

## روشی جدید برای نیتراسیون مشتق آزیدی نیتروسولوز

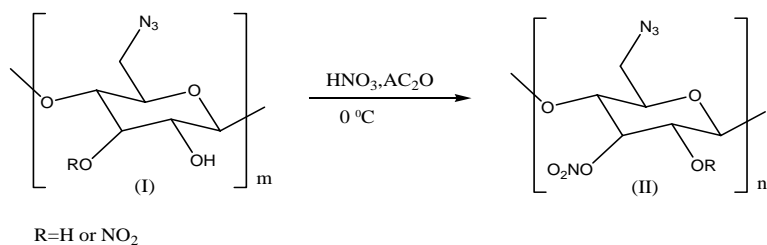
سید مهدی عطیفه<sup>۱</sup>، حسین مومنیان<sup>۲\*</sup>، ابوالقاسم مقیمی<sup>۳</sup>

۱ و ۲ - دانشگاه امام حسین (ع)

(تاریخ وصول: ۸۸/۱/۲۶، تاریخ پذیرش: ۸۸/۷/۲۵)

### چکیده

برخی نرم کننده ها و نگهدارنده های پیرانرژی دارای گروههای پیرانرژی از قبیل نیترو ( $-NO_2$ )، فلئورودی نیترو ( $-FC(NO_2)_2$ )، دی فلئورواآمینو ( $-NF_2$ )، نیترات استر ( $-ONO_2$ )، نیترامین ( $-NNO_2$ ) و آزید ( $-N_3$ ) توسعه داده شده و مورد استفاده قرار گرفته اند. در این مقاله سعی شده ترکیبی پیرانرژی با درصد ازت بالا سنتز شود که دو گروه عاملی پیرانرژی  $ONO_2$  و  $N_3$  را توأم در ساختار مولکولی داشته باشد. ترکیب انتخاب شده آزیدواکسی سلولز نیترات (II) می باشد. برای رسیدن به مولکول مورد نظر، نیتراسیون آزیدواکسی سلولز (I) با مخلوطی از اسیدنیتریک ۹۸٪ و انیدرید استیک در حلال دی کلرومتان در دمای  $0^\circ C$  انجام شد. حضور گروه عاملی آزید و افزایش درصد نیتروژن در محصول به دست آمده توسط طیف سنجی  $IR$  و  $^{13}CNMR$  و همچنین تجزیه عنصری اثبات شد. گرمای انفجار و حجم گاز حاصل به ترتیب با روش های کالریمتری و گازسنجی مورد بررسی قرار گرفت.



واژه های کلیدی: ترکیبات پیرانرژی آزیدی، آزیدواکسی سلولز، نیتراسیون، گرمای انفجار، گازهای حاصل از انفجار، تجزیه حرارتی.

\* E-mail: hamomenian@yahoo.com

۱ - کارشناس ارشد

۲ - کارشناس ارشد

۳ - استاد

## ۱- مقدمه

ساختار مولکولی به صورت توام داشته باشند. ترکیباتی از قبیل ۱-۳-دی آزیدوپروپان-۲-ایل نیترات [۲]، پلی آلایل آزیدونیترات [۳]، ۲-دی نیترو-۱-۳-دی آزیدوپروپان [۴] و ۳-آزیدومتیل-۳-نیتراومتیل اکستان [۵] و ۲-آزیدو اتیل نیترات [۶] حاوی هر دو نوع گروه نیترات و آزید می باشند.

گروه های هیدروکسی نوع اول و دوم معمولاً با مخلوط اسید نیتره کننده یعنی اسید نیتریک و اسید سولفوریک نیتره می شوند. در این روش حضور اسید نیتره<sup>۴</sup> هنگام O- نیتراسیون<sup>۵</sup> نامطلوب است. نیتريت استر تشکیل شده باعث ناپایداری محصول نیترات استر و واکنش نیتراسیون می شود. اضافه نمودن مقدار ناچیزی اوره معمولاً از تشکیل نیتريت استر جلوگیری می کند. مارکن<sup>۶</sup> و همکارانش از مخلوط اسید نیتریک با دی کلرومتان به عنوان کمک حلال برای نیتراسیون پلی ال ها استفاده کردند. این روش سنتز برای تهیه ی نیترات استر تا ۴۵۰ گرم، مورد استفاده قرار گرفته است. مثلاً ۱-۳-پروپان دی ال دی نیترات، دی اتیلن گلیکول دی نیترات، نیتروگلیسرین و اریتریتول تری نیترات، از این طریق سنتز شده اند. دی کلرومتان در این روش باعث کنترل بهتر دما می شود. همچنین محصولات نیترات استر راحت تر از مخلوط واکنش جدا می شود و ایمنی فرایند افزایش می یابد [۲].

اسید نیتریک حلال خوبی برای اغلب مواد آلی است. اما حضور اسید سولفوریک اغلب باعث کاهش حلالیت پلی ال ها با مخلوط اسیدی شده و منجر به حالت سوسپانسیون غیر همگن می شود. پلی ال های جامد و برخی قندها به شکل غیر همگن به مخلوط اسید اضافه می شوند. پلی ال های جامد از قبیل پنتا اریتریتول، اریتریتول و مانتول اغلب با اسید نیتریک غلیظ یا بی آب O- نیتره می شوند. در این روش هوای خشک به درون اسید نیتریک دمیده می شود تا عاری از اکسید های نیتروژن شود. دما تا صفر درجه سانتیگراد پایین آورده می شود. ماده اولیه به صورت پودر بسیار ریز جامد یا مایع به آرامی به اسید اضافه و برای مدت زمان کوتاهی مخلوط واکنش هم زده می شود. سپس، مخلوط واکنش به درون حجم زیادی آب افزوده شده و سپس نیترات استر به دست آمده، صاف و خالص سازی می شود. اسید نیتریک اضافی باعث کامل شدن واکنش می شود. پنتا اریتریتول تری نیترات، اریتریتول تترا نیترات و مانتول هگزا نیترات با این روش تهیه می شوند. بسیاری از قندها هم با اسید نیتریک غلیظ یا مخلوط اسید در ۱۰-۰ درجه سانتیگراد تهیه می شوند [۲].

در فرمولاسیون برخی مواد پرنرژی اجزای اکسیدکننده و سوخت به همراه افزودنی های مناسب نظیر نگهدارنده<sup>۱</sup> مناسب و نرم کننده جهت رسیدن به خصوصیت فیزیکی و مکانیکی مورد نیاز وجود دارد. بیش از صد سال است که از نیتروسولز (NO) به عنوان جزء اصلی بیشتر تمام فرمولاسیون های مواد پرنرژی استفاده می شود. هرچند این ترکیب دارای مزایایی است اما معایبی نیز دارد. از جمله اینکه این ترکیب، کشسان نیست و پایداری حرارتی مناسبی ندارد. لذا وجود یک پلیمر پرنرژی به منظور بهبود خواص مکانیکی قابل استفاده در پیشرانده، لازم و ضروری می باشد. نیازهای جدید نمی توانست توسط نیتروسولز برطرف شود. تامین همه خواسته های فوق نیازمند اجزاء جدیدی غیر از مواد رایج امروزی بود. به همین دلیل تلاش های زیادی برای یافتن جایگزین مناسب صورت گرفته است [۱].

طی دهه ی گذشته نرم کننده ها و نگهدارنده های پرنرژی دارای گروههای پرنرژی (از قبیل نیترو، فلئورو دی نیترو، دی فلئورو آمینونیترات استر، نیترامین، آزید و دیگر موارد) طراحی، سنتز، بکارگیری و توسعه داده شده اند. افزایش پایداری حرارتی، افزایش مقدار انرژی، تنظیم موازنه اکسیژن بالانس در فرمولاسیون، بهبود رفتار سوختن، کاهش دود، بهبود خاصیت نرم کننده در فرمولاسیون (کاهش ترک خوردگی<sup>۲</sup>، کاهش نشستی<sup>۳</sup> مواد روغنی و بهبود سایر خصوصیات مکانیکی) از مهمترین اهداف این توسعه بوده است. دسته ای از ترکیبات که در فرمولاسیون های پرنرژی جدید دارای دو نقش، نگهدارنده و نرم کننده هستند، موادی هستند که گروه های پرنرژی آزید و نیترات استر را در یک ساختار دارند [۱].

ترکیب پرنرژی تهیه شده در این تحقیق، حاوی هر دو گروه آزید و نیترات استر می باشد. به همین خاطر در ادامه، مباحث زیر به صورت مختصر اشاره شده است.

- معرفی تعدادی از ترکیبات آزیدو نیتراتی؛
- روش های O- نیتراسیون؛
- O- نیتراسیون برخی ترکیبات آزیدی؛

افزایش درصد ازت در ترکیبات پرنرژی، باعث افزایش حجم گاز و در نتیجه بهبود برخی خصوصیات بالستیکی سلاح می شود. یکی از روش های افزایش درصد ازت در ترکیبات، طراحی مولکول های آزیدونیترات است که گروه های عاملی نیترات استر و آزید را در

4- Nitrous acid  
5- O-nitration  
6- Marken

1- Binder  
2- Brittle-Ductile  
3- Exudation

می باشد. ولی به منظور کاربرد در فرمولاسیون های پرنرژ با روش های آسان تر، از نیترو سلولز حاوی کمتر از ۱۰ درصد ازت (b) تهیه می شود [۲۲-۲۵]. پس از تهیه ی آزیدوداکسی سلولز(c)، این ماده اولیه از طریق نیتراسیون به آزیدوداکسی سلولز نیترات تبدیل می شود. در شکل ۱، کلیات این روش در سه مرحله نمایش داده شده است. این سه مرحله عبارتند از:

(I) مرحله اول- سنتز نیتروسولولز حاوی کمتر از ۱۰ درصد ازت؛

(II) مرحله دوم- آزید دار کردن نیترو سلولز؛

(III) مرحله سوم- نیتراسیون ترکیب آزیدی؛

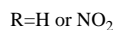
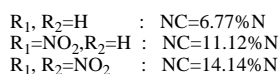
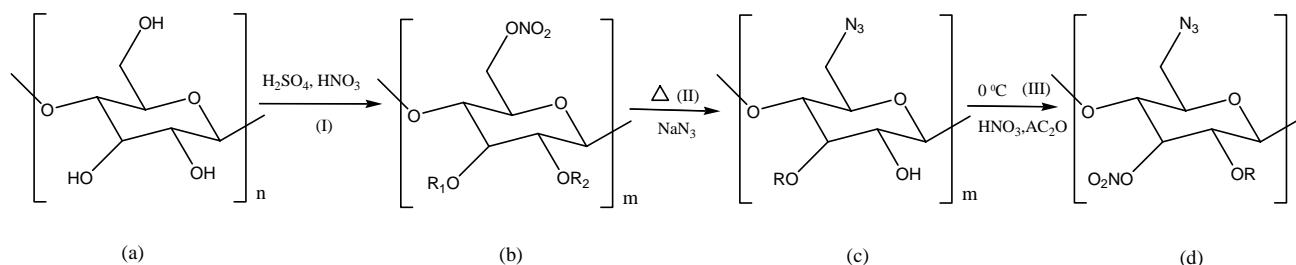
مراحل I و II در مرجع [۲۴] ارایه شده است. در این مقاله مرحله III یعنی روش های نیتراسیون آزیدوداکسی سلولز شرح داده می شود.

هدف از انجام این کار تحقیقاتی، O-نیتراسیون آزیدوداکسی سلولز با روش بهینه شده ای می باشد که ضمن بالا رفتن درصد ازت توسط واکنش نیتراسیون گروه آزید موجود در ساختار مونومر نیز حفظ شود. بررسی منابع شیمی نشان می دهد که تنها یک گزارش برای سنتز این ترکیب وجود دارد [۱۶]. مطابق این گزارش ذرات آزیدوداکسی سلولز طی چند مرحله به مخلوط اسید نیتریک غلیظ و دی کلرومتان در دمای محیط اضافه می شود. واکنش به مدت نیم ساعت انجام و رسوبات توسط اضافه نمودن آب جدا می شود.

در کار تحقیقاتی حاضر، علاوه بر انجام روش ارایه شده ی فوق، جهت بررسی سایر شرایط و عدم تخریب گروه آزید، شرایط دیگری نیز آزمایش شد و با تغییر روش، فرایند O-نیتراسیون جدیدی برای تهیه آزیدوداکسی سلولز نیترات به دست آمد. از خصوصیت مهم این روش ابداعی عدم تخریب گروه آزید ترکیب حین فرایند نیتراسیون می باشد.

در منابع، روش های کلی سنتز O-نیتراسیون برخی ترکیبات آزیدی از قبیل ۱-۳-دی آزیدوپروپان-۲-ایل نیترات [۲]، پلی آلایل آزیدونیترات [۳]، ۲-دی نیترو-۱،۳-دی آزیدوپروپان [۴] و ۳-آزیدومتیل-۳-نیتراومتیل اکستان [۵] و ۲-آزیدو اتیل نیترات [۶] که حاوی هر دو نوع گروه نیترات و آزید می باشند، آمده است. با توجه به اینکه گروه آزید جانشین گروه نیترات استرمی شود، معمولاً واکنش نیتراسیون بعد از آزیدی شدن ترکیب انجام می گیرد. لذا واکنش نیتراسیون بایستی طوری پیش رود که گروه آزیدی تخریب نشود. در ادامه، روش هایی برای انجام واکنش O-نیتراسیون شرح داده شده است.

باتوجه به واکنش پذیری زیاد گروه آزید [۷و۲]، واکنش های مختلف و متنوع جدید از جمله شیمی کلیک<sup>۱</sup> [۸-۱۱]، کاربردهای مشتقات آزیدی از قبیل استفاده در فرمولاسیون پیشرانه ها، فوم ها و ژل های پرنرژ جدید [۱۲و۱۳] و توجه مراکز تحقیقاتی در سال های اخیر به پلیمرهای آزیدی منجر شد تا در این کار تحقیقاتی به مطالعه و تهیه آزیدوداکسی سلولز نیترات پرداخته شود. این ترکیب پلیمری که در شکل ۱- (d) نشان داده شده است، ساختاری با واحد های مونومری ساکاریدی دارد. ترکیبات با ساختار ساکارید زیادی مثل نشاسته و قند نیترو یا آزیددار شده اند [۱۴ و ۱۵]، اما تاکنون گزارشی از نیترو و آزید دار کردن این ترکیبات منتشر نشده است. از آنجاکه پلی ساکاریدهایی مانند نشاسته و قند خاصیت چسبندگی بیشتری دارند، محصول های نیترو و آزید دار آن ها می تواند خاصیت نرم کنندگی در فرمولاسیون های پرنرژ را ارتقا و بهبود دهند. برای تهیه ی آزیدوداکسی سلولز نیترات (d) نیاز به انجام واکنش های مراحل I تا III ارایه شده در شکل ۱ است. ماده اولیه (c) از سلولز (a) با روش های مختلفی [۱۶-۲۱] قابل تهیه



شکل ۱- شمای کلی واکنش های مورد نیاز برای تهیه آزیدوداکسی سلولز نیترات.

جدول ۱- مواد مصرفی و شرایط به کار رفته برای نیترو نمودن آزیدوداکسی سلولز در حضور اسید نیتریک به روش اول.

ردیف	مواد اولیه			شرایط			محصول
	AZC (g)	HNO <sub>3</sub> (ml)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (ml)	دما (°C)	زمان (min)	وزن (g)	
۱	۰/۵	۲۰	۱۶	۲۵	۳۰	۰	نسبت پیک IR در N <sub>3</sub> (2100cm <sup>-1</sup> )
۲	۰/۵	۲۰	۱۶	۲۵	۳۰	۰	

از رسوبات حاصل از این روش، آنالیزهای <sup>13</sup>CNMR و IR انجام شد نتایج حاصل، به شرح زیر می باشد:

IR (KBr): ν 3400 (OH), 2900 (CH), 1620, 1300, 850 (C-ONO<sub>2</sub>) cm<sup>-1</sup>  
<sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ 96.6, 97.1(C1), 82.5(C4), 77.4, 72.9 (C2/C3), 70.3(C5,C6)ppm

### ۲-۱-۲- روش دوم: واکنش نیتراسیون توسط اسید نیتریک ۹۸٪ و انیدرید استیک

ابتدا آزیدوداکسی سلولز مورد نیاز به مدت نیم ساعت درون آون با دمای ۵۰ درجه سانتیگراد خشک و سپس در هاون چینی تا حد امکان خرد شد. اسید نیتریک، انیدرید استیک و دی کلرومتان در بالن ته گرد ریخته و طی سه مرحله محصول آزیدی آرام به مخلوط اسیدی در حال هم خوردن افزوده شد. مراحل رسوبگیری مطابق مراحل بخش قبلی ۲-۱-۲ انجام شد. پس از خشک نمودن رسوب زرد رنگ حاصل توزین شد. مواد مصرفی و شرایط به کار رفته در جدول ۲ ارایه شده است.

از رسوبات حاصل از این روش آنالیزهای <sup>13</sup>CNMR و IR انجام شد. نتایج همانند روش دوم (بخش ۲-۱-۲) تکرار شد.

### ۲-۱-۳- روش سوم: نیتراسیون ابداعی و بهینه شده

آزیدوداکسی سلولز مورد نیاز ابتدا به مدت نیم ساعت در درون آون با دمای ۵۰ درجه سانتیگراد خشک و سپس، آزیدوداکسی سلولز خرد شده در حلال دی کلرومتان معلق گردید.

از طرف دیگر اسید نیتریک قطره قطره به بالن ته گرد مجهز به همزن مغناطیسی حاوی انیدرید استیک افزوده و به مدت ۱۰ دقیقه در دمای صفر درجه سانتیگراد قرارداده شد. سپس مخلوط آزیدو داکسی سلولز (ماده اولیه) و دی کلرو متان به مدت ۱۰ دقیقه به بالن حاوی مخلوط اسیدی افزوده شد.

## ۲- تجربی

### ۲-۱- دستگاه ها و مواد شیمیایی

در تحقیق حاضر، برای تعیین حضور گروه آزید و نیترات از دستگاه طیف سنج IR پیکین المر مدل ۷۸۳<sup>۱</sup> و دستگاه NMR بروکر مدل DPX300<sup>۲</sup>، 250 MHz (<sup>1</sup>H)، 62.5MHz (<sup>13</sup>C) استفاده شد. انجام آنالیز عنصری از دستگاه آنالیز عنصری پیکین المر مدل II-CHNS-O 2400<sup>۳</sup>، برای تعیین کالری سوختن از دستگاه بمب کالریتر، برای تعیین حجم گاز حاصل، از گازومتر و برای تعیین نقطه ذوب از دستگاه تعیین نقطه ذوب الکتروترمال مدل ۹۱۰۰<sup>۴</sup> استفاده شد. آزیدوداکسی سلولز (AZC) به عنوان ماده اولیه از روش ارایه شده در مرجع [۲۴]، دی کلرومتان، انیدرید استیک و اسید نیتریک غلیظ شده از اسید نیتریک ۶۵ درصد از شرکت مرک آلمان تهیه شد.

### ۲-۲- روش های تهیه ی آزیدوداکسی سلولز نیترات

به منظور سنتز آزیدوداکسی سلولز نیترات سه روش مورد استفاده قرار گرفت. در این قسمت این روش ها شرح داده می شوند.

#### ۲-۲-۱- روش اول: واکنش نیتراسیون توسط اسید نیتریک ۹۸٪

آزیدوداکسی سلولز مورد نیاز ابتدا به مدت نیم ساعت درون آون با دمای ۵۰ درجه سانتیگراد خشک و سپس در هاون چینی تا حد امکان خرد شد. اسید نیتریک و دی کلرومتان در بالن ته گرد ریخته و طی سه مرحله محصول آزیدی به آرامی به مخلوط اسیدی که در حال هم خوردن است افزوده شد. پس از گذشت نیم ساعت، به منظور رسوب گیری، در دمای محیط مخلوط واکنش قطره قطره و در مدت ۱۰ دقیقه به ۳۶۰ میلی لیتر ضد حلال آب سرد که به سرعت به هم می خورد، اضافه شد. دما تا حدود ۴۵ درجه سانتیگراد افزایش داده شد تا حلال دی کلرومتان از مخلوط جدا شود. رسوب حاصل صاف و با آب جوش، چند مرتبه شستشو داده شد. در آخرین شستشو pH محلول زیر صافی، ۷ اندازه گیری شد. پس از خشک نمودن، رسوب زرد رنگ حاصل، توزین شد. مواد مصرفی و شرایط به کار رفته، در جدول ۱ ارایه شده است.

- 1- Perkin Elmer- 783
- 2- Bruker-DPX300
- 3- Perkin Elmer- II-CHNS-O 2400
- 4- Electrothermal-9100

آنالیز عنصری CHN نیز درصد ازت موجود در ترکیب را ۱۷/۴۵ درصد نشان داد.

آزمون های گرمای انفجار و حجم گاز حاصل از انفجار با استفاده از استاندارد های موجود در آزمایشگاه باروت پژوهشکده علوم و فناوری مهمان انجام گرفت. در این آزمایش، نمونه ی کوچکی از آزیدوداکسی سلولز نیترات در بمب کالریمتری قرار داده شده است. گرمای حاصل ۵۲۰ cal/g و حجم گاز حاصل  $8.03 \text{ cm}^3/\text{g}$  اندازه گیری شده است.

تغییرات ظاهری و حباب دار شدن نمونه از دمای ۱۳۰ درجه سانتیگراد شروع و تا دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد ادامه می یابد. با افزایش دما از ۲۰۰ درجه سانتیگراد، افزایش حجم نمونه که احتمالاً نشانگر تجزیه نمونه می باشد اتفاق می افتد. در دماهای بالاتر، تغییر رنگ نمونه نیز مشاهده می شود.

زمان و دمای هم زدن ظرف واکنش در جدول ۳ آمده است. پس از اتمام واکنش، مخلوط واکنش با محلول سود ۱۰ درصد خنثی و رسوب گیری شد. جهت خالص سازی، رسوب در استون حل و مجدد توسط آب رسوبگیری شد. رسوب حاصل به رنگ زرد ظاهر گردید. رسوب چند بار با آب شستشو داده شد و در آون با دمای ۵۰ درجه سانتیگراد خشک شد.

آنالیز های  $^{13}\text{C}$  NMR، IR، CHN، گرمای انفجار، حجم گاز حاصل از انفجار و تعیین نقطه ذوب بر روی محصول به دست آمده از روش سوم انجام شد. نتایج حاصل به شرح زیر می باشد:

داده های طیفی حاصل از آنالیزهای  $^{13}\text{C}$  NMR و IR محصول عبارتند از:

IR (KBr):  $\nu$  3400 (OH), 2900 (CH), 2100 (C-N<sub>3</sub>) 1620, 1300, 850 (C-ONO<sub>2</sub>)  $\text{cm}^{-1}$

$^{13}\text{C}$  NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  101(C1), 98.5(C'1), 84.2(C4), 78.7, 75.9

(C'2/C'3)74.6(C3),73.7(C2,C5), 70.2(C'5/C'6) 50.2(C6-N<sub>3</sub>)ppm

(C' مربوط به کربن های متصل یا تحت تاثیر گروه ONO<sub>2</sub> می باشد).

**جدول ۲-** مواد مصرفی و شرایط به کار رفته برای نیترو نمودن آزیدوداکسی سلولز در حضور اسید نیتریک و انیدرید استیک (روش دوم).

ردیف	مواد اولیه			حلال	شرایط		محصول	
	AZC <sup>1</sup> (g)	انیدرید استیک (g)	HNO <sub>3</sub> (g)		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (ml)	دما (°C)	زمان (min)	وزن (g)
۱	۰/۲۵	۲	۱۰	۸	۲۵	۱۰	۰	۰
۲	۰/۲۵	۲	۱۰	۸	۰	۱۰	۰	۰
۳	۰/۲۵	۲	۱۰	۸	۰	۵	۰	۰

**جدول ۳-** مواد مصرفی و شرایط بکار رفته برای نیترو نمودن آزیدوداکسی سلولز به روش ابداعی (روش سوم).

ردیف	مواد اولیه			حلال	شرایط		محصول	
	AZC (g)	انیدرید استیک (g)	HNO <sub>3</sub> (g)		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (ml)	دما (°C)	زمان (min)	راندمان (%)
۱	۰/۲۵	۲	۱۰	۸	۲۵	۱۰	-	-
۲	۰/۲۵	۰/۳	۰/۲	۱	۰	۳۰	۶۸	۰/۹۳
۳	۴	۳	۲	۱۳	۰	۶۰	۷۳	۰/۹۲



است (پیک کششی نامتقارن در  $1600\text{ cm}^{-1}$ ، کششی متقارن در  $1250\text{ cm}^{-1}$  و خمشی در  $850\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می شود). پیک هایی که در طیف IR پدیدار شده با آنچه در مراجع ارایه شده مطابقت دارد. مقایسه طیف IR محصول و ماده اولیه نشان می دهد که ماده اولیه تقریباً به طور کامل نیتره شده است و غلظت ارتعاشات گروه های هیدروکسیل به طور قابل توجهی در طیف مربوطه (طیف IR محصول) کاهش یافته اند.

با توجه به اینکه تفاوت آزیدوداکسی سلولز نیترات با آزیدوداکسی سلولز در تعداد گروه های  $\text{ONO}_2$  موجود در ساختار پلیمری آن ها است، افزایش سطح زیر پیک های مربوط به گروه  $\text{ONO}_2$  در طیف IR ملاک نسبتاً خوبی برای تشخیص انجام نیتراسیون است. از مقایسه طیف های IR آزیدوداکسی سلولز، قبل و بعد از نیتراسیون در شرایط مناسب پیشنهادی چنین می توان استنباط کرد که انتگرال پیک های مربوط به گروه عاملی  $\text{ONO}_2$  در محصول به دست آمده، افزایش یافته، یعنی نیتراسیون انجام شده است. از طرفی حضور پیک قوی و ثابت ماندن سطح زیر پیک گروه آزید در ناحیه  $2100\text{ cm}^{-1}$  در طیف IR محصول نشان دهنده عدم تخریب گروه آزید در فرایند نیتراسیون می باشد (جدول ۳). پیک ظاهر شده در ناحیه  $50/2\text{ ppm}$  مربوط به طیف  $^{13}\text{C NMR}$  محصول که برای اولین بار در این مقاله ارایه شده، این مطالب را تایید می کند که گروه آزید تخریب نشده است (شکل ۴).

جهت تایید افزایش درصد ازت از آنالیز عنصری نیز استفاده شد. مقایسه درصد تجربی ازت آزیدوداکسی سلولز نیترات ( $17/45$ ) با نیتروسلولزی ( $8/75$ ) که به عنوان ماده اولیه آزیدوداکسی سلولز، استفاده شده، افزایش ازت را به میزان  $99$  درصد نشان می دهد.

در این روش، سه عامل برای عدم تخریب گروه آزید نقش اساسی دارند:  
- دما: کاهش دما باعث کاهش سرعت واکنش می شود اما به دلیل کنترل واکنش و عدم تخریب گروه آزید در این روش، واکنش در صفر درجه سانتیگراد انجام شد.

- حلال دی کلرومتان: استفاده از حلال دی کلرومتان در کنترل دما حین فرایند واکنش نقش اساسی دارد.

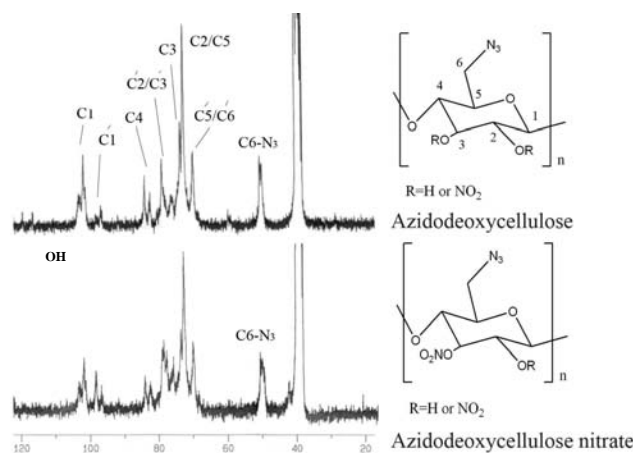
- انیدرید استیک: آبی که حین فرایند نیتراسیون تولید می شود، از یک طرف باعث کاهش سرعت واکنش و از طرف دیگر با تغییر pH محیط واکنش باعث تخریب گروه آزید می شود. استفاده از انیدرید استیک کمک زیادی در جذب آب تولید شده و ثابت نگه داشتن pH حین واکنش می کند.

از داده های طیفی ارایه شده در بخش ۲-۳ این اطلاعات را می توان استنباط نمود:

حضور گروه آزیدی به صورت پیک قوی در ناحیه  $2100\text{ cm}^{-1}$  و  $50/2\text{ ppm}$  توسط طیف سنج IR و  $^{13}\text{C NMR}$  نشان می دهد که این گروه عاملی، تخریب نشده و نیتراسیون توسط این روش با موفقیت انجام شده است (جدول ۳). لازم به ذکر است، تاکنون هیچ گزارشی مبنی بر اینکه آزیدوداکسی سلولز از این روش نیتره شده باشد، یافت نشده است. راندمان محصول به دست آمده از این روش حدود  $73$  درصد محاسبه شد.

### ۲-۳- بحث و بررسی نتایج آنالیزهای محصول

آزیدوداکسی سلولز نیترات حاوی گروههای عاملی پرانرژی  $\text{ONO}_2$  و  $\text{N}_3$  می باشد. پیک های گروه  $\text{ONO}_2$  در سه ناحیه مختلف طیف IR ظاهر شده



شکل ۴- طیف های  $^{13}\text{C NMR}$  آزیدوداکسی سلولز و آزیدوداکسی سلولز نیترات (محصول) در حلال  $\text{DMSO-d}_6$  (مربوط به کربن های متصل یا تحت تاثیر گروه  $\text{ONO}_2$  می باشد).

## ۴- نتیجه گیری

با توجه به سادگی واکنش، در دسترس و ارزان بودن مواد اولیه، ایمن بودن فرایند نسبت به سایر پلیمرهای پرانرژی، حجم گاز و گرمای انفجار قابل توجه نسبت به پلیمرهای پرانرژی مشابه که دمای شعله بالایی نیز دارند، زمان کوتاه و یک مرحله ای بودن واکنش باعث می شود؛ آزیدوداکسی سلولز نیترات ترکیب منحصر به فردی باشد که بتواند جایگزین برخی از پلیمرهای مورد استفاده در فرمولاسیون های مواد پرانرژی مورد استفاده صنایع دفاعی شود.

در این پژوهش، روش های مختلفی برای نیتراسیون ترکیب آزیدوداکسی سلولز ارایه شد. این روش ها به صورت خلاصه در جدول ۴ آمده است. همان طوری که در بخش های قبل مطرح شد فقط شرایطی که تحت عنوان روش ۳ به آن اشاره شد، برای نیتراسیون آزیدوداکسی سلولز مفید است.

همان طور که در جدول ۵ مشخص است علی رغم ثابت ماندن گروه های عاملی  $N_3$  در واحد AH، تعداد گروه های عاملی  $ONO_2$  در واحد AHG حدود دو برابر افزایش یافته است.

نقطه ذوب و تجزیه شدن، گرمای انفجار و حجم گاز حاصل از انفجار آزیدوداکسی سلولز از مرجع [۲۴] و محصول نیتراسیون برای اولین بار اندازه گیری شده و در جدول ۶ به صورت مقایسه آورده شده است. نتایج به دست آمده نشان می دهد که علی رغم اینکه دمای تجزیه شدن آزیدوداکسی سلولز پس از نیتراسیون انجام شده چندان تغییری نکرده، گرمای انفجار افزایش و حجم گاز های انفجار حدود ۶۰ درصد افزایش یافته است. همچنین به علت افزایش درصد نیتراسیون، این ترکیب برخلاف ماده اولیه اش یعنی آزیدوداکسی سلولز، در استون حل می شود. مقادیر کمی از محصول روی اسپاتول توسط تست شعله با شدت بیشتری نسبت به آزیدوداکسی سلولز شعله ور می شود.

جدول ۵- آنالیز عنصری نیتروسولوز، آزیدوداکسی سلولز و آزیدو داکسی سلولز نیترات سنتزی.

درصد تعویض گروه های $ONO_2$ با $N_3$	تعداد گروه های عاملی در واحد AHG		آنالیز عنصری						نام ترکیب
	$N_3$	$ONO_2$	%N		%H		%C		
			تجربی	محاسباتی	تجربی	محاسباتی	تجربی	محاسباتی	
-	-	۱/۴	۸/۷۵	۸/۷۶	۳/۸۳	۳/۸۱	۲۹/۹۲	۳۱/۹	نیترو سلولز
۵۰	۰/۷	۰/۷	۱۴/۰۶	۱۴/۲۱	۴/۷۶	۴/۵۶	۳۴/۶۰	۳۶/۵۴	آزیدوداکسی سلولز
-	۰/۷	۱/۵	۱۷/۴۵	۱۷/۳۵	۳/۷۵	۳/۳	۳۱/۶۰	۲۹/۷۵	محصول (آزیدوداکسی سلولز نیترات)

جدول ۶- برخی خصوصیات شیمی فیزیکی آزیدو داکسی سلولز(ماده اولیه) و آزیدوداکسی سلولز نیترات(محصول)

حجم گازهای انفجار $cm^3/g$	گرمای انفجار $cal/g$	دمای ذوب و دمای تجزیه شدن $^{\circ}C$	نام ترکیب
۵۰۶	۴۸۲	۲۰۵	آزیدوداکسی سلولز [۲۴]
۸۰۳	۵۲۰	۲۰۰	آزیدوداکسی سلولز نیترات

جدول ۴- خلاصه ای از شرایط و نتایج روش های مختلف نیتراسیون آزیدوداکسی سلولز.

روش	مخلوط ماده اولیه	مخلوط اسید	دما ( $^{\circ}C$ )	زمان (min)	پیک $N_3$ در $IR (2100\ cm^{-1})$
۱	AZC	$HNO_3, CH_2Cl_2$	۲۵	۳۰	-
۲	AZC	$HNO_3, Ac_2O, CH_2Cl_2$	۰ و ۲۵	۵-۱۰	-
۳	AZC, $CH_2Cl_2$	$HNO_3, Ac_2O$	۰	۳۰-۶۰	+



- [7a]. Scriven, E.F.V., Turnbull, K., "Azides: Their Preparation and Synthesis", Chem. Rev., vol. 88, pp.297-368, 1988.
- [7b]. L'Abbe, G., "Decomposition and addition reactions of organic azides" Chem. Rev., vol. 69, pp. 345-363, 1969.
- [7c]. Brase, S., Gil, C., Knepper, K. Zimmermann, V., "Organic Azides: An Exploding Diversity of a Unique Class of Compounds" Angew. Chem. Int. Ed., vol. 44, pp. 5188-5240. 2005.
- [8]. Whiting, M., Fokin, V., "Copper-catalyzed reaction cascade: direct conversion of alkynes into N-sulfonylazetid-2-imines" Angew. Chem. Int. Ed., vol. 45, pp. 3157-3161, 2006.
- [9]. Bae, I., Han, H., Chang, S., "Highly Efficient One-Pot Synthesis of N-Sulfonylamidines by Cu-Catalyzed Three-Component Coupling of Sulfonyl Azide, Alkyne, and Amine" J. Am. Chem. Soc., vol.127, pp. 2038-2039, 2005.
- [10]. Hwan Cho, S., Jeong Yoo, E., Bae, I. and Chang, S., "Copper-Catalyzed Hydrative Amide Synthesis with Terminal Alkyne, Sulfonyl Azide, and Water" J. Am. Chem.Soc., vol. 127, pp.16046-16047, 2005.
- [11]. Kolb, H. C., Finn, M. G., Sharpless, K. B., "Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions", Angew.Chem. Int. Ed., vol 40, pp.2004-2021, 2001.
- [12]. Shao Striving to improve, j. Explosives & Propellants, vol. 27 (1) pp. 36-39, 2004.
- [13]. Aronson, J., "The synthesis and characterization of energetic materials from sodium azide", PhD Thesis School of Chemistry and Biochemistry Georgia Institute of Technology, October, 2004.
- [14]. Clode, D. M., Horton, D., " Photolysis of Secondary Azides of Sugars" Carbohyd. Res., vol. 14(3), pp. 405-8, 1970.
- [15]. Shey, J., Holtman, K. M., Wong, R.Y., Gregorski, K.S., Klameczynski, A.P., Orts, W.J., Glenn, G.M., Imam, S.H., "The azidation of starch" Carbohydrate Polymers, vol. 65, pp. 529-534, 2006.
- [16]. Yvon P., Everett E. Gilbert, "Azidodeoxycellulose nitrate" USH430, 1988.
- [17]. Horton, D. and Luetzow A.E., Theander, O., " Preparation of Unsubstituted 6-Aldehydocelluloses by Photolysis of 6-Azido-6-Deoxycelluloses" Carbohydr. Res., vol. 26, pp. 1-19, 1973.
- [18]. Furuhashi, K., Aoki, N., Ishizuka, S., Tseng, H., Sakamoto, M., "Synthesis and Reduction of Azidodeoxy Derivatives of Chitin" SEN-I GAKKAISHI, vol. 54(12), pp. 647-653, 1998.

این روش بخاطر استفاده از واکنش گر نیترو کننده اسید نیتریک غلیظ در انیدرید استیک تحت شرایط دمایی صفر درجه سانتیگراد، تخریب گروه عاملی آزید ترکیب را در پی ندارد. اما در روش های معمول، تخریب گروه عاملی آزید اتفاق می افتد و محصول تهیه نمی شود.

شرایط بهینه ی تهیه ی محصول با بالاترین راندمان به طور خلاصه عبارتند از:

- تهیه ی مخلوط نیترو کننده اسید نیتریک غلیظ و انیدرید استیک با نسبت وزنی ۲ و ۳ در دمای صفر درجه سانتیگراد؛

- تهیه ی مخلوط ماده اولیه با نسبت وزنی ۴ در دی کلرو متان در دمای صفر درجه سانتیگراد؛

- مدت زمان واکنش یک ساعت؛

- دمای واکنش صفر درجه سانتیگراد؛

نتایج به دست آمده از آنالیزهای  $^{13}\text{C}$ NMR، IR، CHN حاکی از دستیابی موفقیت آمیز به مشتق منحصر به فرد سلولز، یعنی آزیدوداکسی سلولز نیترات می باشد. هدف دیگر این پژوهش، افزایش درصد ازلت در مشتقات سلولز بود که این مقدار با استفاده از نتایج آنالیز عنصری، تا بیش از ۱۷ درصد محقق شد.

نظر به این که روش ابداعی برای این ترکیب تاکنون برای نیتراسیون ساکاریدهای آزیدی گزارش نشده است، می تواند در آینده مرجع و پایه ای برای نیتراسیون سایر ساکاریدهای آزیددار باشد.

## ۵- مراجع

- [1]. Manfred, A. Bohn, " Determination of the kinetic data of the thermal decomposition of energetic plasticizers and binders by adiabatic self heating" Thermochemica Acta, vol. 337, pp 121-139, 1999.
- [2]. Agrawal, J., Hodgson, R., "Organic Chemistry of Explosives", John Wiley & Sons, England, pp. 91-92, 2007.
- [3]. Gilbert, E. E., "Poly(allyl azido nitrates)" USH272, 1987.
- [4]. Dave Paritosh, R., Duddu Raja, G., "Polyazido compounds" US7109359, 2006.
- [5]. Gerald E. Manser, US5489700, 1996.
- [6]. Urbański, T., "Chemistry and Thechnology of Explosives", Macmillan, New York, Vol. 5, 1984.

- [19]. Liu, C., Baumann, H., "Exclusive and complete introduction of amino groups and their N-sulfo and N-carboxymethyl groups into the 6-position of cellulose without the use of protecting groups" *Carbohydr. Res.*, vol. 337, p.1297-1307, 2002.
- [20]. Matsui, Y., Ishikawa, J., Kamitakahara, H. and Takano, T. and Nakatsubo, F., "Facile synthesis of 6-amino-6-deoxycellulose" *Carbohydrate Research*, vol. 340, pp. 1403-1406, 2005.
- [21]. Richard W. R., "The Esterification of Cellulose with Methanesulfonyl (Mesyl) Chloride" *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 79, pp. 1175, 1957.
- [22]. Gilbert, E.E., "Process for making azidodeoxycellulose" US4849514, 1989.
- [23]. Gilbert, E.E., Morristown, N.J., "Propellant compositions" US4568399, 1986.
- [24]. عطیفه، سید مهدی؛ مومنیان، حسین؛ مقیمی، ابوالقاسم؛ تهیه ترکیب پرانرژی آزیدی از نیتروسلولز" نشریه مواد پرانرژی، سال دوم، شماره ۱، ص ۴۲-۳۵، (۱۳۸۶).
- [25]. Gilbert, E.E., "The reaction of cellulose nitrate with several nucleophiles" *Journal of Energetic Materials*, Vol.3, (4), pp. 319-333, 1985.
- [26]. Flanagan, J.E., Hills, W. and Gray, J.C., "Gun propellants containing polyglycidyl azide polymer" US4288262, 1981.