

سنتر ۴,۲- دی نیتروتولون از طریق نیتراسیون انتخابی تولون و مشتقات آن در حضور مایعات یونی اسیدی جدید

نگار ذکری^۱، رضا فارغی علمداری^{۲*}، سارا کاکاوند^۳، خدیجه منجزی^۴

۱- دکتری ۲- دانشیار، ۳ و ۴- دانشجوی کارشناس ارشد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

(تاریخ وصول: ۹۴/۱۲/۱۶، تاریخ پذیرش: ۹۵/۱/۲۴)

چکیده

نرم کننده‌ها ترکیباتی هستند که جهت بهبود خواص و عملکرد پیشران‌های جامد به فرمولاسیون آن‌ها افزوده می‌شوند. این مواد نقش کلیدی در کنترل خواص مکانیکی ایفا می‌کنند. یکی از مهمترین نرم کننده‌های پیشران‌های جامد دویایه، ۴,۲- دی نیتروتولون (2,4-DNT) می‌باشد. در این مطالعه دسته جدیدی از مایعات یونی حاوی گروه‌های اسیدی برونستد، جهت سنتر نرم کننده ۴,۲- دی نیتروتولون، تهیه و معرفی شده‌اند. مایعات یونی سنتر شده توسط روش‌های طیف سنجی IR و NMR شناسایی شدند. واکنش نیتراسیون تولون، ۲- نیتروتولون و ۴- نیتروتولون توسط اسید نیتریک و در حضور این مایعات یونی انجام شد. پارامترهای مؤثر بر واکنش مانند حلال، دما، نسبت مولی واکنش دهنده‌ها، نوع و مقدار کاتالیزور بررسی و بهینه سازی شدند. گزینش پذیری بالای واکنش، خلوص بالای محصول، بکارگیری کاتالیزور سبز، غیر سمی و غیرخورنده و قابلیت بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیزور از مزایای این روش می‌باشند.

واژه‌های کلیدی: ۴,۲- دی نیتروتولون، نرم کننده، نیتراسیون، گزینش پذیری، مایعات یونی اسیدی، کاتالیزور قابل بازیافت.

Synthesis of 2,4-Dinitrotoluene via Selective Nitration of Toluene and Its Derivatives in the Presence of New Acidic Ionic Liquids

N. Zekri, R. Fareghi-Alamdari*, S. Kakavand, K. Mongezi

Maleke Ashtar University of Technology

(Received: 3/6/2016, Accepted: 4/12/2016)

Abstract

Plasticizers are compounds which add to solid propellants' formulations to improve their mechanical properties. These materials have key role in the control of mechanical properties. 2,4-Dinitrotoluene (2,4-DNT) is one of the most important plasticizers of double based propellants. In this study, new series of Brønsted acidic ionic liquids (ILs) have been prepared and introduced as catalysts for the synthesis of 2,4-DNT plasticizer. The synthesized ILs were characterized by IR and NMR spectroscopies. The nitration reactions of toluene, 2-nitrotoluene and 4-nitrotoluene with nitric acid in the presence of these ILs were successfully done. Effective parameters such as solvent, temperature, molar ratios of the reactants and the catalyst amount on these reactions were investigated and optimized. High selectivity of the reaction, high purity of the product, use of green, non corrosive, non toxic and reusable catalyst are some advantages of this method.

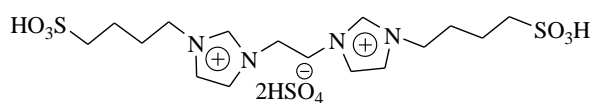
Keywords: 2,4-Dinitrotoluene, Plasticizer, Nitration, Selectivity, Acidic Ionic Liquids, Reusable Catalyst.

۱- مقدمه

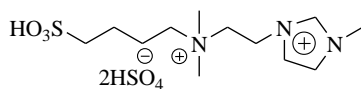
نیتراسیون انتخابی برخی ترکیبات آروماتیک از جمله تولوئن را با استفاده از N_2O_5 در حضور مایعات یونی گزارش کردند. از معایب این روش استفاده از حلال سمی تتراکلریدکربن برای انجام واکنش می‌باشد. علاوه بر این بازده تولید محصولات در این روش بین ۶۱ تا ۸۹ درصد گزارش شده است. در سال ۲۰۱۳ گروه تحقیقاتی اسمیت [۱۶] کاربرد زئولیت $H\beta$ در واکنش دی نیتراسیون تولوئن را گزارش کردند؛ در این روش مخلوطی از محصولات مونو نیترو تولوئن، ۴،۲-دی نیتروتولوئن و ۶،۲-دی نیتروتولوئن به دست آمده است. به طور کلی این روش‌ها با برخی از اشکالات نظیر بازده کم، زمان طولانی واکنش، شرایط سخت، تولید محصولات جانبی، در دسترس نبودن کاتالیزور، بهره پایین محصول مورد نظر، استفاده از مقدار زیاد کاتالیزور، استفاده از مواد سمی و یا کاتالیزور گران قیمت، انتخاب پذیری پایین، نیتراسیون غیر انتخابی و مشکلات ایمنی همراه می‌باشند. بنابراین طراحی یک سیستم کاتالیزوری کارآمد، ارزان قیمت و سازگار با محیط زیست از اهمیت علمی بالایی برخوردار است و هنوز هم گروه‌های تحقیقاتی متعددی در این زمینه در حال مطالعه و بررسی می‌باشند.

مایعات یونی با داشتن ویژگی‌های منحصر به فرد از جمله نمک‌هایی با نقطه ذوب پایین، پایداری حرارتی و شیمیایی بالا، اشتعال ناپذیری، هدایت الکتریکی بالا، فشاربخار ناچیز و انحلال‌پذیری بسیار خوب؛ در واکنش‌های سنتز ترکیبات آلی به عنوان کاتالیزور و حلال کاربردهای زیادی یافته‌اند [۱۷-۲۰]. این مواد غیر فرار و غیر سمی بوده و با بسیاری از حلال‌های آلی امتزاج پذیر می‌باشند. مایعات یونی کاربرد ویژه^۱ گروهی از مایعات یونی با خواص و کاربردهای ویژه می‌باشند [۲۱ و ۲۲].

با توجه به مطالب شرح داده شده در خصوص اهمیت استفاده از مایعات یونی در واکنش‌های شیمیایی و نیز کاربردهای صنعتی و نظامی مهم ترکیب ۴،۲-دی نیتروتولوئن، در این پژوهش تصمیم گرفته شد تا مایعات یونی اسیدی عامل‌دار شده دو کاتیونی^۲ جدیدی طراحی و سنتز شده (شکل ۱) و به عنوان کاتالیزورهایی کارآمد جهت نیتراسیون انتخابی تولوئن و مشتقات مونونیترو آن و تهیه نرم کننده ۴،۲-دی نیتروتولوئن مورد بررسی قرار گیرند (شمای ۱).



(FDCIL2)



(FDCIL1)

شکل ۱- مایعات یونی سنتز و استفاده شده در این مطالعه.

