

NGHIÊN CỨU QUY TRÌNH TỔNG HỢP DIETYL FERROCEN

VƯƠNG VĂN TRƯỜNG, HÀ NGỌC THIÊN, ĐỖ THỊ THUỶ TRANG,
HOÀNG NHƯ KHA, DƯƠNG ĐỨC HOÀNG, PHẠM DUY NAM

1. MỞ ĐẦU

Diethyl ferrocen (DEF) hay 1,1'-DEF có tên khoa học là bis (ethyl xiclopentadienyl) iron, là chất lỏng nhớt màu nâu đỏ đậm, mùi campho mạnh, điểm sôi ở áp suất thường là 284°C, khối lượng riêng 1,18 g/ml ở 25°C và là chất bền nhiệt [3]. Ứng dụng quan trọng nhất của DEF là phụ gia sử dụng làm xúc tác cháy trong nhiên liệu tên lửa, nó có khả năng làm tăng tốc độ cháy đến 100%, vừa đóng vai trò như chất kết dính và hoá dẻo giúp cải thiện điều kiện công nghệ gia công [2, 6].

Do DEF chủ yếu được sử dụng cho mục đích quân sự, nên số lượng công trình công bố về quy trình tổng hợp DEF là không nhiều. Trong đó đáng kể nhất là sáng chế của tác giả Kolesnikov S. [7]. Trong công trình này tác giả và cộng sự đã tổng hợp trực tiếp DEF từ monoxyclopentadien (MCPD) theo một quy trình gồm hai bước, trước hết monoxyclopentadien được alkyl hóa bằng etyl bromua trong sự có mặt của KOH, sau đó sản phẩm được cho phản ứng với muối sắt (II) clorua tetrahydrat. Tuy nhiên, quy trình này có nhược điểm là sản phẩm DEF có độ tinh khiết chưa cao [1]. Cũng theo tài liệu [1], đã xây dựng được quy trình tổng hợp DEF từ chất đầu dioxyclopentadien (DCPD), đi qua ba giai đoạn bao gồm cracking DCPD để thu được MCPD, tổng hợp etyl xiclopentadien từ MCPD và giai đoạn chuyển hoá etyl xiclopentadien để thu được DEF. Sản phẩm DEF tổng hợp theo quy trình này đạt chất lượng TY 6-02-593-86. Tuy nhiên do chất trung gian etyl xiclopentadien là không bền dễ bị dime và polime hoá nên hiệu suất và chất lượng sản phẩm thường không ổn định, nhất là khi tổng hợp với lượng lớn đến 500 g/mẻ. Trong bài báo này đã giới thiệu một quy trình khác tổng hợp DEF khắc phục nhược điểm của quy trình trong [1].

2. THỰC NGHIỆM

Phổ IR đo trên máy FT-IR Impact-410, Phổ NMR ghi trên máy Bruker AC-500, Phổ MS đo trên máy LC-MSD-Trap-SL. Sắc ký khí được đo trên máy HP G1530A. Điểm chảy được đo trên máy BamStead Electrothermal BI 9100.

2.1. Nhiệt phân dioxyclopentadien (DCPD) để điều chế monoxyclopentadien (MCPD)

Đong 100 ml DCPD vào bình cầu 2 cổ dung tích 250 ml, lắp bộ dụng cụ cất phân đoạn có ổn nhiệt bằng nước nóng ở nhiệt độ 50°C, trong đó sinh hàn ngưng được làm lạnh bằng nước đá 0 ÷ 5°C. Bình hứng sản phẩm được làm lạnh bằng đá muối -10 ÷ -5°C. Tiến hành nhiệt phân ở nhiệt độ sôi của hỗn hợp, thu sản phẩm ở phân đoạn có nhiệt độ sôi 41 ÷ 42°C, sau thời gian khoảng 3 giờ nhiệt phân thu được 80 g MCPD, hiệu suất 90,0%.

Phổ MS (m/z): 66 (M^+)

Phổ $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6 , δ_{H} (ppm)): 2,96 (2H, m, H_1); 6,47 (2H, m, $\text{H}_{2,5}$); 6,56 (2H, m, $\text{H}_{3,4}$).

Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ (125MHz, DMSO- d_6 , δ_{C} (ppm)): 41,3 (1C, C_1), 132,1 (2C, $\text{C}_2 + \text{C}_5$), 133,2 (2C, $\text{C}_3 + \text{C}_4$).

2.2. Quy trình tổng hợp ferrocen

Cho 1300 ml dimethyl sulfoside (DMSO) vào bình cầu 3 cổ thể tích 4 lít, đặt trên bếp khuấy từ, lắp phễu nhỏ giọt (phễu cân bằng áp suất), đường khí trơ argon và nhiệt kế. Cho vào bình 80 g (1,21 mol) MCPD và 71 g KOH (1,21 mol) đã được hòa tan trong 80 ml H_2O , bật khuấy từ và duy trì phản ứng ở nhiệt độ $27 \pm 2^\circ\text{C}$ trong khoảng 60 phút. Sau đó nhỏ giọt từ từ dung dịch gồm 120 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,605 mol) trong 160 ml H_2O vào hỗn hợp, sao cho nhiệt độ phản ứng luôn duy trì trong khoảng $27 \pm 2^\circ\text{C}$, dung dịch chuyển dần từ dung dịch trong suốt màu đỏ đậm sang hỗn hợp màu vàng cam (màu kết tủa ferrocen). Sau khi nhỏ giọt xong tiếp tục khuấy và duy trì phản ứng ở nhiệt độ trên thêm 30 phút nữa. Trung hòa hỗn hợp bằng 800 ml dung dịch HCl 4% đến pH = 3. Lọc, rửa bằng nước, sấy khô ở nhiệt độ 75°C , thu được 96 g ferrocen. Hiệu suất 85,2%, sản phẩm có nhiệt độ nóng chảy $172 \div 173^\circ\text{C}$ (tài liệu tham khảo [5] nhiệt độ nóng chảy 172°C)

IR (KBr, ν (cm^{-1})): 3100 (C-H_{ar}), 1663 (C=O), 1634, 1452 (C=C); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6 , δ_{H} (ppm)): 3,33 (s, 10 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (125MHz, DMSO- d_6 , δ_{C} (ppm)): 67,7 (s, 10C).

2.3. Tổng hợp diacetyl ferrocen (DAF)

Lấy bình cầu 3 cổ thể tích 2 lít, lắp phễu nhỏ giọt, đường khí trơ argon và nhiệt kế, đặt trên bếp khuấy từ. Cho vào bình 183 g (1,376 mol) AlCl_3 khan và 400 ml CH_2Cl_2 , khuấy nhẹ. Nhỏ từ từ 61 ml (0,635 mol) anhydrit axetic. Sau đó nhỏ giọt từ từ dung dịch gồm 80 g (0,43 mol) ferrocen được hòa tan 400 ml CH_2Cl_2 vào. Sau khi kết thúc quá trình nhỏ giọt duy trì nhiệt độ phản ứng ở $32 \pm 2^\circ\text{C}$, tiến hành phản ứng được theo dõi bằng sắc ký bản mỏng (SKBM) trong hệ n -hexan/axeton tỷ lệ 3/1. Sau khi phản ứng kết thúc, cho hỗn hợp vào cốc chứa khoảng 0,5 kg nước đá, chiết lấy phần hữu cơ, rửa bằng dung dịch NaHCO_3 5% (50 ml x 3 lần) và bằng nước lạnh (100 ml x 3 lần). Cất loại dung môi CH_2Cl_2 bằng máy cất quay để thu được DAF thô.

DAF thô được hoà tan trong dung dịch hỗn hợp nước/axeton (tỷ lệ nước/axeton về thể tích 3/1) ở nhiệt độ 70°C . Lọc nóng, để DAF kết tinh ở nhiệt độ phòng trong bóng tối. Lọc, rửa bằng hỗn hợp dung môi nước/axeton. Sấy DAF ở nhiệt độ 75°C sau 5 giờ thu được 73 g DAF tinh khiết có nhiệt độ nóng chảy $123 \div 124^\circ\text{C}$ (tài liệu tham khảo [9] nhiệt độ nóng chảy $123 \div 124^\circ\text{C}$), hiệu suất 62,9% tính theo ferrocen.

