

# سنتر عامل پیوندی آزیردینی HX-752 و مشتق‌های امیددی آن

سید حسین موسوی، محمد جواد تقی‌زاده\*<sup>+</sup>، سید مجتبی موسوی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، تهران، ایران

سید امان اله موسوی ندوشن

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

**چکیده:** عامل‌های پیوندی یکی از مهم‌ترین افزودنی‌های مورد نیاز در تولید پیشرانده‌های جامد مرکب می‌باشد. این ترکیب‌ها باعث افزایش چسبندگی میان رزین پلیمری و اکسیدکننده و بهبود ویژگی‌های مکانیکی-فیزیکی و افزایش در بارگذاری جامد (فیلرپذیری) پیشرانده‌ها می‌شوند. در این مطالعه، نخست حد واسط ۲-متیل آزیردین از ترکیب ۱-آمینو ۲-پروپانول با ارایه روشی نوین و با راندمان ۵۱٪ سنتز شد. حد واسط ایزوفتالوئیل کلرید نیز از کلره کردن ایزوفتالتیک اسید با تیونیل کلرید ( $\text{SOCl}_2$ ) در محیط بازی تهیه شد. سپس از واکنش ۲-متیل آزیردین و ایزوفتالوئیل کلرید در محیط بازی، ترکیب ۱،۱-ایزوفتالوئیل بیس (۲-متیل آزیردین)، HX-752 با راندمان ۹۳٪ سنتز شد. ۵ ترکیب دیگر از عامل‌های پیوندی، همانند HX-752 و MAPO نیز (با استفاده از پای پریدین و دی اتیل آمین به‌جای ترکیب ۲-متیل آزیردین) با راندمان‌های مناسب به‌عنوان عامل پیوندی امیددی سنتز شدند. ساختار حد واسط‌ها و فراورده‌های سنتزی با طیف‌بینی  $^1\text{H-NMR}$ ،  $^{13}\text{C-NMR}$  و FT-IR و انجام آزمایش‌های فیزیکی مانند تعیین دمای ذوب و ... مورد تأیید قرار گرفت.

**واژه‌های کلیدی:** عامل پیوندی؛ HX-752؛ MAPO

**KEYWORDS:** Bonding Agents HX-752; MAPO.

## مقدمه

همان‌گونه که در شکل ۱ نشان داده شده است مکانیسم عمل عامل پیوندی آزیردینی HX-752 با اکسیدکننده AP در پیشرانده، وجود گروه‌های قطبی عامل پیوندی است که با اکسیدکننده پیوند هیدروژنی می‌دهد و از سوی دیگر با گروه‌های عاملی موجود در چسباننده و همچنین با عامل پخت واکنش داده و باعث اتصال شیمیایی چسباننده با اکسیدکننده می‌شود که سرانجام استحکام کششی پیشرانده را افزایش می‌دهد. عامل‌های پیوندی در حالت کلی باید ویژگی‌های زیر را داشته باشند:

۱- ایجاد برهم کنش قوی بین چسباننده و پرکننده

پیشرانده‌های جامد به دسته‌های گوناگونی تقسیم بندی می‌شوند که پیشرانده‌های جامد مرکب<sup>(۱)</sup> یکی از پرکاربردترین این دسته‌ها است. این پیشرانده‌ها از سه جزء اصلی چسباننده<sup>(۲)</sup> (۱۶-۱۰٪)، اکسیدکننده (۸۵-۶۸٪) و سوخت فلزی (۱۷-۰٪) تشکیل شده‌اند. از آنجا که ذره‌های پرکننده (سوخت فلزی و اکسیدکننده) جزء پرکننده‌های غیر تقویت کننده بوده و برهم کنش ضعیفی با چسباننده دارند، در نتیجه ویژگی‌های مکانیکی خوبی به ترکیب کامپوزیت نمی‌دهند، برای حل این مشکل، از عامل‌های پیوندی استفاده می‌شود که عامل بهبود قدرت پیوند، بین چسباننده و پرکننده می‌باشند. به عنوان نمونه

\*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: mohammadjavadtaghizadeh31@yahoo.com

(۱) Composite Propellants

(۲) Binder

شده است، اما این روش‌ها را می‌توان به چند دسته کلی تقسیم نمود: افزایش (به آلکن [۸-۱۰] ایمین [۱۱-۱۲] آزیرین [۱۳-۱۴]) و حلقه‌زایی (اپوکسیدها [۱۵، ۱۶] و اکسیمها [۱۷])، روش ونکر [۱۸]، روش گابریل [۱۹] و روش داو [۲۰] که در ادامه به دو مورد از آن‌ها اشاره خواهد شد. واکنش بتا آمینو الکل‌ها با سولفوریک اسید منجر به تهیه بتا آمینو اتیل سولفات استر شده که در حضور باز به آزیریدین تبدیل می‌شوند. این روش به روش ونکر معروف است که یکی از مهم‌ترین و اصلی‌ترین روش‌ها برای سنتز ترکیب‌های آزیریدینی در صنعت می‌باشد (شکل ۲) [۱۸، ۱۴].

همان‌گونه که اشاره شد در ماده اولیه آمینو الکل، گروه هیدروکسیل توسط واکنش با یک عامل فعال‌کننده مناسب به یک گروه ترک‌کننده خوب تبدیل شده و آزیریدین از طریق یک واکنش جایگزینی درون‌مولکولی به دست می‌آید. برای تهیه بتا آمینو الکل‌ها می‌توان از اپوکسیدها استفاده نمود و سپس آن‌ها را به آزیریدین تبدیل نمود (شکل ۳) [۲۱-۲۳].

از بین روش‌های گزارش‌شده، روش ونکر بیش‌ترین استفاده را در تولید صنعتی ۲- متیل آزیریدین داشته است، اما این فرایند از عیب‌های زیر برخوردار است که کاربرد آن را محدود نموده و به دنبال جایگزین کردن روش مناسب‌تری به‌جای آن بوده‌اند.

۱- تعداد مرحله‌ها و تجهیزهای زیاد، بزرگ بودن واحد و در نتیجه سرمایه‌گذاری بالا.

