

NGHIÊN CỨU QUY TRÌNH TỔNG HỢP DIETHYLFERROCEN

Phạm Duy Nam¹, Vương Văn Trường^{1*}, Đỗ Thị Thùy Trang¹, Nguyễn Thị Quỳnh Chi²

¹Trung tâm Nhiệt đới Việt Nga

²Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự

Đến Tòa soạn 13-9-2013

Abstract

Diethyl ferrocene is an important additive used in producing missile fuel. It plays role as a combustive catalyst in fuel component, it can enhance combustive rate of fuel from 2 to 3 times when its content is used from 1.5 to 2.5 wt%. In this paper, we report some results in synthesizing diethyl ferrocene. Its structure was confirmed by IR, ¹H-, ¹³C-NMR and MS spectra. Its specifications were also investigated.

Keywords: Diethyl ferrocene, ethylcyclopentadiene.

1. MỞ ĐẦU

Diethylferrocen (DEF) là phụ gia quan trọng sử dụng trong nhiên liệu tên lửa, có vai trò làm xúc tác cháy cho nhiên liệu (làm tăng tốc độ cháy của nhiên liệu hỗn hợp từ 2 đến 3 lần khi pha vào trong thành phần của nhiên liệu từ 1,5 % đến 2,5 % khối lượng). Diethyl ferrocen và dẫn xuất còn được sử dụng làm phụ gia nhiên liệu (xăng và dầu diesel) có tác dụng làm tăng chỉ số octan và chống kích nổ, sử dụng thay thế cho trietyl chì để sản xuất xăng không chì. Sử dụng các hợp chất ferrocen làm phụ gia cho dầu diesel giúp giảm khí thải, tiết kiệm nhiên liệu, giảm đóng cặn vòi phun do đó giúp cải thiện điều kiện làm việc của động cơ.

Hiện nay, trên thế giới số lượng công trình công bố về quy trình tổng hợp diethyl ferrocen là không nhiều. Trong đó đáng kể nhất là sáng chế của tác giả Sergei Kolesnikov [11]. Trong công trình này tác giả Sergei Kolesnikov và cộng sự đã tổng hợp trực tiếp diethyl ferrocen từ monocyclopentadien với kali hydroxit và etyl bromua, sau đó cho phản ứng với muối sắt (II) clorua tetrahydrat. Tuy nhiên, quy trình có quy mô nhỏ 10 g sản phẩm/mẻ và trong công trình này tác giả không mô tả chi tiết các bước tiến hành, không thông báo độ tinh khiết của sản phẩm diethyl ferrocen thu được. Để chủ động về nguyên liệu diethyl ferrocen trong nghiên cứu sản xuất nhiên liệu tên lửa, chúng tôi đặt vấn đề xây dựng quy trình tổng hợp diethyl ferrocen đạt chất lượng ổn định dùng làm xúc tác cháy trong sản xuất nhiên liệu tên lửa.

2. THỰC NGHIỆM

Phổ IR đo trên máy Bruker ALPHA-T, Phổ

NMR ghi trên máy Bruker AC-500, Phổ MS đo trên máy LC-MSD-Trap-SL. Sắc đồ HPLC được đo trên máy Agilent 1200.

2.1. Nhiệt phân dicyclopentadien tạo monocyclopentadien

Đong 100 ml dicyclopentadien vào bình cầu 2 cổ dung tích 250 ml, lắp bộ dụng cụ cất phân đoạn, trong đó sản hàn ngưng và bình hứng được làm lạnh bằng nước đá. Tiến hành nhiệt phân ở nhiệt độ 160-170 °C, thu sản phẩm ở phân đoạn có nhiệt độ sôi 42-43 °C được 80 g monocyclopentadien. Hiệu suất 90,5 %.