IR (KBr, ν (cm^{-1})): 3086 (C-H_{ar}), 2930 (C-H_{ali}), 1658 (C=O), 1455 (C=C); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6 , δ_{H} (ppm)): 2,29 (s, 3H, H_7); 4,60 (s, 2H, $\text{H}_2 + \text{H}_5$); 4,80 (s, 2H, $\text{H}_3 + \text{H}_4$); $^{13}\text{C-NMR}$ (125MHz, DMSO- d_6 , δ_{C} (ppm)): 27,3 (C_7); 70,7 ($\text{C}_3 + \text{C}_4$); 73,4 ($\text{C}_2 + \text{C}_5$); 80,5 (C_1); 200,3 (C_6).

2.4. Tổng hợp diethyl ferrocen (DEF)

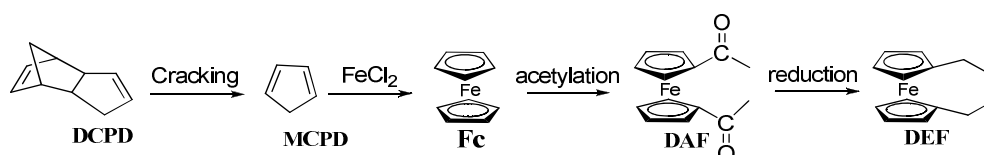
Đặt bình cầu 3 cổ thể tích 2 lít trên bếp khuấy từ. Cho vào bình 81g (0,3 mol) DAF và 1500 ml tetrahydrofuran (THF). Bật máy khuấy để DAF hòa tan hoàn toàn trong THF. Thêm vào dung dịch 91 g (2,4 mol) natri bohydrua và khuấy nhẹ. Tiếp theo thêm từ từ 80 g (0,6 mol) bột nhôm clorua khan bằng phễu thêm chất rắn chuyên dụng cho đến khi dung dịch bắt đầu chuyển sang màu vàng. Phản ứng được theo dõi bằng sắc ký bản mỏng trong hệ *n*-hexan/axeton tỷ lệ 3/1. Sau khi phản ứng kết thúc, trung hòa hỗn hợp phản ứng bằng dung dịch HCl 5% đến pH = 3, sau đó dung dịch được chiết với CH₂Cl₂ (100 ml x 3 lần). Dịch chiết CH₂Cl₂ được rửa bằng nước và làm khô bằng Na₂SO₄ khan, cất loại dung môi CH₂Cl₂ bằng máy cất quay thu được 73 g sản phẩm DEF thô.

Cho khoảng 100 g sản phẩm DEF thô từ quy trình trên vào bình cầu 2 cổ dung tích 250 ml, tiến hành cất thu sản phẩm ở nhiệt độ 125 ÷ 126°C và áp suất 7 mBar thu được 55,4 g DEF tinh khiết, hiệu suất 76,3%.

IR (KBr, ν (cm⁻¹)): 3095 (C-H_{ar}), 2967, 2875 (C-H_{ali}), 1634, 1452 (C=C), **MS**(*m/z*): M⁺ = 242,0. **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}), **¹³C-NMR** (125MHz, DMSO), δ_C (ppm): 14,68 (s, 2C, C₇); 21,54(s, 2C, C₆); 67,24 (s, 4C, C_{2,5}); 67,61 (s, 4C, C_{3,4}); 90,3 (s, 2C, C₁).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Do DEF chủ yếu được sử dụng cho mục đích quân sự nên số lượng công trình công bố về quy trình tổng hợp hợp chất này là không nhiều. Kết hợp các tài liệu tham khảo, tác giả đã đề xuất quy trình tổng hợp DEF gồm 4 giai đoạn theo sơ đồ phản ứng sau:



Hình 1. Sơ đồ tổng hợp diethyl ferrocen

3.1. Quá trình nhiệt phân dioxycyclopentadien (DCPD)

Monoxycyclopentadien (MCPD) có thể thu được bằng cách thực hiện đồng thời phản ứng cracking nhiệt DCPD thành monome và cất thu sản phẩm này. Vì sản phẩm này dễ bị dimer (ở nhiệt độ phòng 8% xiclopentadien bị dimer hoá sau 4 giờ và 50% bị dimer hoá sau 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. Đã nghiên cứu một số điều kiện bảo quản MCPD, kết quả được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Kết quả bảo quản MCPD ở một số điều kiện

