

سنتر سوخت مایع UDMH با استفاده از متیلاسیون مستقیم ترکیب دی متوکسی تریتیل هیدرازین

رضا فارغی علمداری^{۱*}، نگار ذکری^۲

۱-۲- تهران - دانشگاه صنعتی مالک اشتر

(تاریخ وصول: ۸۷/۱۱/۳۰، تاریخ پذیرش: ۸۸/۶/۲۳)

چکیده

دی متیل هیدرازین نامتقارن (UDMH) یکی از سوخته‌های مطرح و کاربردی در خانواده‌ی سوخته‌های مایع می‌باشد که به دلیل مشکلات موجود در استفاده از سوخت هیدرازین به عنوان جایگزین مناسبی برای آن در موشک‌های با برد بلند و هوشمند کاربرد وسیع پیدا کرده است. روش‌های متعددی برای سنتز این ترکیب در منابع گزارش شده که این روش‌ها دارای برخی مشکلات هستند. در این تحقیق، روش ایمن و موثر با راندمان بالا برای سنتز ترکیب UDMH با استفاده از ترکیب حد واسط دی متوکسی تریتیل هیدرازین گزارش شده است. در این روش، ابتدا گروه آمینی استیل هیدرازین توسط گروه دی متوکسی تریتیل محافظت شده و سپس متیلاسیون مستقیم گروه NH_2 توسط معرف دی متیل سولفات انجام می‌شود. در نهایت، گروه دی متوکسی تریتیل در یک محیط غیر آبی توسط کاتالیزور سریک آمونیوم نیترات از روی ترکیب N و N' دی متیل N' دی متوکسی تریتیل هیدرازین حذف شده و مستقیماً و بدون هیچگونه فرآیند تغلیظ UDMH خشک با خلوص نظامی به دست می‌آید.

واژه‌های کلیدی: UDMH، دی متوکسی تریتیل کلرید، دی متوکسی تریتیل هیدرازین، سوخت مایع.

۱. مقدمه

بالا، عملاً استفاده از آن برای خیلی از مقاصد و ماموریت‌ها با محدودیت مواجه شده است. برای کاهش این محدودیت‌ها و حصول پیشرانه مایعی با قابلیت و قدرت نزدیک به هیدرازین، استفاده از مشتقات آلکیل هیدرازین نظیر مونومتیل هیدرازین^۳ (MMH) و UDMH^۴ به عنوان سوخت جایگزین در بسیاری از راکت‌ها، متداول شده است [۱].

علی‌رغم اینکه هیدرازین نسبت به سایر سوخته‌های مایع نظیر سوخته‌های هیدروکربنی دارای ایمپالس ویژه‌ی (Isp) بالا می‌باشد و در موشک‌های هدایت شونده و دوربرد کاربرد دارد، اما متأسفانه به دلیل داشتن معایبی نظیر مشکلات حمل و نقل، نزدیکی نقطه انجماد آن به نقطه انجماد آب و سمیت

* E-mail: reza_fareghi@yahoo.com

۳- Monomethylhydrazine

۴- Unsymmetrical dimethylhydrazine

۱- استادیار

۲- کارشناس ارشد

ترکیب با مقدار اضافی آمونیاک، UDMH تولید می‌شود (شکل ۲) [۶]. در این روش، اگر چه تنها یک محصول UDMH تولید می‌شود، با این حال غلظت UDMH تولید شده بسیار پایین بوده (زیر ۳ درصد) و فرآیند تغلیظ UDMH بسیار پرهزینه و پیچیده می‌باشد.

در سال ۱۹۶۲ راندولف^۵ تهیهی UDMH را از واکنش فسژن و دی متیل آمین، بر اساس مکانیزم حذفی هافمن^۶ گزارش کرد [۷]. واکنشهای انجام شده، در شکل ۳ نشان داده شده است. روش هافمن دارای معایبی نظیر مشکلات فرآیندی حذف NH_4Cl ، تولید محصولات جانبی و همچنین افت شدید راندمان تولید در مقیاس بالا می‌باشد [۸ و ۹].

در سال ۱۹۶۳ هورویتز^۷ و همکارانش سنتز UDMH را از واکنش هیدرازین خشک با معرف‌های متیله کننده نظیر دی‌متیل‌سولفات در حضور حلال تولوئن گزارش کردند [۱۰]. این روش با وجود اینکه به لحاظ فرآیندی ساده می‌باشد، لیکن به دلیل در دسترس نبودن هیدرازین خشک و تولید مخلوطی از محصولات نظیر MMH، UDMH و دی متیل هیدرازین متقارن^۸ (SDH)، فرآیند جداسازی و خالص سازی UDMH به سختی صورت می‌گیرد. میزان محصول UDMH را با کاهش نسبت مولی هیدرازین به دی‌متیل‌سولفات افزایش می‌یابد، ولی در بهترین شرایط، راندمان تولید محصول UDMH خالص پس از انجام جداسازی و تخلیص، پائین تر از ۶۰ درصد می‌باشد (شکل ۴).

در سال ۱۹۸۱، هوجو^۹ و همکارانش سنتز MMH و UDMH را از طریق واکنش تری‌متیل‌انیلینوم کلرید (و برمید) با هیدرازین هیدرات راندمان ۹۶ درصد گزارش کردند [۱۱]. علاوه بر در دسترس نبودن ماده اولیه‌ی تری متیل آنیلینوم هالید، به دلیل تولید MMH به عنوان محصول جانبی و مشکلات جداسازی آن، تولید UDMH در مقیاس صنعتی، از این طریق، غیر ممکن شده است [۱۲]. بنابر این علیرغم بالا بودن راندمان کلی واکنش، راندمان تولید UDMH چندان بالا نیست.

UDMH مایعی بی‌رنگ و شفاف با بوی شدید مختص ترکیبات هیدرازینی با نقطه جوش $63^{\circ}C$ و ایمپالس ویژه‌ی ۳۱۰s با اکسید کننده‌ی LO_2 می‌باشد. گرید نظامی این ترکیب، دارای خلوص ۹۸ تا ۹۹٪ می‌باشد. این ترکیب در صنایع غیر نظامی به عنوان تنظیم کننده‌ی رشد گیاهان، در تولید مواد داروئی، حد واسطهای تولید مواد و سموم کشاورزی و در صنایع نظامی به عنوان سوخت راکتهای ماهواره بر و صنایع هوافضا کاربرد وسیعی دارد [۱]. این ماده، نوعی سوخت مایع قابل ذخیره سازی می‌باشد که از سال ۱۹۴۹ برای نخستین بار در اتحاد جماهیر شوروی در راکتهای مایع سوز مورد استفاده قرار گرفت.

روشهای مختلفی برای سنتز این ماده در منابع گزارش شده است [۱۳-۲]. اولین بار در سال ۱۸۷۵ فیشر^۱ سنتز UDMH را بر اساس احیاء N-نیتروزو دی متیل آمین^۲ (NDMA) گزارش کرد [۲]. در این روش، ابتدا از واکنش دی متیل آمونیوم کلرید با اسید نیترتو (تولید شده از واکنش نیتریت سدیم و اسید کلریدریک در محیط) NDMA تولید می‌شود که در ادامه با احیاء آن، UDMH تولید می‌شود (شکل ۱). برای انجام مرحله‌ی دوم یعنی فرآیند احیاء، از معرفهای زیادی استفاده شده است که از آن جمله می‌توان به استفاده از فلز روی در محلول اسید استیک [۲]، آلومینیوم در محیط قلیایی [۳] و لیتیوم آلومینیوم هیدرید [۴] اشاره نمود. اگر چه این روش، یکی از متداولترین روش‌های تولید صنعتی UDMH در دنیا می‌باشد ولی به دلیل سرطانزا بودن ترکیب NDMA تولید کنندگان از این روش با سخت گیریهای شدید سازمان‌های محیط زیست روبرو بوده و در حال منسوخ شدن می‌باشد.

در سال ۱۸۹۸، هریس^۳ سنتز UDMH را از طریق متیلاسیون هیدرازین هیدرات گزارش نمود. در ادامه‌ی تحقیقات پیرامون سنتز UDMH، در سال ۱۹۱۶ یک گروه تحقیقاتی آلمانی موفق شدند UDMH را از واکنش دی متیل آمین با ترکیب اسید آمینو پرسولفوریک تولید کنند [۵].

روش راشیگ^۴ یکی از معروف ترین و شناخته شده‌ترین روش‌های تولید صنعتی UDMH می‌باشد. در این روش، از واکنش دی متیل آمین (DMA) با محلول هیپو کلریت، دی متیل کلرامین ساخته می‌شود که از واکنش این

۵- Randolph

۶- Hoffman degradation

۷- Horvitz

۸- Symmetrical dimethylhydrazine

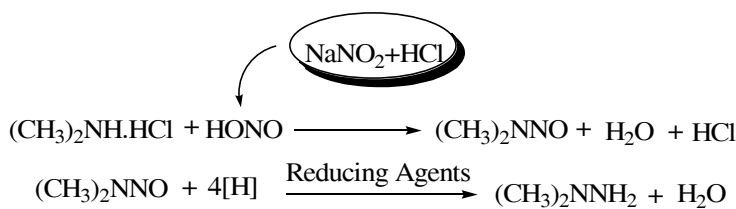
۹- Hojo

۱- Fischer

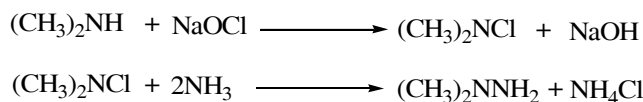
۲- N-Nitroso dimethylamine

۳- Harries

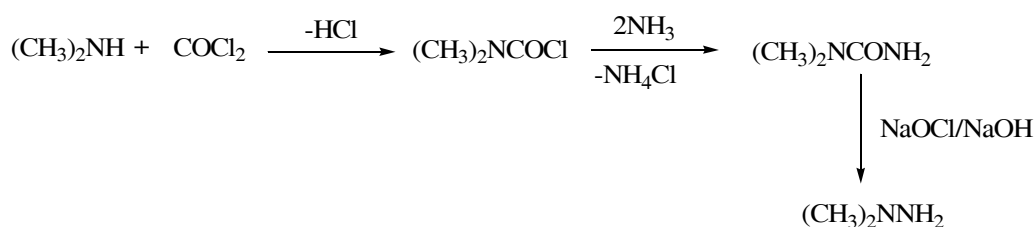
۴- Raschig



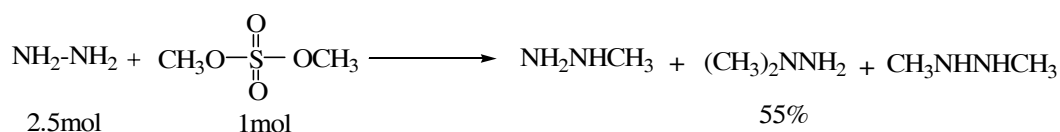
شکل ۱- سنتز UDMH با استفاده از فرآیند NDMA.