۲- مدت‌زمان زیاد فرایند (حدود ۲۴ ساعت)

۳- سمی بودن بسیار زیاد آزیریدین، مدت‌زمان زیاد فرایند و احتمال آلودگی محیط

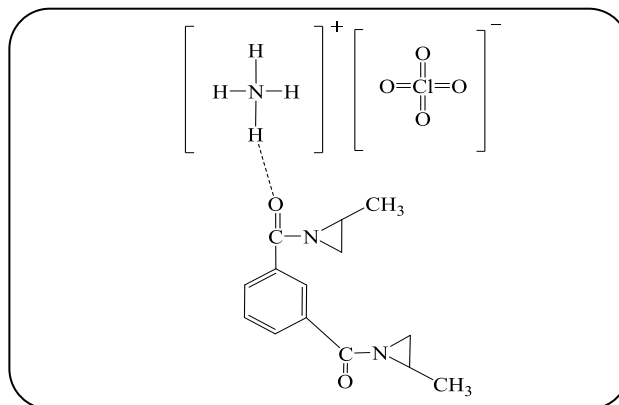
۴- استفاده از مواد واسطه و کمکی دیگر (سولفوریک اسید و سدیم هیدروکسید)

۵- سامانه دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس و سیال سرد ۵ درجه سلسیوس (انرژی بری بالای فرایند بخار)

۶- حجم بسیار زیاد پساب تولیدشده (به تقریب ۳۰۰ لیتر به ازای تولید ۱۰ کیلوگرم آزیریدین)

با توجه به برتری‌های روش تولید ۲-متیل آزیریدین با استفاده از کلروسولفوریک اسید به سایر روش‌های تولیدی، در این مطالعه سعی شده است تا با استفاده از بهینه‌سازی فرایند، راندمان بیش‌تر در واکنش تولید ۲- متیل آزیریدین و پیرو آن افزایش راندمان تولید HX-752 و MAPO ممکن شود [۲۱-۲۳].

برای سنتز ترکیب ۲- متیل آزیریدین که ماده اولیه برای سنتز



شکل ۱- شمای پیوند هیدروژنی میان HX-752 و مولکول قطبی AP [۷].

۲- پایداری شیمیایی و گرمایی بالا

۳- سازگاری با اکسیدکننده و چسباننده

۴- داشتن اثرهای دیگر به عنوان عامل خیس کننده<sup>(۱)</sup> (برای

ناخالصی‌های فلزی) [۱-۶].

برخی از عامل‌های پیوندی پرکاربرد در پیش‌رانه‌های جامد

مرکب عبارت‌اند از:

HX-752

MAPO

(BITA) HX-868

(TPANOL) HX-878

HX-877

HX-874

HX-879

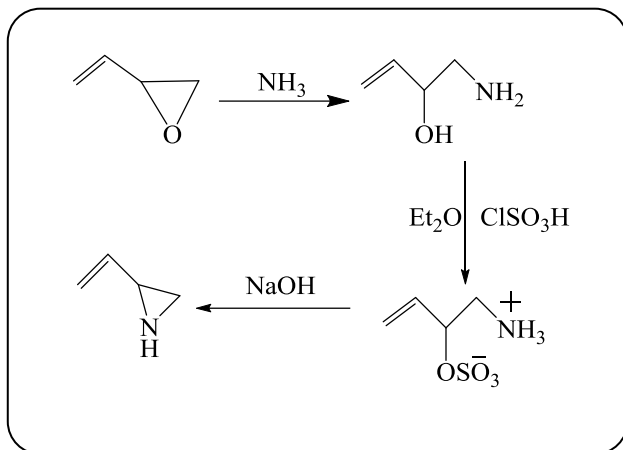
در سال ۱۹۸۳ میلادی هاسی گاو<sup>(۲)</sup> اثبات کرد که مهم‌ترین اثر یک عامل پیوند دهنده، افزایش نیروی چسبندگی با اثرهای شیمیایی اولیه (پیوند هیدروژنی) و جاذبه‌های دوقطبی دوقطبی می‌باشد [۷]. شکل ۱ پیوند هیدروژنی تشکیل‌شده میان بار جامد آمونیوم پرکلرات (NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>) که آن را با نام اختصاری AP نمایش می‌دهند با عامل پیوندی HX-752 نشان می‌دهد:

همان‌گونه که در شکل ۱ مشخص است بخش اصلی تشکیل‌دهنده HX-752 را حلقه آزیریدینی تشکیل می‌دهد. آزیریدین‌ها را سابقاً اتیلن ایمین می‌نامیدند. این ترکیب‌ها عامل‌های آلکیله‌کننده خوبی هستند چراکه قابلیت مناسبی برای باز شدن حلقه توسط هسته‌دوست‌ها دارند، بنابراین بسیاری از آزیریدین‌ها به‌شدت سمی و جهش‌زا هستند. در ادامه به روش‌های سنتز آزیریدین‌ها به طور مختصر اشاره می‌شود:

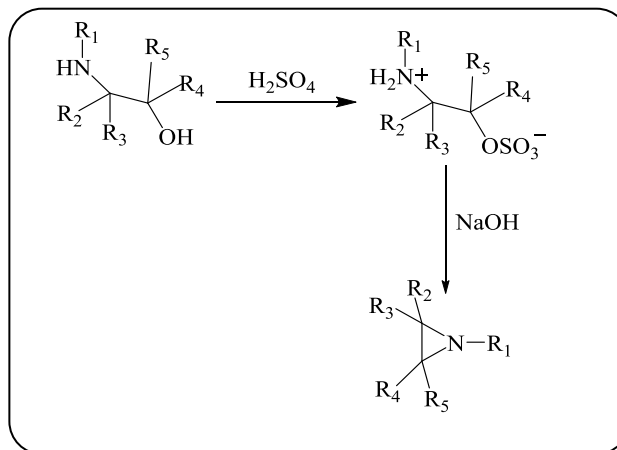
تاکنون روش‌های گوناگونی برای سنتز آزیریدین‌ها گزارش

(1) Scavenger

(2) Hasegawa



شکل ۳- شمای حلقوی نمودن آمین‌های بتا استخلافی از اپوکسیدها [۲۱-۲۳].



شکل ۲- شمای حلقوی نمودن آمین‌های بتا استخلافی به روش ونکر [۱۸ و ۱۴].

در تیونیل کلرید حل شده و محلول به رنگ زرد تبدیل شد. پس از پایان واکنش، برای استخراج ترکیب فتالوئیل کلرید، ۳۰۰ میلی‌لیتر حلال نرمال هگزان به درون بالن افزوده شد و به مدت ۱۵ دقیقه هم زده شد. پس از عبور محلول از کاغذ صافی برای حذف ناخالصی‌ها، محلول زیر صافی با استفاده از تبخیر کننده دوار، حلال پرانی شد و رسوب زرد رنگ با راندمان ۹۵ درصد تشکیل شد.

### سنتز ترکیب ۲- متیل آزیردین

در یک بالن سه دهانه یک لیتری که با ژاکت گرمایی (فویل آلومینیومی) پوشانده شده است و از همزن مغناطیسی برای همزدن استفاده شده، ۵۰۰ میلی لیتر محلول NaOH، ۶ مولار ریخته شد. سپس یکی از دهانه‌های بالن با رابط به بالنی دارای آب که بخار تولید می‌کرد، مرتبط شد. دهانه میانی بالن را به سامانه تقطیر مجهز شه و توسط رابط به مبرد متصل شد و در انتهای آن یک ظرف جمع کننده مقطره اضافه شد. دهانه دیگر بالن سه دهانه نیز به قیف افزایشده متصل شد. در ادامه ترکیب ۱-آمینو ۲- پروتون هیدروژن سولفات در ۵۰۰ میلی لیتر آب حل شد و بعد از به جوش آمدن محلول NaOH، به آرامی با قیف افزایشده به بالن سه دهانه افزوده شد. در زمان گرما دادن به بالن سه دهانه، بخار آب از طریق بالن کناری وارد بالن سه دهانه شد تا به خروج بهتر فرآورده‌ی سنتز شده کمک کند. فرآورده‌ی واکنش (۲- متیل آزیردین)، همراه با آب در بالن تقطیر جمع آوری شد که دارای pH=۱۲ بود. پس از پایان افزایش محلول

ترکیب HX-752 است، کارهای گوناگونی تاکنون انجام گرفته است که روش کم هزینه، صنعتی و راندمان بالای آن مربوط به روش موسوم به ونکر است. در روش ارایه شده در این مقاله، که روش بهینه شده و نرم<sup>(۱)</sup> ونکر می‌باشد و جدیدترین روش سنتز ترکیب ۲- متیل آزیردین با راندمان بالا است، عامل پیوندی مهم HX-752 نیز با راندمان بالا تهیه شده است.