TT	Nhiệt độ bảo quản (°C)	Thời gian (giờ)	% dime trong sản phẩm
1	< -10 (ngăn đá)	24	9,6
2	< +10 (ngăn mát)	24	30,0
3	Nhiệt độ thường	12	44,3
4	Trong dung môi <i>iso</i> -octan nồng độ 20% về thể tích và ở nhiệt độ < +10	24	0,81
5	Trong dung môi etyl axetat nồng độ 20% về thể tích và ở nhiệt độ < +10	24	0,79
6	Trong dung môi <i>n</i> -hexan nồng độ 20% về thể tích và ở nhiệt độ < +10	24	0,84

Từ kết quả trên cho thấy việc bảo quản MCPD là không khả thi ngay cả ở nhiệt độ dưới -10°C, điều này đã được các tài liệu tham khảo khẳng định, ví dụ [4] khuyến cáo MCPD mới cracking phải được sử dụng trong vòng 2 ÷ 3 giờ hoặc phải bảo quản ở nhiệt độ -78°C. Bảo quản bằng cách pha loãng trong dung môi ở nhiệt độ dưới 10°C kết quả tốt hơn, tuy nhiên nó cũng gây khó khăn cho phản ứng tiếp theo (chuyển hoá MCPD thành ferrocen) và tốn kém. Do đó, để đảm bảo MCPD không bị dime hoá trong quá trình bảo quản, sẽ tiến hành chuyển hoá MCPD thành ferrocen ngay sau công đoạn cracking DCPD.

3.2. Tổng hợp ferrocen

Thực chất quá trình tổng hợp ferrocen từ MCPD xảy ra theo hai giai đoạn, giai đoạn đầu là phản ứng thuận nghịch tạo muối kali xiclopentadienua, giai đoạn tiếp theo là tạo thành ferrocen khi muối này phản ứng với FeCl₂. Trong đó giai đoạn đầu là giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng, chất đầu MCPD cũng rất dễ bị polime hoá nếu phản ứng thực hiện ở nhiệt độ cao và trong thời gian dài. Đã tiến hành khảo sát thời gian và nhiệt độ đối với giai đoạn này, kết quả được trình bày trong bảng 2 và bảng 3 dưới đây.

Bảng 2. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến hiệu suất thu ferrocen

TT	Nhiệt độ phản ứng (°C)	Thời gian phản ứng (phút)	Sản phẩm ferrocen (g)	Hiệu suất (%)
1	17 ± 2	60	81	74,6
2	22 ± 2	60	88	82,1
3	27 ± 2	60	96	85,2
4	32 ± 2	60	88	79,0

Bảng 3. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu suất thu ferrocen

TT	Nhiệt độ phản ứng (°C)	Thời gian phản ứng (phút)	Hiệu suất (%)
1	27 ± 2	30	78,5
2	27 ± 2	60	85,2
3	27 ± 2	90	85,0
4	27 ± 2	120	83,0

Kết quả ở bảng 2 và bảng 3 cho thấy khi thực hiện phản ứng ở nhiệt độ $27 \pm 2^\circ\text{C}$ và thời gian 60 phút sẽ cho hiệu suất tốt nhất.

3.3. Tổng hợp diaxetyl ferrocen (DAF) từ ferrocen

Trong quy trình tổng hợp DAF [9], tác giả Nhesmayanov A.N. đã sử dụng chất xúc tác là AlCl_3 khan, tác nhân axetyl hoá là axetyl clorua (CH_3COCl), đây là tác nhân dễ hút ẩm để chuyển hoá thành axit axetic, axit clohydric nên trước khi sử dụng thường phải tinh chế với tributylamine, sau đó cất thu axetyl clorua tinh khiết. Vì vậy tác giả đã chọn tác nhân axetyl hóa là anhydrid axetic, chất xúc tác được lựa chọn là nhôm clorua khan. Phản ứng được tiến hành ở $32 \pm 2^\circ\text{C}$, và tiến trình phản ứng kiểm soát bằng SKBM. Tỷ lệ mol các chất tham gia phản ứng và xúc tác thích hợp cho phản ứng này là ferrocen:anhydrid axetic: AlCl_3 bằng 1:1,5:3,2.

