

# تولید ماده دی متیل آمینو اتانول در مقیاس آزمایشگاهی و بررسی پارامترهای مؤثر بر آن

مریم اکبری، شهرام قنبری پاکدهی\*<sup>+</sup>، مصطفی قربانی

تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، دانشکده شیمی و مهندسی شیمی

**چکیده:** هدف در این پژوهش تولید ماده دی متیل آمینو اتانول و بررسی تأثیر پارامترهای مؤثر بر بازده و خلوص فرآورده‌ی به دست آمده است. برای تولید این ماده از روش دی متیل دار کردن اتانول آمین با استفاده از فرمالدئید آبی، در حضور فرمیک اسید استفاده شد. بررسی نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهد که چهار پارامتر دمای گاز CO<sub>2</sub> خروجی، دمای بازروانی، زمان بازروانی و حلال استخراج بیش‌ترین تأثیر را بر واکنش دارند. بهترین نتیجه‌ها در دمای خروج گاز CO<sub>2</sub> برابر ۷۰ درجه سلسیوس، دمای بازروانی ۱۰۰ درجه سلسیوس و زمان بازروانی ۶ ساعت به دست آمد. دی کلرومتان بهترین حلال برای استخراج فرآورده در این واکنش پیشنهاد می‌شود. خلوص فرآورده در این شرایط ۹۸٫۵٪ و بازده واکنش ۷۰٪ بود.

**واژه‌های کلیدی:** دی متیل آمینو اتانول؛ مکانیسم اشویلر-کلارک؛ متیل دار کردن؛ مقیاس آزمایشگاهی؛ پارامترهای مؤثر.

**KEYWORDS:** Dimethyl amino ethanol; Eschweiler-Clarke mechanism; Methylation; Lab scale; Effective parameters.

## مقدمه

استفاده از این ترکیب در صنایع داخلی کشور مجبور به واردات آن از سایر کشورهای تولیدکننده آن هستیم. بر اساس آمار گمرک کشور واردات رسمی این ماده در ۵ سال گذشته بالغ بر ۸۶ تن بوده است که عمده واردکنندگان آن صنایع آرایشی - بهداشتی بوده‌اند. روش‌های بسیاری برای تولید این ترکیب ذکر شده است که از شناخته شده‌ترین و پرکاربردترین آن‌ها می‌توان به واکنش اتیلن اکسید و دی متیل آمین [۸، ۹]، هیدروژن دار کردن دی اتانول آمین [۱۰]، دی متیل دار کردن اتانول آمین با استفاده از فرمالدئید [۱۳ - ۱۱]، دی متیل دار کردن اتانول آمین با استفاده از آلکیل هالیدها [۱۴]، واکنش دی متیل آمین و اتیلن گلیکول [۱۷ - ۱۵]

ماده دی متیل آمینو اتانول<sup>(۱)</sup> (DMAE) کاربردهای گسترده‌ای در صنایع شیمیایی، دارویی و آرایشی - بهداشتی دارد که از جمله مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به کاربرد آن در صنایع دارویی (داروهای آرام‌بخش و مرتبط با سامانه عصبی [۲، ۱] و ترکیب‌های دارویی ضد التهاب و ضد حساسیت و نیز داروهای ضد پیری پوست [۴، ۳]) و صنایع شیمیایی (تهیه ترکیب‌های شیمیایی مانند اترها، استرها، صابون‌ها و نمک‌ها و نیز به عنوان تعلیق‌ساز و ترکیب فعال‌کننده سطحی و همچنین به عنوان کاتالیست در شیمی پلی یورتان‌ها [۵، ۱])، و بازدارنده خوردگی سطح فلزها [۷، ۶]) اشاره نمود. با توجه به نبود تولید داخلی این ماده، در حال حاضر برای

\*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: sh\_ghanbari73@yahoo.com

(۱) Dimethyl amino ethanol (DMAE)

(محلول آبی ۳۷٪ وزنی فرمالدئید) از شرکت مرک آلمان و با دانسیته  $1/09 \text{ g/cm}^3$  خریداری شد. فرمیک اسید ۸۸٪ وزنی (از شرکت مرک آلمان؛ خلوص < ۹۸٪ وزنی؛ دانسیته  $1/22 \text{ g/cm}^3$ ) تهیه شد. سود جامد مورد استفاده (از شرکت مرک آلمان و با خلوص < ۹۸٪ وزنی) تهیه شد. حلال دی‌کلرومتان مورد استفاده از شرکت داخلی دکتر مجلی فراهم شد.

### روش آزمایش

مقدار ۱۲/۷ میلی‌لیتر (۰/۵ مول) از اتانول آمین به دقت اندازه‌گیری شده و داخل ظرف واکنش که یک بالن ۲۵۰ میلی‌لیتری در نظر گرفته شده بود، ریخته شد. ۲۲/۶۹ گرم (۱/۲۵ مول) فرمیک اسید ۸۸٪ وزنی، وزن شده و آرام‌آرام به اتانول آمین داخل ظرف واکنش افزوده شد. به دنبال آن ۴۴/۵۴ گرم (۱/۲۵ مول) از محلول آبی ۳۷٪ وزنی فرمالدئید، نیز به آرامی به محتویات داخل بالن اضافه شد. سپس مخلوط واکنش آرام‌آرام گرما داده شد تا خروج حباب‌های گاز  $\text{CO}_2$  به صورت پیوسته صورت پذیرد. در این مرحله از آزمایش باید اجازه داده شود تا خروج گازها از محلول متوقف شود. سپس مخلوط واکنش تحت بازروانی قرار می‌گیرد. این مرحله حدود ۵/۵ تا ۶ ساعت به طول انجامید. پس از آن مخلوط واکنش خنک شده و با سود جامد اشباع شد. با افزودن سود یک لایه به رنگ زرد روشن در کف ظرف واکنش نشست. لایه بالایی با حلال دی‌کلرومتان در سه مرحله استخراج شده و فاز استخراج شده تقطیر شد و سرانجام ماده DMAE در بازه‌ی دمایی  $128^\circ\text{C}$  تا  $132^\circ\text{C}$  جمع‌آوری می‌شود. فرآورده‌ی جمع‌آوری شده برای شناسایی و انجام آزمون‌های آنالیزی، به مرکز آنالیز فرستاده شد.