### بخش تجربی

#### مواد صرفی و دستگاه‌ها

مواد اولیه مصرف شده برای انجام آزمایش‌ها از شرکت مرک آلمان تهیه شد. دستگاه <sup>1</sup>HNMR و <sup>13</sup>CNMR از نوع (Bruker Avance 250 MHz) مورد استفاده قرار گرفت.

#### سنتز ترکیب فتالوئیل کلرید (ایزو فتالوئیل کلرید و ترفالوئیل کلرید)

۰/۰۶ مول (۱۰ گرم) از فتالئیک اسید (ایزوفتالئیک اسید و ترفتالئیک اسید) را در بالن ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته و در دمای صفر درجه سلسیوس، به تدریج ۰/۴ مول (۳۰/۵۲ گرم) تیونیل کلرید (SOCl<sub>2</sub>) افزوده شد و یک میلی‌لیتر پیریدین به‌عنوان کاتالیزگر، با قیف جداکننده به بالن افزوده شد. افزودن باید طوری انجام گیرد که دمای محلول بیش‌تر از ۱۰ درجه سلسیوس نشود. سپس مخلوط واکنش در دمای ۸۰ درجه سلسیوس و به مدت ۱۲ ساعت با بازروانی قرار گرفت. بعد از دو ساعت ترکیب جامد فتالئیک اسید

(۱) Mild

توسط همزن مغناطیسی، ۱۲ میلی لیتر از محلول سود ۳/۵ مولار (۱۵ میلی لیتر) به تدریج و با استفاده از قیف افزاینده به بالن افزوده شد (افزایش به آهستگی و با کنترل دمایی به وسیله حمام یخ صورت گرفت به طوری که دما از ۱۰ درجه سلسیوس بالاتر نرود). پس از ۲۴ ساعت فراورده‌ی اصلی تشکیل شد (ردیابی توسط کاغذ TLC). سپس به مخلوط واکنش مقدار ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر افزوده و مخلوط واکنش را توسط قیف جداکننده دو فاز کرده و فاز آلی جداسازی شد. پس از حلال‌پرانی به وسیله روتاری، فراورده به صورت ترکیب روغنی قهوه‌ای رنگ با گرانیوی بالا به دست آمد. راندمان فراورده‌ی ایزو فتالوئیل پای پریدین تولید شده ۵۱٪ درصد (۱/۷۸ گرم) محاسبه شد. به علت تشابه طیف ترکیب‌های سنتزی، تنها طیف ترکیب ترفتالوئیل پای پریدین در پایین آورده شده است.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$  (ppm) = 1.12-1.63 (12H, m, 6 $\text{CH}_2$ ), 3.29 (4H, m, 2 $\text{CH}_2$ ), 3.66 (4H, m, 2 $\text{CH}_2$ ), 7.37 (4H, s, 4CH).

$^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{C}}$  (ppm) = 24.1 (2 $\text{CH}_2$ ), 25.3 (2 $\text{CH}_2$ ), 26.0 (2 $\text{CH}_2$ ), 42.8 (2 $\text{CH}_2$ ), 48.3 (2 $\text{CH}_2$ ), 126.5 (4CH aromatic), 132.1 (2C), 169.2 (C).

#### سنتز ایزو فتالوئیل و ترفتالوئیل دی اتیل آمین

۱۵ میلی مول (۱/۱ گرم) دی اتیل آمین و ۷/۵ میلی مول (۱/۵ گرم) از ترکیب ۳،۱- بنزن دی کربونیل کلرید در حلال ۵۰ میلی لیتر کلروفرم حل شد و به بالن ۲۵۰ میلی لیتری منتقل شد و پس از ۱۵ دقیقه ۱۲ میلی لیتر از محلول پریدین (۱/۱۸ گرم) به تدریج و با استفاده از قیف چکاننده به بالن اضافه شد. افزودن پریدین نباید چنان انجام شود که دمای محلول بالای ۱۰ درجه سلسیوس برود و باید دمای مخلوط توسط دماسنج کنترل شود. پس از افزوده شدن محلول سود واکنش در دمای محیط انجام شد. پس از مدتی هم‌زدن، مخلوط واکنش به صورت همگن در آمد و پس از ۴۸ ساعت رسوبی در ظرف واکنش پدیدار شد که همان فراورده‌ی اصلی بود. فراورده‌ی اصلی در آب محلول بود. پس از حلال‌پرانی، رسوب را بر روی کاغذ صافی ریخته و چندین مرتبه با آب سرد مقطر شستشو داده شد. راندمان فراورده‌ی تولید شده ۶۵ درصد (۱/۰۶ گرم) محاسبه شد. به علت تشابه طیف ترکیب‌های سنتزی، تنها طیف ترکیب ترفتالوئیل دی اتیل آمین در پایین آورده شده است [۲۶].

۱- آمینو -۲- پروتون هیدروژن سولفات، به داخل بالن سه دهانه، به مدت یک ساعت دیگر نیز عمل تقطیر صورت گرفت. شایان ذکر است ظرف دارای محصول مقطره درون محلول آب و یخ قرار گرفت و فاز آلی در سطح محلول آبی دیده شد. فراورده‌ی پایانی توسط قیف جداکننده، از فاز آبی جدا شد. برای خالص سازی بیش‌تر فراورده، می‌توان از تقطیر جزء به جزء استفاده کرد. راندمان واکنش در این مرحله ۵۱ درصد بوده است.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$  (ppm) = -0.26 (1H, s, NH), 0.94 (3H, d,  $^3J_{\text{H-H}}=5$ ,  $\text{CH}_3$ ), 1.04 (1H, d,  $^3J_{\text{H-H}}=2.5$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1.49 (1H, d,  $^3J_{\text{H-H}}=5$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1.69-1.79 (1H, m, CH).

$^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{C}}$  (ppm) = 18.5 ( $\text{CH}_3$ ), 24.6 ( $\text{CH}_2$ ), 25.1 (CH).