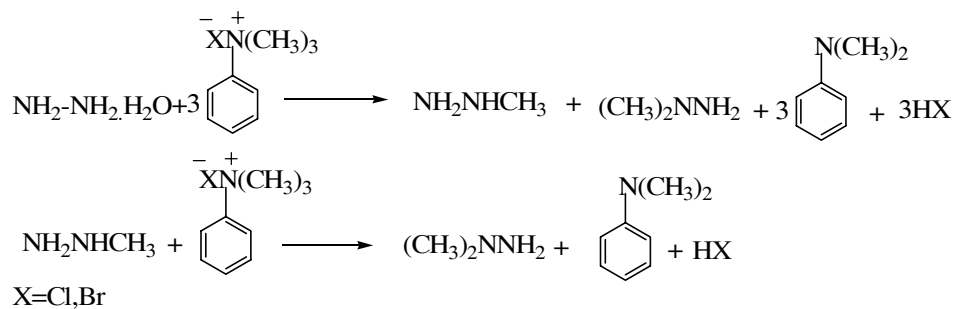
شکل ۲- سنتز UDMH به روش راشیگ.



شکل ۳- سنتز UDMH از طریق فرآیند حذفی هافمن.



شکل ۴- سنتز UDMH از طریق متیلاسیون مستقیم هیدرازین خشک.



شکل ۵- سنتز MMH و UDMH از طریق واکنش تری متیل آنیلینیوم هالید با هیدرازین هیدرات.

تولید بکنند، هنوز محسوس می‌باشد. با دقت بیشتر در معایب روش آلکیلاسیون احیایی مشخص می‌شود که مراحل ۲ و ۳ مراحل مشکل این روش می‌باشند، لذا ابداع روش جدیدی که مشکلات مراحل فوق را نداشته باشد، می‌تواند بسیار جالب و حائز اهمیت باشد [۱۵و۱۴].

هدف از این تحقیق ارائه یک روش نوین برای تولید UDMH در یک محیط غیر آبی می‌باشد که محصول تولید شده مستقیماً و بدون نیاز به مراحل تغلیظ با گرید نظامی تولید شود. در این روش مشابه روش آلکیلاسیون استیل هیدرازین ابتدا بایستی یکی از گروههای NH_2 به صورت انتخابی محافظت شود تا امکان متیله کردن گروه NH_2 دیگر فراهم شود. گروه دی‌متوکسی‌تری‌فنیل‌متیل (یا دی متوکسی تریتیل) DMT_2 از جمله گروه‌هایی است که در منابع جهت محافظت گروههای آمینی گزارش شده است [۱۶و۱۷].

۲. بحث و نتایج

گروه DMT به دلیل داشتن ممانعت فضایی بالا محافظت انتخابی را ممکن می‌سازد. بنابر این سعی شد که از واکنش DMTCl با هیدرازین هیدرات در محیط بازی Et_3N برای محافظت انتخابی یکی از گروههای NH_2 هیدرازین استفاده شود. پس از انجام واکنش، محصول مورد نظر با راندمان خیلی پایین تولید شد. علت این امر، حساسیت بالای ترکیبات دی متوکسی‌تریتیل به محیط آبی می‌باشد که سریعاً تبدیل به دی متوکسی تریتیل الکل می‌شود (شکل ۷) [۱۸].

با توجه به حساسیت بالای ترکیب DMTCl نسبت به محیط آبی و عدم دسترسی به هیدرازین خشک، تصمیم گرفته شد که از ماده اولیه استیل هیدرازین که از واکنش هیدرازین هیدرات با اتیل‌استات به راحتی قابل تهیه است استفاده شود [۱۵]. بنابر این از واکنش استیل هیدرازین (۱) با ترکیب دی متوکسی تریتیل کلرید (۲) در حضور باز تری اتیل آمین، ترکیب N -استیل- N' -دی متوکسی تریتیل هیدرازین (۳) با راندمان ۹۲٪ به دست آمد.

برای انجام واکنش متیلاسیون نیاز به حذف گروه استیل و آزاد شدن گروه NH_2 می‌باشد. برای انجام عمل هیدرولیز بایستی حتماً از هیدرولیز در شرایط بازی استفاده کرد، به‌خاطر اینکه گروه های تریتیل نسبت به محیط‌های اسیدی به شدت حساس بوده و در شرایط اسیدی، این پیوندها

در سال ۱۹۷۷ شرکت اشلنداویل^۱ تولید UDMH از طریق فرآیند آلکیلاسیون احیایی استیل هیدرازین را گزارش کرد [۱۳]. در این روش، ابتدا هیدرازین به صورت انتخابی توسط اتیل استات، استیله شده و تولید استیل هیدرازین می‌کند که این ترکیب توسط فرمالدئید (یا پارافرمالدئید) و در مجاورت گاز هیدروژن طی فرآیند کاتالیستی، تبدیل به ترکیب حد واسط دی‌متیل‌استیل‌هیدرازین (DMAH) می‌شود. سپس حذف گروه محافظت کننده‌ی استیل در محیط قلیایی انجام می‌شود که محلول آبی UDMH را تولید می‌کند. در نهایت UDMH طی دو مرحله تقطیر توسط سود و دی اتانول آمین تغلیظ شده و به گرید نظامی (بالای ۹۸٪) می‌رسد. در شکل ۶ واکنش های انجام شده نشان داده شده است.

استفاده از این روش برای تولید UDMH دارای برخی مزایای عمده می‌باشد که عبارتند از: در دسترس بودن مواد اولیه، عدم تولید مواد حدواسط سمی و خطرناک، داشتن راندمان بالا نسبت به سایر روش ها و عدم تولید محصول جانبی.

مزایای فوق، باعث شده که این روش برای تولید UDMH، روش مطلوبی باشد و اخیراً برخی از کشورهای پیشرفته نظیر آمریکا، این روش را جایگزین روش های قدیمی کرده اند. این روش دارای معایبی نیز می‌باشد که عبارتند از:

۱- شرایط نسبتاً سخت تولید حد واسط DMAH از AH و لزوم کنترل دقیق فشار و pH واکنش؛

۲- استفاده از فرآیند هیدروژناسیون کاتالیستی که به مرور زمان کاتالیست توانائی خود را از دست می‌دهد و نیاز به انجام احیاء و بازیابی مجدد فعالیت آن می‌باشد که یک فرآیند نسبتاً سخت و هزینه بر می‌باشد؛

۳- مشکلات مربوط به جداسازی متانول از DMAH در مرحله دوم که این فرآیند علاوه بر زمان‌بر بودن باعث پیچیدگی فرآیند می‌شود؛

۴- با وجود بالا بودن راندمان های واکنش های مراحل ۱، ۲ و ۳ به دلیل این که UDMH حاصل به صورت محصول آبی تولید می‌شود، حذف آب و انجام تغلیظ در دو مرحله تقطیر پشت سرهم با سود و دی‌اتانول آمین انجام می‌شود که نهایتاً باعث افت کلی راندمان تولید UDMH می‌شود.

در مجموع با وجود این که فرآیند آلکیلاسیون احیایی استیل هیدرازین یک روش مناسب می‌باشد، ولی هنوز لزوم انجام تحقیقات بیشتر در خصوص ارائه روش های ساده‌تر که با راندمان بیشتر و با فرآیند ساده تری UDMH را

۲- Dimethoxytrityl

۱- Ashland Oil

نیز حائز اهمیت باشند. در روش ارائه شده، مواد اولیه مورد استفاده و حدوداها به صورت جامد می‌باشند که این مسئله علاوه بر سهولت کار و جداسازی این ترکیبات، به دلیل فراریت پایین این ترکیبات باعث شده که به لحاظ ایمنی نیز روش ارائه شده، از وضعیت بهتری نسبت به سایر روش‌ها برخوردار باشد.

۳. بخش تجربی

۳-۱- مواد و تجهیزات

مواد اولیه‌ی مصرفی جهت انجام واکنشها، یا در آزمایشگاه تهیه شدند و یا از شرکت مرک آلمان و فلوکا سوئیس تهیه شدند. دستگاه FT-IR از نوع Bruker Avance Perkin-Elmer 1710 استفاده شد. دستگاه NMR از نوع Bruker Avance (250MHz) با حلال $CDCl_3$ و شاهد TMS مورد استفاده قرار گرفت و جابجایی‌های شیمیایی بر حسب δ (ppm) گزارش شدند. دستگاه GC از نوع Aligned Technology-Hp68900 ساخت کشور آمریکا با دتکتور TCD و ستون Capillary شماره Aligned 19091 P-Q استفاده شد. دمای ستون و سرعت گاز حامل به ترتیب ۳۰ درجه‌ی سانتی گراد و ۱ ml/min بودند. برای اندازه گیری نقطه ذوب، از دستگاه Digital melting Point IA 8103 استفاده شد.

۳-۲- سنتز استیل هیدرازین (۱)

مقدار ۵۰ گرم (۱ مول) هیدرازین هیدرات ۸۵٪ و ۱۵۰ میلی لیتر متانول را در یک بالن ۵۰۰ میلی لیتری ریخته و دمای آن تا ۴۰°C افزایش داده شد. سپس مقدار ۸۸ گرم (۱/۱ مول) اتیل استات را در طول مدت ۲۰ دقیقه به آرامی به محلول واکنش اضافه نموده و پس از اتمام افزایش اتیل استات، دمای مخلوط را تا ۶۰°C افزایش داده و مخلوط در این دما به مدت ۴ ساعت به هم زده شد. جداسازی حلال منجر به تولید ۷۱/۰۴ گرم (راندمان ۹۶٪) استیل هیدرازین به صورت کریستالهای سفید رنگ با نقطه ذوب ۶۱-۶۲/۵°C شد [۱۳].

^1H-NMR ($CDCl_3$): δ 8.13 (1H,s,-NH), 3.94 (2H,s,-NH₂), 1.94 (3H,s,-CH₃). $^{13}C-NMR$ ($CDCl_3$): δ 171.4, 20.8.

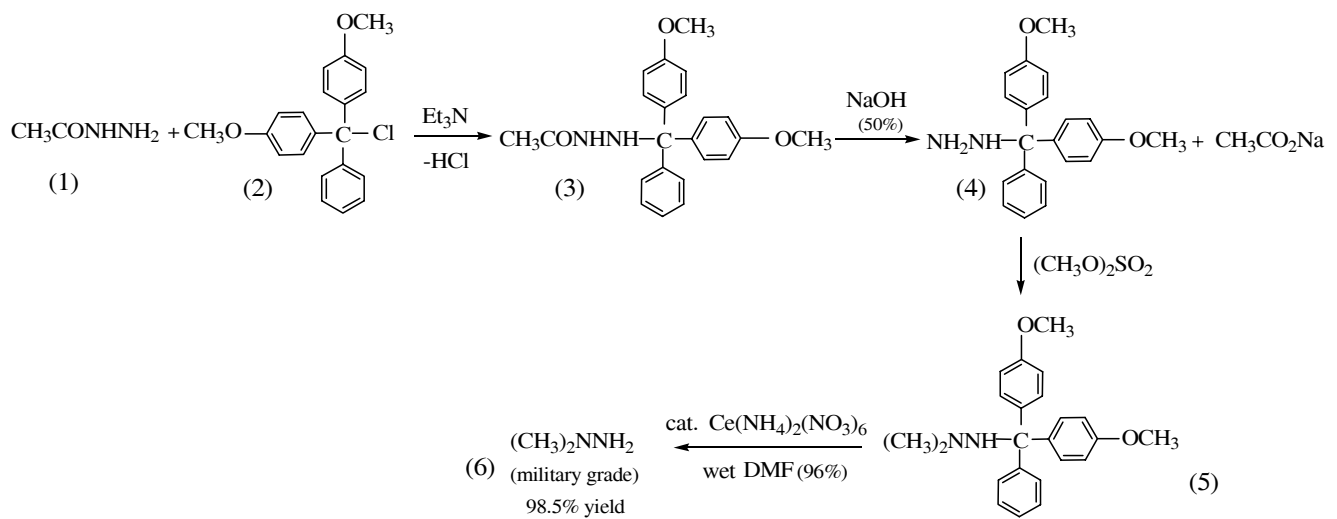
نیز شده که این مسئله باعث تولید محصولات جانبی می‌گردد و نهایتاً راندمان تولید UDMH کاهش پیدا می‌کند. بنابراین بایستی از واکنشگرهای غیر اسیدی برای این منظور استفاده کرد.

همانطور که قبلاً بیان شد استفاده از هیدرولیز در محیط آبی باعث تولید محلول آبی می‌شود. برای حل این معضل، بایستی از محیط غیر آبی برای حذف DMT استفاده کرد. اخیراً یک گروه تایوانی با استفاده از واکنشگر سربک آمونیوم نیترات^۱ (CAN) حذف گروه DMT از روی ترکیبات O - DMT در یک حلال قطبی را گزارش کرده‌اند [۱۹]. با توجه به نتایج خوب گزارش شده توسط گروه فوق از این معرف برای حذف گروه N-DMT استفاده شد. انجام واکنش با مقدار کاتالیزوری CAN (۵ مول٪) تولید UDMH خشک (خلوص ۹۸/۷٪) را با راندمان ۹۴٪ بدون محصول جانبی نمود. کلیه واکنش‌های انجام شده در شکل ۸ نشان داده شده است.

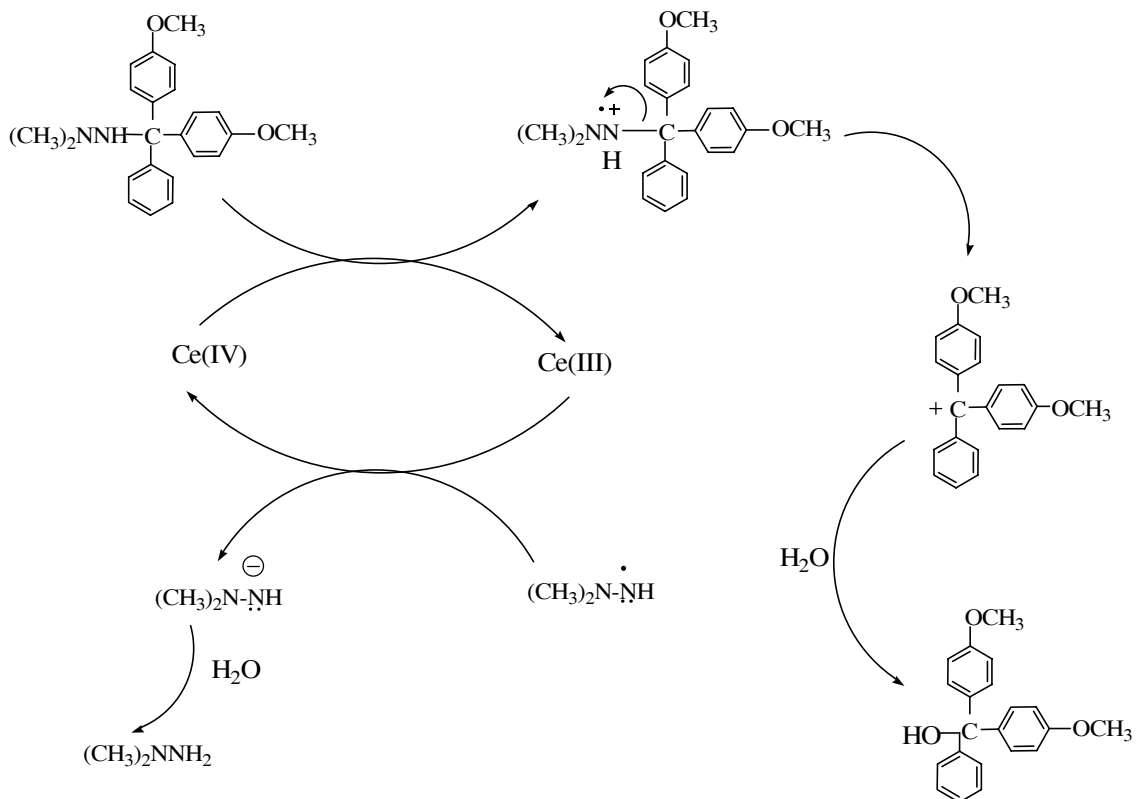
به نظر می‌رسد که مکانیسم احتمالی برای شکستن پیوند HN-DMT و حذف گروه DMT مشابه مکانیسم پیشنهادی برای حذف گروه DMT (دی متوکسی تریتیل) از روی ترکیبات O-DMT و بر اساس انتقال الکترون باشد [۱۹]. مکانیسم پیشنهادی برای حذف گروه DMT و تولید UDMH (مرحله آخر) در شکل ۹ نشان داده شده است. مرحله‌ی اساسی در این مکانیسم، شامل اکسیداسیون پیوند -NH-DMT به کاتیون رادیکال می‌باشد که همزمان با آن احیاء Ce(IV) به Ce(III) نیز اتفاق می‌افتد. به دلیل اینکه تبدیل به صورت چرخه‌ای انجام و تکرار می‌شود، لذا حضور مقادیر کاتالیزوری از ترکیب CAN برای انجام واکنش کافی می‌باشد.

از جمله مهمترین دستاوردهای این تحقیق، عدم نیاز به فرآیند جداسازی و تخلیص می‌باشد که در هیچ یک از روشهای ارائه شده، این وضعیت وجود ندارد. از مزایای دیگر این روش، استفاده از مقدار کاتالیزوری واکنشگر CAN (۵ درصد مولی) می‌باشد که به لحاظ اقتصادی حائز اهمیت است. از طرف دیگر، انجام کلیه واکنش‌ها تحت شرایط ملایم دمایی و در فشار اتمسفری صورت می‌گیرد. در تمامی روش‌های گزارش شده برای تولید UDMH مواد اولیه مورد استفاده در حالت مایع یا گازی قرار دارند که سمیت و سرطان‌زایی این ترکیبات، خطرات کار با این مواد و همچنین مشکلات زیست محیطی که ایجاد می‌کنند باعث شده علاوه بر مشکلات فرآیندی ذکر شده، این مسائل

۱- Ceric ammonium nitrate



شکل ۸- واکنش‌های انجام شده برای تولید UDMH با خلوص بالا.



شکل ۹- مکانیسم حذف گروه DMT و تشکیل UDMH.

۳-۳- سنتز N-استیل -N' - دی متوکسی تریبتیل

هیدرازین (۳)

محلولی از ۱۰ گرم (۱۳۵ میلی مول) استیل هیدرازین و ۳۱ میلی لیتر (۲۲۲ میلی مول) تری اتیل آمین در ۳۰۰ میلی لیتر از استونیتریل در دمای اتاق، تهیه شد. سپس به این محلول مقدار ۵۲/۴۶ گرم (۱۶۲ میلی مول) دی متوکسی تریبتیل کلرید اضافه گردید. مخلوط واکنش تا دمای ۴۰°C به مدت ۲ ساعت به هم زده شد. محتویات مخلوط واکنش به درون یک بشر حاوی یک لیتر آب سرد اضافه شده و رسوبات جامد حاصل صاف شدند و پس از خشک شدن درون آون در دمای ۴۰°C به مدت یک شبانه روز قرار گرفتند. بدین ترتیب ۴۴/۸۳ گرم (راندمان ۹۲٪) رسوب سفید متمایل به زرد تولید شد. نوبلور کردن در اتانول، منجر به تولید کریستالهای سفید رنگ را با نقطه ذوب ۱۲۰-۱۲۲°C گردید.

¹H-NMR (CDCl₃): δ7.28 (8H,m,-C₆H₄-OCH₃), 6.85 (5H,m,-C₆H₅), 6.47 (1H,s,-NH-CO), 3.79 (1H, s,-NH-DMT), 3.77 (6H,s,-OCH₃), 1.68-1.74 (3H,d,-CH₃-CO). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ168.0, 158.0, 145.0, 137.0, 129.0, 127.0, 126.0, 124.0, 120.0, 77.0, 55.0.

۴-۳- سنتز ترکیب N- دی متوکسی تریبتیل هیدرازین (۴)

۲۰ گرم (۵۵/۴ میلی مول)، ترکیب N,N- دی متیل -N' - دی متوکسی تریبتیل هیدرازین به همراه ۲۰۰ میلی لیتر دی کلرومتان، به داخل بالن ۵۰۰ میلی لیتری مجهز به ستون رفلکس و سیستم تقطیر، منتقل شد. با حرارت دهی ملایم، دمای سیستم تا ۷۰-۶۰°C افزایش داده شد. به محتویات بالن، مقدار ۱۰ گرم محلول سود ۵۰٪ به آرامی و در مدت زمان ۱۵ دقیقه اضافه شد. پس از افزایش محلول سود، دما تا ۱۰۰°C افزایش یافت تا رفلکس شروع شود. پس از حدود ۳۰ دقیقه رفلکس واکنش را متوقف کرده و فاز آلی جداسازی شد. تبخیر حلال (دی کلرومتان) توسط روتاری و سپس با خشک شدن ماده حاصله در آون، ۱۶/۸۸ گرم (راندمان ۹۹/۵٪) ترکیب N- دی متوکسی تریبتیل هیدرازین به صورت جامد زرد کم رنگ با نقطه ذوب ۷۸-۷۹°C تولید می شود.

¹H-NMR (CDCl₃): δ7.21-7.14 (8H,m,-C₆H₄-OCH₃), 7.08-6.87 (5H,m,-C₆H₅), 3.81 (1H,s,-NH-DMT), 3.79 (6H,s,-OCH₃), 2.14 (2H,s,-NH₂). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ155.6, 145.2, 136.4, 128.0, 120.3, 118.0, 116.5, 114.0, 67.0.

۳-۵- سنتز N,N- دی متیل -N' - دی متوکسی تریبتیل

هیدرازین (۵)

محلولی شامل ۱۵ گرم (۴۷/۰۲ میلی مول) ترکیب N- دی متوکسی تریبتیل هیدرازین در ۱۰۰ میلی لیتر دی کلرومتان به داخل یک بالن ۲۵۰ میلی لیتری منتقل نموده و به آن، ۱۳ گرم (۹۵ میلی مول) کربنات پتاسیم افزوده می شود. محتویات بالن را تا دمای ۶۵°C حرارت داده و سپس به آرامی مقدار ۸/۹ گرم (۷۰ میلی مول) دی متیل سولفات به محلول واکنش افزوده می شود. پس از اتمام افزایش، حدود ۲ ساعت محلول در دمای مذکور به هم زده می شود. پیشرفت واکنش توسط TLC کنترل شد. پس از اتمام واکنش، مخلوط واکنش را ۲ مرتبه (هر بار ۵۰ میلی لیتر) با محلول ۵٪ بی کربنات سدیم استخراج می شود. فاز آلی جداسازی شده و حلال تبخیر می شود و مقدار ۱۵/۸۷ گرم (راندمان ۹۷٪) محصول N,N- دی متیل -N' - دی متوکسی تریبتیل هیدرازین بصورت رسوب سفید رنگ با نقطه ذوب ۹۰-۹۲°C بدست می آید.

¹H-NMR (CDCl₃): δ7.24-7.19 (8H,m,-C₆H₄-OCH₃), 7.12-6.81 (5H,m,-C₆H₅), 3.77 (1H,s,-NH), 3.64 (6H,s,-OCH₃), 2.54 (6H,s,-N-CH₃). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ152.7, 143.4, 135.0, 129.1, 122.7, 119.6, 117.5, 115.4, 63.0, 54.0.

۳-۶- سنتز N,N- دی متیل هیدرازین (UDMH) (۶)

محلولی شامل ۲۰ گرم (۵۷/۴ میلی مول) از ترکیب N,N- دی متیل -N' - دی متوکسی تریبتیل هیدرازین و ۱/۵۷ گرم (۲/۸۷ میلی مول) CAN در ۱۱۰ میلی لیتر wet.DMF (۹۶٪) تهیه شد. محلول واکنش به مدت ۱ ساعت در دمای اتاق به هم خورد. سپس بالن حاوی محتویات به یک ستون تقطیر جزء به جزء متصل شده و بعد از تقطیر، ۳/۲۴ گرم (راندمان ۹۴٪) UDMH تولید شد. آنالیز GC با دکتور TCD ۹۸/۷ در صد خلوص (خلوص نظامی) را برای UDMH تأیید می کند.

¹H-NMR (CDCl₃): δ2.24 (2H,s,-NH₂), 1.39 (6H,s,CH₃). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ50.5. GC(TCD): r.t. 2.4 (1.3%), r.t. 3.4 (98.7 %).

۴. نتیجه گیری

سوخت UDMH به دلیل ویژگی های منحصر به فردی که دارد از جمله مهمترین سوخت های مایع می باشد. بر همین اساس در سال های اخیر در

۵. مراجع

- [1]. Schmidt, E. W. "Hydrazine and its derivatives.", John Wiley and Sons. Inc: New York, 2001.
- [2]. Hatt, H. H. " Unsym.- dimethylhydrazine hydrochloride." , Org. Syn. Coll. 2, 211, 1946.
- [3]. Horvitz, D.; Village, K. " Unsymmetrical dimethylhdrazine." , US Patent 2,802,031, 1957.
- [4]. Schueler, F. W.; Hanna, C. "A synthesis of unsymmetrical dimethylhydrazine using lithium aluminium hydride." , J. Amer. Chem. Soc. 73, 4996, 1951.
- [5]. Sisler, H. H.; Omietanski, G. M.; Runder, B. " The chemistry of quaternized hydrazine compounds." , Chem. Rev. 1957.
- [6]. Row, R. A. " Microfilms", Ann Arbor, Univ. Michigan, 1955.
- [7]. Randolph, C. L.; Whitter, J.; Meyer, R. E. " Preparation of dimethylhydrazine." , US Patent 3,050,560, 1962.
- [8]. Hurley, F. R.; Burnie, G. " Process for the preparation of asymmetric dimethylhydrazine." , US Patent 3,015,675, 1962.
- [9]. Sisler, H. H.; Mattair, R. " Process of forming hydrazine." , US Patent 2,710,248, 1955.
- [10]. Horvitz, D. " Methylated derivatives of hydrazine." , US Patent 3,102,144, 1963.
- [11]. Hojo, S.; Hasegawa, Y.; Kimura, K. "Process for producing methylhydrazine." , US Patent 4,281,198, 1981.
- [12]. Hojo, S.; Hasegawa, Y.; Kimura, K. "Process for preparation of monomethylhydrazine." , US Patent 4,855,501, 1981.
- [13]. Ashland Oil Inc. "Process for preparation N,N-dimethylhydrazine." , GB 1,488,637, 1977.
- [14]. Talawar, M. B.; Sirabalan, R.; Mukundan, T.; Muthurajan, H.; Sikder, A. K.; Gandhe, B. R.; Subhanada Roa, A. "Environmentally compatible next generation energetic materials." , Journal of Hazardous materials. 161, 589, 2009.
- [15]. Hidding, B.; Pfitzner, M.; Simone, D. " Review of potential of silanes as rocket / scramjet fuels." , Acta Astronautica. 63, 379, 2008.
- [16]. Greene, T. W.; Wuts, P. G. M. "Protective groups in organic synthesis." , Fourth Edition, John Wiley&Sone.Inc, 2006.
- [17]. Pearson, A. J.; Roush, W. J. "Activating agents and protecting groups." , John Wiley&Sone.Inc, Ltd Chichester, UK, 1999.
- [18]. Vogel, A. "Textbook of practical organic chemistry." , Fourth Edition, Inc. New-York, 1986.
- [19]. Hwu, J. R.; Jain, M. L.; Tsay, S. C.; Hakimelahi, G. H. "New detritylation method for nucleosides and nucleotides by CAN." , Chem. Commun. 545, 1996.

خصوص بررسی امکان پذیری سهولت تولید این ماده تحقیقات زیادی انجام شده است. با توجه به وجود پاره ای از مشکلات برای روش‌های ارائه شده در قسمت مقدمه، ابداع روش‌های نوینی که بتواند تا حدودی این موارد را بهبود بخشد، همیشه مورد توجه می‌باشد.

در بین کلیه روش‌های تولید UDMH روش های متیلاسیون مستقیم با استفاده از واکنشگرهای متیله کننده به لحاظ فرآیندی جزو ساده ترین روشها می‌باشد ولی متاسفانه این روشها منجر به تولید محصولات جانبی MMH و SDH به همراه UDMH می شوند که با وجود کنترل شرایط واکنش نیز هنوز UDMH با راندمان نسبتاً پایینی تولید می‌شود. هم چنین این روشها به هیدرازین خشک نیاز دارند که در دسترس نمی‌باشد.

در این تحقیق، یک روش نوین بر اساس آلکیلاسیون مستقیم با استفاده از یک معرف متیله کننده متداول (نظیر دی متیل سولفات)، برای سنتز UDMH ارائه شده است. با توجه به این که برای تولید UDMH نیاز به انجام متیله کردن بر روی یکی از گروه های NH_2 می‌باشد، بنابر این قبل از انجام واکنش متیله کردن بایستی ابتدا بصورت انتخابی یکی از گروه های آمینی حفاظت شده و در مرحله بعد گروه های متیل بر روی گروه آمینی دوم نشانده شوند. گروه DMT به دلیل ممانعت فضایی زیادی که ایجاد می‌کند امکان متیله شدن روی گروه NH_2 -DMT را غیر ممکن ساخته و از تولید محصول تری متیل هیدرازین جلوگیری می‌کند (یکی از دلایل انتخاب DMT به عنوان گروه محافظت کننده). بر همین اساس در این تحقیق از ترکیب دی متوکسی تریتیل هیدرازین به عنوان ماده اولیه استفاده شده است. واکنش مستقیم هیدرازین هیدرات با دی متوکسی تریتیل کلرید به دلیل حساسیت بالای این واکنشگر به رطوبت، عملی نمی‌باشد؛ بنابراین برای تهیه ترکیب دی متوکسی تریتیل هیدرازین، از واکنش ترکیب دی متوکسی تریتیل کلرید با استیل هیدرازین و سپس هیدرولیز محصول به دست آمده برای این منظور استفاده شد. در ادامه، ترکیب دی متوکسی تریتیل هیدرازین به راحتی توسط دی متیل سولفات متیله شده و تولید N,N -دی متیل N' -تریتیل هیدرازین را می کند که در مرحله ی آخر، حذف گروه محافظت کننده DMT در محیط غیر آبی (حلال DMF) و با استفاده از مقدار کاتالیزوری واکنشگر CAN به راحتی و با راندمان بسیار بالا (راندمان ۹۴٪) UDMH با خلوص نظامی را تولید می‌کند.

عدم تولید محصولات جانبی و در نتیجه حذف فرآیندهای جداسازی، بالا بودن راندمان واکنشها در مراحل متعدد سنتز، ایمن بودن روش ارائه شده به دلیل استفاده از مواد جامد و همچنین عدم نیاز به شرایط ویژه‌ی دمایی و فشار، از جمله دستاورد های این تحقیق می‌باشند.