پروپیلن اکساید با رعایت شرایط ایمنی (هود، ماسک، عینک، دستکش) افزوده شد. درب بالای کیف و کلیه ورودی‌های راکتور پس از ایجاد جریان ملایم ازت جهت خروج باقیمانده هوا، کاملاً و با دقت بسته شد. جریان گاز ازت تا ایجاد فشار ۴/۵ بار درون راکتور ادامه یافت. شیر ورودی به راکتور بسته شد. دمای مخلوط واکنش تحت اختلاط به ۸۰ درجه سلسیوس رسانده شد. از این زمان افزایش PO توسط شیر خروجی از کیف افزایشنده به درون راکتور به آهستگی و تحت کنترل آغاز گردید. میزان باز بودن شیر کیف افزایشنده می‌بایست به‌گونه‌ای باشد که فشار درون راکتور هیچ‌گاه از ۸ بار افزایش نیابد. دمای واکنش در محدوده ۱۲۰ الی ۱۲۵ درجه سلسیوس کنترل شد. پس از اتمام PO درون کیف افزایشنده که از کاهش فشار درون راکتور تشخیص داده شد، به مدت ۲/۵ ساعت دیگر واکنش در دمای مورد اشاره ادامه یافت. در انتهای زمان مذکور یکی از خروجی‌های راکتور را که به کندانسور، ظرف جمع‌کننده مایع کندانس و نهایتاً محلول‌قلیایی در زیر هود متصل شده است به آرامی باز نموده تا درون راکتور با محیط هم‌فشار شود. پس از هم‌فشار شدن با اتمسفر، درحالی که دمای راکتور را تا ۱۳۵ درجه سلسیوس افزایش داده شد و سیستم خلأ را به مجموعه متصل گردید تا مواد فرار به تدریج خارج شده و در کندانسور جمع‌آوری گردند (آنیلین اضافی). مرحله هم‌فشاری با اتمسفر و اعمال خلأ تا ۰/۸- تا حدود ۹۰ دقیقه طول کشید و در انتها محصولی به میزان دو کیلوگرم به دست آمد.



شکل ۳- محصولات تشکیل شده در فرآیند پروپوکسیله شدن آنیلین با نسبت‌های مختلف PO.

**فشار:** فشار واکنش مورد تحقیق به سه بخش قابل تقسیم است؛ الف) فشار اولیه که شامل اعمال فشار هدفمند توسط ازت به منظور افزایش دمای جوش واکنشگرها (PO) و جلوگیری از خروج این ماده به صورت گاز در فضای راکتور و خارج از مخلوط واکنش، همچنین ایجاد فشردگی مولکول‌ها و گازهای جهت نفوذ بیشتر به مایع و مخلوط واکنش. ب) ایجاد فشار در زمان واکنش ناشی از تبخیر واکنشگرها (بخصوص PO). این نوع فشار برای واکنش، چندان مطلوب نیست چراکه بیانگر خروج واکنشگر از محیط مایع واکنش (آنیلین و کاتالیزگر) به فضای بالای راکتور است. همچنین افزایش بیش از حد آن نیز مخاطره‌آمیز است. به همین منظور به صورت اپراتوری می‌بایست میزان ورود PO از قیف افزایش یافته به درون راکتور کنترل شود. در طی واکنش‌های مورد بررسی در پاره‌ای موارد این فشار، تا ۱۴ بار نیز افزایش یافت، لیکن واکنش‌هایی که نتایج مطلوبی در انتها داشته‌اند ماکزیمم فشار ۷/۵ بار را ایجاد نموده‌اند. استفاده از راکتوری که تحمل ۱۰ الی ۱۲ بار فشار را داشته باشد در این بخش حائز اهمیت است.

**کاتالیزگر:** بهره‌گیری از لیتیم برومید به‌عنوان کاتالیزگر به میزان ۰/۴۷ تا ۰/۵۲ درصد نسبت به آنیلین از جمله تغییرات اساسی فرآیند بود. نقش تأثیرگذار یون Li در شکستن حلقه آلکوکساید و در نتیجه تسهیل در واکنش آن با آنیلین به‌خوبی در آزمایش‌های صورت گرفته مشاهده گردید (شکل ۴ و ۵). این کاتالیزگر باعث شد تا علاوه بر کیفیت مناسب محصول، حدود ۲ بار از فشار عملیاتی در حین واکنش نیز کاسته شود. پروپوکسیله نمودن آنیلین بدون حضور کاتالیزگر منجر به تشکیل مخلوطی است که بیش از ده جزء را در بر دارد. همان‌گونه که نتایج GC/MS نشان می‌دهد مخلوط تشکیل شده فقط ۱۰ درصد ایزومرهای N,N'- بیس (هیدروکسی پروپیل) آنیلین را در بر دارد.