2.2. Quy trình tổng hợp etyl cyclopentadien

Cho 20 gam natri kim loại đã được nghiên mịn trong 50 ml toluen vào bình cầu 1 lít 3 cổ, thêm 400 ml THF vào, bình phản ứng được làm lạnh bên ngoài bằng nước đá. Lắp phễu nhỏ giọt, phản ứng được khuấy bằng máy khuấy từ và trong môi trường trơ argon. Nhỏ giọt từ từ 80 ml cyclopentadien vào hỗn hợp với tốc độ sao cho nhiệt độ phản ứng không quá 10 °C. Kết thúc quá trình nhỏ giọt tiếp tục khuấy trong 2 giờ nữa. Sản phẩm là dung dịch muối natri cyclopentadienyl màu hồng, trong suốt.

Tiếp theo nhỏ từ từ 90 ml etyl bromua vào hỗn hợp trên, phản ứng được duy trì ở nhiệt độ 20 ± 5 °C. Kết thúc quá trình nhỏ giọt tiếp tục khuấy và duy trì phản ứng ở nhiệt độ trên thêm 3 giờ nữa. Lọc, loại bỏ chất rắn thu được dung dịch trong suốt. Dung dịch này là etylcyclopentadien trong THF được sử dụng cho phản ứng tiếp theo.

2.3. Tổng hợp dietyl ferrocen

Cho 70 gam KOH và 800 ml DMSO vào bình cầu 2 cổ dung tích 2 lít, lắp máy khuấy, phễu nhỏ giọt, đường khí trơ argon và làm lạnh bên ngoài bình phản ứng bằng nước đá. Nhỏ từ từ dung dịch etylcyclopentadien trong THF ở trên vào hỗn hợp. Màu của hỗn hợp chuyển từ màu hồng nhạt sang màu hồng tím, kết thúc quá trình nhỏ giọt tiếp tục khuấy thêm 2 giờ. Sau đó nhỏ giọt từ từ dung dịch gồm 78,0 g FeCl₂ khan trong 300 ml THF vào hỗn hợp, phản ứng tỏa nhiệt nhẹ, dung dịch chuyển từ màu hồng tím sang màu vàng cam. Sau khi nhỏ giọt xong tiếp tục khuấy thêm 1 giờ. Tiếp đó trung hòa hỗn hợp bằng dung dịch HCl 5% đến pH = 3, chiết 3 lần mỗi lần 100 ml ete dầu hỏa, gộp dịch chiết, rửa 3 lần mỗi lần 200 ml nước. Làm khô bằng Na₂SO₄ sau đó cất loại dung môi và cất sản phẩm ở 15-17 mmHg nhiệt độ 125-130 °C thu được sản phẩm dietylferrocen, khối lượng 73,2 g. Hiệu suất 49,9 %.

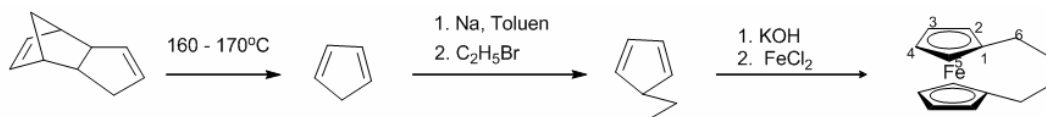
Phổ MS (m/z): M⁺ = 242,0.

Phổ ¹H-NMR (500 MHz, DMSO), δ_H (ppm): 1,12 (6H, t, J = 7,5, H₇); 2,30(4H, q, J = 7,5, H₆); 3,99 (8H, m, H_{2,3,4,5}).