#### سنتز ترکیب ۱،۱- (۱،۳- فیلین دی کربوکسیل) بیس-۲- متیل آزیریدین (HX-752)

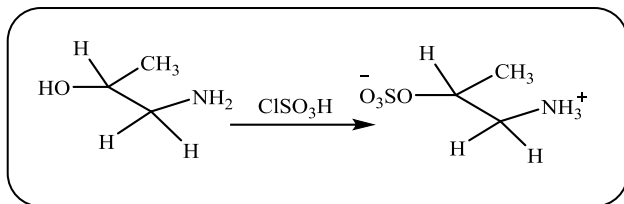
در یک بالن ۵۰۰ میلی لیتری ۱۰ میلی مول (۲ گرم) ایزوفتالوئیل کلرید و ۱۰۰ میلی لیتر کلروفرم افزوده شد. سپس ۲۰ میلی مول (۱/۲ گرم) -۲- متیل آزیریدین نیز به آن افزوده شد. در ادامه ۲۵ میلی مول (۱ گرم) NaOH به مخلوط واکنش افزوده شد و به سرعت هم‌زده شد. پس از یک ساعت که محتویات بالن بخوبی هم‌زده شد (دقت شود دمای واکنش بیش از پنج درجه سلسیوس نشود)، ادامه واکنش را می‌توان در دمای محیط انجام داد. پس از گذشت ۴ ساعت و کامل شدن واکنش، به مخلوط، آب افزوده شد و بعد از جداسازی، فاز آلی با استفاده از سامانه خلاء حلال‌پرانی شد. در پایان بعد از حذف حلال، فراورده به صورت مایع چگالی زرد رنگ دیده شد. راندمان فراورده‌ی واکنش ۹۵ درصد بوده است [۲۴، ۲۵].

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$  (ppm) = 1.38-1.46 (3H, m,  $\text{CH}_3$ ), 2.16 (1H, t,  $^3J_{\text{H-H}}=1.75$ ,  $\text{CH}_2$ ), 2.52-2.57 (1H, m,  $\text{CH}_2$ ), 2.58-2.62 (1H, m, CH), 7.53 (1H, t,  $^3J_{\text{H-H}}=3.7$ , CH), 8.16 (2H, d,  $^3J_{\text{H-H}}=3.7$ , 2CH), 8.54 (1H, s, 2CH).

$^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{C}}$  (ppm) = 17.7 (2 $\text{CH}_3$ ), 32.2 (2 $\text{CH}_2$ ), 34.7 (2CH), 128.6, 129.5, 132.0, 133.7 (4 C and CH aromatic), 178.3 (C).

#### سنتز بنزن دی کربونیل پای پریدین (ایزو فتالوئیل پای پریدین و ترفتالوئیل پای پریدین)

مقدار ۳/۴ گرم (۴۰ میلی مول) پای پریدین، ۲ گرم (۱۰ میلی مول) از ترکیب ایزوفتالوئیل یا ترفتالوئیل کلرید و ۵۰ میلی لیتر حلال کلروفرم را به یک بالن افزوده شد، و پس از ۱۵ دقیقه هم‌زدن



شکل ۴- سنتر ترکیب ۱- آمینو-۲- پروپیل هیدروژن سولفات.

سنتر رسوب ۱- آمینو - ۲- پروپیل هیدروژن سولفات، به منظور ارزیابی و مقیسه راندمان فراورده در حلال‌های گوناگون، انجام گرفت که راندمان محاسبه شده برای فراورده‌ی به‌دست آمده در جدول ۱ آورده شده است.

بیش‌ترین راندمان زمانی دیده شد که از دی اتیل اتر به عنوان حلال استفاده شد. زمان واکنش بر اساس مشاهده‌های تجربی تعیین شد. قسمتی از رسوب ۱- آمینو - ۲- پروپیل هیدروژن سولفات، ممکن است حالت خمیری و ژله‌ای به خود بگیرد که می‌توان رسوب ژله‌ای را با اتانول مخلوط کرده تا حالت ژله‌ای خود را از دست بدهد و سپس از کاغذ صافی عبور داده شد تا رسوب بر روی کاغذ صافی باقی بماند. با توجه به این که رسوب ۱- آمینو - ۲- پروپیل هیدروژن سولفات باقی مانده بر روی کاغذ صافی اسیدی است بنابراین باید توسط حلال چندین مرتبه شستشو داده شود. سپس در آن قرار می‌شود تا رسوب به طور کامل خشک شود.

#### بررسی سنتر ترکیب ۲- متیل آزیریدین

ترکیب ۲- متیل آزیریدین یک ترکیب هتروسیکل سه عضوی است که تحت تأثیر فشار زیاد بر روی حلقه خود می‌باشد. این مسئله باعث افزایش فعالیت این ترکیب در فرایندهایی می‌شود که طی آن، فشار حلقه با باز شدن حلقه از بین می‌رود. بنابراین در سنتر آن باید ملاحظه‌هایی مانند انجام واکنش در دمای پائین در نظر گرفته شود. واکنش سنتر آن در شکل ۵ نشان داده شده است.

#### بررسی طیف $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب ۲- متیل آزیریدین

در طیف  $^1\text{H-NMR}$  این ترکیب در حلال کلروفرم دوتره ( $\text{CDCl}_3$ ) هیدروژن N-H به صورت پیک تک در ناحیه  $+۰.۲۶\text{ppm}$  ظاهر شد. هیدروژن‌های مربوط به  $\text{CH}_3$  به صورت دوتایی در ناحیه  $+۰.۹۴\text{ppm}$  و یک هیدروژن از  $\text{CH}_2$  به صورت دوتایی در ناحیه  $+۱.۰۴\text{ppm}$  و هیدروژن دیگر از آن به صورت

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$  (ppm) = 1.10 (6H, m, 2 $\text{CH}_3$ ), 1.24 (6H, m, 2 $\text{CH}_3$ ), 3.26 (4H, m, 2 $\text{CH}_2$ ), 3.56 (4H, m, 2 $\text{CH}_2$ ), 7.37 (4H, s, 4CH).

$^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{C}}$  (ppm) = 12.8 (2 $\text{CH}_3$ ), 14.1 (2 $\text{CH}_3$ ), 40.8 (2 $\text{CH}_2$ ), 43.3 (2 $\text{CH}_2$ ), 126.3 (4CH aromatic), 137.4(2C), 170.4 (C).