یکدیگر کاهش یافته و زمانی که در راکتور آنیلین واکنش نداده وجود دارد، تمایل PO، در شرایط دمایی و کاتالیزگری مناسب به واکنش با آنیلین بیشتر خواهد شد. نکته حائز اهمیت دیگر اینکه، گرچه هیچ‌گونه اطلاعاتی از واکنش در مطالعات مشاهده نگردید، لیکن در عمل مشاهده شد که PO و آنیلین پس از گرفتن انرژی اکتیواسیون، با یکدیگر واکنش گرمایی را ایجاد می‌نمایند. افزودن تدریجی PO به آنیلین دارای این مزیت است که از افزایش خارج از کنترل و سریع دمای مخلوط جلوگیری می‌کند. افزایش ناگهانی و خارج از کنترل دما، باعث خواهد شد تا علاوه بر اثر نامطلوب بر کیفیت محصول، پروپیلن اکساید واکنش نداده و آنیلین را تبخیر نموده، فشار درون راکتور را نیز به صورت ناخواسته افزایش داده و ایمنی فرآیند را با مخاطره مواجه نماید.

**بهره‌گیری از ازت و کاهش اثر نامطلوب هوا (اکسیژن):** در واکنش‌های ابتدایی که به‌منظور شناسایی رفتار مواد در واکنش صورت پذیرفت از گاز ازت استفاده نشد، تیرگی محصول، گرانیروی کم، بوی نامطلوب و نتایج مردود آنالیز از جمله مواردی بود که عدم استفاده از ازت یکی از عوامل این نتایج به شمار می‌رود. نقش مناسب و حیاتی این گاز بی‌اثر در واکنش‌های بعدی تا انتها به‌خوبی مشخص گردید. یکی از عمده دلایل استفاده از ازت، تمایل آنیلین به اکسید شدن خصوصاً در حضور هوا و اکسیژن و تبدیل آن به ماده‌ای ناخالص و تیره‌رنگ است. پروپیلن اکساید نیز در مجاورت هوا و تحت دما آتش‌گیر بوده ضمن ایجاد واکنش جانبی، ایمنی فرآیند را نیز به خطر می‌اندازد. همچنین با استفاده از این گاز فشار اولیه‌ای به میزان ۳ الی ۴/۵ بار در ابتدای واکنش اعمال می‌گردد. این شرایط باعث می‌شد تا علاوه بر آنکه نقطه‌جوش مواد واکنش‌دهنده را افزایش دهد، به دلیل ایجاد فشردگی، مولکول‌های گازی پروپیلن اکساید را به درون آنیلین مایع جهت واکنش هدایت نماید.

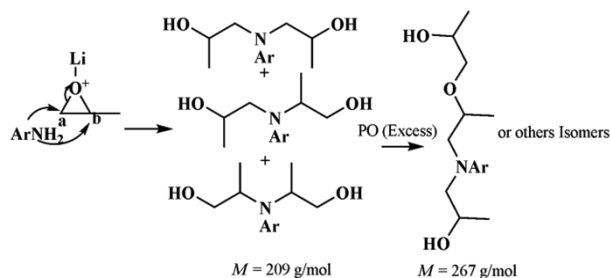
**نسبت مولی مواد:** نسبت مولی مواد واکنش‌دهنده از نظر تئوری به صورت ۲ به ۱، پروپیلن اکساید به آنیلین است. استفاده از میزان اضافی یکی از واکنشگرها می‌تواند درصد خلوص بهتری از محصول را ایجاد نماید. چنانچه میزان اضافی مربوط به آنیلین باشد، این شرایط باعث خواهد شد تا تمایل مولکول‌های PO در اواخر واکنش به سمت آنیلین واکنش نداده باشد تا واکنش با ۲-N هیدروکسی پروپیل آنیلین که ناخالصی تلقی شد. به همین منظور طراحی واکنش‌ها بر اساس استفاده اضافی PO انجام پذیرفت. نسبت PO به آنیلین ۲ به ۱ تا ۲/۷۵ به ۱ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به‌دست‌آمده از واکنش‌های مورد اشاره نشان داد که نسبت ۲/۵ به ۱ بهترین نسبت مولی جهت سنتز Isonol C100 است (شکل ۳ و جدول ۱). مقادیر کمتر باعث افزایش محصول جانبی مونو شده و همچنین مقادیر نسبی بیشتر، باعث تجمع PO عمل نکرده در مخلوط و محصول شده، علاوه بر امکان واکنش‌های جانبی میان مولکول‌های PO و پروپوکسیله شدن مجدد N(۲) هیدروکسی پروپیل آنیلین و N,N- بیس(۲) هیدروکسی پروپیل آنیلین، فشار واکنش را در زمان عملیات افزایش داده، در انتها نیز بازیابی آن‌ها مستلزم صرف زمان، انرژی و ایمنی بیشتری است.

