

روش نوین سنتز ۴- هیدروکسی بوتیل فروسن

به عنوان پیش ماده در سنتز بوتاسن

رضا تیموری مفرد^{۱*}، منیژه پارچه باف^۲، کشور رحیم پور^۳

۱- دانشیار، ۲- کارشناس ارشد ۳- دانشجوی دکتری دانشگاه تبریز

(تاریخ وصول: ۹۵/۱/۱۸، تاریخ پذیرش: ۹۵/۷/۳)

چکیده

در این تحقیق، روش جدیدی برای سنتز ۴- هیدروکسی بوتیل فروسن از واکنش لیتیو فروسن با تتراهیدروفوران در حضور کلرو تری متیل سیلان تحت گاز آرگون ارائه گردیده است. بهینه‌سازی‌های لازم بر روی حلال واکنش، دما و نسبت مولی واکنش‌دهنده‌ها، انجام گرفته و در نهایت ۴- هیدروکسی بوتیل فروسن با بهره ۷۸٪ از این روش به دست آمد. واکنش این ترکیب با فسفروس تری کلرید ترکیب ۴- کلرو بوتیل فروسن را به عنوان پیش ماده‌ی اساسی برای تهیه‌ی بوتاسن نتیجه داده است. در ادامه واکنش کلرودی متیل سیلان با معرف گرینیارد حاصل از واکنش براده منیزیم با ۴- کلرو بوتیل فروسن، ۴- (دی متیل سیلیل) بوتیل فروسن را حاصل کرده که این ترکیب طی واکنش هیدروسیلیل دار کردن در حضور کاتالیزگر هگزاکلرو پلاتینیک اسید بر روی پلی بوتادیان با انتهای هیدروکسیلی (HTPB) قرار گرفت و کاتالیزور تسریع کننده سرعت سوزش بوتاسن با محتوای ۸٪ آهن سنتز گردید. ساختار ترکیبات سنتز شده توسط آنالیزهای FT-IR، ¹H NMR، ¹³C NMR به اثبات رسید. همچنین از روی طیف ¹H NMR مقدار درصد آهن نمونه بوتاسن سنتز شده تعیین گردید.

واژه‌های کلیدی: بوتاسن، فروسن، هیدروسیلیل دار کردن، کاتالیزور سرعت سوزش، ۴- هیدروکسی بوتیل فروسن.

A Novel Method for Synthesis of 4-Hydroxybutylferrocene as Precursor in Butacene Synthesis

R. Teimuri-Mofrad*, M. Parchehbaf, K. Rahimpour

University of Tabriz

(Received: 4/6/2016, Accepted: 9/24/2016)

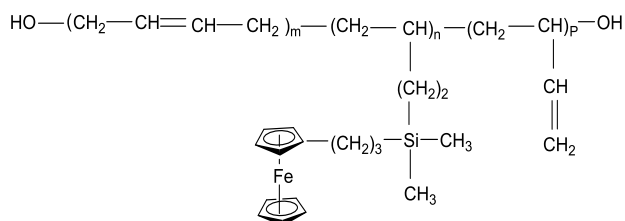
Abstract

In this study, a novel method has been introduced for the synthesis of 4-hydroxybutylferrocene by the reaction of lithiated ferrocene with THF in the presence of chlorotrimethylsilane under argon atmosphere. Optimization on the reaction solvent, temperature and molar ratio of reactants was performed and finally 4-hydroxybutylferrocene was obtained with the yield of 78%. Reaction of this compound with phosphorus trichloride results to the formation of 4-chlorobutylferrocene, as basic fundamental precursor in the synthesis of butacene. In the following, Grignard reagents obtained from the reaction between Mg turning and 4-chlorobutylferrocene, react with chlorodimethylsilane to form [4-(dimethylsilyl)butyl]ferrocene, which undergoes a hydrosilylation reaction with hydroxyl terminated polybutadiene (HTPB) in the presence of hexachloroplatinic acid as the catalyst and butacene was synthesized as burning rate accelerator catalyst containing 8% of iron. FT-IR, ¹H and ¹³C NMR analysis supported the predicted structure of the product. Also, iron percentage of the synthesized butacene was determined using ¹H NMR spectrum.

Keywords: Butacene, Ferrocene, Hydrosilylation, Burning Rate Accelerator Catalyst, 4-Hydroxybutylferrocene.

۱- مقدمه

بالا (بالتر از ۸۰ میلی متر بر ثانیه) در محدوده گسترده تر فشار از دیگر مزایای این کاتالیزور است [۸-۹].

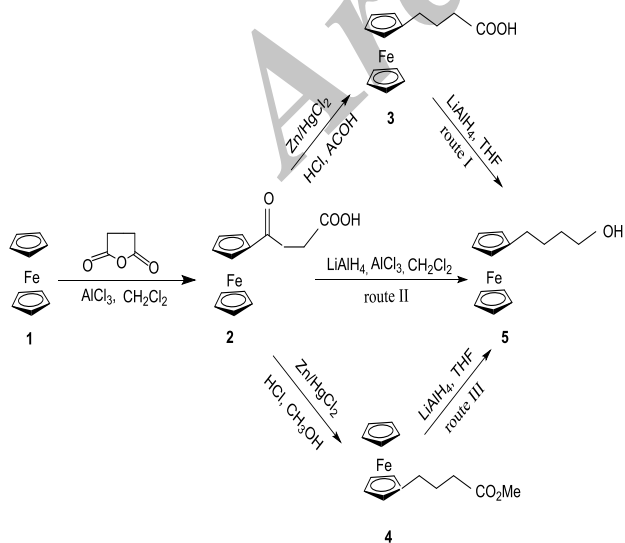


شکل ۱- ساختار بوتاسن.