طراحی سلاح‌های جدید، نیازمند استفاده از فرمولا سیون‌های پیشرانه‌ای کارآمدتری دارد که در زمان نگهداری و حمل و نقل آسیب پذیری کمتری داشته باشند. از مهم‌ترین قسمت‌های طراحی چنین فرمولا سیون‌هایی، لحاظ کردن بهبود خواص مکانیکی علاوه بر کاهش ریسک و اثرات زیان‌بار محیط زیستی در تولید و هنگام مصرف می‌باشد. توسعه مهمات غیر حساس و ایمن، از جمله برنامه‌هایی است که در اکثر صنایع دفاعی در دنیا مورد توجه قرار گرفته است؛ که این مهم با بکارگیری نرم‌کننده‌ها در فرمولاسیون پیشرانه‌ها محقق می‌شود. نرم‌کننده‌ها بعضاً دسته‌ای از الیگومرها بوده که در فرمولا سیون سوخت و خرج‌های انفجاری بکار رفته و باعث بهبود خواص مکانیکی، افزایش ایمنی، نرم‌شوندگی بافت پلیمری و انعطاف پذیری می‌گردند. اصطلاح نرم کردن در مقیاس مولکولی عبارت است از تضعیف یا شکستن پیوندهای انتخابی مولکول‌ها در حالی که سایر پیوندها به صورت مستحکم و قوی باقی مانده‌اند تا قالب‌گیری، انعطاف پذیری و شکل‌دهی ماده میسر شود. با این روش نرمی و قالب‌گیری برای پوشش‌های پلاستیکی بهبود پیدا کرده و ضربه‌پذیری مواد قالبی افزایش می‌یابد [۱]. در فرآیندهای پلیمری بیش از ۳۰۰ نوع نرم‌کننده وجود دارد که تنها از ۵۰ تا ۱۰۰ نوع آنها به طور تجاری استفاده می‌شود [۲]. یکی از مهم‌ترین نرم‌کننده‌های پیشرانه‌های جامد دو پایه، ۴،۲-دی نیتروتولوئن (2,4-DNT) می‌باشد. این ماده علاوه بر کاربردهای نظامی، در تولید بسیاری از ترکیبات صنعتی از جمله رنگ‌ها [۳]، پلی‌یورتان‌ها [۴] و داروها [۶]، مواد کشاورزی [۷] و مواد معطر [۸] مورد استفاده قرار می‌گیرد. ۴،۲-دی نیتروتولوئن از نیتراسیون تولوئن در حضور کاتالیزورها و یا در محیط‌های اسیدی سنتز می‌شود. در بکارگیری ۴،۲-دی نیتروتولوئن به عنوان نرم‌کننده در ساختار پیشرانه‌های دوپایه، وجود مقدار اندک ناخالصی روی افت خواص مکانیکی پیشرانه و میزان ایمنی آن اثر گذار خواهد بود. لذا هنگام سنتز این ماده بایستی روشی اتخاذ نمود که محصولی با خلوص بالا به دست آید.

متأسفانه فرآیند دی نیتراسیون تولوئن با اسید نیتریک و اسید سولفوریک که رایج‌ترین روش سنتز ۴،۲-دی نیتروتولوئن می‌باشد، مخلوطی از محصولات ۴،۲-دی نیتروتولوئن و ۶،۲-دی نیتروتولوئن را با نسبت ۴ به ۱ تولید می‌کند [۹]. علاوه بر اینکه جداسازی ۴،۲-دی نیتروتولوئن از ۶،۲-دی نیتروتولوئن بسیار پیچیده و پرهزینه می‌باشد، استفاده از اسید سولفوریک برای تولید یون نیترونیوم، مشکلات زیست محیطی فراوانی ایجاد می‌کند.

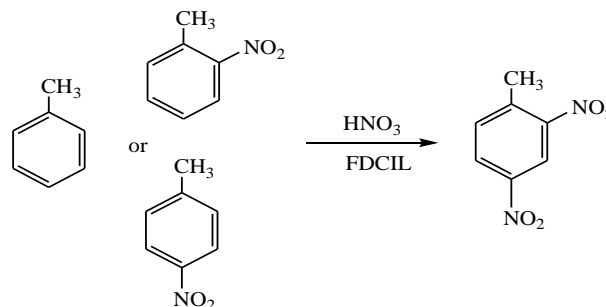
تلاش‌های زیادی توسط گروه‌های تحقیقاتی اوتمر [۱۰]، آدامیاک [۱۱]، گائو [۱۲]، لیو [۱۳] و گرین [۱۴] جهت بهبود و بهینه‌سازی روش نیتراسیون تولوئن به منظور سنتز ماده ۴،۲-دی نیتروتولوئن با خلوص بالا انجام شده است. در سال‌های اخیر وانگ و همکارانش [۱۵]

سنتر ترکیب ۴- (۲- کلرواتیل) دی متیل آزانیل بوتان ۱- (۲- سولفونات): مقدار ۳/۱۶ گرم (۱۴ میلی مول) از رسوب ۴- (۲- هیدروکسی اتیل) دی متیل آزانیل بوتان-۱- سولفونات (۱) در یک بالن ۵۰ میلی لیتری مجهز به کندانسور برگشتی که درون حمام آب یخ با دمای صفر درجه سانتی گراد قرار دارد، ریخته شد. سپس مقدار ۱ میلی لیتر (۱۴/۲۵ میلی مول) تیونیل کلراید به صورت قطره قطره به آن اضافه شد. پس از آن ۱۰ میلی لیتر کلروفرم به بالن محتوی مخلوط واکنش اضافه شد و اجازه داده شد به مدت ۱۲ ساعت کل مجموعه در دمای ۷۰°C به هم بخورد. پس از اتمام واکنش، مخلوط حاصل توسط قیف بوختر صاف شد و سه مرتبه و هر مرتبه با ۵ میلی لیتر کلروفرم شسته شد. رسوب به دست آمده در دمای ۵۰°C در آون خلاء به مدت ۲ ساعت قرار داده شد تا خشک شود. محصول این مرحله به صورت مایع زرد ویسکوز با بازده ۹۶٪ سنتر شد.

سنتر ترکیب ۱- (دی متیل- ۴- سولفوبوتیل- آمونیوم) اتیل-۲- (۱- متیل- ایمیدازولیوم) کلرید (۳): در یک بالن ۵۰ میلی لیتری مجهز به کندانسور برگشتی و همزن مغناطیسی، مقدار ۲/۰۶ گرم (۸ میلی مول) از ترکیب ۴- (۲- کلرواتیل) دی متیل آزانیل بوتان ۱- سولفونات (۲) و ۰/۶۵ گرم (۸ میلی مول) ۱- متیل ایمیدازول ریخته شد. سپس ۱۰ میلی لیتر استونیتریل به بالن حاوی مخلوط واکنش اضافه شد و اجازه داده شد کل مجموعه به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۸۰°C به هم بخورد. پس از آن مخلوط حاصل دو مرتبه و هر مرتبه با ۵ میلی لیتر دی اتیل اتر شسته شد و در دمای ۷۰°C به مدت ۴ ساعت در آون قرار داده شد تا کاملاً خشک شود. محصول به صورت مایعی ویسکوز و قهوه‌ای رنگ با بازده ۹۶٪ به دست آمد.