Phổ ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO), δ_C (ppm): 14,68 (s, 2C, C₇); 21,54 (s, 2C, C₆); 67,24 (s, 4C, C_{2,3}); 67,61 (s, 4C, C_{3,4}); 90,3 (s, 2C, C₁).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Sản phẩm dietyl ferrocen chủ yếu được sử dụng cho mục đích quân sự nên có rất ít công trình công bố về quy trình tổng hợp hợp chất này. Chỉ có một bằng sáng chế của Liên bang Nga số 2096413 đề cập đến quy trình tổng hợp dietylferrocen. Trong công trình này tác giả Sergei Kolesnikov và cộng sự đã tổng hợp trực tiếp (phản ứng one-pot) dietylferrocen từ monocyclopentadien với kali hoặc natri hydroxit



Hình 1: Sơ đồ tổng hợp dietyl ferrocen

3.2. Quá trình tổng hợp etyl cyclopentadien

Thực chất của quy trình này là thực hiện liên tiếp 2 phản ứng, trước hết cho monocyclopentadien phản ứng với natri tạo thành muối natri monocyclopentadienua, sau đó cho etylbromua phản ứng với muối này sẽ thu được etylcyclopentadien. Etylcyclopentadien cũng dễ bị dime và polime hoá giống cyclopentadien do đó trong suốt quá trình phản ứng cần làm lạnh và sản phẩm sau phản ứng

và etyl bromua, sau đó cho phản ứng với muối sắt (II) clorua tetrahydrat trong môi trường nước. Phản ứng được thực hiện trong khí trơ argon. Sau khi phản ứng kết thúc, dùng dung môi *n*-pentan để chiết lấy sản phẩm dietylferrocen. Dịch chiết chứa dietylferrocen được cho qua cột chứa nhôm oxit (alumina), cất cách thủy loại dung môi sẽ thu được dietylferrocen. Hiệu suất khoảng 54 %.

Chúng tôi cũng đã tiến hành tổng hợp dietyl ferrocen theo sáng chế này và thu được “sản phẩm cuối cùng” với hiệu suất khoảng 50-60 %, tuy nhiên hàm lượng dietyl ferrocen trong “sản phẩm cuối cùng” chỉ khoảng 50 % (phân tích độ tinh khiết bằng sắc ký lỏng khối phổ). Trong thành phần “sản phẩm cuối cùng” luôn có mặt các dẫn xuất ferrocen khác và các sản phẩm polime hoá của cyclopentadien, etylcyclopentadien.

Kết hợp các tài liệu tham khảo và dựa vào kinh nghiệm chúng tôi đề xuất quy trình tổng hợp dietyl ferrocen gồm 3 giai đoạn theo sơ đồ phản ứng trình bày trên hình 1.

3.1. Quá trình nhiệt phân dicyclopentadien

Monocyclopentadien có thể thu được bằng cách thực hiện đồng thời phản ứng cracking nhiệt dicyclopentadien thành monome và cất thu sản phẩm này. Vì sản phẩm này dễ bị dime (ở nhiệt độ phòng 8 % cyclopentadien bị dime hoá trong 4 giờ và 50 % bị dime hoá trong 24 giờ), nên trong quá trình nhiệt phân bình hứng phải được làm lạnh bên ngoài bằng đá muối. Sản phẩm phải được sử dụng ngay hoặc bảo quản ở nhiệt độ thấp hơn -20 °C. Ngoài ra chúng tôi còn sử dụng một phương pháp nữa nhằm hạn chế sự dime hóa là pha loãng mono cyclopentadien trong THF và đồng thời bảo quản ở nhiệt độ thấp, sau đó sử dụng trực tiếp dung dịch này cho phản ứng tiếp theo.

phải được dùng ngay. Chúng tôi cũng đã nghiên cứu tìm điều kiện thích hợp cho phản ứng này. Phản ứng cho hiệu suất và độ chuyển hóa tốt nhất (kiểm tra bằng GC-MS) khi thực hiện với tỷ lệ mol cyclopentadien/Na/etyl bromua là 1/0,9/1,2. Thời gian thực hiện phản ứng điều chế muối natri cyclopentadienyl khoảng 2,5 giờ và ở nhiệt độ dưới 10 °C. Thời gian thực hiện phản ứng chuyển hóa muối thành etyl cyclopentadien là khoảng 3,5 giờ, ở nhiệt độ 20±5 °C.

3.3. Quá trình tổng hợp diethyl ferrocen

Phản ứng tổng hợp diethyl ferrocen được thực hiện trong dung môi DMSO, tác nhân KOH và sử dụng FeCl₂ khan, phản ứng thực hiện trong môi trường khí trơ argon. Việc thực hiện phản ứng trong môi trường khan đóng vai trò rất quan trọng, chúng tôi đã nghiên cứu ảnh hưởng của lượng nước trong dung dịch FeCl₂ đến hiệu suất của phản ứng cũng như độ tinh khiết của sản phẩm, kết quả được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1: Ảnh hưởng của nước đến hiệu suất phản ứng

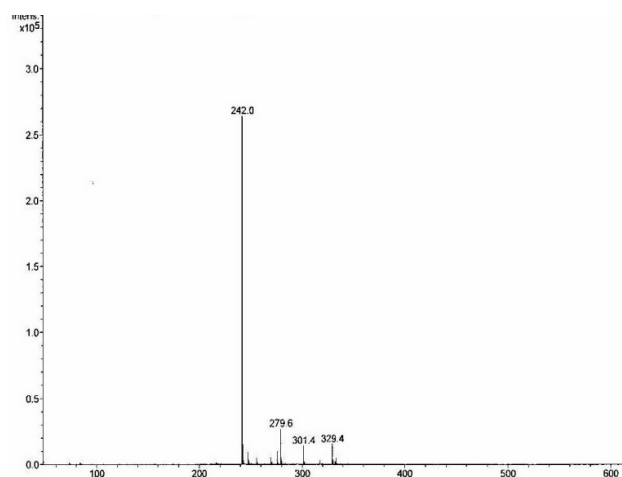
STT	Tác nhân	Hiệu suất, %
1	FeCl ₂ /200 ml nước	12,0
2	FeCl ₂ /100 ml nước	20,5
3	FeCl ₂ /THF khan	50,0

Từ kết quả trên chúng tôi nhận thấy rằng sử dụng FeCl₂/THF khan cho hiệu suất cao hơn hẳn so với sử dụng trong môi trường nước.

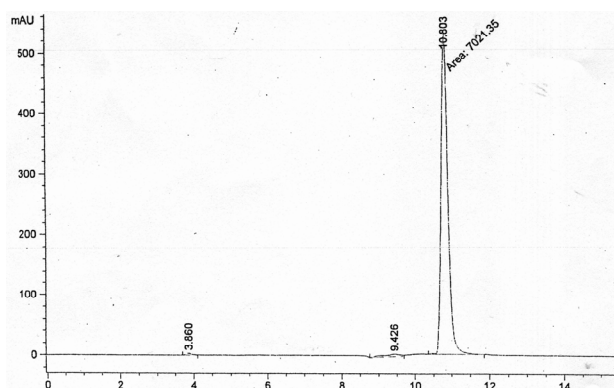
Trên phổ khối lượng xuất hiện pic ion phân tử 242 trùng với khối lượng phân tử của diethylferrocen. Các dữ liệu phổ ¹H và ¹³C-NMR cũng phù hợp tài liệu [9] về diethylferrocen, có một khác biệt nhỏ là trên phổ ¹H-NMR 4 nguyên tử hydro gồm 2 cặp tương đương (H₂, H₅) và (H₃, H₄) không tách thành hai pic triplet như [9] mà xuất hiện như một pic multiplet có thể là dung môi đo phổ khác nhau, tài liệu [9] đo trong C₆D₆. Các dữ liệu này chứng minh chất tổng hợp được là diethylferrocen.

Sản phẩm sau khi được xác định độ tinh khiết bằng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) với dung môi metanol, detector UV 210 nm

sắc ký đồ thu được (hình 3).



Hình 2: Phổ MS của diethylferrocen



Hình 3: Sắc đồ của diethylferrocen trên máy HPLC

Sắc ký đồ nhận thấy sản phẩm có độ tinh khiết cao (98,5 %). Chúng tôi cũng tiến hành kiểm tra một số chỉ tiêu của sản phẩm theo tiêu chuẩn TY 6-02-593-86. Kết quả thể hiện trên bảng 2.

Bảng 2: Các chỉ tiêu của sản phẩm theo TY 6-02-593-86

STT	Chỉ tiêu	Mức chất lượng cần đạt	Thực tế đạt được
1	Dạng ngoài	Chất lỏng nhớt màu nâu đỏ	Chất lỏng nhớt màu nâu đỏ
2	Chiết suất ở 20 °C	1,5785 ÷ 1,5810	1,5785
3	Tạp chất cơ học, %	≤ 0,05	Đạt
4	Hàm lượng sắt, %	22 ÷ 24	23,04
5	Ferrocen và các dẫn xuất alkyl, %	≤ 1,5	1,0
6	Hàm ẩm, %	≤ 0,05	Đạt
7	Điểm chớp cháy cốc hở, °C	125-140	136

Từ kết quả thu được nhận thấy sản phẩm đạt các chỉ tiêu chất lượng theo tiêu chuẩn TY 6-02-593-86.

4. KẾT LUẬN

Đã khảo sát xây dựng được quy trình tổng hợp diethylferrocen với hiệu suất 40 %, sản phẩm có độ tinh khiết cao (98,5 % ghi nhận bằng HPLC). Cấu trúc của diethylferrocen đã được khẳng định bằng các phương pháp phổ IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, và MS.

Sản phẩm cũng được kiểm tra và đạt các chỉ tiêu chất lượng theo tiêu chuẩn TY 6-02-593-86 tương đương với sản phẩm nhập ngoại.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Hans Cordes, Ludwigshafen (Rhine). *Production of ferrocen compounds*, US. Pat., 3217022 (1965).
2. Voll Barclay et al. *Synthesis of mono-substituted cyclopentadienes*, US. Pat., 7834228B1 (2010).
3. Kitada et al. *Process for producing cyclopentadiene or derivatives thereof and apparatus for the same, and process for producing metallocenes or derivatives thereof*. US. Pat., 0047120A1 (2001).
4. Sullivan et al. *Synthesis of bis (alkylcyclopentadienyl) metallocenes*, US. Pat., 6175027 B1 (2001).
5. William F. Arendale et al. *Solid propellant containing ferrocene plasticizer*, US. Pat., 4023994 (1977).
6. Grude et al. *Process for the production of cyclopentadiene from dicyclopentadiene*, US. Pat., 3719718 (1973).
7. John M. Birmingham. *Dicyclopentadiene cracking process*, US. Pat., 5877366 (1999).
8. Charles Eugene Staff et al. *Process for producing cyclopentadiene and its homologues*, US. Pat., 2453044 (1948).
9. Mikhail Meilikhov, *Functional materials based on porous coordination polymers: from host-guest chemistry to new properties*, Bochum, 28-29 (2011).
10. ПРОДУКТ ДАФ-2 (1,1'-ДИЭТИЛФЕРРОЦЕН), Технические условия, Ограничение ТУ 6-02-593-86.
11. Колесников С.И.; Махаев В. Д.; Борисов А.П.; Кильянов М.Ю.; Яблонский А.В.; Чеховская О.М.; Колесников И.М.; Кривченков В.А, *Способ получения ферроцена или его алкильных производных*, Патент РФ 2096413 (1997).
12. Калинин В.Н.; Мортиков Е.С.; Пономарев А.Б.; Хандожко В.Н.; Юрин В.П, *Способ получения ферроцена*, Патент РФ 2177949 (2002).
13. Трофимов В.Н. (RU); Пантух Б.И. (RU); Шульманас Сергеюс Владимирович (LT); Межеричкий А.М. (RU), *Способ получения ферроцена*, Патент РФ 2188826 (2002).

Liên hệ: Vương Văn Trường

Trung tâm Nhiệt đới Việt-Nga
Đường Nguyễn Văn Huyền, Cầu Giấy, Hà Nội
Email: vvtruong.ndvn@gmail.com
Điện thoại: 0989060004.