

УДК 547.665.678.742

СИНТЕЗ АЛКИЛПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА

А.С.Джафаров¹, Г.А.Мамедалиев², А.М.Алиев³, Т.Т.Ибрагимов¹, Н.М.Алиева²¹Азербайджанский институт стандартов²Научно-исследовательский и производственный центр ААО "Олефин"³Институт химических проблем им. М.Ф.Нагиева Национальной АН Азербайджана

dzhafarov-asif@mail.ru

Поступила в редакцию 12.05.2013

Проведен анализ существующего полупромышленного способа производства диэтилферроцена (ДАФ-2), выяснены отрицательные стороны его синтеза и предложены новые способы получения ДАФ-2 и других алкилпроизводных ферроцена.

Ключевые слова: амид натрия, циклопентадиен, аммиакат железа, ферроцен, гексан, смесевые твердоракетные топлива, диэтилферроцен, пилотная установка.

Со времени открытия ферроцена в 1951 г. Т. Кили и П. Посоном проведены сотни работ по определению класса органической химии систем этого соединения. Ферроцену приписан ароматический характер с тех пор, как Вудвордом и соавторами было осуществлено ацилирование ферроцена по Фриделю–Крафтсу [1, 2].

Исследования ферроцена и его производных в СССР начаты в 1954 г. в МГУ им. М.В.Ломоносова, Институте элементоорганических соединений (ИНЭОС) АН СССР. Огромная заслуга в этих работах принадлежит академику А.Н.Несмеянову и его школе.

Алкилпроизводные ферроцена, в частности, 1,1'-диэтил-, 1,1'-дипропил- и 1,1'-дибутилферроцен являются катализаторами горения смесевых твердых топлив (СТТ), применяемых в ракетных установках оперативно-тактического и стратегического назначения. Преимуществом их перед твердыми катализаторами СТТ является возможность более равномерного диспергирования в топливной массе, а также введения больших его количеств без ухудшения реологических и теплотворных свойств СТТ, что обеспечивает высокие уровни скорости горения.

Академиком А.Н.Несмеяновым и Н.С.Кочетковой впервые была осуществлена реакция алкилирования ферроцена галогенными алкилами или олефинами в присутствии безводного хлористого алюминия по Фриделю–Крафтсу. При этом общий выход продуктов алкилирования (моно-, ди- и полизамещенных ферроцена) не превышал 30%. Причем выход моноэтилферроцена составлял 4%, 1,1'-диэтилферроцена (ДАФ-2) – 3.5%, смеси всех изомеров диэтилферроцена – 6.5% от теоретического [3].

Синтез алкилпроизводных ферроцена в принципе возможен с использованием замещенных циклопентадиенов, но ввиду малой доступности и невозможности его хранения (по причине димеризации) алкилпроизводные ферроцена, за небольшим исключением, получают из самого ферроцена. Известен способ получения алкилферроценов восстановлением кетонов ферроценового ряда. В частности, получены этил- и диэтилферроцены гидрированием ацетил- и диацетилферроценов над катализатором – никелем Ренея в эфире при 200–260⁰С и давлении 22 МПа в течение 8 ч. Выход этил- и диэтилферроцена составлял соответственно 67 и 40–50% от теоретического [4].

Недостатками указанных способов синтеза алкилферроценов являются малый выход целевых продуктов, высокие расходные коэффициенты сырья, многостадийность, использование дефицитных реагентов и проведение синтеза на самом ферроцене. Ферроцен в настоящее время вырабатывается опытными партиями в ограниченном масштабе для специального назначения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез алкилпроизводных ферроцена, в частности ДАФ-2, по технологии, разработанной ИНЭОС АН СССР, действующей еще с 1967 года на Редкинском опытном заводе (РОЗ), базируется на алкилировании самого ферроцена и характеризуется низким выходом (не более 50% в расчете на исходный ферроцен) целевых продуктов. Кроме того, синтез диацетил- и диэтилферроцена этим способом является многостадийным, требует сложное технологическое оборудование и дорогостоящие реагенты, что делает процесс неэкономичным и не обеспечивает постоянно возрастающую потребность в целевых продуктах. Поэтому стоимость ДАФ-2 высока.

В связи с вышеизложенным проведение научно-исследовательской работы по разработке новых способов синтеза алкилпроизводных ферроцена из доступного сырья экономичным методом и по простой технологии приобретает особую актуальность.

В результате проведенных в Аз.Гос.НИИ "Олефин" совместно с Московским Технологическим Институтом Мясной и Молочной Промышленности (МТИ ММП), Военной Инженерной Академией (ВИА) им. Ф.Э.Дзержинского и Белорусским Технологическим Институтом (БТИ) им. С.М.Кирова поисковых работ была установлена возможность синтеза ферроцена и его алкилпроизводных, в частности 1,1'-диэтилферроцена (ДАФ-2), через этилзамещенный цикlopentadiен (ЦПД) с общим выходом целевых продуктов в 65–70%.

Сущность этого способа заключается в том, что низшие алкилпроизводные ферроцена получают взаимодействием ЦПД, безводного хлористого железа, галогенного алкила в присутствии амида щелочного металла (Na) и аммиака в среде органического растворителя (гексана). В процессе синтеза все реагенты вводятся в реакцию одновременно при (минус 20–минус 25)⁰С с последующей последовательной обработкой реакционной массы жидким аммиаком при (минус 28–минус 33)⁰С, гексаном и упариванием аммиака при 5–15⁰С. Выход целевых продуктов (алкилпроизводных ферроцена) составил 66–75% от теоретического [5, 6].

Опытные образцы ДАФ-2, синтезированные нами на лабораторной установке в реакторе объемом 3 л, были отправлены в специализированные предприятия, где после комплексных испытаний получили положительные оценки по составу и физико-химическим свойствам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Опытные образцы полученных алкилпроизводных ферроцена, синтезированных на укрупненной пилотной установке с объемом реактора в 20 л и аналитическое исследование реакционной массы показали, что главной причиной сравнительно низкого выхода целевых продуктов, полученных нами способами, описанными в работах [5, 6], является использование на протяжении всего синтеза в качестве реакционной среды жидкого аммиака. Наличие последнего в реакционной зоне вызывает побочные реакции, что значительно снижает селективность процесса. Аммиак взаимодействует с алкилгалогенами, образуя алкиламины и их комплексные соли. Кроме того, за счет экзотермических побочных реакций температура в реакционной зоне повышается, что вызывает димеризацию, содимеризацию и полимеризацию цикlopentadiе-на и его производных. Аммиак также вступает в бурную реакцию с безводным хлористым железом, значительно затрудняя подачу последнего в реактор. Кроме того, при этом выделяется большое количество тепла, что требует дополнительных холодильников-конденсаторов для съема тепла и конденсации аммиака.

Присутствие жидкого аммиака в реакционной зоне обусловлено необходимостью применения в качестве катализатора металлизации амида натрия в аммиаке. Избавиться от жидкого аммиака в предложенном способе синтеза ДАФ-2 можно было бы исполь-

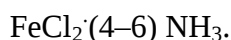
зованием амида натрия в твердом состоянии. Однако в промышленности из-за склонности последнего быстро поглощать влагу из окружающей среды, взрывоопасности, трудности хранения и транспортировки твердый амид натрия не производится. Поэтому его приготавливают в среде жидкого аммиака и используют непосредственно при синтезе.

Для частичного предотвращения образования побочных продуктов при использовании жидкого аммиака в качестве инициатора для активации амида натрия нами были разработаны способы получения амидов щелочных металлов в виде суспензии, отличающиеся тем, что с целью повышения активности продукта вместо жидкого аммиака в качестве углеводородного растворителя использовали тетрагидрофуран [7, 8].

С применением суспензии амида натрия в углеводородном растворителе были разработаны способы синтеза ферроцена и низших алкилпроизводных ферроцена с выходом целевых продуктов: по ферроцену 80–85%, а по алкилпроизводным ферроцена – 70–75% [9, 10].

С целью упрощения технологического процесса и обеспечения его безопасности, сокращения продолжительности синтеза и увеличения выхода целевых продуктов мы сочли целесообразным вместо безводного хлористого железа использовать предварительно приготовленный аммиакат галоидного железа. Это позволяет аммиакат хлористого железа и амид натрия в суспензии в углеводородном растворителе, ЦПД и галогеналкил вводить в реакцию при (минус 10–минус 15)⁰С.