سنتر مایع یونی ۱- (دی متیل- بوتیل- ۴- سولفونیک اسید)- آمونیوم] اتیل-۲- (۱- متیل- ایمیدازولیوم) دی هیدروژن سولفات (FDCIL1): مقدار ۱/۴۵ گرم (۵ میلی مول) از ترکیب ۱- (دی متیل- ۴- سولفوبوتیل- آمونیوم) اتیل-۲- (۱- متیل- ایمیدازولیوم) کلرید (۳) سنتر شده در مرحله قبل و ۰/۵ میلی لیتر (۱۰ میلی مول) سولفوریک اسید ۹۸٪ درون بالن ۵۰ میلی لیتری ریخته شد. سپس ۲۵ میلی لیتر متانول به مخلوط واکنش اضافه شد و اجازه داده شد کل مجموعه به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۵۵°C به هم بخورد. پس از اتمام واکنش مایع یونی سنتر شده دو مرتبه و هر بار با ۵ میلی لیتر حلال دی اتیل اتر شسته شد تا مواد اولیه واکنش نداده احتمالی شسته شوند. سپس در دمای ۷۰°C تحت خلاء حلال از مایع یونی جدا شد. در نهایت محصول (FDCIL1) به صورت مایعی ویسکوز و قهوه‌ای رنگ با بازده ۹۷٪ به دست آمد. کاتالیزور مایع یونی سنتر شده توسط روش های اسپکتروسکوپی $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ و IR شناسایی شد:

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, D_2O , δ / ppm): 1.07-1.13 (2H, m, $\text{HSO}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.24-1.26 (2H, m, $\text{HSO}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.29 (2H, t, $J = 7.48$ Hz, $\text{HSO}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.47 (6H, s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.66 (3H, s, Im- CH_3), 2.70-2.76 (2H, m, HSO_3CH_2), 3.04 (2H, t, $J = 6.0$ Hz, $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Im}$), 3.30 (2H, t, $J = 6.0$ Hz, $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Im}$), 6.75 (1H, s, H_{Im}), 6.82 (1H, s, H_{Im}), 7.94 (1H, s, H_{Im}). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, D_2O , δ / ppm): 20.10, 20.21, 34.69, 49.24, 50.40, 54.55, 63.61, 64.12, 118.72, 118.76, 122.33. FT-IR (KBr, cm^{-1}): ν 2953, 1636, 1474, 1230, 1166, 1150, 881, 591.



شمای ۱- نیتراسیون تولوئن و مشتقات مونو نیتره آن در حضور مایع یونی اسیدی.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و روش ها

مواد اولیه مصرفی جهت انجام واکنشها از شرکت های مرک و سیگما آلد ریچ تهیه شده اند. به منظور کنترل روند واکنش از کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) استفاده شد و برای تعیین میزان گزینش پذیری و بازده تولید محصولات واکنش، از کروماتوگرافی گازی (GC) مدل CP 3800 با ستون موبین CP-SIL 8CB، دمای ستون ۱۸۰°C و از گاز نیتروژن به عنوان گاز حامل با فشار ۵۰ KPa استفاده گردید. شناسایی محصولات سنتر شده با استفاده از دستگاه FT-IR از نوع Perkin Elmer 1710 و دستگاه FT-NMR از نوع Bruker DRX-30 (در فرکانس ۳۰۰ MHz) در حلال D_2O و DMSO و شاهد TMS (ترا متیل سیلان) انجام شد. جهت اندازه گیری نقطه ذوب از دستگاه Digital Melting Point IA 8103 استفاده شد.

۲-۲- سنتر مایعات یونی (FDCILs)

۲-۲-۱- سنتر مایع یونی ۱- (دی متیل- بوتیل- ۴- سولفونیک اسید)- آمونیوم] اتیل-۲- (۱- متیل- ایمیدازولیوم) دی هیدروژن سولفات (FDCIL1)

سنتر ترکیب ۴- (۲- هیدروکسی اتیل) دی متیل آزانیل بوتان ۱- سولفونات (۱): مقدار ۱/۷۸ گرم (۲۰ میلی مول) ۲،۱- دی متیل اتانول آمین در یک بالن ۵۰ میلی لیتری مجهز به کندانسور برگشتی ریخته شد. سپس ۲ میلی لیتر (۲۰ میلی مول) ۴،۱- بوتان سولتون قطره قطره به محتویات بالن اضافه شد. این مخلوط در ظرف آب یخ با دمای صفر درجه سانتی گراد قرار گرفته و مخلوط واکنش توسط همزن مغناطیسی همزده شد. پس از آن ۱۰ میلی لیتر تولوئن به مخلوط واکنش اضافه شد و اجازه داده شد به مدت ۱۲ ساعت کل مجموعه در دمای ۱۱۰°C توسط همزن مغناطیسی بهم بخورد. پس از اتمام واکنش، محتویات بالن توسط قیف بوختر صاف شد و سه مرتبه و هر مرتبه با ۵ میلی لیتر دی اتیل اتر شسته شد. سپس رسوب حاصل در دمای ۷۰°C به مدت ۲ ساعت در آون خلاء قرار داده شد تا خشک شود. در نهایت محصول به صورت رسوبی سفید رنگ با نقطه ذوب ۷۴°C و بازده ۹۷٪ سنتر شد.

۲-۲-۲- سنتز مایع یونی FDCIL2

سنتز ۱،۱- (۲،۱) اتان دی ایل) بیس-۱-H-ایمیدازولیوم (۴): مقدار ۱/۳۶ گرم (۲۰ میلی مول) ایمیدازول، ۰/۴ گرم (۱۰ میلی مول) سدیم هیدروکسید و ۲۰ میلی لیتر دی متیل سولفوکسید در یک بالن ۵۰ میلی لیتری با یکدیگر مخلوط شدند. مخلوط واکنش در دمای ۶۰°C همزده شد تا محلولی کاملاً همگن به دست آمد. سپس ۰/۸ میلی لیتر (۱۰ میلی مول) ترکیب ۲،۱- دی برومواتان به صورت قطره قطره در دمای ۶۰°C به مخلوط واکنش اضافه شد. اجازه داده شد تا مخلوط واکنش به مدت ۲ ساعت توسط همزن مغناطیسی در این دما همزده شود. سپس محتویات داخل بالن به یک بشر حاوی آب سرد منتقل شد. و ترکیب ۱،۱- (۲،۱) اتان دی ایل) بیس-۱-H-ایمیدازولیوم (۴) به صورت رسوب سفید رنگ در بشر ظاهر شد. پس از آن مخلوط داخل بشر توسط قیف بوختر صاف شده و رسوب دو مرتبه و هر بار با ۵ میلی لیتر دی اتیل اتر شستشو داده شد و در دمای ۷۰°C به مدت ۲ ساعت در آن حلال قرار داده شد تا کاملاً خشک شود. در نهایت ترکیب ۱،۱- (۲،۱) اتان دی ایل) بیس-۱-H-ایمیدازولیوم (۴) به صورت رسوب سفید رنگ با نقطه ذوب ۸۴°C و بازده ۹۵٪ به دست آمد.

سنتز ۳ و ۳'- (۲،۱) اتان دی ایل) بیس اایمیدازولیوم-۱ (بوتیل-۴- سولفونات) (۵): در یک بالن ۲۵ میلی لیتری مقدار ۲/۶۴ گرم (۰/۲ میلی مول) از ترکیب ۱،۱- (۲،۱) اتان دی ایل) بیس-۱- H-ایمیدازولیوم (۴) سنتز شده در مرحله قبل با ۴/۰۹ میلی لیتر (۰/۴ میلی مول) و ۱- بوتان سولتون مخلوط شدند. مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت توسط همزن مغناطیسی در دمای محیط همزده شد. سپس رسوب به دست آمده توسط قیف بوختر جدا سازی شد و دو مرتبه با دی اتیل اتر (۵ میلی لیتر) شستشو داده شد و در دمای ۷۰°C به مدت ۲ ساعت خشک شد. در نهایت ترکیب ۳،۳'- (۲،۱) اتان دی ایل) بیس اایمیدازولیوم-۱ (بوتیل-۴- سولفونات) (۵) به صورت رسوب سفید رنگ با نقطه ذوب ۱۲۴°C و بازده ۹۷ درصد به دست آمد. سنتز ۳ و ۳'- (۲،۱) اتان دی ایل) بیس اایمیدازولیوم-۱ (بوتیل-۴- سولفونات) (۵): در یک بالن ۲۵ میلی لیتری مقدار ۲ گرم (۵ میلی مول) از ترکیب ۳،۳'- (۲،۱) اتان دی ایل) بیس اایمیدازولیوم-۱ (بوتیل-۴- سولفونات) (۵) سنتز شده در مرحله قبل در ۱۰ میلی لیتر متانول حل شد. سپس ۰/۵ میلی لیتر (۱۰ میلی مول) اسید سولفوریک ۹۸٪ به محتویات درون بالن اضافه شد. اجازه داده شد تا مخلوط واکنش به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۵۵°C توسط همزن مغناطیسی همزده شود. محصول واکنش به صورت مایعی ویسکوز و زرد رنگ در ته بالن ظاهر شد. این ماده با ۵ میلی لیتر تولوئن و پس از آن ۵ میلی لیتر دی اتیل اتر شستشو داده شد و در آن حلال در دمای ۷۰°C به مدت ۲ ساعت خشک شد. بازده سنتز مایع یونی (FDCIL2) ۹۶٪ محاسبه گردید. کاتالیزور مایع یونی سنتز شده توسط روش های اسپکتروسکوپی ¹HNMR، ¹³CNMR و IR شناسایی شد:

¹HNMR (300 MHz, DMSO, δ / ppm): 1.39-1.45 (4H, m, HSO₃CH₂CH₂CH₂), 1.63-1.95 (4H, m, HSO₃CH₂CH₂), 3.11 (4H, t, J= 5.8 Hz, HSO₃CH₂), 3.33 (4H, s, Im-(CH₂)₂-Im), 4.33 (4H, t, J= 5.4 Hz, HSO₃CH₂CH₂CH₂CH₂), 7.67 (2H, s, H_{Im}), 7.70 (2H, s, H_{Im}), 8.36 (2H, s, H_{Im}). ¹³CNMR (75 MHz, DMSO, δ / ppm): 23.69, 24.08, 49.06, 49.87, 54.63, 121.07, 121.17, 123.69. FT-IR (KBr, cm⁻¹): ν 3422, 3140, 2939, 1638, 1448, 1350, 1302, 1188, 1066, 784, 603.

۲-۳-۲- سنتز نرم کننده ۴،۲- دی نیتروتولوئن

۲-۳-۲-۱- نیتراسیون تولوئن

ابتدا مقدار ۰/۱۰ گرم (۰/۲ میلی مول) مایع یونی (FDCIL2) درون بالن دو دهانه ۲۵ میلی لیتری ریخته شد. سپس ۰/۱۶ میلی لیتر (۴ میلی مول) اسید نیتریک ۹۸٪ به صورت قطره قطره به مخلوط واکنش افزوده شد. پس از آن ۰/۱۸ گرم (۲ میلی مول) تولوئن به صورت قطره قطره به محتویات درون بالن افزوده شد. بالن به کندانسور برگشتی مجهز شد و به مدت ۸ ساعت توسط همزن مغناطیسی در دمای ۹۰°C هم زده شد. در طول این مدت روند پیشرفت واکنش توسط تکنیک TLC کنترل شد. پس از پایان واکنش، ۵ میلی لیتر اتیل استات به مخلوط واکنش اضافه شد تا کاتالیزور جدا شود. سپس این حلال با دستگاه تبخیر روتاری از مخلوط واکنش جداسازی گردید. در نهایت با نوبلور کردن رسوب در حلال اتانول، محصول ۴،۲- دی نیتروتولوئن که جامد کریستالی زرد کم رنگ می باشد با خلوص و بازده ۹۶٪ سنتز شد. نقطه ذوب این ترکیب ۷۰°C اندازه گیری شد.

۲-۳-۲-۲- نیتراسیون ۲- نیترو تولوئن

ابتدا مقدار ۰/۱۰ گرم (۰/۲ میلی مول) مایع یونی (FDCIL2) درون بالن دو دهانه ۲۵ میلی لیتری ریخته شد. سپس ۰/۰۸ میلی لیتر (۲ میلی مول) اسید نیتریک ۹۸٪ به صورت قطره قطره به مخلوط واکنش افزوده شد. پس از آن ۰/۲۷ گرم (۲ میلی مول) ۲- نیتروتولوئن به صورت قطره قطره به محتویات درون بالن افزوده شد. بالن به کندانسور برگشتی مجهز شد و به مدت ۳ ساعت توسط همزن مغناطیسی در دمای ۹۰°C هم زده شد. در طول این مدت روند پیشرفت واکنش توسط تکنیک TLC کنترل شد. پس از پایان واکنش، ۵ میلی لیتر اتیل استات به مخلوط واکنش اضافه شد تا کاتالیزور جدا شود. سپس این حلال با دستگاه تبخیر روتاری از مخلوط واکنش جداسازی گردید. در نهایت با کریستاله کردن مجدد رسوب در حلال اتانول، محصول ۴،۲- دی نیتروتولوئن که جامد کریستالی زرد کم رنگ می باشد با خلوص و بازده ۹۷٪ سنتز شد. نقطه ذوب این ترکیب ۷۰°C اندازه گیری شد.

۲-۳-۲-۳- نیتراسیون ۴- نیترو تولوئن

ابتدا مقدار ۰/۲۰ گرم (۰/۴ میلی مول) مایع یونی (FDCIL2) درون بالن دو دهانه ۲۵ میلی لیتری ریخته شد. سپس ۰/۱۲ میلی لیتر (۳ میلی مول) اسید نیتریک ۹۸٪ به صورت قطره قطره به مخلوط واکنش افزوده شد. پس از آن ۰/۲۷ گرم (۲ میلی مول) ۴- نیتروتولوئن به

داده شده در شمای (۲) و (۳) طراحی و سنتز شدند و سپس در واکنش نیتراسیون تولون و مشتقات مونونیترو آن مورد استفاده قرار گرفتند.

۳-۲- بهینه سازی شرایط واکنش و سنتز محصول

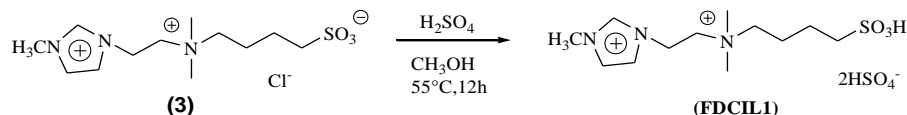
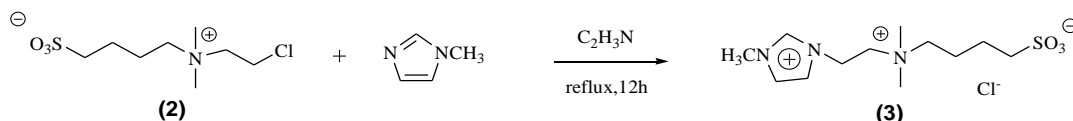
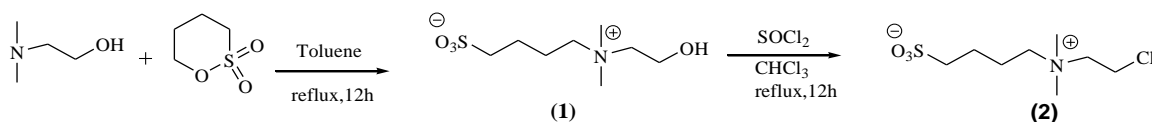
همان طور که در بخش مقدمه گفته شد و در شمای (۴) نیز نشان داده شده است، دی نیتراسیون تولون مخلوطی از محصولات ایجاد می کند که جداسازی آن ها فرآیندی پیچیده می باشد. عوامل مختلفی از جمله نسبت مولی مواد اولیه، نوع و مقدار کاتالیزور، دما و حلال روی نیتراسیون تولون و توزیع محصولات اثر گذارند. بنابراین برای سنتز محصول مورد نظر یعنی نرم کننده ۴،۲- دی نیتروتولون، ابتدا شرایط واکنش دی نیتراسیون تولون بهینه شد. به عبارت دیگر اثر هر کدام از پارامترهای مؤثر بر واکنش یعنی نوع حلال و کاتالیزور، نسبت مولی مواد واکنش دهنده و دما روی گزینش پذیری محصولات بررسی شد. نتایج این بهینه سازی ها در جدول (۱) نشان داده شده اند.

صورت قطره قطره به محتویات درون بالن افزوده شد. بالن به کندانسور برگشتی مجهز شد و به مدت ۶ ساعت تو سبب همزن مغناطیسی در دمای 90°C هم زده شد. در طول این مدت روند پیشرفت واکنش توسط تکنیک TLC کنترل شد. پس از پایان واکنش، ۵ میلی لیتر اتیل استات به مخلوط واکنش اضافه شد تا کاتالیزور جدا شود. سپس این حلال با دستگاه تبخیر روتاری از مخلوط واکنش جدا سازی گردید. در نهایت با کریستاله کردن مجدد رسوب در حلال اتانول، محصول ۴،۲- دی نیتروتولون که جامد کریستالی زرد کم رنگ می باشد با خلوص و بازده ۹۶٪ سنتز شد. نقطه ذوب این ترکیب 70°C اندازه گیری شد.

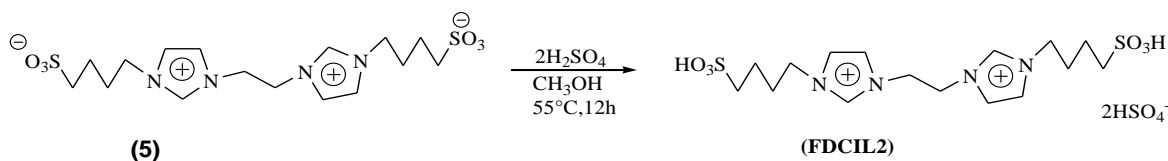
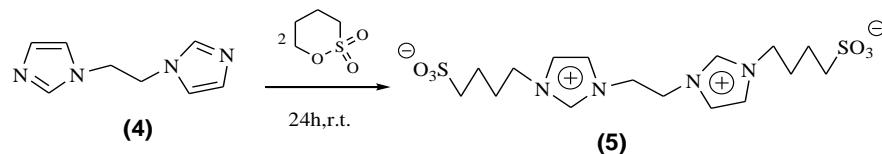
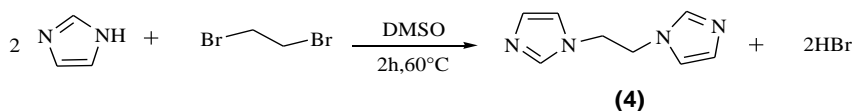
۳- بحث و نتایج

۳-۱- تهیه کاتالیزورهای مایعات یونی

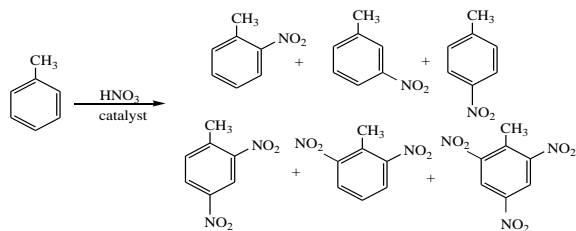
در این پژوهش، ابتدا کاتالیزورهای مایعات یونی اسیدی طبق روش های نشان



شمای ۲- مراحل سنتز کاتالیزور مایع یونی FDCIL1.



شمای ۳- مراحل سنتز کاتالیزور مایع یونی FDCIL2.



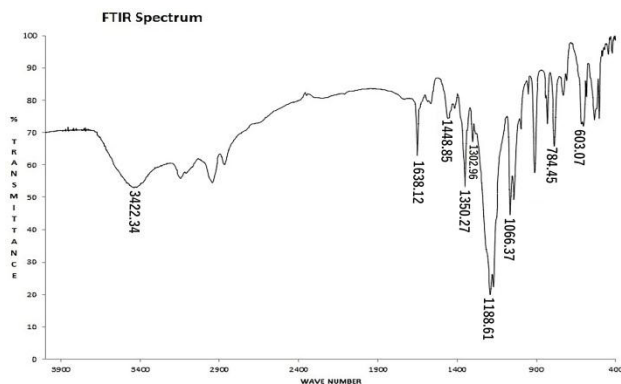
شمای ۴- محصولات مختلف حاصل از نیتراسیون تولوئن.

از آنجایی که در مولکول تولوئن، حلقه بنزن توسط گروه متیل فعال شده است، مرحله اول نیتراسیون به راحتی انجام می‌شود؛ اما با قرار گرفتن اولین گروه نیتروژن دی‌اکسید روی حلقه و در نتیجه کاهش فعالیت آن، برای دومین مرحله نیتراسیون به شرایط سخت‌تری نیاز می‌باشد.

بررسی و مقایسه کارایی مایعات یونی اسیدی سنتز شده در این مطالعه جهت نیتراسیون تولوئن نشان داد که مایع یونی FDCIL2 از کارایی بالاتری در این واکنش‌ها برخوردار می‌باشد (جدول ۱)، ردیف‌های ۱ و ۲ مقایسه شوند). علت این موضوع می‌تواند خاصیت اسیدی بیشتر کاتالیزور مایع یونی FDCIL2 نسبت به کاتالیزور FDCIL1 باشد؛ چرا که در ساختار مایع یونی FDCIL2 چهار گروه عاملی اسیدی برونستد وجود دارد. جهت تأیید این نظریه، اسیدیته این دو کاتالیزور با محلول سود استاندارد اندازه‌گیری شدند. نتایج این بررسی که در جدول (۲) نشان داده شده است، حاکی از قدرت اسیدی بیشتر مایع یونی FDCIL2 نسبت به FDCIL1 می‌باشد.

از آنجا که مایع یونی FDCIL2 به عنوان کاتالیزور بهینه در واکنش سنتز نرم‌کننده ۲ و ۴- دی‌نیتروتولوئن استفاده شده است، طیف‌های IR، $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ جهت تأیید ساختار این کاتالیزور در شکل (۲) آورده شده‌اند.

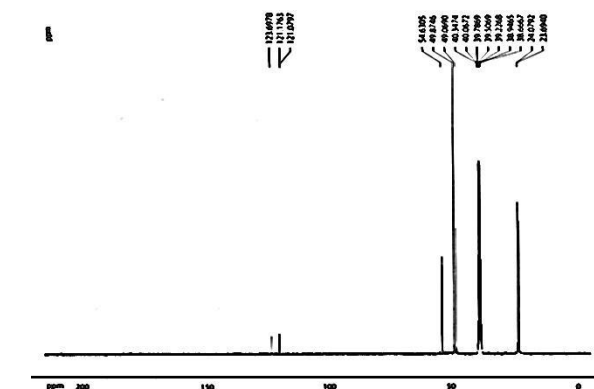
جهت بررسی اثر حلال روی واکنش نیتراسیون تولوئن، واکنش نیتراسیون در سه حلال هگزان، متانول و استونیتریل مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی که در ردیف‌های ۳ تا ۵ جدول (۱) آورده شده است، حاکی از گزینش پذیری بالاتر هنگام استفاده از حلال هگزان می‌باشد. همان‌طور که می‌دانیم حلال هگزان پایین‌ترین ثابت دی‌الکتریک را در میان حلال‌های مذکور دارد. بنابراین یون‌های نیترونیوم به میزان کمتری توسط این حلال حلال‌پوشی شده و در نهایت بازده تولید محصول در این محیط بالاتر می‌باشد. اما از طرفی این حلال نقطه جوش پایینی دارد (۶۸ درجه سانتی‌گراد) و بنابراین به سختی انرژی فعال‌سازی مرحله تشکیل یون نیترونیوم را تأمین می‌کند و در نتیجه بازده تولید محصول با استفاده از این حلال مطلوب نمی‌باشد. بنابراین شرایط بدون حلال هم مورد آزمایش قرار گرفت. انجام واکنش در شرایط بدون حلال و دمای بالاتر با پشت‌سر گذاشتن دو مانع مذکور بهترین نتیجه را حاصل نمود (جدول ۱)، ردیف ۲).



الف



ب



ج

شکل ۲- طیف‌های الف) IR، ب) $^1\text{H NMR}$ و ج) $^{13}\text{C NMR}$ کاتالیزور مایع یونی FDCIL2.

در مرحله بعد اثر مقادیر مختلف کاتالیزور مایع یونی FDCIL2 روی بازده محصول و انتخابگری واکنش مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۱)، ردیف‌های ۲ و ۶-۸). زمانی که واکنش در غیاب کاتالیزور انجام شد، محصول قابل ملاحظه‌ای به دست نیامد. بهترین نتیجه با استفاده از مقدار ۰/۱ میلی مول کاتالیزور به ازاء ۱ میلی مول از تولوئن حاصل شد (جدول ۱)، ردیف ۲). استفاده از مقادیر بیشتر کاتالیزور به دلیل کاهش دادن احتمال برخورد مواد اولیه، باعث کاهش بازده و انتخابگری محصول شد (جدول ۱)، ردیف ۷).

جدول ۱- بهینه سازی عوامل مؤثر بر واکنش دی نیتراسیون تولون.

درصد تولید محصول ۴،۲- دی نیتروتولون ^۱ (%)	درصد تبدیل تولون ^۱ (%)	دما (°C)	درصد مولی کاتالیزور	نسبت مولی تولون/اسیدنیتریک	کاتالیزور	حلال	ردیف
۹۶/۵	۸۱	۹۰	۱۰	۲ : ۱	FDCIL1	بدون حلال	۱
۹۹/۹	۹۶	۹۰	۱۰	۲ : ۱	FDCIL2	بدون حلال	۲
۷۲/۶	۶۹	reflux	۱۰	۲ : ۱	FDCIL2	متانول	۳
۸۹/۵	۸۸	reflux	۱۰	۲ : ۱	FDCIL2	هگزان	۴
۸۰/۲	۷۶	reflux	۱۰	۲ : ۱	FDCIL2	استونیتریل	۵
۹۴/۹	۷۱	۹۰	۵	۲ : ۱	FDCIL2	بدون حلال	۶
۹۸/۵	۹۲	۹۰	۱۵	۲ : ۱	FDCIL2	بدون حلال	۷
-	-	۹۰	-	۲ : ۱	FDCIL2	بدون حلال	۸
۷۰/۵	۸۱	۹۰	۱۰	۲/۵ : ۱	FDCIL2	بدون حلال	۹
۵۵/۹	۷۸	۹۰	۱۰	۱/۵ : ۱	FDCIL2	بدون حلال	۱۰
۸۹/۱	۸۵	۸۰	۱۰	۲ : ۱	FDCIL2	بدون حلال	۱۱
-	-	۵۰	۱۰	۲ : ۱	FDCIL2	بدون حلال	۱۲
۹۲/۳	۸۹	۱۰۰	۱۰	۲ : ۱	FDCIL2	بدون حلال	۱۳

^۱ با استفاده از کروماتوگرافی گازی تعیین شده است.

جدول ۲- مقایسه مقادیر pH مایعات یونی سنتر و بکار گرفته شده در این مطالعه در غلظت ۱ میلی مول بر میلی لیتر در حلال اتانول.

FDCIL2	FDCIL1	مایع یونی
۱/۰۵	۱/۳۲	pH مقدار

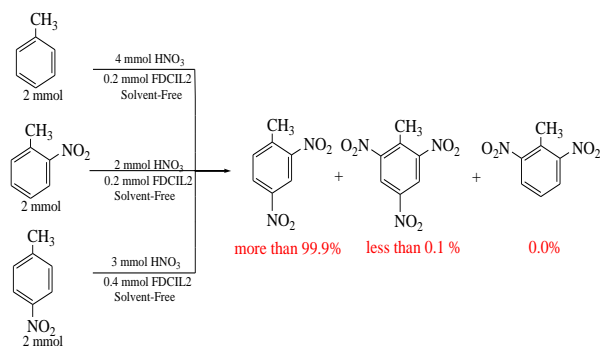
در آزمایش های تعیین مقدار بهینه اسید نیتریک (جدول (۱)، ردیف های ۲ و ۹ و ۱۰)، بیشترین راندمان و انتخابگری محصول با نسبت مولی ۲ : ۱ اسیدنیتریک به تولون حاصل شد (جدول (۱)، ردیف ۲). در نسبت های مولی کمتر مقدار مونونیتروتولون و در نسبت های مولی بالاتر مقدار محصول فرعی تری نیتروتولون افزایش می یابد. با توجه به نتایج به دست آمده، تحت شرایط بهینه واکنش یعنی استفاده از کاتالیزور مایع یونی ۳،۳- (۲۰۱- اتان دی ایل) بیس (۱-۴- سولفوبوتیل)- ایمیدازولیوم] دی هیدروژن سولفات (FDCIL2)، دمای ۹۰ درجه سانتی گراد، شرایط بدون حلال و نسبت بهینه مولی واکنشگرهای تولون/ اسیدنیتریک/کاتالیزور ۱/۱/۲/۱، محصول مورد نظر یعنی ۴،۲- دی نیتروتولون با انتخابگری بالایی به دست می آید (جدول (۱)، ردیف ۲). نتایج آنالیز کروماتوگرافی گازی مخلوط واکنش (شکل (۳)) حاکی از عدم وجود محصولات فرعی ۶،۲- دی نیتروتولون و تری نیتروتولون در مخلوط واکنش می باشد. همچنین این آنالیز مقادیر بسیار اندکی از ناخالصی مونونیتروتولون را در مخلوط واکنش نشان می دهد.

جهت تأیید و نشان دادن کارایی کاتالیزور سنتر شده در سایر واکنش های انتخابی نیتراسیون، واکنش های سنتر ماده ۴،۲- دی نیتروتولون از دو ماده اولیه ۲- نیتروتولون و ۴- نیتروتولون در حضور این کاتالیزور نیز بهینه سازی شد و در نهایت تحت شرایط بهینه نشان داده شده در شمای (۵)، از نیتراسیون این دو ماده اولیه نیز ۴،۲- دی نیتروتولون با بازده و خلوص بالایی سنتر شد. جهت نیتراسیون ۴- نیتروتولون به مقادیر اسید نیتریک و کاتالیزور بیشتری، نسبت به زمانی که از ماده اولیه ۲- نیتروتولون استفاده می شود،

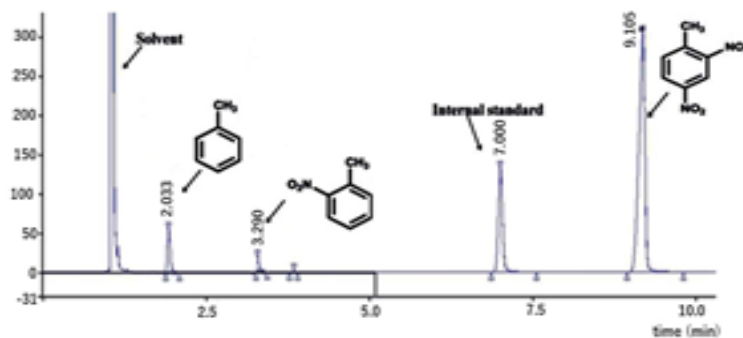
نیاز می باشد. دلیل این موضوع می تواند ممانعت فضایی بیشتر هنگام نیتراسیون ماده اولیه ۴- نیتروتولون از موقعیت ارتو یعنی مجاور گروه متیل باشد. می توان گفت که استفاده از مایعات یونی اسیدی، علی الخصوص مایع یونی (FDCIL2)، روشی کارآمد برای نیتراسیون انتخابی تولون و مشتقات مونونیترو آن به منظور سنتر نرم کننده ۴،۲- نیتروتولون می باشد و با این روش ۴،۲- دی نیتروتولون با خلوص بالا به راحتی سنتر می شود.

۳-۳- بررسی قابلیت استفاده مجدد از کاتالیزور (FDCIL2)

به منظور بررسی قابلیت بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیزور در واکنش دی نیتراسیون تولون، پس از انجام واکنش نیتراسیون، ۵ سی سی اتیل استات به مخلوط واکنش اضافه شد تا مایع یونی جدا شود سپس این کاتالیزور با دی اتیل اتر شستشو داده شد و در نهایت به مدت ۲ ساعت در دمای ۵۰°C تحت خلاء خشک گردید و مورد استفاده مجدد قرار گرفت. نتایج این بررسی ها که در شکل (۴) نشان داده شده است، حاکی از قابلیت بازیابی و استفاده مجدد کاتالیزور برای حداقل ۶ چرخه بدون کاهش قابل توجه فعالیت آن می باشد.



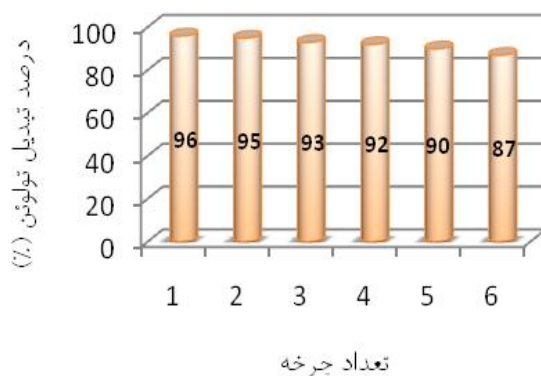
شمای ۵- سنتر ۴،۲- دی نیتروتولون با خلوص بالا از طریق نیتراسیون تولون، ۲- نیتروتولون و ۴- نیتروتولون.



شکل ۳- کروماتوگرام GC مخلوط واکنش نیتراسیون تولوئن تحت شرایط بهینه شده (با استاندارد داخلی ۴- نیترواستوفنون).

مراجع

- [۱] فارغی علمداری، رضا؛ ذکری، نگار؛ فخرپور، قاسم "پیش‌رانه‌های جامد دوپایه"؛ انتشارات دانشگاه صنعتی مالک اشتر: تهران، ۱۳۸۹.
- [2] Price, G. J. "Prediction of Compatibility in Polymer-Plasticizer Systems"; Polymer 1990, 31, 1745-1749.
- [3] Chen, J.; Przyuski, K.; Roemmele, R.; Bakale, R. P. "Improved Continuous Flow Processing: Benzimidazole Ring Formation via Catalytic Hydrogenation of an Aromatic Nitro Compound"; Org. Process Res. Dev. 2013, 18, 1427-1433.
- [4] Wegener, G.; Brandt, M.; Duda, L.; Hofmann, J.; Kleszczewski, B.; Koch, D.; Kumpf, R. J.; Orzesek, H.; Pirkl, H. G.; Six, C.; Steinlein, C.; Weisbeck, M. "Trends in Industrial Catalysis in the Polyurethane Industry"; Appl. Catal. A: General 2001, 221, 303-335.
- [5] Brydson, J. A. "Plastics Materials"; Brydson, J. A. (ed.), Butterworth-Heinemann, Oxford: (UK), 6th ed., 1995, 756-787.
- [6] Roldán, M. D.; Pérez-Reinado, E.; Castillo, F.; Moreno-Vivián, C. "Reduction of Polynitroaromatic Compounds: The Bacterial Nitroreductases"; FEMS Microbiol. Rev. 2008, 32, 474-500.
- [7] Tohru, K.; Takahiro, H. "Bioisosterism in Agrochemicals: Synthesis and Chemistry of Agrochemicals IV"; Don, R.; B.; Joseph, G. F.; Gregory, S. B. (eds); American Chemical Society, New York, 1995, 584, 15-24.
- [8] Gigante, B.; Prazeres, A. O.; Marcelo-Curto, M. J.; Cornelis, A.; Laszlo, P. "Mild and Selective Nitration by Claycop"; J. Org. Chem. 1995, 60, 3445-3447.
- [9] Brennecke, H. M.; Kobe, K. A. "Mixed Acid Nitration of Toluene"; Ind. Eng. Chem. 1956, 48, 1298-1304.
- [10] Othmer, D. F.; Kleinhans, H. L. "Nitration of Toluene"; Ind. Eng. Chem. 1944, 36, 447-451.
- [11] Adamiak, J.; Chmielarek, M. "Efficient and Selective Nitration of Xylenes Over MoO₃/SiO₂ Supported Phosphoric Acid"; J. Ind. Eng. Chem. 2015, 27, 175-181.
- [12] Kong, M.; Wang, K.; Dong, R.; Gao, H. "Enzyme Catalytic Nitration of Aromatic Compounds"; Enzyme Microb. Technol. 2015, 73-74, 34-43.
- [13] Zhang, W.; Zhang, J.; Ren, S.; Liu, Y. "Palladium-Catalyzed Aromatic C-H Bond Nitration Using Removable Directing Groups: Regiospecific Synthesis of Substituted o-Nitrophenols from Related Phenols"; J. Org. Chem. 2014, 79, 11508-11516.
- [14] Green, J.; Cao, J.; Bandarage, U. K.; Gao, H.; Court, J.; Marhea, C.; Jacobs, M.; Taslimi, P.; Newsome, D.; Nakayama, T.; Shah, S.; Rodems, S. "Design, Synthesis, and Structure-Activity Relationships of Pyridine-Based RhO Kinase (ROCK) Inhibitors"; J. Med. Chem. 2015, 58, 5028-5037.



شکل ۴- بررسی قابلیت استفاده مجدد مایع یونی (FDCIL2) در واکنش سنتز ۴،۲- دی نیتروتولوئن.

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه دو نوع مایع یونی اسیدی ۱- (دی متیل-بوتیل)-۴- سولفونیک اسید-آمونوم] اتیل-۲- (۱-متیل-ایمیدازولیوم) دی هیدروژن سولفات و ۳،۳- (۲،۱- اتان دی ایل) بیس ۱- (۴- سولفوبوتیل)- ایمیدازولیوم] دی هیدروژن سولفات سنتز و شناسایی شدند و در واکنش سنتز نرم کننده ۴،۲- دی نیتروتولوئن از طریق نیتراسیون انتخابی تولوئن، ۲- نیتروتولوئن و ۴- نیتروتولوئن مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج واکنش‌ها حاکی از این بود که کاتالیزور مایع یونی ۳،۳- (۲،۱- اتان دی ایل) بیس ۱- (۴- سولفوبوتیل)- ایمیدازولیوم] دی هیدروژن سولفات از کارایی بالایی جهت سنتز نرم کننده ۴،۲- دی نیتروتولوئن برخوردار است و محصول مورد نظر در حضور این کاتالیزور با بازده و خلوص بالا حاصل شد. از مزایای استفاده از کاتالیزور مایع یونی اسیدی در واکنش نیتراسیون تولوئن و مشتقات آن می‌توان به انتخابگری بالای واکنش، استفاده از کاتالیزور سبب با قابلیت بازیافت و استفاده مجدد، شرایط ملایم واکنش و عدم نیاز به استفاده از حلال اشاره کرد.

- [15] Wang, P. C.; Lu, M. "Regioselectivity Nitration of Aromatics with N_2O_5 in PEG-Based Dicationic Ionic Liquid"; *Tetrahedron Lett.* 2011, 52, 1452-1455.
- [16] Smith, K.; Alotaibi, M. H.; El-Hiti, G. A. "Highly Regioselective Dinitration of Toluene over Reusable Zeolite H β "; *J. Catal.* 2013, 297, 244-247.
- [17] Plachkova, N. V.; Seddon, K. R. "Application of Ionic Liquid in Chemical Industry"; *Chem. Rev.* 2008, 37, 123-150.
- [18] Forbes, D. C.; Weaver, K. J. "A Novel Task-Specific Ionic Liquid for Bechman Rearrangement"; *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2004, 214, 129-132.
- [19] Wilkes, J. S. "Properties of Ionic Liquid Solvents for Catalysis"; *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2004, 214, 11-17.
- [20] Cole, A. C.; Jensen, J. L.; Ntai, I.; Tran, K. L. T.; Weaver, K. J.; Forbes, D. C.; Davis, J. H. "Novel Brønsted Acidic Ionic Liquids and Their Use as Dual Solvent-Catalysts"; *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 5962-5963.
- [21] GU, Y.; Shi, F.; Deng, Y. "Brønsted Acidic Ionic Liquids: A Green, Efficient and Reusable Catalytic System and Reaction Medium for Fisher Esterification"; *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2004, 212, 71-75.
- [22] Shen, H. Y.; Judeh, Z. M. A.; Ching, C. B.; Xia, Q. H. "Selective Alkylation of Phenol with *Tert*-Butyl Alcohol Catalyzed by Brønsted Acidic Imidazolium Salts"; *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2004, 212, 301-308.