جدول ۱- نسبت‌های مختلف PO به آنیلین و درصد محصولات تشکیل شده.

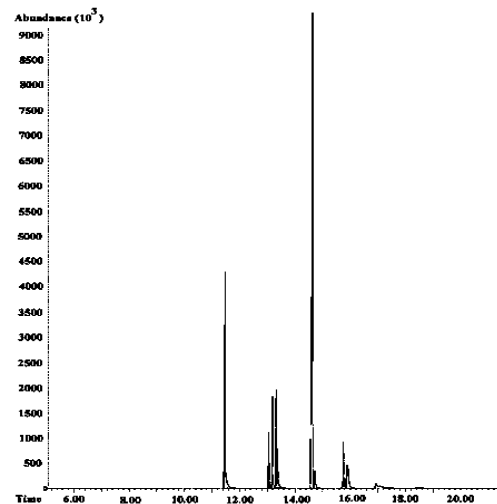
درصد محصولات تشکیل شده که توسط GC/MS شناسایی شدند						پروپوکسیله کردن آنیلین	
۶	۵	۴	۳	۲	۱	نسبت مولی آنیلین به PO	آزمایش
۱۰	۷	۱۰	۱۲	۲۰	۲۵	۱ به ۲	۱
۱۵	۷	۲۰	۲۵	۱۰	۱۵	۱ به ۲/۲۵	۲
۲۰	۹	۲۷	۴۴	-	-	۱ به ۲/۵	۳
۳۵	۵	۱۵	۲۰	-	-	۱ به ۲/۸	۴

پروپیلن اکساید به آنیلین است. چنانچه میزان اضافی مربوط به آنیلین باشد، این شرایط باعث خواهد شد تا تمایل مولکول‌های PO در اواخر واکنش به سمت آنیلین واکنش نداده باشد تا واکنش با N-۲ هیدروکسی پروپیل آنیلین (مونو). به همین منظور طراحی واکنش‌ها بر اساس استفاده از مقدار اضافی PO انجام پذیرفت. نسبت PO به آنیلین ۲ به ۱ تا ۲/۷۵ به ۱ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده از واکنش‌های مورد اشاره نشان داد که نسبت ۲/۵ به ۱ بهترین نسبت مولی جهت سنتز Isonol C100 است. مقادیر کمتر باعث افزایش محصول جانبی مونو می‌گردد و در مقابل مقادیر نسبی بیشتر، باعث تجمع PO عمل نکرده در مخلوط محصول شده که علاوه بر امکان واکنش‌های جانبی میان مولکول‌های PO و پروپوکسیله شدن مجدد N,N- بیس (۲- هیدروکسی پروپیل) آنیلین (شکل ۶)، فشار واکنش را در زمان عملیات افزایش داده، در انتها نیز بازیابی آن‌ها مستلزم صرف زمان و انرژی بیشتری خواهد بود. بهره‌گیری از لیتیم برومید به‌عنوان کاتالیزگر به میزان ۰/۴۷ تا ۰/۵۲ درصد نسبت به آنیلین، فشار ۷ بار و دمای ۱۲۵ درجه سلسیوس از دیگر نتایج بهینه‌سازی شده برای سنتز Isonol C100 بشمار می‌رود.

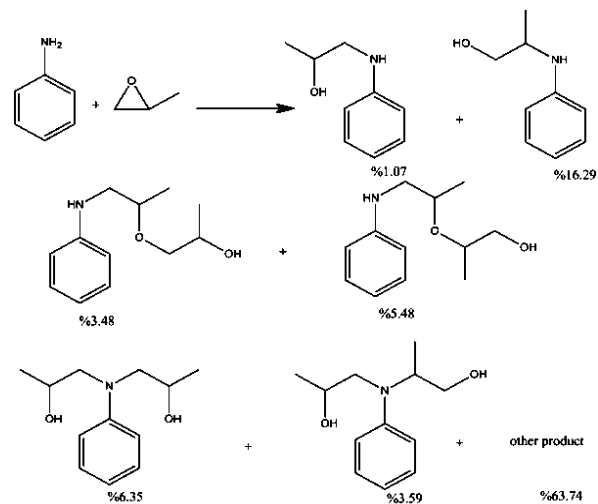
درصد اجزاء موجود در مخلوط با کروماتوگرافی گازی (GC/MS) تعیین شد. در نتیجه این کروماتوگرام ۴ پیک (۱ الی ۴) با درصدهای ۱/۰۷، ۱۶/۲۹، ۲۷/۲۴، ۴۴/۰۸ و ۳۰ درصد است (شکل ۷). با توجه به طیف‌سنجی جرمی محصولات، سه ترکیب ۱، ۲ و ۳ دارای پیک یون مولکولی ۲۶۷ است. ایزومرهای دی پروپوکسیله شده دارای جرم مولکولی ۲۰۹ و ترکیب پلیمری نشان داده در شکل (۴) دارای جرم مولکولی ۲۶۷ است (شکل ۸).