#### سنتر تری پای پیریدین فسفین اکسید

۵۰ میلی لیتر بنزن داخل یک بالن سه دهانه ته صاف ۲۵۰ میلی لیتری ریخته و بالن در حمام آب و یخ قرار گرفت تا دمای واکنش در حدود صفر درجه باشد و پس آن روی هیتر مغناطیسی قرار داده شد و دماسنج برای کنترل دمای واکنش با یک دهانه بالن داخل بالن قرار داده می‌شود. باید دقت شود تا محتویات بالن به خوبی بهم زده شوند و دمای واکنش بیش‌تر از پنج درجه سلسیوس نشود تا در واکنش به‌شدت گرمای انجام شده، فراورده‌های جانبی ایجاد نشود. بهتر است محیط واکنش توسط اعمال فشار گاز ازت و تحت اتمسفر خنثی انجام شود. مقداری محلول اشباع از NaOH به مقدار ۳ مول به بالن افزوده شده و بعد مقدار ۳ مول پای‌پیریدین را به ظرف واکنش افزوده شد و در ادامه مقدار ۱ مول  $\text{POCl}_3$  را در مقدار ۳۰ میلی لیتر بنزن حل کرده و بعد از طریق قیف افزاینده و به آهستگی به بالن افزوده شد به‌طوری که دمای محتویات بالن از طریق کنترل سرعت افزایش قطره‌های  $\text{POCl}_3$  کنترل می‌شود و پس از زمان یک ساعت که محتویات بالن به‌خوبی همزده شد، ادامه واکنش در دمای محیط انجام شد و بعد از ۶ ساعت واکنش به پایان رسید و محتویات بالن را از کاغذ صافی عبور داده و دو مرتبه با حلال بنزن محتویات روی کاغذ صافی را شستشو داده شد و محتویات زیر صافی با استفاده از سامانه خلاء حلال‌کشی کرده و در پایان پس از حلال پرانی محلول، یک مایع گرانبه باقی می‌ماند که فراورده می‌باشد. راندمان به‌دست آمده از این واکنش ۹۲ درصد می‌باشد.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$  (ppm) = 1.39 (18H, m, 9 $\text{CH}_2$ ), 2.87-2.92 (12H, t,  $^3J_{\text{H-H}}=3.5$ , 6 $\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{C}}$  (ppm) = 24.2 (3C, d, 3 $\text{CH}_2$ ), 25.3-25.9 (6C, d, 6 $\text{CH}_2$ ), 44.7-45.1 (6C, d, 6 $\text{CH}_2$ ).

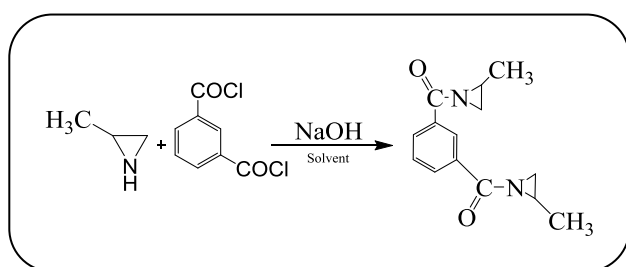
#### نتیجه‌ها و بحث

##### بررسی سنتر ترکیب ۱- آمینو-۲- پروپیل هیدروژن سولفات

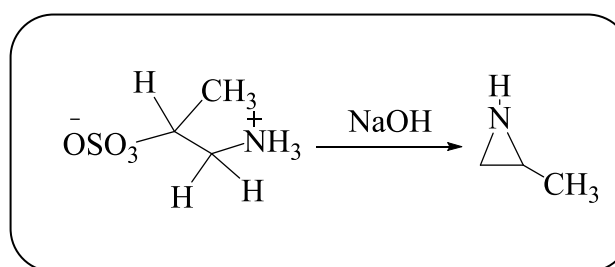
ترکیب ۱- آمینو - ۲- پروپیل هیدروژن سولفات، یک ماده واسطه برای سنتر ترکیب ۲- متیل آزیریدین می‌باشد که واکنش سنتر آن در شکل ۴ نشان داده شده است.

جدول ۱- راندمان سنتز رسوب (۱- آمینو -۲- پروپیل هیدروژن سولفات) در حلال‌های گوناگون.

زمان واکنش	راندمان	حلال	ردیف
۱۲ ساعت	٪۸۳	دی کلرومتان	۱
۱۲ ساعت	٪۹۰	تترا هیدروفوران	۲
۱۲ ساعت	٪۹۵	دی اتیل اتر	۳



شکل ۶- شمای سنتز ترکیب HX-752.



شکل ۵- شمای سنتز ترکیب ۲- متیل آزیریدین.

افزوده شد. در این مرحله باید به دمای واکنش توجه کرد تا در زمان یک ساعت ابتدایی از شروع واکنش، دمای واکنش بالاتر از دمای ۱۰ درجه سلسیوس نشود، زیرا واکنش‌های جانبی تسریع یافته و به علت تمایل شدید ۲- متیل آزیریدین به واکنش حلقه زایی، فرآورده‌ی متفاوتی تشکیل می‌شود. در آزمایشی این موضوع به این صورت مورد بررسی قرار گرفت که ترکیب ۲- متیل آزیریدین در دمای محیط بدون کنترل دمایی به بالن افزوده شد، سرانجام دمای واکنش به علت شدت واکنش بین واکنشگرها بالا رفت و فرآورده به‌دست آمده به صورت جامد بلوری نباتی رنگ با نقطه ذوب بسیار بالا به‌دست آمد و راندمان واکنش نیز کاهش یافت. راندمان فرآورده‌ی واکنش (HX-752) ٪۹۳ شد که این راندمان در صورتی محاسبه شد که واکنشگر ۲- متیل آزیریدین در نظر گرفته شود ولی اگر ماده اولیه ترکیب ۱- آمینو - ۲ - پروپانول در نظر گرفته شود راندمان کلی فرآورده ٪۳۸ می‌شود که به‌طور تقریبی برابر با مقدار گزارش شده آن در مقاله‌ها می‌باشد.

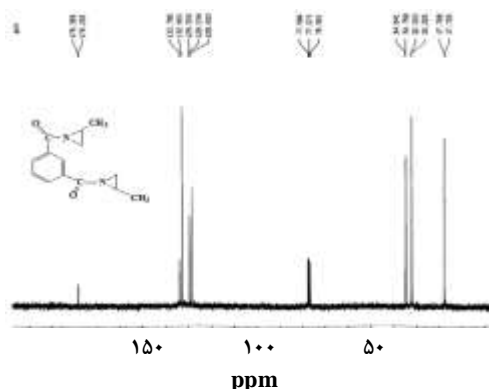
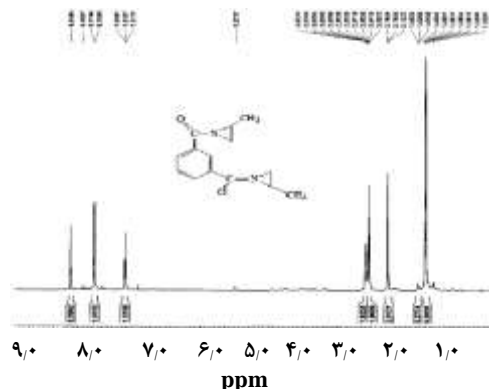
#### بررسی طیف $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب HX-752

در طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب HX-752 در حلال کلروفرم دوتره ( $\text{CDCl}_3$ ) هیدروژن‌های مربوط به  $\text{CH}_3$  در بازه‌ی ۱/۴۶ppm - ۱/۳۸ به صورت پیک چندتایی ظاهر شدند که نشان‌دهنده شکافته شدن به وسیله هیدروژن CH مجاور و یکی از هیدروژن‌های گروه  $\text{CH}_2$  که z (ثابت کوپلاژ) به نسبت بزرگ‌تری دارد می‌باشد و یکی

پیک دوتایی در ناحیه ppm ۱/۴۹ مشاهده شد. هیدروژن مربوط به CH به صورت پیک چندتایی در ناحیه ppm ۱/۶۹ - ۱/۷۹ دیده شد. پیک هیدروژن دیده شده در ناحیه ppm ۴/۶۸ مربوط به ناخالصی آب موجود در نمونه می‌باشد (برای حذف آب باید فرآورده را در فشار کاهش یافته تقطیر کرد تا آب موجود در نمونه حذف و نمونه خالص شود). طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  این ترکیب در حلال کلروفرم دوتره ( $\text{CDCl}_3$ ) پیک کربن مربوط به گروه  $\text{CH}_3$  را در ناحیه ppm ۱۸/۵۴ و پیک کربن مربوط به  $\text{CH}_2$  حلقه در ناحیه ppm ۲۴/۶۶ و پیک کربن مربوط به CH حلقه در ناحیه ppm ۲۵/۱۹ نشان داد که تأییدکننده ساختار فرآورده است.