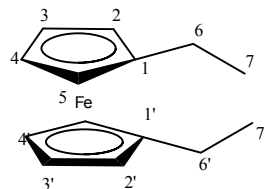
3.4. Khử hoá diaxetyl ferrocen (DAF) thành dietyl ferrocen (DEF)

DEF được tổng hợp từ DAF bằng cách khử hóa nhóm xeton thành nhóm $-\text{CH}_2$. Theo [10, 11, 12] thì phương pháp thông dụng nhất là sử dụng khí H_2 với xúc tác Ni-Raney và phản ứng thực hiện trong điều kiện áp suất cao $60 \div 80 \text{ atm}$. Tuy nhiên, hiện nay các phòng thí nghiệm trong nước chưa đáp ứng được các điều kiện này.

Cũng theo các tài liệu [11, 12], DEF có thể được tổng hợp bằng cách khử hóa DAF trong môi trường dung môi hữu cơ, dung môi được sử dụng là dimethoxyethan ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$) khan với tác nhân khử là NaBH_4 và xúc tác là AlCl_3 khan. Hai yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất và độ chọn lọc của phản ứng là tỷ lệ mol của NaBH_4 với chất đầu DAF và lượng xúc tác AlCl_3 khan được sử dụng. Theo tài liệu [10], tác giả Nhesmayanov A.N. đã dùng tỷ lệ mol NaBH_4/DAF là 8/1 để thu được DEF với hiệu suất 92%. Trong nghiên cứu này, đã sử dụng dung môi thông dụng và rẻ hơn là tetrahydrofuran (THF) để thay cho dung môi dimethoxyethan.

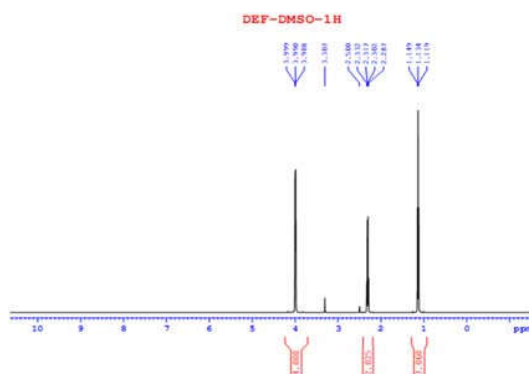
Đã tiến hành khảo sát tỷ lệ tác nhân NaBH_4 và xúc tác AlCl_3 khan ảnh hưởng đến hiệu suất phản ứng, sử dụng SKBM với hệ dung môi *n*-hexan/axeton tỷ lệ 3/1 để theo dõi tiến trình phản ứng. Kết quả cho thấy tỷ lệ mol các chất tham gia phản ứng $n_{\text{DAF}}/n_{\text{NaBH}_4}/n_{\text{AlCl}_3}$ là 1/8/2 là thích hợp nhất để thực hiện phản ứng khử hoá DAF.

Để thu được sản phẩm DEF tinh khiết đạt chất lượng TY 6-02-593-86 [8], sản phẩm DEF thô sau khi cất loại dung môi phải được tinh chế. Tác giả Phorost và cộng sự [10] đã tinh chế DEF bằng chưng cất DEF thô ở nhiệt độ 125°C và áp suất 5 mmHg, sản phẩm thu được có khối lượng riêng 1,18 g/ml, chiết suất $1,5800 \div 1,5805$ và có độ tinh khiết > 99,9% theo sắc ký khí. Tác giả cũng sử dụng chưng cất trên để tinh chế sản phẩm.

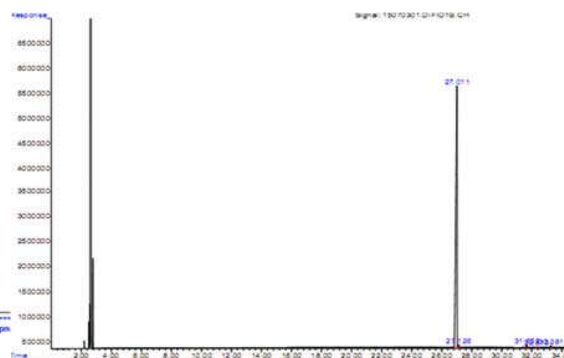


Hình 2. Công thức cấu tạo của DEF

Sản phẩm DEF đã được khẳng định cấu trúc bằng các phương pháp phổ IR, NMR, MS và độ tinh khiết đạt trên 98,5% theo sắc ký khí (hình 3, 4).