شکل ۶- محصولات حاصل از پروپوکسیله شدن و پلیمریزه شدن آنیلین.



شکل ۴- طیف GC/MS ترکیبات حاصل از پروپوکسیله شدن آنیلین بدون حضور کاتالیزگر لیتیم برومید.



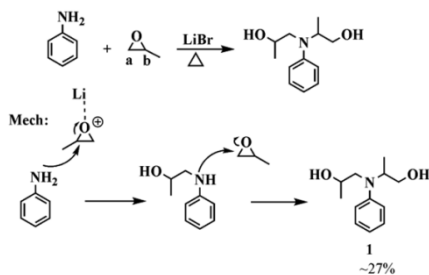
شکل ۵- درصد تشکیل محصولات حاصل از پروپوکسیله شدن آنیلین بدون حضور کاتالیزگر لیتیم برومید.

### ۲-۳- بررسی نتایج GC/MS محصول پروپوکسیله شده بهینه‌سازی شده

پروپیلن اکساید (PO) ترکیبی بسیار فعال و دارای دو سایت a و b برای حمله آنیلین در حضور کاتالیزگر LiBr است. نقش یون Li در شکستن حلقه آلکوکساید و در نتیجه تسهیل واکنش آن با آنیلین است. نسبت مولی مواد واکنش‌دهنده از نظر تئوری به صورت ۲ به ۱،

مشخصات طیفی ترکیبات شناسایی شده و مکانیسم احتمالی تشکیل آن‌ها در ادامه آمده است. نام و مشخصات طیفی این ترکیبات به صورت خلاصه در جدول (۲) آورده شده است.

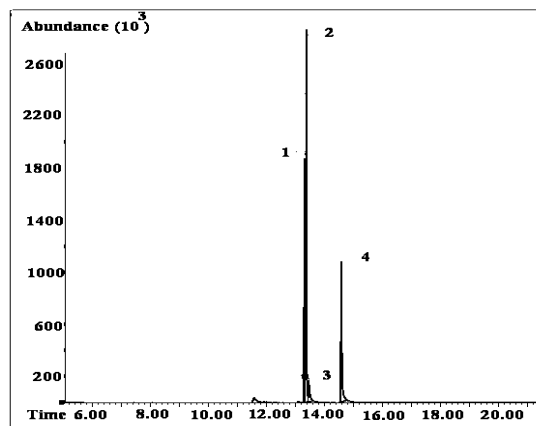
مکانیسم احتمالی تشکیل ۱: همان گونه که ذکر شده بود پروپیلن اکساید (PO) ترکیبی بسیار فعال و دارای دو سایت a و b برای حمله آنیلین در حضور کاتالیزگر LiBr است. اگر مرحله اول پروپوکسیله شدن از یک سایت پروپیلن اکساید و مرحله دوم از سایت مجاور صورت پذیرد ترکیب ۱ تشکیل می‌شود. با توجه به ممانعت فضایی سایت b پروپیلن اکساید و کمتر بودن این ممانعت برای سایت مجاور (a) امکان تشکیل این ترکیب بیشتر از ترکیب ۳ و کمتر از ترکیب ۲ است. همان گونه که نتایج GC/MS نشان داد ۲۷ درصد از مخلوط واکنش شامل این ترکیب است. مکانیسم تشکیل این ترکیب در شکل (۱۰) آمده است.



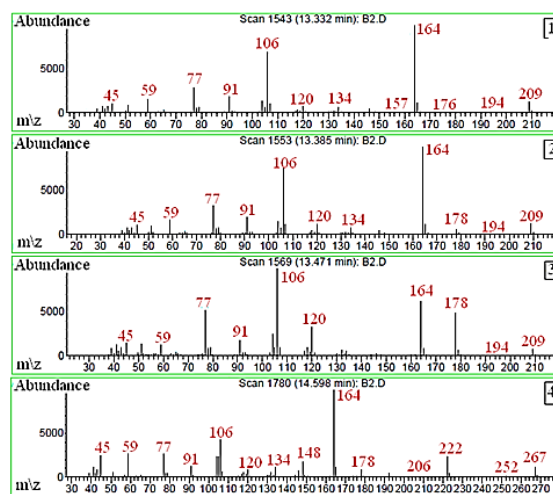
شکل ۱۰- مکانیسم تشکیل ترکیب ۱.