#### بررسی سنتز ترکیب HX-752

ترکیب HX-752 دارای نام شیمیایی ۱- (۱-۳-فنیلن دی کربوکسیل) بیس - ۲- متیل آزیریدین، می‌باشد که واکنش سنتز آن در شکل ۶ نشان داده شده است. این ترکیب یکی از بهترین و مهم‌ترین عامل‌های پیوندی به کار گرفته شده در صنایع موشکی می‌باشد. واکنشگرهای مورد نیاز برای سنتز این ترکیب در بازار موجود نیست، به همین دلیل مواد اولیه مورد نیاز (۲- متیل آزیریدین و ۳،۱- بنزن دی کربونیل کلرید) با خلوص بالا تهیه شد. ترکیب ۳،۱- بنزن دی کربونیل کلرید را که به صورت جامد زرد رنگ بود در حلال (کلروفرم یا دی کلرو متان) حل شد و به درون بالن افزوده شد و سپس ترکیب ۲- متیل آزیریدین را نیز در مقدار کمی حلال حل شد و توسط قیف افزاینده به آرامی به ظرف واکنش

شکل ۸ - طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  ترکیب HX-752.شکل ۷ - طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب HX-752.

و ترفتالوئیل کلرید سنتز شدند. سنتز پیش ماده‌های ایزو فتالوئیل کلرید و ترفتالوئیل کلرید به وسیله اندازه‌گیری نقطه ذوب و مقایسه آن با مقدار گزارش شده در مقاله‌ها تأیید شد. نقطه ذوب فتالوئیل کلریدهای یاد شده از اسید اولیه آن‌ها کم‌تر است.

در آزمایش اول، واکنش بدون حضور حلال انجام شد. در این حالت به محض افزوده شدن محلول سود (Acid acceptor) به ظرف واکنش یک رسوب خمیری تشکیل شد که تا چند ساعت به همان صورت باقی ماند. پس از جداسازی و شستشو، از رسوب به دست آمده نقطه ذوب گرفته شد و با توجه به نقطه ذوب بالای آن (دمای  $600^\circ\text{C}$  درجه سلسیوس) که نشان‌دهنده هیدرولیز فتالوئیل کلرید و تشکیل نمک دی سدیم آن بود، در آزمایش بعد، نخست فتالوئیل کلرید و پای پریدین در حلال دی کلرو متان حل شد و سپس محلول سود به آن افزوده شد که با به کارگیری حلال، مشکل پیشین دیده نشد. شایان یادآوری است که فرآورده در آب نامحلول است، بنابراین در هنگام شستشو مشکل انحلال فرآورده در آب دیده نمی‌شود و می‌توان فرآورده‌ای که به صورت رسوب است را چندین بار به وسیله آب مقطر شستشو داد.

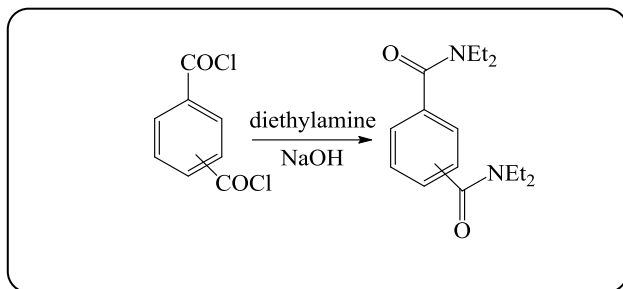
#### بررسی طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب ترفتالوئیل پای پریدین و ایزوفتالوئیل پای پریدین

نکته‌ای که در مورد طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب ترفتالوئیل پای پریدین و ایزوفتالوئیل پای پریدین وجود دارد این است که هیدروژن‌های مربوط به  $\text{CH}_2$  پای پریدین که نزدیک به نیتروژن هستند به صورت دوپیک جداگانه ظاهر می‌شوند که نشان می‌دهد رزونانس نیتروژن با گروه کربونیل و حلقه آروماتیک با گروه کربونیل باعث شده یکی از گروه‌های  $\text{CH}_2$  مجاور نیتروژن در اثر

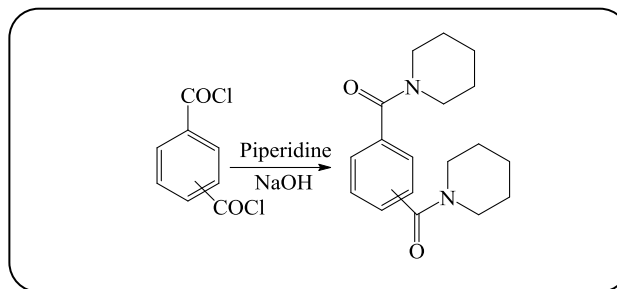
از هیدروژن‌های مربوط به  $\text{CH}_2$  در  $2/16\text{ppm}$  به صورت سه تایی و هیدروژن دیگر مربوط به  $\text{CH}_2$  نیز در ناحیه  $2/57\text{ppm} - 2/52$  به صورت چندتایی ظاهر می‌شوند که هر دو بخاطر شکافته شدن آن‌ها توسط هیدروژن‌های  $\alpha$  و  $\beta$  است. پیک دیده شده چندتایی در ناحیه  $2/62\text{ppm} - 2/58$  نیز مربوط به گروه  $\text{CH}$  حلقه است که توسط هیدروژن‌های گروه  $\text{CH}_3$  و  $\text{CH}_2$  مجاور شکافته شده است. هیدروژن‌های مربوط به ناحیه آروماتیک نیز به این صورت می‌باشند که هیدروژن مربوط به  $\text{CH}$  ما بین دو گروه کربونیل به صورت یکتایی در  $8/64\text{ppm}$  و دیگر هیدروژن‌های  $\text{CH}$  بر روی حلق بنزن به صورت سه تایی در  $7/53\text{ppm}$  و دو تایی در  $8/16\text{ppm}$  دیده شدند که تأیید کننده ساختار فرآورده هستند (شکل ۱۱). ترکیب HX-752 دارای طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  در حلال کلروفرم دوتره ( $\text{CDCl}_3$ ) به صورت نشان داده شده در شکل ۱۲ می‌باشد. پیک کربن مربوط به گروه  $\text{CH}_3$  در ناحیه  $17/7\text{ppm}$  و پیک کربن مربوط به  $\text{CH}_2$  حلقه در ناحیه  $32/2\text{ppm}$  و پیک کربن مربوط به  $\text{CH}$  حلقه در ناحیه  $34/7\text{ppm}$  دیده شد. پیام‌های متعلق به  $\text{CH}$  آروماتیک (حلقه بنزن) در بازه  $128 - 133\text{ppm}$  (۴ نوع کربن) و پیام مربوط به گروه کربونیل آمیدی در ناحیه  $178/3\text{ppm}$  مشاهده شد. در مجموع ۸ نوع کربن دیده شده که با ساختار تطابق کامل دارد و تأییدکننده فرآورده می‌باشد.

