

EKOLOGIZACIJA PROIZVODNJE 1,3-DIFEROCENIL-1-BUTENA KAO KATALIZATORA U PROCESIRANJU KOMPOZITNIH RAKETNIH GORIVA

Dr sc. Suad Obradović, e-mail: obradovicsuad@gmail.com

Dr sc. Krsto Mijanovic, e-mail: krsto.mijanovic@unmo.ba

Internacionalni univerzitet Travnik u Travniku

Pregledni članak

Sažetak: Za postizanje većih brzina kod kompozitnih raketnih goriva važna je primjena 1,3-diferocenil-1-buten kao katalizatora. Laboratorijska sinteza ovog katalizatora je vrlo složen i zahtjevan postupak koji se izvodi u anhidrovanim rastvaračima. Zbog toga se ovakva sinteza teško može prilagoditi radu sa većim količinama hemikalija. U radu su pokazana značajna poboljšanja, ka ekologizaciji, cijelokupnog postupka sinteze, naročito postupka redukcije i kondenzacije u procesiranju kompozitnih goriva. Zamijenjen je litijumaluminijumhidrid kao redukciono sredstvo natrijumborhidridom i reakcija se nije morala izvoditi u anhidrovanim uslovima. U reakciji kondenzacije značajno su smanjene količine agenasa i rastvarača. Ova poboljšanja su omogućila realizaciju polindustrijske proizvodnje 1,3-diferocenil-1-butena u većim količinama.

Ključne riječi: ferocen, kondenzacija, katalizator, kompozitna raketna goriva, rastvarači, natrijumborhidrid, 1,3-diferocenil-1-buten.

ECOLOGIZATION OF 1,3-DIFEROCENYL-1-BUTENE PRODUCTION AS A CATALYST IN THE PROCESSING OF COMPOSITE ROCKET FUELS

Abstract: For achieving higher speeds for composite rocket fuels, it is important to use 1,3-diferocenyl-1-butene as a catalyst. The laboratory synthesis of this catalyst is a very complex and demanding process performed in anhydrous solvents. Because of this, such synthesis can hardly adapt to work with larger quantities of chemicals. The paper presents significant improvements to the entire synthesis process, especially the reduction and condensation process in composite fuel processing. Lithium aluminum hydride was substituted as a reducing agent with sodium borohydride and the reaction was not to be performed under anhydrous conditions. In the condensation reaction, the amount of reagents and solvents are significantly reduced. These improvements have enabled the realization of poly-industrial production of 1,3-diferocenyl-1-butene in larger quantities.

Keywords: ferocene, condensation, catalyst, composite rocket fuels, solvents, sodium borohydride, 1,3-diferocenyl-1-butene.

UVOD

Među mnogim katalizatorima, koji se u zadnjih dvadeset godina koriste za postizanje velikih brzina kod kompozitnih raketnih goriva, 1,3-diferocenil-1-buten $[\text{FcCH}=\text{CHCH}(\text{Fc})\text{CH}_3$, $\text{Fc}=\text{C}_5\text{H}_5\text{-FeC}_5\text{H}_4\text{-}]$ jeste jedan od najčešće pominjanih. Pregledom literature može se vidjeti da se ovo jedinjenje do sada proizvodilo samo u obimu koji zadovoljava laboratorijska istraživanja, korištenjem postupka koji obuhvata tri reakcije i to:

Acetilovanje ferocena (1) pri čemu se dobiva acetilferocen (2), formula (a)



Redukcija acetilferocena (2) u 1-feroceniletanol (3) pomoću litijumaluminijumhidrida u apsolutnom eteru (2), formula (b)



Kondenzacija 1-feroceniletanola (3) pomoću kiselooaktiviranog aluminijumtriosida (3) pri čemu nastaje 1,3-diferocetil-1-buten(4), formula (c)



1. EKSPERIMENTALNI DIO

Acetilovanje ferocena može se izvesti (faza a) pomoću anhidrida sirćetne kiseline ili acetilhlorida u prisustvu bortrifluorida, aluminijumtrihlorida ili fosforne kiseline, a takođe i u tečnom fluorovodiku. Acetilferocen je jedan od prvih sintetizovanih derivata ferocena, a prema literaturi, reakcija se odvija relativno lako. Međutim, povećana reaktivnost ferocena pri elektrofilnoj aromatskoj supstituciji, u poređenju sa benzoidnim jedinjenjima, nameće problem kontrole multisupstitucije pri acetilovanju. Ovaj problem se praktično ispoljava u tendenciji ka heterosupstituciji pošto je drugi ciklopentadienski prsten, koji nije supstituisan, samo djelimično deaktiviran uvođenjem acetil grupe u prvi ciklopentadienski prsten. Međutim, stepen supstitucije može se kontrolisati izborom katalizatora, uslova reakcije i odnosom reaktanata. Shodno tome, acetilovanje ferocena u cilju dobivanja monoacetilovanog derivata vršeno je prema originalnoj proceduri (1), uz donekle izmjenjenu temperaturu reakcije (85-90) °C i načina izolovanja proizvoda. Naši radovi su pokazali da eksperimentalno izvođenje reakcije nije bez problema i da je često praćeno osmoljavanjem reakcione mase i/ili dobivanjem osmoljenog proizvoda koji se teško može prečistiti. Nakon detaljnog ispitivanja toka sinteze i metode izolovanja i prečišćavanja proizvoda uspjeli smo da definišemo postupak sinteze acetilferocena koji se može primjeniti, uz ekonomsku i materijalnu opravdanost, i na količine od desetak kilograma dnevno. Ovim postupkom ostvaren je prinos acetilferocena od (43-48) %, tačke topljenja (83-85) °C. Spektar IR (dobiven mikroanalizom i analizom snimka apsorbiranog svjetla kao funkcije valne dužine) pokazuje sve karakteristične tačke predpostavljenog jedinjenja.

Najveći problem pri realizaciji poluindustrijske proizvodnje 1,3-diferocetil-1-butena je sinteza 1-feroceniletanola (faza b). Postoje dva osnovna načina njegove sinteze i to:

(a) reakcija metilmagnezijumbromida sa ferocenkarboksaldehidom (Grignard-ova reakcija);

(b) redukcija acetilferocena pogodnim redukcionim sredstvom.

Prva metoda obuhvata pripremanje Grignard-ovog reagensa i izvođenje kompletne reakcije u anhidrovanim rastvaračima. Zbog toga se ovakva sinteza teško može prilagoditi radu sa većim količinama hemikalija. Druga metoda obuhvata redukciju acetilferocena do 1-feroceniletanola.

Kao redukciono sredstvo najčešće se spominje litijumaluminijumhidrid. Ovaj redukcionni agens zahtjeva anhidrovane uslove reakcije, a kako je zapaljiv u kontaktu s vodom vrlo je opasno manipulirati s većim količinama.

Eksperimentalni rad na osvajanju pogodne metode sinteze 1-feroceniletanola bio je usmjeren ka osvajanju takvog postupka koji bi se mogao bezbjedno primjeniti u poluindustrijskim uslovima. Kao redukcionni agens izabran je natrijumborhidrid jer ne zahtjeva stroge anhidrovane uslove reakcije. Nakon detaljnih laboratorijskih ispitivanja uspjeli smo da definišemo metodu redukcije acetilferocena u 1-feroceniletanol pomoću natrijumborhidrida koja se može primjeniti i na proizvodnju od nekoliko kilograma na dan. Redukcija se lako izvodi u 96 % -nom etanolu na umjerenoj temperaturi, a i izolovanje proizvoda pogodno je za poluindustrijske pogone. Izbjegnuta je upotreba organskih rastvarača koji se ne mješaju sa vodom. Ostvaren je visok prinos 1-feroceniletanola 96 % tačke topljenja (73-75) °C. Struktura proizvoda potvrđena je i analizom IR spektra.

Posljednja faza (c) u postupku proizvodnje 1,3-diferocetil-1-butena jeste dehidratacija 1-feroceniletanola. Najčešće opisana metoda sinteze alkenil derivata ferocena jeste dehidratacija -hidroksialkil ferocena pomoću aluminijumtriosida, kiselog ili neutralnog (3). Pored toga, mogu se primjeniti i reakcije acil derivata sa fosforilidima (5), kao i kondenzacione reakcije ferocenkarboksaldehida (6). U novije vrijeme objavljene su u literaturi sinteze alkenil ferocena preko nestandardne Grignard-ove reakcije (7) i kiselinama katalizovana dehidratacija –hidroksialkil ferocena u dvofaznom sistemu rastvarač-voda (7). Takođe su navedeni primjeri direktne konverzije acil derivata ferocena u alkenil derivate redukcijom nastalog kompleksa, bez izolovanja –hidroksi ferocena(8). Imajući u vidu poluindustrijsku proizvodnju 1,3 diferocetil-1-butena i mogućnosti prilagođavanja laboratorijskih metoda sinteze poluindustrijskim potrebama, odlučili smo se, da u zadnjoj fazi postupka (faza c), primijenimo reakciju dehidratacije 1-feroceniletanola pomoću kiselooaktiviranog aluminijumtriosida. Reakcija je izvođena u anhidrovanom benzenu, uz azeotropno izdvajanje vode, na temperaturi ključanja benzena. Ostvaren prinos iznosi 87 % računato na 1-feroceniletanol, a struktura proizvoda potvrđena je mikroanalizom i analizom snimka apsorbovanog svjetla kao funkcije valne dužine (IR spektra) i Nuklearnom Magnetnom Rrezonancom.

2. ZAKLJUČAK

Poznati postupci za proizvodnju 1,3 diferocetil-1-butena obuhvataju tri reakcije i to:

- a) acitilovanje ferocena,
- b) redukcija acetilferocena litijumaluminijumhidridom i
- c) kondenzacija 1-feroceniletanola.

U toku rada razrađena su znatna poboljšanja cijelog postupka, naročito reakcije redukcije (b) i kondenzacije (c). Zamijenjen je litijumaluminijum hidrid kao redukcionno sredstvo natrijumborhidridom pri čemu se reakcija ne mora izvoditi u anhidrovanim uslovima, uz vrlo visok prinos i čistoću intermedijernog 1-feroceniletanola. U reakciji kondenzacije i rastvarača (c) znatno su smanjene količine agenasa za kondenzaciju. Ova poboljšanja omogućila su da se realizuje poluindustrijska proizvodnja 1,3-diferocetil-1-butena u većim količinama.

3. LITERATURA

- [1] Bozak, R.E. Journal of Chemical Education, 43(2), (1966) 73.
- [2] Arimoto, F., S., Haven. Journal of the Chemical Society, 77 (1955) 6295
- [3] Goldberg, I.,S., Loebel, W.,D., Tidwall, T.,T., Journal of Organic Chemistry, 32 (1967) 4070
- [4] Haun-li, W., Sokolova, E.,B., Izvanredna Akademija Nauka SSSR, Otd.Khim, (1962) 887
- [5] Lednieer, D., Hauser, C., R., Journal of the Organic Chemistry, 24 (1959) 43
- [6] Hauser, C.,R., Lindssy, J.,K., Journal of the Organic Chemistry, 22 (1957) 906
- [7] Horspool, W.,H., Sutherland, R.,G., Sutton, J.,K., Canadian Journal of Chemistry, 47 (1969) 3085
- [8] Chen, S.,C., Lee, C.,C., Sutherland, R.,G., Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal Organic Chemistry, 7(6) (1977) 565