در طیف IR ترکیب ۱ در  $3247\text{cm}^{-1}$  پیک OH دیده می‌شود که مشخصه اصلی این ترکیب است. پیک‌های ناحیه حدود  $2900\text{cm}^{-1}$  نیز نشان‌دهنده CH های آلیفاتیک و آروماتیک ترکیب است. در شکل (۱۱) طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب ۱ با توجه به وجود کربن کایرال شکافتگی پیک‌ها مشاهده می‌شود. در  $\delta = 1/14\text{ppm}$  و  $\delta = 1/20\text{ppm}$  پیک‌های دوتایی شده مربوط به هر گروه متیل ترکیب است، پیک چند شاخه ناحیه  $\delta = 2/79\text{ppm}$  متعلق به CH متصل به N و  $\delta = 2/92\text{ppm}$  مربوط به  $\text{CH}_2$  متصل به N بوده،  $\text{CH}_2$  متصل به OH به صورت دو چند شاخه در حدود  $\delta = 3/50\text{ppm}$  و CH متصل به OH در  $\delta = 3/78\text{ppm}$  ظاهر می‌شوند. هیدروژن‌های آروماتیک نیز در ناحیه  $\delta = 6/58-7/14\text{ppm}$  مشاهده می‌شوند. در شکل (۱۲) طیف  $^{13}\text{C NMR}$  ترکیب ۱ پیک کربن‌های دو گروه متیل در  $14/2\text{ppm}$  و  $19/5\text{ppm}$ ، پیک کربن CH-N در  $59/8\text{ppm}$  و پیک  $\text{CH}_2\text{-N}$  در  $64/0\text{ppm}$ ، CH-OH در  $66/2\text{ppm}$  و پیک  $\text{CH}_2\text{-OH}$  در  $66/8\text{ppm}$  مشاهده می‌شود. پیک کربن‌های حلقه بنزن نیز در ناحیه آروماتیک دیده می‌شوند.

مکانیسم احتمالی تشکیل ۲: اگر هر دو مرحله پروپوکسیله شدن از سایت a پروپیلن اکساید صورت پذیرد ترکیب ۲ تشکیل می‌شود. با توجه به ممانعت فضایی کمتر سایت a پروپیلن اکساید امکان تشکیل این ترکیب زیاد است و همان گونه که نتایج GC/MS نشان داد ۴۴ درصد از مخلوط واکنش شامل این ترکیب است. مکانیسم تشکیل این ترکیب در شکل (۱۳) آمده است.



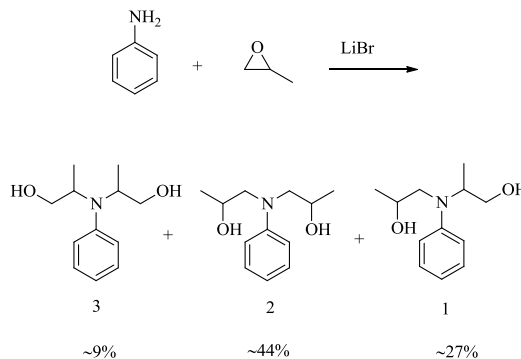
شکل ۷- طیف GC/MS ترکیبات حاصل از پروپوکسیله شدن آنیلین (پیک‌های ۱، ۲ و ۳ دارای جرم مولکولی ۲۰۹ و پیک ۴ دارای جرم مولکولی ۲۶۷ است).



شکل ۸- طیف جرمی محصولات پروپوکسیله شده آنیلین به روش GC/MS.

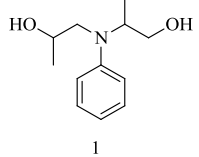
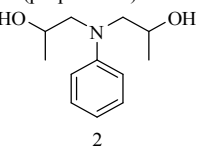
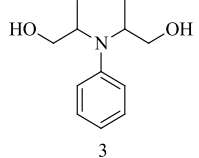
### ۳-۳- جداسازی با روش ستون کروماتوگرافی

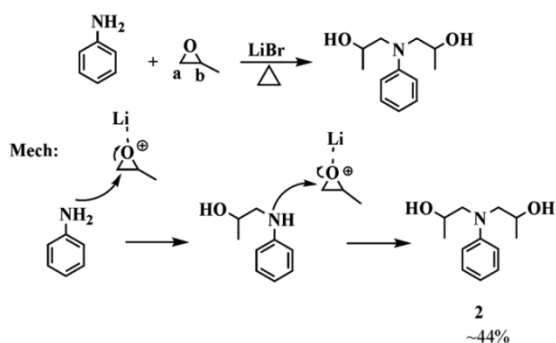
با توجه به واکنش انجام شده و با استفاده از اطلاعات طیفی IR،  $^1\text{H NMR}$ ،  $^{13}\text{C NMR}$  محصولات ۱ الی ۳ شناسایی شد. درصد اجزای موجود نیز با کروماتوگرافی گازی تعیین شده بود (شکل ۹).