#### سنتر ترکیب‌های ایزوفتالوئیل و ترفتالوئیل پای پریدین

ترکیب بنزن دی کربونیل پای پریدین، به منظور تولید مشتق HX-752 سنتز شد که واکنش سنتز آن در شکل ۹ نشان داده شده است. در همین راستا ابتدا پیش ماده‌های ایزوفتالوئیل کلرید



شکل ۱۰- شمای سنتز ترکیب‌های ایزوفتالوئیل و ترفتالوئیل دی اتیل آمین.



شکل ۹- شمای سنتز ترکیب ایزوفتالوئیل و ترفتالوئیل پای پریدین.

هیدروژن‌های مربوط به  $\text{CH}_2$  دی اتیل آمین که نزدیک به نیتروژن هستند باید به صورت چند تایی در بازه  $3/26-3/56$  ppm ظاهر می‌شوند ولی وقتی دما بالاتر می‌رود انرژی لازم برای چرخش پیوند N-C فراهم شده و دو گروه  $\text{CH}_2$  موقعیت یکسانی نسبت به اکسیژن پیدا کرده و در اصل دو گروه جابه‌جایی یکسانی پیدا کرده و دستگاه NMR یک پیک را در ناحیه  $3/40$  ppm نشان می‌دهد و قادر به جداسازی این دو گروه متیل نسبت به یکدیگر نمی‌باشد.

#### بررسی طیف $^{13}\text{C}$ -NMR ترکیب تری پای پریدین فسفین اکسید

در طیف  $^{13}\text{C}$ -NMR ترکیب تری پای پریدین فسفین اکسید، کربن‌های مربوط به گروه‌های  $\text{CH}_2$  مجاور نیتروژن به صورت دو تایی (در اثر کاپلینگ با فسفر از نوع  $^2\text{J}_{\text{P-C}}$ ) در  $45/1$  ppm و کربن‌های شماره ۳ و ۵ حلقه نیز به صورت دوتایی (در اثر کاپلینگ با فسفر از نوع  $^3\text{J}_{\text{P-C}}$ ) در  $25/9$  -  $25/3$  و کربن شماره ۴ حلقه نیز به صورت دوتایی (در اثر کاپلینگ با فسفر از نوع  $^4\text{J}_{\text{P-C}}$ ) در  $24/2$  ppm ظاهر شدند که به خوبی ساختار فرآورده را تأیید می‌کنند.

#### نتیجه گیری

با توجه به اینکه روش به کار رفته در این پژوهش، برای تولید ۲- متیل آزیریدین، برخلاف روش ونکر، نیاز به خلاء در مرحله تولید ترکیب ۱- آمینو ۲- پروپیل هیدروژن سولفات ندارد، در نتیجه روش به کار رفته روش مناسب‌تری است و راندمان بالاتری دارد. ضمن این‌که در روش ونکر از سولفوریک اسید برای تهیه ۱- آمینو ۲- پروپیل هیدروژن سولفات استفاده شده است در حالی که در روش حاضر از کلروسولفوریک اسید استفاده شده که به مراتب فعال‌تر از سولفوریک اسید مورد استفاده در روش ونکر است و گروه هیدروکسی در آمینوآلکل را با سرعت بیش‌تر و به‌طور کامل‌تری

نزدیکی با حلقه آروماتیک، محیط شیمیایی متفاوتی را تجربه کند و بنابراین دو گروه  $\text{CH}_2$  مجاور نیتروژن پیک‌های جداگانه‌ای بدهند.

#### سنتز ایزوفتالوئیل و ترفتالوئیل دی اتیل آمین

به دلیل اینکه روش کار برای سنتز ترکیب‌های ایزوفتالوئیل و ترفتالوئیل دی اتیل آمین یکسان بوده است در این قسمت تنها به بررسی سنتز آن‌ها پرداخته. ترکیب ایزوفتالوئیل دی اتیل آمین به منظور تولید مشتقی همانند با HX-752 سنتز شد که واکنش سنتز آن در شکل ۱۰ نشان داده شده است. نخست دی اتیل آمین مصرفی به مقدار دو برابر محاسبه و استفاده شد تا نصف آن به عنوان جاذب پروتون (Acid acceptor)، اسید تولید شده در واکنش را جذب کند ولی این آزمایش به فرآورده نرسید. در آزمایش‌های بعدی از سود و پیریدین به عنوان باز استفاده شد که نتیجه‌های به‌دست آمده در جدول ۲ آمده است.

علت کاهش راندمان واکنش در استفاده از سود به جای پای پریدین را می‌توان این‌گونه توجیه کرد که در این حالت بخشی از ایزوفتالوئیل کلرید در مجاورت محلول سود هیدرولیز شده و نمک اسید ایجاد شده وارد فاز آبی می‌شود و از سوی دیگر مقداری از فرآورده‌ی ایزوفتالوئیل پای پریدین هم وارد فاز آبی می‌شود و هنگام استخراج و خالص سازی مقداری از فرآورده از دست می‌رود. در هنگام شستشو و دو فازی کردن بایستی از آب سرد استفاده شود و زمان شستشو کوتاه باشد تا راندمان فرآورده‌ی تولید شده کاهش نیابد.

#### بررسی ترمودینامیکی طیف $^1\text{H}$ -NMR ترکیب ایزوفتالوئیل دی اتیل آمین در دمای ۴۰ درجه سلسیوس

در طیف  $^1\text{H}$ -NMR ترکیب ایزوفتالوئیل دی اتیل آمین در حلال کلروفرم دوتره ( $\text{CDCl}_3$ ) در دمای ۴۰ درجه سلسیوس،



جدول ۲- نتیجه‌های استفاده از بازهای گوناگون برای سنتز بنزن دی کربونیل دی اتیل آمین.

ردیف	باز	راندمان	زمان واکنش
۱	دی اتیل آمین	-	۲۴ ساعت
۲	پریدین	۶۸٪	۲۴ ساعت
۳	سود	۴۹٪	۲۴ ساعت

برای تولید در مقیاس بالا مناسب هستند.

### قدردانی

نویسندگان از همکاری گروه شیمی دانشگاه امام حسین (ع)، در این کار پژوهشی تشکر می نمایند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶،۹،۲۲ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶،۱۱،۱۶

به حدواسط ۱- آمینو ۲- پروپیل هیدروژن سولفات تبدیل می‌کند تا سرانجام در محیط بازی آزیردین تولید کند. شایان ذکر است که راندمان سنتز آزیردین با استفاده از روش ونکر ۴۰ درصد و با استفاده از روش انجام شده در این پژوهش حدود ۵۱ درصد بوده است. ضمن این‌که افزایش راندمان سنتزی در آزیردین نقش مهمی در افزایش راندمان سنتزی عامل‌های پیوندی مانند HX-752 و MAPO از خود نشان می‌دهد. مشتق‌های سنتز شده نیز دارای راندمان‌های چشمگیر و بالایی می‌باشند و در صورت کاربردی شدن آن‌ها

### مراجع

- [1] Chaturvedi S., Dave P. N., Solid Propellants: AP/HTPB Composite Propellants, *Arab. J. Chem.* **12** (8): 2061-2068 (2019).
- [2] Hamilton R. S., Lund G. K., Hajik R. M., Solid Propellant Bonding Agents and Methods for Their Use, *US Patent*, 4,962,815, (2015).
- [3] Lin C., Non-Linear Viscoelastic Properties of TATB-Based Polymer Bonded Explosives Modified by a Neutral polymeric Bonding Agent, *RSC Adv.*, **5**(45): 35811–35820 (2015).
- [4] Hori K., Iwama A., Fukuda T., On the Adhesion between Hydroxy Terminated Polybutadiene Fuel-Binder and Ammonium Perchlorate. Performance of Bonding Agents, *Propellants, Explos, Pyrotech*, **10**: 176-180 (1985).
- [5] Hori K., Iwama A., Fukuda T., FTIR Spectroscopic Study on the Interaction Between Ammonium Perchlorate and Bonding Agents, *Propellants, Explos, Pyrotech*, **15**(3): 99-102 (1990).
- [6] Allen H. C., Composite Solid Propellant with Additive to Improve the Mechanical Properties There of, *US Patent*, 3,745,074, (1973).
- [7] Deng J., Wang X., Li G., Luo Y., Effect of Bonding Agent on the Mechanical Properties of GAP High-Energy Propellant, *Propellants Explos. Pyrotech*, **42**(4): 394–400 (2017).
- [8] Atkinson R.S., Rees C.W., Reactive Intermediates. Part VII. Oxidation of 3-Amino Benzoxazolin-2-one; Stereospecific Addition of the Amino-nitrene to Olefins, *J. Chem. Soc.*, **5**: 772-778 (1969).

- [9] Shustov G.V., Krutius O.N., Voznesensky V.N., Chervin I.I., Eremeev A.V., Krostyanovsky R.G., Polyak F.D., *Asymmetric Synthesis and Lactonization of 1-β-Hydroxyalkylaziridine-2-carboxylic Esters into 4-Oxa-1-azabicyclo[4.1.0]heptan-5-ones*, *Tetrahedron*, **46**: 6741-6752 (1990).
- [10] Garner P., Dogan O., Pillai S., *Auxiliary Mediated Synthesis of Aziridine-2-carboxylic Acid Derivatives*, *Tetrahedron Lett.*, **35**: 1653-1656 (1994).
- [11] Williams A.L., Johnston J.N., *The Brønsted Acid-catalyzed Direct Aza-Darzens Synthesis of N-Alkyl cis-Aziridines*, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**: 1612-1613 (2004).
- [12] Ochiai M., Kitagawa Y., *Reaction of Monocarbonyl Iodonium Ylides with Activated Imines: Stereoselective Synthesis of Trans and cis-α,β-Aziridino Ketones*, *Tetrahedron Lett.*, **39**: 5569-5570 (1998).
- [13] Brien C., *The Rearrangement of Ketoxime O-Sulfonates to Amino Ketones (The Neber Rearrangement)*, *Chem. Rev.*, **64**: 81-89 (1964).
- [14] Atkinson R.S., Coogan M.P., Lochrie I.S.T., *Desilylative Elimination of the Quinazolinone Ring from 1-(4-Oxoquinazolin-3-yl)-2-silylaziridines; Preparation of an N-H Aziridine in High Enantiomeric Excess by in situ Nucleophilic Addition to the Derived Azirine*, *J. Chem. Soc. Perk. T1*, **6**: 897-900 (1997).
- [15] Legters J., Thijs L., Zwanenburg B., *A Convenient Synthesis of Optically Active 1H-Aziridine-2-carboxylic acids (Esters)*, *Tetrahedron Lett.*, **30**: 4881-4884 (1989).
- [16] Serafin S. V., Zhang K., Aurelio L., Hughes A. B., Morton T. H., *Decomposition of Protonated Threonine, Its Stereoisomers, and Its Homologues in the Gas Phase: Evidence for Internal Backside Displacement*, *Org. Lett.*, **6**: 1561-1564 (2004).
- [17] Campbell K.N., Mckenna J.F., *The Action of Grignard Reagents on Oximes. I. the Action of Phenylmagnesium Bromide on Mixed Ketoximes*, *J. Org. Chem.*, **4**: 198-205 (1939).
- [18] Wenker H., *The Preparation of Ethylene Imine from Monoethanolamine*, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**: 2328-2328 (1935).
- [19] Roark D.N., Kusick B.C., Steuerle U., "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, (2005).
- [20] Ueshima M., Shimasaki Y., Ariyoshi K., Yano H., Tsuneki H., *New Vapor Phase Process for Synthesis of Ethylenimine by Catalytic Intramolecular Dehydration of Monoethanolamine*, *In Proc. of the 10th International Congress on Catalysis*, **32**: 2447-2450 (1992).
- [21] Stogryn E.L., Brois S.J., *A Related Reaction [2-(Aziridin-1-yl)alkenyl]triphenylphosphonium Bromides Was Reported*, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**(3): 605-609 (1967).
- [22] Hoch J., *Aziridine Synthesis*, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **31**: 198, 1865 (1934).

[۲۳] ابریشمی، فاطمه؛ ستر ۲-متیل آزیریدین با استفاده از نانوکاتالیزگرهای بر پایه SiO<sub>2</sub> از طریق فرآیند آب زدایی درون مولکولی در فاز گازی، نشریه علمی - پژوهشی مواد پیرانترژی، (۱) ۹: صفحه ۱۵ تا ۲۵ (۱۳۹۳).

- [24] Kotera K., Miyazaki S., [Stereochemistry of Aziridine Formation by Reduction of Oximes with Lithium Aluminum Hydride on Aralkyl Alkyl Ketoximes and Their Tosylates](#), *Tetrahedron Lett.*, **24**: 5677-5690 (1968).
- [25] Aparecida M., Kawamoto M.W., [Enantioselective Synthesis of Aziridin Using Asymmetric Transfer Hydrogenation as Bonding Agent for Rocket Solid Propelants](#), *Quim Nova*, **25**(6): 921-925 (2002).
- [26] Morimitso K. C., [Composition And Method of Jeting](#) , *US Patent*, 2014/0285594 (2014).