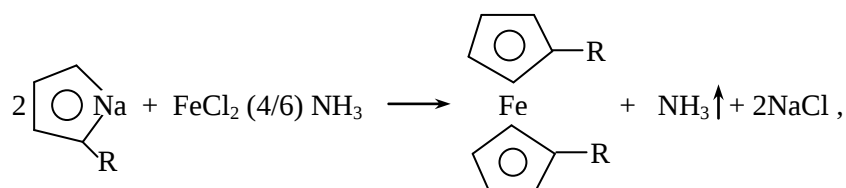
Для получения аммиаката галоидного железа в одном из реакторов установки готовили суспензию хлористого железа в растворителе (гексане), затем, охлаждая реактор до (минус 20–минус 25)⁰С, дозировали на эту смесь заданное количество жидкого аммиака. При этом происходит бурное поглощение аммиака хлористым железом и образуются аммиакаты железа типа:



После упаривания оставшегося аммиака насыпной вес суспензии аммиаката железа в гексане в 4–5 раз понижается, она, находясь во взвешенном состоянии в гексане, становится более транспортабельной. Полученный таким образом аммиакат железа легко дозируется; при этом в реакционной зоне по сравнению со случаем использования безводного хлористого железа выделяется в 10–15 раз меньше тепла. Кроме этого, предварительная обработка аммиаком хлористого железа дает возможность подавать реакционную массу после стадии металлизации этилциклопентадиена амидом натрия на аммиакат железа.

Использование аммиаката железа в среде растворителя взамен безводного хлористого железа позволяет также готовить его заблаговременно и применять в качестве полупродукта в процессе. При этом удастся подавать в реакционную зону металлизированный алкилциклопентадиен, дозируя его не на аммиакат железа, а на суспензию аммиаката железа. Получение аммиаката железа в среде углеводородного растворителя (гексан) предотвращает окисление двухвалентного железа до трехвалентного, с одной стороны, с другой, позволяет полностью удалить избыток аммиака и сохранить в реакционной зоне реакционноспособный аммиакат железа.

Реакция присоединения железа к замещенному ЦПД в случае использования аммиаката железа протекает по схеме:



где R – алкильные (этил-, пропил-, бутил-) или аллильные группы.

В результате проведенных научно-исследовательских и опытных работ нами были разработаны новые способы получения ферроцена и его низших алкилпроизводных, позволяющие синтезировать целевые продукты с высокими выходами (85–90%) практически в одном реакторе в течение 4–6 ч [11, 12].

На совещании, проведенном в Аз.Гос.НИИ "Олефин" в присутствии представителей всех заинтересованных спецпредприятий, включая потребителей и авторов способа синтеза ДАФ-2, осуществляемого на РОЗ, было принято окончательное решение по выбору способа синтеза ДАФ-2 в пользу Аз.Гос.НИИ "Олефин".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kealy T.J., Pauson P.L. // Nature. 1951. V. 168. P. 1039–1042.
2. Woodward R.B., Rosenblum M., Whiting M.C. // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. No 13. P. 3458–3459.
3. Несмеянов А.Н., Кочеткова Н.С. // Докл. АН СССР. 1956. Т. 109. С. 534–537; 1957. Т. 114. С. 800–803; 1957. Т. 117. С. 92–95.
4. Несмеянов А.Н. Ферроцен и родственные соединения. М.: Наука, 1982. 286 с.
5. А.с. 96336 СССР. 1976.
6. А.с. 104790 СССР. 1976.
7. А.с. 165664 СССР. 1981.
8. А.с. 147493 СССР. 1980.
9. А.с. 147494 СССР. 1980.
10. Pat. I. 2009 0032 Az.R.
11. Pat. I. 2009 0033 Az.R.

FERROSENİN ALKİL TÖRƏMƏLƏRİNİN SİNTEZİ

A.S.Cəfərov, H.Ə.Məmmədəliyev, A.M.Əliyev, T.T.İbrəhimov, N.M.Əliyeva

Məlum üsulla yarımsənaye miqyasında istehsal edilən diallilferrosen (DAF-2) məhsulunun sintezi üsulu analiz edilərək mənfə cəhətləri araşdırılmış və DAF-2-nin və digər alkilferrosenlərin yeni sintez üsulları təklif olunmuşdur.

Açar sözlər: *sodium amid, tsiklopentadien, dəmir ammiakası, ferrosen, heksan, qarışıq bərk raket yanacaqları, dietilferrosen, pilot qurqusu.*

SYNTHESIS OF ALKYL DERIVATIVES OF FERROCENE

A.S.Jafarov, H.A.Mamedaliyev, A.M.Aliyev, T.T.Ibragimov, N.M.Aliyeva

An analysis has been made of existing semi-industrial way of production of diethyl-ferrocene (DAF-2), the negative sides of its synthesis have been made clear and the new ways of receiving DAF-2 and other alkyl derivatives of ferrosene are suggested.

Keywords: *sodium amide, cyclopentadiene, ferrous ammine, ferrosene, hexane, solid rocket fuels, diethyl-ferrocene, pilot facility.*