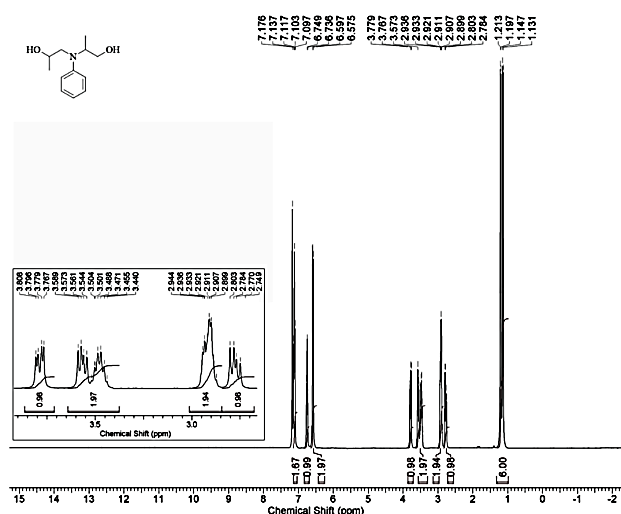
شکل ۹- واکنش آنیلین با پروپیلن اکساید در حضور کاتالیزگر LiBr.

جدول ۲- مشخصات محصولات جداسازی شده حاصل از واکنش آنیلین با پروپیلن اکساید توسط ستون کروماتوگرافی.

مشخصات طیفی	نام شیمیایی و ساختار	راندمان (جداسازی شده) (%)	ردیف
IR (KBr) ( $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ): 545.44, 695.06, 748.37, 1000.32, 1038.33, 1078.34, 1128.68, 1240.64, 1375.08, 1504.63, 1597.65, 1628.20, 1654.93, 2925.71, 2968.11, 3247.20. $^1\text{H NMR}$ (400.1 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 1.14$ (d, $J = 6.4$ Hz, 3H, $\text{CH}_3$ ), 1.21 (d, $J = 6.4$ Hz, 3H, $\text{CH}_3$ ), 2.75-2.80 (m, H, NCH), 2.90-2.94 (m, 2H, NCH <sub>2</sub> ), 3.44-3.59 (m, 2H, OCH <sub>2</sub> ), 3.77-3.80 (m, $J = 4.8$ Hz, H, OCH), 6.56-6.74 (m, 2H, Ar), 6.75 (m, 1H, Ar), 7.10-7.18 (m, 2H, Ar). $^{13}\text{C NMR}$ (100.6 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 14.2$ ( $\text{CH}_3$ ), 19.5 ( $\text{CH}_3$ ), 59.8 (CH), 64.0 ( $\text{CH}_2$ ), 66.2 ( $\text{CH}_2$ ), 64.7 (CH), 112.6 (CH-Ar), 117.2 (CH-Ar), 129.3 (CH-Ar), 151.2 (C-Ar).	2-((2-hydroxypropyl) (phenyl)amino)propan-1-ol  1	۲۵	۱
IR (KBr) ( $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ): 694.83, 748.37, 1037.71, 1079.04, 1130.14, 1236.12, 1296.27, 1374.81, 1504.44, 1598.72, 2899.33, 2928.27, 2969.24, 3313.53. $^1\text{H NMR}$ (400.1 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 1.11$ (d, $J = 5.6$ Hz, 6H, 2 $\text{CH}_3$ ), 2.90 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H, NCH <sub>2</sub> ), 3.11 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H, NCH <sub>2</sub> ), 3.97-4.07 (m, 2H, 2OCH), 6.69 (d, 2H, Ar), 6.77-6.80 (m, $J = 8.8$ Hz, 1H, Ar), 7.10-7.14 (m, 2H, Ar). $^{13}\text{C NMR}$ (100.6 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 20.3$ (2 $\text{CH}_3$ ), 60.0 (2 $\text{CH}_2$ ), 64.9 (2CH), 112.2 (CH-Ar), 117.4 (CH-Ar), 129.1 (CH-Ar), 149.2 (C-Ar).	1,1'-(phenylazanediy) bis(propan-2-ol)  2 (Isonol C100)	۳۹	۲
IR (KBr) ( $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ): 696.20, 750.33, 1051.37, 1316.34, 1374.77, 1602.85, 2980.35, 3034.90, 3291.57. $^1\text{H NMR}$ (400.1 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 1.24$ (d, $J = 7.2$ Hz, 6H, 2 $\text{CH}_3$ ), 2.75-2.83 (m, 2H, 2NCH), 3.53-3.58 (m, 2H, OCH <sub>2</sub> ), 3.76-3.80 (m, 2H, OCH <sub>2</sub> ), 6.64-6.79 (m, 2H, Ar), 6.80-6.84 (2, H, Ar), 7.08-7.12 (t, 2H, Ar). $^{13}\text{C NMR}$ (100.6 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 17.5$ (2 $\text{CH}_3$ ), 51.7 (2CH), 66.2 (2 $\text{CH}_2$ ), 113.3 (CH-Ar), 117.9 (CH-Ar), 129.3 (CH-Ar), 148.2 (C-Ar).	2,2'-(phenylazanediy) bis(propan-1-ol)  3	۸	۳

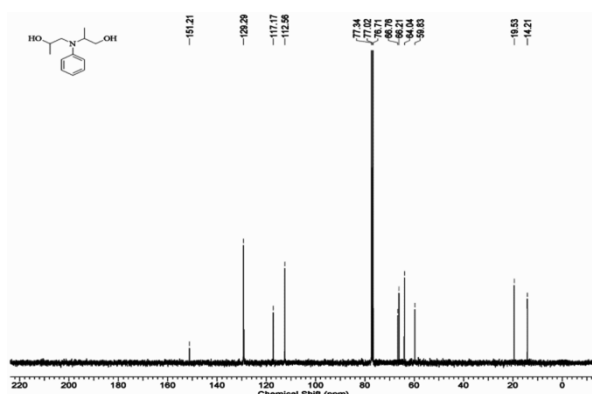


شکل ۱۳- مکانیسم تشکیل ترکیب ۲.



شکل ۱۱- طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب ۱.

در طیف IR ترکیب ۲ در  $3313\text{cm}^{-1}$  پیک OH دیده می‌شود که مشخصه اصلی این ترکیب است. پیک‌های ناحیه حدود  $2900\text{cm}^{-1}$  نیز مربوط به CH های آلیفاتیک و آروماتیک ترکیب است. در شکل (۱۴) طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب ۲ با توجه به وجود کرین کایرال پیک‌ها دچار شکافتگی شده‌اند. در  $\delta = 1/1\text{ppm}$  پیک دوتایی مشاهده شده مربوط به دو گروه متیل ترکیب است، پیک‌های ناحیه  $\delta = 2/90\text{ppm}$  و  $\delta = 3/1\text{ppm}$  مربوط به  $\text{CH}_2$  های متصل به N و پیک‌های ناحیه  $\delta = 3/96\text{ppm}$  و  $\delta = 4/05\text{ppm}$  مربوط به CH های متصل به OH بوده و هیدروژن‌های آروماتیک نیز در ناحیه  $\delta = 6/68-7/12\text{ppm}$  مشاهده می‌شوند. در این ترکیب برای هر کدام از گروه‌های  $\text{NCH}_2$  و OCH در طیف  $^1\text{H NMR}$  دو جابه‌جایی شیمیایی مشاهده می‌شود، در صورتی که با توجه به ساختار متقارن مولکول باید یک جابه‌جایی شیمیایی مشاهده شود. دلیل آن مربوط به تشکیل ایزومرهای نوری



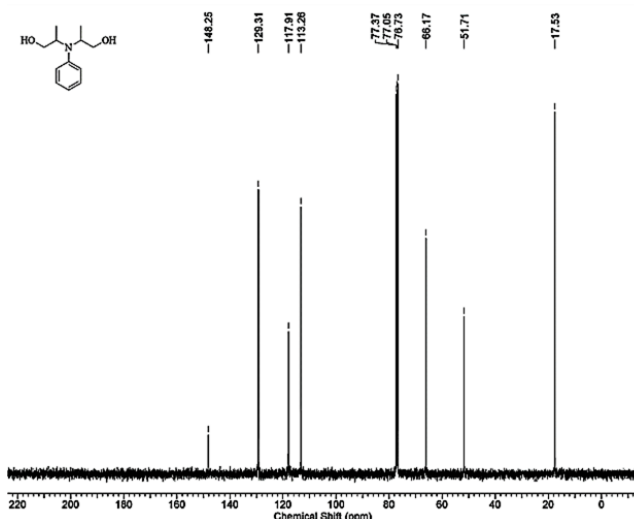
شکل ۱۲- طیف  $^{13}\text{C NMR}$  ترکیب ۱.





## مراجع

- [1] Smith, M.; March, J. "Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure"; New York, Wiley-Interscience, 2007.
- [2] Frauenkron, M.; Melder, J. P.; Ruider, G.; Rossbacher, R.; Hoke, H. "Ethanalamines and Propanolamines"; In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [3] Frosch, R. A.; Anderson, F. A. "High Performance Ammonium Nitrate Propellant"; US Patent 4,158,583, 1979.
- [4] Wrightson, J. M. "Polymeric Isocyanate-Hydroxy Terminated Polybutadiene Compositions"; US Patent 4,187,215, 1980.
- [5] Frosch, R. A.; Ramohalli, K. N. "Silicone Containing Solid Propellant"; US Patent 4,210,474, 1980.
- [6] Wrightson, J. M. "Dimer Isocyanate Liner Compositions"; US Patent 4,232,608, 1980.
- [7] Kest, D. O. "Method of Bonding Using Urethane Base Pressure Sensitive Adhesive"; US Patent 3,879,248, 1975.
- [8] Kest, D. O. "Elastomer-Based Pressure-Sensitive Adhesive Composition"; US Patent 3,743,616, 1973.
- [9] Criddle, D. W. "Resilient Oil Extended Polyurethane Surfaces"; US Patent 3,846,364, 1974.
- [10] Khan, O. R. "Microcellular Foams Having a Low Glass Transition Temperature"; US Patent 3,575,896, 1971.
- [11] Bain, J. P.; Pollard, C. B. "Derivatives of Piperazine. XVIII. Synthesis of Substituted Piperazines and the Hydrolysis of Amines"; J. Am. Chem. Soc. 1939, 61, 2704-2705.
- [12] Fourneau, J. P. "Preparation of 1-Amino-2-Anilinopropane, 1-Anilino-2-Aminopropane and Some of Their Derivatives"; Bull. Soc. Chem. 1944, 11, 141-148.
- [13] Korczak, A. "Selective Oxyalkylation of N-(2-Hydroxyalkyl)-Aniline"; US Patent 4,762,950, 1988.
- [14] Selva, M.; Fabris, M.; Lucchini, V.; Perosa, A. "The Reaction of Primary Aromatic Amines with Alkylene Carbonates for the Selective Synthesis of Bis-N-(2-Hydroxy)Alkylanilines: The Catalytic Effect of Phosphonium-Based Ionic Liquids"; Org. Biomol. Chem. 2010, 8, 5187-5198.
- [15] Sechi, M.; Rizzi, G.; Bacchi, A.; Carcelli, M.; Rogoline, D.; Pala, N.; Sanchez, T. W.; Taheri, L.; Dayam, R.; Neamati, N. "Design and Synthesis of Novel Dihydroquinoline-3-Carboxylic Acids as HIV-1 Integrase Inhibitors"; Bioorg. Med. Chem. 2009, 17, 2925-2935.
- [16] Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kris, G. S. "Introduction to Spectroscopy, a Guide for Students of Organic Chemistry"; Second Edition 1996.



شکل ۱۸- طیف  $^{13}\text{C}$ -NMR ترکیب ۳.

## ۴- نتیجه گیری

$\text{N}^1, \text{N}^2$ - بیس (۲- هیدروکسی پروپیل) آنیلین (Isonol C100) به عنوان افزایش دهنده طول زنجیر در پخت پیشرانه های جامد مرکب، پایدارکننده و نرم کننده در پیشرانه های دوپایه و همچنین به عنوان کمک نرم کننده در اتیل سلولز استفاده می شود. این ماده از واکنش پروپیلن اکساید با آنیلین در حضور کاتالیزگر LiBr، گاز ازت و فشار ۴ الی ۷ بار در دمای ۱۲۵ درجه سلسیوس تولید می شود. واکنش هایی که بالاتر از این دما اعمال گردیده، محصولات تیره رنگی را تولید نموده علاوه بر کیفیت نامطلوب محصول، از نظر درصد خلوص، شکل ظاهری و صرف انرژی بیشتر از میزان بهینه نیز توجیه ناپذیر است. همچنین بهره گیری از دمای پایین تر از ۱۲۰ درجه سلسیوس نیز در مدت زمان واکنش، باعث خواهد شد تا درصد مواد واکنش نداده در محصول افزایش یافته، خلوص محصول و راندمان واکنش را کاهش دهد. پروپیلن اکساید ماده ای اکتیو بوده که چنانچه شرایط دمایی و کاتالیزگری اعمال گردد می تواند به پروپیلن گلیکول و پلی پروپیلن گلیکول تبدیل شده، علاوه بر تولید محصول جانبی و ناخواسته راندمان واکنش و درصد خلوص محصول نهایی را کاهش می دهد. یکی از عمده دلایل استفاده از ازت، تمایل آنیلین به اکسید شدن خصوصاً در حضور هوا و اکسیژن و تبدیل آن به ماده ای ناخالص و تیره رنگ است. پروپیلن اکساید نیز در مجاورت هوا و تحت دما آتش گیر بوده ضمن ایجاد واکنش جانبی، ایمنی فرآیند را نیز به خطر می اندازد. از مزایای این روش می توان به دمای پایین واکنش و عدم استفاده از حلال اشاره کرد. با توجه به مکانیسم واکنش، چندین محصول تشکیل می شود که  $\text{N}^1, \text{N}^2$ - بیس (۲- هیدروکسی پروپیل) آنیلین (Isonol C100) محصول اصلی این واکنش است. این محصولات با استفاده از کروماتوگرافی، جداسازی و با استفاده از طیفسنجی های  $^{13}\text{C}$ -NMR،  $^1\text{H}$ -NMR و IR شناسایی شدند.