### روش آنالیزی

شناسایی فرآورده‌ی واکنش با بررسی کروماتوگراف به دست آمده از آنالیز کروماتوگرافی گازی<sup>(۱)</sup> (با استفاده از دستگاه GC مدل Agilent 6890 مجهز به ستون DB-Wax)، پرتوسنجی فرورسرخ<sup>(۲)</sup> (با استفاده از دستگاه FT-IR مدل Nicolet 800)، پرتو سنجی رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن<sup>(۳)</sup> (با استفاده از دستگاه NMR 500 MHz ساخت شرکت BRUKER) و اندازه‌گیری ضریب شکست فرآورده (با استفاده از دستگاه رفرنومتری مدل ABBEMAT از شرکت Anton Paar) انجام پذیرفت.

و نیز واکنش اتانول آمین با متانول در شرایط فوق بحرانی<sup>[۱۸]</sup> اشاره نمود. روش صنعتی تولید این ماده واکنش بین اتیلن اکسید و دی‌متیل آمین در فاز گاز می‌باشد. با این وجود با توجه به نبود دی‌متیل آمین گازی در کشور، در بین روش‌های باقیمانده برای تولید این ترکیب، واکنش اتانول آمین و فرمالدئید به دلیل ایمنی بالاتر، شرایط آسان‌تر و استفاده از مواد اولیه در دسترس گزینه بسیار خوبی می‌باشد. این روش، روشی پرکاربرد و پر سابقه در تولید ترکیب‌های متیل‌دار شده انواع آمین‌هاست که از مکانیسم اشویلر-کلارک<sup>(۱)</sup> تبعیت می‌کند [۲۱ - ۱۹]. برتری ویژه استفاده از این روش آن است که ضمن آن که بر خلاف سایر روش‌های متیل‌دار کردن آمین‌های نوع اول، بازده خوبی از آمین‌های نوع سوم متیل‌دار شده به دست می‌دهد، کاهش مقدارهای فرآورده‌های جانبی نمکی واکنش را نیز در بر دارد [۲۲ - ۲۰]. از سوی دیگر، واکنشگرهای این واکنش ارزان قیمت بوده و همچنین واکنش در مقیاس‌های بزرگ قابل اجرا می‌باشد<sup>[۲۳]</sup>.

واکنش دی‌متیل‌دار کردن اتانول آمین با متیلاسیون اشویلر-کلارک برای تولید دی‌متیل آمینو اتانول، در مراجع با روش‌های گوناگونی گزارش شده است. تنوع در این واکنش‌ها به نوع مواد اولیه انتخابی و استفاده از کاتالیست‌های هیدروژن‌دار کردن باز می‌گردد. استفاده از فرمالین (محلول آبی ۳۷٪ فرمالدئید) به عنوان عامل متیل‌دار کردن و نیز فرمیک اسید به عنوان منبع تأمین هیدروژن [۲۴، ۱۳] در یک روش و یا استفاده از پارافرمالدئید و اگزالیک اسید [۱۲] در روش دیگر، کوتاه کردن مدت زمان واکنش با استفاده از کاتالیست‌های هیدروژن‌دار کردن متداول مانند نیکل، کبالت و مس و روی<sup>[۲۵-۲۷]</sup> از جمله روش‌های انجام این واکنش می‌باشد.

در این پژوهش تلاش شده است تا تولید ماده دی‌متیل آمینو اتانول با استفاده از واکنش اتانول آمین و فرمالین انجام شده و پارامترهای مؤثر بر تولید این ترکیب مورد بررسی قرار گیرند.

### بخش تجربی

#### مواد اولیه

اتانول آمین (از شرکت مرک آلمان با خلوص < ۹۹٪ وزنی و دانسیته  $1/01 \text{ g/cm}^3$ ) تهیه شد. خلوص اتانول آمین با آنالیز کروماتوگرافی لایه نازک مورد تأیید قرار گرفت. فرمالین

(۱) Eschweiler-Clarke

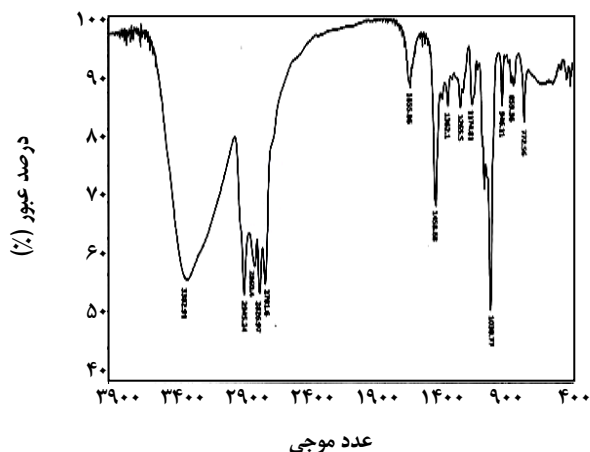
(۲) Gas Chromatography(GC)