Hình 3. Phổ ^1H -NMR của DEF



Hình 4. Sắc đồ sắc ký khí mẫu DEF

Sản phẩm đã được phân tích và đạt các yêu cầu của TY 6-02-593-86, kết quả được trình bày ở bảng 4 dưới đây.

Bảng 4. Kết quả phân tích chất lượng sản phẩm

TT	Chỉ tiêu	Mức chất lượng cần đạt theo TY 6-02-593-86	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	$1,5785 \div 1,5810$	1,5789
3	Tạp chất cơ học, %	$\leq 0,05$	0,001
4	Hàm lượng sắt, %	$22 \div 24$	23,04
5	Ferrocen và các dẫn xuất alkyl, %	$\leq 1,5$	0,39
6	Hàm ẩm, %	$\leq 0,05$	0,0092
7	Điểm chớp cháy cốc hở, °C	$125 \div 140$	135

4. KẾT LUẬN

Đã xây dựng được quy trình tổng hợp và tinh chế DEF quy mô phòng thí nghiệm (50 g/mẻ), đi qua 4 giai đoạn với hiệu suất toàn bộ quy trình tổng hợp và tinh chế đạt 36,2%. Cấu trúc sản phẩm DEF và các chất trung gian đã được khẳng định bằng các phương pháp phổ hiện đại như IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS và độ tinh khiết của sản phẩm được xác định bằng phương pháp sắc ký khí (GC-MS). Sản phẩm DEF cũng đã được kiểm tra và đạt yêu cầu chất lượng theo tiêu chuẩn TY6-02-593-86.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Phạm Duy Nam, Vương Văn Trường, Đỗ Thị Thùy Trang, *Nghiên cứu quy trình tổng hợp diethylferrocen*, Tạp chí Hóa học, 2014, **52**(3):273-276.
2. Gore G. M. et al., *Evaluation of ferrocene derivatives as burn rate modifiers in AP/HTPB-based composite propellants*, Defense science journal, april 1999, **49**(2):151-158.
3. Sinditskii V. P. et al., *Mechanisms of combustion catalysis by ferrocene derivatives, I. Combustion of ammonium perchlorate and ferrocene*, Combustion, Explosion and Shock Waves, 2014, **50**(1):51-59.
4. William L. Jolly et al., *Process for producing derivatives weaky of acidic chemical compound*, USP 3535355/1970.
5. Preparation of xiclopentadienyl sodium, USP 2848506/1958.
6. Черный А. Н., *Исследование катализа горения топлива на основе перхлората аммония с большим избытком горючего*, Успехи в химии и химической технологии, 2012, **26**(13):60-64.
7. 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, 1997, 2096413.
8. Ограничение ТУ 6-02-593-86: *Продукт даф-2 (1, 1'-диэтилферроцен)*, Технические условия.
9. Способ получения 1,1-диасетилферроценов, Патент СССР №:201428/1967.
10. Способ получения 1,1-диэтилферроцена, Патент СССР №:317658/1971.
11. Способ получения алкилферроценов, Патент СССР №:555114/1977.
12. Способ получения алкилферроценов, Патент СССР №:539894/1977.

SUMMARY

A STUDY ON SYNTHESIS PROCESS OF DIETHYL FERROCENE

Diethyl ferrocene is an important additive used in solid missile fuel. It is not only an excellent catalyst, but also a good binder and plasticizer in producing solid missile fuel. This paper presents some results in synthesizing diethyl ferrocene. Its structure and purity were confirmed by IR, ^1H -, ^{13}C -NMR, MS spectra and GC-MS. Its quality was tested and met all requirements of the standard TY 6-02-593-86.

Từ khóa: Diethyl ferrocene, diacethyl ferrocene, ferrocene.

Nhận bài ngày 26 tháng 7 năm 2015

Hoàn thiện ngày 10 tháng 8 năm 2015

Viện Độ bền nhiệt đới, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga