

# بهینه‌سازی سنتز ۴،۲-دی‌نیتروآنیسول به روش تاگوچی با استفاده از کلروبنزن

محمدعلی ذرعی\*<sup>+</sup>، داریوش فلاح، ابوالفضل ابراهیمی، مجتبی پیریانی

مجتمع دانشگاهی شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

**چکیده:** در این پژوهش، ۴،۲-دی‌نیتروآنیسول از طریق نیتراسیون کلروبنزن به وسیله‌ی سولفوریک‌اسید و نیتریک‌اسید سنتز شد و سپس متیلاسیون ۴،۲-دی‌نیتروکلروبنزن به وسیله‌ی سدیم هیدروکسید و متانول انجام شد. پارامترهای موثر در واکنش از جمله دما، زمان، نسبت مولی واکنشگرها، کاتالیزور و... به وسیله‌ی نرم‌افزار Minitab 18 و به روش تاگوچی بهینه‌سازی شد. در مرحله نخست، ۴،۲-دی‌نیتروکلروبنزن از طریق نیتراسیون کلروبنزن و با کاهش زمان انجام واکنش و افزایش بازده سنتز شد و سپس DNAN از طریق متیلاسیون ۴،۲-دی‌نیتروکلروبنزن با کاهش زمان و دمای واکنش و در غیاب کاتالیزور و با افزایش بازده سنتز شد. همچنین سطوح انرژی HOMO و LUMO در DNAN با سطح پایه B3LYP/6-311G ++ (d,p) به ترتیب  $-8/2203$  و  $-4/3386$  eV محاسبه شد.

**کلمات کلیدی:** مواد منفجره، مهمات غیرحساس، DNAN، ریخته‌گری ذوبی، روش تاگوچی

**KEYWORDS:** Explosives, Insensitive Munitions, DNAN, Melt Casting, Taguchi Method

## مقدمه

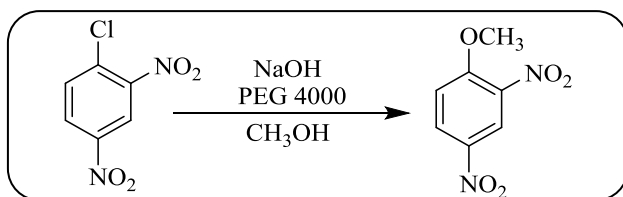
نسبت به TNT کمترین میزان از دست دادن انرژی و چگالی را دارد و دارای ساختاری پایدار با نقطه ذوب بالاتر می‌باشد. این ماده دارای قیمتی ارزان همراه با سمیت کمتر نسبت به سایر مواد منفجره می‌باشد که قابلیت تجاری شدن و تولید در مقیاس بالا را برای آن افزایش می‌دهد. [۳]. این ماده دارای دو شکل پایدار با نام‌های ۴،۲-دی‌نیتروآنیسول و ۶،۲-دی‌نیتروآنیسول می‌باشد که تنها ۴،۲-دی‌نیتروآنیسول خواص انفجاری را نشان می‌دهد [۴]. دو دلیل اصلی برای علاقه‌مندی به DNAN وجود دارد: اولاً، این ماده به عنوان یک محیط ریخته‌گری مذاب با حساسیت کمتر نسبت به TNT، فرصت‌هایی را برای توسعه فرمولاسیون‌های ریخته‌گری مذاب با حساسیت در اختیار محققان قرار داده است. ثانیاً، به عنوان یک مواد کلاس

مواد منفجره<sup>۱</sup> موادی هستند که از نظر شیمیایی ناپایدار و در صورت آغاز فرایند انفجار<sup>۲</sup>، با سرعت زیاد منبسط می‌شوند و حجم زیادی گاز و گاهی نور همراه با صدای زیاد تولید می‌کنند که این آزاد شدن گاز به نوبه خود می‌تواند باعث پرتاب شدن قطعات و اشیاء به اطراف و تبدیل شدن آن‌ها به ترکش شود [۱]. در قرن بیستم، مواد منفجره با قابلیت ریخته‌گری مذاب مبتنی بر TNT<sup>۳</sup> در سراسر جهان شناخته شدند و به طور گسترده در مواد منفجره نظامی مورد استفاده قرار گرفتند. جریان پساب حاوی نیتروتولون سولفات قرمز که از تولید این ماده ایجاد می‌شد برای سلامتی کارگران و محیط‌زیست خطرناک می‌باشد. [۲]. ۴،۲-دی‌نیتروآنیسول (DNAN<sup>۴</sup>)، یکی از امیدوارکننده‌ترین جایگزین‌ها به جای TNT می‌باشد. این ماده شامل دو گروه نیترو است که

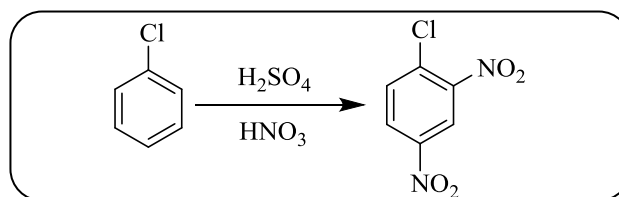
\* عهده‌دار مکاتبات

+E-mail: ma.zarei@mut.ac.ir

- (۱) Explosives
- (۲) Detonation
- (۳) Trinitrotoluene
- (۴) 2,4-Dinitroanisole



شکل ۲- سنتز DNAN با ۴،۲-دی نیتروکلروبنزن [۱۰]



شکل ۱- سنتز DNCB با کلروبنزن [۷]

در این بین رسیدن به بازده بیشتر می‌تواند بسیار حائز اهمیت باشد تا یک فرآیند بتواند قابلیت صنعتی شدن را پیدا کند. روش‌های سنتی بهینه‌سازی، قابلیت چندانی در تحلیل نتایج ندارند و ممکن است بعضی از بازده‌ها نادیده گرفته شود. نرم‌افزارهای مختلف طراحی آزمایش به کمک محققان آمده‌اند تا بتوانند تحلیل نتایج را با کیفیت بهتری انجام دهند. روش‌های فاکتوریل<sup>۵</sup>، تاگوچی<sup>۶</sup>، سطح پاسخ<sup>۷</sup> و... همگی کمک می‌کنند تا محققان به این مهم دست یابند. با توجه به هزینه و زمان مورد نیاز، محققین ممکن است هر کدام از این روش‌ها را انتخاب کنند. با توجه به مطالعات انجام‌شده، بهترین ماده‌ی اولیه برای سنتز DNAN، کلروبنزن انتخاب شد و در طی دو مرحله این سنتز صورت گرفت: در مرحله‌ی نخست DNCB از ماده اولیه کلروبنزن از طریق نیتراسیون با بازده ۹۳٪ سنتز شد و در ادامه ۴،۲-دی نیتروآنیسول از طریق واکنش جایگزینی هسته‌دوستی ساده و متیلاسیون با ۴،۲-دی نیتروکلروبنزن با بازده ۹۸٪ به دست آمد. در هر دو مرحله بهینه‌سازی به روش تاگوچی بر روی پارامترهای مختلف از جمله دما، زمان، کاتالیزور، نسبت واکنشگرها و... انجام شد تا بتوان بهترین روش سنتز با کمترین هزینه و زمان را به دست آورد. از مزایای این بهینه‌سازی می‌توان به کم کردن دما و زمان واکنش، نسبت مولی واکنشگرها و حذف کاتالیزور اشاره کرد. همچنین سطوح انرژی HOMO<sup>۸</sup> و LUMO<sup>۹</sup> در DNAN با DFT<sup>۱۰</sup> مطالعه شد.

### بخش تجربی

#### مواد و تجهیزات

مواد مورد استفاده شامل: کلروبنزن (رویالکس<sup>۱۱</sup> هند، ۹۹٪)، نیتریک اسید (۹۸٪)، سولفوریک اسید (دکتر مجللی<sup>۱۲</sup>، ۹۸٪)، سدیم‌هیدروکسید (مرک<sup>۱۳</sup>، ۹۹٪)، پلی‌اتیلن گلایکول ۴۰۰۰ (مرک، ۹۹٪)، متانول (دکتر مجللی، ۹۹٪) خریداری گردید و بدون خالص‌سازی

خطرناک ۴/۱ «جامد قابل اشتعال» طبقه‌بندی می‌شود، بنابراین در مقایسه با مواد کلاس ۱/۱ مانند TNT، مشمول الزامات حمل و نقل کمتری می‌شود [۵]. این ماده از طریق متیلاسیون ۴،۲-دی نیتروکلروبنزن سنتز می‌گردد. ۴،۲-دی نیتروکلروبنزن (DNCB<sup>۱</sup>) جامد (زرد کم‌رنگ) و با قابلیت حل شدن حلال‌های آلی می‌باشد [۶]. یکی از روش‌های سنتز این ماده استفاده از ماده اولیه کلروبنزن طی واکنش نیتراسیون در حضور نیتریک اسید و سولفوریک اسید می‌باشد که در شکل ۱ نشان داده شده است [۷].

سنتز و بهینه‌سازی DNAN طی سال‌ها تکامل یافته است. اگرچه این ماده را می‌توان با روش‌ها و مواد اولیه مختلف تهیه کرد، اما برخی از فرآیندها به شرایط سخت آزمایشگاهی احتیاج داشته و شامل مواد اولیه سمی هستند و پساب‌های خطرناکی تولید می‌کنند. سیمون<sup>۲</sup> و همکاران با استفاده از ماده اولیه ۴-متوکسی فنیل بورونیک اسید و در حضور آمونیوم نیترات و انیدرید تری فلورواستیک این ماده را با بازده ۶۸٪ بدست آوردند [۸]. جاکوبوای<sup>۳</sup> و همکاران با استفاده از ماده اولیه ۴،۲-دی نیترو کلروبنزن و در مدت زمان ۷ ساعت، ۴،۲-دی نیتروآنیسول را با بازده ۹۶/۳٪ سنتز کردند [۲]. جاتان<sup>۴</sup> و همکاران با استفاده از ماده اولیه ۴-نیترو آنیسول در حضور بیسموت (III) نیترات و ۲،۱-دی کلرواتان در مدت زمان ۴۸ ساعت ۴،۲-دی نیتروآنیسول را با بازده ۹۴٪ تولید کردند [۹]. یکی از روش‌های سنتز این ماده استفاده از ماده اولیه ۴،۲-دی نیتروکلروبنزن از طریق واکنش هسته‌دوستی ساده و متیلاسیون در حضور متانول و کاتالیزور پلی‌اتیلن گلایکول ۴۰۰۰ و واکنش با سدیم‌هیدروکسید می‌باشد که در شکل ۲ آمده است [۱۰، ۱۱]. همچنین در کارهای متعدد دیگری که این ماده سنتز شد همواره شرایط سخت همراه با زمان واکنش زیاد و تولید محصولات جانبی به عنوان مشکلات سنتز مطرح بودند [۱۶-۱۲].

(۱) 2,4-Dinitrochlorobenzene

(۳) Jacoway

(۵) Factorial

(۷) Response Surface

(۹) Lowest Unoccupied Molecular Orbital

(۱۱) Royalex

(۱۳) Merck

(۲) Simon

(۴) Johnston

(۶) Taguchi

(۸) Highest Occupied Molecular Orbital

(۱۰) Density Functional Theory

(۱۲) Dr Mojallali

۰/۰۷۳۵ مول ۴،۲-دی‌نیتروآنیسول (۱۴/۵۶ گرم) جامد سفید رنگ با بازده ۹۸٪ به دست آمد. در نهایت، ۰/۰۱ مول از آن (۲ گرم) در ۲۵ میلی‌لیتر متانول داغ نوبلور گردید و ۰/۰۰۹۴ مول ۴،۲-دی‌نیتروآنیسول (۱/۸۷ گرم) با بازده ۹۴٪ و نقطه ذوب  $94^{\circ}\text{C}$  به دست آمد.

### نتایج و بحث

از آنجایی که TNT تنها ماده منفجره‌ای است که در دمای پایین ( $80/4^{\circ}\text{C}$ ) مذاب می‌باشد و در حالت مذاب نیز برای مدت زمان نسبتاً طولانی پایدار بوده و تحت تأثیر دمای محیط قرار نمی‌گیرد به عنوان ماتریس مناسبی جهت ریخته‌گری ترجیح داده می‌شود. اما عیب TNT این است که در هنگام جامدشدن به میزان ۱۱-۱۲٪ حجمی منقبض می‌شود. این مسئله می‌تواند سبب بروز نقص‌های زیادی همچون ترک خوردن و شکست در فرمولاسیون شود. در سال‌های اخیر نسل جدیدی از مواد منفجره ریخته‌گری مذاب ظهور پیدا کرده‌اند [۱۷]. از بهترین آن‌ها می‌توان به ۳،۳،۱-تری‌نیتروآزیدین<sup>۳</sup> (TNAZ) [۱۹،۱۸]، ۴،۲-دی‌نیتروآنیسول (DNAN) و دی‌نیتروبی‌فورازان<sup>۴</sup> (DNBF) اشاره کرد [۲۰]. برای ریخته‌گری مذاب مواد پرانرژی که در اثر ذوب شدن مقدار زیادی گاز آزاد می‌کنند؛ باید تا حد امکان دمای ریخته‌گری پایین باشد و مدت زمانی که ماده در حالت مذاب است را به حداقل ممکن کاهش داد [۲۱].

هدف از اجرای این تحقیق برای رسیدن به سنتز و بهینه‌سازی DNAN بوده که برتری عمده‌ای نسبت به TNT دارد. سنتز DNAN با بررسی پارامترهای موثر توسط نرم‌افزار MINITAB18 مطالعه شد، و شرایط بهینه و فاکتورهای موثر شناخته شدند. پارامترهای مرحله اول سنتز شامل دما، زمان، نسبت مولی ( $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ ) و دمای افزودن کلروبنزن و پارامترهای مرحله دوم سنتز شامل دما، زمان، نسبت مولی (DNAN/NaOH) و وجود یا عدم وجود کاتالیزور می‌باشند. با استفاده از روش تاگوچی، مرحله اول شامل نه واکنش طراحی شده براساس چهار فاکتور است که در سه سطح و مرحله دوم شامل هشت واکنش طراحی شده براساس چهار فاکتور است که در دو سطح مورد بررسی قرار گرفتند.

### تحلیل نتایج توسط نرم افزار به روش تاگوچی

روش‌های طراحی آزمایش از جمله روش سطح پاسخ، تاگوچی و... می‌توانند با کاهش زمان و هزینه‌ها، بهترین نتایج را از یک بهینه‌سازی حاصل کنند. امروزه روی آوردن به این روش‌ها می‌تواند بهترین نتایج را در کمترین زمان ممکن حاصل نماید و با استخراج داده‌ها به صورت نمودارها، تحلیل و فهم نتایج را آسان‌تر کرد [۲۳،۲۲].

استفاده شدند. تجهیزات مورد استفاده برای شناسایی ترکیب‌های سنتز شده از دستگاه‌های شامل: برای تعیین نقطه ذوب مواد سنتز شده از دستگاه نقطه ذوب مدل الکتروترمال<sup>۱</sup> استفاده شد. به منظور تعیین خلوص ماده DNAN از آنالیز کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا<sup>۲</sup> (HPLC) استفاده شد. برای این منظور از دتکتور UV-Vis با طول موج ۲۹۸ نانومتر و ستون C18 با فاز متحرک استونیتریل/آب/فسفریک اسید (۰/۱:۷۰:۳۰) استفاده شد. جهت انجام محاسبات DFT از نرم‌افزار Gaussian 09 با سطح محاسباتی B3LYP/6-311G ++ (d,p) انجام شد.

### سنتز ۴،۲-دی‌نیتروکلروبنزن

در یک بالن سه‌دهانه‌ای ۲۵۰ میلی‌لیتری مجهز به دماسنج، همزن مغناطیسی، میرد (کندانسور) و قیف افزایشنده، ۰/۵۱ مول سولفوریک‌اسید (۵۰ گرم) و ۰/۷۶ مول نیتریک‌اسید (۹۸٪) (۴۷/۹۶ گرم) اضافه شد. سپس ۰/۱۷۷ مول کلروبنزن (۲۰ گرم) را قطره قطره و به آرامی از طریق قیف افزایشنده به محتویات بالن درحال هم‌خوردن اضافه شد که در حین افزودن کلروبنزن دمای واکنش نباید از  $40^{\circ}\text{C}$  بیشتر گردد. پس از اتمام افزودن کلروبنزن، دمای واکنش را به آرامی تا  $75^{\circ}\text{C}$  افزایش داده شد و مخلوط واکنش به مدت دو ساعت در این دما بازروانی شد. محتویات بالن بعد از سرد شدن دکانت شده و بعد از پنج مرتبه شست‌وشو با ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر و خشک کردن رسوبات در دمای محیط، ۰/۱۶۵ مول ۴،۲-دی‌نیتروکلروبنزن (۳۳/۴۲ گرم) جامد زرد کم‌رنگ با بازده ۹۳٪ به دست آمد. سپس ۰/۰۱ مول از آن (۲/۰۲۵ گرم) در ۲۵ میلی‌لیتر متانول داغ نوبلور گردید و ۰/۰۰۸۹ مول ۴،۲-دی‌نیتروکلروبنزن (۱/۸۰ گرم) با بازده ۸۹٪ و نقطه ذوب  $53^{\circ}\text{C}$  به دست آمد.

### سنتز ۴،۲-دی‌نیتروآنیسول

به یک بالن سه‌دهانه‌ای ۲۵۰ میلی‌لیتری مجهز به دماسنج، همزن مغناطیسی و میرد (کندانسور)، ۰/۰۷۵ مول ۴،۲-دی‌نیتروکلروبنزن (۱۵/۱۵ گرم)، ۰/۷۱ متانول (۲۲/۷۶ گرم) (در صورت استفاده از کاتالیزور ۰/۰۰۰۱ مول پلی‌اتیلن‌گلایکول ۴۰۰۰ (۰/۴۰ گرم) افزوده گردید و دمای واکنش به  $45^{\circ}\text{C}$  رسانده شد. سپس ۰/۲۲۵ مول سدیم‌هیدروکسید (۹ گرم) در مدت یک ساعت کم‌کم و به آرامی به محتویات بالن اضافه شد. پس از اتمام زمان واکنش محتویات بالن به ۲۰۰ میلی‌لیتر مخلوط آب و یخ افزوده شد و پس از صاف کردن و پنج مرتبه شست‌وشو با ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر و سپس خشک کردن در دمای  $40^{\circ}\text{C}$ .

(۱) Electrthermal

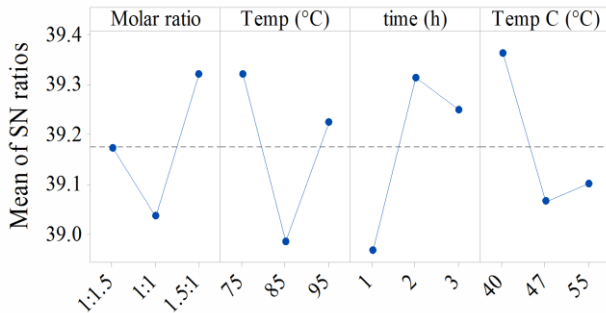
(۳) 1,3,3-Trinitroazetidine

(۲) High performance liquid chromatography

(۴) 4,4-dinitro3,3-bifurazan (DNBF)

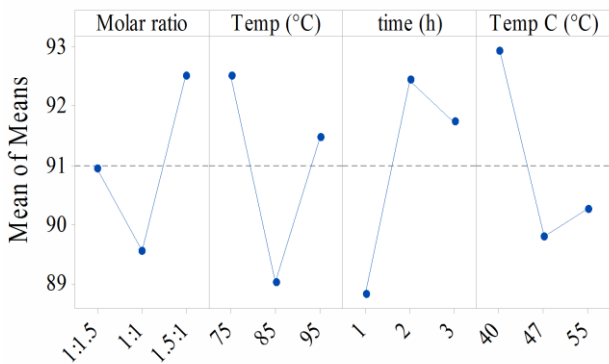
جدول ۳- ترتیب تاثیر پارامترهای مختلف بر بازده سنتز DNCB (مقدار بیشتر بهتر است).

Level	Molar Ratio	Temp	time	Temp C
۱	۱۷/۳۹	۳۲/۳۹	۹۷/۳۹	۳۶/۳۹
۲	۰۴/۳۹	۹۸/۳۸	۳۱/۳۹	۰۷/۳۹
۳	۳۲/۳۹	۲۲/۳۹	۲۵/۳۹	۱۰/۳۹
Delta	۰/۲۸	۰/۳۴	۰/۳۵	۰/۳۰
Rank	۴	۲	۱	۳

Main Effects Plot for SN ratios  
Data Means

Signal-to-noise: Larger is better

شکل ۳- تاثیر پارامترهای مختلف بر روی بازده در S/N در سنتز DNCB

Main Effects Plot for Means  
Data Means

شکل ۴- تاثیر پارامترهای مختلف بر روی بازده در سنتز DNCB

(سولفوریک اسید: نیتریک اسید): ۱: ۱/۵، دمای انجام واکنش: ۷۵°C، زمان انجام واکنش ۲ ساعت، دمای افزایش کلروبنزن: ۴۰°C باشد. همچنین شکل ۴ تاثیر عوامل مختلف به بازده را نشان می دهد که بیشترین بازده در شرایط ذکر شده مشاهده شد. همچنین با توجه به جدول ۳ ترتیب تاثیر پارامترها نسبت به بازده بدین صورت است: زمان انجام واکنش < دمای انجام واکنش < دمای افزودن کلروبنزن < نسبت مولی واکنشگرها (HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

جدول ۱- فاکتورها و سطوح طراحی آزمایش به روش تاگوچی DNCB

پارامترها	نسبت مولی HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			ردیف
	دمای افزودن کلروبنزن (°C)	زمان (h)	دمای (°C)	
۱	۵۵	۳	۹۵	۱:۱/۵
۲	۴۷	۲	۸۵	۱:۱
۳	۴۰	۱	۷۵	۱/۵:۱

جدول ۲- آزمایشات بهینه سازی و نتایج حاصل از سنتز DNCB

نقطه ذوب (°C)	بازده (%)	دمای افزودن کلروبنزن (°C)	زمان (h)	دما (°C)	نسبت مولی HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
۴۹/۲	۹۱/۴	۵۵	۳	۹۵	۱:۱/۵
۴۹	۸۹/۲	۴۷	۲	۸۵	۱:۱/۵
۴۹/۵	۹۲/۲	۴۰	۱	۷۵	۱:۱/۵
۴۹/۴	۹۳/۴	۴۰	۲	۹۵	۱:۱
۴۹/۷	۸۴/۷	۵۵	۱	۸۵	۱:۱
۴۹/۳	۹۰/۶	۴۷	۳	۷۵	۱:۱
۴۹/۸	۸۹/۶	۴۷	۱	۹۵	۱/۵:۱
۴۹/۵	۹۳/۲	۴۰	۳	۸۵	۱/۵:۱
۴۹/۳	۹۴/۷	۵۵	۲	۷۵	۱/۵:۱

طبق جدول ۱ طراحی آزمایش مرحله اول یعنی سنتز و بهینه سازی ۲، ۴-دی نیتروکلروبنزن که شامل چهار فاکتور غربال شده ی نسبت مولی واکنشگرها (HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)، دمای انجام واکنش، زمان انجام واکنش و دمای افزودن کلروبنزن می باشد در سه سطح مورد بررسی قرار گرفت.

بر اساس جدول ۲، نه آزمایش طراحی شد و آزمایشات با بررسی بازده ها با یکدیگر مقایسه شدند. نقاط ذوب ارائه شده مربوط به قبل از خالص سازی می باشند و اختلاف چندانی ندارند و قابل قبول می باشند. این ماده در متانول جوشان حل می گردد اما در متانول سرد حلالیت ندارد. به همین منظور، جهت خالص سازی بایستی این ماده در متانول جوشان حل گردد و سپس با سرد کردن متانول، نوبلور گردد. بعد از نوبلور کردن، نقطه ذوب ۵۳°C به دست آمد.

شکل ۳ نمودار سیگنال به نویز (S/N) بازده می باشند که برای مقایسه پارامترها در سطوح مختلف رسم شده است. قسمت افقی این نمودارها مربوط به تعداد سطوح های آزمایش بوده و قسمت عمودی این نمودارها مقدار سیگنال به نویز را نشان می دهد. با استفاده از این نمودارها می توان مقدار بهینه و میزان تاثیر هر یک از پارامترها را بر روی سنتز ماده مذکور را بررسی کرده و همچنین در نمودارها داده هایی (یا حالت هایی) مد نظر هستند که از خط میانی نمودار بالاتر بوده و بیشترین مقدار سیگنال به نویز را داشته باشند. بر همین اساس و با توجه به شکل ۳ بهینه ترین حالت پارامترها زمانی حاصل شد که: نسبت مولی واکنشگرها

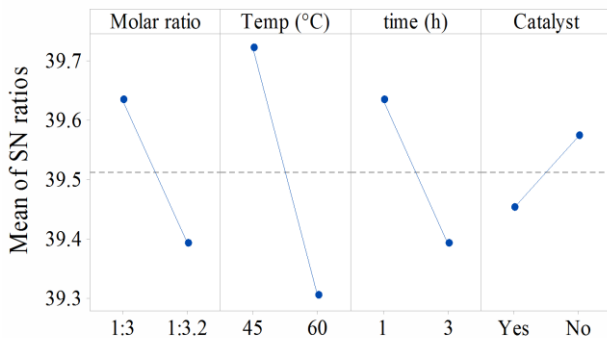
جدول ۶- ترتیب تاثیر پارامترها بر بازده سنتز DNAN (مقدار بیشتر بهتر است)

Level	Molar Ratio	Temp	time	Catalyst
۱	۶۳٫۳۹	۷۲٫۳۹	۶۳٫۳۹	۴۵٫۳۹
۲	۳۹٫۳۹	۳۰٫۳۹	۳۹٫۳۹	۵۷٫۳۹
Delta	۲۴٫۰	۴۲٫۰	۲۴٫۰	۱۲٫۰
Rank	۳	۱	۲	۴

جدول ۴- فاکتورها و سطوح طراحی آزمایش DNAN

تعداد پارامترها				نسبت مولی (DNCB/NaOH)	کاتالیزور
زمان (h)	دما (°C)	بازده (%)	نقطه ذوب (°C)		
۳	۶۰	۹۰٫۷	۸۷٫۹	۱ : ۳	با کاتالیزور (Yes)
۱	۶۰	۹۸٫۴	۸۷٫۳	۱ : ۳	بدون کاتالیزور (No)
۳	۴۵	۹۶٫۶	۸۶٫۵	۱ : ۳	
۱	۴۵	۹۸٫۰	۸۶٫۸	۱ : ۳	
۳	۶۰	۸۶٫۶	۸۸٫۶	۱ : ۳٫۲	
۱	۶۰	۹۰٫۸	۸۸٫۷	۱ : ۳٫۲	
۳	۴۵	۹۶٫۳	۸۶٫۸	۱ : ۳٫۲	
۱	۴۵	۹۶٫۵	۸۷	۱ : ۳٫۲	

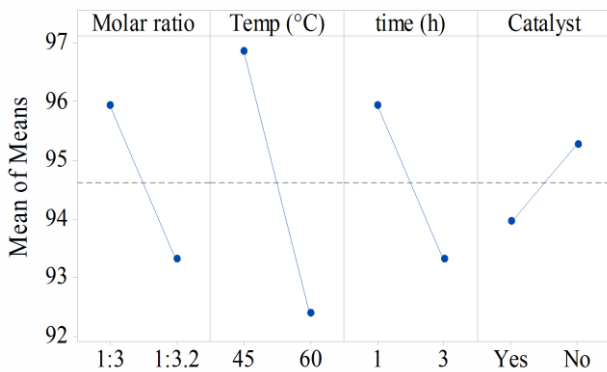
Main Effects Plot for SN ratios Data Means



Signal-to-noise: Larger is better

شکل ۵- تاثیر پارامترهای مختلف بر روی بازده در S/N و انتخاب مقدار بهینه در سنتز DNAN

Main Effects Plot for Means Data Means



شکل ۶- تاثیر پارامترهای مختلف بر روی بازده در سنتز DNAN

### تعیین خلوص DNAN با HPLC

آنالیز HPLC یکی از بهترین روش‌های تعیین خلوص مواد می‌باشد. به همین منظور از این آنالیز جهت تعیین خلوص ماده DNAN استفاده شد. همان‌گونه که در شکل ۷ مشخص است، DNAN در ۴۰٫۲۵۹ دقیقه از ستون خارج شد. منحنی HPLC در این دقیقه دارای مساحت سطح زیر پیک ۱۰۰ درصد بوده و نشان از خلوص ۱۰۰ درصدی محصول دارد.

جدول ۵- آزمایشات بهینه‌سازی طراحی شده به روش تاگوچی سنتز DNAN

نقطه ذوب (°C)	بازده (%)	کاتالیزور	زمان (h)	دما (°C)	نسبت مولی (DNCB/NaOH)
۸۷٫۹	۹۰٫۷	Yes	۳	۶۰	۱ : ۳
۸۷٫۳	۹۸٫۴	No	۱	۶۰	۱ : ۳
۸۶٫۵	۹۶٫۶	No	۳	۴۵	۱ : ۳
۸۶٫۸	۹۸٫۰	Yes	۱	۴۵	۱ : ۳
۸۸٫۶	۸۶٫۶	No	۳	۶۰	۱ : ۳٫۲
۸۸٫۷	۹۰٫۸	Yes	۱	۶۰	۱ : ۳٫۲
۸۶٫۸	۹۶٫۳	Yes	۳	۴۵	۱ : ۳٫۲
۸۷	۹۶٫۵	No	۱	۴۵	۱ : ۳٫۲

طبق جدول ۴ طراحی آزمایش سنتز و بهینه‌سازی ۴،۲-دی نیتروآنیسول که شامل چهار فاکتور غربال شده‌ی: نسبت مولی واکنشگرها (DNCB/NaOH)، دمای انجام واکنش، زمان انجام واکنش و وجود یا عدم وجود کاتالیزور می‌باشد که در دو سطح مورد بررسی قرار گرفت.

در جدول (۵) آزمایشات طراحی شده به روش تاگوچی به منظور بهینه‌سازی سنتز DNAN همراه با نتایج بازده و نقطه ذوب آمده است. نقاط ذوب ارائه شد مربوط به قبل از خلوص سازی می‌باشد. DNAN به راحتی در متانول جوشان حل می‌گردد اما در متانول سرد حلالیت مناسبی ندارد و جهت خلوص سازی بایستی در متانول جوشان حل شده و با سرد کردن متانول، DNAN نوبلور گردد. بعد از نوبلور کردن DNAN، نقطه ذوب ۹۴ °C به دست آمد.

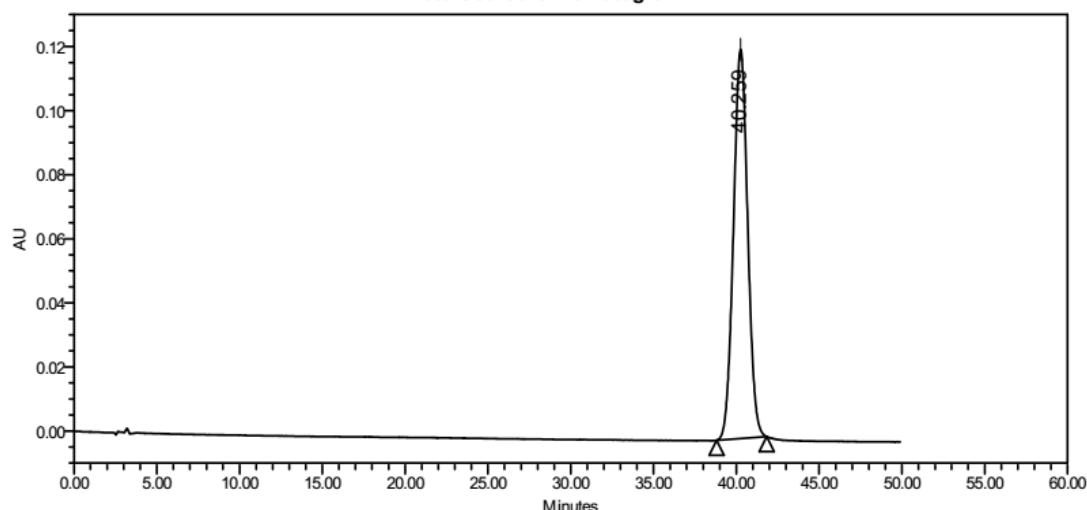
با توجه به شکل‌های ۵ و ۶ بهینه‌ترین حالت پارامترها براساس بازده ۴،۲-دی نیتروآنیسول به صورت: نسبت مولی واکنشگرها (DNCB/NaOH): نسبت مولی ۱:۳، دمای انجام واکنش: ۴۵ °C، زمان انجام واکنش یک ساعت و بدون استفاده از کاتالیزور می‌باشد.

و همچنین با توجه به جدول (۶) ترتیب تاثیر پارامترها به این صورت است: دمای انجام واکنش < زمان انجام واکنش < نسبت مولی واکنشگرها (DNCB/NaOH) < کاتالیزور.

## SAMPLE INFORMATION

Sample Name:	10D DNAN	Acquired By:	System
Sample Type:	Unknown	Sample Set Name:	
Vial:	1	Acq. Method Set:	HMX
Injection #:	1	Processing Method:	14010118
Injection Volume:	10.00 ul	Channel Name:	486
Run Time:	70.0 Minutes	Proc. Chnl. Descr.:	486
Date Acquired:	12/18/2023 8:34:21 PM GST		
Date Processed:	12/18/2023 9:38:42 PM GST		

## Auto-Scaled Chromatogram



## Peak Results

Name	RT	Area	Height	% Area
1	40.259	7260100	121509	100.00

شکل ۷- منحنی HPLC ماده DNAN

همواره می‌تواند اطلاعات ارزشمندی در مورد ساختار ترکیبات مختلف در اختیار محققان قرار دهد. در این بین، محاسبه سطوح انرژی HOMO و LUMO می‌تواند پیش‌بینی مناسبی در مورد واکنش‌پذیری مواد مختلف در اختیار قرار دهد [۲۵،۲۴]. با داشتن سطوح انرژی در مولکول‌های مختلف و حتی پلیمرها می‌توان به پیش‌بینی واکنش‌پذیری پرداخت [۲۶-۳۱]. داشتن سطوح انرژی سایر مواد می‌تواند کمک کند تا در یک فرمولاسیون بتوان پیش‌بینی کرد که چند ماده مختلف در کنار یکدیگر، کدام‌یک محتمل واکنش با یکدیگر بوده و فقط در آن‌ها به بررسی آزمون‌های تجربی پرداخت. همان‌گونه که در شکل ۷ مشخص است، سطوح انرژی HOMO و LUMO در ماده DNAN با سطح پایه B3LYP/6-311G++ (d,p) انجام و به ترتیب ۸،۲۲۰۳- و ۴،۳۳۸۶- eV به دست آمد.

## تعیین سطوح انرژی ۴،۲-دی‌نیتروآنیسول با DFT

در فرمولاسیون یک پیش‌رانه یا PBX اجزای مختلفی از قبیل پلیمر یا بایندر<sup>(۱)</sup>، سوخت، نرم‌کننده<sup>(۲)</sup>، مواد منفجره از قبیل HMX<sup>(۳)</sup> و RDX<sup>(۴)</sup>، آمونیوم پرکلرات و... وجود دارد. از نکات قابل توجه، سازگاری این مواد با یکدیگر می‌باشد. به همین دلیل در طراحی یک فرمولاسیون به پایداری و سازگاری این مواد در کنار یکدیگر با آزمون‌های مختلف پرداخته می‌شود. آزمون پایداری در خلا<sup>(۵)</sup> یکی از این آزمون‌هاست که معمولاً مورد استفاده قرار می‌گیرد. روش‌های تجربی معمولاً نیازمند به هزینه و دستگاه‌های ویژه می‌باشد که در بسیاری از موارد تامین چنین دستگاه‌هایی امکان‌پذیر نیست. از طرفی این مواد قابلیت انفجار داشته و دوری از روش‌های تجربی می‌تواند در تامین ایمنی کمک شایانی به عمل آورد. حاسبات DFT

(۱) Binder

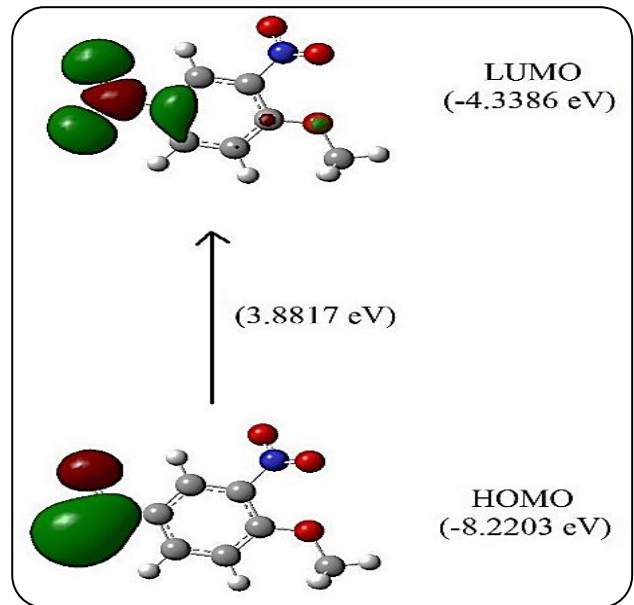
(۳) 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-Tetraazacyclooctane

(۵) Vacuum Stability Test

(۲) Plasticizer

(۴) 1,3,5-Trinitroperhydro-1,3,5-triazine

موثر می‌باشند. در این تحقیق ضمن بررسی این پارامترها، از نرم‌افزار (Minitab 18) و با روش تاگوچی جهت بهینه‌سازی سنتز DNAN استفاده شد و با کاهش هزینه‌ها و زمان، بهینه‌سازی با موفقیت صورت گرفت. پس از انجام آزمایش با شرایط بهینه پیشنهاد شده روش تاگوچی، DNCB با ماده اولیه کلروبنزن از طریق نیتراسیون و کم کردن مقدار واکنشگرها، زمان انجام واکنش و دمای افزودن کلروبنزن با بازده ۹۳٪ به دست آمد. نهایتاً پس از انجام آزمایش با شرایط بهینه پیشنهاد شده روش تاگوچی، DNAN با محصول تولید شده مرحله اول یعنی DNCB با واکنش جایگزینی هسته‌دوستی ساده و متیلاسیون با بازده ۹۸٪ و با کاهش زمان و دمای انجام واکنش و در غیاب کاتالیزور به دست آمدند. سطوح انرژی HOMO، LUMO و گپ انرژی در ماده DNAN با محاسبات DFT انجام و به ترتیب  $-8.2203$  eV،  $-4.3386$  eV و  $3.8817$  eV محاسبه شد.



شکل ۷- سطوح انرژی HOMO و LUMO ماده DNAN

### قدردانی

تمامی نویسندگان از دانشگاه صنعتی مالک اشتر جهت حمایت از این مقاله کمال تشکر را دارند.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۶/۰۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۱/۳۰

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش، سنتز DNAN با خلوص بالا طی دو مرحله و با نیتراسیون کلروبنزن و واکنش هسته‌دوستی ساده و متیلاسیون حدواسط DNCB صورت گرفت. پارامترهای متعددی از جمله دما، زمان، نسبت مولی واکنشگرها ( $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ ) و ( $\text{NaOH}/\text{DNCB}$ )، دمای افزودن کلروبنزن و وجود یا عدم وجود کاتالیزور در این واکنش

### مراجع

- [1] Akhavan J., *The Chemistry of Explosives*, Royal Society of Chemistry, (2022).
- [2] Davies P.J., Provatas A., *Characterisation of 2, 4-Dinitroanisole: an Ingredient for Use in Low Sensitivity Melt Cast Formulations*, Defence Science and Technology Group (DSTG) (Australia) WEAPONS, (2006).
- [3] Fedoroff B.T., *Encyclopedia of Explosives and Related Items*, Picatinny Arsenal, (1960).
- [4] Walsh M.R., Walsh M.E., Taylor S., Ramsey C.A., Ringelberg D.B., Zufelt J.E., Diaz, E., *Characterization of PAX-21 Insensitive Munition Detonation Residues*, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **38**: 399-409 (2013).
- [5] Doll D.W., Hanks J.M., Allred A.G., Niles J.B., *Reduced-Sensitivity, Melt-Pourable Explosives Based on non-TNT Nitroaromatic Compounds as Replacements for Tritonal*, *US Patent*, **140**: 993 (2003).
- [6] Habig W.H., Pabst M.J., Jakoby W.B., *Glutathione S-Transferases: the First Enzymatic Step in Mercapturic Acid Formation*, *J. Biol. Chem.*, **249**: 7130-7139 (1974).

- [7] Barnett J.W., Moodie R.B., Schofield K., Weston J.B., Coombes R.G., Golding J.G., Tobin G.D., [Electrophilic Aromatic Substitution. Part 16. The Nitration of Anisole, o-Methylanisole, and p-Methylanisole in Aqueous Sulphuric Acid](#), *J. Chem. Soc., Perkin trans. II.*, 248-255 (1977).
- [8] Salzbrunn S., Simon J., Prakash G.S., Petasis N.A., Olah G.A., [Regioselective Nitration of Arylboronic Acids](#). *Synlett*, **2000**: 1485-1487 (2000).
- [9] Jacoway J., Kumar G.N., Laali K.K., [Aromatic Nitration with Bismuth Nitrate in Ionic Liquids and in Molecular Solvents: A Comparative Study of Bi\(NO<sub>3</sub>\)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O/\[bmim\]\[PF<sub>6</sub>\] and Bi\(NO<sub>3</sub>\)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O/1, 2-DCE Systems](#). *Tetrahedron Lett.*, **53**: 6782-6785 (2012).
- [10] Gao F., Xiao C., Wang Y., Zhao B., Liu W., Chen B., [Solubilities of 2, 4-Dinitroanisole in Pure Organic and Mixed Organic Solvents at Temperatures Between 283.15 and 313.15 K](#), *J. Chem. Eng. Data.*, **66**: 4526-4533 (2021).
- [11] Cabrini S., Kawata S., [Nanofabrication Handbook](#), *CRC Press*, (2012).
- [12] Salter-Blanc, A.J., Bylaska, E.J., Johnston, H.J., Tratnyek, P.G., [Predicting Reduction Rates of Energetic Nitroaromatic Compounds Using Calculated One-Electron Reduction Potentials](#). *Environ. Sci. Technol. Lett.*, **49**: 3778-3786 (2015).
- [13] Shen G., Zhao L., Liu W., Huang X., Song H., Zhang T., [Convenient, Metal-Free Ipso-Nitration of Arylboronic Acids Using Nitric Acid and Trifluoroacetic Acid](#). *Synth. Commun*, **47**: 10-14 (2017).
- [14] Xu W., Liu W., Zhou H., [Synthetic Process for 2,4-Dinitroanisole](#). *CN Patent 103396318A*, (2015).
- [15] Wan K., Fu Z., Liang Z., [Method for Producing 2, 4-Dinitrobenzene methylether and 2,4-Dinitrophenol Simultaneously](#). *CN Patent 102391126*, (2012).
- [16] Chen L., [Technological Process for Preparation of 2-Amino-4-Acetaminoanisole by 2, 4-Dinitro Chlorobenzene](#). *CN Patent 1146450*, (1997).
- [17] Agrawal J.P., [Recent Trends in High-Energy Materials](#), *Prog. Energy Combust. Sci.*, **24**: 1-30 (1998).
- [18] Archibald T.G, Gilardi R., Baum K., George C., [Synthesis and X-ray Crystal Structure of 1,3,3-Trinitroazetidine](#), *J. Org. Chem.*, **55**: 2920-2924 (1990).
- [19] Axenrod T., Watnick C., Yazdekhashti H., Dave P. R., [Synthesis of 1,3,3-Trinitroazetidine via the Oxidative Nitrolysis of Np-tosyl-3-Azetidinone Oxime](#), *J. Org. Chem.*, **60**: 1959-1964 (1995).
- [20] Coburn M.D., [Picrylamino-Substituted Heterocycles. II. Furazans](#), *J. Heterocycl. Chem.*, **5**: 83-87 (1968).
- [21] Hahma A., Edvinsson H., Östmark H., [The Properties of Ammonium Dinitramine \(ADN\): Part 2: Melt Casting](#), *J. Energ. Mater.*, **28**: 114-138 (2010).
- [22] Akers M.D., [Exploring, Analysing and Interpreting Data with Minitab 18](#), *Compass Publishing*, (2018).

- [23] Ghani J.A., Choudhury I.A., Hassan H.H., [Application of Taguchi Method in the Optimization of End Milling Parameters](#), *J. Mater. Process. Technol.*, **145**: 84-92 (2004).
- [24] Fallah D., Fareghi-Alamdari R., Tavangar S., [Unsaturated Oligoesters Containing Internal Triple and Double Bonds Based on DL-Malic Acid: Synthesis, Characterization and Study of Crosslinking via Click Reaction](#), *J. Polym. Res.*, **29**: 458 (2022).
- [25] El-Mansy M.A.M., El-Nahass M.M., Khusayfan N.M., El-Menyawy E.M., [DFT Approach for FT-IR Spectra and HOMO-LUMO Energy Gap for N-\(p-dimethylaminobenzylidene\)-p-nitroaniline \(DBN\)](#), *Spectrochim. Acta. Part A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, **111**: 217-222 (2013).
- [26] Pratiwi R., Ibrahim S., Tjahjono D.H., [Reactivity and Stability of Metalloporphyrin Complex Formation: DFT and Experimental Study.](#), *Mol.*, **25**: 4221 (2020).
- [27] Hamada N.M., [Synthesis, Spectroscopic Characterization, and Time-Dependent DFT Calculations of 1-Methyl-5-phenyl-5H-pyrido \[1, 2-a\] quinazoline-3, 6-dione and Its Starting Precursor in Different Solvents.](#), *ChemistryOpen*, **7**: 814-823 (2018).
- [28] Murugavel S., Vijayakumar S., Nagarajan S., Ponnuswamy A., [Crystal Structure and Dft Studies Of 4-\(1-Benzyl-5-Methyl-1h-1, 2, 3-Triazol-4-Yl\)-6-\(3-Methoxyphenyl\) Pyrimidin-2-Amine.](#), *J. Chil. Chem. Soc.*, **59**: 2640-2646 (2014).
- [29] Hoque M.J., Ahsan A., Hossain M.B., [Molecular Docking, Pharmacokinetic, and DFT Calculation of Naproxen and its Degradants.](#), *Biomed. j. sci. technol. res.*, **9**: 7360-7365 (2018).
- [30] Janani S., Rajagopal H., Muthu S., Aayisha S., Raja M., [Molecular Structure, Spectroscopic \(FT-IR, FT-Raman, NMR\), HOMO-LUMO, Chemical Reactivity, AIM, ELF, LOL and Molecular Docking Studies on 1-Benzyl-4-\(N-Boc-amino\) Piperidine.](#), *J. Mol. Struct.*, **1230**: 129657 (2021).
- [31] AlRabiah H., Muthu S., Al-Omary F., Al-Tamimi A.M., Raja M., Muhamed R.R., El-Emam A.A.R., [Molecular Structure, Vibrational Spectra, NBO, Fukui Function, HOMO-LUMO Analysis and Molecular Docking Study of 6-\[\(2-methylphenyl\) sulfanyl\]-5-Propylpyrimidine-2, 4 \(1H, 3H\)-dione.](#), *Maced. J. Chem. Chem. Eng.*, **36**: 59-80 (2017).