(۳) Infra-Red (IR) spectroscopy

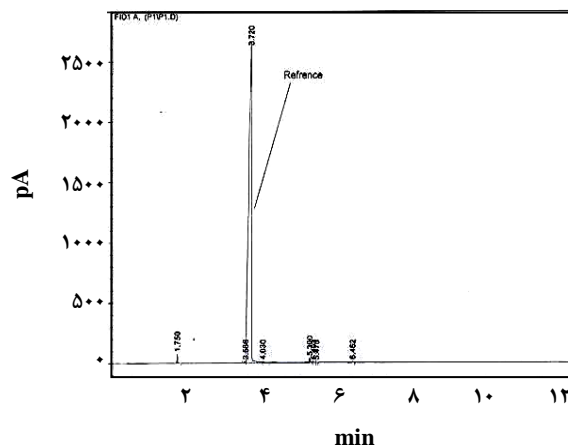
(۴) <sup>1</sup>H Nuclear Magnetic Resonance (<sup>1</sup>HNMR)

جدول ۱- ویژگی‌های پیک‌های پرتو IR ماده دی متیل آمینواتانول.

عدد موجی ( $\text{cm}^{-1}$ )	پیوند (شدت)
۳۳۸۲/۹۱	O-H (پهن)
۱۰۳۸/۷۷	C-N (قوی)
۱۴۵۸/۶۸	CH <sub>3</sub> - (متوسط)
۲۹۴۵/۲۴ - ۲۷۸۱/۶	C-H کششی آلیفاتیکی



شکل ۲- تصویری از پرتو IR فرآورده دی متیل آمینواتانول.



شکل ۱- تصویری از پرتو GC فرآورده دی متیل آمینواتانول.

وجود ندارد که خود به معنی آن است که واکنش تا دو بار متیل دار کردن پیش رفته است.

آنالیز پرتو سنجی رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن نتیجه‌های به دست آمده از طیف <sup>1</sup>H NMR در شکل ۳ و ویژگی‌های پیک‌های لازم در جدول ۲ آورده شده است.

#### اندازه‌گیری ضریب شکست

ضریب شکست به دست آمده برای فرآورده‌ی واکنش در دمای ۲۵ °C برابر با ۱/۴۳۳۴۰ بود. این در حالی است که ضریب شکست اندازه‌گیری شده برای نمونه شاهد نیز در همان شرایط دمایی، برابر با ۱/۴۳۳۴۰ است. همانندی مقادیر ضریب شکست نمونه فرآورده و نمونه شاهد، می‌تواند یکسان بودن این دو ماده را تأیید نماید.

پس از اثبات تشکیل فرآورده، در ادامه لازم است تا پارامترهای مؤثر بر بازده تولید فرآورده گفته شده و مورد بحث قرار گیرند.

## نتیجه‌ها و بحث

### شناسایی فرآورده

#### آنالیز کروماتوگرافی گازی

پرتو GC فرآورده‌ی به دست آمده در شکل ۱ دیده می‌شود. تک پیک به دست آمده در پرتو GC و تطابق زمان ماند آن با نمونه شاهد ماده دی متیل آمینو اتانول نشان دهنده یکسان بودن ماهیت شیمیایی این دو ترکیب است. همچنین دیده نشدن سایر پیک‌ها در کنار پیک مربوط به ماده مورد نظر نشان دهنده جداسازی و خالص سازی مناسب فرآورده است.

#### آنالیز پرتو سنجی فروسرخ

نتیجه‌های به دست آمده از پرتو FT-IR در شکل ۲ و ویژگی‌های پیک‌های لازم در جدول ۱ آورده شده است. دیده نشدن پیک‌های مربوط به N-H در ناحیه‌های مشخص (N-H کششی با پیک‌های متوسط در ناحیه ۳۱۰۰-۳۵۰۰  $\text{cm}^{-1}$  و نیز N-H خمشی با پیک‌های متوسط و یا قوی در ناحیه ۱۵۵۰-۱۶۴۰  $\text{cm}^{-1}$ ) نشان دهنده آن است که در نمونه فرآورده، آمین نوع اول و یا دوم

جدول ۲- ویژگی‌های پیک‌های پرتو  $^1\text{H-NMR}$  ماده دی متیل آمینو اتانول.

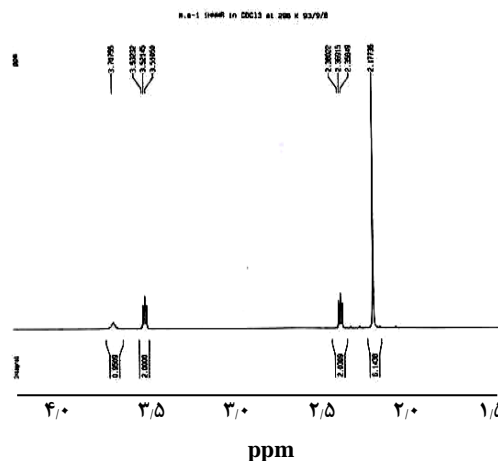
مساحت زیر پیک	تعداد شاخه‌ها	جابجایی شیمیایی (ppm)	هیدروژن
۶	۱	۲/۱۷۷۳۶	هیدروژن‌های گروه متیلی
۲	۳	۲/۳۸۰۲۲ تا ۲/۳۵۸۴۹	$\text{CH}_2\text{NR}_2$
۲	۳	۵/۳۲۳۲ تا ۳/۵۱۰۵۰	$\text{CH}_2\text{O}$
۱	۱	۳/۷۰۷۵۵	$\text{OH}-$

بازده واکنش با اندازه‌گیری وزن فراورده‌ی نهایی و محاسبه بازده مولی آن به دست آمد. پارامترهای بسیاری بر بازده و خلوص واکنش تأثیرگذارند که در ادامه آورده شده‌اند.

### دمای خروج گازهای $\text{CO}_2$

از لحظه افزودن مواد واکنشگر، واکنش متیل‌دار کردن اتانول آمین آغاز می‌شود که با آزادسازی گازهای  $\text{CO}_2$  همراه است (مکانیسم تفصیلی واکنش در شکل ۴). خروج گازها با افزایش دما تشدید می‌شود به گونه‌ای که با گرمادهی، خروج این گازها به شکل پیوسته قابل دیدن است. مشاهده‌ها نشان داد که گرمادهی سامانه باید به گونه‌ای باشد که بار گرمایی اضافی به سامانه اعمال نشود و دمای واکنش می‌بایست در کمترین دمایی که خروج پیوسته گازها را محقق کند تنظیم شود. به عبارتی گرما باید با گاز  $\text{CO}_2$  باید دفع شود. آزمایش‌های اولیه انجام شده در شارهای گرمایی ثابت اعمال شده به ظرف واکنش نشان دادند که یکی از نشانه‌های تغییر بازده واکنش، دمای گاز کربن دی اکسید خروجی است. از این رو واکنش در ۳ سطح دمایی ۶۰، ۷۰ و ۹۰ درجه سلسیوس از گاز  $\text{CO}_2$  خروجی انجام شد. نتیجه‌های این آزمایش‌ها در شکل ۶ آورده شده است.

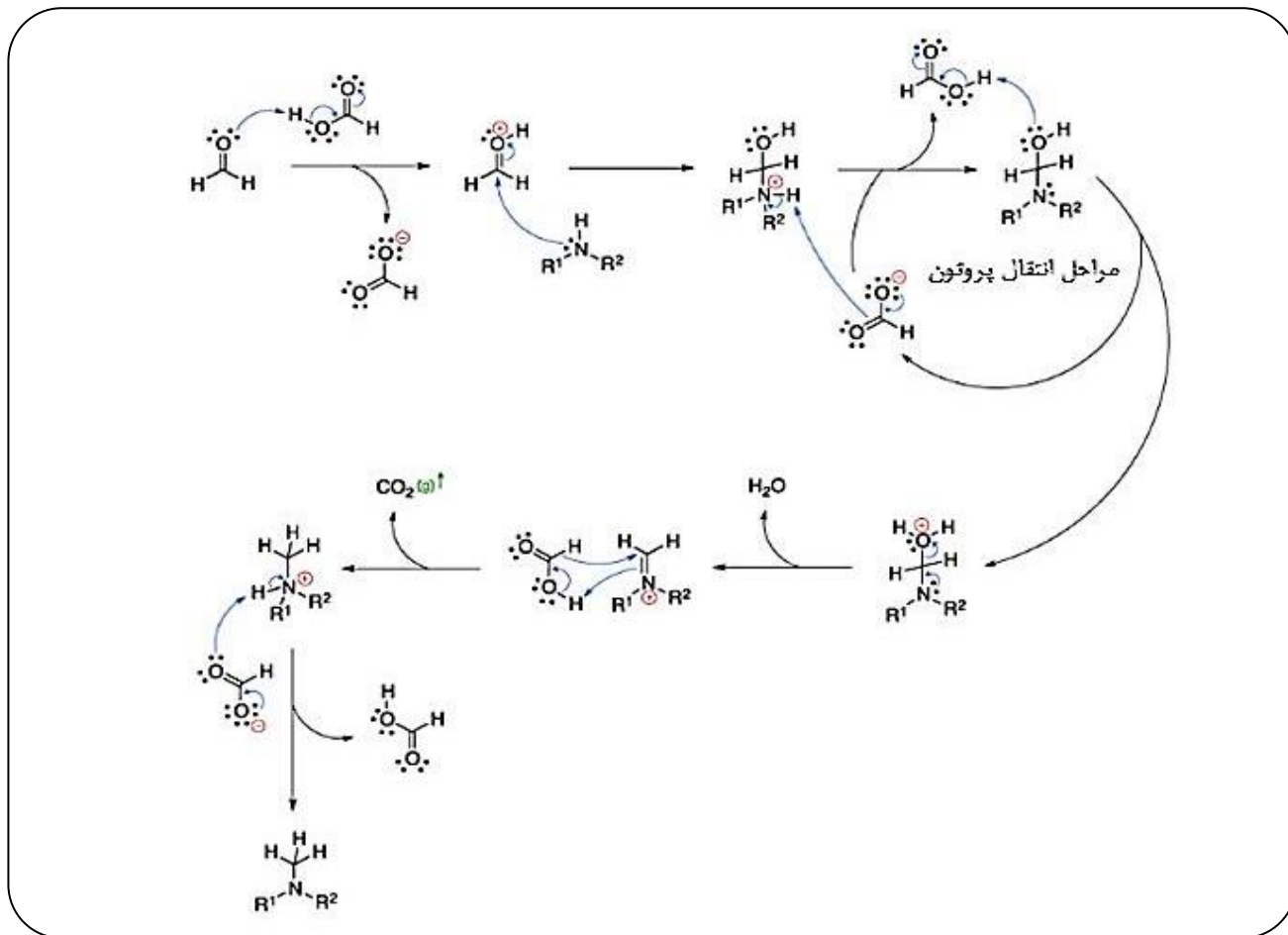
همان‌گونه که در شکل ۶ دیده می‌شود، با افزایش دمای گاز  $\text{CO}_2$  خروجی از مخلوط واکنش بازده واکنش افزایش می‌یابد و از دمای حدود  $70^\circ\text{C}$  با افزایش این دما، کاهش در بازده واکنش را خواهیم داشت. در تفسیر این نمودار می‌توان بیان نمود که واکنش بین یک آمین (اتانول آمین) و آلدئید (فرمالدئید) برای تشکیل ترکیب حد واسط ایمنی، یک واکنش هسته دوستی، تعادلی و همراه با خروج مولکول آب می‌باشد. به نظر می‌رسد که در ماهای پایین واکنش بین آمین و آلدئید صورت نگرفته و تعادل به سمت تشکیل ایمنی پیش نمی‌رود. اما با افزایش دما تا  $70^\circ\text{C}$  تعادل به سمت تشکیل ایمنی پیش رفته و در ادامه با کامل شدن

شکل ۳- تصویری از طیف  $^1\text{H-NMR}$  محصول دی متیل آمینو اتانول.

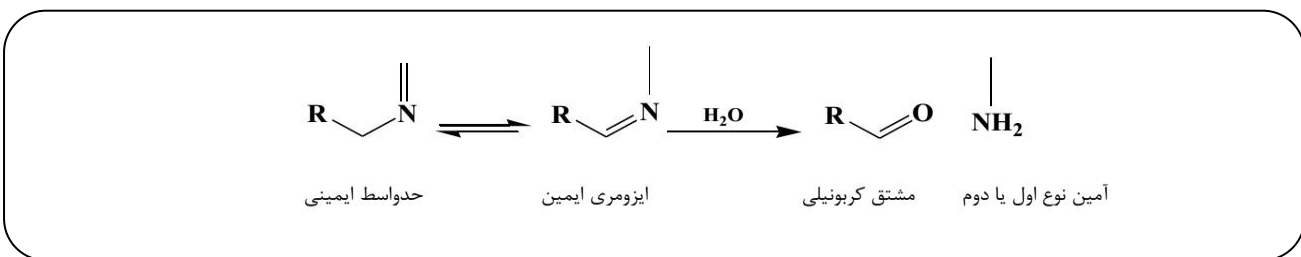
### بررسی پارامترهای مؤثر بر بازده تشکیل فراورده‌ی دی متیل آمینواتانول

همان‌گونه که در شکل ۴ نشان داده شده است، در واکنش‌هایی با مکانیسم اشویلر-کلارک، واکنش با حمله آمین هسته دوست و فرمالدئید الکترون دوست آغاز شده و نمک‌های ایمنی که همان فراورده‌های حد واسط هستند، تشکیل می‌شوند. در ادامه فرمیک اسید، که به عنوان منبع هیدروژن در واکنش نقش دارد، به عنوان کاهنده عمل کرده و با افزایش هیدروژن به این نمک‌ها، فراورده‌ی نهایی تشکیل می‌شود [۱۹،۲۱]. تشکیل و آزادسازی  $\text{CO}_2$  نیرو محرکه پیشرفت واکنش تلقی می‌شود. در مورد آمین‌های نوع اول این فرایند دوباره تکرار خواهد شد تا آمین دو متیل‌دار نوع سوم ایجاد شود [۲۳].

یکی از مواردی که ممکن است بازده مفید واکنش را کاهش دهد تشکیل مشتق‌های کربونیلی آمین‌هاست. همان‌گونه که در شکل ۵ نشان داده شده است، ایزومر نمک ایمنی هیدرولیز می‌شود و مشتق‌های کربونیلی را به وجود می‌آورد.



شکل ۴- طرح مکانیسم اشیولر - کلارک در متیل‌دار کردن آمین‌ها [۲۸].



شکل ۵ - فراورده‌های جانبی محتمل در مکانیسم [۲۳].

### دمای بازروانی

پس از پایان مرحله خروج گاز کربن دی اکسید از واکنش لازم است تا واکنش تحت بازروانی قرار گیرد. سه سطح دمایی ۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ درجه سلسیوس برای بررسی اثر این پارامتر بر بازده واکنش انتخاب شد. بهترین نتیجه‌ها در آزمایش‌های انجام شده با دمای ۱۰۰ °C برای بازروانی به دست آمد.

بیش‌تر واکنش گاز CO<sub>2</sub> از محیط واکنش خارج می‌شود. همچنین کاهش بازدهی که در دمای بالاتر از ۷۰ °C دیده می‌شود شاید به دلیل هیدرولیز ایزومر ایمینی (شکل ۵) نیز می‌باشد. شایان ذکر است که اهمیت این پارامتر در قراردادن حس‌گر دمایی بر روی راکتور واکنش در مقیاس صنعتی و کنترل هرچه بهتر راکتور واکنش است.

همان‌گونه که در شکل ۷ دیده می‌شود با افزایش دما تا حدود  $100^{\circ}\text{C}$  بازده واکنش افزایش و پس از آن با افزایش بیش‌تر دما بازده واکنش با شیب ملایمی کاهش می‌یابد. واکنش مورد نظر در فاز آبی انجام می‌شود و حلال موجود در مخلوط واکنش، آب است. در دماهای کمتر از نقطه جوش حلال، بازروانی به خوبی انجام نمی‌شود. بنابراین قابل پیش بینی است که در دماهای کمتر از  $100^{\circ}\text{C}$  واکنش کامل نشده و بازده کاهش می‌یابد. از سوی دیگر با افزایش دما و در دماهای بالاتر از  $100^{\circ}\text{C}$  درجه سلسیوس واکنش به سمت تشکیل فراورده‌های جانبی پیش می‌رود. همان‌گونه که در شکل ۴ به نمایش در آمده است در مرحله پایانی برای تکمیل واکنش و تشکیل آمین نوع سوم، یک واکنش اسید و باز بین یون آمونیوم و آنیون فرمات شکل می‌گیرد که برای کامل شدن واکنش نیاز به دمای  $100^{\circ}\text{C}$  می‌باشد. دانستن این پارامتر در طراحی دمایی راکتور واکنشی در مقیاس صنعتی مهم می‌باشد.

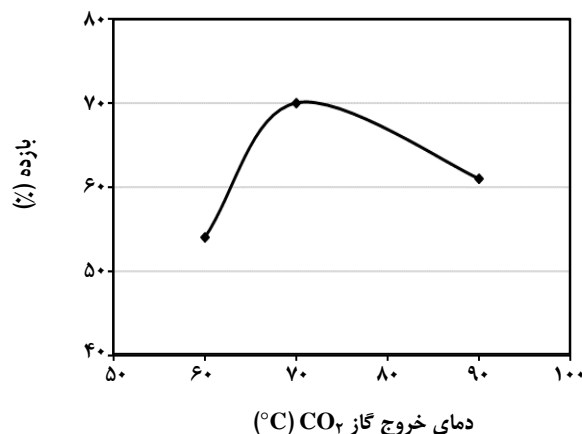
#### زمان بازروانی

انجام واکنش در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  و با زمان های خیلی پایین بازروانی موجب پایین آمدن بازده واکنش می‌شود. از این رو واکنش در سه سطح زمانی ۵ ساعت، ۶ ساعت و ۸ ساعت بازروانی انجام شد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که بازده‌های به دست آمده در زمان‌های طولانی‌تر از ۶ ساعت اختلاف کمی با یکدیگر دارند. از این رو زمان بازروانی ۶ ساعت را می‌توان به عنوان مناسب‌ترین زمان برای انجام واکنش در نظر گرفت. این زمان، زمان کافی برای ایجاد برخوردهای مناسب بین مولکول‌ها می‌باشد تا واکنش مورد نظر پیش رود.

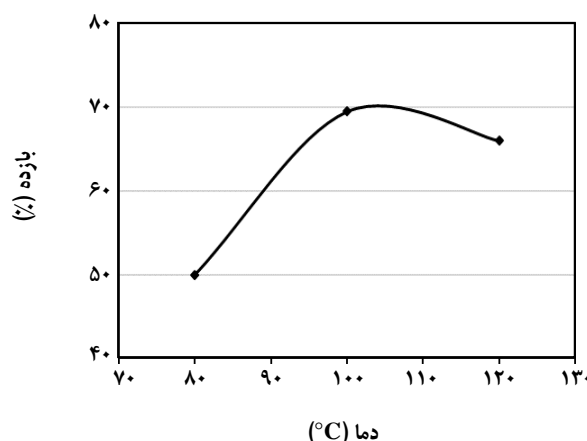
مطابق نمودار به دست آمده زمان کافی برای تکمیل واکنش مدت زمان ۶ ساعت بازروانی می‌باشد. منطقی است که در زمان‌های کم‌تر از ۶ ساعت به دلیل کامل نشدن واکنش بازده‌های کم‌تری به دست می‌آید. از طرف دیگر زمان‌های بازروانی طولانی‌تر از ۶ ساعت (۸ ساعت) تأثیر آنچنانی بر پیشرفت بیشتر واکنش نداشته و از این رو بازده واکنش را خیلی تغییر نمی‌دهد. این پارامتر در طراحی گرمکن یا ژاکت گرمایی راکتور در مقیاس صنعتی بسیار دارای اهمیت است.

#### حلال استخراج

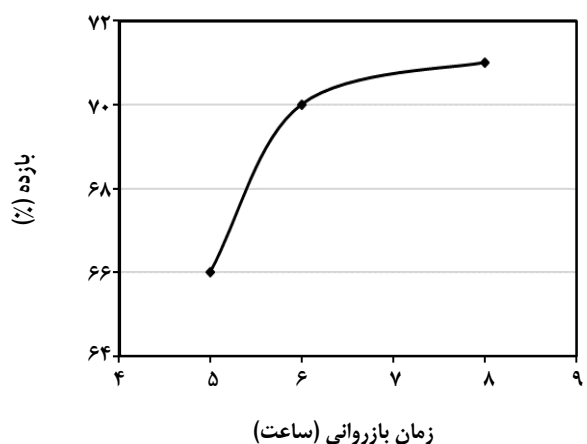
به منظور انتخاب حلال بهینه برای استخراج فراورده از مخلوط واکنش مجموعه‌ای از حلال‌های آلی و آبی مورد بررسی قرار گرفتند.



شکل ۶ - وابستگی بازده واکنش به دمای گاز CO<sub>2</sub> خروجی.



شکل ۷ - بررسی تأثیر دمای بازروانی بر بازده واکنش.



شکل ۸ - بررسی تأثیر مدت زمان بازروانی بر بازده واکنش.

به سامانه تقطیر جزء به جزء)، تا حدودی انتخاب این ترکیب به عنوان حلال استخراج با تردید مواجه می‌شود. از سوی دیگر به دلیل سمیت بالای این ترکیب و ماهیت سرطان‌زایی و نیز اشتعال‌پذیری بالای آن که تا حدود زیادی ایمنی کار با این ماده را تحت تأثیر قرار می‌دهد از استفاده از این ترکیب به عنوان حلال استخراج صرف نظر می‌شود [۲۹]. از این رو در تقابل حلال کلروفرم و دی‌کلرومتان به عنوان حلال‌های باقیمانده، با توجه به این‌که نتیجه‌های به نسبت همانندی در کروماتوگرافی گازی برای این دو به دست آمده است، حلال دی‌کلرومتان به دلیل نقطه جوش پایین‌تر و جداسازی و استخراج کمتر ناخالصی‌های واکنش به عنوان حلال برتر انتخاب می‌شود. دانستن این پارامتر به لحاظ اقتصادی و ایمنی بسیار دارای اهمیت است.

### نتیجه‌گیری

دی متیل آمینو اتانول به عنوان یکی از مواد شیمیایی وارداتی دارای مصرف‌های گوناگونی است. روش دی متیل‌دار کردن اتانول آمین با استفاده از روش آلکیل‌دار کردن کاهشی، روشی موفق و مناسب برای تولید این ماده است. در اثر این واکنش گاز کربن دی‌اکسید تولید می‌شود. پارامترهای مؤثر بر فرایند تولید این ماده عبارتند از دمای گاز دی‌اکسید کربن خروجی، دمای بازروانی، زمان بازروانی و حلال استخراج. اثر این پارامترها بر بازده تولید فراورده مورد بررسی قرار گرفتند. بهترین نتیجه‌ها بیانگر از قابلیت تولید این ماده با خلوص ۹۸/۵٪ و بازده واکنش ۷۰٪ می‌باشد. این وضعیت بهینه در دمای خروج گاز کربن دی‌اکسید برابر ۷۰ درجه سلسیوس، دمای بازروانی ۱۰۰ درجه سلسیوس، زمان بازروانی ۶ ساعت و با استفاده از حلال دی‌کلرومتان در استخراج فراورده به دست می‌آید. نتیجه‌های بهینه سازی در تولید صنعتی این ماده وارداتی در کشور مفید خواهد بود.

استون، اتانول، متانول، کلروفرم، دی‌کلرومتان، اتیل استات و تولوئن حلال‌های مورد بررسی بوده‌اند که حلالیت خوبی را برای ماده دی متیل آمینو اتانول نشان می‌دهند. از میان این حلال‌ها، حلالی که کم‌ترین مقدار از ناخالصی واکنش را در خود حل نماید به عنوان حلال برتر برگزیده می‌شود. بدین منظور و برای بالا بردن دقت نتیجه‌ها، واکنش در مقیاس بزرگ‌تر انجام شد و در مرحله استخراج واکنش مخلوط واکنش به قسمت‌های مساوی و همانندی تقسیم شد و عمل استخراج با هر یک از حلال‌ها در شرایط یکسان انجام شد. نتیجه‌ها نشان داد که ناخالصی‌های واکنش در حلال‌های کلروفرم، دی‌کلرومتان، اتیل استات، تولوئن و استون نامحلول می‌باشند در حالی که در حلال‌های اتانول و متانول تقریباً به صورت کامل محلول می‌باشد. در استخراج از فاز آبی، استون در آب محلول بوده و استخراج از فاز آبی با این حلال میسر نمی‌باشد. بنابراین ۴ حلال کلروفرم، دی‌کلرومتان، اتیل استات، تولوئن به عنوان حلال مناسب موردنظر قرار گرفتند. بازده واکنش با استفاده از حلال اتیل استات حدود ۲۵٪ کم‌تر از ۳ حلال دیگر بوده است (بازده‌های به دست آمده از استخراج با حلال‌های دی‌کلرومتان، کلروفرم، تولوئن و اتیل استات به ترتیب برابر با ۷۰٫۵٪، ۶۹٪، ۷۰٪ و ۴۴٪ بودند). مخلوط واکنش پس از استخراج با حلال‌های دی‌کلرومتان، کلروفرم و تولوئن به منظور بررسی فراورده‌ی مورد انتظار و نیز اجزای احتمالی باقیمانده در آن به وسیله روش کروماتوگرافی گازی مورد آنالیز قرار گرفت. مطابق با نتیجه‌های به دست آمده، فراورده پس از استخراج با تولوئن کم‌ترین مقدار ناخالصی را در کنار فراورده نشان داد و این به معنی آن است که جداسازی فراورده را به خوبی امکان‌پذیر ساخته است. اما به دلیل مشکلاتی که در مسیر جداسازی حلال تولوئن از فراورده‌ی نهایی استخراج شده وجود دارد (مانند تقطیر دشوار تولوئن به دلیل همجوشی با فراورده و نیاز

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۶/۱۶ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱/۳۰

### مراجع

- [1] Pape F.F., Melder J.P., Krause A., Chetid R.B., Rudloff M., [Process for Preparing an N, N-Dialky-Ethanolamine Having High Color Stability](#), *U.S. Patent*, 8,791,302 (2014).
- [2] Malanga G., Belen Aguiar M., D Martinez H., Puntarulo S., [New Insights on Dimethylaminoethanol \(DMAE\) Features as a Free Radical Scavenger](#), *Drug Metabolism Letters*, 6: 54-59 (2012).

- [۳] گرگانی فیروزجانی، ستار، معرفی دی متیل آمینو اتانول (DMAE) و اهمیت تغذیه‌ای آن در حالت فیزیولوژیک و پاتوفیزیولوژیک، نشریه دانشکده پیراپزشکی ارتش جمهوری اسلامی ایران، ۲: ۲۰ تا ۲۳ (۱۳۸۸).
- [4] Grossman R., *The Role of Dimethylaminoethanol in Cosmetic Dermatology*, *Clinical Dermatology*, **6**:39-47 (2005).
- [5] CourT. H., *Manufacture of DimethylEthanolamine*, *U.S. Patent 3,429,925* (1969).
- [6] Rakanta E., Zafeiropoulou T., Batis G., *Corrosion Protection of Steel with DMEA-Based Organic Inhibitor*, *Construction and Building Materials*, **44**: 507-513 (2013).
- [7] Loto C.A., Loto R.T., Fedotova T., *Inhibition Effect of N, N'-Dimethylaminoethanol on the Corrosion of Austenitic Stainless Steel Type 304 in 3M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, *International Journal of Electrochemical Science*, **7**: 10763-10778 (2012).
- [8] Yoshida Y., Inoue S., *A New Synthesis of Carbamic Esters from Carbon Dioxide, Epoxides, and Amines*, *Chemical Society Perkin Transactions*, **1**: 3146-3150(1979).
- [9] Chenier P. J., "Survey of Industrial Chemistry", Springer Science & Business Media (2012).
- [10] Kiyoura, T., Muraishi, T., *Synthesis of 2-(Dimethylamino) Ethanol by the Hydrogenolysis of Tris (2-hydroxyethyl) Amine*, *Chemical Communications*, **15**: 1829-1829 (1996).
- [11] Reineri F., Viale A., Ellena S., Alberti D., Boi T., Giovenzana G. B., Aime S., *<sup>15</sup>N Magnetic Resonance Hyperpolarization via the Reaction of Parahydrogen with <sup>15</sup>N-Propargylcholine*, *Journal of the American Chemical Society*, **134**: 11146-11152 (2012).
- [12] Rosenau T., Potthast A., Röhring J., Hofinger A., Sixta H., KosmaP., *A Solvent-Free and Formalin-Free Eschweiler-Clarke Methylation for Amines*, *Synthetic Communications*, **32**: 457-466 (2002).
- [13] Kaluszyner A., Galun A., *Notes-N-Methylation of Amino Alcohols and Amino Mercaptans*, *Organic Chemistry*, **26**: 3536-3537 (1961).
- [14] Yoshiyuki H., suyoshi F., Tomio S., Yoshio N., KazuhiroT., *Preparation of Tertiary Amines Having Different Substituents from Quaternary 2-Hydroxyethylammonium Salts*, *Japan Oil Chemists Society*, **36**: 409-412 (1987).
- [15] Andrushko N., Andrushko V., Roose P., Moonen K., Börner A., *Amination of Aliphatic Alcohols and Diols with an Iridium Pincer Catalyst*, *Chem.Cat.Chem*, **2**: 640-643 (2010).
- [16] Labadie J. W., DixonD. D., *Selective Catalytic Syntheses of Mixed Alkyl Amines*, *Molecular Catalysis*, **42**: 367-378(1987).
- [17] MarsellaJ A., *Homogeneously Catalyzed Synthesis of Beta-Amino Alcohols and Vicinal Diamines from Ethylene Glycol and 1,2-Propanediol*, *Organic Chemistry*, **52**: 467-468 (1987).
- [18] Oku T., Arita Y., Tsuneki H., Ikariya, T., *Continuous Chemoselective Methylation of Functionalized Amines and Diols with Supercritical Methanol Over Solid Acid and Acid-Base Bifunctional Catalysts*, *Journal of the American Chemical Society*, **126**: 7368-7377 (2004).



- [19] Guangming X., Bo Ch., Bin G., Dongxiu H., ShouzhuoY., [Detection of Intermediates for the Eschweiler-Clarke Reaction by Liquid-Phase Reactive Desorption Electrospray Ionization Mass Spectrometry](#), *The Royal Society of Chemistry*, **136**: 2385-2390(2011).
- [20] Pine S.H., SanchezB.L., [The Formic Acid-Formaldehyde Methylation of Amines](#), *Organic Chemistry*, **36**: 829-832(1971).
- [۲۱] حسن خانی،؛ بهرام نژاد، م؛ سنتز آلی پیشرفته، انتشارات تایماز، تهران، چاپ اول (۱۳۹۲).
- [22] Alder R. W., Colclough D., MowlamR. W., [Fragmentation During the Formic Acid/Formaldehyde \(Eschweiler-Clarke\) Methylation of Polyamines](#), *Tetrahedron Letters*, **32**: 7755-7758(1991).
- [23] Li J. J., CoreyE. J., “[Name Reactions of Functional Group Transformations](#)”, (Vol. 1), John & Sons, Inc., New Jersey (2007).
- [24] Shafiee A., Jalilian A.R., Tabatabaiee Yazdi M., [Synthesis, Syntheses, Antibacterial and Antifungal Activities of Substituted-Thiazolo-1,3,4-Thiadiazoles, 1,3,4-Oxadiazoles and 1,2,4-Thiazoles](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **17**: 14-20 (1998).
- [25] da Silva R. A., Estevam I. H., Bieber L. W., [Reductive Methylation of Primary and Secondary Amines and Amino Acids by Aqueous Formaldehyde and Zinc](#), *Tetrahedron Letters*, **48**: 7680-7682 (2007).
- [26] Maxwell R. W., [Preparation of N-Substituted Alkyol Amines](#), *U.S. Patent 2,194,314* (1940).
- [27] Keypour H., Noroozi M., Rashidi A., Shariati Rad M., [Application of Response Surface Methodology for Catalytic Hydrogenation of Nitrobenzene to Aniline Using Ruthenium Supported Fullerene Nanocatalyst](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **34**: 21-32 (2015).
- [28] Li J. J.,” [Name Reactions: a Collection of Detailed Mechanisms and Synthetic Applications](#)”, Springer Science & Business Media (2010).
- [29] Torkaman R., Kazemian H., Soltanieh M., [Removal of BTX Compounds from Wastewaters Using Template Free MFI Zeolitic Membrane](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **29**: 91-98 (2010).