پیوند شیمیایی فروسن با شبکه پلیمری موجب عدم فراریت آن شده و در طی زمان ماندگاری در انبار، فروسن به سمت لاینر و سطح بیرونی پیشرانه مهاجرت نمی کند که این امر باعث کاهش آسیب پذیری، افزایش ایمنی و افزایش سرعت های سوزش پیشرانه شده است. در ضمن به دلیل حالت مایع این کاتالیزور و خصوصیات ذاتی زنجیره اصلی پلیمر HTPB، می توان درصدهای بالاتری از آهن را جهت کاتالیز نمودن فرآیند احتراق، بدون ایجاد مشکلات در فرآیند ساخت و فرآیندهای شیمیایی پخت پیشرانه در آن وارد نمود و عملکرد پیشرانه را بهبود داد. توزیع یکنواخت هسته های فروسن در بافت پیشرانه خصوصیات احتراقی یکنواخت و در نتیجه خصوصیات بالستیکی مناسبی در پرتابه ایجاد می کند که این موضوع در طراحی از اهمیت فوق العاده ای برخوردار است [۱۰-۱۱].

۱-۱- بررسی روش های سنتز ۴- هیدروکسی بوتیل فروسن

برای سنتز بوتاسن از ماده میانی ۴- هیدروکسی بوتیل فروسن ۵ استفاده شده است که روش های سنتز ۵ در شمای (۱) نشان داده شده است.



شمای ۱- روش های سنتز ۴- هیدروکسی بوتیل فروسن.

نیاز به ارتقای خصوصیات عملکردی پیشرانه های جامد مرکب و تمایل به کاهش زمان عملیاتی پرتابه برای رسیدن به هدف به ویژه در عملیات زمین به هوا و هوا به هوا موجب تمایل بیشتر محققان به تهیه پیشرانه های مرکب با سرعت سوزش بالا شده است. یکی از روش های مهم برای نیل به این هدف، استفاده از کاتالیزورهای افزایش دهنده سرعت سوزش است [۱].

امروزه استفاده از کاتالیزورهای متعارف سرعت سوزش جامد نظیر اکسید آهن (III)، کرومیت مس و فروسن پاسخگوی این نیاز نبوده و گرانبوی بالای مخلوط نهایی طی فرآیند ساخت نیز مشکلاتی را ایجاد می نماید. برای رفع این نقایص، کاتالیزورهای سرعت سوزش مایع از مشتقات فروسن سنتز و مورد بهره برداری قرار گرفته اند. از معایب مهم استفاده از چنین کاتالیزورهایی، امکان مهاجرت آن ها در طی زمان انبارداری از میان توده پیشرانه جامد به سوی سطح پیشرانه است که مشکلاتی را برای سیستم پرتابه ایجاد می کند. وقوع این مسئله می تواند موجب افزایش ناهمگون غلظت کاتالیزور در نواحی از بافت پیشرانه و در پی آن نوسانات سرعت احتراق و ناپایداری موتور گردد، همچنین موجب بالا رفتن خطرات و کاهش ایمنی سیستم به دلیل افزایش احتمال اشتعال خود به خودی و حوادث ناشی از تحریکات جانبی در سطح پیشرانه می شود [۲-۴].

با مهاجرت کاتالیزور به سطح توده و افزایش غلظت آهن فعال، پیشرانه نسبت به تحریکات حساس تر و به شدت واکنش پذیر می گردد. برای جلوگیری از این مشکلات در طی سالیان اخیر تلاش شده تا با استفاده از روش هایی مانند حجیم تر نمودن کاتالیزور، استفاده از کاتالیزورهای پلیمری و خصوصاً اتصال کاتالیزور از طریق گروه های آویزان روی زنجیر بایندر، از مهاجرت کاتالیزور جلوگیری گردد. در دو روش اول مشکلاتی چون عدم مطابقت خصوصیات کاتالیزور با سیستم پیشرانه و کاهش کارایی پیشرانه مشاهده شده و روش اتصال شیمیایی کاتالیزور به گروه های عاملی موجود در بایندر موفق تر بوده است و این کار ضمن جلوگیری از مشکلات ذکر شده، باعث ارتقای عملکردی پیشرانه و افزایش قابل توجهی در سرعت سوزش نیز شده است [۵-۷].

ترکیب بوتاسن نمونه ای از کاتالیزورهای افزایش دهنده سرعت سوزش است (شکل ۱). بوتاسن شامل زنجیره اصلی پلی بوتادی آن با انتهای هیدروکسی (HTPB) است که از طریق واکنش هیدروسیلیل دار کردن مشتق فروسنی دارای پیوند Si-H بر روی عوامل وینیلی پلیمر (HTPB)، پیوند Si-C را تشکیل می دهد. کاتالیزور سرعت سوزش پلیمری مزایای متعددی را از جنبه عملیاتی، ایمنی و کارایی در پیشرانه های جامد مرکب ایجاد نموده که از جمله آن ها می توان به جلوگیری از مهاجرت کاتالیزور در حین انبارداری اشاره کرد که مانع ناپایداری احتراق گردیده و خطرات ناشی از اشتعال خودبخودی و ناخواسته پیشرانه را کاهش می دهد، همچنین ایجاد سرعت های سوزش

است و بدون TMS طیف گیری گردیده است). طیف‌های FT-IR نیز با دستگاه Bruker Tensor 27 به دست آمده‌اند.

۲-۲- روش‌ها

۲-۲-۱- سنتز ۴- هیدروکسی بوتیل فروسن (ترکیب ۵)

در یک بالن ۵۰ میلی‌لیتری مجهز به همزن مغناطیسی و حمام روغن، تحت گاز آرگون ۰/۵ گرم (۲/۶ میلی مول) فروسن در داخل ۲۰ میلی لیتر مخلوط ۱:۱ تتراهیدروفوران، هگزان به مدت ۲۰ دقیقه در دمای اتاق به هم خورده و سپس دمای آن تا (۵-۰) درجه سلسیوس سرد گردید. ۲ گرم (۵/۲ میلی مول) ترت- بوتیل لیتیم محلول در پنتان از طریق قیف افزاینده طی ۴۵ دقیقه به مخلوط فوق اضافه گردید. در ادامه دمای مخلوط را تا ۳۵-۴۰ درجه سلسیوس بالا برده و کمپلکسی که از مخلوط ۰/۵۶ گرم (۵/۲ میلی مول) کلرو تری متیل سیلان با ۵ میلی لیتر تتراهیدروفوران تحت گاز آرگون در دمای اتاق تهیه شده بود، به فروسن لیتیه شده اضافه گردید. بعد از ۲ ساعت به هم خوردن مخلوط واکنش در دمای ۴۰-۳۵ درجه سلسیوس به منظور هیدرولیز، اسید هیدروکلریک رقیق شده در آب مقطر به مخلوط واکنش اضافه گردید و در نهایت طی سه مرحله با ۱۵ میلی لیتر دی کلرومتان استخراج گردید. مجموعه فازهای آلی باهم مخلوط شده و با سولفات منیزیم خشک شده و حلال آن توسط دستگاه تبخیرکننده دوار خارج گردید. ۰/۵۷ گرم ماده روغنی نارنجی رنگ حاصل، از طریق ستون کروماتوگرافی با استفاده از حلال اتیل استات- هگزان (۲ : ۸) از بستر سیلیکاژل شستشو و خالص سازی گردید (راندمان: ۷۸٪). مشخصات طیفی این ترکیب به شرح زیر است:

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3480 (O-H), 3084 (Cp-H), 2923 (C-H), 1642, 1451 (C=C), 1030 (Cp), 496 (Cp-Fe),
 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm): 1.34-1.36 (br, 1H, OH), 1.52-1.62 (m, 4H, $\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 2.33-2.36 (t, 2H, $\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 3.62-3.65 (t, 2H, CH_2OH), 3.98-4.01 (m, 9H, Cp).
 $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , ppm): 26.43 ($\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 27.91 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 31.56 ($\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 61.83 (CH_2OH), 66.79, 67.58, 67.62 (Cp), 87.51 (C_1 Cp).

۲-۲-۲- سنتز ۴- کلرو بوتیل فروسن (ترکیب ۸)

در یک بالن ۵۰ میلی لیتری مجهز به همزن مغناطیسی و تحت گاز آرگون، ۱/۲۲ گرم (۱۵ میلی مول) پیریدین و ۴ گرم (۱۵ میلی مول) ۴- هیدروکسی بوتیل فروسن در ۲۵ میلی لیتر تتراهیدرو فوران در دمای اتاق با هم مخلوط گردید. محلولی از ۲/۰۶ گرم (۱۵ میلی مول) فسفروس تری کلرید در ۱۰ میلی لیتر تتراهیدرو فوران از طریق قیف افزاینده طی ۱۰ دقیقه به مخلوط واکنش اضافه شد. بعد از ۵ ساعت به هم خوردن در دمای اتاق واکنش کامل گردید. حلال تحت فشار کاهش یافته در ۵۰ درجه سلسیوس تبخیر شد و ۳/۷۲ گرم (۱۳/۴)

داویس و همکارانش با واکنش فریدل کرافتس بین فروسن ۱ و انیدرید استیک در حضور اسید لوئیس آلومینیوم کلرید، ترکیب ۳- فروسنوئیل پروپانوئیک اسید ۲ را سنتز کردند. سپس با استفاده از ترکیب ۲، از سه روش متفاوت به ترکیب ۴- هیدروکسی بوتیل فروسن ۵ رسیدند. که در مسیر اول طبق شکل ۲ ابتدا ترکیب ۲ با احیا کلمنسن به ترکیب ۴- فروسنیل بوتانوئیک اسید ۳ تبدیل شده و سپس در حضور لیتیم آلومینیوم هیدرید محلول در اتر به ترکیب ۵ تبدیل می‌گردد [۱۲]. در مسیر دوم ترکیب ۲ به طور مستقیم تحت تأثیر لیتیم آلومینیوم هیدرید و آلومینیوم کلرید در حلال دی کلرومتان قرار می‌گیرد و مستقیماً به ترکیب ۵ تبدیل می‌شود [۱۳]. در مسیر سوم ترکیب ۲ در ابتدا با احیا کلمنسن و واکنش استری شدن به ترکیب ۳ تبدیل می‌شود و سپس تحت تأثیر لیتیم آلومینیوم هیدرید به ترکیب ۵ احیا می‌گردد [۱۴].

با توجه به طولانی بودن مسیر روش اول و سوم و بهره پایین مراحل میانی این روش‌ها، برای اجرای صنعتی مقرون به صرفه نمی باشد. و علی‌رغم کوتاه بودن روش دوم این روش نیز دارای معایب زیادی است، باید توجه داشت کار کردن با لیتیم آلومینیوم هیدرید بسیار سخت و دشوار است و زمانی که با آلومینیوم کلرید مخلوط گردد واکنش به قدری گرم‌زاست که ممکن است حین انجام واکنش انفجار و آتش‌سوزی رخ دهد. از طرف دیگر احیای مستقیم ترکیب ۲ مستلزم استفاده از ۱۰ برابر مول لیتیم آلومینیوم هیدرید است که از لحاظ کاربرد صنعتی نیز مقرون به صرفه نیست. بنابراین، در این مقاله ما روش جدید، کارا، ساده، کم هزینه و با بهره بالا را برای سنتز ۴- هیدروکسی بوتیل فروسن ۵ به عنوان پیش ماده جهت سنتز بوتاسن گزارش می‌کنیم.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و شرح دستگاه‌ها

در این پروژه از فروسن، ترت-بوتیل لیتیم، کلروتری متیل سیلان، پیریدین، فسفروس تری کلرید، کلرودی متیل سیلان، منیزیم سولفات، براده منیزیم، بلور ید، تتراهیدروفوران، هگزان، پنتان، اتیل استات، اسید کلریدریک، کاتالیزور H_2PtCl_6 ساخت شرکت Merck و HTPB با وزن مولکولی متوسط عددی ۳۱۳۲/۲۴، با محتوای هیدروکسیل g/mol ۰/۶۴۸۶ ساخت شرکت Merck کشور آلمان استفاده شده است. تمامی مواد بدون هرگونه آماده سازی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. طیف‌های $^1\text{H NMR}$ ، $^{13}\text{C NMR}$ با دستگاه Bruker Spectrospin Avance 400 Spectrometer ثبت شده‌اند. مقادیر جابجایی شیمیایی (δ) بر حسب ppm و نسبت به تترامیل سیلان (TMS) به عنوان استاندارد داخلی به دست آمده‌اند (در مواردی که ترکیب سیلان دار است از جابجایی شیمیایی باقیمانده کلروفرم موجود در حلال طیف گیری استفاده شده

ساعت تحت گاز آرگون بازروانی گردید. مشخصات طیف $^1\text{H NMR}$ ، بوتاسن با محتوای ۸٪ آهن به صورت زیر است.

IR (cm^{-1}): 3005, 2919, 1644, 1105
 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ 4.90-5.62, 2.03-2.08 (H, Polymer), 4.02-4.09 (9H, m), 2.03-2.28 (2H, t), 1.08-1.10 (4H, m), 0.85-0.99 (2H, t), 0.04-0.14 (6H, s)

۳- نتایج و بحث

۳-۱- روش نوین برای سنتز ۴- هیدروکسی بوتیل فروسن

با توجه به مطالعات انجام گرفته، روش‌هایی که در منابع برای سنتز ۴- هیدروکسی بوتیل فروسن به عنوان پیش ماده برای سنتز بوتاسن گزارش شده است، دارای معایبی است که از جمله مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به طولانی بودن روش، بهره‌ی پایین واکنش و هزینه‌ی بالا اشاره کرد. بر همین اساس ما بر آن شدیم تا روشی جدید، ساده، کم هزینه، بدون نیاز به تجهیزات پیشرفته و با بهره‌ی بالا برای سنتز این ترکیب طراحی کنیم. برای این منظور با طراحی سه واکنش متوالی، بدون نیاز به جداسازی محصول هر یک از مراحل ماده‌ی مورد نظر به صورت تک ظرفی سنتز گردید، همان طور که می‌دانیم مرحله‌ی جداسازی و خالص‌سازی یکی از زمان‌برترین و پرهزینه‌ترین مراحل واکنش به شمار می‌رود، در انجام واکنش به صورت تک ظرفی این مراحل به حداقل ممکن کاهش یافته و همین امر تأثیر به‌سزایی در کاهش زمان و هزینه واکنش دارد. نتیجه‌ی واکنش تری- بوتیل لیتیم با فروسن در حلال هگزان/ تتراهیدروفوران، فروسن لیتیو شده (ترکیب ۶) است که این ترکیب بدون هیچ‌گونه جداسازی و خالص‌سازی از محیط واکنش به صورت در جا تحت اثر کمپلکس حاصل از واکنش تری متیل کلرو سیلان با THF قرار گرفته و ۴- (تری متیل سیلیل اکسی) بوتیل فروسن (ترکیب ۷) به دست می‌آید. در خصوص نقش کلروتری متیل سیلان در مکانیسم واکنش باید بیان کرد، حلقه‌های پنج عضوی نظیر تترا هیدروفوران به دلیل پایداری کمتر تحت تأثیر واکنش حلقه‌گشایی ناشی از حمله هسته دوست‌ها قرار می‌گیرند و فعالیت کمی در مقابل این نوع واکنش دارند. کلرو تری متیل سیلان با کنوردینه شدن به اکسیژن حلقه پنج عضوی تتراهیدروفوران، بر روی اتم اکسیژن بار مثبت القاء می‌کند که این موضوع سبب افزایش تمایل واکنش‌پذیری حلقه برای واکنش حلقه‌گشایی شده و واکنش را پیش می‌برد. با هیدرولیز ترکیب ۷ تحت شرایط اسیدی، ۴- هیدروکسی بوتیل فروسن را با بهره کل ۷۸٪ سنتز شده است (شما ۲).

۳-۲- بهینه‌سازی سنتز ۴- هیدروکسی بوتیل فروسن (ترکیب ۵)

۳-۲-۱- بررسی حلال مورد استفاده در واکنش

در اولین گام در جهت بهینه‌سازی روش و افزایش بهره، در مرحله ایجاد لیتیو فروسن، واکنش در حلال‌های مختلف و با نسبت‌های متفاوت مورد بررسی قرار گرفت که نتایج در جدول (۱) نشان داده شده است.

میلی مول) ۴- کلرو بوتیل فروسن با بهره‌ی ۹۰٪ به دست آمد. مشخصات طیفی این ترکیب به شرح زیر است:

FT-IR (KBr , cm^{-1}): 3088 (Cp-H), 2931, 2860 (C-H), 1667, 1450 (C=C), 1311, 1227 ($\text{CH}_2\text{-Cl}$), 1104, 1038 (Cp), 824 (C-Cl), 492 (Cp-Fe).

$^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , ppm): 1.54-1.67 (m, 2H, CpCH_2CH_2), 1.75-1.81 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 2.25-2.39 (m, 2H, CpCH_2), 3.55-3.56 (t, 2H, CH_2Cl), 3.96-4.12 (m, 9H, Cp).

$^{13}\text{C NMR}$ (100MHz, CDCl_3 , ppm): 27.38 (CpCH_2CH_2), 27.59 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 31.36 (CpCH_2), 43.96 (CH_2Cl), 67.31, 67.13, 66.58 (Cp), 86.14 (CpCH_2).

۳-۲-۲- سنتز ۴- (دی متیل سیلیل) بوتیل فروسن (ترکیب ۹)

در یک بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری مجهز به همزن مغناطیسی، مبرد رفلاکس و حمام روغن، ۳۶/۰ گرم (۱۵ میلی مول) براده منیزیم به همراه یک بلور درشت ید در ۵ میلی‌لیتر تتراهیدرو فوران مخلوط شد، ۱۰ میلی‌لیتر محلول (۴ گرم، ۱۵ میلی مول) ۴-کلرو بوتیل فروسن در ۲۵ میلی‌لیتر تتراهیدرو فوران از طریق قیف افزاینده به این مخلوط اضافه شد و به مدت ۵ دقیقه در دمای اتاق به هم زده شد تا واکنش آغاز شود، سپس باقیمانده محلول طی ۳۰ دقیقه به محیط واکنش افزوده گردید. مخلوط واکنش تحت گاز آرگون بازروانی شد تا تمام منیزیم حل شود. در ادامه مخلوط واکنش تا دمای (۵-۰) درجه سلسیوس سرد گردید و ۱/۴۱ گرم (۱۵ میلی مول) کلرو دی متیل سیلان به صورت رقیق شده در ۱۰ میلی‌لیتر تتراهیدرو فوران طی ۳۰ دقیقه از طریق قیف افزاینده به معرف گرینارد ۴- (کلرو منیزیم) بوتیل فروسن که در محیط واکنش تشکیل شده اضافه گردید و پس از اتمام افزایش به مدت ۵ ساعت تحت گاز آرگون بازروانی شد که پس از تغلیظ ۴/۱ گرم ترکیب ۴- (دی متیل سیلیل) بوتیل فروسن (بهره ۹۱٪) به صورت مایع نارنجی رنگ تیره به دست آمد. مشخصات طیفی این ترکیب به شرح زیر است:

FT-IR (KBr , cm^{-1}): 3089 (Cp-H), 2960 (C-H), 2110 (Si-H), 1635, 1454 (Cp), 1250 (C-Si), 1031 (Cp), 491 (Cp-Fe).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm): 0.09-0.14 (d, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.61-0.65 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.91-0.96 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1.43-1.56 (m, 2H, Cp- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 2.31-2.37 (m, 2H, Cp- CH_2), 3.97-4.05 (m, 10H, Cp, Si-H).

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , ppm): -3.59 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 25.36 ($\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 27.88, 28.49 ($-\text{CH}_2-$), 34.65 (Cp CH_2), 66.58, 67.13, 67.38 (Cp), 86.14 (CpCH_2).

۳-۲-۲- سنتز بوتاسن با محتوای ۸٪ آهن (ترکیب ۱۰)

در یک بالن ۵۰ میلی‌لیتری مجهز به همزن مغناطیسی، مبرد رفلاکس و حمام روغن، مخلوطی از ۲/۶۸ گرم (۴- (دی متیل سیلیل) بوتیل فروسن به همراه ۲/۳۳ گرم پلیمر HTPB و ۳۵ میلی‌لیتر هگزان به عنوان حلال، در حضور ۰/۰۵ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۱ مولار کاتالیزور H_2PtCl_6 محلول در ۲- پروپانل به عنوان کاتالیزگر واکنش به مدت ۴۸

جدول ۲- بررسی اثر دما در مرحله تولید فروسن لیتیم.

شماره آزمایش	دما (درجه سلسیوس)	بهره ترکیب ۵ (%)
۱	(-۵) - (-۱۰)	۲۵
۲	(۰) - (-۵)	۶۴
۳	(۵) - (۰)	۷۶
۴	(۱۰) - (۵)	۴۰

۳-۲-۳- بررسی تأثیر تغییر نسبت مولی ترت - بوتیل لیتیم

بعد از بررسی اثر حلال و دما و به دست آوردن بهترین شرایط، در مرحله سوم تأثیر تغییرات مقادیر مولی ترت- بوتیل لیتیم محلول در پنتان، در محدوده یک الی سه برابر در واکنش بررسی شد و نتایج در جدول (۳) مشاهده می‌شود.

جدول ۳- بررسی تأثیر نسبت‌های مولی متفاوت ترت - بوتیل لیتیم محلول در پنتان نسبت به فروسن.

شماره آزمایش	t-BuLi : Ferrocene	بهره ترکیب ۵ (%)
۱	۱ : ۱	۴۰
۲	۱/۲ : ۱	۴۰
۳	۱/۵ : ۱	۵۳
۴	۲ : ۱	۷۶
۵	۲/۵ : ۱	۶۰
۶	۳ : ۱	۵۵

بررسی آزمایش مشخص کرد که بالاترین بهره واکنش با نسبت مولی ۲ به ۱ از ترت- بوتیل لیتیم به فروسن حاصل گردید و نسبت‌های بیش تر از این حتی موجب کاهش بهره واکنش می‌شود (آزمایش‌های ۵ و ۶).

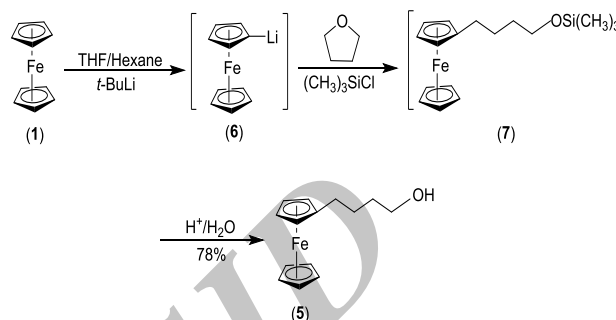
۳-۲-۴- بررسی تأثیر تغییر نسبت مولی کلروتتری متیل سیلان به فروسن

بعد از انجام بهینه‌سازی‌های لازم در تهیه حد واسط منو لیتیم فروسن، تأثیر تغییرات نسبت مولی کلروتتری متیل سیلان به فروسن در بهره واکنش مورد بررسی قرار گرفت، که نتایج در جدول (۴) نشان داده شده است. نتایج حاصل نشان می‌دهد که با استفاده از دو برابر مولی کلروتتری متیل سیلان نسبت به فروسن بالاترین بهره‌ی ۴- هیدروکسی بوتیل فروسن به دست می‌آید و استفاده‌ی بیشتر از این معرف نسبت به فروسن، تأثیری در بهره‌ی محصول نهایی ندارد.

۳-۲-۵- بررسی اثر دما در مرحله افزایش کمپلکس (تتراهیدروفوران/کلروتتری متیل سیلان) بر روی لیتیم فروسن

به منظور بررسی تأثیر دما بر روی واکنش با استفاده از نتایج بهینه‌سازی‌های قبلی و به کارگیری از بهترین شرایط حاصل از آن‌ها،

لازم به ذکر است که به دلیل عدم امکان بررسی محصولات میانی که به صورت حد واسط تشکیل می‌گردند، بررسی بهره‌ی واکنش روی محصول نهایی انجام گرفته است. در این بررسی مشخص گردید که مخلوط ۱ به ۱ تتراهیدروفوران- هگزان بهترین حلال برای سنتز ۴- هیدروکسی بوتیل فروسن است و تحت این شرایط محصول با راندمان نسبتاً بالایی به دست آمده است.



شمای ۲- سنتز ۴- هیدروکسی بوتیل فروسن.

جدول ۱- بررسی نوع حلال بکار رفته در تهیه لیتیم فروسن و تأثیر آن در سنتز ترکیب ۵.

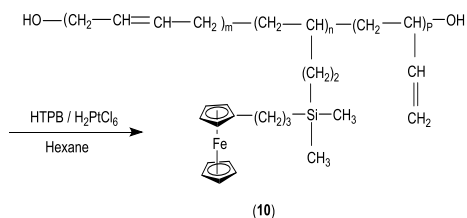
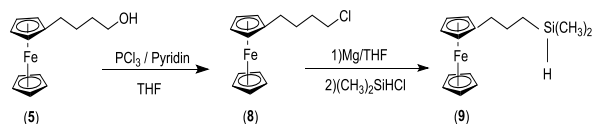
آزمایش	حلال بکار رفته (خشک)	بهره سنتز ترکیب ۵ (%)
۱	Et ₂ O	۳۰
۲	Et ₂ O/Hexane (۲:۱)	۳۵
۳	Et ₂ O/Hexane (۱:۱)	۴۵
۴	THF	۲۵
۵	THF/ Et ₂ O (۱:۱)	۵۰
۶	THF/ Et ₂ O (۲:۱)	۶۵
۷	Hexane	۵
۸	THF/ Hexane (۳:۱)	۳۵
۹	THF/ Hexane (۲:۱)	۶۰
۱۰	THF/ Hexane (۱:۱)	۷۸

۳-۲-۲- بررسی اثر دما در مرحله افزایش معرف ترت- بوتیل لیتیم

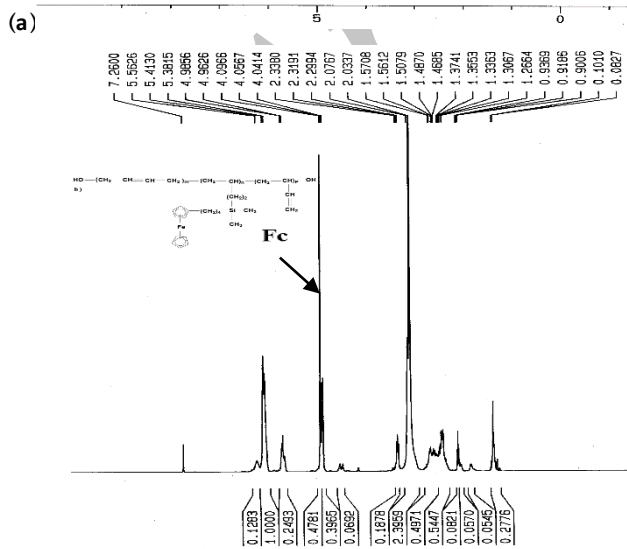
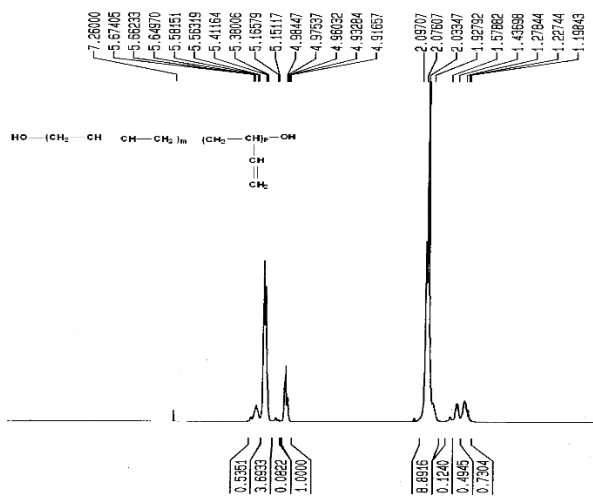
در جهت بهینه‌سازی و افزایش بهره سنتز ۴- هیدروکسی بوتیل فروسن، نسبت به بررسی اثر دما در مرحله افزایش معرف ترت - بوتیل لیتیم محلول در پنتان بر روی فروسن محلول در تتراهیدروفوران و هگزان با نسبت ۱ به ۱ اقدام گردید که نتایج در جدول (۲) نشان داده شده است.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود محدوده‌ی [۵ - ۰] درجه سلسیوس بهترین شرایط دمایی برای مرحله‌ی افزایش معرف لیتیم کننده به مخلوط فروسن است.

است. بنا بر مطالب ذکر شده ترکیب [۴- (دی متیل سیلیل) بوتیل] فروسن در حضور کاتالیزگر هگزا کلرو پلاتینیک اسید بر روی پلی بوتادی ان با انتهای هیدروکسی قرار گرفت که به این ترتیب بوتاسن ۱۰ به دست آمد (شمای ۳).



شمای ۳- سنتز بوتاسن از طریق ماده میانی ۴- هیدروکسی بوتیل فروسن.



شکل ۲- طیف $^1\text{H NMR}$ (a) پیش پلیمر HTPB و (b) بوتاسن.

تأثیر تغییرات دما در زمان اضافه کردن کمپلکس تتراهیدروفوران/کلروتتری متیل سیلان به محلول حاوی حد واسط لیتیو فروسن مورد بررسی قرار گرفت که نتایج در جدول (۵) گزارش شده است. در این بررسی دمای بهینه برای انجام واکنش در محدوده ۳۰ الی ۳۵ درجه سلسیوس به دست آمد.

جدول ۴- تأثیر نسبت‌های مولی متفاوت کلرو تری متیل سیلان نسبت به مول فروسن.

شماره آزمایش	CiSiMe ₃ : Ferrocene	بهره ترکیب ۵ (%)
۱	۰ : ۱	۵
۲	۱ : ۱	۲۵
۳	۱/۵ : ۱	۲۸
۴	۲ : ۱	۷۷
۵	۲/۵ : ۱	۷۵
۶	۳ : ۱	۷۵

جدول ۵- اثر دما در مرحله افزایش کمپلکس (تتراهیدروفوران/کلروتتری متیل سیلان) ایجاد شده بر روی لیتیو فروسن.

شماره آزمایش	دما (درجه سلسیوس)	بهره ترکیب ۵ (%)
۱	(۵) - (۰)	۱۰
۲	(۱۰) - (۵)	۱۵
۳	(۱۵) - (۱۰)	۱۵
۴	(۲۰) - (۱۵)	۱۸
۵	(۲۵) - (۲۰)	۲۵
۶	(۳۰) - (۲۵)	۶۰
۷	(۳۵) - (۳۰)	۷۸
۸	(۴۰) - (۳۵)	۵۹
۹	(۵۰) - (۴۵)	۴۲

۴- سنتز بوتاسن و محاسبه درصد آهن پلیمر نهایی

۴- کلرو بوتیل فروسن ۸ از طریق انجام واکنش جاننشینی بر روی ترکیب ۴- هیدروکسی بوتیل فروسن تحت تأثیر فسفروس تری کلرید محلول در پیریدن و تتراهیدرو فوران سنتز گردید که در ادامه با انجام واکنش گرینارد و افزایش کلرو دی متیل سیلان رقیق شده در تتراهیدروفوران، ترکیب [۴- (دی متیل سیلیل) بوتیل] فروسن ۹ تهیه گردید. ترکیب حاصل به دلیل دارا بودن پیوند Si-H می تواند به کمک واکنش هیدروسیلیل دار کردن بر روی پیش پلیمر پلی بوتادی ان با انتهای هیدروکسی (HTPB) که دارای پیوند C=C در ساختار خود است، قرار گیرد. مطالعات نشان می دهد کاتالیزورهای بر پایه ی پلاتین جزء موثرترین کاتالیزورها برای انجام واکنش هیدروسیلیل دار کردن

1- [4-(Dimethylsilyl)butyl] ferrocene

استفاده از رابطه زیر برابر ۷/۹۷ درصد تقریباً برابر ۸ درصد محاسبه می‌شود.

$$\begin{aligned} & \text{درصد آهن نمونه بوتاسن سنتزی} \\ & = \frac{\text{جرم آهن موجود در یک واحد A}}{[\text{تعداد واحد C} + \text{تعداد واحد B}] \times \text{جرم واحد B یا C} + \text{تعداد واحد A} \times \text{جرم واحد A}} \times 100 = \\ & \frac{56}{254 + [(1/3 + 5/15) \times 56]} \times 100 = 7/97 \% \end{aligned}$$

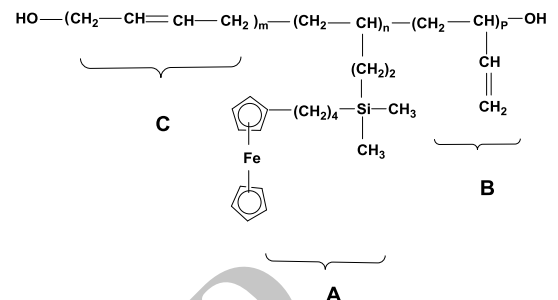
۵- نتیجه‌گیری

در میان انواع کاتالیزورهای تسریع کننده سرعت سوزش که تاکنون جهت استفاده در پیشرانه های جامد مرکب معرفی شده‌اند، ترکیب بوتاسن از خانواده ترکیبات فروسنی متصل شده به زنجیره پلیمر پلی بوتادی ان با انتهای هیدروکسیل (HTPB) به دلیل خصوصیات منحصر به فرد خود، مزایای زیادی را جهت استفاده به عنوان کاتالیزور در فرمولاسیون پیشرانه جامد مرکب نشان داده است. ترکیب [۴- (دی متیل سیلیل) بوتیل] فروسن ۶ به عنوان پیش ماده اساسی برای ساخت بوتاسن، از طریق جانشینی کلر در واکنش فسفروس تری کلرید با ماده میانی ۴- هیدروکسی بوتیل فروسن ۵ حاصل می‌گردد. در ابتدا تلاش شد تا ترکیب ۵ طبق یکی از روش‌های ارائه شده در شمای ۱ سنتز شود، ولی با وجود آزمایش‌های مکرر هرگز بهره واکنش رضایت بخش نبود. علاوه بر این، معایبی همچون گرما زا بودن واکنش و احتمال انفجار ما را بر آن داشت که به دنبال ارائه روشی نوین برای سنتز ترکیب ۴- هیدروکسی بوتیل فروسن ۵ باشیم. روش ساده ارائه شده در این مقاله با تعداد مراحل کمتر، انجام تک ظرفی واکنش و بدون خطر آتش سوزی ترکیب ۵ را با بهره‌ی بالا نتیجه می‌دهد. بهینه‌سازی واکنش انجام گرفته و در جدول‌ها نشان داده شده است. در ادامه از طریق انجام واکنش گرینیارد بر روی ۴- کلرو بوتیل فروسن (ترکیب ۸)، ترکیب [۴- (دی متیل سیلیل) بوتیل] فروسن (ترکیب ۹) سنتز گردید و در حضور کاتالیزگر هگزا کلرو پلاتینیک اسید بر روی پلی بوتادی ان با انتهای هیدروکسیلی قرار گرفت و بوتاسن با محتوای ۸٪ آهن تهیه گردید.

مراجع

- [1] Chaturvedi, S.; Dave, P. N. "Solid Propellants: AP/HTPB Composite Propellants"; Arabian J. Chem. 2015, 106.
- [2] Wang, Q.; Sun, J.; Deng, J.; Wen, H.; Xu, Y. "Combustion Behaviour of Fe₂O₃-Coated Zirconium Particles in Air"; Energy Procedia. 2015, 66, 269-272.
- [3] Dreizin, E. L.; Schoenitz, M.; Ermoline, A.; Clawson Jr, R. W.; Harrigan, M. J. "Solid Propellant Burn Rate Modifiers Based on Reactive Nanocomposite Materials Prepared by Arrested Reactive Milling"; Annual Joint Propulsion Conference 2010, 1-13.

با توجه به اهمیت مقدار آهن موجود در کاتالیزور تسریع کننده‌ی سرعت سوزش، محاسبه‌ی درصد آهن بوتاسن سنتزی از روی طیف NMR این ترکیب (شکل ۲) انجام شده و نشان دهنده‌ی محتوای آهن ۸٪ برای این نمونه است. نحوه محاسبه آن به صورت زیر است.



A = واحدهای مونومری حاوی بنیان فروسن

B = واحدهای مونومری ۲،۱- پلیمریزه شده بوتادی ان

C = واحدهای مونومری ۴،۱- پلیمریزه شده بوتادی ان

بر اساس طیف ارائه شده در شکل (۲) انتگرال زیر پیک ناحیه مربوط به پروتون‌های فروسن در جابجایی شیمیایی ۴/۰۴-۴/۰۹ ppm برابر با ۰/۸۷۴۶ بوده که مربوط به نه پروتون بنیان فروسن است، با تقسیم این عدد بر تعداد اتم‌های هیدروژن مقدار عددی برای هر پروتون در این طیف برابر با ۰/۰۹۷ است. عدد انتگرال ۰/۲۴۹۳ در جابجایی شیمیایی ۴/۹۸-۴/۹۶ ppm مربوط به دو پروتون CH₂ وینیلی و ۰/۱۲۸۳ در جابجایی شیمیایی ۵/۵۶ ppm مربوط به تک پروتون CH= و واحدهای مونومری ۲،۱- پلیمریزه شده بوتادی ان موجود در بوتاسن است، با تقسیم مجموع این دو عدد بر ۰/۰۹۷ که مربوط به هر پروتون است تعداد ۳/۸۹ برای این پروتون‌ها به دست می‌آید، از آنجایی که تعداد این پروتون‌ها در هر واحد مونومری ۲،۱- پلیمریزه شده بوتادی ان ۳ است با تقسیم عدد ۳/۸۹ بر ۳ نسبت تعداد واحدهای مونومری ۲،۱- پلیمریزه شده بوتادی ان (B) به واحدهای فروسنی برابر با ۱/۳ به دست می‌آید. عدد انتگرال ۱/۰۰ در جابجایی شیمیایی ۵/۴۱-۵/۳۸ ppm مربوط به دو پروتون متصل به پیوند کربن کربن دوگانه موجود در واحدهای مونومری ۴،۱- پلیمریزه شده بوتادی ان است که به صورت مشابهی با تقسیم این عدد بر ۰/۰۹۷ که مربوط به هر پروتون است، تعداد ۱۰/۳۰ برای این پروتون‌ها بدست می‌آید، از آنجایی که تعداد این پروتون‌ها در هر واحد مونومری ۴،۱- پلیمریزه شده بوتادی ان ۲ است با تقسیم عدد ۱۰/۳۰ بر ۲ تعداد نسبت واحدهای مونومری ۴،۱- پلیمریزه شده بوتادی ان (C) به واحدهای فروسنی برابر با ۵/۱۵ بدست می‌آید. در نتیجه به ازای هر واحد مونومری حاوی فروسن (A)، ۱/۳ واحد مونومری ۲،۱- پلیمریزه شده بوتادی ان (B)، و ۵/۱۵ واحد مونومری ۴،۱- پلیمریزه شده بوتادی ان (C) در ساختار پلیمر بوتاسن سنتزی با وجود دارد. بر این اساس درصد آهن موجود در پلیمر بوتاسن سنتزی با

- [9] Ghosh, K.; Behera, S.; Kumar, A.; Padale, B. G.; Deshpande, D. G.; Kumar, A.; Gupta, M. "Studies on Aluminized, High Burning Rate, Butacene Based, Composite Propellants"; *J. Energ. Mater.* 2014, 11, 323-333.
- [10] Pradhan, B. S. "Process for the Synthesis of Silylferrocene"; WO patent 2011/048615 A1, 2011.
- [11] Rastogi, R. P.; Singh, G.; Singh, R. R. "Burn Rate Catalysis for Composite Propellants"; *Combust. Flame* 1977, 30, 117-124.
- [12] Davis, W. L.; Shago, R. F.; Langner, E. H.G.; Swarts, J. C. "Synthesis and Electrochemical Properties of a Series of Ferrocene-Containing Alcohols"; *Polyhedron* 2005, 24, 1611-1616.
- [13] Patwa, A. N.; Gupta, S.; Gonnade, R. G.; Kumar, V. A.; Bhadbhade, M. M.; Ganesh, K. N. "Ferrocene-Linked Thymine/Uracil Conjugates: Base Pairing Directed Self-Assembly and Supramolecular Packing"; *J. Org. Chem.* 2008, 73, 1508-1515.
- [14] Harada, A.; Hu, Y.; Yamamoto, S.; Takahashi, S. "Ferrocene-Linked Thymine/Uracil Conjugates: Base Pairing Directed Self-Assembly and Supramolecular Packing"; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1988, 729-732.
- [4] Chakravarthy, S. R.; Price, E. W. Sigman, R. K. "Mechanism of Burning Rate Enhancement of Composite Solid Propellants by Ferric Oxide"; *J. Propul. Power.* 1997, 13, 471-480.
- [5] Liu, X.; Zhang, W.; Zhang, G.; Gao, Z. "Low-Migratory Ionic Ferrocene-Based Burning Rate Catalysts with High Combustion Catalytic Efficiency"; *New J. Chem.* 2015, 39, 155-162.
- [6] Sinditskii, V. P.; Chernyi, A. N.; Marchenkov, D. A. "Mechanism of Combustion Catalysis by Ferrocene Derivatives. 2. Combustion of Ammonium Perchlorate-Based Propellants with Ferrocene Derivatives"; *Combust. Explos. Shock Waves* 2014, 50, 158-167.
- [7] Srihukulung, O. "The Study of Computational Chemistry Simulation of Ferrocene for Solid Propellant"; Asian Conference on Defence Technology, 2015.
- [8] Saravanakumar, D.; Sengottuvelan, N.; Narayanan, V.; Kandaswamy, M.; Varghese, T. L. "Burning-Rate Enhancement of a High-Energy Rocket Composite Solid Propellant Based on Ferrocene-Grafted Hydroxyl-Terminated Polybutadiene Binder"; *J. Appl. Polym. Sci.* 2011, 119, 2517-2524.

Archive of SID